

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCA

2022

Slavomíra Sabová

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Stanovenie antimikrobiálnej účinnosti náterových hmôt na bázy akrylátových latexov s dispergovanými La_2O_3 nanočasticami a pigmentom TiO_2 , ich príprava a hodnotenie

Slavomíra Sabová

Diplomová práca

2022

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Slavomíra Sabová**
Osobní číslo: **C20459**
Studijní program: **N0512A130006 Analýza biologických materiálů**
Téma práce: **Stanovení antimikrobiální účinnosti nátěrových hmot na bázi akrylátových latexů s dispergovanými La_2O_3 nanočásticemi a pigmentem TiO_2 , jejich příprava a hodnocení**
Téma práce anglicky: **Determination Of Antimicrobial Efficacy Of Coatings Based On Acrylate Latexes With Dispersed La_2O_3 Nanoparticles And TiO_2 Pigment, Their Preparation And Evaluation**
Zadávací katedra: **Katedra biologických a biochemických věd**

Zásady pro vypracování

1. S využitím odborné literatury vypracovat rešerši na zadané téma.
2. Věnujte se využití biocidních nátěrů a popisu antimikrobiálních aditiv.
3. Syntéza akrylátových latexů s nanočásticemi La_2O_3 a pigmentem TiO_2 a jejich porování s akrylátovými latexy bez obsahu nanočástic a pigmentu.
4. Charakterizace základních vlastností nátěrů a jejich hodnocení (fyzikálně-mechanické zkoušky).
5. Určení antimikrobiální účinnosti vůči vybraným bakteriím na základě mikrobiálních zkoušek.
6. Porovnání výsledků připravených nátěrových hmot.
7. Práci zpracujte v souladu s aktuální vyhláškou Univerzity Pardubice týkající se formální úpravy závěrečných prací.

Rozsah pracovní zprávy: **35 s.**
Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Marcela Pejchalová, Ph.D.**
Katedra biologických a biochemických věd
Konzultant diplomové práce: **prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Datum zadání diplomové práce: **18. prosince 2021**
Termín odevzdání diplomové práce: **6. května 2022**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

L.S.

prof. Mgr. Roman Kandár, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2022

Prehlasujem:

Túto prácu som vypracovala samostatne s využitím literárnych prameňov a informácií, ktoré sú uvedené v zozname použitej literatúry.

Bola som oboznámená s tým, že sa na moju prácu vzťahujú práva a povinnosti vyplývajúce zo zákona č. 121/2000 Zb., autorský zákon, najmä zo skutočnosťou, že Univerzita Pardubice má právo na uzavretie licenčnej zmluvy o použití tejto práce ako školského diela podľa § 60 ods. 1 autorského zákona, a s tým, že pokiaľ dôjde k užitiu tejto práce mnou alebo bude poskytnutá licencia o použití inému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávnená odo mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov, ktoré na vytvorenie diela vynaložila, a to podľa okolností až do ich skutočnej výšky.

Beriem na vedomie, že v súlade s § 47b zákona č. 111/1998 Zb. O vysokých školách a o zmene a doplnení niektorých zákonov (zákon o vysokých školách), v znení neskorších predpisov, a smernicou Univerzity Pardubice č. 7/2019, bude práca zverejnená v Univerzitnej knižnici a prostredníctvom Digitálnej knižnice Univerzity Pardubice.

Súhlasím s prezenčným sprístupnením svojej práce v Univerzitnej knižnici Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dňa

.....
Slavomíra Sabová

Podakovanie

Na tomto mieste by som rada poďakovala vedúcej mojej diplomovej práce doc. Ing. Marcelle Pejchalovej, Ph.D. za odborné vedenie, ochotu a ústretový prístup pri tvorbe tejto práce. Ďalej by som rada poďakovala prof. Ing. Andrée Kalendovej, Dr. a Bc. Lenke Gondovej za výpomoc pri experimentálnej časti práce vykonávanej na Ústave chémie a technológie makromolekulárnych látok.

ANOTÁCIA

Diplomová práca je zameraná na stanovenie antimikrobiálnej účinnosti náterových hmôt na bázy akrylátových latexov s dispergovanými nanočasticami oxidu lanthanitého o koncentrácií 1,5 % a s dispergovaným bielym pigmentom oxidom titaničitým. V diplomovej práci sú zahrnuté fyzikálno-mechanické skúšky k určeniu vlastností pripravených náterových hmôt. Teoretická časť je zameraná na antimikrobiálne nátery, ich mechanizmus prípravy a využitie antimikrobiálneho účinku pridaných antimikrobiálnych aditív. V experimentálnej časti je opísaná syntéza akrylátových latexov a určenie ich vlastností. Na základe vykonaných fyzikálno-mechanických a mikrobiálnych skúšok sú porovnané akrylátové latexy po pridaní antimikrobiálnych aditív. Výsledky fyzikálnych skúšok a mechanickej odolnosti náterov potvrdili vplyv mechanizmu sieťovania a obsahu TiO_2 predovšetkým na tvrdosť náterov, lesk a príľnavosť. Výsledky mikrobiálnych skúšok potvrdzujú vplyv nanočastic La_2O_3 na antimikrobiálne vlastnosti náterov, určitý vplyv má aj TiO_2 .

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Antimikrobiálne náterové hmoty, antimikrobiálna účinnosť, nanočastice La_2O_3 , somosieťujúce akrylátové latexy, TiO_2 , skúšky náterov

TITLE

Determination Of Antimicrobial Efficacy Of Coatings Based On Acrylate Latexes With Dispersed La_2O_3 Nanoparticles And TiO_2 Pigment, Their Preparation And Evaluation

ANNOTATION

The diploma thesis is focused on determining the antimicrobial activity of acrylate coatings paints with dispersed lanthanum dioxide nanoparticles with concentrations of 1.5% and titanium dioxide pigment. The diploma records physical and mechanical tests to determine the properties of prepared paints. The theoretical part is focused on antimicrobial coatings, their preparation mechanism and use antimicrobial effect of added antimicrobial additives. The experimental part describes the synthesis of acrylate latexes and determination of their properties. Based on the performed physical-mechanical and microbial tests, acrylate latexes are compared after antimicrobial additives. The results of physical and mechanical tests of coatings and confirmed the influence of crosslinking mechanism and influence of TiO_2 content, especially on the coating hardness, gloss and adhesion. Results of microbial tests the influence of La_2O_3 nanoparticles on the antimicrobial properties of coatings, TiO_2 also has a certain influence.

KEYWORDS

Antimicrobial coatings, antimicrobial effect, self-crosslinking acrylate latexes, TiO_2 , La_2O_3 nanoparticles, coating tests

OBSAH

ÚVOD.....	17
1 TEORETICKÁ ČASŤ.....	18
1.1 Mikrobiálna problematika	18
1.1.1 Kolonizácia povrchov baktériami	18
1.1.2 Antibiotická rezistencia.....	18
1.1.3 Charakterizácia použitých baktérií	19
1.1.2.1 <i>Escherichia coli</i>	20
1.1.2.2 <i>Staphylococcus aureus</i>	22
1.2 Antimikrobiálne nátery.....	24
1.2.1 Polymérne antimikrobiálne nátery	25
1.2.2 Antimikrobiálne aditíva	26
1.2.2.1 Nanočastice	26
1.2.2.2 Pigment TiO ₂	28
1.3 Mechanizmus syntézy akrylátových latexov.....	29
1.3.1 Emulzná polymerácia	29
1.3.2 Siet'ovanie polymérov	30
1.3.3 Proces tvorby náterového filmu	32
1.4 Aplikácie antimikrobiálnych náterov	33
1.4.1 Biomedicínska oblasť	33
1.4.2 Priemysel farieb na náterov	34
1.4.3 Úprava vôd a čistenie vzduchu	34
1.4.4 Povrchová úprava predmetov každodennej potreby	34
2 CIEĽ PRÁCE.....	35
3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	36
3.1 Použité suroviny, chemikálie a prístroje	36
3.1.1 Monoméry	36
3.1.2 Chemikálie.....	37
3.1.3 Prístroje.....	38
3.2 Syntéza akrylátových latexov	39
3.3 Dispergácia antimikrobiálnych aditív v akrylátových latexoch	42
3.3.1 Dispergácia La ₂ O ₃ nanočastic	42
3.3.2 Dispergácia pigmentu TiO ₂	42
3.4 Charakterizácia náterových hmôt.....	43
3.4.1 Stanovenie pH.....	43

3.4.2	Stanovenie obsahu koagulátu	43
3.4.3	Stanovenie obsahu sušiny	43
3.4.4	Stanovenie viskozity podľa Brookfielda	44
3.4.5	Stanovenie minimálnej filmotvornej teploty	45
3.4.6	Stanovenie obsahu popola	45
3.4.7	Stanovenie veľkosti častíc a Zeta potenciálu	46
3.5	Charakterizácia pigmentu TiO ₂	47
3.5.1	Stanovenie olejového čísla	47
3.5.2	Výpočet kritickej objemovej koncentrácie pigmentu	47
3.6	Príprava náterových filmov a voľných filmov	48
3.6.1	Príprava náterových filmov na sklenených paneloch	48
3.6.2	Príprava náterových filmov na oceľových paneloch	48
3.6.3	Príprava náterových filmov na polyetylénovej fólii	48
3.6.4	Príprava voľných filmov	49
3.7	Skúšky fyzikálnych vlastností a mechanickej odolnosti	50
3.7.1	Stanovenie lesku náterového filmu	50
3.7.2	Stanovenie hrúbky náterového filmu	50
3.7.3	Stanovenie stupňa priľnavosti náterového filmu mriežkovou metódou	51
3.7.4	Stanovenie priľnavosti náterového filmu odtrhovou skúškou	52
3.7.5	Stanovenie tvrdosti náterového filmu kyvadlovým prístrojom	53
3.8	Mikrobiálne skúšky	54
3.8.1	Príprava pred testovaním	54
3.8.2	Stanovenie antibakteriálnej účinnosti akrylátových filmov obtiskovou metódou	57
3.8.3	Stanovenie antimikrobiálnej účinnosti akrylátových náterov	59
4	VÝSLEDKY	61
4.1	Základné vlastnosti latexov a náterových hmôt	61
4.1.2	Výsledky obsahu nanočastíc La ₂ O ₃ zistené z obsahu popola	61
4.1.3	Výsledky veľkosti častíc a Zeta potenciálu	62
4.1.4	Výsledky olejového čísla a kritickej objemovej koncentrácie pre pigment TiO ₂	63
4.2	Výsledky skúšok fyzikálnych vlastností a mechanickej odolnosti	64
4.2.1	Výsledky lesku náterového filmu	64
4.2.2	Výsledky hrúbky náterového filmu	67
4.2.3	Výsledky stupňa priľnavosti náterového filmu mriežkovou metódou	68
4.2.4	Výsledky priľnavosti náterového filmu odtrhovou skúškou	69
4.2.5	Výsledky tvrdosti náterového filmu	70

4.3	Výsledky mikrobiálnych skúšok	72
4.3.1	Výsledky antimikrobiálnej účinnosti obtiskovou metódou.....	72
4.3.2	Výsledky presnej hodnoty antimikrobiálnej účinnosti	73
5	VYHODNOTENIE VÝSLEDKOV	75
5.1	Základné vlastnosti latexov a náterových hmôt.....	75
5.1.1	Vyhodnotenie obsahu nanočastíc La_2O_3 v syntetizovaných latexoch.....	75
5.1.2	Vyhodnotenie veľkosti častíc	76
5.2	Vyhodnotenie skúšok fyzikálnych vlastností a mechanickej odolnosti	76
5.2.1	Vyhodnotenie lesku.....	76
5.2.2	Vyhodnotenie hrúbky náterového filmu.....	77
5.2.3	Vyhodnotenie stupňa priľnavosti náterového filmu mriežkovou metódou.....	77
5.2.4	Vyhodnotenie priľnavosti náterového filmu odtrhovou skúškou	77
5.2.5	Vyhodnotenie tvrdosti náterového filmu.....	78
5.3	Vyhodnotenie mikrobiálnych skúšok.....	78
6	DISKUSIA VÝSLEDKOV	81
6.1	Vplyv sieťovania na antimikrobiálnu účinnosť	81
6.2	Vplyv La_2O_3 nanočastíc na antimikrobiálnu účinnosť.....	82
6.3	Vplyv pigmentu TiO_2 na antimikrobiálnu účinnosť.....	82
7	ZÁVER.....	84
8	POUŽITÁ LITERATÚRA	85

ZOZNAM ILUSTRÁCIÍ

Obr. 1 – <i>Escherichia coli</i> na krvnom agare	20
Obr. 2 – <i>Escherichia coli</i> pozorovaná pod mikroskopom po Gramovom farbení.....	20
Obr. 3 – <i>Staphylococcus aureus</i> na GTK agare	22
Obr. 4 – <i>Staphylococcus aureus</i> pozorovaný pod mikroskopom po Gramovom farbení	22
Obr. 5 – Pôsobenie odpudzujúcich a usmrcujúcich povrchov.....	24
Obr. 6 – Schematický priebeh jednotlivých fáz polymerácie.....	30
Obr. 7 – Schéma sieťovania polymérov	31
Obr. 8 – Schéma tvorby náterového filmu	32
Obr. 9 – Aparatúra k emulznej polymerácii	40
Obr. 10 – Dispergátor Disolver DISPERMAT	42
Obr. 11 – pH meter	43
Obr. 12 – Rotačný viskozimeter Brookfield LVDV-E	44
Obr. 13 – Prístroj MFFT 60 a priebeh merania	45
Obr. 14 – Prístroj Litesizer	46
Obr. 15 – Pravítka na vytvorenie náteru.....	48
Obr. 16 – Silikónová forma na prípravu voľného filmu.....	49
Obr. 17 – Leskomer Micro-TRY-9/gloss	50
Obr. 18 – Trojbodový hrúbkometer	50
Obr. 19 – Nôž Cross Cut	51
Obr. 20 – Elcometer 106 s vyhodnocovacím softwarom a vonkajším kolieskom	52
Obr. 21 – Kyvadlový prístroj Elcometer typu Persoz s priblížením na oceľové guľičky	53
Obr. 22 – Vizualizácia bakteriálnej kontaminácie	58
Obr. 23 – Naočkovanie skúšobnej vzorky a umiestnenie krycej fólie	60

Obr. 24 – Vývoj lesku náterového filmu v čase.....	66
Obr. 25 –Vývoj lesku náterového filmu s TiO ₂ v čase	66
Obr. 26 –Vývoj tvrdosti náterového filmu v čase.....	71
Obr. 27 –Vývoj tvrdosti náterového filmu s TiO ₂ v čase	71

ZOZNAM TABULIEK A GRAFOV

Tab. 1- Vlastnosti monomérov	36
Tab. 2- Informácie o monoméroch.....	36
Tab. 3- Informácie o chemikálií: Disponil FES 993 IS	37
Tab. 4- Informácie o chemikálií: Peroxodisíran amónny	37
Tab. 5- Informácie o chemikálií: Dihydrazid kyseliny adipovej	37
Tab. 6- Informácie o chemikálií: Oxid lanthanitý	37
Tab. 7- Informácie o chemikálií: Oxid titaničitý	38
Tab. 8- Zloženie polymeračného systému	40
Tab. 9- Použité monoméry pre L-0	41
Tab. 10- Použité monoméry pre L-0-DAAM	41
Tab. 11- Použité monoméry pre L-0-NMA	41
Tab. 12- Stupne poškodenia po reze do náteru	51
Tab. 13- Zloženie MPB	55
Tab. 14- Zloženie MPA	55
Tab. 15- Zloženie GTK	55
Tab. 16- Zloženie SCDLP	56
Tab. 17- Zloženie fyziologického roztoku	56
Tab. 18- Zloženie fosfátového tlmivého roztoku	56
Tab. 19- Použité mikrobiálne kultúry.....	57
Tab. 20- McFarlandová zákalová stupnica na stanovenie počtu baktérií.....	57
Tab. 21- Hodnotenie bakteriálnej kontaminácie	58
Tab. 22- Základné vlastnosti náterových hmôt	61

Tab. 23- Obsah nanočastic stanovený z obsahu popola	62
Tab. 24- Veľkosť častíc a Zeta potenciál	62
Tab. 15- Olejové číslo a KOKP	63
Tab. 26- Lesk nepigmentovaných náterov	64
Tab. 27- Lesk pigmentovaných náterov	65
Tab. 28- Hrúbka nepigmentovaných náterov	67
Tab. 29- Hrúbka pigmentovaných náterov	67
Tab. 30- Stupeň poškodenia u nepigmentovaných náterov	68
Tab. 31- Stupeň poškodenia u pigmentovaných náterov	68
Tab. 22- Odtrhová pevnosť nepigmentovaných náterov	69
Tab. 33- Odtrhová pevnosť pigmentovaných náterov	69
Tab. 34- Tvrdosť nepigmentovaných náterov	70
Tab. 35- Tvrdosť pigmentovaných náterov	70
Tab. 36- Stupeň bakteriálnej kontaminácie pre nepigmentované nátery	72
Tab. 37- Stupeň bakteriálnej kontaminácie pre pigmentované nátery	72
Tab. 38- Antimikrobiálna účinnosť voči <i>E. coli</i>	73
Tab. 39- Antimikrobiálna účinnosť voči <i>S. aureus</i>	74

ZOZNAM ZKRATIEK A ZNAČIEK

BA	butylakrylát
$C_{14}H_{14}N_4O_2$	dihydrazid kyseliny adipovej
CFU	jednotky tvoriace kolónie
DAAM	diacetónakrylamid
DNA	deoxyribonukleová kyselina
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
GTK	tryptonový agar s kvasničným extraktom
GU	číslo lesku [—]
IgG	imunoglobulín G
KH_2PO_4	dihydrogén fosforečnan draselný
KMA	kyselina methakrylová
KOKP	kritická objemová koncentrácia pigmentu
L0	akrylátový latex bez nanočastice
LA	akrylátový latex s nanočasticami
La_2O_3	oxid lanthanitý
MFFT	minimálna filmotvorná teplota
MMA	methylnmethakrylát
MPA	mäsopeptonový agar
MPB	mäsopeptonový bujón
Mr	molekulová hmotnosť
MRSA	metecilín-rezistentný <i>Staphylococcus aureus</i>
N_2	dusík
NaCl	chlorid sodný
$(NH_4)_2S_2O_8$	peroxodisíran amónny
NMA	N-methylol akrylamid
OČ	olejové číslo [g/100g _{PIG}]
PEG	polyethylénglykol
R	antimikrobiálna aktivita
R•	voľný radikál

ROS	reaktívne formy kyslíka
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
SCDLP	sójový kaseín-lecitínový bujón
TiO ₂	oxid titaničitý
UV	ultrafialové žiarenie
X	substituent

ÚVOD

Ľudia sú neustále obklopený mikroorganizmami, následkom čoho môže dochádzať ku vzniku bakteriálnych infekcií spôsobujúcich rôzne ochorenia. Rastúcou hrozbou je rezistencia na antibiotiká a tým schopnosť baktérií odolávať ich pôsobeniu. Riešením sú alternatívne spôsoby v boji proti škodlivým mikróbom. Jedným z najúčinnějších prístupov k prevencii patogénnych infekcií je výskum a vývoj antimikrobiálnych náterov, čím dochádza k obmedzeniu výskytu a kolonizácií mikroorganizmami a zamedzenie vzniku multirezistentných baktérií. Výsledkom je zníženie rizika šírenia infekcií spôsobených baktériami.

Táto diplomová práca zahrňuje hodnotenie antimikrobiálnej účinnosti akrylátových náterových hmôt s prímiesou antimikrobiálnych aditív a základné skúšky fyzikálnych vlastností a mechanickej odolnosti, ktoré sú taktiež dôležité v celkovom hodnotení náterov. Veľký význam majú náterové hmoty s obsahom nanočastíc kovov kvôli ich negatívne vplyvu na mikroorganizmy a zároveň zlepšujú aj ostatné vlastnosti náterového filmu.

Jedným prístupom antimikrobiálneho pôsobenia náterov je znemožnení prichyteniu baktérií na povrch polymérnymi reťazcami v náterovej hmote. Druhým prístupom je baktericídny účinok pridaných aditív. K získaniu maximálnej účinnosti môžu byť využité oba tieto prístupy súčasne. Antimikrobiálne látky pôsobia proti mikroorganizmom rôznymi mechanizmami ako je napríklad deštrukcia bunkovej membrány, alebo narušenie metabolických procesov v bunke (Yang a kol. 2022).

Antimikrobiálne hmoty nachádzajú uplatnenie v rôznych oblastiach ako je biomedicínska oblasť, úprava vôd, ale aj v priemysle náterov. Ich uplatnenie je aj v zariadeniach, na ktoré sú kladené vysoké hygienické nároky.

1 TEORETICKÁ ČASŤ

1.1 Mikrobiálna problematika

1.1.1 Kolonizácia povrchov baktériami

Mikroorganizmy majú tendenciu migrovať k pevným povrchom a postupne ich kolonizovať. Niektoré vysoko nákazlivé a odolné baktérie tak dokážu prežívať na neživých predmetoch po dlhú dobu, čím môžu spôsobovať infekcie pri kontakte s takto osídlenými povrchmi. Táto kolonizácia na pevnom povrchu má za následok tvorbu mikrobiálneho biofilmu (Snigdha a kol. 2020).

Biofilm je hlavnou zložkou bakteriálnej kontaminácie povrchu materiálov. Môžeme ho charakterizovať ako trojrozmerné spoločenstvá baktérií, ktoré sa predovšetkým skladajú z polysacharidov. Tvorbou biofilmu baktérie ďalej rastú a množia sa. Počiatočná tvorba začína kolonizáciou povrchu jednotlivými bunkami, ktoré môžu byť rovnakého, alebo aj rôzneho druhu. Bunky po prilnutí k povrchu začnú rásť a deliť sa až kým ich hustota nedosiahne určitú úroveň. Po dosiahnutí cieľovej hustoty začnú bunky vylučovať extracelulárne polymérne látky, ktoré tvoria maticu biofilmu. V záverečnej fázy cyklu biofilmu sa malé kúsky, alebo jednotlivé bunky postupne odlupujú a takto uvoľnené z biofilmu môžu ďalej cestovať a kolonizovať ďalšie povrchy (Zhang & Wagner 2017). Na zabránenie tvorby biofilmu je zameraný vývoj nových antimikrobiálnych povrchov.

Faktory ovplyvňujúce kolonizáciu mikrobiálnymi kmeňmi

- Morfológia povrchu, ktorá zahrňuje pórovitosť a drsnosť.
- Fyzikálno-mechanické vlastnosti povrchu ako sú elektrostatické interakcie, hydrofóbnosť, funkčné skupiny a stupeň hydratácie.
- Typ patogénu, ktorý zahrňuje typ kmeňa a zloženie jeho bunkovej steny (Snigdha a kol. 2020).

1.1.2 Antibiotická rezistencia

Antibiotiká sú látky zasahujúce do životných procesov patogénov. Ako prirodzená reakcia sa u patogénov vytvorila rezistencia voči niektorým antibiotikám. Antimikrobiálna rezistencia je opísaná ako stav, pri ktorom antibiotikum nepoškodí patogén dostatočne na vyliečenie choroby a okrem toho daný patogén dokáže rásť v prítomnosti daného antibiotika. Príčinou jej vzniku sú zmeny v informáciách uložených v DNA, tzv. mutácie. Tieto mutácie

spôsobili stratu citlivosti na dané antibiotikum. K mutáciám môže dochádzať spontánne alebo prenosom rezistentných génov k iným mikróbov. Následkom je zníženie citlivosti na antibiotikum u novo zmutovaného patogénu. Rezistencia sa zvyšuje úmerne s používaním antibiotík a spôsobuje závažný problém (Drlica & Perlin 2011).

Staphylococcus aureus bol v 60. rokoch citlivý na mnohé antibiotiká vrátane penicilínu. Ale z dôvodu vysokého využívania antibiotík citlivosť vymizla a preto bol vyvinutý nový derivát antibiotika, tzv. meticilín. Ale aj voči tomuto antibiotiku sa vytvorila rezistencia. Príčinou mohla byť to, že *S. aureus* si dokáže rýchlo vytvoriť rezistenciu voči danému lieku. Rezistencia voči β -laktámovým antibiotikám bola spôsobená inaktiváciou liečiva penicilinázami a betalaktamázami, ale aj zmenou štruktúry penicilín väzbových proteínov. Najväčší problém v súčasnosti tvorí meticilín rezistentný *S. aureus* (MRSA), ktorý sa usídlil v nemocniciach a na miestach s kde je vysoký výskyt antibiotík. Okrem toho je u vysokého percenta populácie vytvorená rezistencia voči tetracyklínom. Pre niektoré infekcie spôsobené MRSA je vankomycín jediným antibiotikom využívaným pre liečbu (Crossley a kol. 2009).

Escherichia coli je prirodzene odolná voči terapeutickým hladinám penicilínu. *E. coli* dokáže produkovať β -laktamázy čo je najdôležitejším mechanizmom rezistencie voči širokému spektru β -laktámových antibiotík. β -laktamázy spôsobujú rezistenciu na penicilíny a cefalosporíny a sú novou príčinou mnohonásobnej liekovej rezistencie u gramnegatívnych baktérií. Okrem β -laktamových antibiotík je *E. coli* rezistentná aj na karbapeném produkciou karbapenemáz a taktiež vykazuje rezistenciu na fluórchinolón. Výskyt multirezistentných kmeňov *E. coli* komplikuje liečbu niektorých závažných infekcií. *Enterobacteriaceae*, najmä *E. coli* sú najčastejšou príčinou infekcií získaných v nemocniciach (Allocati a kol. 2013).

1.1.3 Charakterizácia použitých baktérií

Podľa štruktúry je možné baktérie rozdeliť podľa bunkovej steny na grampozitívne a gramnegatívne. Stena grampozitívnych buniek obsahuje hrubú vrstvu peptidoglykanu, ktorý je naviazaný na teichoové kyseliny. Gramnegatívne bunkové steny sú zložitejšie štruktúrne aj chemicky. U gramnegatívnych baktérií obsahuje bunková stena tenkú vrstvu peptidoglykanu a vonkajšiu membránu, ktorá je odolná voči hydrofóbnym zlúčeninám a obsahuje lipopolysacharidy, ktoré zvyšujú negatívny náboj. Štruktúra bunkovej steny hrá dôležitú úlohu v citlivosti baktérií na pôsobenie antimikrobiálnych látok (Hajipour a kol. 2012).

Testovanie antimikrobiálnej účinnosti bolo uskutočnené vystavením syntetizovaných náterových hmôt baktériami, ktoré sa bežne vyskytujú v každodennom živote a preto môžu potenciálne spôsobovať ochorenia. Zástupcom gramnegatívnych baktérií bola *Escherichia*

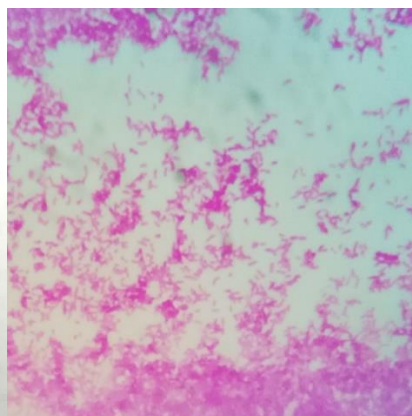
coli a zástupcom grampozitívnych baktérií bol *Staphylococcus aureus*. V nasledujúcej kapitole sú opísané obecné vlastnosti použitých baktérií.

1.1.2.1 *Escherichia coli*

Escherichia coli, člen bakteriálnej čeľade *Enterobacteriaceae*, je najrozšírenejším komenzálom obývajúcim gastrointestinálny trakt ľudí a teplotných živočíchov, ako aj jedným z podmienených patogénov. Ako komenzál žije v spojení s hosťiteľmi a zriedka spôsobuje choroby. Je však tiež jedným z najbežnejších ľudských a zvieracích patogénov, pretože je zodpovedný za široké spektrum chorôb. *E. coli* je často spojená s nozokomiálnymi a komunitnými infekciami (Allocati a kol. 2013).



Obr. 1 –*Escherichia coli* na krvnom agare.
Prevziate z: (Mosio 2012).



Obr. 2 –*Escherichia coli* pozorovaná pod mikroskopom po Gramovom farbení.

- *Charakteristika*

Escherichia coli sú rovné gramnegatívne tyčinky s dĺžkou 2-3 μm a šírkou 0.5- 0,8 μm . Tvoria puzdra polysacharidového charakteru a sú pohyblivé. *E. coli* je schopná rásť za aeróbnych aj anaeróbných podmienok (Mosio 2012).

- *Bunkové antigény*

Escherichia coli sa podľa antigénnej štruktúry delí na sérotypy somatických O antigénov a k nim naviazané K a H antigény. Ich kombináciou vzniká 240 sérotypov. Kapsulárne antigény sa delia podľa chemického zloženia na tie, ktoré sú tvorené kyslými, alebo neutrálnymi polysacharidmi a na tie, ktoré sa skladajú z bielkovín a tvoria štruktúry podobné fimbriám (Bednář, Souček, Vávra 1994).

- *Virulencia*

U jednotlivých typov sa líši podľa faktorov virulencie zodpovedných za určitý typ patogénneho pôsobenia. Všetky typy *E. coli* ale majú podobné infekčné stratégie. Prvým krokom je vstup a cestovanie telom hostiteľa, kolonizácia povrchu slizníc, vyhýbanie sa imunitnej odpovedi, proliferácia a spôsobenie patologického stavu. Pri vystavení baktérie s povrchom slizníc *E. coli* využíva špeciálne štruktúry, ktoré iniciujú kolonizáciu. Tieto štruktúry nazývané pili, alebo fimbrie sa viažu priamo na sliznicu membrány (Manning 2010).

- *Patogenéza*

E. coli vyvoláva 2 typy ochorení :

1. Interstiniálne – patogéne pôsobenie v zažívacom trakte uplatnené rôznymi mechanizmami

a) Enteropatogénne (EPEC, dyspeptická *E. coli*) – vyvoláva novorodeneckú vodnatú hnačku, pri ktorej dochádza k dehydratácií a až k smrti. Infekcia je spojená s charakteristickými zmenami epitelových buniek tenkého čreva. Podstatou jej úzka väzba baktérii s enterocytmi. Najvýznamnejšie sú antigénne typy O55, O111, O126, O86.

b) Enterotoxigénne (ETEC) – ku kolonizácií tenkého čreva dochádza pomocou kolonizačných faktorov, čo sú proteínové fimbrie. Prejavom sú hnačky u malých detí ale aj u dospelých. Dochádza aj k produkcií 2 typov enterotoxínov a to termolabilného a termostabilného. Termolabilný enterotoxín aktivuje membránovo viazanú adenylátcyklázu, čo má za následok hypersekreciu vody a elektrolytov do čreva. Genetická informácia pre tvorbu enterotoxínov je viazaná v plazmidoch.

c) Enteroinvazívne (EIEC) – prenikajú do buniek a v nich sa množia pomocou faktorov invazivity, ktoré napádajú a ničia bunky hrubého čreva. Následkom sú krvavé hnačky.

d) Enterohemoragické (EHEC) – viažu sa v hrubom čreve a produkujú toxíny nazývané ako „shiga like toxin“. U niektorých jedincov sa môže vyvinúť hemolyticko-uremický syndróm, ktorého prejavom sú krvavé hnačky.

2. Extraintestiniálne – spôsobujú infekcie močových ciest. Pomocou fimbrií adhezujú na sliznicu močových ciest (Manning 2010).

- *Epidemiológia*

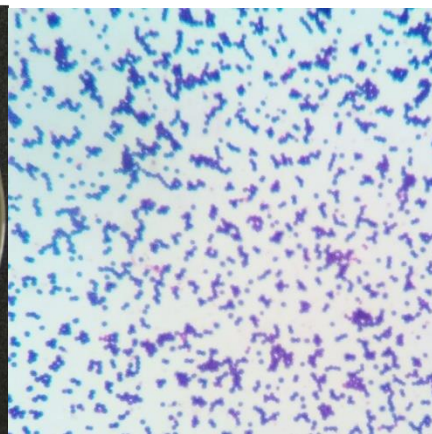
Najbežnejšou príčinou prenosu infekcie spôsobenej *E. coli* sú potraviny ako je mleté hovädzie mäso a mliečne výrobky. Okrem toho môže dôjsť k prenosu na pôvodne nezávadné potraviny v dôsledku krížovej kontaminácie s inými potravinami. Baktéria sa prenáša taktiež vodou pri kontaminácií pitnej vody. Ďalším spôsobom prenosu je fekálno-orálna cesta, alebo kontakt so zvieratami (Rangel a kol. 2005).

1.1.2.2 *Staphylococcus aureus*

Staphylococcus aureus je druh baktérie z rodu *Staphylococcus*, patrí medzi invazívne baktérie a je výrazným ľudským patogénom. K ochoreniam dochádza pri infekciách veľkou dávkou virulentného kmeňa. Značné percento populácie sú bezpríznakoví nosiči (Bednář, Souček, Vávra 1994).



Obr. 3 –*Staphylococcus aureus* na GTK agare.
Prevziate z: (Tylšová & Bursová 2015).



Obr. 4 –*Staphylococcus aureus* pozorovaný pod mikroskopom po Gramovom farbení.

- *Charakteristika*

Staphylococcus aureus sú grampozitívne koky s rozmermi 0,5-1,5 μm v priemere. Sú usporiadané buď jednotlivo, vo štvorcoch, krátkych reťazcoch, ale najčastejšie v nepravidelných zhľukoch hrozňového tvaru. Sú nepohyblivé. *S. aureus* je označovaný ako fakultatívny anaerób a je schopný odolávať vyššej koncentrácii NaCl až do 10 % (Mosio 2012).

- *Bunkové antigény*

Za bunkové antigény môžeme považovať extracelulárne proteíny, ktoré *S. aureus* vylučuje. Môžu to byť rôzne toxíny, ktoré vyvolávajú imunologickú odpoveď. Endotoxín aktivuje uvoľňovanie cytokínov z makrofágov a aktiváciu komplementu. Proteín A má dôležitú

schopnosť vo väzbe na Fc časti imunoglobulínov IgG čím zabraňuje opsonizácií protilátkami a vyhýbaniu sa imunologickej odpovedi (Honeyman, Fiedman, Bendinelli 2002).

- *Virulencia*

Staphylococcus aureus produkuje množstvo faktorov virulencie, ktoré sa dokáže efektívne prispôbiť prostrediu a hostiteľovi, čím ktoré hrajú hlavnú úlohu v patogenite. Tie umožňujú prilnutie k povrchu, napadnutie a vyhnutie sa imunitného systému a tým spôsobiť toxické účinky. Adhezívne faktory, tzv. adhezíny zahrňujú proteíny, ktoré sa dokážu pripájať na zložky plazmy, alebo na extracelulárnu maticu hostiteľských buniek vrátane fibrinogénu a kolagénov. Patrí tu proteín A, fibrinolektín, proteíny viažuce kolagén a proteíny zhukovacieho faktora. *S. aureus* ďalej produkuje exoproteíny ako sú exotoxíny a enzýmy vrátane nukleáz, proteáz, lipáz, hyaluronidáz a kolagenáz. Ich funkcia je premena hostiteľskej bunky na živiny potrebné pre rast baktérii. Exotoxíny majú hlavne cytolytickú aktivitu a vytvárajú póry v plazmatickej bunke čím zapríčiňujú jej smrť. Cytolytickú aktivitu voči erytrocytom má α -hemolyzín, β -hemolyzín, γ -hemolyzín. Ďalšie toxíny zahrňujú syndróm toxického šoku, endotoxíny a exfoliatívne toxíny, ktoré sú zodpovedné za infekcie kožného tkaniva (Bien, Sokolova, Bozko 2011; Rasheed, Hussien 2020).

- *Patogenéza*

U infekcií stafylokokom sú najčastejšie postihnuté sliznice horných dýchacích ciest a poškodená koža. *S. aureus* po vstupe do organizmu spôsobuje hnisavý zápal a následne zo vzniknutého hnisavého ložiska môžu baktérie ďalej putovať krvou a tým k iným častiam organizmu. Prítomnosť baktérii v krvi môže spôsobiť sepsu. Následkom tohto rozšírenia infekcie môže vzniknúť endokartitída, artritída, pneumónia, abscesy a chronické infekcie. Pri vstupe stafylokoka do organizmu z kontaminovaných potravín môžu nastať otravy enterotoxínmi. Prejavy otráv sú sprevádzané kŕčmi, zvracaním a hnačkami (Bednář, Souček, Vávra 1994).

- *Epidemiológia*

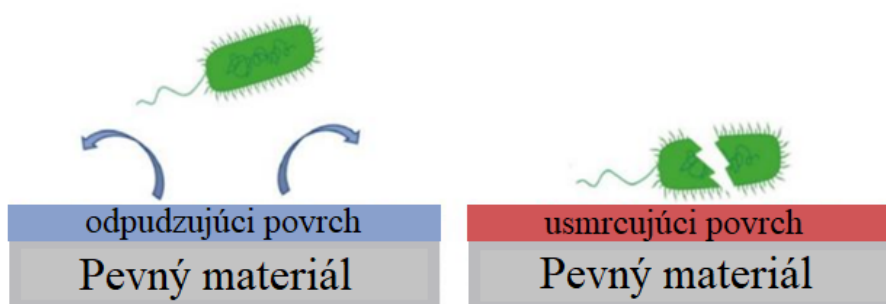
Baktéria sa prenáša prostredníctvom človeka, u ktorého sa prejavilo ochorenie, ale aj bezpríznakovými nosičmi. Zdrojom baktérie môžu byť aj potraviny ako sú rôzne smotanové krémy a masné výrobky. Najviac sú virulentné nemocničné kmene z dôvodu polyrezistencie na antibiotiká (Bednář, Souček, Vávra 1994).

1.2 Antimikrobiálne nátery

Pretrvávajúce používanie antibiotík v boji proti patogénnym mikroorganizmom viedlo k vzniku multirezistentných kmeňov. Z tohto dôvodu sa vývoj zamerával na hľadanie alternatívnych postupom proti bakteriálnej kontaminácii v oblasti antibakteriálnych povrchov (Snigdha a kol. 2020).

Antimikrobiálne nátery dokážu odolávať baktériám. Ich povrch spôsobuje zabránenie, alebo obmedzenie rastu a množenia baktérií, z tohto dôvodu predstavujú spôsob ako zamedziť bakteriálnej kontaminácii bez využitia antibiotík. Účinné mikrobiálne nátery môžu byť založené na adhéznom princípe, ktorý zabraňuje priľnutiu baktérií, ak však dôjde k prichyteniu baktérií tak ďalším krokom je ich usmrtenie po kontakte s povrchom prostredníctvom upravených vlastností náterov chemickými látkami. Najlepším výsledkom sa dosahuje kombináciou týchto prístupov (Yang a kol. 2022).

Princíp ich pôsobenia je znázornený na Obr. 5.



Obr. 5 –Pôsobenie odpudzujúcich a usmrcujúcich povrchov. Prevziate z: (Yang a kol. 2022).

Pre adhézny princíp je vhodné použitie polymérnych reťazcov, ktoré využívajú netoxické mechanizmy na zabránenie kolonizácii. Usmrcovanie baktérií je možné dosiahnuť použitím antimikrobiálnych látok, ktoré sú kovalentne viazané na povrch materiálu polymérnymi reťazcami (Snigdha a kol. 2020).

Medzi antimikrobiálne látky patria niektoré peptidy, enzýmy a nanočastice kovov, ktoré interagujú s fosfolipidovou vrstvou vonkajšej membrány niektorých baktérií, alebo svojou štruktúrou dokážu tieto membrány prepichnúť, čo spôsobí usmrtenie baktérií a obmedzenie ich aktivity (Yang a kol. 2022).

Antimikrobiálne látky môžu byť pevne viazané na povrch, alebo môžu byť postupne uvoľňované. Uvoľňovanie antimikrobiálnych látok je prospešné pretože neusmrcuje len naviazané mikroorganizmy ale aj patogény v prostredí. Princípom je pórovitý nosič

impregnovaný mikrobicídnu látkou. Nevýhodou je, že tieto látky sa môžu s náterov uvoľňovať v zvýšenej miere čo spôsobí, že antimikrobiálna účinnosť týchto náterov môže klesať a preto nie sú vhodné pre dlhodobé využitie (Swartjes a kol. 2015).

1.2.1 Polymérne antimikrobiálne nátery

Aj keď polyméry nevykazujú sami o sebe žiadnu antibakteriálnu aktivitu napriek tomu svojim mechanizmom zabraňujú adhézií a tým bakteriálnej kolonizácií. Polymérne materiály sa využívajú na mikrobiálne odpudivé nátery. Všetky polyméry sú hydrofilné, čím spôsobujú že sa voda vtiahne do polymérnej štruktúry a vytvorí na povrchu odpudivú vrstvu. Voda je prichytená vodíkovou väzbou k polymérom. V dôsledku toho sa vytvorí bariéra proti mikroorganizmom (Snigdha a kol. 2020).

Ukázalo sa takého povrchy majú mimoriadne adhézne vlastnosti pôsobené tvorbou hydrogélu, čo má za následok tvorbu klzkých povrchov, ktoré odolávali tvorbe biofilmu v závislosti na charaktere bakteriálneho kmeňa. Nevýhodou hydrogélových povlakov je, že okrem obmedzenia príľnavosti baktérií zabraňovali aj príľnavosti buniek cicavcov, preto ich nebolo možné využiť pri implantátoch, ktoré vrastajú do tkaniva. Napriek tomu majú aj tak široké uplatnenie v iných biomedicínskych odvetviach (Swartjes a kol. 2015).

Ďalším mechanizmom, ktorým polymérne materiály pôsobia na baktérie je ich štruktúra. Dostatočné dlhé reťazce s vysokou povrchovou hustotou vytvárajú štruktúru pripomínajúcu sieť. Tá môže dosahovať až nano úrovne, čím ich štruktúra môže byť menšia ako samotné baktérie, následkom toho dôjde k znemožneniu prieniku baktérií. Okrem toho pri kontakte s takouto štruktúrou môže dôjsť k tomu, že membrána prichytených baktérií bude napnutá čo vedie k prasknutiu bunky, následkom toho sa dosiahne biocídny účinok (Yang a kol. 2022).

Polyetylénglykol (PEG) bol jedným s prvých polymérov využitý pre tento účel. Bolo preukázané logaritmické zníženie počtu životaschopných baktérií, čo viedlo k výskumu nových variant týchto náterov na bázy polymérov. Napriek tomu sa nie vždy dosiahne úplnej prevencii adhézie, preto je potrebné kombinovať viacero antimikrobiálnych mechanizmov (Swartjes a kol. 2015).

Polymérne materiály vykazovali antimikrobiálnu účinnosť proti grampozitívnym aj gramnegatívnym baktériám. Technika používaná na prípravu polymérnych materiálov je radikálová polymerácia a zosieťovanie medzi polymérnymi reťazcami (Ivanova 2015).

1.2.2 Antimikrobiálne aditíva

1.2.2.1 Nanočastice

Medzi významné antimikrobiálne aditíva patria nanočastice. Keď veľkosť určitých látok dosiahne nano rozmery môže dôjsť k zmene chemickým, mechanických ale aj optických vlastností v porovnaní z látkami pozostávajúcimi z väčších častíc. Pôvodne boli nanočastice vyvinuté pre iné aplikácie. Antimikrobiálne vlastnosti nanočastíc boli objavené náhodou (Swartjes a kol. 2015).

Nanočastice sa delia na kovy, oxidy kovov ale aj zliatiny kovov. Predpokladá sa, že u baktérií je menej pravdepodobné, že si vyvinú rezistenciu voči nanočasticiam. Nanočastice na bázy kovov by mohli pomôcť ako náhrada pri kontrole bakteriálnych infekcií (Snigdha a kol. 2020). Veľkosť, tvar, rozmiestnenie a koncentrácia sú faktormi určujúcimi ich špecifické vlastnosti ako je antimikrobiálna aktivita a toxicita. Existuje niekoľko mechanizmov antimikrobiálnej aktivity, ktoré môžu viesť k poškodeniu bakteriálnej bunkovej steny, alebo môžu byť zodpovedné za škodlivé zmeny v bunkových organelách. Presný účinok pôsobenia nanočastíc nebol zatiaľ ešte úplne preskúmaný. Vo všeobecnosti nanočastice vykazujú dobré antimikrobiálne vlastnosti vyplývajúce z pomeru ich veľkého povrchu k objemu čo je žiaduce pri kontakte s bakteriálnou bunkou. Citlivosť baktérií sa môže značne líšiť podľa použitých nanočastíc (Moritz & Geszke-Moritz 2013).

Základné princípy pôsobenia nanočastíc sú v uvoľnení kovových iónov z ich povrchu, ktoré následne interagujú s bunkovými zložkami a tvorba reaktívnych foriem kyslíka (ROS), ktoré spôsobujú oxidačný stres a tvorbu voľných radikálov (Snigdha a kol. 2020).

Medzi najvýznamnejšie patria nanočastice striebra, oxidu zinočnatého, oxidu horečnatého a medi. Pri práci boli využívané nanočastice oxidu lanthanitého preto boli taktiež opísané aj keď ich antimikrobiálne pôsobenie je menej významne v porovnaní so zmienenými nanočasticami.

- ***Nanočastice striebra***

Ako antimikrobiálne aditívum sa najčastejšie používajú strieborné nanočastice, ktoré sú schopné preniknúť do bunkovej steny. Ich mechanizmus pôsobenia spočíva v tvorbe zhlukov a prichytení nanočastíc na povrchu bakteriálnej bunky. Vystavenie buniek iónom striebra vyvoláva zmeny v štruktúrnych zložkách bunkovej membrány čo vedie k zvýšeniu priepustnosti a cez porušenú membránu môžu nanočastice spôsobovať ďalšie poškodenie bakteriálnej bunky. Strieborné ióny majú vysokú schopnosť reagovať s biologickými

molekulami obsahujúcimi tiolové skupiny. Strieborné nanočastice taktiež spôsobujú tvorbu ROS pri oxidácií na oxid strieborný čo spôsobuje membránovú lipoperoxidáciu. Okrem toho prítomnosť voľných strieborných iónov narúša replikáciu bakteriálnej DNA a taktiež dokážu indukovať mitochondriálnu dysfunkciu (Moritz & Geszke-Moritz 2013). Bolo preukázané, že strieborné nanočastice dokázali znížiť počet baktérií o 99 % po trojhodinovom vystavení baktériami, antimikrobiálne účinky boli stabilné aj v priebehu niekoľkých mesiacov (Swartjes a kol. 2015).

- ***Nanočastice oxidu zinočnatého***

Nanočastice oxidu zinočnatého sa vo veľkej miere používajú ako antimikrobiálne aditíva. V porovnaní s inými nanočasticami sú schopné lepšej interakcie s grampozitívnymi baktériami aj keď ich aktivita spočíva v antimikrobiálnych účinkoch voči obom druhom baktérií. Malé nanočastice oxidu zinočnatého dokážu prenikať cez bunkové steny a deformovať bunkovú membránu. Tvorba ROS vedie k oxidácií membránových lipidov. Tieto nanočastice majú výraznú toxicitu na baktérie ale vykazujú minimálne účinky na ľudské bunky (Snigdha a kol. 2020).

- ***Nanočastice oxidu horečnatého***

Nanočastice oxidu horečnatého sú schopné priamo prenikať do bunkovej steny čo vedie k poškodeniu membrány bunky. Druhý mechanizmus ich pôsobenia zahŕňa adsorpciu vody na povrchu nanočastic, čím sa v ich okolí vytvára tenká vodná vrstva. Pri kontakte s baktériami by mohla byť ich membrána poškodená v dôsledku vysokej koncentrácie hydroxidových iónov (Moritz & Geszke-Moritz 2013).

- ***Nanočastice medi***

Princíp pôsobenia meďnatých nanočastic je spôsobený rýchlou oxidáciou medi na meďnaté ióny vo vzduchu, alebo na vode. To môže spôsobiť oxidáciu bielkovín čím sa molekuly DNA a RNA štiepia. Druhým mechanizmom je tvorba ROS, ktoré rozkladajú membrány baktérií (Yang a kol. 2022).

- ***Nanočastice oxidu lanthanitého***

Nanočastice oxidu lanthanitého vykazujú lepšiu antimikrobiálnu aktivitu pri interakcií s grampozitívnymi baktériami ako je *S. aureus*. Ich špecifická antibakteriálna aktivita mohla byť spôsobená lanthanovými iónmi nahrádzajúcimi vápenaté ióny vo väzbových miestach

stafylokokových nukleáz, čím dochádza k zabráneniu rastovému metabolizmu. Ďalším možným vysvetlením toxicity nanočastíc je indukcia ROS, ktoré ovplyvnili makromolekuly ako sú DNA, lipidy a proteíny. Oxidy lanthaninu produkujú vo veľkej miere hydroxidové radikály. Ďalší mechanizmus ich bakteriálnej toxicity mohol byť spôsobený elektrostatickou interakciou medzi kladne nabitými nanočasticami a záporne nabitou baktériou v dôsledku kyseliny karboxylovej v bunkovej stene. Okrem toho nanočastice oxidu lanthanitého mechanicky poškodzujú bunkovú stenu a tým prenikajú do bunky. Porušenou bunkovou stenou môže dochádzať k úniku zložiek bakteriálnych buniek a tým dochádza k ich usmrteniu. U toxicity voči gramnegatívnym baktériám nebolo preukázané žiadne výrazné zníženie rastu (Balusamy a kol. 2012)

Iné štúdie preukázali, že toxicita nanočastíc oxidu lanthanitého sa mohla prejavovať v prostrediach chudobných na fosfáty z dôvodu schopnosti nanočastíc oxidu lanthanitého viazať sa na fosfát a tým zapríčiňovať jeho vychytávanie z okolia. Fosfát je nevyhnutný pre rast organizmov a je zdrojom živín pre nukleové kyseliny a proteíny (Gerber a kol. 2012).

1.2.2.2 Pigment TiO₂

Keďže je oxid titaničitý pevná anorganická látka bieleho sfarbenia používa sa často ako pigment. Oxid titaničitý vo forme kryštalického rutilu vykazuje najvyšší index lomu s vysokou odrazivosťou, vynikajúcu belosťou a jasom. K dosiahnutiu nepriehľadného povrchu postačujú nízke hladiny pigmentu. Použitie TiO₂ v polymérnych náteroch minimalizuje krehkosť a praskanie povrchu. Optimálna veľkosť častíc pigmentu TiO₂ sa pre nátery pohybuje v rozmedzí 0,2 a 0,3 μm v priemere.

Okrem zlepšenia mechanických vlastností náterov pigment oxid titaničitý vykazuje fotokatalytickú aktivitu po UV ožiarení. Z tohto dôvodu sa často používa ako dezinfekčný prostriedok, alebo antimikrobiálne aditívum do náterových hmôt. Fotokatalytická aktivita spôsobuje, že film obsahujúci TiO₂ je hydrofilný čím je znemožnené prichytenie baktérií k povrchu a taktiež touto aktivitou vznikajú ROS ako sú hydroxylové radikály a peroxid vodíka. Ďalšou výhodou v použití náterov je aj samočistiaca schopnosť TiO₂ (Parrino a kol. 2021). Mechanizmus fotokatalytickej aktivity spočíva v absorpcii fotónovej energie kryštalickou štruktúrou TiO₂, ktorá prenáša elektrón zo spodných hladín do valenčného pásma. Počas tohto procesu vznikajú voľné elektróny. Tie priamo reagujú s organickými zložkami baktérií. Výsledkom je degradácia bunkovej steny a cytoplazmatickej membrány čo vedie k úniku bunkového obsahu a k lýze bunky. Na základe toho je fotokatalytická aktivita schopná usmrcovať široké spektrum grampozitívnych aj gramnegatívnych baktérií (Foster a kol. 2011)

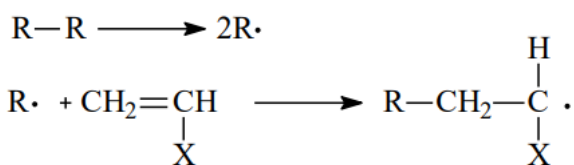
1.3 Mechanizmus syntézy akrylátových latexov

1.3.1 Emulzná polymerácia

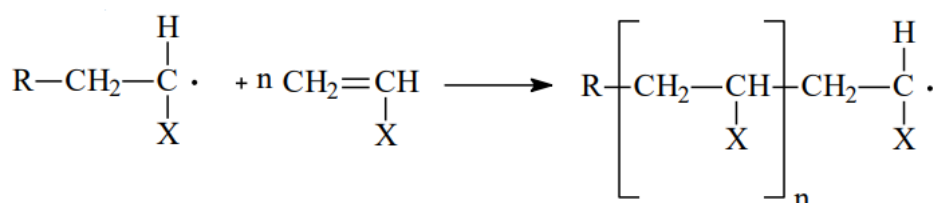
Emulzná polymerácia je typ radikálovej polymerácie. Zahŕňa monomér dispergovaný vo vodnej fáze s využitím povrchovo aktívnej látky, tzv. emulgátoru a radikálovú polymeráciu, ktorou je monomér premenený na polymér. Aktívnym centrom pri polymerácii je voľný radikál s nepárovým elektrónom. Schopnosť monoméru tvoriť voľný radikál vychádza z charakteru dvojitej väzby, ktorá je tvorená dvoma párami elektrónov, pričom jeden z nich vytvára pevnú väzbu σ a druhý labilnú väzbu π . Elektróny π väzby preto ľahko vstupujú do chemických reakcií. Radikál následne reaguje s dvojitou väzbou molekuly monoméru. Voľné radikály môžu byť vytvárané termickým, alebo fotolytickým štiepením dvojitých väzieb monoméru ale aj iniciačnými systémami. Zvyčajne sa na spustenie radikálovej polymerácie využíva vo vode rozpustný iniciátor. Iniciátori sú peroxidy a azozlúčeniny, tieto látky sa za zvýšených teplotách rozkladajú na radikály. Na primárny voľný radikál sa adíciou pripájajú ďalšie molekuly monoméru. Polymeráciou reťazca vznikajú veľké makromolekuly v ktorých sú monomérne jednotky spojené pevnými kovalentnými väzbami (Šňupárek & Formánek 1979).

Emulzná polymerácia je tak opísaná tromi fázami. Prvou je iniciácia kedy dochádza k tvorbe častíc, potom nasleduje propagácia čo charakterizuje nárast reťazca spojeného so zvyšovaním molárnej hmotnosti a poslednou fázou je terminácia, pri ktorej dôjde k strate reaktivity rastúceho radikálu. Konečný produkt sa nazýva latex pozostávajúci z disperzie polymérnych častíc vo vode. Radikálovo polymerizujú methakryláty, akrylonitrily, akryláty, vinychlorid, butadien, styrén a vinylacetát. (Ducháček 2005; Schüter 1999).

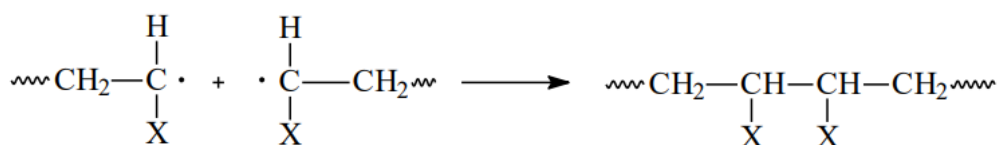
Iniciácia



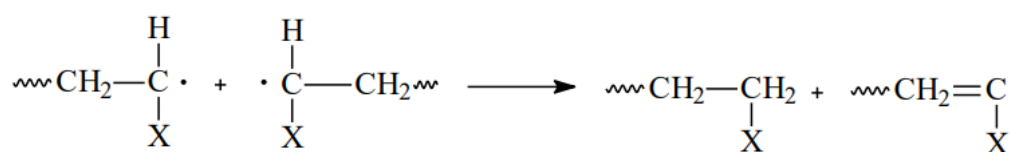
Propagácia



Terminácia rekombináciou



Terminácia disproporcionáciou



Obr. 6 – Schematický priebeh jednotlivých fáz polymerácie. Prevziate z (Šňupárek & Formánek 1979).

1.3.2 Siet'ovanie polymérov

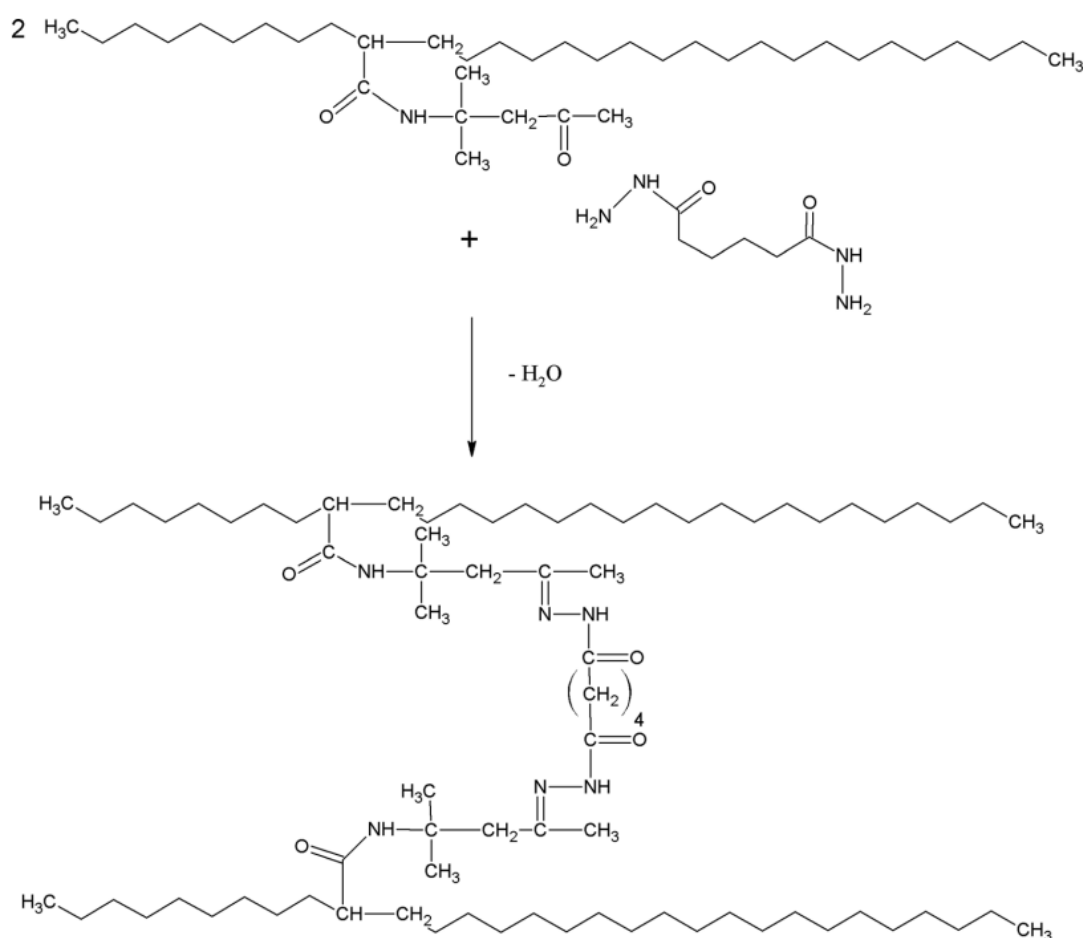
Polyakrylátové latexy syntetizované emulznou polymeráciou sú vo vnútri prirodzene rozvetvené. Zavedením chemického siet'ovania dochádza ku zvýšeniu počtu väzieb a tým aj k zvyšovaniu hustoty polymérnej siete čo môže ovplyvniť vlastnosti výsledného náterového filmu. Samosiet'ujúce latexové častice pozostávajú z vnútorne zosiet'ovaného jadra a plášťovej vrstvy obsahujúcej opakujúce sa jednotky monomérov v polymérnych reťazcoch. Chemické siet'ovanie sa do riediteľných náterových hmôt zavádza za účelom zlepšenia fyzikálno-mechanických vlastností, ale podmienkou na dosiahnutie zlepšenia vlastností výsledného filmu je dosiahnutie rovnováhy medzi chemickým zosiet'ovaním a pohyblivosťou polymérneho reťazca (Machotová a kol. 2016).

U latexov zosiet'ovania zvyčajne závisí od reakcie medzi karbonylovými skupinami prítomnými v polymérnych latexových časticiach a dihydrazinom, ktorý funguje ako

sieťovacie činidlo. Nosičom karbonylovej skupiny je zvyčajne diacetónakrylamid, ktorý je začlenený do systému počas syntézy emulznou polymerizáciou. Dihydrazid kyseliny adipovej obsahujúci hydrazínové skupiny v molekule sa do zmesi pridáva vo forme vodného roztoku. Zosieťujúca keto-hydrazínová reakcia je kyslo katalyzovaná a prebieha počas zasychania náterového filmu pri teplote okolia kedy dochádza k strate vody a súčasne k zníženiu pH pri vyparovaní amínov počas tvorby filmu. (Danková, Kalendová, Machotová, 2020; Guo, Song, Zhang, 2007)

Zosieťovaním strácajú polyméry rozpustnosť ale získavajú tvarovú stálosť pri zvýšených teplotách a taktiež aj väčšiu odolnosť voči chemikáliám. Väčšia hustota zosieťovania polyméru zabraňuje vzniku nízkomolekulárnych látok do povrchovej štruktúry (Ducháček 2005).

Karboxylové skupiny sa do kopolyoméru zavádzajú kopolymeráciou s kyselinou akrylovou, alebo methakrylovou, amidové skupiny kopolymeráciou s akrylamidom, alebo methakrylamidom a hydroxylové skupiny kopolymeráciou s 2-hydroxyethylakrylátom (Mleziva & Šňupárek 2000)

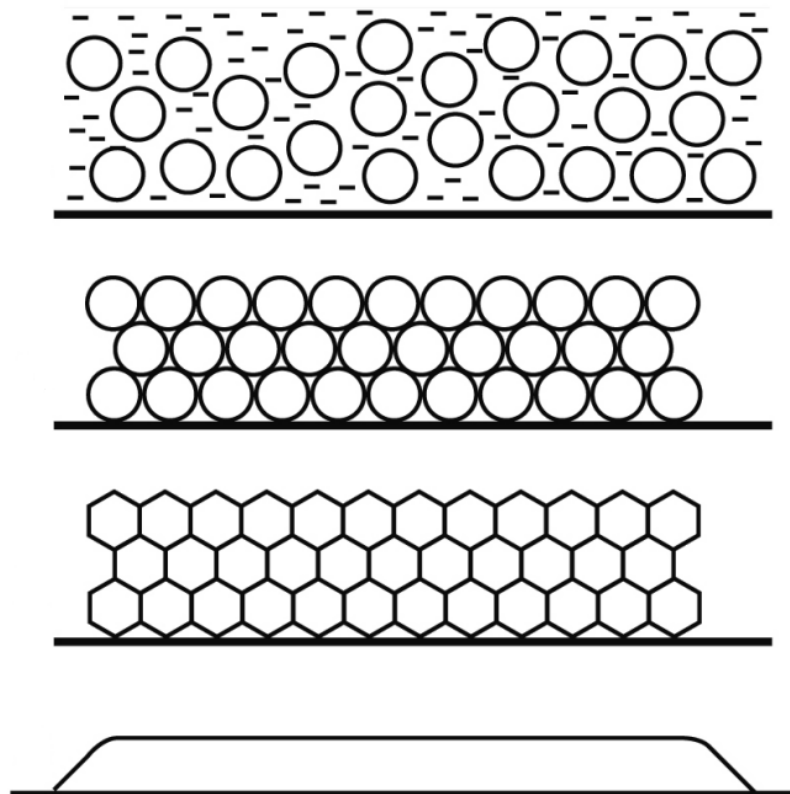


Obr. 7 – Schéma siet'ovania polymérov. Prevziate z: (Machotová a kol. 2016)

1.3.3 Proces tvorby náterového filmu

Počas sušenia sa častice disperzného polyméru pri vyparovaní vody približujú k sebe, až kým nedosiahnu vzájomného kontaktu. Dosiahnutie kontaktu je prvá fáza tvorby náterového filmu. Ako sa voda ďalej vyparuje sily povrchového napätia tlačia častice proti sebe. K tomu dochádza pri určitej teplote, ktorá je charakteristická pre každý polymér, tzv. minimálna filmotvorná teplota. Následkom toho dôjde k deformácií, ktorá prebieha do toho bodu, kým sú častice ešte rozoznateľné, čo charakterizuje druhú fázu tvorby náterového filmu. Posledná fáza spočíva vo vzájomnej difúzií polymérnych reťazcov. Výsledkom je, že sa polymérne častice navzájom spájajú a vytvárajú súvislý film. Schéma tvorby náterového filmu je zobrazená na Obr. 8.

Jemné disperzie sú pri vytváraní filmov lepšie ako hrubé disperzie. Z tohto dôvodu sú disperzné hmoty na báze akrylátu, ktorý tvorí jemné disperzie s priemerom častíc 100 až 200 nm. Celkový charakter filmu je určený použitými monomérmi, množstvom iniciátora a podmienkami pri polymerácií (Poth a kol. 2011).



Obr. 8 – Schéma tvorby náterového filmu. Prevziate z: (Poth a kol. 2011).

1.4 Aplikácie antimikrobiálnych náterov

Pre využitie antimikrobiálnych náterov je potrebné to, aby tieto nátery splňovali požadované funkcie používaných zariadení. Napríklad požiadavky na krátkodobý náter sa líšia od požiadaviek na dlhodobý implantát. V dôsledku toho sa pri navrhovaní týchto materiálov musia brať v úvahu aj iné ako antimikrobiálne vlastnosti (Swartjes a kol. 2015). Antimikrobiálne povrchy a materiály majú široké využitie predovšetkým v biomedicínskej oblasti ale dôležité je aj využitie v priemysle náterov a farieb. Okrem toho sa uplatňujú aj pri čistení vôd a vzduchu, taktiež sú využívané aj pri predmetoch každodennej potreby s vysokým rizikom kontaminácie baktériami.

1.4.1 Biomedicínska oblasť

Ak náterové materiály prichádzajú do kontaktu s vnútorným, alebo vonkajším prostredím ľudského tela je dôležité aby tieto materiály vykazovali antimikrobiálne vlastnosti (Yang a kol. 2022).

Antimikrobiálne látky sa môžu využiť k úprave implantovateľných zdravotníckych pomôcok ako sú kardiostimulátory, kardiovaskulárne stenty, defibrilátory, venózne katétre, hemodialyzačné katétre, močové katétre, ortopedické implantáty a kontaktné šošovky. K tomuto účelu sa využívajú hlavne hydrofilné polymérne materiály so zabudovanými nanočasticami v polymérnej štruktúre. Príkladom takých materiálov sú napríklad latexové močové katétre potiahnuté striebrom, ktoré boli spojené s významom znížením bakteriúrie v porovnaní so štandardnými katétramí (Zhang & Wagner 2017).

Lekárske katétre sú jednou z najpoužívanejších zdravotníckych pomôcok. Môžu spôsobovať infekcie močových ciest a krvného riečiska. Zabudovanie uvedených implantátov do ľudského tela prebieha vo vonkajšom prostredí, čo môže spôsobiť bakteriálnu infekciu. To môže viesť k pooperačným komplikáciám, alebo dokonca k zlyhaniu funkcie implantátu. Z tohto dôvodu je lepšie zamedziť riziku kontaminácie baktériami využitím antimikrobiálnych materiálov a náterov (Yang a kol. 2022).

Antimikrobiálne aditíva ako sú nanočastice môžu byť zabudované do obväzových materiálov a nanokompozitov zo zosieťovaných polymérov. Príkladom môže byť nanokompozit obsahujúci nanočastice striebra a oxidu zinočnatého, ktorý sa použil na hojenie rán a popálenín (Moritz & Geszke-Moritz 2013).

1.4.2 Priemysel farieb na náterov

Antimikrobiálne farby sú určené na zníženie rizika šírenia infekcií v nemocničných a lekárskech zariadeniach, verejných úradoch, zariadeniach potravinárskeho priemyslu ale aj v iných budovách, v ktorých by malo byť vystavenie baktériami čo najnižšie. Ďalším využitím antimikrobiálnych farieb je aj ochrana vonkajších povrchov ako sú fasády a lode (Danková, Kalendová, Machotová, 2020).

Do farieb sa antimikrobiálne aditíva ako sú nanočastice pridávajú aj za účelom zlepšenia ich filmotvorných vlastností (Moritz & Geszke-Moritz 2013).

1.4.3 Úprava vôd a čistenie vzduchu

Prevenca kontaminácie vôd je dôležitým aspektom ovplyvňujúcim zdravie, najmä v rozvojových krajinách kde dochádza k úmrtiam v dôsledku kontaminovanej vody. Z toho dôvodu je vývoj nových antimikrobiálnych materiálov vhodný na použitie filtračných materiálov. Tie nachádzali uplatnenie pri čistení vôd, ale aj ako filtre použité v klimatizačných systémoch na zvýšenie čistoty vzduchu. K tomuto účelu slúžia povrchy obsahujúce strieborné nanočastice. Antimikrobiálne nátery slúžiace k úprave vôd často zahrňujú aj fotoaktívne látky ako je napríklad TiO_2 , ktorý sa aktivuje po ožiarení viditeľným svetlom. S využitím takto pripravených náterov dochádza k čisteniu vôd a vzduchu bez vytvárania škodlivých vedľajších produktov (Moritz & Geszke-Moritz 2013).

1.4.4 Povrchová úprava predmetov každodennej potreby

Okrem spomenutých aplikácii sa antimikrobiálne materiály a nátery môžu využiť k úprave bežných predmetov. Nanočastice zabudované do polymérnej matice mali využitie v plastových výrobkoch, ktoré sú v kontakte s ľudským telom, príkladom mohli byť polymérne vlákna využívané ako súčasť textílií, alebo ako zubné kefky.

Ďalším využitím sú antimikrobiálne obaly slúžiace na ochranu potravín a predĺženie trvanlivosti. K tomuto účelu sa pri balení potravín je využívaná samodezinfekčná vlastnosť strieborných nanočastíc ale aj pigmentu TiO_2 čím sú splnené hygienické požiadavky (Moritz & Geszke-Moritz 2013). Náterové filmy obsahujúce TiO_2 sú netoxické preto je ich využitie v materiáloch, ktoré prichádzajú do styku s potravinami, kozmetikou a liečivami (Chawengkijwanich & Hayata 2008). Okrem toho sa náter v akrylovej živici obsahujúci TiO_2 používa ako základný materiál na zubné protézy a v zubnom lekárstve pri výrobe umelých zubných implantátov kvôli jeho schopnosti minimalizovať príľnavosť potravín a tým množenie baktérií (Parrino a kol. 2021).

2 CIEĽ PRÁCE

Cieľom tejto diplomovej práce bola príprava a štúdium náterových hmôt, ktoré by mali vykazovať určitý stupeň antimikrobiálnej účinnosti vďaka obsahu nanočastíc a využitie ich antimikrobiálnych vlastností v rôznych odvetviach. V práci bola zahrnutá aj charakterizácia použitých baktérií, náterových hmôt a pridaných aditív. Antimikrobiálna účinnosť bola hodnotená na základe mikrobiálnych skúšok pričom obtisková metóda slúžila na približný odhad a metódou ISO 22196: 2011 sa stanovili presné hodnoty antimikrobiálnej účinnosti. Nátery boli pri testovaní vystavené dvom druhom baktérií.

Ďalej bolo cieľom zistiť fyzikálne vlastnosti a mechanickú odolnosť jednotlivých syntetizovaných latexov a náterových hmôt ako je lesk, tvrdosť, príľnavosť a odolnosť voči poškodeniu pri reze. Na základe týchto testov sa určili vzhľadové ale aj funkčné vlastnosti náterových hmôt.

Pre splnenie cieľov bolo nutné najskôr jednotlivé latexy a náterové hmoty syntetizovať. Preto boli syntetizované somosieťujúce latexy dvoch typov a jeden latex bez pridaného sieťovania metódou emulznej polymerácie. Následne boli k jednotlivým náterovým hmotám s rôznym mechanizmom sieťovania dispergované antimikrobiálne aditíva a to nanočastice oxidu lanthanitého a mikročastice pigmentu oxidu titaničitého rutilového typu. Takto pripravené nepigmentované aj pigmentované náterové hmoty boli nanášané na rôzne materiály vo forme tenkého filmu, alebo odliate vo forme voľného filmu za účelom ich ďalšieho testovania.

Úlohou diplomovej práce bolo zistiť, ktoré s pripravených náterových hmôt sú antimikrobiálne účinne a posúdenie ako veľmi pridané aditíva ovplyvnili antimikrobiálnu účinnosť a celkové vlastnosti náterovej hmoty.

Ako aditíva boli hodnotené nanočastice La^{3+} , ku ktorým boli pridávané mikročastice Ti^{4+} . TiO_2 je bežný pigment bieleho odtieňu, ktorý okrem antimikrobiálnych vlastností zaisťuje aj farebné krytie filmu. Nanočastice La^{3+} sú bežným aditívom pre náterové hmoty.

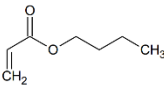
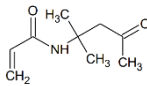
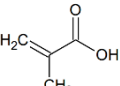
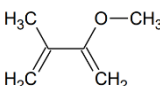
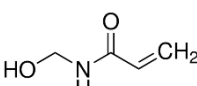
3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Použité suroviny, chemikálie a prístroje

3.1.1 Monoméry

Na syntézu akrylátových boli použité monoméry uvedené v Tab. 1. Vlastnosti monomérov ako sú molekulová hmotnosť, hustota, bod varu a bod topenia sú bližšie opísané v Tab. 2.

Tab. 1- Informácie o monoméroch

Monomér	Chemický vzorec	Skratka	Výrobca
Butylakrylát		BA	Sigma-Aldrich s.r.o.
Diacetonakrylamid		DAAM	Sigma-Aldrich s.r.o.
Kyselina methakrylová		KMA	Sigma-Aldrich s.r.o.
Methylmethakrylát		MMA	Sigma-Aldrich s.r.o.
N-methylolakrylamid		NMA	Sigma-Aldrich s.r.o.

Tab. 2- Vlastnosti monomérov

Monomér	Mr [g/mol]	Hustota [g/cm ³]	Bod varu [°C]	Bod topenia[°C]
Butylakrylát	128,2	0,883	147	-64
Diacetonakrylamid	169,2	0,965	120	56
Kyselina methakrylová	86,1	1,018	160	15
Methylmethakrylát	100,1	0,943	100	-48
N-methylolakrylamid	101,10	1,082	277	75

3.1.2 Chemikálie

V Tab. 3 sú opísané informácie o chemikálii Disponil FES 993 IS. V Tab. 4 sú opísané informácie o chemikálii Peroxidisíran amónny. V Tab. 5 sú opísané informácie o chemikálii Dihydrazid kyseliny adipovej. V Tab. 6 sú opísané informácie o chemikálii Oxid lanthanitý. V Tab. 7 sú opísané informácie o chemikálii Oxid titaničitý.

Tab. 3- Informácie o chemikálii: Disponil FES 993 IS

Názov	Funkcia	Zloženie	Hustota [g/cm ³]
Disponil FES 993 IS	Emulgátor	sulfát mastného alkoholu	1,1

Výrobca: BASF Inc.

Tab. 4- Informácie o chemikálii: Peroxidisíran amónny

Názov	Funkcia	Vzorec	Mr [g/mol]	Hustota [g/cm ³]
Peroxodisíran amónny	Iniciátor	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228,2	1,98

Výrobca: Lach-Ner s.r.o.

Tab. 5- Informácie o chemikálii: Dihydrazid kyseliny adipovej

Názov	Funkcia	Vzorec	Mr [g/mol]	Hustota [g/cm ³]
Dihydrazid kyseliny adipovej	Sieťovadlo	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₂	174,2	1,29

Výrobca: Sigma-Aldrich s.r.o.

Tab. 6- Informácie o chemikálii: Oxid lanthanitý

Názov	Funkcia	Vzorec	Veľkosť častíc [nm]	Čistota
Oxid lanthanitý	Nanočastice	La ₂ O ₃	<100	≥99 %

Výrobca: Sigma-Aldrich s.r.o.

Tab. 7- Informácie o chemikálii: Oxid titaničitý

Názov	Funkcia	Vzorec	Mr [g/mol]	Hustota [g/cm ³]
Oxid titaničitý	Biely pigment	TiO ₂ (rutilový typ)	79,9	3,780

Výrobca: PRECHEZIA a.s.

3.1.3 Prístroje

Pre syntézu a charakterizáciu latexov boli využité nasledujúce prístroje. Ich prehľad je uvedený ďalej v texte.

- **Charakterizácia latexov**

Laboratórne váhy (KERN & Sohn GmbH), Analytické váhy (Sartorius; AC211S), Ultrazvuková lázeň (KRAINTEK K-12.F), Laboratórna sušiareň typu Memmert, Miešadlo Heidolph RK3, Disolver DISPERMAT, pH meter HANNAHI 8424, Viskozimeter RotoVisco RT10/94, MFFT-60 Rhopoint Instrument, Laboratórna elektrická muflonová pec 3031, Litesizer 500, Trojbodové mechanické meradlo hrúbky (BYK GARDNER)

- **Fyzikálno-mechanické skúšky**

Leskomer Micro Tri-Gloss (BYK GARDNER), Rezací nôž na stanovenie mechanickej odolnosti (Elcometer Instruments GmbH), Elcometer 106, Kyvadlový prístroj (Elcometer typu Persoz)

- **Mikrobiálne skúšky**

Biologický termostat POL-EKO, Sterilizátor STERIMAT 5104.2, Autokláv Sterilab BMT, Svetelný box GTI Minimatcher, Optický mikroskop Eclipse E200 (Nikon), Počítačka kolónií LBK 2002

3.2 Syntéza akrylátových latexov

K syntéze akrylátových latexov emulznou polymeráciou bola zostrojená aparátúra (Obr. 9), výsledkom bola akrylátové vodná disperzia typu Core-Shell, tzv. latex.

V prvom kroku bola do reakčnej nádoby pridaná voda a emulgátor (Disponil FES 993 IS) podľa receptúry v Tab. 8. Následne bola nádoba vložená do vodnej lázne vyhriatej na 85°C a pomocou miešadla bola zmes premiešavaná. K reakčnej nádobe bol privedený inertný plyn (N_2), ktorý bol nastavený tak aby vodným uzáverom spätného chladiča prechádzali bublinky. Do emulgačnej nádoby bola podľa tabuľky namiešaná zmes roztoku iniciátoru $(NH_4)_2S_2O_8$, emulgátoru a monomérov tvoriacich Core. Miešaním sa vytvorila emulzná zmes monomérov. Po jej zhomogenizovaní sa do reakčnej nádoby pridal iniciátor a za stáleho miešania bola táto emulzia prikvapkovaná do reakčnej zmesi. Doba prikvapkávania bola 60 minút. Potom čo bola celá emulzná zmes prikapaná bola teplota reakčnej zmesi udržiavaná na 85°C po dobu 15 minút. Takto bola prevedená 1. fáza polymerácie latexu.

Pre 2. fázu polymerácie bola pripravená emulzia monomérov tvoriacich Shell. Podľa receptúry v tabuľke boli do Erlenmayerovej banky pridávané jednotlivé roztoky. Monoméry boli vopred rozpustené v ultrazvukovej lázni. Po ďalšom pridaní iniciátoru bola emulzná zmes preliata do emulgačnej banky a prikapávaná do reakčne zmesi po dobu 60 minút. Po ukončení prikvapkávania bola teplota reakčnej zmesi udržiavaná na 85°C po dobu 120 minút.

Vzniknutý latex bol za stáleho miešania ochladzovaný v reakčnej nádobe pod inertným plynom na teplotu 25°C. Po vychladení bol latex prefiltrovaný a uskladnený v polyetylénovej fľaši. Po prefiltrovaní bol stanovený obsah koagulátu. U latexu bol ďalej stanový obsah sušiny, viskozita a pH. Po zmeraní pH bol vzniknutý latex zalkalizovaný 10 % vodným roztokom amoniaku na $pH = 9$. U latexu so sieťovaním DAAM bolo pridaných 5 g dihydrazínu kyseliny adipovej vo forme vodného roztoku aby sa zabránilo zrážaniu latexu. Dihydrazín kyseliny adipovej bol rozpustený v ultrazvukovej lázni. Roztok bol pridávaný za neustáleho miešania.



Popis

- 1- emulgačná banka s vývodom monomerov
- 2- miešadlo
- 3- vodná lázeň
- 4- tesniaci kryt
- 5- termostat
- 6- Polymeračný reaktor
- 7- Prívod inertného plynu
- 8- chladič

Obr. 9 – Aparatúra k emulznej polymerácii. Prevziate z: (Machotová 2016).

Tab. 8- Zloženie polymeračného systému

Násada do reaktoru	g
Destilovaná voda	110
Disponil FES 993 IS	1
Roztok peroxidisíranu amónneho (0,8g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , 30 ml H ₂ O)	30,8
Emulzia monomérov Core, 1. fáza polymerácie	g
Destilovaná voda	120
Disponil FES 993 IS	14,8
Monoméry	200
Roztok peroxidisíranu amónneho (0,8g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , 30 ml H ₂ O)	30,8
Emulzia monomérov Shell, 2. fáza polymerácie	g
Destilovaná voda	220
Disponil FES 993 IS	14,8
Monoméry	200
Roztok peroxidisíranu amónneho (0,8g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , 30 ml H ₂ O)	30,8

Tab. 9- Použité monoméry pre L-0

L-0				
Monomér	Core (%)	Core (g)	Shell (%)	Shell (g)
MMA	43	86	43	86
BA	53	106	53	106
KMA	4	8	4	8

Tab. 10- Použité monoméry pre L-0-DAAM

L-0-DAAM				
Monomér	Core (%)	Core (g)	Shell (%)	Shell (g)
MMA	43	86	43	86
BA	53	106	53	106
KMA	4	8	4	8
DAAM	-	-	5	10

Tab. 11- Použité monoméry pre L-0-NMA

L-0-NMA				
Monomér	Core (%)	Core (g)	Shell (%)	Shell (g)
MMA	45	90	45	90
BA	52	104	52	104
NMA	3	6	3	6

3.3 Dispergácia antimikrobiálnych aditív v akrylátových latexoch

Pre stanovenie antimikrobiálneho účinku pridaných aditív boli pripravené disperzie čistých akrylátových latexov a latexov s prídavkom nanočastic La_2O_3 a bielym pigmentom TiO_2 . To umožnilo posúdiť podiel nanočastic a pigmentu na konečnej antimikrobiálnej účinnosti náterového filmu. Výsledky sa následne získali porovnaním týchto latexov.

3.3.1 Dispergácia La_2O_3 nanočastic

Boli pripravené akrylátové disperzie obsahujúce 1,5 % nanočastic oxidu lanthanitého. Táto koncentrácia bola zvolená na základe predchádzajúcich prác. Pri dispergácii nanočastic oxidu lanthanitého bola dispergácia vykonaná po dobu 30 minút pri otáčkach 1000 rpm, čím boli nanočastice rovnomerne rozptýlené v latexu.

3.3.2 Dispergácia pigmentu TiO_2

Boli pripravené pigmentované akrylátové disperzie obsahujúce 20% bieleho pigmentu TiO_2 v podobe mikročastic, nejednalo sa o typické nanočastice. Koncentrácia bola zvolená tak, aby bola zaistené dokonalé krytie a biely odtieň náterových hmôt. Pri dispergácii pigmentu sa pigment spolu s latexom dôkladne premiešal, následne sa k zmesi pridali sklenené guľôčky a zmes obsahujúca latex a TiO_2 sa homogenizovala vysokorýchlostným dispergátorom (Obr. 10) po dobu 20 minút pri otáčkach 850 rpm. Guľôčky sa pridávali z dôvodu väčšej účinnosti dispergácie. Odpeňovacie aditívum nebolo pridané aby neovplyvnilo výsledky testov antimikrobiálnej účinnosti. Po skončení sa zmes scedila plastovým sitom a uschovala v sklenených fľašiach, vzniknutá napenená disperzia sa nechala niekoľko dní odstáť aby došlo k jej odpeneniu.



Obr. 10 – Dispergátor Disolver DISPERMAT

3.4 Charakterizácia náterových hmôt

3.4.1 Stanovenie pH (ČSN EN ISO 787-9)

Po syntéze latexu bola zmeraná jeho hodnota pH. K stanoveniu pH bol použitý pH meter s kombinovanou elektródou (Obr. 11). Pomocou tlmivých roztokov bol nakalibrovaný. Pred samotným meraním latexu sa elektróda vždy prepláchla destilovanou vodou a zvyšná voda sa z elektródy utrela filtračným papierom. Následne sa elektróda ponorila do latexu a po ustálení potenciálu sa odčítala hodnota pH z prístroja. Meranie bolo uskutočnené trikrát a pred každým meraním bol latex dôkladne premiešaný, následne sa vypočítal z nameraných hodnôt aritmetický priemer.



Obr. 11 – pH meter.

3.4.2 Stanovenie obsahu koagulátu (ČSN 649008)

Koagulát udáva množstvo disperzie, ktorá sa v priebehu polymerácie vyzráža. Po dokončení emulznej polymerácie bol koagulát od latexu oddelený prefiltrovaním cez jemné síto. Následne bol vysušený pri laboratórnej teplote a zvážený. Obsah koagulátu sa vypočítal z rovnice (1). Výsledná hodnota bola v %.

$$\text{obsah koagulátu } [\%] = \frac{m_{(\text{koagulát})}}{\frac{\text{sušina } [\%]}{100} \times m_{(\text{emulzia})} + m_{(\text{koagulát})}} \times 100 \quad (1)$$

3.4.3 Stanovenie obsahu sušiny (ČSN EN ISO 3251)

Sušina tvorí hmotnostný podiel neprchavých zložiek vo vodnej disperzií. K stanoveniu obsahu sušiny sa do čistých Petriho misiek navážil na analytických váhach pripravený latex, navážené množstvo bolo v rozmedzí $1,0 \pm 0,2$ g latexu, následne sa Petriho misky obsahujúce vodnú disperziu latexu umiestnili do horkovzdušnej sušiarne a boli vysušané pri teplote 105°C

po dobu 60 minút. Po vysušení boli umiestnené do exikátoru. Po vychladnutí vzoriek na laboratórnu teplotu boli znovu zvážené na analytických váhach. Pre každý latex boli pripravené 3 vzorky a zo zistených hodnôt bol vypočítaný aritmetický priemer. Obsah sušiny bol vypočítaný podľa rovnice (2), obsah sušiny je v %, m_0 je hmotnosť vzorku pred vysušením a m_1 je hmotnosť vzorku po vysušení.

$$\text{obsah sušiny [\%]} = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

3.4.4 Stanovenie viskozity podľa Brookfielda (ČSN ISO 2555)

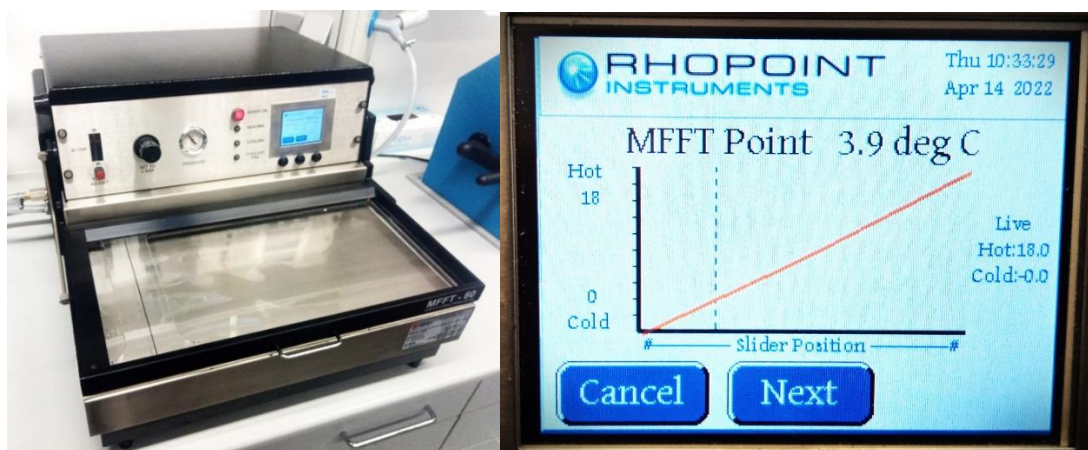
Viskozita popisuje vnútorné trenie v prúdiacej kvapaline. Táto metóda je určená pre newtonské kvapaliny. Pri meraní viskozity latexu bol použitý rotačný viskozimeter Brookfield LVDV-E (Obr. 12) a sada štyroch výmenných vretien a súvislý stacionárny valec. Do valcu bola naliaty stanovovaný latex a vhodné vreteno bolo ponorené po rysku, ktorého hodnoty krútiaceho momentu museli byť v rozmedzí od 10% do 100%. Následne bola nastavená rýchlosť otáčok na 100 rpm, ktorými vreteno rotovalo. Hodnota viskozity po zmeraní bola zistená z displeja viskozimetru. Každý latex bol zmeraný trikrát a s nameraných hodnôt sa vypočítal aritmetický priemer.



Obr. 12 –Rotačný viskozimeter Brookfield LVDV-E.

3.4.5 Stanovenie minimálnej filmotvornej teploty (ČSN 649006)

Minimálna filmotvorná teplota (MFFT – Minimal Film Forming Temperature) je najnižšia teplota pri ktorej dochádza ku vzniku spojitého filmu. Pre jednotlivé akrylátové latexy je rozdielna. K meraniu bol použitý prístroj MFFT 60 (Obr. 13). Súčasťou prístroja je poniklovaná medená doska, na ktorej je vytvorený tepelný spád. Na doske bola prichytená polypropylénová fólia, na ktorej boli pravítkom zhotovené nátery o hrúbke 150 μm . Náterový film zasychal prúdom vzduchu, prechádzajúcim prístrojom. Následne bolo nastavená teplota v rozmedzí 0-18°C po dobu 120 minút. Rozmedzie bolo nastavené tak aby predpokladaná hodnota MFFT bola približne v strede dosky. Po úplnom zaschnutí sa MFFT určila pomocou dotykového teplomeru, ktorý bol presunutý na miesto kde sa súvislý film menil na popraskaný. Pre každý latex bola MFFT zmeraná dvakrát a následne bol vypočítaný aritmetický priemer.



Obr. 13 – Prístroj MFFT 60 a priebeh merania.

3.4.6 Stanovenie obsahu popola (ČSN EN ISO 3451-1)

Popol sa stanovuje na určenie približného množstva anorganických látok v syntetizovaných náterových hmotách. Na stanovenie je potrebný žihací kelímok, ktorý bol pred použitím vyžiháný aby neobsahoval zvyšky iných látok a aby jeho hmotnosť bola konštantná. Po vyžihaní bol umiestnený v exikátore, kým neochladol na laboratórnu teplotu. Kelímok bol zvážený na analytických váhach a následne bola do kelímku vložená predom vysušená náterová hmota vo forme voľného filmu, ktorý bol predom zvážený. Takto naplnený žihací kelímok so vzorkou bol umiestnený do muflovej pece po dobu 30 minút pri teplote 600°C. Po uplynutí doby potrebnej k vyžihaniu bol kelímok znovu umiestnený do exikátora a po ochladnutí zvážený na analytických váhach. Na váženie boli použité rovnaké analytické váhy, aby nedošlo k nepresným výsledkom. Obsah popola bol vypočítaný podľa rovnice (3),

kde m_0 je hmotnosť suchej navážky náterovej hmoty a m_1 je hmotnosť získaného popola po žíhaní. Obsah popola bol vyjadrený v hmotnostných %.

$$\text{obsah popola [\%]} = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

3.4.7 Stanovenie veľkosti častíc a Zeta potenciálu

Veľkosť častíc sa stanovuje meraním dynamického rozptylu svetla. K meraniu bol použitý prístroj Litesizer 500. Princípom je meranie fluktuácie intenzity rozptýleného svetelného paprsku, ktorý je vyžarovaný laserovým zdrojom podliehajúci Brownovmu pohybu. Fluktuácia je spôsobená zosilňovaním a zoslabovaním svetla rozptýleného na nestacionárnych časticách disperzného systému. Fotonásobičom je ďalej zaznamenávaná intenzita rozptýleného svetla v závislosti na čase. Rýchlosť difúzie častíc a ich veľkosť je následne vypočítaná autokorelačnou funkciou.



Obr. 14 – Litesizer 500.

3.5 Charakterizácia pigmentu TiO₂

3.5.1 Stanovenie olejového čísla (ČSN 673351)

Olejové číslo je definované ako spotreba ľanového oleja potrebného na vytvorenie tuhej zmesi vo forme pasty z pigmentu. K vytvoreniu pasty bol potrebný tĺčik a miska. Do trecej misky bolo navážených 0,5-1,5 g pigmentu oxidu titaničitého, ku ktorému bol postupne nakvapkávaný ľanový olej z byrety. Pridávanie oleja bolo postupné po malých kvapkách aby nedošlo k pridaniu prílišného množstva. Pri každom prikvapnutí bol pigment dôkladne premiešaný tĺčikom. Dostatočné množstvo oleja bolo dosiahnuté ak sa všetok pigment nalepil na tĺčik a steny trecej misky boli čisté bez žiadnych zvyškov pigmentu. Spotreba oleja sa odčítala z byrety. Tento postup bol zopakovaný trikrát a zo získaných hodnôt bol vypočítaný aritmetický priemer. Olejové číslo sa vypočítalo z rovnice (4), kde V_{LO} je spotreba ľanového oleja, m_{PIG} je navážená hmotnosť pigmentu a ρ je hustota oleja. Keďže jednotka olejového čísla je v gramoch na 100 g pigmentu, hodnoty objemu museli byť prepočítané na hmotnosť.

$$\text{olejové číslo [g/100g}_{PIG}] = \frac{100 \times V_{LO} \times \rho_{LO}}{m_{PIG}} \quad (4)$$

3.5.2 Výpočet kritickej objemovej koncentrácie pigmentu

Keďže koncentrácia pigmentu v náterovej hmote ovplyvňuje jej vlastnosti aj vzhľad je potrebné pri pigmente určiť jeho kritickú objemovú koncentráciu. Pri prevýšení tento koncentrácie môže dôjsť z nepriaznivým zmenám v lesku, tvrdosti a odolnosti náterového filmu, taktiež môžu na povrchu vznikajú nedokonalosti ako sú napríklad malé vypukliny, ktoré sú nežiadúce. Tie sú spôsobené vyplnením priestorov v náterovej hmote pigmentom. Kritickú objemovú koncentráciu je možno vypočítať z hodnôt olejového čísla pomocou rovnice (5), kde KOKP je kritická objemová koncentrácia, ρ_{PIG} je hustota pigmentu, ρ_{LO} je hustota ľanového oleja a OČ je olejové číslo. Parameter KOKP bol využitý pri formulácii náterových hmôt.

$$KOKP [\%] = \frac{10\,000}{100/\rho_{PIG} + OČ/\rho_{LO}} \quad (5)$$

3.6 Príprava náterových filmov a voľných filmov (ČSN EN ISO 1513)

3.6.1 Príprava náterových filmov na sklenených paneloch

Sklenené panely boli využité pri stanovení fyzikálno-mechanickej odolnosti. Náterové hmoty boli nanášané na sklenené panely o rozmeroch 200 x 100 x 5mm. Pred nanosením boli sklenené panely očistené a odmastené chloroformom. K vytvoreniu náterového filmu bolo použité pravítko so štrbinou 200 μm (Obr. 15). Nanesené náterové hmoty vysychali pri laboratórnej teplote.

3.6.2 Príprava náterových filmov na ocelových paneloch

Ocelové panely boli využité pri stanovení fyzikálno-mechanickej odolnosti a na stanovenie priľnavosti náterového filmu. Náterové hmoty boli nanášané na ocelové panely o rozmeroch 215 x 45 x 1 mm. Pred použitím boli očistené a odmastené chloroformom. K vytvoreniu náterového filmu bolo použité pravítko so štrbinou 150 μm (Obr. 15). Nanesené náterové hmoty vysychali pri laboratórnej teplote.

3.6.3 Príprava náterových filmov na polyetylénovej fólii

Polyetylénové fólie boli využité pri meraní presnej hodnoty antimikrobiálnej účinnosti náterových hmôt. K vytvoreniu náterového filmu bolo použité pravítko so štrbinou 150 μm (Obr. 15). Nanesené náterové hmoty vysychali pri laboratórnej teplote.



Obr. 15 – Pravítko na vytvorenie náteru

3.6.4 Príprava voľných filmov

Na stanovenie antibakteriálnej účinnosti pri obtiskovej metóde boli náterové hmoty naliate do vopred vyčistených silikónových foriem (Obr. 16). Náterová hmota sa vylievala do formy postupne kým nedošlo k zaplneniu formy až k okrajom po celom povrchu. Následne boli naliate formy umiestnené do horkovzdušnej sušiarne. Po vysušení bol vytvorený súvislý film.



Obr. 16 – Silikónová forma na prípravu voľného filmu

3.7 Skúšky fyzikálnych vlastností a mechanickej odolnosti

3.7.1 Stanovenie lesku náterového filmu (ČSN EN ISO 2813)

Lesk sa stanovoval na vopred pripravených sklenených paneloch s čiernym podkladom a naneseným náterovým filmom. Lesk je optická vlastnosť povrchu materiálu, ktorá sa prejavuje odrazom svetelných paprskov. K hodnoteniu lesku bol použitý leskometer Micro-TRY-9/gloss (Obr. 17), ktorý zaznamenával odrazené paprsky. Lesk bol meraný pri uhle pozorovania 20°, 60° a 80°. Hodnota lesku bola vyjadrená v % vzťahnutých k hodnote štandardu s indexom lomu 1,567. Pre každý uhol sa meranie uskutočnilo trikrát na troch rôznych miestach skleneného panelu. Ako výsledná hodnota bol použitý aritmetický priemer. Zmeny lesku sa zaznamenávali v čase, z postupných vysychaním náteru sa hodnoty mohli pozmeniť.



Obr. 17 – Leskometer Micro-TRY-9/gloss.

3.7.2 Stanovenie hrúbky náterového filmu (ČSN EN ISO 2808)

Hrúbka náteru má vplyv na výsledky mechanických skúšok. Hrúbka sa udáva v mikrometroch. Meranie hrúbky náterového filmu na sklenených paneloch a polypropylénovej fólii bolo uskutočnené pomocou trojbodového hrúbkomeru (Obr. 18). Pred meraním bol zo skleneného panelu odstránený náterový film malým nožíkom v mieste vpichu stredného bodu hrúbkomeru. Keďže došlo k poškodeniu náterového filmu je táto metóda deštruktívna. Bočné body boli umiestnené na náterovom filme. Následne boli odčítané namerané hodnoty z ciferníku. Hrúbka náteru bola zmeraná na troch rôznych miestach a následne bol vypočítaný aritmetický priemer.




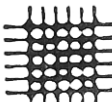
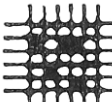


Obr. 18 – Trojbodový hrúbkometer.

3.7.3 Stanovenie stupňa príľnavosti náterového filmu mriežkovou metódou (ČSN EN ISO 2409)

Princípom je hodnotenie miery poškodenia náteru pri reze do náteru najskôr v jednom smere a potom kolmo k predchádzajúcemu smeru aby vznikla mriežka, pričom rez musel preniknúť k podkladu. Rez bol prevedený rezným nožom Cross Cut so šiestimi nožmi od seba vzdialenými 1, alebo 2 mm (Obr. 19). Následne sa vizuálne hodnotil stav mriežky podľa stupňa poškodenia od 0 do 5 (Tab. 12). Meranie bolo pre každú sklenenú dosku s náterom uskutočnené trikrát, výslednou hodnotou bol aritmetický priemer z hodnôt stupňa poškodenia.

Tab. 12- Stupne poškodenia po reze do náteru. Prevziate z (ČSN EN ISO 2409).

Stupeň poškodenia	Popis	Vzhľad
0	Rezy sú hladké, žiaden štvorec nie je poškodený	
1	Mierne poškodenie v miestach, kde sa rezy krížia, Poškodenie nesmie presahovať 5%	
2	Náter je mierne poškodený pozdĺž rezov a pri ich krížení. Poškodenie v rozsahu 5-15% celkovej plochy	
3	Náter je čiastočne poškodený v rohoch rezu, pozdĺž rezných hrán a na rôznych miestach mriežky. Poškodenie v rozsahu 15-35% celkovej plochy	
4	Na nátere sú veľké zmeny. Poškodenie v rozsahu 35-65% celkovej plochy	
5	Zmeny sú väčšie než u stupňa 4	



Obr. 19 – Nôž Cross Cut.

3.7.4 Stanovenie priľnavosti náterového filmu odtrhovou skúškou (ČSN EN ISO 4624)

Stanovenie priľnavosti odtrhovou skúškou slúži k určaniu adhézných vlastností náterových filmov. Stanovuje sa minimálne ťažné napätie potrebné k oddeleniu, alebo odtrhnutiu náteru od podkladu. Na vopred pripravené oceľové panely s nanesených náterovým filmom boli pripevnené oceľové telieska o priemere 20 mm lepidlom Loctite EA 9466 na bázy dvojzložkovej epoxidovej živice. Hodnotený náter a aj teliesko sa pred lepením zdrsnili brusným papierom. Na jeden oceľový panel boli umiestnené 4 telieska, tak aby vzdialenosť medzi nimi odpovedala veľkosti prístroja (vonkajšie koliesko). Následne sa panel s nalepeným telieskom umiestnil do odtrhometru Elcometer 106 (Obr. 20) a zmerala sa sila potrebná k odtrhnutiu telieska od panelu. Ťahové napätie pri skúške pôsobí kolmo k rovine podkladu s náterom a rovnomerne vzrastalo rýchlosťou 1MPa/s, kým sa pri odtrhnutí neozvalo hlasné buchnutie. Meranie sa pre každú vzorku uskutočnilo štyrikrát podľa počtu umiestnených teliesok a následne sa zo získaných hodnôt vypočítal aritmetický priemer. Odtrhová pevnosť sa následne vypočítala pomocou rovnice (6), kde F je odtrhová sila a A je plocha skúšobného telieska. Okrem stanovenia napätia ťahu v MPa sa pri odtrhávaní posudzovala lomová plocha. Typ lomu bol buď adhézny (priľnavý k náteru), alebo kohézny, pri ktorom došlo k roztrhnutiu náteru.

$$\text{Odtrhová pevnosť [MPa]} = \frac{F[\text{N}]}{A[\text{mm}^2]} \quad (6)$$

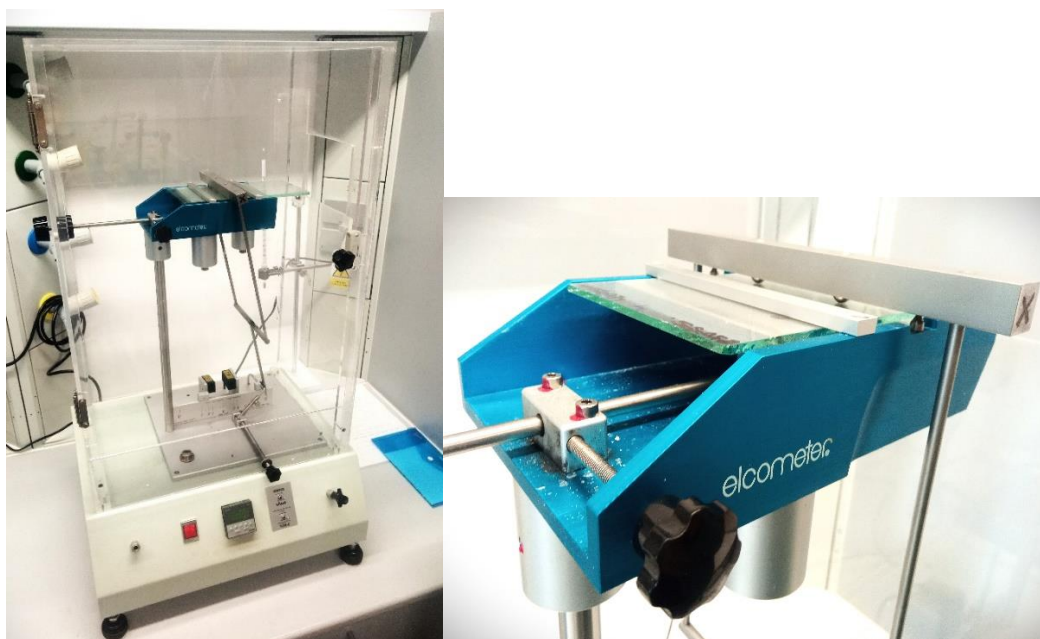


Obr. 20 – Elcometer 106 s vyhodnocovacím softwarom a vonkajším kolieskom.

3.7.5 Stanovenie tvrdosti náterového filmu kyvadlovým prístrojom (ČSN EN ISO 1522)

Tvrdosť sa stanovovala na vopred pripravených sklenených paneloch s náterovým filmom. Princípom merania tvrdosti je meranie odporu pri vtlačovaní tvrdého telesa do skúšaného náteru. K meraniu tvrdosti bol použitý kyvadlový prístroj Elcometer typu Persoz (Obr. 21) s váhou kyvadla 500g a dĺžkou 435mm. Sklenený panel s náterom bol skúšaný dvoma oceľovými guľičkami o priemere 8mm. Princípom bolo stanovenie počtu kmitov, kým nenastal útlm kyvadla z amplitúdy 12° na amplitúdu 4°. Hodnota tvrdosti bola vyjadrená v % vzťahnutých ku tvrdosti skleneného materiálu, ktorý mal 100% tvrdosť. Tvrdosť bola vypočítaná z rovnice (7). Meranie tvrdosti bolo uskutočnené na troch miestach náterového filmu u jedného skleneného panelu s náterom, zo získaných hodnôt bol vypočítaný aritmetický priemer. Zmeny tvrdosti sa zaznamenávali v čase, teplota a vlhkosť pri zasychaní mali vplyv na výsledok.

$$\text{tvrdosť [\%]} = (\text{počet kmitov } vz./\text{počet kmitov } \textit{standard}) \times 100 \quad (7)$$



Obr. 21– Kyvadlový prístroj Elcometer typu Persoz s priblížením na oceľové guľičky.

3.8 Mikrobiálne skúšky

3.8.1 Príprava pred testovaním

3.8.1.1 Sterilizácia a aseptické podmienky pri testovaní antimikrobiálnych náterov a filmov

Pri testovaní antimikrobiálnej aktivity je potrebné zabezpečiť sterilné podmienky. Sterilizáciou sa rozumie usmrtenie mikroorganizmov, ktoré by mohli zapríčiniť kontamináciu a tým by bolo hodnotenie antimikrobiálnych náterových hmôt nepresné a poskytovalo by nesprávne výsledky. Pred každou prácou v laboratóriu je potrebné umytie a dezinfekcia rúk. Pri práci je nutná sterilizácia pracovného prostredia, pomôcok a aj stanovovaných vzoriek.

K sterilizácii prostredia sa využívali dezinfekčné prípravky, ktorými sa vyidentifikovali pracovné plochy. Laboratórium je taktiež zabezpečené germicídnu žiarivkou, ktorá sterilizuje ultrafialovým žiarením. Každá práca prebiehala v prítomnosti plameňa kahana, čím sa zamedzilo kontaminácií baktériami zo vzduchu.

Kahan bol využitý aj pri sterilizácii žíhaním očkovacej slučky, pinzety a k opáleniu hrdla nádob a skúmaviek, čím došlo k spoľahlivému usmrteniu mikroorganizmov. Skúmavky sa vždy po použití uzatvorili zátkou, ktorá sa nikdy neukladala na stôl. Aby nedošlo k poškodeniu vzorku s antimikrobiálnym náterom dezinfekčným prostriedkom boli vzorky sterilizované UV lampou s vlnovou dĺžkou 260–280 nm po dobu 20 minút. Krycie fólie neboli potiahnuté antimikrobiálnym filmom, preto bola možná dezinfekcia etanolom. Plastové pomôcky ako špičky do automatickým pipiet boli sterilizované v autokláve, ktorého princípom bola sterilizácia horúcou parou pri pretlaku 103 kPa a teplote 105°C po dobu 20 minút. Laboratórne sklo a kovové pomôcky boli sterilizované horkovzdušným sterilizátorom, ktorého princípom bola sterilizácia horúcim vzduchom pri teplote 160–180 °C po dobu 60 minút. K práci sa používali jednorazové sterilné plastové Petriho misky.

3.8.1.2 Príprava kultivačných médií

Príprava zahrňovala naváženie práškového agaru, alebo bujónu a jeho rozpustenie v destilovanej vode podľa pomeru udaného na fľaši. Následne bola pôda sterilizovaná v autokláve pri teplote 121°C a tlaku 103 kPa. Po ochladení na 45°C bol agar nalievajú do Petriho misiek a po zatuhnutí boli misky uschované pri teplote 2-5 °C. Tekuté kultivačné média sa nenalievali do Petriho misiek ale v Erlenmayerovej banke boli uschované pri teplote 2-5 °C. Zloženie kultivačných médií je uvedené v Tab. 13, Tab. 14, Tab. 15, Tab. 16.

Tab. 13- Zloženie MPB

1/500 MPB (mäsopeptonový bujón)	
Hovädzí extrakt	3,0 g
Pepton	10,0 g
Chlorid sodný NaCl	5,0 g
Destilovaná voda	1000 ml
Zriedenie	500x
Výrobca	HiMedia, India

Tab. 14- Zloženie MPA

MPA (mäsopeptonový agar)	
Hovädzí extrakt	5,0 g
Pepton	10,0 g
Chlorid sodný NaCl	5,0 g
Destilovaná voda	1000 ml
Agar	15,0 g
Výrobca	HiMedia, India

Tab. 15- Zloženie GTK

GTK (tryptónový agar s kvasničným extraktom)	
Kvasničný extrakt	2,5 g
Tryptón	5,0 g
Glukóza	1,0 g
Destilovaná voda	1000 ml
Agar	15,0 g
Výrobca	HiMedia, India

Tab. 16- Zloženie SCDLP

SCDLP (sójový kaseín- lecitínový bujón)	
Kaseínový pepton	17,0 g
Sójový pepton	3,0 g
Chlorid sodný NaCl	5,0 g
Na ₂ HPO ₄	2,5 g
Glukóza	2,5 g
Lecitín	1,0 g
Tween-80	7,0 g
Destilovaná voda	1000 ml
Výrobca	HiMedia, India

3.8.1.3 Príprava fyziologického fosfátového roztoku

Príprava zahrňovala naváženie chloridu sodného a jeho rozpustenie v destilovanej vode. Roztok bol ďalej sterilizovaný v autokláve pri teplote 121°C a tlaku 215 kPa. Po ochladení bol ďalej uschovaný v Erlenmayerovej banke pri teplote 2-5°C. Zriedením fosfátového tlmivého roztoku s fyziologickým roztokom v pomere 1/800 bol pripravený fyziologický fosfátový roztok. Zloženie fyziologického roztoku a fosfátového tlmivého roztoku je uvedené v Tab. 17, Tab. 18.

Tab. 17- Zloženie fyziologického roztoku

Fyziologický roztok	
Chlorid sodný NaCl	8.5 g
Destilovaná voda	1000 ml

Tab. 18- Zloženie fosfátového tlmivého roztoku

Fosfátový tlmivý roztok	
Dihydrogén fosforečnan draselný KH ₂ PO ₄	2,5 g
Destilovaná voda	500 ml
pH	6,8–7,2

3.8.1.4 Príprava čistých mikrobiálnych kultúr

Na testovanie antimikrobiálnej účinnosti boli použité 24 hodinové zbierkové kultúry (Tab. 19). Z týchto kultúr bola vytvorená bakteriálna suspenzia, jej denzita sa určila s využitím McFarlandovej stupnice (Tab. 20). McFarlandovou stupnicou sa určuje približný počet CFU/ml, čo znamená počet baktérií v 1 ml bakteriálnej suspenzie schopnej tvoriť kolónie.

Tab. 19- Použité mikrobiálne kultúry

Názov kultúry	Zbierkové číslo
<i>Escherichia coli</i>	CCM 4517
<i>Staphylococcus aureus</i>	CCM 2022

Tab. 20- McFarlandová zákalová stupnica na stanovenie počtu baktérií

Stupeň	Koncentrácia 10 ⁸ CFU/ml
0,5	1,5
1	3
2	6
3	9

3.8.2 Stanovenie antibakteriálnej účinnosti akrylátových filmov obtiskovou metódou (ISO 22196: 2011)

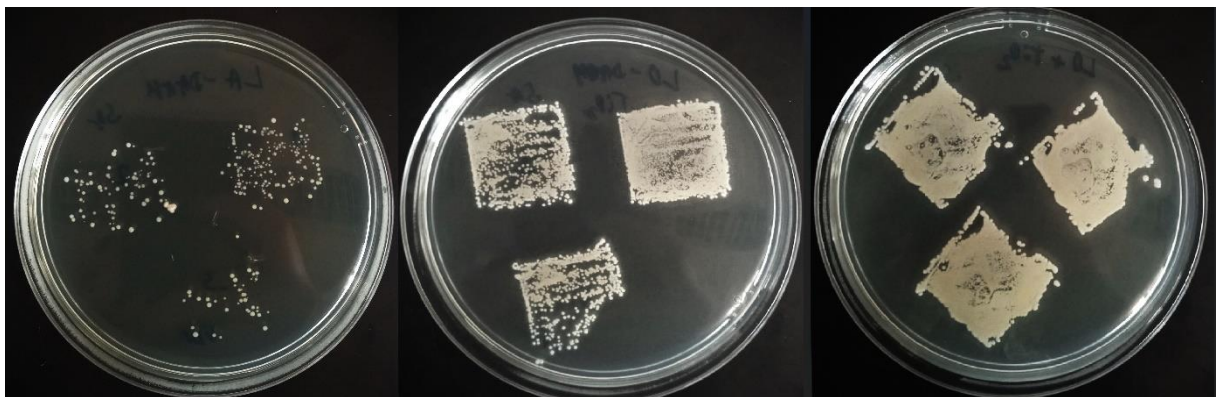
Z 24 hodinovej kultúry baktérie bolo sterilnou kľučkou odobrané malé množstvo kultúry, ktoré bolo rozptýlené v 1/500 MPB (0,2 ml MPB v 100ml sterilnej vody), táto suspenzia bola ďalej vortexovaná, približná denzita bola určená s využitím McFarlandovej zákalovej stupnice, suspenzia bola ďalej nariadená na približnú denzitu 10⁶ CFU/ml. Kontrola denzity bola prevedená rozotrením suspenzie na Petriho misku s MPA pomocou rozterovej hokejky po inkubácii (24hod; 37°C) boli odčítané kolónie a následne bolo vypočítané presné množstvo baktérií.

Z vopred pripravených voľných filmov akrylátových latexov boli pripravené štvorce o rozmeroch 2,5 x 2,5 cm, tie boli následne sterilizované pod UV žiarením po dobu 20 minút. Z každej vzorky tri kusy. Pripravené vzorky filmov boli sterilnou pinzetou prenesené do Petriho misky. Následne na filmy bolo napipetovaných 0,1 ml bakteriálnej suspenzie, každá vzorka bola prekrytá sterilnou krycou fóliou o rozmeroch 2 x 2 cm tak aby sa suspenzia nachádzala medzi vzorkou a fóliou a aby inokulum nepretekalo z okrajov. Ku vzorkám sa pridala ešte

navlhčená buničina, aby sa zabránilo vysychaniu bakteriálnej suspenzie. Takto pripravené vzorky boli inkubované (24hod; 37°C) a po inkubácii bola každá vzorka obtisknutá trikrát na Petriho misku s MPA agarom. Petriho misky s agarom na ktorých boli obtisknuté vzorky boli ďalej inkubované (24hod; 37°C), po inkubácii bolo uskutočnené odčítanie bakteriálnej kontaminácie pomocou Tab. 21. Zo získaných hodnôt bol vypočítaný aritmetický priemer. Na Obr. 22 je vizualizácia bakteriálnej kontaminácie na Petriho miske.

Tab. 21- Hodnotenie bakteriálnej kontaminácie

Stupeň kontaminácie	Hodnotenie kontaminácie
0	Bez nárastu
1	Odčítateľné množstvo (jednotlivé kolónie)
2	Odčítateľné množstvo (spojené kolónie)
3	2. obtisk rozoznateľné kolónie, 3. obtisk možno odčítať
4	3. obtisk rozoznateľné kolónie
5	Obrastený, súvislý film



Obr. 22 – Vizualizácia bakteriálnej kontaminácie.

3.8.3 Stanovenie antimikrobiálnej účinnosti akrylátových náterov (ISO 22196:2011)

Z 24 hodinovej kultúry baktérie bolo sterilnou kľučkou odobrané malé množstvo kultúry, ktoré bolo rozptýlené v 1/500 MPB (0,2 ml MPB v 100ml sterilnej vody), táto suspenzia bola ďalej vortexovaná, približná denzita bola určená s využitím McFarlandovej zákalovej stupnice, suspenzia bola ďalej nariadená na približnú denzitu 10^5 CFU/ml. Koncentrácia daného inokula bola v rozmedzí $2,5 \times 10^5 - 10 \times 10^5$ CFU/ml.

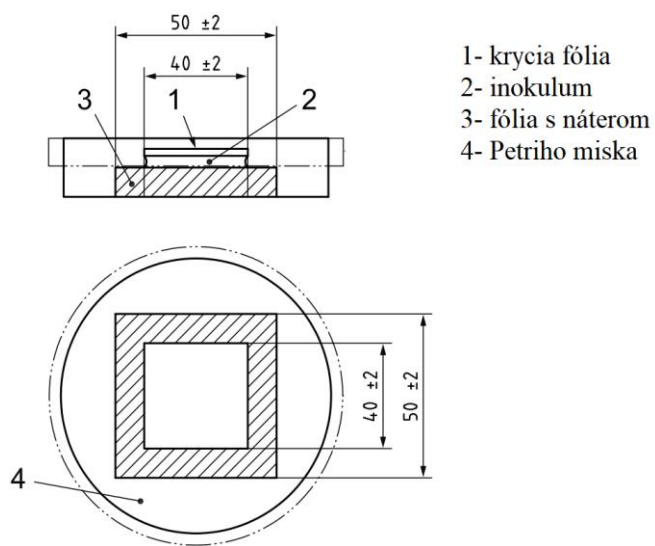
Z pripravených akrylátových náterových hmôt boli vopred pripravené nátery, ktoré boli nanesené na polyetylénovej fólii. Pre každú vzorku boli pripravené 2 štvorce o rozmeroch 5 x 5 cm a skúšobné kusy bez naneseného náteru, tie boli následne vysterilizované pod UV svetlom. Testované nátery boli prenesené do Petriho misky a na každý náter bolo napipetovaných 0,4 ml pripravenej bakteriálnej suspenzie, následne každá vzorka bola prekrytá sterilnou krycou fóliou o rozmeroch 4 x 4 cm tak aby sa suspenzia nachádzala medzi vzorkou a fóliou a inokulum nepretekalo z okrajov. Ku vzorkám sa pridala ešte navlhčená buničina, aby sa zabránilo vysychaniu bakteriálnej suspenzie. Takto pripravené vzorky boli inkubované (24 hod; 37°C).

Po inkubácii bola opatrne odstránená krycia fólia a každý kus aj s krycou fóliou bol premiestnený na inú Petriho misku, následne bolo pridaných 10ml SCDLP bujónu a suspenzia bola 4x premytá pipetou tak došlo k rovnomernému premiešaniu. Táto suspenzia bola ďalej použitá na meranie počtu životaschopných baktérií.

1ml suspenzie bol nariadený v 9 ml fyziologického fosfátového roztoku (1/800 fosfátový tlmivý roztok, fyziologický roztok), toto riedenie sa opakovalo kým sa nepripravil 10 násobne zriedený roztok. Z každého riedenia a odpipetoval 1ml suspenzie, ktorý bol zálivovou metódou preliaty GTK agarom a jemne v miske premiešaný krúživým pohybom misky. Takto pripravené misky boli ďalej inkubované (48hod; 37°C). Po inkubácii boli odčítané kolónie pre každé riedenie a následne vypočítaná antimikrobiálna účinnosť náterov a využitím rovníc (8) a (9). Kde N je počet životaschopných baktérií na cm^2 , C je priemerný počet kolónií, D je hodnota riedenia, V je objem SCDLP pridaného ku vzorke, A je povrchová plocha krycej fólie, R je antimikrobiálna aktivita, U_t je priemer logaritmickej hodnoty životaschopných baktérií na fóliách bez náteru a A_t je priemer logaritmickej hodnoty životaschopných baktérií na antibakteriálnych náteroch.

$$N = (100 \times C \times D \times V) / A \quad (8)$$

$$R = U_t - A_t \quad (9)$$



Obr. 23 – Naočkovanie skúšobnej vzorky a umiestnenie krycej fólie.

Prevziate z (ISO 22196: 2011).

4 VÝSLEDKY

Bolo testovaných 12 typov náterových hmôt na bázy akrylátových latexov. Ako základ boli použité latexy bez pridaného sieťovania a so sieťovaním DAAM a NMA. Ku každému z týchto typov boli pridané nanočastice oxidu lanthanitého a pigment oxid titaničitý. Hodnotili sa latexy bez prídavku a s prídavkom antimikrobiálnych aditív.

4.1 Základné vlastnosti latexov a náterových hmôt

Po syntéze latexov boli stanovené základné vlastnosti ako je obsah koagulátu, pH, sušina, viskozita a minimálna filmotvorná teplota (Tab.22).

Tab. 22- Základné vlastnosti náterových hmôt

Použitý latex	Hodnotené parametre				
	Obsah koagulátu [%]	pH	Viskozita [mPa·s ⁻¹]	Obsah sušiny [%]	MFFT [°C]
L0	0	4,81	305	33,29	2,75
LA		5,02	348		3,7
L0-DAAM	1,94	3,22	121	27,37	4,75
LA-DAAM		3,34	140		5,45
L0-NMA	3,09	2,61	82	21,75	2,85
LA-NMA		2,95	106		3,15

L0 je latex bez prídavku nanočastíc La₂O₃, LA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La₂O₃, L0-DAAM je latex so sieťovaním diacetonakrylamidom, LA-DAAM je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La₂O₃ a sieťovaním diacetonakrylamidom. L0-NMA je latex so sieťovaním N-methylolakrylamidom, LA-NMA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La₂O₃ a sieťovaním N-methylolakrylamidom

4.1.2 Výsledky obsahu nanočastíc La₂O₃ zistené z obsahu popola

Pre stanovenie reálneho obsahu nanočastíc La₂O₃ bola využitá metóda stanovenia obsahu popola (viz kapitola 3.5.7). Obsah nanočastíc sa vypočítal odčítaním hodnôt obsahu popola latexu bez nanočastíc od obsahu popola latexu s nanočasticami La₂O₃. Zistené hodnoty sú uvedené v Tab. 23.

Tab. 23- Obsah nanočastic stanovený z obsahu popola

Použitý latex	Teoretický obsah nanočastic [%]	Obsah popola [%]	Obsah nanočastic [%]
L0	0	0,352	0
LA	1,5	1,931	1,579
L0-DAAM	0	0,098	0
LA-DAAM	1,5	1,601	1,503
L0-NMA	0	0,478	0
LA-NMA	1,5	1,761	1,283

L0 je latex bez prídavku nanočastic La_2O_3 , LA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 , L0-DAAM je latex so sieťovaním diacetonakrylamidom, LA-DAAM je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním diacetonakrylamidom. L0-NMA je latex so sieťovaním N-methylolakrylamidom, LA-NMA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním N-methylolakrylamidom

4.1.3 Výsledky veľkosti častíc a Zeta potenciálu

Veľkosť častíc a Zeta potenciál sa stanovoval u náterových hmôt obsahujúcich nanočastice La_2O_3 , čo slúžilo k zisteniu či boli nanočastice dostatočne dispergované a tým či sa skutočne v náterovej hmote vyskytujú vo forme nanočastíc. Zistené hodnoty sú uvedené v Tab. 24.

Tab. 24- Veľkosť častíc a Zeta potenciál

Použitý latex	Veľkosť častíc [nm]	Zeta potenciál [mV]
LA	84,43±0,27	-45,5±1,0
LA-DAAM	142,72±2,25	-28,7±1,2
LA-NMA	119,20±2,86	-27,3±0,8

LA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 , LA-DAAM je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním diacetonakrylamidom, LA-NMA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním N-methylolakrylamidom

4.1.4 Výsledky olejového čísla a kritickej objemovej koncentrácie pre pigment TiO₂

Na stanovenie olejového čísla bol využitý postup uvedený v kapitole 3.6.1. Zo získaných hodnôt olejového čísla sa následne vypočítala kritická objemová koncentrácia KOKP podľa rovnice uvedenej v kapitole 3.6.2. Zistené hodnoty sú uvedené v Tab. 25.

Tab. 35- Olejové číslo a KOKP

Pigment TiO ₂					
m _{PIG} [g]	V _{LO} [cm ³]	Olejové číslo [g/100g _{PIG}]	ρ _{PIG} [g/cm ³]	ρ _{LO} [g/cm ³]	KOKP [%]
1,2976	0,18	12,91	3,8298	0,93	65,31

4.2 Výsledky skúšok fyzikálnych vlastností a mechanickej odolnosti

4.2.1 Výsledky lesku náterového filmu

Na stanovenie lesku náteru bol využitý leskomer (viz kapitola 3.7.1). Lesk náterového filmu bol hodnotený v čase. Merania boli uskutočnené po 1, 3, 7, 14, 21 a 35 dni od naniesenia a vysušenia náteru. Dôvodom bolo zistenie zmien v lesku náterového filmu spôsobených prípadným rozložením náterovej hmoty. Zistené hodnoty pre nepigmentované nátery sú uvedené v Tab. 26. Zistené hodnoty pre pigmentované nátery sú uvedené v Tab. 27. Zmeny lesku v čase pre nepigmentové nátery znázornené na Obr. 24, pre pigmentové nátery na Obr.25.

Tab. 26- Lesk nepigmentovaných náterov

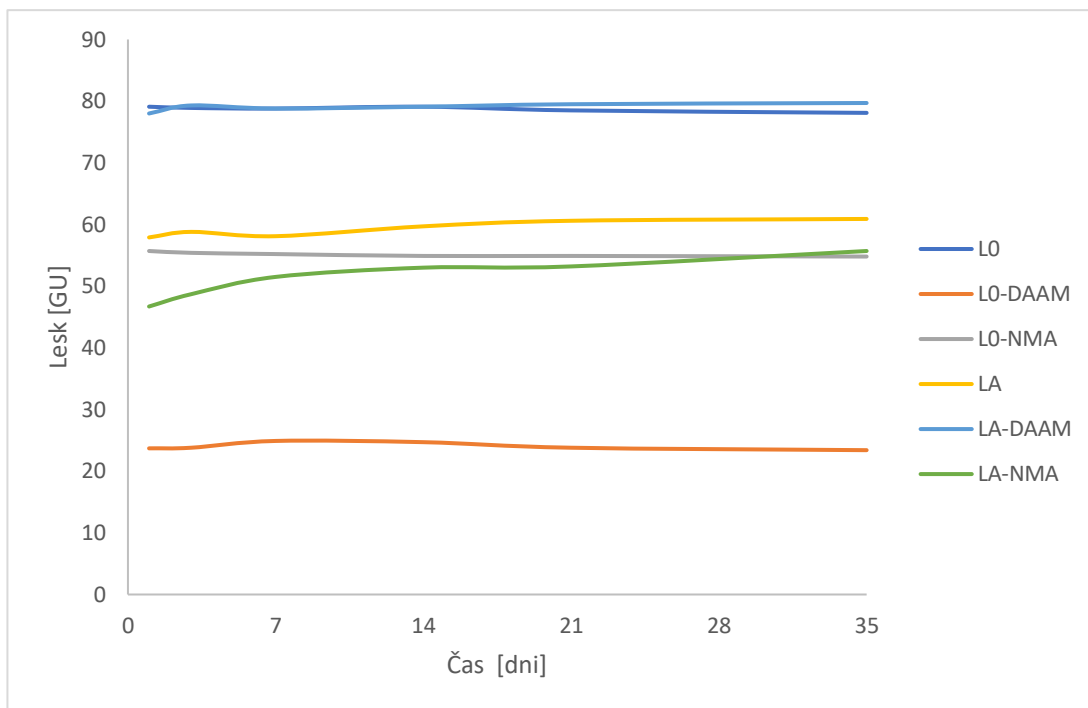
deň	stupne	Lesk [GU]					
		L0	L0-DAAM	L0-NMA	LA	LA-DAAM	LA-NMA
1	20°	79,1	23,7	55,7	57,9	78,0	46,7
	60°	84,1	67,9	79,8	82,9	83,8	80,3
	85°	97,2	78,6	90,2	95,3	97,2	94,1
3	20°	78,9	23,8	55,4	58,8	79,3	48,7
	60°	84,4	64,3	81,4	82,8	84,6	79,8
	85°	97,5	76	92,5	95,5	97,8	92,1
7	20°	78,8	24,9	55,2	58,1	78,8	51,5
	60°	84,1	67,5	82,3	82,1	84,0	81,3
	85°	96	79,6	94,4	95,0	96,6	94,0
14	20°	79,1	24,7	54,9	59,7	79,1	53,0
	60°	84,8	65,9	83,6	83	84,2	81,9
	85°	96,2	77,1	95,2	93,1	95,2	94,2
21	20°	78,5	23,8	54,9	60,6	79,5	53,2
	60°	84,7	65,2	84,1	83,2	84,9	82,3
	85°	96,0	76,2	95,4	93,3	95,5	94,4
35	20°	78,1	23,4	54,8	60,9	79,7	55,7
	60°	83,7	65,3	84,4	82,9	85	82,5
	85°	95,8	76	95,8	93	95,9	94,5

L0 je latex bez prídavku nanočastíc La_2O_3 , LA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 , L0-DAAM je latex so sieťovaním diacetonakrylamidom, LA-DAAM je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním diacetonakrylamidom. L0-NMA je latex so sieťovaním N-methylolakrylamidom, LA-NMA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním N-methylolakrylamidom

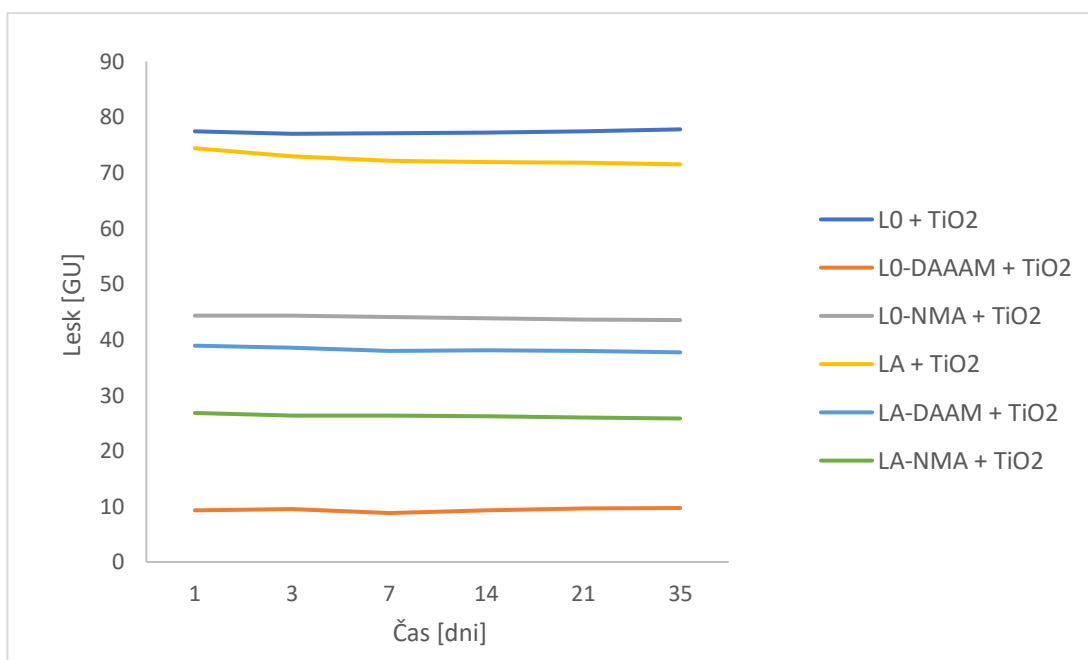
Tab. 27- Lesk pigmentovaných náterov

deň	stupne	Lesk [GU]					
		L0 + TiO ₂	L0-DAAM + TiO ₂	L0-NMA + TiO ₂	LA + TiO ₂	LA-DAAM + TiO ₂	LA-NMA + TiO ₂
1	20°	77,5	9,3	44,3	74,4	38,9	26,8
	60°	86,4	46,4	73,5	85,8	70,9	64,5
	85°	96,7	89,8	88,6	98,1	89,4	85,5
3	20°	77,0	9,5	44,3	72,9	38,5	26,3
	60°	86,2	46,4	73,0	85,1	70,3	63,3
	85°	96,7	89,5	88,4	97,3	95,6	85,6
7	20°	77,1	8,8	44	72,2	38	26,3
	60°	85,8	44,6	72,8	84,2	69,9	64,3
	85°	97,1	88,5	88,2	96,7	95,5	85,7
14	20°	77,2	9,3	43,8	71,9	38,1	26,2
	60°	85,8	45,6	72,6	84	69,8	64,4
	85°	97,3	88,6	88,1	96,4	95,1	85,7
21	20°	77,5	9,6	43,6	71,8	37,0	26,0
	60°	85,9	45,5	72,4	84,0	69,8	64,4
	85°	97,5	88,5	87,9	96,2	94,8	85,2
35	20°	77,8	9,7	43,5	71,5	37,7	25,8
	60°	86,5	45,3	72	83,9	69,6	64,3
	85°	97,5	88,3	88,7	95,9	94,4	84,9

L0 je latex bez prídavku nanočastic La₂O₃, LA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La₂O₃, L0-DAAM je latex so sieťovaním diacetonakrylamidom, LA-DAAM je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La₂O₃ a sieťovaním diacetonakrylamidom. L0-NMA je latex so sieťovaním N-methylolakrylamidom, LA-NMA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La₂O₃ a sieťovaním N-methylolakrylamidom



Obr. 24 – Vývoj lesku náterového filmu v čase.



Obr. 25 – Vývoj lesku náterového filmu s TiO₂ v čase

4.2.2 Výsledky hrúbky náterového filmu

Na stanovenie hrúbky náteru bol využitý trojbodový hrúbkometer (viz kapitola 3.7.2). Hrúbka náterového filmu bola meraná na sklenených a oceľových paneloch a na polyetylénových fóliách. Zistené hodnoty pre nepigmentované nátery sú uvedené v Tab. 28. Zistené hodnoty pre pigmentované nátery sú uvedené v Tab. 29.

Tab. 28- Hrúbka nepigmentovaných náterov

Použitý latex	Hrúbka náterového filmu [μm]		
	Sklo	Oceľ	Polyetylénová fólia
L0	39 \pm 5	43 \pm 5	41 \pm 5
L0-DAAM	32 \pm 5	46 \pm 5	36 \pm 5
L0-NMA	34 \pm 5	40 \pm 5	39 \pm 5
LA	43 \pm 5	37 \pm 5	43 \pm 5
LA-DAAM	38 \pm 5	35 \pm 5	32 \pm 5
LA-NMA	35 \pm 5	42 \pm 5	37 \pm 5

L0 je latex bez prídavku nanočastic La_2O_3 , LA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 , L0-DAAM je latex so sieťovaním diacetonakrylamidom, LA-DAAM je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním diacetonakrylamidom. L0-NMA je latex so sieťovaním N-methylolakrylamidom, LA-NMA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním N-methylolakrylamidom

Tab. 29- Hrúbka pigmentovaných náterov

Použitý latex	Hrúbka náterového filmu [μm]		
	Sklo	Oceľ	Polyetylénová fólia
L0 + TiO_2	44 \pm 5	46 \pm 5	47 \pm 5
L0-DAAM + TiO_2	43 \pm 5	41 \pm 5	39 \pm 5
L0-NMA + TiO_2	39 \pm 5	38 \pm 5	34 \pm 5
LA + TiO_2	46 \pm 5	44 \pm 5	40 \pm 5
LA-DAAM + TiO_2	31 \pm 5	35 \pm 5	39 \pm 5
LA-NMA + TiO_2	43 \pm 5	40 \pm 5	45 \pm 5

L0 je latex bez prídavku nanočastic La_2O_3 , LA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 , L0-DAAM je latex so sieťovaním diacetonakrylamidom, LA-DAAM je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním diacetonakrylamidom. L0-NMA je latex so sieťovaním N-methylolakrylamidom, LA-NMA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním N-methylolakrylamidom

4.2.3 Výsledky stupňa priľnavosti náterového filmu mriežkovou metódou

Na stanovenie stupňa poškodenia boli vykonané testy na sklenených a oceľových paneloch (viz kapitola 3.7.3). Nátery vystavené rezu mriežkou vykazovali rozdielny stupeň poškodenia, ktorý bol stanovený podľa Tab. 12. Zistené hodnoty pre nátery nepigmentované nátery sú uvedené v Tab. 30. Zistené hodnoty pre pigmentované nátery sú uvedené v Tab. 31.

Tab. 30- Stupeň poškodenia u nepigmentovaných náterov

Použitý latex	Stupeň poškodenia	
	Sklenený podklad	Oceľový podklad
L0	1	1
L0-DAAM	1	1
L0-NMA	2	2
LA	0	0
LA-DAAM	1	1
LA-NMA	2	2

L0 je latex bez prídavku nanočastic La_2O_3 , LA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 , L0-DAAM je latex so sieťovaním diacetonakrylamidom, LA-DAAM je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním diacetonakrylamidom. L0-NMA je latex so sieťovaním N-methylolakrylamidom, LA-NMA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním N-methylolakrylamidom

Tab. 31- Stupeň poškodenia u pigmentovaných náterov

Použitý latex	Stupeň poškodenia	
	Sklenený podklad	Oceľový podklad
L0 + TiO_2	4	3
L0-DAAM + TiO_2	3	2
L0-NMA + TiO_2	4	4
LA + TiO_2	3	3
LA-DAAM + TiO_2	2	3
LA-NMA + TiO_2	3	3

L0 je latex bez prídavku nanočastic La_2O_3 , LA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 , L0-DAAM je latex so sieťovaním diacetonakrylamidom, LA-DAAM je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním diacetonakrylamidom. L0-NMA je latex so sieťovaním N-methylolakrylamidom, LA-NMA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním N-methylolakrylamidom

4.2.4 Výsledky príľnavosti náterového filmu odtrhovou skúškou

Na stanovenie príľnavosti náterového filmu bol využitý prístroj Elcometer 106 (viz kapitola 3.7.4). Čím vyššia bola hodnota napätia ťahu, tým mal náter vyššiu príľnavosť. Zistené hodnoty pre nepigmentované nátery sú uvedené v Tab. 32. Zistené hodnoty pre pigmentované nátery sú uvedené v Tab. 33.

Tab. 32- Odtrhová pevnosť nepigmentovaných náterov

Použitý latex	Odtrhová sila [N]	Nárast [kPa/s]	Napätie ťahu [MPa]	Typ lomu
L0	262	318,3	0,83	kohézny
L0-DAAM	344	227,6	1,10	kohézny
L0-NMA	508	489,5	1,61	kohézny
LA	263	281,6	0,83	kohézny
LA-DAAM	362	460,4	1,15	kohézny
LA-NMA	851	631,9	2,71	kohézny

L0 je latex bez prídavku nanočastic La_2O_3 , LA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 , L0-DAAM je latex so sieťovaním diacetonakrylamidom, LA-DAAM je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním diacetonakrylamidom. L0-NMA je latex so sieťovaním N-methylolakrylamidom, LA-NMA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním N-methylolakrylamidom

Tab. 33- Odtrhová pevnosť pigmentovaných náterov

Použitý latex	Odtrhová sila [N]	Nárast [kPa/s]	Napätie ťahu [MPa]	Typ lomu
L0 + TiO_2	194	324,7	0,74	kohézny
L0-DAAM + TiO_2	263	232,8	0,84	kohézny
L0-NMA + TiO_2	466	467,1	1,48	kohézny
LA + TiO_2	232	377,5	0,61	kohézny
LA-DAAM + TiO_2	304	433,4	0,96	kohézny
LA-NMA + TiO_2	788	608,9	2,51	kohézny

L0 je latex bez prídavku nanočastic La_2O_3 , LA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 , L0-DAAM je latex so sieťovaním diacetonakrylamidom, LA-DAAM je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním diacetonakrylamidom. L0-NMA je latex so sieťovaním N-methylolakrylamidom, LA-NMA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním N-methylolakrylamidom

4.2.5 Výsledky tvrdosti náterového filmu

Na stanovenie tvrdosti náterového filmu bol využitý kyvadlový prístroj Elcometer (viz kapitola 3.7.5). Tvrdosť náterového filmu bola hodnotená v čase. Merania boli uskutočnené po 1, 3, 7, 14, 21 a 35 dňoch od naniesenia a vysušenia náteru. Zistené hodnoty pre nepigmentované nátery sú uvedené v Tab. 34. Zistené hodnoty pre pigmentované nátery sú uvedené v Tab. 35. Zo získaných hodnôt sú zmeny v tvrdosti v čase pre nepigmentované nátery znázornené na Obr.26, pre pigmentované nátery na Obr. 27.

Tab. 34- Tvrdosť nepigmentovaných náterov

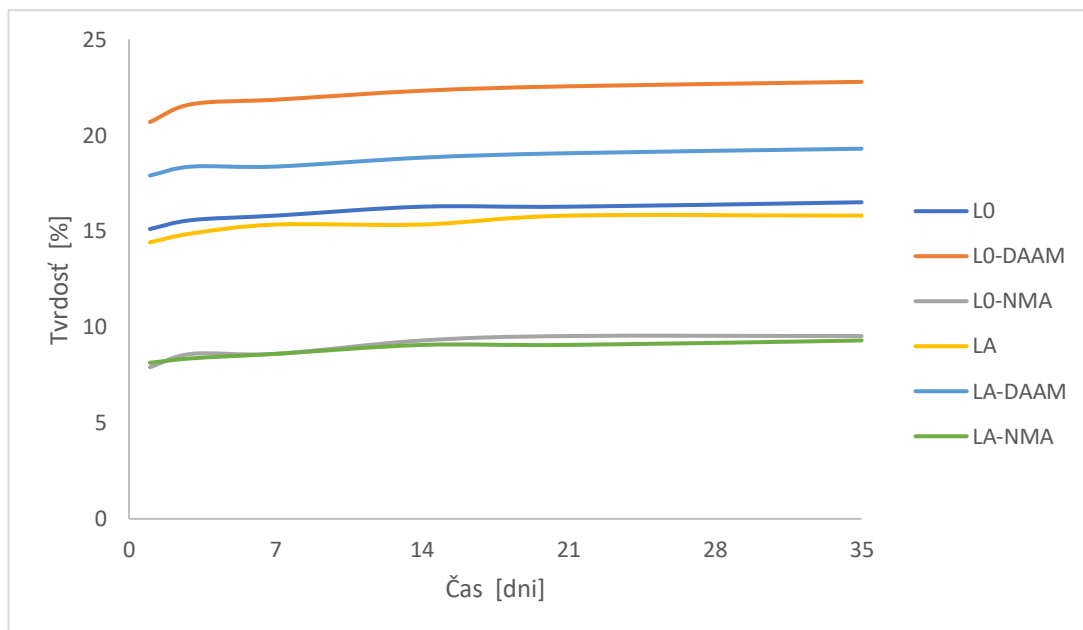
Použitý latex	Tvrdosť náterového filmu [%]					
	1.deň	3.deň	7.deň	14.deň	21.deň	35.deň
L0	15,12	15,58	15,81	16,38	16,28	16,51
L0-DAAM	20,70	21,63	21,86	22,33	22,56	22,79
L0-NMA	7,91	8,61	8,61	9,30	9,54	9,54
LA	14,42	14,88	15,35	15,35	15,81	15,81
LA-DAAM	17,91	18,37	18,37	18,84	19,07	19,30
LA-NMA	8,14	8,37	8,61	9,07	9,07	9,30

L0 je latex bez prídavku nanočastíc La_2O_3 , LA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 , L0-DAAM je latex so sieťovaním diacetonakrylamidom, LA-DAAM je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním diacetonakrylamidom. L0-NMA je latex so sieťovaním N-methylolakrylamidom, LA-NMA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním N-methylolakrylamidom

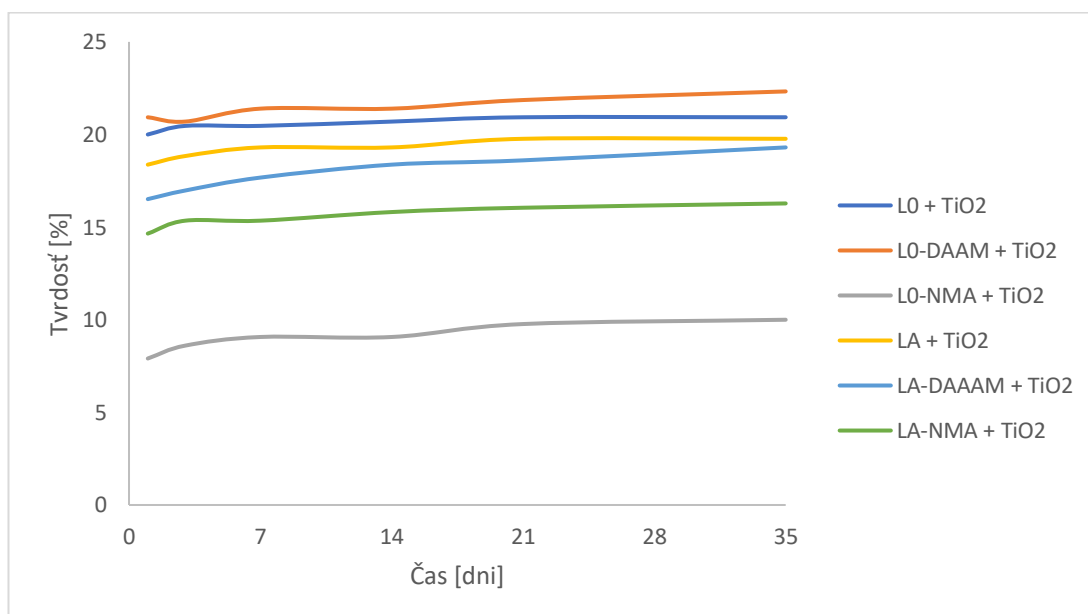
Tab. 35- Tvrdosť pigmentovaných náterov

Použitý latex	Tvrdosť náterového filmu [%]					
	1.deň	3.deň	7.deň	14.deň	21.deň	35.deň
L0 + TiO_2	20,00	20,47	20,47	20,7	20,93	20,93
L0-DAAM + TiO_2	20,93	20,70	21,4	21,4	21,86	22,33
L0-NMA + TiO_2	8,53	8,61	9,07	9,07	9,77	10,00
LA + TiO_2	18,37	18,84	19,3	19,3	19,77	19,77
LA-DAAM + TiO_2	16,51	16,98	17,67	18,37	18,6	19,30
LA-NMA + TiO_2	14,65	15,35	15,35	15,81	16,05	16,28

L0 je latex bez prídavku nanočastíc La_2O_3 , LA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 , L0-DAAM je latex so sieťovaním diacetonakrylamidom, LA-DAAM je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním diacetonakrylamidom. L0-NMA je latex so sieťovaním N-methylolakrylamidom, LA-NMA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním N-methylolakrylamidom



Obr. 26 – Vývoj tvrdosti náterového filmu v čase



Obr. 27 – Vývoj tvrdosti náterového filmu s TiO₂

4.3 Výsledky mikrobiálnych skúšok

4.3.1 Výsledky antimikrobiálnej účinnosti obtiskovou metódou

Obtisková metóda bola využitá na zistenie hodnôt antimikrobiálnej účinnosti podľa stupňa bakteriálnej kontaminácie. Čím nižšia bola hodnota bakteriálnej kontaminácie, tým bol film účinnejší. Postup obtiskovej metódy bol opísaný v kapitole 3.8.2. Zistené hodnoty pre nepigmentované nátery sú uvedené v Tab. 36. Zistené hodnoty pre pigmentované nátery sú uvedené v Tab. 37.

Tab. 36- Stupeň bakteriálnej kontaminácie pre nepigmentované nátery

Použitý latex	<i>Escherichia coli</i> CCM 4517				<i>Staphylococcus aureus</i> CCM 2022			
	Vz.1	Vz.2	Vz.3	Priemer	Vz.1	Vz.2	Vz.3	Priemer
L0	5	5	5	5	5	5	5	5
L0-DAAM	4	4	5	4,33	5	4	4	4,33
L0-NMA	0	1	0	0,33	0	0	0	0
LA	5	5	5	5	5	4	5	4,67
LA-DAAM	4	4	3	3,67	4	3	3	3,33
LA-NMA	0	0	0	0	0	0	0	0

L0 je latex bez prídavku nanočastic La_2O_3 , LA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 , L0-DAAM je latex so sieťovaním diacetonakrylamidom, LA-DAAM je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním diacetonakrylamidom. L0-NMA je latex so sieťovaním N-methylolakrylamidom, LA-NMA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním N-methylolakrylamidom

Tab. 37- Stupeň bakteriálnej kontaminácie pre pigmentované nátery

Použitý latex	<i>Escherichia coli</i> CCM 4517				<i>Staphylococcus aureus</i> CCM 2022			
	Vz.1	Vz.2	Vz.3	Priemer	Vz.1	Vz.2	Vz.3	Priemer
L0 + TiO_2	5	5	5	5	4	5	5	4,67
L0-DAAM + TiO_2	3	4	4	3,67	4	3	3	3,33
L0-NMA + TiO_2	0	0	0	0	0	0	0	0
LA + TiO_2	5	5	5	5	4	5	5	4,67
LA-DAAM + TiO_2	3	4	4	3,67	4	3	3	3,33
LA-NMA + TiO_2	0	0	0	0	0	0	0	0

L0 je latex bez prídavku nanočastic La_2O_3 , LA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 , L0-DAAM je latex so sieťovaním diacetonakrylamidom, LA-DAAM je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním diacetonakrylamidom. L0-NMA je latex so sieťovaním N-methylolakrylamidom, LA-NMA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La_2O_3 a sieťovaním N-methylolakrylamidom

4.3.2 Výsledky presnej hodnoty antimikrobiálnej účinnosti

Na zistenie presnej hodnoty antimikrobiálnej účinnosti sa postupovalo podľa normy ISO 22196:2011 (viz kapitola 3.8.3). Z pripravenej riediacej rady bolo vybrané riedenie, v ktorom sa vyskytovalo 30-300 bakteriálnych kolónií. Následne bolo spočítané presné množstvo kolónií na všetkých vzorkách vhodného riedenia. Ak na žiadnej z Petriho misiek riediacej rady nenarástla žiadna kolónia vo výpočte sa za počet kolónií dosadilo „1“, vo výsledku sa ďalej udalo že antimikrobiálna účinnosť je vyššia ako zistená vypočítaná hodnota. Za antimikrobiálne účinný náter sa považoval náter, ktorého hodnota antimikrobiálnej účinnosti bola viac ako 2. Zistené hodnoty pre nátery testované na antimikrobiálnu účinnosť voči *E. coli* sú uvedené v Tab. 38. Zistené hodnoty pre nátery testované na antimikrobiálnu účinnosť voči *S. aureus* sú uvedené v Tab. 39.

Tab. 38- Antimikrobiálna účinnosť voči *E. coli*

<i>Escherichia coli</i> CCM 4517					
Použitý latex	C	D	N [CFU/cm ²]	(U _t) A _t	R
-	86	7	2,15.10 ¹⁰	10,33	-
L0	82	7	2,05.10 ¹⁰	10,31	0,02
L0-DAAM	96	6	2,40.10 ⁹	9,38	0,95
L0-NMA	3	2	7,50.10 ³	3,88	6,46
LA	78	7	1,95.10 ¹⁰	10,29	0,04
LA-DAAM	104	6	2,60.10 ⁹	9,41	0,92
LA-NMA	<1	1	2,50.10 ²	2,40	>7,93
L0 + TiO ₂	49	6	1,22.10 ⁹	9,09	1,24
L0-DAAM + TiO ₂	62	5	1,55.10 ⁸	8,19	2,14
L0-NMA + TiO ₂	<1	1	2,50.10 ²	2,40	>7,93
LA + TiO ₂	43	6	1,08.10 ⁹	9,03	1,30
LA-DAAM + TiO ₂	55	5	8,50.10 ⁷	7,92	2,40
LA-NMA + TiO ₂	<1	1	2,50.10 ¹⁰	2,40	>7,93

L0 je latex bez prídavku nanočastíc La₂O₃, LA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La₂O₃, L0-DAAM je latex so sieťovaním diacetonakrylamidom, LA-DAAM je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La₂O₃ a sieťovaním diacetonakrylamidom. L0-NMA je latex so sieťovaním N-methylolakrylamidom, LA-NMA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La₂O₃ a sieťovaním N-methylolakrylamidom

Tab. 39- Antimikrobiálna účinnosť voči *S. aureus*

<i>Staphylococcus aureus</i> CCM 2022					
Použitý latex	C	D	N [CFU/cm ²]	(U _t) A _t	R
-	102	6	2,55.10 ⁹	9,41	-
L0	97	6	2,43.10 ⁹	9,38	0,02
L0-DAAM	72	5	1,80.10 ⁸	8,25	1,15
L0-NMA	<1	1	2,50.10 ²	2,40	>7,01
LA	73	6	1,83.10 ⁹	9,26	0,14
LA-DAAM	31	5	7,75.10 ⁷	7,89	1,52
LA-NMA	<1	1	2,50.10 ²	2,40	>7,01
L0 + TiO ₂	55	5	1,38.10 ⁸	8,14	1,27
L0-DAAM + TiO ₂	132	3	3,33.10 ⁶	6,52	2,88
L0-NMA + TiO ₂	<1	1	2,50.10 ²	2,40	>7,01
LA + TiO ₂	143	4	3,58.10 ⁷	7,55	1,85
LA-DAAM + TiO ₂	117	3	2,93.10 ⁶	6,46	2,94
LA-NMA + TiO ₂	<1	1	2,50.10 ¹⁰	2,40	>7,01

L0 je latex bez prídavku nanočastic La₂O₃, LA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La₂O₃, L0-DAAM je latex so sieťovaním diacetonakrylamidom, LA-DAAM je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La₂O₃ a sieťovaním diacetonakrylamidom. L0-NMA je latex so sieťovaním N-methylolakrylamidom, LA-NMA je latex s pridanými 1,5% nanočasticami La₂O₃ a sieťovaním N-methylolakrylamidom

5 VYHODNOTENIE VÝSLEDKOV

K určení celkových vlastností boli využité skúšky fyzikálnych vlastností a mechanickej odolnosti a mikrobiálne skúšky. Meraním sme získali výsledky syntetizovaných náterových hmôt na základe ktorých sme určili ich vlastnosti. K testovaniu boli využité nátery bez pridaného sieťovania, s rôznym mechanizmom sieťovania a s prídavkom antimikrobiálnych aditív. Najskôr boli otestované nátery bez pridaného sieťovania a so sieťovaním DAAM a NMA. Následne boli skúmané nátery s uvedením sieťovaním ale aj s obsahom nanočastíc oxidu lanthanitého, alebo pigmentom TiO_2 . Ako posledné boli skúmané nátery obsahujúce kombináciu týchto dvoch aditív.

5.1 Základné vlastnosti latexov a náterových hmôt

Pred samotným testovaním boli zistené základné vlastnosti náterových hmôt ako je pH, obsah koagulátu, viskozita, obsah sušiny a minimálna filmotvorná teplota. U latexu L0 nedošlo k tvorbe koagulátu, z tohto dôvodu bol obsah sušiny u tohto latexu nižší v porovnaní s latexami so sieťovaním DAAM a NMA. U latexu so sieťovaním DAAM bol obsah sušiny 27,37 % a u latexu so sieťovaním NMA bol obsahu sušiny 21,75 %. Hodnoty pH a viskozity sa u latexov značne líšili. Pred alkalizáciou boli hodnoty pH v kyslej oblasti, čo mohlo byť spôsobené prítomnosťou sulfátových a karboxylových skupín vyskytujúcich sa na povrchu latexových častíc (Guo, Song, Zhang, 2007). pH latexu L0 bolo 4,81, u latexu L0-DAAM bolo pH 3,22 a u latexu L0-NMA bolo pH 2,61. Po pridaní nanočastíc La_2O_3 sa pH nepatrne zvýšilo, čo mohlo byť spôsobené rozpustením La_2O_3 vo vode, čím vznikli ióny La^{3+} a OH^- . Alkalizáciou bolo pH upravené na hodnotu 9. Minimálna filmotvorná teplota latexov bola v rozmedzí 2,75-5,45°C z čoho vyplýva že tvorba náterového filmu prebieha za bežnej laboratórnej teploty. Nanočastice La_2O_3 mali na celkové vlastnosti len malý vplyv z dôvodu ich nízkej koncentrácie.

5.1.1 Vyhodnotenie obsahu nanočastíc La_2O_3 v syntetizovaných latexoch

Reálny obsah nanočastíc bol stanovený z obsahu popola. Bolo preukázané že reálny obsah nanočastíc je približne rovnaký ako teoretický. U latexu LA bol obsah nanočastíc 1,579, jeho mierne zvýšenie mohlo byť spôsobené pridaním väčšieho množstva nanočastíc do latexu. U latexu LA-DAAM bol obsah nanočastíc 1,503 čo odpovedalo teoretickej koncentrácií. U latexu LA-NMA bol obsah nanočastíc 1,283, jeho mierne zníženie mohlo byť spôsobené usadzovaním nanočastíc na dne fľaše a tým pridané častice neboli dostatočne roztrúsené v latexe.

5.1.2 Vyhodnotenie veľkosti častíc

Veľkosť častíc emulzií ovplyvňuje nielen proces tvorby filmu ale aj vlastnosti filmu. Z nameraných hodnôt bolo zistené, že nanočastice sa v latexe skutočne vyskytovali vo forme nanočastíc. Veľkosť častíc u latexu LA bola približne 84 nm, u latexu LA-DAAM ich veľkosť bola približne 142 nm a u latexu LA-NMA ich veľkosť bola približne 119 nm. To znamenalo, že sa v latexe nezhluokovali do aglomerátov obsahujúcich tieto nanočastice a boli dostatočne roztrúsené v latexe.

Veľkosť častíc DAAM bola vyššia ako veľkosť častíc u latexu bez pridaného siet'ovania, to mohlo byť spôsobené zosiet'ovaním medzi časticami počas doby uskladnenia latexu ale aj prebytočným množstvom monoméru DAAM, čo môže viesť k predčasnému zosiet'ovaniu, ktoré spôsobuje splývanie latexových častíc do väčších celkov a k zväčšeniu celkovej veľkosti častíc (Parsimehr & Pazokifard 2021).

5.2 Vyhodnotenie skúšok fyzikálnych vlastností a mechanickej odolnosti

U syntetizovaných latexov boli najskôr hodnotené vzhľadové vlastnosti náteru. Všetky náterové filmy mali hladký povrch bez bubliniek a prasklín. U latexov bez pigmentu a nanočastíc oxidu lanthanitého nebol viditeľný zákal, po pridaní nanočastíc oxidu lanthanitého bolo pozorované len nepatrné zakalenie náteru. U latexov obsahujúcich pigment bol náter homogénny a bez viditeľných častíc.

5.2.1 Vyhodnotenie lesku

Lesk bol pozorovaný pri uhloch 20°, 60° a 85°. Hodnotenie lesku by malo byť v rozmedzí 10-70 GU, preto sa u lesklejších náterových filmov doporučuje stanovovanie lesku pod uhlom 20°. Väčšina meraných náterov sa pohybovala vo vyšších hodnotách, preto do grafu boli vnesené hodnoty namerané pri 20°. Z nameraných hodnôt bolo zistené, že časom sa hodnoty lesku latexov takmer nemenili. Najvýraznejšie zmeny lesku boli zaznamenávané medzi 1 až 7 dňom. U nepigmentovaných náterových hmôt hodnoty lesku mierne stúpili, zatiaľ čo u pigmentovaných náterových hmôt mierne klesali.

To mohlo byť spôsobené tým že, vplyvom siet'ovania sa lesk v čase nepatrne zvyšuje zatiaľ čo u pigmentovaných náterov vplyvom odparenia vody dôjde k tomu, že u povrchu sú zostúpené pigmentové častice, ktorých kryštály sa zhluokujú a narúšajú povrch, čím spôsobujú zníženie lesku. Z tohto dôvodu sa pre lesklé nátery využíva koncentrácia pigmentu TiO₂ do 20% (Brow, Carr, Taylor 1996). Obsah nanočastíc sa u lesku neprejavil. Najvyšší lesk bol

nameraný na latexoch bez sieťovania, zatiaľ čo najnižšie hodnoty lesku vykazoval latex so sieťovaním NMA.

5.2.2 Vyhodnotenie hrúbky náterového filmu

Hrúbka náteru môže výrazne ovplyvniť výsledky merania. Namerané hodnoty sa pohybovali v rozmedzí 32-46 μm , čo zodpovedalo približne rovnakej hrúbke náteru. Mierne odchýlky v hrúbke mohli nastať pri nerovnomernom pohybe pravítkom, ktorým boli jednotlivé latexy nanášané.

5.2.3 Vyhodnotenie stupňa priľnavosti náterového filmu mriežkovou metódou

Miera poškodenia sa značne líšila u nepigmentovaných a pigmentovaných náterov. Nátery bez pigmentu vykazovali menší stupeň poškodenia ako nátery s prímiesou pigmentu. Obsah nanočastíc nemal žiaden vplyv na výsledky. Najnižší stupeň poškodenia a tým najvyššiu odolnosť vykazoval náter bez pridaného sieťovania, zatiaľ čo najvyššie poškodenie bolo zaznamenané u náterov so sieťovaním NMA. Pridané sieťovanie malo za následok rýchle spevnenie filmu. Zosieťovanie zvyšuje pevnosť latexu (Parsimehr & Pazokifard 2021).

Nátery nanášané na sklenených a oceľových podkladoch mali takmer zhodnú odolnosť. U náteroch L0-DAAM + TiO_2 a LA-DAAM + TiO_2 bola na oceľových podkladoch odolnosť vyššia o jeden stupeň v porovnaní s tým istým náterom na sklenenom podklade. Priľnavosť na skle mohla byť nižšia následkom hladkého skleneného podkladu, zatiaľ čo plech mal povrch drsnejší. U pigmentovaných náterov bola priľnavosť nižšia, to mohlo byť spôsobené tým, že častice TiO_2 boli nehomogénne rozptýlené v nátere čím narúšali jeho povrchovú pevnosť. U nepigmentovaných náterov bol stupeň poškodenia 0 až 2, pre pigmentované nátery bol stupeň poškodenia 2 až 4. Stupeň 0, alebo 1 je považovaný za predpoklad splnenia adhéznej funkcie náteru. Žiaden z meraných náterov nevykazoval najvyšší stupeň poškodenia.

5.2.4 Vyhodnotenie priľnavosti náterového filmu odtrhovou skúškou

Priľnavosť bola stanovená odtrhovou silou, ktorá bola potrebná na odtrhnutie náteru od podkladu. Z nameraných hodnôt bolo následne dopočítané napätie v ťahu, ktoré charakterizovalo odrthová pevnosť. Hodnoty sa u nepigmentovaných a pigmentovaných náterov veľmi nelíšili. U pigmentovaných náterov bola priľnavosť mierne nižšia, čo mohlo byť spôsobené akumuláciou pigmentu, čo ovplyvňuje adhéziu (Brow, Carr, Taylor 1996). Rozdiely u vzorku pigmentovaných a nepigmentovaných TiO_2 pri meraní odtrhovou skúškou priľnavosti nie sú významné. Pigment TiO_2 plní predovšetkým funkciu bieleho pigmentu, je chemicky

inertný a nemal by vykazovať zásadný vplyv na odolnosť náterov voči mechanickým vplyvom a tým aj ich zníženie. Obsah nanočastíc oxidu lanthanitého nemal na výsledky takmer žiaden vplyv. Pre reálne formulácie náterových hmôt, alebo pre pokračovanie výskumu by bolo vhodné ďalej testovať vzorky s nižšou koncentráciou TiO_2 , alebo s vyššou koncentráciou oxidu lanthanitého. Najnižšie hodnoty potrebné na odtrhnutie náteru vykazovali latexy bez pridaného sieťovania, najvyššie hodnoty boli u latexov so sieťovaním NMA čo mohlo byť spôsobené pevnejšou sieťou u tohto typu sieťovania, z tohto dôvodu mali náterové hmoty so sieťovaním NMA najvyššiu priľnavosť. U náteru bez pridaného sieťovania bola sila potrebná k odtrhnutiu náteru od podkladu v rozmedzí 194-304 N, u náteru so sieťovaním DAAM bola odtrhová sila v rozmedzí 263-362 N a u náteru so sieťovaním NMA bola odtrhová sila v rozmedzí 466-851 N. Keďže na oceľové panely boli nátery nanášané iba v jednej vrstve typ lomu bol u všetkých stanovovaných vzorkách kohézny, čo znamenalo, že náter bol porušený v podklade.

5.2.5 Vyhodnotenie tvrdosti náterového filmu

Z nameraných hodnôt tvrdosti bolo zistené že, sa tvrdosť postupne zvyšovala, čo mohlo byť spôsobené zasychaním náteru. Najvýraznejšie zmeny tvrdosti boli zaznamenávané medzi 1 až 7 dňom, ďalej sa tvrdosť zvyšovala mierne. Hodnoty stúpali u nepigmentovaných, ale aj u pigmentovaných latexových náterov. Tvrdosť pigmentovaných náterov bola mierne vyššia než tvrdosť nepigmentovaných náterov. Po pridaní nanočastíc La_2O_3 došlo k miernenému zníženiu tvrdosti u všetkých náterov okrem náterov so sieťovaním NMA. Najvyššia tvrdosť bola nameraná u L0-DAAM a L0-DAAM+ TiO_2 , najnižšia tvrdosť bola nameraná u L0-NMA a L0-NMA + TiO_2 .

Tvrdosť filmov obsahujúcich kopolyméry DAAM je výrazne vysoká, čo je spôsobené vyššou húževnatosťou a nižšou elasticitou u tohto druhu latexu (Parsimehr & Pazokifard 2021).

5.3 Vyhodnotenie mikrobiálnych skúšok

K skúškam bola využitá norma ISO 22196:2011. Jej upravená verzia slúžila k stanoveniu kontaminácie baktériami obtiskovou metódou, ktorou sa získal približný odhad antimikrobiálnych vlastností syntetizovaných náterov, následne bola skúmaná ich skutočná antimikrobiálna účinnosť. Za antimikrobiálne účinný náter sa považoval ten, ktorý mal hodnotu antimikrobiálnej aktivity viac ako 2, čo odpovedalo poklesu logaritmickej hodnoty medzi neošetreným materiálom bez antimikrobiálnych vlastností a náterom s pridanými antimikrobiálnymi aditívami a sieťovaním. Pri skúškach bolo preukázané, že zástupca gramnegatívnych baktérií (*Escherichia coli*) je menej odolný než zástupca grampozitívnych

baktérií (*Staphylococcus aureus*) a to v kontaminácií na neošetrených materiáloch, ale aj v miere poklesu logaritmickej hodnoty antimikrobiálnych náterov oproti neošetreným materiálom, ktoré slúžili ako kontrola.

Najskôr sa hodnotil vplyv sieťovania na antimikrobiálnu účinnosť. Ako prvý bol stanovovaný náter bez pridaného sieťovania L0. U tohto latexu bol u oboch baktérií pokles logaritmickej hodnoty v porovnaní s neošetrenými kusmi o 0,02, čo znamenalo, že náter nevykazoval antimikrobiálnu účinnosť. U latexu so sieťovaním L0-DAAM bol pokles logaritmickej hodnoty pre *E. coli* o 0,95 a pre *S. aureus* o 1,15, čo stále nevykazovalo požadovanú hodnotu na to aby bol náter považovaný za antimikrobiálne účinný. U latexu so sieťovaním L0-NMA bola zistená vysoká antimikrobiálna účinnosť. Pokles logaritmickej hodnoty pre *E. coli* bol o 6,46 čo dokazovalo, že stanovovaný náter je skutočne účinný, pri stanovovaní účinnosti voči *S. aureus* nedošlo k žiadnemu nárastu kolónií, z tohto dôvodu sa vypočítala aspoň minimálna hodnota účinnosti, nátery vykazovali antimikrobiálnu účinnosť viac ako 7,01.

Faktorom, ktorý mohol ovplyvniť antimikrobiálnu účinnosť bol vplyv nanočastíc, ktorý sa pridával k stanovovaným latexom s mechanizmom sieťovania. U latexu LA bol pokles logaritmickej hodnoty pre *E. coli* o 0,04, čo znamenalo, že na *E. coli* nemali La_2O_3 nanočastice žiaden vplyv, pre *S. aureus* bol pokles logaritmickej hodnoty o 0,14, čo vykazovalo mierne lepšie výsledky v porovnaní s latexom bez nanočastíc. U latexu LA-DAAM bol pokles logaritmickej hodnoty pre *E. coli* o 0,92, čo odpovedalo takmer zhodnej hodnote ako u L0-DAAM, z čoho vyplýva že nanočastice nemali žiaden vplyv rovnako ako u latexu LA, pokles logaritmickej hodnoty pre *S. aureus* bol o 1,52, čo vykazovalo že La_2O_3 nanočastice mali vplyv na účinnosť v porovnaní s rovnakým druhom latexu bez obsahu nanočastíc. U latexu LA-NMA nedošlo k nárastu kolónií, minimálna antimikrobiálna účinnosť pre *E. coli* bola viac ako 7,93 a pre *S. aureus* viac ako 7,01. U tohto druhu latexu nebolo možné porovnanie vplyvu nanočastíc s latexom toho istého druhu bez nanočastíc z dôvodu veľmi vysokej účinnosti zapríčinennej zmieneným sieťovaním NMA.

Ďalším faktorom ovplyvňujúcim antimikrobiálnu účinnosť bol pigment TiO_2 . U latexu L0 + TiO_2 bol pokles logaritmickej hodnoty pre *E. coli* o 1,24, pre *S. aureus* o 1,27, čo znamenalo že pigment ovplyvnil antimikrobiálnu účinnosť, ale stále nie v dostatočnej miere aby bol náter považovaný za účinný. U latexu L0-DAAM + TiO_2 bol pokles logaritmickej hodnoty pre *E. coli* o 2,14 a pre *S. aureus* o 2,88, čo splňovalo hranicu pri ktorej je náter považovaný za antimikrobiálne účinný. Dôvodom účinnosti bola kombinácia sieťovania DAAM spolu s pigmentom TiO_2 . U latexu L0-NMA+ TiO_2 nedošlo k nárastu kolónií,

minimálna antimikrobiálna účinnosť pre *E. coli* bola viac ako 7,93 a pre *S. aureus* viac ako 7,01. U tohto druhu latexu nebolo možné porovnanie vplyvu pigmentu TiO_2 s latexom toho istého druhu bez obsahu pigmentu z dôvodu veľmi vysokej účinnosti zapríčinennej zmieneným sieťovaním NMA. Ako posledné boli testované nátery obsahujúce kombináciu La_2O_3 nanočastic a pigmentu TiO_2 u latexov bez sieťovania a so sieťovaním DAAM A NMA. U latexu LA+ TiO_2 bol pokles logaritmickej hodnoty pre *E. coli* o 1,30 čo bolo takmer zhodné s poklesom bez nanočastic, čím sa znovu potvrdilo, že nanočastice nemali na *E. coli* vplyv, pre *S. aureus* bol pokles logaritmickej hodnoty u rovnakého druhu latexu o 1,85, čo dokazovalo že na antimikrobiálnu účinnosť mali vplyv nanočastice ale aj pigment. U latexu LA-DAAM+ TiO_2 bol pokles logaritmickej hodnoty pre *E. coli* o 2,40, pre *S. aureus* bol pokles logaritmickej hodnoty o 2,94 čo znamenalo, že na antimikrobiálnu účinnosť malo význam sieťovanie DAAM a pigment TiO_2 , v menšej miere aj nanočastice La_2O_3 . U latexu LA-NMA + TiO_2 taktiež nedošlo k nárastu kolónií, čím sa výsledky minimálnej antimikrobiálnej účinnosti zhodovali s výsledkami u všetkých druhom latexov so sieťovaním NMA.

6 DISKUSIA VÝSLEDKOV

V nasledujúcej kapitole je opísaný vplyv sieťovania a pridaných aditív na výsledky testovania antimikrobiálnej účinnosti. Na základe môjho výskumu bolo zistené, že zo stanovovaných náterových hmôt vykazovali antimikrobiálnu účinnosť voči gramnegatívnym baktériám (*Escherichia coli*) a grampozitívnym baktériám (*Staphylococcus aureus*) latexy L0-DAAM+TiO₂, LA-DAAM+TiO₂, L0-NMA, LA-NMA a LA-NMA+TiO₂.

6.1 Vplyv sieťovania na antimikrobiálnu účinnosť

Latexy bez pridaného sieťovania nevykazovali žiadnu antimikrobiálnu účinnosť ani po prídavku antimikrobiálnych aditív. Následkom sieťovania DAAM došlo k poklesu logaritmickej hodnoty v porovnaní s neošetrenými vzorkami približne o 1, u gramnegatívnych aj grampozitívnych baktérií.

Wada a kol. (2007) testovali antimikrobiálnu účinnosť hybridovanej emulzie amóniového derivátu chitosanu a akrylátového latexu DAAM. Testovanie prebiehalo s využitím normy ISO 22196:2000. Bol dokázaný pokles počtu baktérií *E. coli* z $3,7 \cdot 10^7$ CFU/ml neošetrených vzoriek na $7,5 \cdot 10^4$ CFU/ml, z týchto hodnôt bol pokles logaritmickej hodnoty životaschopných baktérií o 2,66. U baktérií *S. aureus* bol pokles baktérií z $1,9 \cdot 10^6$ na $1,0 \cdot 10^4$, z týchto hodnôt bol pokles logaritmickej hodnoty životaschopných baktérií o 2,28. Táto hodnota v porovnaní s mojich výsledkom dokazovala vyššiu účinnosť, ktorá ale mohla byť zapríčinené zvýšenou antimikrobiálnou aktivitou chitosanu v kombinácii s akrylátovým latexom DAAM. Pri testovaní antimikrobiálnej účinnosti akrylátových latexov so sieťovaním DAAM som dosiahla antimikrobiálna účinnosť iba po pridaní antimikrobiálnych aditív.

U sieťovania NMA bolo dosiahnutých vysokých hodnôt mikrobiálnej účinnosti. K nárastu došlo iba u latexu L0-NMA pri testovaní účinnosti na *E. coli*. Výsledná hodnota antimikrobiálnej účinnosti bola 6,49, čo stále splňovalo požiadavky na antimikrobiálnu účinnosť náteru.

Lim a Huson (2003) testovali antimikrobiálna účinnosť akrylátového latexu so sieťovaním NMA spolu s chitosanom. K testovaniu bola využité bakteriálne suspenzie *E. coli* a *S. aureus*. Z NMA a chitosanu sa pripravil roztok o rôznych koncentráciách a k tomuto roztoku sa pridal 1ml bakteriálnej suspenzie o stanovenej denzite. Výsledný roztok sa ešte narietil a rozotrel sa na Petriho misky obsahujúce živný agar a následne sa inkuboval. Výsledkom bolo usmrtenie všetkých baktérií. Na základe vlastných hodnôt aj hodnôt zistených

z tejto štúdie usudzujem že akrylátové latexy so sieťovaním NMA sú skutočne antimikrobiálne účinné, následkom ich účinnosti mohol byť zásaditý charakter kopolymérnej zložky NMA.

6.2 Vplyv La_2O_3 nanočastíc na antimikrobiálnu účinnosť

Z nameraných hodnôt som zistila že La_2O_3 nanočastice nemali na *E. coli* žiaden vplyv. Hodnoty antimikrobiálnej účinnosti latexov obsahujúcich La_2O_3 nanočastice boli takmer zhodné ako hodnoty antimikrobiálnej účinnosti latexov bez obsahu nanočastíc. Na *S. aureus* malo pridanie nanočastíc antimikrobiálny efekt čo viedlo k miernemu zlepšeniu hodnôt antimikrobiálnej účinnosti, ktoré však nestačili na to aby bol náter antimikrobiálne účinný.

Balusamy a kol. (2012) testovali bakteriálnu toxicitu nanočastíc La_2O_3 metódou trepúcich fliaš. Nanočastice sa pridávali do kultivačných baniek obsahujúcich *E. coli* a *S. aureus*, tie sa ďalej inkubovali a po inkubácií boli odobraté suspenzie zriedené a rozotreté na Petriho misky so živným agarom, po inkubácií bol odčítaný počet životaschopných baktérií. Bola preukázaná významná toxicita voči *S. aureus*, pokles baktérií bol z $2,6 \cdot 10^8$ CFU/ml neošetrených vzoriek na $1,8 \cdot 10^7$ CFU/ml. Aktivita bola pripísaná lanthanovým iónom nahrádzajúcim Ca^{2+} vo väzbových miestach stafylokokových nukleáz, ale aj tvorbou reaktívnych foriem kyslíka, ktoré poškodzovali bakteriálne bunky. Pri skúmaní toxicity voči *E. coli* nebolo zaznamenané žiadne výrazné zníženie.

Wang a kol. (2014) testovali antimikrobiálnu aktivitu nanočastíc La_2O_3 a nanokompozitu Ag- La_2O_3 voči gramnegatívnym a grampozitívnym baktériám diskovou difúznou metódou. Na naočkovanú Petriho misku sa umiestnili disky, ktoré obsahovali rôznu koncentráciu nanočastíc La_2O_3 a Ag- La_2O_3 . Po inkubácií sa odčítali inhibičné zóny. Výsledkom bolo, že disky obsahujúce nanočastice La_2O_3 nevykazovali žiaden antimikrobiálny účinok voči obom typom baktérií. Dôležitú úlohu v inhibícii rastu mal nanokompozit Ag- La_2O_3 , aj keď antimikrobiálna účinnosť bola pravdepodobne spôsobená nanočasticami striebra.

Presný efekt pôsobenia lanthanových nanočastíc zatiaľ nebol dôkladne preskúmaný, ale bola preukázaná tvorba reaktívnych foriem kyslíka, ktorá by mohla v určitej miere prispievať k antimikrobiálnym vlastnostiam týchto nanočastíc (Balusamy a kol. 2012).

6.3 Vplyv pigmentu TiO_2 na antimikrobiálnu účinnosť

U latexov obsahujúcich pigment TiO_2 došlo k poklesu logaritmickéj hodnoty o viac ako 1 v porovnaní s neošetrenými vzorkami u gramnegatívnych aj grampozitívnych baktérií.

Chawengkijwanich a Hayata (2008) testovali účinnosť polypropylénového filmu potiahnutého TiO_2 . Pričom bola bakteriálna suspenzia *E. coli* o stanovenej denzite nanosená na

daný film a prekrytá krycím filmom. Následne boli takto pripravené vzorky vystavené UV žiareniu. Vzorka sa ďalej premyla a zo suspenzie sa odobral 1ml roztoku , ktorý sa ešte následne narietil a naniesol na živný agar. Testovaním bolo dokázaný pokles logaritmickej hodnoty o 3 stupne v porovnaním s neošetrenými kusmi po 180 minútach ožarovania. Následkom toho bolo dokázané že inaktivácia *E. coli* je závislá na dobe pôsobenia UV žiarenia.

Niektoré štúdie ukázali, že grampozitívne baktérie boli odolnejšie voči fotokatalytickej aktivite pigmentu TiO_2 ako gramnegatívne a to z dôvodu, že liposacharidy a lipidové vrstvy gramnegatívnych baktérií sú ľahšie zničiteľné mechanizmom fotokatalýzy. Napriek tomu, že peptidoglykanová vrstva grampozitívnych baktérií bola odolnejšia mohlo dochádzať k prestupu ROS cez póry vo vrstvách peptidoglykanu čím dochádzalo k ovplyvneniu enzymatickej a respiračnej aktivity baktérií (Kumaravel a kol. 1996).

7 ZÁVER

Táto diplomová práca bola zameraná na prípravu a testovanie antimikrobiálnych náterových hmôt. Syntetizované náterové hmoty boli na bázy akrylátových latexov s využitím samosieťujúceho systému diacetonakrylamidu a N-methylolakrylamidu, ktoré obsahovali 1,5% nanočastic oxidu lanthanitého a pigment oxid titaničitý.

Výsledky skúšok fyzikálnych vlastností a mechanickej odolnosti náterov vykazovali vyššie hodnoty lesku, primeranú tvrdosť a príľnavosť. Najväčší vplyv na mechanickú odolnosť malo sieťovanie, čím pevnejšia bola sieť, tým náter vykazoval vyššiu odolnosť. Nanočastice oxidu lanthanitého sa na fyzikálnych vlastnostiach takmer neprejavili. Pigment oxid titaničitý poskytoval dokonalé krytie bieleho sfarbenia a spôsoboval mierne zníženie hodnôt lesku, tvrdosti a príľnavosti. Celkové výsledky náterov vykazovali prijateľné fyzikálne vlastnosti a mechanickej odolnosť a tým mohli byť využité ako multifunkčné nátery.

Mikrobiologické skúšky preukázali prínos sieťovania a vplyv aditív na celkovú antimikrobiálnu účinnosť. Latexy bez pridaného sieťovania neboli účinné ani po prídavku antimikrobiálnych aditív, u latexu so sieťovaním diacetonakrylamidom boli účinné len tie latexy, ktoré obsahovali antimikrobiálne aditíva, u latexu so sieťovaním N-methylolakrylamidom bola dosiahnutá najvyššia antimikrobiálna účinnosť spomedzi všetkých latexov bez ohľadu na pridané aditíva. Z tohto dôvodu malo na antimikrobiálnu účinnosť najväčší vplyv sieťovanie a pigment. Na *Escherichia coli* nemali nanočastice oxidu lanthanitého žiaden zásadný vplyv, u *Staphylococcus aureus* došlo k miernemu zlepšeniu celkovej účinnosti po pridaní týchto nanočastic, ale nemali dostačujúci vplyv na to aby bol náter považovaný za účinný podľa normy ISO 22196: 2011.

Uplatnenie antimikrobiálnych náterov je pri riešení problémov všadeprítomnej bakteriálnej kolonizácie povrchov, čím dochádza k zabráneniu šíreniu bakteriálnych nákaz. Hlavným prínosom diplomovej práce bolo možné uplatnenie zistených poznatkov pri vývoji nových polymérnych náterov spojených s využitím nanočastic a ich vysokou antimikrobiálnou účinnosťou.

8 POUŽITÁ LITERATÚRA

- 1) ALLOCATI, Nerino, Michele MASULLI, Mikhail F ALEXEYEV a Carmine DI ILIO. Escherichia coli in Europe: an overview. *International Journal of Environmental Research and public health* [online]. Switzerland: MDPI, 2013, **10**(12), 6235-6254.
- 2) BALUSAMY, Brabu, Yamuna Gowri KANDHASAMY, Anitha SENTHAMIZHAN, Gopalakrishnan CHANDRASEKARAN, Murugan Siva SUBRAMANIAN a Tirukalikundram S KUMARAVEL. Characterization and bacterial toxicity of lanthanum oxide bulk and nanoparticles. *Journal of Rare Earths* [online]. Elsevier B.V, 2012, **30**(12), 1298-1302.
- 3) BEDNÁŘ, Marek, Andrej SOUČEK, Jiří VÁVRA. *Lekářská speciální mikrobiologie a parazitologie*. Praha: Triton, 1994, s.226. ISBN 80-901521-4-7.
- 4) BIEN, Justyna, Olga SOKOLOVA a Przemyslaw BOZKO. Characterization of Virulence Factors of Staphylococcus aureus: Novel Function of Known Virulence Factors That Are Implicated in Activation of Airway Epithelial Proinflammatory Response. *Journal of Pathogens* [online]. Egypt: SAGE-Hindawi Access to Research, 2011, **2011**, 601905-601905.
- 5) BROWN, Roger F.G, Christopher CARR a Michael E TAYLOR. Effect of pigment volume concentration and latex particle size on pigment distribution. *Progress in Organic Coatings* [online]. Elsevier B.V, 1997, **30**(3), 185-194
- 6) CROSSLEY, K.B., K. K. JEFFERSON, G.L. ARCHER, V. G. FOWLER. *Staphylococci in Human Disease*. USA: Blackwell Publishing, 2009, s. 639. ISBN: 978-1405-16332-3.
- 7) CHAWENGKIJWANICH, Chamom a Yasuyoshi HAYATA. Development of TiO₂ powder-coated food packaging film and its ability to inactivate Escherichia coli in vitro and in actual tests. *International Journal of Food Microbiology* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2008, **123**(3), 288-292.
- 8) ČSN 673351. *Barva olejová základní*. Praha: Úřad pre technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1983, s. 4.
- 9) ČSN 649008. *Vodné disperze polymerů a kopolymerů. Stanovení obsahu koagulátu a hrubých nečistot síťovou analýzou*. Praha: Úřad pre technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1986, s. 8.
- 10) ČSN 649006. *Vodné disperze polymerů a kopolymerů. Stanovení bodu zbělení a minimální filmotvorné teploty*. Praha: Úřad pre technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1986, s. 8.

- 11) ČSN EN ISO 1513 (673010). *Nátěrové hmoty - Prohlídka a příprava zkušebních vzorků*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010, s. 8.
- 12) ČSN EN ISO 1522 (673076). *Nátěrové hmoty - Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2007, s. 16.
- 13) ČSN EN ISO 2409 (673085). *Nátěrové hmoty - Mřížková zkouška*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2021, s. 20.
- 14) ČSN EN ISO 2555 (640346). *Plasty - Pryskyřice v kapalném, emulgovaném nebo dispergovaném stavu - Stanovení zdánlivé viskozity podle Brookfielda*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2018, s. 32.
- 15) ČSN EN ISO 2808 (673061). *Nátěrové hmoty - Stanovení tloušťky nátěru*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2020, s. 56.
- 16) ČSN EN ISO 2813 (673066). *Nátěrové hmoty - Stanovení čísla lesku při úhlu 20°, 60° a 85°*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2016, s. 24.
- 17) ČSN EN ISO 3251 (673031). *Nátěrové hmoty a plasty - Stanovení obsahu netěkavých látek*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2019, s. 16.
- 18) ČSN EN ISO 3451-1 (640219). *Plasty - Stanovení popela - Část 1: Obecné metody*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2019, s. 16.
- 19) ČSN EN ISO 4624 (673077). *Nátěrové hmoty - Odrhová zkouška přilnavosti*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2016, s. 20.
- 20) ČSN EN ISO 787-9 (670520). *Obecné metody zkoušení pigmentů a plniv. Stanovení hodnoty pH vodné disperze*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2019, s. 16.
- 21) DANKOVÁ, M., A. KALEDOVÁ a J. MACHOTOVÁ. Waterborne coatings based on acrylic latex containing nanostructured ZnO as an active additive. *Journal of Coatings Technology and Research* [online]. 2020, **17**(2), 517-529.
- 22) DRLICA, Karl, David S. PERLIN. *Antibiotic Resistance. Understanding and Responding to an Emerging Crisis*. New Jersey: FT Press, 2011, s. 287. ISBN 978-0-13-138773-7.
- 23) DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005, s. 354. ISBN 80-7080-241-3.
- 24) FOSTER, Howard A, Iram B DITTA, Sajnu VARGHESE a Alex STEELE. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, **90**(6), 1847-1868.

- 25) GERBER, Lukas C, Nadine MOSER, Norman A LUECHINGER, Wendelin J STARK a Robert N GRASS. Phosphate starvation as an antimicrobial strategy: the controllable toxicity of lanthanum oxide nanoparticles. *Chemical Communications (Cambridge, England)* [online]. England, 2012, **48**(32), 3869.
- 26) GUO, Tian-ying, Jin-chao LIU, Mou-dao SONG a Bang-hua ZHANG. Effects of carboxyl group on the ambient self-crosslinkable polyacrylate latices. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. Hoboken: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 2007, **104**(6), 3948-3953.
- 27) HAJIPOUR, Mohammad J, Katharina M FROMM, Ali AKBAR ASHKARRAN, et al. Antibacterial properties of nanoparticles. *Trends in Biotechnology (Regular ed.)* [online]. Cambridge, MA: Elsevier, 2012, **30**(10), 499-511.
- 28) HONEYMAN, A. L., H. FRIEDMAN, M. BENDINELLI. *Staphylococcus aureus. Infection and Disease*. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2002, s. 351.
- 29) ISO 22196:2011. *Measurement of antibacterial activity on plastic and other non-porous surfaces*. Geneva: International Organization for Standardization, 2011, s. 15.
- 30) IVANOVA, E. P., R. J. CRAWFORD. *Antibacterial Surfaces*. New York: Springer, 2015, s. 175. ISBN 978-3-319-18593-4
- 31) KUMARAVEL, Vignesh, Keerthi M NAIR, Snehamol MATHEW, et al. Antimicrobial TiO₂ nanocomposite coatings for surfaces, dental and orthopaedic implants. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)* [online]. Elsevier B.V, 2021, **416**, 129071-129071.
- 32) LIM, Sang-hoon a Samuel M HUDSON. Synthesis and antimicrobial activity of a water-soluble chitosan derivative with a fiber-reactive group. *Carbohydrate Research* [online]. Netherlands: Elsevier, 2004, **339**(2), 313-319.
- 33) MACHOTOVÁ, Jana. Zvýšení odolnosti polymerních naterů pomocí nano/mikrogelů. 2016. URL: <[https://www. mmspektrum.com/clanek/zvyseni-odolnosti-polymernich-nateru-pomoci-nano-mikrogelu](https://www.mmspektrum.com/clanek/zvyseni-odolnosti-polymernich-nateru-pomoci-nano-mikrogelu)>
- 34) MACHOTOVÁ, Jana, Štěpán PODZIMEK, Hedvika ZGONI, Jaromír ŠŇUPÁREK a Adéla RŮCKEROVÁ. Determination of molar mass of structured acrylic microgels: effect of molar mass on coating properties of self-crosslinking latexes. *Journal of Polymer Research* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2016, **23**(2), 1-10.
- 35) MANNING, Shanoon D. *Escherichia coli infections*. 2. vyd. New York: Chelsea House, 2010, s. 135. ISBN 978-1-60413-253-3.

- 36) MLEZIVA, J, J. ŠŇUPÁREK. *Polyméry. Výroba, struktúra, vlastnosti a použití*. 2. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, s. 537. ISBN 80-85920-72-7.
- 37) MORITZ, Michał a Małgorzata GESZKE-MORITZ. The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)* [online]. Elsevier B.V, 2013, **228**, 596-613.
- 38) MOSIO, Petra. *Atlas bakterií*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2012, s. 90. ISBN 978-80-7395-467-3.
- 39) PARRINO,F., L. PALMISANO, G. KOROTCEKOV. *Titanium Dioxide (TiO₂) and Its Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2021, s.708. ISBN 978-0-12-819960-2.
- 40) PARSIMEHR, Hamidreza a Shahla PAZOKIFARD. Ambient temperature cross-linkable acrylic latexes: effect of cross-link density, glass transition temperature and application temperature difference on mechanical properties. *Polymer Bulletin (Berlin, Germany)* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2021, **79**(3), 1347-1366
- 41) POTH, U.,R. SCHWALM, M. SCHWARTZ, R. BAUMSTARK. *Acrylic Resins*. Hanover: Vincentz Network, 2011, s.385. ISBN 3-86630-809-4.
- 42) RANGEL, Josefa M, Phyllis H SPARLING, Collen CROWE, Patricia M GRIFFIN a David L SWERDLOW. Epidemiology of Escherichia coli O157: H7 outbreaks, United States, 1982-2002. *Emerging Infectious Diseases* [online]. United States: U.S. National Center for Infectious Diseases, 2005, **11**(4), 603-609.
- 43) RASHEED, Narin A. a Nawfal R. HUSSEIN. Characterization of different virulent factors in methicillin-resistant Staphylococcus aureus isolates recovered from Iraqis and Syrian refugees in Duhok city, Iraq. *Plos One* [online]. San Francisco: Public Library of Science, 2020, **15**(8), e0237714-e0237714.
- 44) SCHÜTER, A. Dieter. *Synthesis od Polymers*. New York: WILEY-VCH, 1999, s. 684. ISBN 3-.527-26831-6.
- 45) SNIGDHA, S.,S. THOMAS, E. K. RADHAKRISHNAN, N. KALARIKKAL. *Engineered Antimicrobial Surfaces*. Singapore: Springer,2020, s. 170. ISBN 978-981-15-4630-3.
- 46) SWARTJES, J.J.T.M., P.K. SHARMA, T.G. KOOTEN, H.C. MEI, M. MAHMOUDI, H.J. BUSSCHER a E.T.J. ROCHFORD, 2015. Current Developments in Antimicrobial Surface Coatings for Biomedical Applications. *Current Medicinal Chemistry* [online]. 22(18), 2116-2129.
- 47) ŠŇUPÁREK, J., L. FORMÁNEK. *Vodné disperze syntetických polymerů*. 1. vyd. Praha: SNTL–Nakladatelství technické literatury, 1979, s. 334.

- 48) TYLŠOVÁ, Petra, Šarka BURSOVÁ. *Mikrobiologický atlas. Ukázky růstu vybraných původců alimentárních onemocnění*. Brno: Veterinární a farmaceutická univerzita Brno, 2015, s. 18.
- 49) WADA, Tamaki, Masafumi YASUDA, Hiroshi YAKO, Yasuhiro MATOBA a Tadashi URAGAMI. Preparation and Characterization of Hybrid Quaternized Chitosan/Acrylic Resin Emulsions and their Films. *Macromolecular Materials and Engineering* [online]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2007, **273**(1), 147-154.
- 50) WANG, Kunjie, Yanping WU, Hongxia LI, Mingliang LI, Feng GUAN a Haiyan FAN. A hybrid antioxidizing and antibacterial material based on Ag–La₂O₃ nanocomposites. *Journal of Inorganic Biochemistry* [online]. United States: Elsevier, 2014, **141**, 36-42.
- 51) YANG, Xiaomeng, Jianwen HOU, Yuan TIAN, Jingya ZHAO, Qiangqiang SUN a Shaobing ZHOU. Antibacterial surfaces: Strategies and applications. *Science China. Technological Sciences* [online]. China, 2022, 1-11.
- 52) ZHANG, Z., V. E. WAGNER. *Antimicrobial Coatings and Modifications on Medical Devices*. New York: Springer, 2017, s. 277. ISBN 978-3-319-57492-9.