



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**BIOPOLYMERNÍ ČÁSTICE NA BÁZI
POLYHYDROXYBUTYRÁTU**

BIOPOLYMER PARTICLES BASED ON POLYHYDROXYBUTYRATE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Zuzana Gregušková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1325/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Zuzana Gregušková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Biopolymerní částice na bázi polyhydroxybutyrátu

Zadání bakalářské práce:

Technologie přípravy a charakterizace vlastností částic biopolymeru na bázi P3HB s ohledem na možnost využití jako náhražky částic syntetických plastů v kosmetice.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Zuzana Gregušková
student(ka)

Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Bakalárska práca sa zaoberá prípravou abrazívnych častíc z poly(3-hydroxybutyrátu) a ich optimalizáciou pre použitie v kozmetike. Sleduje morfológiu pripravených častíc a jej vplyv na ich abrazívnu schopnosť. Porovnáva účinnosť pripravených častíc s vybranými komerčne dostupnými ekvivalentami na báze iných materiálov.

Bolo prevedených a optimalizovaných niekoľko typov metód príprav biopolymérnych častíc s využitím mletia, zvlákňovania, peletovania a roztokovej metódy. Pripravené častice boli analyzované skenovacím elektrónovým mikroskopom. Pomocou základných súčastí 3D tlačiarne bol zostavený poloautomatický systém pre test abrazivity častíc, ktorý bol použitím aranžovacej hmoty a brúsnych papierov s rôznou zrnitosťou otestovaný a kalibrovaný. Toto zariadenie bolo spolu s vyskúšanou metódou využité na porovnanie abrazivity pripravených častíc. Sledovaná bola taktiež mechanická odozva častíc v tlaku, ktorá koreluje s údajmi získanými z testu abrazivity. Z výsledkov vyplýva, že v závislosti na použitej metóde prípravy častíc je možné riadiť nielen ich veľkosť a tvar, ale tiež morfológiu, a tým i mechanické vlastnosti a abrazivitu. Vybrané pripravené a komerčné abrazívne častice boli použité v pripravených kozmetických základoch peelingu s cieľom senzorického hodnotenia účinnosti daných pripravených častíc.

ABSTRACT

This Bachelor's thesis deals with preparation of abrasive particles from poly(3-hydroxybutyrate) and their optimization for cosmetics usage. It explores morphology of prepared particles and its effect on their abrasive ability. Moreover, it compares abrasive effectiveness of prepared particles with those commercially available.

Several types of preparation methods of biopolymer particles such as milling, fibre spinning, pelletisation and solution preparation were carried out and optimized. Prepared particles were analysed using scanning electron microscopy. Semi-automatic system for testing of abrasiveness of prepared particles was made up from basic parts of 3D printing machine. This device was tested and calibrated using floral foam and sandpaper with different grades of granularity and used for comparison of abrasiveness of prepared particles. Mechanical response of particles under pressure was also investigated. It was found out that measured mechanical properties correlate with the data from abrasiveness test. Size and shape of particles, their morphology, mechanical properties and abrasiveness can be controlled depending on the preparation method used. Selected prepared and commercial abrasive particles were applied into prepared cosmetic foundations for peeling with the goal of sensory evaluation of abrasive effectiveness of prepared particles.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

exfoliácia, abrazívne častice, poly(3-hydroxybutyrát), abrazivita, mechanická odozva častíc, senzorické hodnotenie

KEY WORDS

exfoliation, abrasive particles, poly(3-hydroxybutyrate), abrasiveness, mechanical response of particles, sensory evaluation

GREGUŠKOVÁ, Zuzana. *Biopolymerní částice na bázi polyhydroxybutyrátu*. Brno, 2019. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. 85 s. Vedoucí práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť použitá ku komerčným účelom iba so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

POĎAKOVANIE

V prvom rade by som chcela úprimne poďakovať svojmu vedúcemu, Mgr. Radekovi Přikrylovi, Ph.D., za mimoriadne ľudský prístup a čas, ktorý venoval tejto bakalárskej práci. Bez jeho neustálej podpory, trpezlivosti a odhodlania dostať zo mňa ten najlepší výkon by táto práca nikdy nemohla vzniknúť. Ďalej by som chcela poďakovať Ing. Veronike Melčovej za korektúru celej práce, Ing. Přemyslovi Menčíkovi za pomoc s experimentálnou časťou a Ing. Bc. Soni Kontárovej, Ph.D. za podporu môjho optimizmu a dodanie motivácie. Moje poďakovanie taktiež patrí Ing. Silvestrovi Figallovi, Ph.D. za množstvo skvelých nápadov a všetkým kamarátkam a ich mamám, ktoré ochotne testovali vzorky peelingu. Na záver by som chcela poďakovať svojmu priateľovi za nepretržité nútenie do práce a poskytnutú podporu a taktiež svojim rodičom, ktorí sa s láskou a porozumením snažili porozumieť obsahu tejto práce.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ	9
2.1	Charakteristika exfoliácie a jej princípov	9
2.2	Abrazívne častice pre kozmetiku	10
2.2.1	Charakteristika abrazívnych častíc	10
2.2.2	Požiadavky na abrazíva v peelinguoch	10
2.2.3	Výhody a nevýhody používaných peelingových abrazív	11
2.2.4	Riziká použitia polymérnych abrazív	11
2.3	Alternatívy pre udržateľné životné prostredie	13
2.3.1	Celulóza a jej deriváty	13
2.3.2	Kyselina polymliečna (PLA)	14
2.4	Poly(3-hydroxybutyrát)	14
2.4.1	Charakteristika	14
2.4.2	Výroba	15
2.4.3	Fyzikálne vlastnosti	16
2.4.4	Biodegradabilita	16
2.5	Metódy charakterizácie častíc	17
2.5.1	Abrazivita	17
2.5.2	Tlaková skúška	18
2.6	Senzorická analýza	18
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	20
3.1	Použité materiály	20
3.2	Metódy prípravy biopolymérnych častíc	21
3.2.1	Mletie	21
3.2.2	Zvlákňovanie a sekanie	21
3.2.3	Výroba z peliet	22
3.2.4	Roztoková metóda	22
3.3	Metódy charakterizácie pripravených častíc	27
3.3.1	Gélová permeačná chromatografia	27
3.3.2	Skenovacia elektrónová mikroskopia	27
3.3.3	Abrazivita	27
3.3.4	Mechanické vlastnosti	29

3.4	Senzorické hodnotenie	29
3.4.1	Príprava kozmetického základu pleťového peelingu	29
3.4.2	Príprava kozmetického základu peelingu na päty	30
3.4.3	Metodika hodnotenia peelingu	31
4	VÝSLEDKY A DISKUSIA	33
4.1	Príprava častíc	33
4.1.1	Mletie	33
4.1.2	Zvlákňovanie a sekanie	33
4.1.3	Výroba z peliet	35
4.1.4	Roztoková metóda	36
4.2	Charakteristika vlastností častíc	38
4.2.1	Morfológia častíc	38
4.2.2	Mechanické vlastnosti	41
4.2.3	Abrazivita	43
4.3	Senzorické hodnotenie	46
4.3.1	Pleťový peeling	46
4.3.2	Peeling na päty	50
5	ZÁVER	53
6	ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV	55
7	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV	62
8	ZOZNAM PRÍLOH	63
9	PRÍLOHY	64

1 ÚVOD

Skutočnosťou je, že len malé percento z vyprodukovaných plastov je opätovne recyklovaných. Prekážkou však nie je nedostatočné technické vybavenie. Problém je zapríčinený nezodpovedným spôsobom manipulácie s výrobkami po uplynutí doby ich používania, chýbajúcim značením materiálov a taktiež ich nesprávnym triedením. Recyklácia mnohokrát nie je realizovaná aj z dôvodu ekonomickej nevýhodnosti. Veľké množstvo plastov nakoniec končí voľne v prostredí, v ktorom žijeme, hromadí sa a spôsobuje jeden z najväčších globálnych problémov – plastový odpad. Z tohto plastu vznikajú drobné úlomky plastov, známe pod pojmom sekundárne mikroplasty, koncentrované vo vodných i pôdných ekosystémoch. [1, 2, 3]

Táto práca sa však zaoberá primárnymi mikroplastami, ktoré sa vo forme polymérnych mikročastíc zamerne využívajú v kozmetických a čistiacich prostriedkoch. Mikroplastové častice v aplikáciách kozmetických peelingových prípravkoch boli prvýkrát predstavené v poslednom desaťročí ako lacnejšia náhrada prírodných abrazív. Tie sú používané pre docielenie žiaduceho odstránenia odumretých kožných buniek. Nárast počtu týchto mikroplastov vo vodných ekosystémoch je preto spôsobený nemožnosťou zaistiť zber častíc v zariadeniach na čistenie odpadových vôd z dôvodu ich malej veľkosti, a tým predísť ich vstupu do životného prostredia. [3, 4]

Problematika znečistenia životného prostredia peelingovými časticami používanými v kozmetike však nie je zapríčinená časticami ako takými, ale materiálom, z ktorého boli vyrobené. Najviac zastúpené peelingové častice sú vyrobené z polyetylénu a v životnom prostredí nedochádza k ich rozkladu. To spôsobuje ich hromadenie a následné ohrozovanie života nielen živočíchov zdržiavajúcich sa vo vodných ekosystémoch, ale tiež ľudí, pre ktorých sa tieto živočíchy stali potravou. Obavy zo vstupu mikroplastových častíc do potravinového reťazca ľudí sú teda opodstatnené. [3, 5]

Jedným z možných riešení tohto globálneho problému môže byť návrh vhodnej alternatívy syntetických mikroplastových častíc. Adekvátnou náhradou by sa mohli stať častice pripravené z biopolymérov, ktoré sú skutočne prírode identické a schopné rozložiť sa v nej bez vzniku nežiaducich produktov. Ako zodpovedajúci predstaviteľ biopolymérov vhodných pre prípravu peelingových častíc sa tak javí poly(3-hydroxybutyrát).

Práca sa preto zaoberá viacerými spôsobmi prípravy častíc z tohto materiálu v závislosti od jeho vstupnej formy. Cieľom práce bolo navrhnúť viaceré technológie prípravy biopolymérnych častíc s ohľadom na možnosť ich využitia ako náhrady častíc syntetických plastov v kozmetike. Práca sa zameriava na optimalizáciu vyvinutých metód a následnú charakterizáciu pripravených častíc.

Teoretická časť v úvode tejto práce definuje pojem exfoliácia a bližšie popisuje jej typy. Následne podrobne charakterizuje abrazívne častice používané v kozmetike, požiadavky, ktoré sú na ne kladené, a taktiež popisuje problematiku používania syntetických abrazívnych častíc. Literárna rešerš nadväzuje návrhom ekologickejších alternatív používaných častíc a zameriava sa na charakteristiku polyhydroxybutyrátu. Záver teoretickej časti sa zaoberá rešeršou dostupných metód charakterizácie daných častíc a metódou senzorickej analýzy použitej v tejto práci.

V experimentálnej časti boli prevedené viaceré spôsoby prípravy biopolymérnych častíc na báze polyhydroxybutyrátu nasledované ich optimalizáciou. Boli pripravené častice s prídavkom soli v snahe pripraviť častice s menším abrazívnym efektom. Vyvinutá metóda prípravy častíc bola overená vo väčšom množstve. Pripravené častice boli charakterizované podľa ich laboratórne stanovenej i subjektívne zhodnotenej abrazívnej schopnosti, ich mechanických vlastností a morfológie.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Charakteristika exfoliácie a jej princípov

Exfoliácia predstavuje vedomý proces odlupovania odumretých kožných buniek z vrchnej vrstvy pokožky, tzv. epidermis. Ten je tvorený niekoľkými podvrstvami. Najspodnejšia, tzv. bazálna vrstva predstavuje prostredie, kde dochádza k tvorbe a deleniu pleťových buniek a začína sa tým ich životný cyklus. Pri prekonávaní zvyšných podvrstiev epidermis smerom nahor postupne strácajú vodu, stláčajú sa a pomaly odumierajú. Následne sa ako odumreté uložia na povrchu, kde vytvoria tzv. zrohovatenú vrstvu, ktorá sa na pokožke prejavuje vznikom šupiniek a stáva sa ideálnym prostredím pre tvorbu baktérií. Odumreté kožné bunky sa odlupujú prirodzene alebo je proces ich odstránenia podporený exfoliáciou. Existujú viaceré typy exfoliácie, ktoré sú založené na rôznom princípe. [6]

Mechanická exfoliácia predstavuje proces odierania odumretých kožných buniek epidermis. Mechanické odlupovanie sa prevádza pomocou nejakého nástroja (kefy či špongie) alebo prostredníctvom abrazívnych mikročastíc. Najčastejšie ide o zrnitú látku, ktorá je suspendovaná v kréme či pleťovom géle. Nedostatočné eliminovanie odumretých kožných buniek zapríčiňuje upchávanie pórov nečistotami a mazom a následný vznik infekcií. Pokožka má svoj vlastný priebeh odlupovania mŕtvych buniek, no v niektorých prípadoch, napr. pre lepšie vstrebávanie ďalších kozmetických prípravkov do pokožky, je prospešné proces odlupovania podporiť. Okrem toho sa aplikáciou abrazív zlepšuje prekrvenie pokožky, ktorá je následne hladká a hydratovaná. Veľkosť prítomných abrazívnych mikročastíc v kozmetických prípravkoch môže byť odlišná. S rastúcou veľkosťou častíc sa efekt exfoliácie zvyšuje, preto je dôležité riadiť sa konkrétnym typom pleti spotrebiteľa, posúdiť vhodný tlak na pokožku a zároveň premyslieť frekvenciu používania peelingu. Správne zvoleným prevedením sa dá predísť nechcenému podráždeniu alebo mikroskopickému poškriabaniu pokožky v dôsledku silného abrazívneho efektu a doceliť tak žiaduci efekt exfoliácie. [7, 8, 9, 10, 11]

Druhým, odlišným typom exfoliácie, no taktiež pomerne vyhľadávaným, je chemická exfoliácia. Chemické, príp. enzymatické exfolianty dokážu narušiť väzby (desmozómy), ktoré sú typické pre bunky epidermis, prípadne rozrušujú keratínový proteín. Oboma spôsobmi sa doceli odstránenie odumretých kožných buniek. Chemická exfoliácia využíva prostriedky pre opätovné obnovenie pokožky, ktorými sú hydroxykyseliny alebo enzýmy. Najbežnejšími chemickými exfoliantami spomedzi hydroxykyselín sú α -hydroxykyseliny (AHA). Predstavujú skupinu kyselín prirodzene sa vyskytujúcich v potravinách odvodených od rastlinných cukrov. Patria medzi ne napríklad kyselina citrónová (obsiahnutá v citrusových plodoch), kyselina glykolová (v cukrovej trstine), kyselina mliečna (v kyslom mlieku a rajčinovej šťave), kyselina jablčná, vínna, atď. Výsledkom pôsobenia AHA je stimulácia tvorby normálnej zdravej pokožky. Tá zahŕňa aj odlupovanie odumretých kožných buniek epidermis, zníženie tvorby suchých šupín na povrchu kože a stimuláciu bunkového cyklu. Okrem hydroxykyselín využíva chemická exfoliácia taktiež enzýmy, ktoré sú biologickými katalyzátormi umožňujúcimi chemické reakcie nielen v pokožke. Enzýmy v chemických exfoliantoch „konzumujú“ odumreté kožné bunky a nahrádzajú ich novými odhaľovaním spodnejších vrstiev epidermis. Chemická exfoliácia vykonávaná pomocou enzýmov sa

v niektorých literárnych zdrojoch označuje ako enzymatická exfoliácia. V niektorých prípadoch je vhodné využiť oboch efektov (mechanického aj chemického peelingu) v jednom prípravku. [7, 9, 12]

Rozvoj vedy a techniky neustále podnecuje vznik nových typov exfoliácie (laserová, mikro-exfoliácia, ...). Táto práca sa však bude ďalej zaoberať už len mechanickou exfoliáciou, konkrétne problematikou abrazívnych častíc, vzhľadom na to, že práve tie spôsobujú enviromentálne škody, na ktoré sa táto práca bude snažiť poukázať, príp. aj navrhnúť niektoré spôsoby riešenia daných problémov.

2.2 Abrazívne častice pre kozmetiku

2.2.1 Charakteristika abrazívnych častíc

Abrazívne častice, ktoré sú prostredníctvom kozmetických prípravkov aplikované na pokožku, je možné definovať ako pevný časticový materiál, ktorý dokáže pod tlakom prostredníctvom trenia odstrániť vrchnú vrstvu pokožky (epidermis) a spolu s ňou i nečistoty, pozostatky kozmetických produktov z povrchu kože a tým doceliť jej obrúsenie. Bežne ide o pevné častice, ktoré sú používané v kozmetických peelingoch, krémoch, mydlách či zubných pastách. Účinok týchto zložiek pri aplikácii v ústnej dutine a na pokožke tela je síce rovnaký, ale používané typy abrazív sú rôzne. [13]

Abrazívnymi časticami používanými v kozmetických prípravkoch na tvár a telo môžu byť prírodné abrazíva pripravené mletím semien ovocia (broskyne, jablka či marhule), škrupín orieškov (mandlí alebo vlašských orechov) či zrn ovsu a pšenice. Na druhej strane sa v značnej miere využívajú i syntetické materiály, ktoré sú zastúpené polymermi (najčastejšie polyetylénové a polypropylénové častice), práškom nylonu a voskami. Zubné pasty obvykle obsahujú abrazíva vo forme minerálnych práškov napr. hydratovaného oxidu hlinitého, dehydratovaného oxidu kremičitého, uhličitanu horečnatého a vápenatého, fosforečnanu vápenatého alebo hydrogenuhličitanu sodného. [8, 13]

2.2.2 Požiadavky na abrazíva v peelingoch

Abrazívne častice používané v kozmetických prípravkoch musia spĺňať určité kritériá. Tie sa odvíjajú od vlastností polyetylénových častíc, ktorých použitie je najviac rozšírené, a ktoré majú byť z dôvodu vznikajúcich ekologických problémov nahradené vhodnejšou alternatívou.

Vzhľadom na to, že ide o abrazívne častice, je zrejmé, že ich schopnosť oderu odumretých buniek pokožky bude jednou z najdôležitejších požiadaviek. Abrazívna schopnosť častíc súvisí s ich tvarom, veľkosťou a zastúpením v kozmetickom prípravku. Používané abrazívne častice sú prevažne guľovitého tvaru. Veľkosť a zastúpenie častíc v kozmetickom prípravku závisia na voľbe výrobcu. Zvyčajné percentuálne zastúpenie častíc v peelingoch sa pohybuje v rozmedzí 3–5 %. [14, 15]

Keďže väčšina vyrábaných kozmetických prípravkov je bielej farby, mnoho výrobcov peelingov požaduje, aby aj abrazívne častice v nich obsiahnuté mali bielu farbu. Častice s iným, tmavším sfarbením totiž menia vzhľad celého kozmetického prípravku, čo je pre niektorých výrobcov neprijateľné. [14, 15]

Pri výbere vhodnej alternatívy abrazívnych častíc je potrebné zohľadňovať taktiež schopnosť tvorby suspenzie. Častice by mali byť chemicky inertné, aby nemohlo dôjsť k výraznejšiemu vplyvu častíc na pH či viskozitu samotného kozmetického prípravku. Tvorbu suspenzie ovplyvňuje aj hustota častíc. V prípade, že je hustota používaných častíc vysoká, je schopnosť homogénneho udržania častíc v suspenzii zložitejšia. [14, 15]

Výber vhodného abrazíva je taktiež posudzovaný podľa stability častíc vo vode, ktorá je jednou z hlavných zložiek kozmetických prípravkov. [14, 15]

V neposlednom rade sa kladie dôraz aj na cenu náhradného abrazíva. Vzhľadom na to, že globálna spotreba abrazívnych častíc vyrobených z PE a použitých v kozmetických prípravkoch činí niekoľko stoviek ton ročne, je potrebné, aby bolo alternatívne abrazívum dostupné a zároveň cenovo výhodné. [14, 15]

2.2.3 Výhody a nevýhody používaných peelingových abrazív

V úvodnej kapitole Charakteristika abrazívnych častíc boli vymenované momentálne používané častice v kozmetike. Nie všetky sú však svojimi vlastnosťami vhodnou alternatívou k nevhodným syntetickým polymérom.

Prírodné abrazívne častice v podobe škrupiniek orechov či semien ovocia sú častou alternatívou syntetických peelingových častíc. Výhodou je ich dostupnosť a cena. Mnohokrát sú vyhľadávané taktiež pre prírodný charakter, ktorý dodávajú celému kozmetickému prípravku. Niektorým výrobcem kozmetiky však viac záleží na bledom až bielom sfarbení výsledného produktu, a preto sa týmto časticiam vyvarujú. Problémy môže spôsobovať aj ich stabilizácia v suspenzii. Tá je totiž často umožnená iba v prípade použitia viacerých chemických stabilizátorov a konzervantov, čím výsledný prírodný charakter kozmetického prípravku s danými prírodnými abrazívami ustupuje do úzadia. [14, 15]

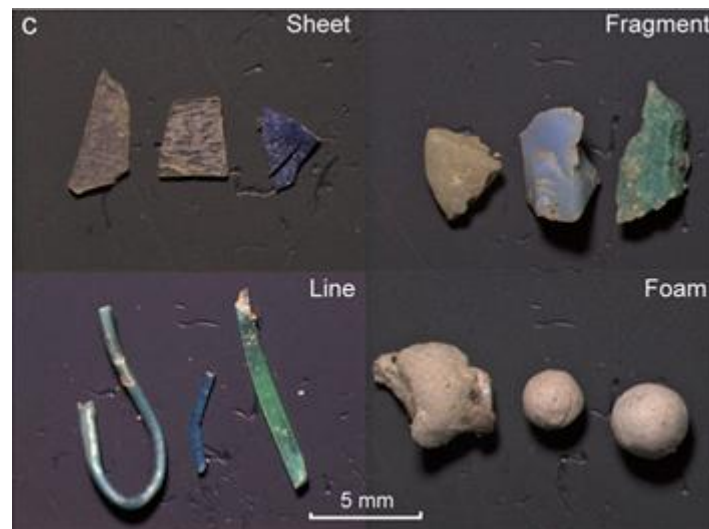
Abrazíva anorganického či minerálneho pôvodu (pemza, piesok či iné minerály) môžu byť pridávané v bielej farbe a teda nespôsobovať sfarbenie ako u prírodných abrazív. Podobne ako prírodné abrazíva, aj tieto sú dostupné a cenovo výhodné. Ich nedostatkom je však pomerne vysoká abrazívna schopnosť, ktorá by mohla spôsobiť podráždenie či poškriabanie pokožky. Problém spôsobuje aj ich vysoká hustota, ktorá spôsobuje usádzanie častíc nielen v kozmetických prípravkoch, ale tiež na dne potrubí, čo spôsobuje ich upchávanie. [14, 15]

Syntetické polymérne abrazívne častice spĺňajú všetky požadované vlastnosti. Je možné ich pripraviť v bielej farbe tak, aby boli cenovo dostupné. Majú optimálnu abrazívnu schopnosť a taktiež hustotu. Z dôvodov opísaných vyššie sa teda najčastejšie používajú syntetické abrazívne častice vyrobené z PE. Používanie týchto abrazívnych častíc má však globálny dopad na ekológiu. Následky aplikácie týchto abrazív v kozmetickom priemysle sú zmienené v nasledujúcej kapitole. [14, 15]

2.2.4 Riziká použitia polymérnych abrazív

Plastové fragmenty či častice s veľkosťou menšou ako 5 mm sú v literatúre často označované ako mikroplasty. Pokiaľ sa dostávajú do ekosystému vo forme, v ktorej boli vyrobené a použité spotrebiteľom, ide o tzv. primárne mikroplasty. Tie sa vďaka svojim vhodným vlastnostiam používajú ako abrazíva v už vopred spomínaných produktoch osobnej starostlivosti. Vznik tzv. sekundárnych mikroplastov umožnili hlavne procesy frakcionácie

a fyzikálne, chemické či biologické interakcie, ako napr. fotodegradácia plastových výrobkov po ich použití. Ukážky mikroplastov zobrazuje obrázok 1. [16]



Obr. 1: Príklady rôznych tvarov mikroplastov [prevzaté z 17]

Nech už mikroplasty vznikli akýmkoľvek spôsobom, ich množstvo vo vodných ekosystémoch neustále stúpa. V nedávnej štúdii (Peng a kol., 2017) bolo dokonca preukázané, že sladkovodné ekosystémy nesú podobné záťaže zo strany mikroplastov ako morské systémy. Vzhľadom na to, že v sladkých vodách bolo vyvinuté menšie úsilie na monitorovanie mikroplastových častíc, môže sa ich tu zhromažďovať naozaj veľké množstvo. Podstatným činiteľom rozšírenia mikroplastových častíc vo vodných ekosystémoch sú prirodzené vlastnosti plastov, medzi ktoré patrí hustota, tvar a veľkosť mikroplastových častíc. Tie totiž môžu ovplyvniť výsledný prenos a rozloženie daných častíc vo vodách po celom svete. Mikroplasty v otvorených a dynamických sladkých vodách napokon prirodzeným chodom končia v morskom ekosystéme. V stálych a izolovaných vodách, kde sa voda zdržuje dlhý čas, však mikroplastové častice zostávajú a postupne sa hromadia. [18, 19]

Biologicky odbúrateľné mikroplastové častice ako náhrada abrazívnych častíc pripravených zo syntetických plastov by mohli prispieť k minimalizovaniu zranení a úmrtí voľne žijúcich zvierat najmä vo vodných ekosystémoch alebo v ich blízkosti. Čoraz častejšie totiž dochádza k situáciám, kedy si morské živočíchy zamieňajú plastové mikročastice s potravou, čo sa prejavuje vnútornými poraneniami v ich telách a zároveň narušením funkcie tráviacich enzýmov. Plastové mikročastice sa im ukladajú v žalúdku, kde tvoria nestráviteľnú hmotu. V dôsledku pocitu zaplneného žalúdka neprijímajú tieto živočíchy ďalšiu potravu a nakoniec zomierajú od hladu. [3, 5]

Problém s mikroplastami sa však netýka len živočíchov. Mikroplastové častice môžu prepravovať rôzne organické znečisťujúce látky, ťažké kovy či invazívne alebo patogénne mikroorganizmy. Adsorpcia organických látok na povrch mikroplastov je podmienená samotným povrchom, ktorý je tvorený filmom mikrobiálnej kultúry. Napriek tomu, že plasty sú hydrofóbne molekuly, ich povrch môže oxidovať, čím potenciálne môže dôjsť k naviazaniu

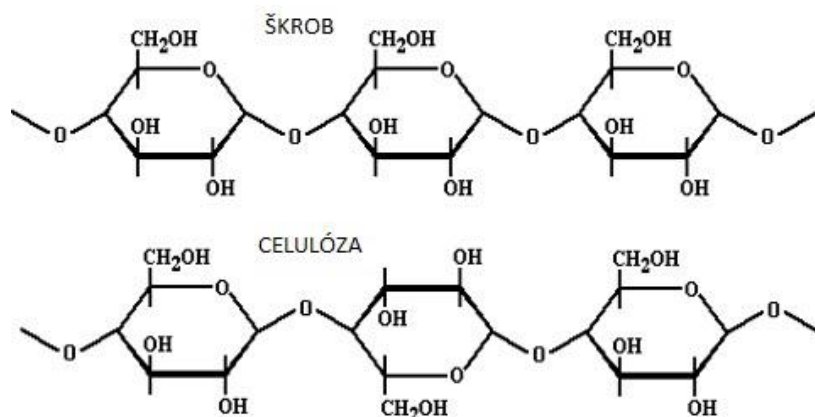
a preprave ťažkých kovov. Bolo preukázané, že dané organické kontaminanty sú schopné u ľudí vyvolať vážne zdravotné problémy. Ashton a kol. v nedávnych štúdiách na peletách z polyetylénu (PE) získanými na pobreží Spojeného kráľovstva zaznamenali zvýšené koncentrácie hliníka, olova či medi. Pretože ľudia konzumujú rôzne druhy rýb a iných (najmä morských) živočíchov, obavy zo vstupu mikroplastov, znečisťujúcich organických látok a ťažkých kovov do ľudského potravinového reťazca sú opodstatnené. [3, 18]

2.3 Alternatívy pre udržateľné životné prostredie

V snahe nájsť obnoviteľnú a biologicky rozložiteľnú náhradu polyetylénových častíc v peelingoch či iných momentálne používaných neekologických variant je potrebné venovať pozornosť vlastnostiam možných alternatív. Náhradné materiály musia spĺňať rovnaké nároky na vlastnosti častíc, ktoré z nich majú byť pripravené, aké boli opísané v kapitole Požiadavky na vlastnosti abrazívnych častíc. Týmto nárokom môže byť vyhovené použitím biopolymérov.

2.3.1 Celulóza a jej deriváty

Celulóza sa zaraďuje medzi polysacharidové polyméry. Má lineárny reťazec s množstvom monosacharidových jednotiek glukózy spojených β -(1,4)-glykosidickou väzbou. Táto acetálová väzba glukózy sa nachádza v postavení beta, čím sa celulóza odlišuje od škrobu (obrázok 2). Tento rozdiel v acetálových väzbách následne spôsobuje fakt, že celulóza nie je pre ľudí stráviteľná, pretože nemáme enzýmy potrebné pre štiepenie β -acetálových väzieb. [20, 21]



Obr. 2: Rozdiel α - a β -glykosidickej väzby v škrebe a celulóze [20]

Celulóza je dôležitá štruktúrna zložka bunkových stien fotosyntetických rastlín. Je to vláknitý typ polysacharidu, ktorý je nerozpustný vo vode. Prirodzene sa nachádza v bavlně, ľane či dreve ihličnatých a listnatých stromov. Z bunkových stien spomínaných rastlín sa celulóza následne izoluje a prečistená sa používa na výrobu papiera a textílií a jej deriváty sa využívajú v plastoch, fóliách, lepidlách a lakoch. [22, 23]

Ako alternatíva k momentálne produkovaným abrazívnym časticiam využívaných v kozmetike bola vyvinutá mikrokryštalická celulóza (MCC). Získava sa hydrolýzou celulózy

minerálnymi kyselinami. Tento derivát celulózy vytvára biely kryštalický prášok pórovitých častíc, ktoré sú bez vône a zápachu. Mikrokryštalická celulóza nie je toxická. Je známa svojou biologickou rozložiteľnosťou a kompatibilitou, vysokou mechanickou pevnosťou, veľkým povrchom a zároveň malou hustotou. Bežne sa používa ako spojivo a plnivo v potravinách a tabletách, pretože má vynikajúce väzbové vlastnosti ako suché spojivo, ale predovšetkým našla využitie ako výstužné činidlo pri vývoji polymérnych kompozitov. Okrem toho sa používa ako emulgátor v pastách a krémoch. Vzhľadom na svoje nemenné vlastnosti môže byť MCC použitá ako náhrada polymérnych častíc v kozmetických peelingoch. Niektoré zdroje však poukazujú na jej nedostatočnú stabilitu vo vode a taktiež nedostatok abrazivity. [14, 23, 24]

Okrem mikrokryštalickej celulózy bol ako derivát vyvinutý aj acetát celulózy, ktorý je jedným z jej najdôležitejších esterov. Získava sa reakciou celulózy s acetanhydridom a kyselinou octovou v prítomnosti kyseliny sírovej. Následnou čiastočnou hydrolýzou sa odstráni sulfát a dostatočný počet acetátových skupín, čím sa získa produkt požadovaných vlastností. Acetát celulózy sa všeobecne zaraďuje medzi biologicky odbúrateľné plasty napríklad v prostredí pôdy, kompostu či vo vode, no samotné odbúranie netrvá krátko. Úplné rozloženie takéhoto materiálu pravdepodobne zaberie pár rokov. Acetát celulózy môže mať rôzne využitie. Používa sa na výrobu vlákien, membrán alebo malých častíc. Tie by taktiež mohli poslúžiť ako vhodná náhrada ľahko a lacno produkovaných polyetylénových či polypropylénových častíc, ktoré zaťažujú životné prostredie. [14, 25, 26, 27]

2.3.2 Kyselina polymliečna (PLA)

Kyselina polymliečna (PLA) je termoplastický alifatický polyester získavaný z obnoviteľných zdrojov, ako napr. škrob, kukuričný škrob alebo cukrová trstina. Tento biopolymér má výhodu v tom, že je po spracovaní na plast následne schopný biologickej rozložiteľnosti v podmienkach riadeného kompostu. Pôvodne si mal byť schopný zachovať bezchybnú bielu farbu podobnú polyetylénu. Stabilita bielej farby sa však dokázať nepodarila a kozmetické produkty obsahujúce častice pripravené z PLA začali po určitom čase žltnúť. Okrem toho bol zaznamenaný aj rapídny pokles pH v produktoch obsahujúcich tento biopolymér. Vzhľadom na tieto znalosti sa teda použitie PLA vo forme abrazívnych častíc v kozmetických produktoch priemyselne i na vedecké účely vylúčilo. [14, 28]

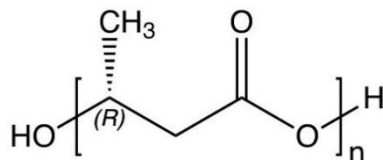
2.4 Poly(3-hydroxybutyrát)

Z dôvodov spomenutých vyššie použitie PLA pre výrobu častíc do kozmetických prípravkov nie je možné. Vzhľadom na to, že polyhydroxybutyrát sa javí ako vhodná ekologická náhrada syntetických častíc v kozmetike, bude sa zvyšok tejto práce zaoberať výlučne týmto materiálom.

2.4.1 Charakteristika

Poly(3-hydroxybutyrát) (PHB) je najznámejším a prvým identifikovaným (Lemoigne, 1925) členom skupiny polyhydroxyalkanoátov (PHA), ktoré vznikajú polymeráciou monomérov *R*-(-)-hydroxyalkanovej kyseliny obsahujúcej 3 až 14 uhlíkov. PHB je z chemického hľadiska

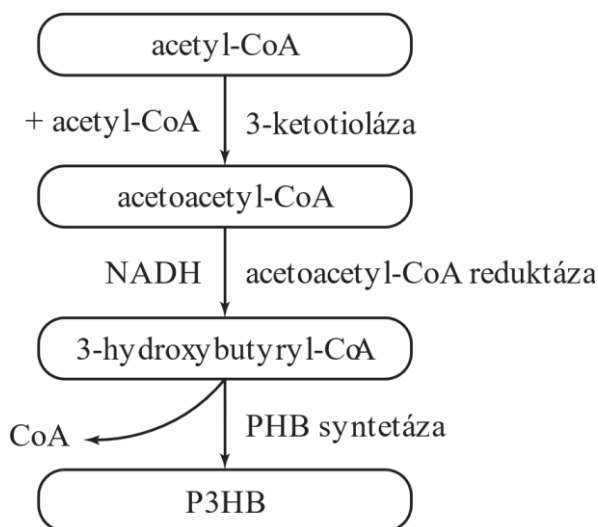
polyesterom β -hydroxybutánovej kyseliny. V reťazci tohto polyesteru sa nachádza karboxylová kyselina, ktorá vytvára esterovú väzbu s hydroxylovou skupinou druhého monoméru (obrázok 3). [29, 30]



Obr. 3: Štruktúra poly(3-hydroxybutyrátu) [prevzaté z 31]

2.4.2 Výroba

Jedinými organizmami, ktoré dokážu prirodzene syntetizovať P3HB sú rastliny a baktérie. Vzhľadom na to, že z rastlín je možné získať len nízke výťažky, priemyselná syntéza P3HB najčastejšie prebieha v baktériách. Najviac preskúmaná syntéza prebieha v prípade, že sa bunka nachádza v nevyvážených podmienkach. Znamená to, že rast bunky je obmedzený nedostatkom niektorého z prvkov fosfor, dusík, kyslík, železo a pod. v závislosti od druhu baktérie. Biosyntéza však začne prebiehať len v prípade, že má bunka dostatočný až nadbytočný zdroj uhlíka. Za týchto podmienok je PHB bunkou tvorené ako zásobný zdroj energie a uhlíka. Syntéza P3HB prebieha v troch krokoch zobrazených na obrázku 4. [32, 33]



Obr. 4: Mechanizmus bakteriálnej syntézy poly(3-hydroxybutyrátu) [33]

Na úvod dochádza ku kondenzačnej reakcii dvoch molekúl acetyl-CoA za vzniku acetoacetyl-CoA. Ten sa následne v prítomnosti vhodného enzýmu a redukovanej formy nikotinamidadeninukleotidu (NADH) redukuje na 3-hydroxybutyryl-CoA, ktorý je stereoselektívny a nachádza sa v konfigurácii *R*. Nakoniec dochádza ku polymerácii vzniknutého (*R*)-3-hydroxybutyryl-CoA za odštiepenia koenzýmu A na poly(3-hydroxybutyrát). Opísaná syntéza je regulovaná príslušnými enzýmami

a koncentráciou acetyl-CoA a voľného koenzýmu A v bunke. Vyprodukovaný P3HB sa následne z bakteriálnych buniek extrahuje niekoľkými typmi metód. [32, 33]

2.4.3 Fyzikálne vlastnosti

Najdôležitejším faktorom ovplyvňujúcim fyzikálne vlastnosti polyméru je chemická štruktúra. Bakteriálne pripravený poly(3-hydroxybutyrát) sa vyskytuje vo forme izotaktického biopolyméru. Všetky chirálne uhliky monomérov P3HB sa nachádzajú v konfigurácii *R*, čo spôsobuje, že tento biopolymér je kryštalický. Samotný je tuhý a krehký, čo je výsledkom jeho vysokej kryštalinity, ktorá sa pohybuje v rozmedzí 65–80 %. P3HB má ako termoplastický materiál vlastnosti porovnateľné so syntetickým polypropylénom (PP) (Tabuľka 1). [30]

Tabuľka 1: Porovnanie vybraných vlastností PHB a PP [30]

vlastnosť	PHB	PP
teplota topenia T_m [°C]	171–182	171–186
kryštalinita [%]	65–80	65–70
hustota [g.cm ⁻³]	1,23–1,25	0,905–0,940
molekulová hmotnosť M_w [$\cdot 10^{-5}$ g.mol ⁻¹]	1–8	2,2–7,0
odolnosť voči UV	dobrá	slabá
odolnosť voči rozpúšťadlám	slabá	dobrá
biodegradabilita	dobrá	–

Nad teplotou topenia uvedenou v tabuľke 1, t.j. pri teplote približne 200 °C, dochádza už k významnej tepelnej degradácii P3HB, čím nastáva skracovanie polymérneho reťazca za vzniku esteru kyseliny krotónovej. Skutočnosť, že sa teplota, pri ktorej dochádza k degradácii, nachádza na pomyselnjej teplotnej škále tak blízko pri teplote topenia, následne spôsobuje ťažkosti pri spracovávaní polyméru. [34]

P3HB sa rozpúšťa v chloroforme, trichlóretyléne, 2,2,2-triflóretanole, etylacetoacetáte či dimetylformamide. Polyhydroxyalkanoáty vrátane PHB sa vyznačujú slabou rozpustnosťou v bežne používaných polymérnych rozpúšťadlách, preto sa pre rozpustenie často používajú práve rozpúšťadlá obsahujúce halogény (najčastejšie chloroform). Použitie týchto rozpúšťadiel je však spojené s rizikom znečistenia životného prostredia vzhľadom na ich toxicitu. [35, 36, 37]

2.4.4 Biodegradabilita

Výhodou takmer celej skupiny PHA je okrem biokompatibility ich schopnosť degradovať v aeróbných aj anaeróbných podmienkach enzymatickou hydrolýzou. Vhodnosť prostredia pre degradáciu polyméru sa určuje podľa výskytu mikroorganizmov v životnom prostredí schopných degradovať daný polymér. V závislosti od prostredia sa teda rozlišuje biodegradabilita v pôde, mori, komposte či aktivovanom kale (anaeróbnou upravenej odpadovej vode), pretože práve z týchto miest sa podarilo izolovať niekoľko mikroorganizmov rozkladajúcich PHB. Baktérie, huby a riasy, ktoré sú mikroorganizmami z rodov *Pseudonocardiaceae*, *Micromonosporaceae*, *Thermomonosporaceae*, *Strepto-*

sporangiaceae a *Streptomycetaceae*, sú schopné kompletne premeniť PHB na oxid uhličitý, vodu a energiu. Mechanizmus pôsobenia týchto mikróbov spočíva v napadnutí povrchu daného polyméru a vylúčenia enzýmov extracelulárnych depolymeráz slúžiacich na rozrušenie povrchu PHB. Produkty degradácie získané z rozrušenia povrchu sú následne absorbované bunkovou stenou a metabolizované. [5, 38, 39]

Schopnosť biologickej rozložiteľnosti polyméru závisí priamo na danom polyméri, jeho chemickej štruktúre a fyzikálnych vlastnostiach. Biodegradabilita je komplexným procesom, do ktorého vstupuje veľké množstvo premenných. Miera finálnej degradácie je ovplyvnená mnohými vonkajšími faktormi, ktorými sú napr. teplota, vlhkosť a pH prostredia, dostatok živín, hladina kyslíka či množstvo ultrafialového žiarenia. Ovpływujú ju vlastnosti ako kryštalinita a kryštalická štruktúra či morfológia povrchu. Nie menej dôležitými vlastnosťami polyméru v schopnosti degradovať sú tiež teplota skleneného prechodu, modul pružnosti, prítomnosť aditív a hydrofilné a hydrofóbne vlastnosti. [5, 39, 40]

Biologická rozložiteľnosť PHA okrem iného závisí na ich molekulovej hmotnosti a teplote topenia. Bolo zistené, že PHA s nízkou molekulovou hmotnosťou sú viac náchylné k biodegradabilite a so zvyšujúcou sa teplotou topenia PHA ich schopnosť biologickej rozložiteľnosti klesá. [39]

Ekosystémy sa vyznačujú rozličným rozložením a populáciou mikroorganizmov, preto je potrebné jednotlivé ekosystémy dôkladne preskúmať. Tokiwa a kol. preukázali, že kompostovanie pri vyššej teplote sa javí ako jedna z perspektívnych technológií pre ekologickú degradáciu biodegradovateľných plastov a prítomnosť termofilných mikroorganizmov je pre proces degradácie týchto plastov nevyhnutná. [5, 40]

2.5 Metódy charakterizácie častíc

2.5.1 Abrazivita

Charakterizácia abrázie ako procesu odierania, poškrabania či opotrebovania materiálu sa prevádza prostredníctvom špeciálnych prístrojov určených na konkrétny typ materiálu využívajúcich príslušný typ abrazíva alebo abrazívnych častíc. Tieto zariadenia sú navrhnuté tak, aby simulovali opakované použitie materiálu alebo model jeho opotrebovania. Abrazíva aplikované na posúdenie abrázie materiálu sú najčastejšie vo forme malých tvrdých častíc s ostrými hranami a rôznou veľkosťou. [41, 42]

Spôsobov merania či charakterizácie abrazivity materiálu je v priemysle používaných veľa. Testovanie abrazivity sa využíva najčastejšie v gumárenskom priemysle či priemysle plastov a náterových hmôt. V kozmetickom priemysle sa najčastejšie využíva charakterizácia účinnosti abrazívnych častíc používaných v zubných pastách. [42, 43]

Existuje niekoľko noriem popisujúcich testovanie abrazivity, vďaka ktorým je možné štandardizovane zmerať a porovnať rôzne materiály v ich schopnosti odolávať pôsobeniu abrazív. Pre posúdenie účinnosti abrazívnych častíc v peelingoch však nijaké normy ani prístroje nie sú dostupné. Objektívne posúdenie účinnosti daných častíc by bolo možné docieľiť využitím existujúcich metód pre iné priemyselné odvetvia a aplikovať ich na porovnanie abrazívnej schopnosti peelingových častíc. Po preskúmaní vhodných na trhu dostupných prístrojov bolo skonštatované, že väčšina prístrojov funguje na lineárnom,

rotačnom či oscilačnom princípe pohybujúcich sa plôch s abrazívom. Dané abrazíva by teoreticky bolo možné zameniť za iné abrazívne častice, ktoré majú byť skúmané, no ich fixácia na pohybujúce sa plochy by bola zrejme nedokonalá a technicky komplikovaná. [44]

Okrem problematického riešenia fixácie častíc by pravdepodobne nebolo možné relevantne posúdiť ani ich abrazívnu účinnosť. Zmienené prístroje sa totiž používajú na sledovanie abrazivity oveľa tvrdších materiálov než je pokožka ľudského tela. Častice, ktorých abrazívna schopnosť má byť sledovaná, tak nemajú postačujúce mechanické vlastnosti, aby mohli byť posudzované na takom materiáli.

2.5.2 Tlaková skúška

Pri bežnom prevedení tlakovej skúšky je skúmané teleso položené medzi dve tlačiace plochy a pôsobením tlakovej sily je teleso stláčané. Počas deformácie sa zaznamenáva závislosť pôsobeného napätia na relatívnej deformácii telesa. Táto závislosť sa prejavuje lineárnym rastom v oblasti platnosti Hookovho zákona, ktorý hovorí, že napätie (σ) pôsobiace na materiál je priamo úmerné deformácii (ε), ktorá v materiáli vzniká (rovnica):

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad [\text{Pa}]. \quad (1)$$

Konštantou úmernosti je Youngov modul pružnosti (E), ktorý je pre daný materiál za určitej teploty konštantou. Je možné ho zistiť zo smernice lineárnej časti tlakovej krivky. Prekročením oblasti platnosti Hookovho zákona dochádza k zakriveniu tlakovej krivky, ktorá v materiáli predstavuje nelineárne elastické správanie a následnú plastickú deformáciu. [45, 46]

Napätie (σ) vznikajúce v materiáli je definované ako pomer pôsobiacej sily (F) na materiál s konštantným prierezom (S), na ktorú sila pôsobí (rovnica 2):

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad [\text{Pa}]. \quad (2)$$

Pre tlakovú skúšku sa používajú skúšobné telesá najčastejšie v tvare valca, trubky alebo pravouhlého hranolu, ktoré majú so svojou výškou nemeniacu sa hodnotu prierezu. Napätie pôsobiace na materiál sa teda dá jednoducho vypočítať z rovnice 2 a pomocou neho zaznamenať žiadanú závislosť napätia na deformácii materiálu. [46]

2.6 Senzorická analýza

„Senzorická analýza je vedecká disciplína používaná na vyvolanie, meranie, analyzovanie a interpretáciu reakcií na tie charakteristické vlastnosti potravín a ďalších výrobkov, ktoré sú vnímané zrakovým, čuchovým, chuťovým, sluchovým a hmatovým zmyslom. Táto definícia zahŕňa kvalitatívne i kvantitatívne prístupy. Nerozlišuje medzi senzorickými vlastnosťami posudzovanými konzumentmi alebo školenými hodnotiteľmi, objektívnymi či subjektívnymi senzorickými otázkami a výrobku či materiáli.“ [47]

Senzorická analýza pre hodnotenie bezprostredne využíva ľudské zmysly, vrátane spracovania výsledkov ľudským centrálnym nervovým systémom. Nie je možné nahradiť ju prístrojom. Stanovuje sa intenzita alebo stupeň príjemnosti. [48]

Pre správny priebeh analýzy je dôležité, aby prebiehala za určitých podmienok, ktorých výsledkom bude objektívne, presné a reprodukovateľné meranie s minimálnym efektom uprednostňovania niektorej značky a ostatných informácií, ktoré by potenciálne mohli mať vplyv na výsledné vnímanie hodnotiteľa. Podmienky hodnotenia sú kontrolované, aby boli výsledky senzorickej analýzy spoľahlivé a opakovateľné tak dlho, pokiaľ budú tieto podmienky zachované. Podmienky senzorickej analýzy pre konkrétny typ výrobku určuje norma ISO 8589. Na základe normy ISO 8586 môže byť sensorické hodnotenie prevádzané tromi základnými typmi hodnotiteľov – posudzovateľmi, vybranými posudzovateľmi a expertmi, pričom posudzovateľmi môžu byť laici alebo informovaní laici. [48, 49, 50]

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Použité materiály

Pre prípravu biopolymerných častíc boli využité dve rôzne formy polyméru. PHB, ktoré bolo pripravené technológiou Hydal, bolo dodané vo forme bielych vločiek vyzrážaných z chloroformu. Touto technológiou je možné pripraviť biodegradovateľné plasty z odpadného materiálu, ktorým je fritovací olej. Ten totiž slúži pre baktérie ako „potrava“, z ktorej si následne počas fermentácie vyprodukovávajú zásobný zdroj energie – biopolyméry PHA. [51, 52]

Okrem materiálu vo forme vločiek bol taktiež využitý PHB ENMAT Y1000P vo forme prášku dodaný spoločnosťou TianAn. Pre testovanie jednej zo zamýšľaných metód prípravy častíc bol využitý taktiež granulát PHB z vločiek šarže Hydal11.

Rozpúšťanie PHB bolo prevádzané v niekoľkých rozpúšťadlách v závislosti na metóde prípravy biopolymerných častíc. Acetyletyllaktát (AETLA) bol syntetizovaný Ing. Silvestrom Figallom, Ph.D. podľa postupu opísaného v bakalárskej práci Elišky Kučerovej s názvom Príprava ethyl 2-acetoxipropanoátu [53]. Vzhľadom na potrebu overenia navrhnutého postupu prípravy častíc vo väčšej miere bolo nutné zabezpečiť dodanie väčšieho množstva rozpúšťadla. Danej požiadavke nebolo možné vyhovieť laboratórnou syntézou AETLA, preto bola metóda prípravy častíc modifikovaná zmenou rozpúšťadla. Spoločnosťou NAFIGATE Corporation bolo následne dodané komerčne dostupné rozpúšťadlo dietyloxalát (DEO) zakúpené u spoločnosti BorsodChem MCHZ.

Pre modifikáciu mechanických vlastností výsledných častíc bol použitý chlorid sodný, chlorid draselný a bezvodý chlorid vápenatý s rozdielnymi distribúciami veľkosti častíc uvedenými v tabuľke 2. Potrebné väčšie množstvo bezvodého chloridu vápenatého bolo zakúpené od spoločnosti Lach-Ner.

Tabuľka 2: Distribúcia veľkosti častíc použitých solí

použitá soľ	distribúcia veľkosti častíc [μm]	D_{50} [μm]	D_{95} [μm]
NaCl	10–250	67	195
KCl	30–250	74	185
CaCl ₂	5–50	15	33

Pre výrobu vlákien boli použité dve nukleačné činidlá – nitrid boritý a mastek (typ LUZENAC A3). Nitrid boritý bol zakúpený u spoločnosti Merck, mastek u spoločnosti Imerys.

Do pripravených kozmetických základov peelingov určených na porovnanie v senzorickej hodnote boli okrem častíc pripravených z PHB aplikované taktiež komerčne dostupné častice použité ako štandardy. Využité boli celulózoové častice PhytPeel Natcell od spoločnosti Greenphyt vo veľkosti 0,3 mm a polyetylénové (HDPE) častice Inducos 13/4 od spoločnosti Induchem AG s veľkosťou v rozmedzí 0,2–0,4 mm.

Pre testovanie abrazivity pripravených častíc bola použitá zelená aranžovacia hmota Oasis.

3.2 Metódy prípravy biopolymérnych častíc

Príprava biopolymérnych častíc pre následné použitie v kozmetickom priemysle sa spája s rôznymi postupmi a metódami, ktoré boli pre túto bakalársku prácu preskúvané a niektoré z nich následne optimalizované. Príprava častíc bola celkovo preverená 4 rôznymi typmi metód.

3.2.1 Mletie

Pre tento postup prípravy častíc bolo použité PHB vo forme bielych vločiek šarže Hydal11. Mletie bolo prevedené v mlyne s otáčajúcim sa hriadeľom s nožom. Materiál bol nasypáný približne do polovice výšky nožového mlynu, aby sa dosiahlo efektívneho mletia, ale zároveň nedošlo k preplneniu mlyna. Opakovaným pohybom otáčajúceho sa hriadeľa s nožom smerom nahor a dolu v priebehu štyroch minút bolo docielené rozomletie častíc v celom objeme nádoby mlyna.

Namleté častice boli následne preosiate cez sítá s rôznou veľkosťou oka na definovanú veľkosť, resp. distribúciu veľkosti. S použitím sít s veľkosťou oka 0,5 mm, 1 mm a 2 mm bola prevedená analýza preosievania.

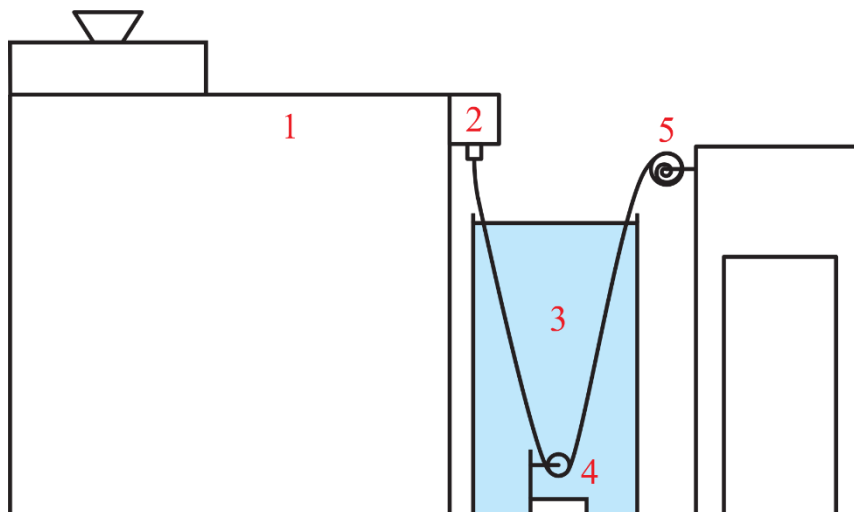
3.2.2 Zvlákňovanie a sekanie

Východiskovým materiálom pre tvorbu vlákien bolo PHB vo forme granúl šarže Hydal11. Materiál bol najskôr sušený 2 hodiny v sušiarňi pri 60 °C. Tvorba vlákien bola realizovaná na jednozávitovkovom extrúderi HAAKE™ Rheomex OS od spoločnosti ThermoFischer Scientific s riadiacou jednotkou HAAKE™ PolyLab OS RheoDrive 7, ktorého otáčky boli nastavené na rýchlosť 10 ot./min. Teplotný profil komory od násypky po výstup extrúderu bol regulovaný na teploty 175 – 180 – 185 – 190 °C. Počas vyhrievania komory boli pripravené 3 zmesi s hmotnosťou 200 g. Prvá zmes pozostávala zo samotných granúl Hydal11, zvyšné dve zmesi obsahovali 1 % hm. nukleačného činidla – nitrid boritý (zmes 2) a mastek LUZENAC A3 (zmes 3). Na výstupe extrúderu bola pripojená zvlákňovacia hlava s 10 dýzami s priemerom 0,2 mm, čím sa docielil vznik tenkých vlákien.

Vlákná vzniknuté tavením každej z pripravených zmesí boli navedené na hladinu vody vyhriatej na teplotu 50 °C, kde sa nechali voľne ochladiť a vykryštalizovať. Vzniknuté pozvoľne stočené vlákna boli v hromade odobrané z hladiny vody. Pre tento postup tvorby vlákien bola použitá iba polovica každej z pripravených zmesí. Druhá polovica taveniny bola použitá na modifikovaný spôsob prípravy vlákien, pri ktorom boli vlákna zo zvlákňovacej hlavy ťahané pod hladinu vody v nádrži. Pomocou kladky boli vykryštalizované vlákna opätovne vyvedené na vzduch a plynulo odvíjané z vody na pripravenú cievku. Na obrázku 5 je zakreslená schéma tvorby vlákien vedených pod hladinu vody.

Pripravené vlákna boli následne nasekané na strižnom mlyne Retsch SM 2000 s využitím sítá s veľkosťou oka 0,75 mm.

Pomocou obrazovej analýzy na optickom polarizačnom mikroskope BX50 od firmy Olympus bol určený aspektný pomer daných nasekaných vlákien.



Obr. 5: Schéma vláken navíjané pod hladinu vody

(1 – jednozávitkový extrúder, 2 – zvlákňovacia hlava, 3 – nádoba s teplou vodou, 4 – kladka usmerňujúca vlákna, 5 – navíjacie zariadenie)

3.2.3 Výroba z peliet

Tento postup prípravy častíc vychádzal z použitia vopred pripravených peliet PHB. Tie boli pripravené spoločnosťou NAFIGATE Corporation. Pelety boli následne žíhané v sušiarňi pri 165 °C v priebehu 5 minút. Týmto tepelným spracovaním dôjde k spekaniu peliet, čím sa zabezpečí ich dostatočná pevnosť. Pelety boli následne mleté na žernovom mlyne s mlecími kameňmi. Vzájomná vzdialenosť mlecích kameňov bola nastavená na 1–1,5 mm tak, aby majorita častíc mala veľkosť 0,5–1 mm. Tým bolo možné predísť vzniku nežiaducich malých častíc, ktoré by mali menšiu veľkosť než 0,5 mm. V dôsledku prehrievania mlyna bolo potrebné príslušné pelety určené na mletie nachladiť vloženíím do mrazničky minimálne na 2 hodiny. Pomleté pelety boli nakoniec preosiate cez sitá s veľkosťou oka 0,5 a 1 mm na výslednú frakciu 0,5–1 mm. Častice väčšie ako 1 mm boli vračané do mlecieho procesu. Frakcia s veľkosťou pod 0,5 mm bola odvezená spoločnosťou NAFIGATE Corporation na opätovné peletovanie. Pre charakterizáciu pripravených častíc bola vyčlenená frakcia s približnou veľkosťou častíc 0,9–1,0 mm.

3.2.4 Roztoková metóda

Metóda prípravy biopolymérnych častíc z roztoku pozostáva z viacerých krokov – rozpustenie polyméru vo vhodnom rozpúšťadle, kryštalizácia a dezintegrácia vzniknutého gélu, odparenie rozpúšťadla, mletie a napokon odsolenie.

Samotná príprava častíc bola niekoľkokrát modifikovaná, aby bolo možné pripraviť častice s požadovanými fyzikálnymi a mechanickými vlastnosťami. V procese hľadania iného vhodného postupu pre prípravu častíc než doteraz spomenutými metódami bol pripravený rad s koncentráciou polyméru a následne i rad s rozličným obsahom soli, ktorá bola pridávaná do gélu s cieľom zmäkčenia častíc po jej opätovnom odstránení. Vyvinutý technologický postup bol následne niekoľkokrát otestovaný pre prípravu väčšieho množstva častíc.

3.2.4.1 Optimalizácia množstva polyméru

Pre prvotnú prípravu častíc s rôznou koncentráciou polyméru bol použitý materiál Hydal11, ktorý bol rozpustený v AETLA. Rozpúšťadlo bolo zahrievané na magnetickej miešačke s ohrevom na teplotu 135 °C. Následne bolo do rozohriateho rozpúšťadla prisypané PHB vo forme bielych vločiek a roztok bol za stáleho miešania zhomogenizovaný. Po jeho ochladení na laboratórnu teplotu a súčasnom vykryštalizovaní vznikol gél, ktorý bol následne dezintegrovaný a vložený do sušiarne rozohriatej na 50 °C až do odparenia rozpúšťadla. Pripravených bolo 5 vzoriek s rôznou koncentráciou polyméru uvedenou v tabuľke 3.

Tabuľka 3: Príprava radu s koncentráciou polyméru

hmotnosť rozpúšťadla [g]	hmotnosť polyméru [g]	koncentrácia polyméru v roztoku [% hm.]
22	2,47	10
22	3,92	15
22	5,55	20
22	7,40	25
22	9,51	30

3.2.4.2 Optimalizácia množstva soli

Pre rad s rozličným obsahom soli a všetky nasledujúce testovacie prípravy častíc roztokovou metódou bolo použité PHB vo forme prášku. Pripravený bol roztok PHB s desať percentným obsahom polyméru podľa postupu opísanom pri príprave radu koncentrácie polyméru. K rozpustenému PHB v AETLA bolo navyše pridané určité množstvo soli – bezvodého chloridu vápenatého. Celkovo bolo pripravených 6 roztokov s rôznym hmotnostným zastúpením soli uvedeným v tabuľke 4.

Tabuľka 4: Príprava radu s rozličným obsahom soli v roztoku polyméru v AETLA

hmotnosť rozpúšťadla [g]	hmotnosť polyméru [g]	hmotnosť soli [g]	pomer hmotnosti soli ku hmotnosti zmesi soli a polyméru [%]
22	2,47	0,25	9,2
22	2,47	0,49	16,6
22	2,47	0,74	23,1
22	2,47	0,99	28,6
22	2,47	1,24	33,5
22	2,47	2,47	50,0

Okrem bezvodého chloridu vápenatého bol pre ten istý postup prípravy častíc použitý taktiež jemne mletý chlorid sodný a chlorid draselný. Pri použití daných typov solí však boli vzorky častíc pripravené už len s pomerom hmotnosti soli ku hmotnosti celej zmesi 9,2 %.

3.2.4.3 *Optimalizácia poradia vybraných krokov procesu*

Počas procesu prípravy častíc bolo spozorované, že charakter pripravených častíc závisí okrem iného aj na poradí finálneho mletia a odsolenia. Boli preto pripravené 3 vzorky častíc označené písmenami B, D a E. Vzorka B obsahovala preosiate častice s veľkosťou 0,5–1 mm. Vzorka D predstavovala častice, ktoré boli po sušení vo vákuovej sušiarňi s cieľom odpariť použité rozpúšťadlo pomleté a preosiate za vzniku frakcie 0,5–1 mm. Vzorka E bola tvorená nepomletými nepreosiatymi časticami. Všetky skúmané vzorky častíc boli následne zbavené soli a sušené v sušiarňi pri 90 °C, aby sa odstránila prebytočná voda. Po sušení boli vybrané častice pomleté na žernovom mlyne s mlecími kameňmi a preosiate na výslednú frakciu 0,5–1 mm, aby všetky analyzované častice dosiahli rovnaké parametre a mohli byť vzájomne porovnávané. Analyzované vzorky častíc sú prehľadne uvedené v tabuľke 5.

Tabuľka 5: Vzorky častíc pripravené na optimalizáciu poradia mletia a odsolenia

označenie vzoriek	pomleté	preosiate	zbavené soli
B	nie	áno	nie
D	áno	áno	nie
E	nie	nie	nie

3.2.4.4 *Finálny postup*

Rad s rozličným množstvom soli bol neskôr po zmene rozpúšťadla z AETLA na DEO pripravený opäť. Z poznatkov nadobudnutých pri prvej príprave tohto radu boli pozmenené prídavky soli tak, aby bolo možné sledovať určitý trend v zmene mechanických vlastností častíc. Z dôvodu ďalších plánovaných experimentov s danými časticami boli navýšené množstvá použitého materiálu. Častice boli pripravené podľa údajov uvedených v tabuľke 6.

Tabuľka 6: Príprava radu s rozličným množstvom soli v roztoku polyméru v DEO

hmotnosť rozpúšťadla [g]	hmotnosť polyméru [g]	hmotnosť soli [g]	pomer hmotnosti soli ku hmotnosti zmesi soli a polyméru [%]	pomer hmotnosti soli ku hmotnosti polyméru [%]
90	10	1	9,2	10
90	10	2	16,6	20
90	10	4	28,6	40
90	10	7	41,2	70
90	10	10	50,0	100

Postup prípravy častíc bol však mierne modifikovaný, aby bolo možné predísť lokálnej teplotnej degradácii polyméru, ku ktorej dochádzalo na styku s varnou doskou. Na magnetickej miešačke s ohrevom bola preto umiestnená nádoba naplnená glycerolom, ktorý bol zahrievaný na teplotu 150 °C. V nádobe s glycerolom bola ponorená kadička s potrebným množstvom DEO, v ktorej bola taktiež sledovaná teplota. Do rozohriateho rozpúšťadla v kadičke bola po dosiahnutí teploty 125 °C prisýpaná zmes príslušného

množstva polyméru zmiešaného so soľou odpovedajúca žiadanej koncentrácii roztoku. Vznikajúca suspenzia bola intenzívne miešaná, aby sa dosiahlo homogenizácie. Proces bol ukončený v momente, keď teplota v kadičke dosiahla 137 °C a suspenzia nevykazovala prítomnosť nerozdispergovanej zmesi polyméru so soľou. Pripravená suspenzia bola následne voľne ochladená na laboratórnu teplotu za vzniku gélu, ktorý bol následne dezintegrovaný a sušený vo vákuovej sušiarňi pri 100 °C až do odparenia rozpúšťadla. Vysušený gél bol neskôr pomletý na žernovom mlyne s mlecími kameňmi vzdialenými od seba 1–1,5 mm. Analogicky ako v prípade peliet aj tieto častice boli pred samotným mletím vložené do mrazničky, aby sa zabránilo prehrievaniu mlyna.

Z pripravených častíc bolo nutné odstrániť pridávanú soľ. Častice boli preto opakovane miešané v 100 mililitroch destilovanej vody s teplotou 60–80 °C, aby sa soľ rozpustila. Častice boli od prebytočnej vody filtrované za normálneho tlaku a dosušené v sušiarňi pri teplote 90 °C do konštantnej hmotnosti. Na záver boli pripravené častice preosiate cez sitá s veľkosťou oka 0,5 a 1 mm. Výsledná frakcia pripravených častíc mala veľkosť 0,5–1 mm. Pre charakterizáciu častíc boli využité častice s približnou veľkosťou 0,9–1,0 mm.

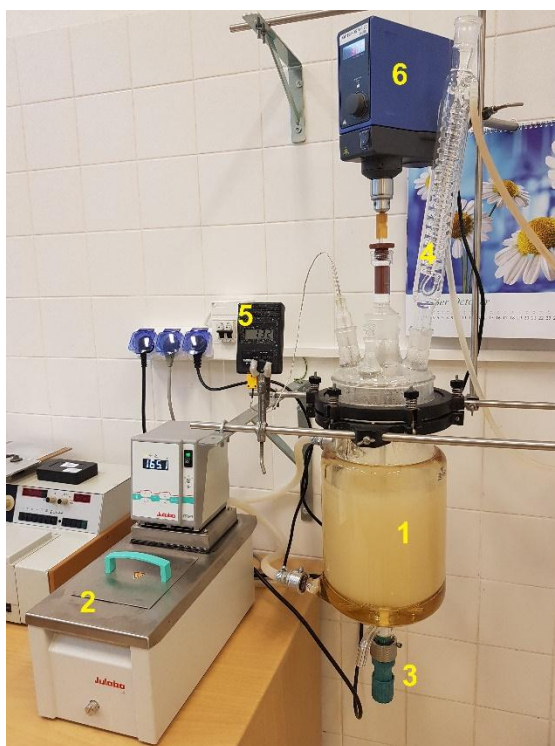
3.2.4.5 *Príprava väčšieho množstva častíc*

Výsledný navrhnutý postup prípravy častíc bol nakoniec niekoľkokrát otestovaný pre prípravu väčšieho množstva častíc. Bol použitý roztok polyméru so soľou v spomínanom hmotnostnom pomere 9,2 %. Objem použitého rozpúšťadla a navážky potrebných materiálov sú uvedené v tabuľke 7.

Tabuľka 7: Objem a hmotnosť použitých materiálov

objem rozpúšťadla [ml]		hmotnosť polyméru [g]	hmotnosť soli [g]
zahrievaný v reaktore	zmiešaný s polymérom		
1395	1115	300	30

Do plášťa skleneného reaktoru zobrazeného na obrázku 6 bol naliaty glycerol, ktorý bol termostatom vyhrievaný na teplotu 160 °C. Do reaktoru bol naliaty objem rozpúšťadla, ktorý bol ohrievaný zahrievajúcim sa glycerolom. Medzitým bol vo veľkej kadičke zmiešaný polymér s potrebným množstvom soli a vzniknutá práškovitá zmes bola za studena prisypaná ku zvyšnému objemu rozpúšťadla. Po dosiahnutí teploty 130 °C bola zvyšná časť rozpúšťadla zmiešaná s polymérom a soľou priliata do reaktoru. Suspenzia bola za neustáleho miešania naďalej zahrievaná. Po dosiahnutí teploty 140 °C a dôkladnej homogenizácie bola suspenzia otvorom v spodnej časti reaktoru vyliata do plochých nádob. Tým bolo možné vytvoriť veľkú plochu, ktorá sa v digestore za intenzívneho odsávania rýchlejšie ochladila.



Obr. 6: Celkový pohľad na aparáturu pre prípravu väčšieho množstva častíc (1 – sklenený opláštený reaktor, 2 – termostat s kúpeľom, 3 – otvor pre odtok materiálu z reaktoru, 4 – spätný chladič, 5 – teplomer s termočlánkom, 6 – hriadeľové miešadlo)

Po ochladení bol vzniknutý gél mletý na mlynčeku na orechy, čím sa docielilo vzniku malých fragmentov viditeľných na obrázku 7.



Obr. 7: Mletie vzniknutého gélu na mlynčeku na orechy

Pomletý gél bol následne dávkovaný do vákovej odparky vyhriatej na 95 °C. Použitá bola banka s objemom 1 alebo 4 litre, ktorej otáčky boli nastavené na 30 ot./min. Po odparení

rozpúšťadla boli vzniknuté častice následne pomleté na žernovom mlyne s mlecími kameňmi, vo vode zbavené soli, sušené v sušiarňi pri 90 °C do konštantnej hmotnosti a nakoniec preosiate na výslednú frakciu 0,5–1 mm. Pre charakterizáciu pripravených častíc bola oddelená frakcia s približnou veľkosťou častíc 0,9–1,0 mm.

3.3 Metódy charakterizácie pripravených častíc

3.3.1 Gélová permeačná chromatografia

Pripravované vzorky častíc s daným hmotnostným pomerom soli ku celkovej zmesi, ktorý predstavoval 9,2 %, a s použitím NaCl, KCl a bezvodého CaCl₂ boli následne analyzované metódou gélovej permeačnej chromatografie (GPC) pre stanovenie distribúcie molekulovej hmotnosti polyméru. GPC je separačná technika, pri ktorej však nedochádza k ustanoveniu rovnováhy medzi mobilnou a stacionárnou fázou. V skutočnosti teda nie je chromatografickou metódou, preto sa niekedy nazýva gélová filtrácia. Táto technika sa používa na separovanie molekúl podľa molekulových hmotností jednotlivých frakcií vzorky. Princíp metódy je založený na použití porézneho gélu, do ktorého sa menšie molekuly zachytávajú, čím je spomalený ich prechod kolónou. Veľké molekuly sa kvôli svojej veľkosti do pórov nedostanú, preto kolónu upúšťajú najrýchlejšie. [54, 55]

Pre analýzu metódou GPC bol využitý ochladený tuhý gél pripravovaných častíc. Ten bol rozpustený v chloroforme a zriedený na koncentráciu 5 mg.ml⁻¹. Pre analýzu bol použitý prístroj Agilent HP 1100 Series od firmy Agilent Technologies.

Z výslednej distribúcie molekulovej hmotnosti bolo usudzované, či prídavok soli do roztoku nespôsobuje degradáciu polyméru v procese prípravy častíc.

3.3.2 Skenovacia elektrónová mikroskopia

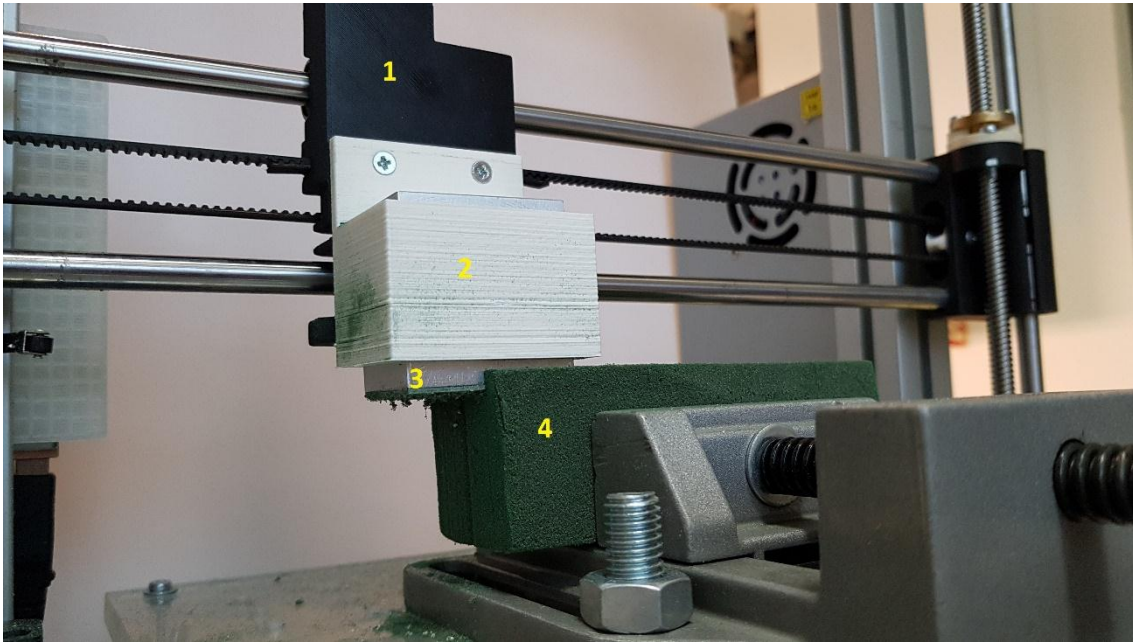
Štruktúra a morfológia povrchu častíc bola sledovaná skenovacím elektrónovým mikroskopom (SEM). Tento mikroskop rastruje elektrónovým lúčom po pozorovanej vzorke a vytvára obraz detekciou sekundárných elektrónov s nízkou energiou, ktoré sú emitované z povrchu vzorky. [56]

Častice pripravené metódou mletia, peletovania a roztokovou metódou boli pozorované mikroskopom ZEISS EVO LS 10 s využitím dvoch typov signálov – spätne odrazených elektrónov (BSE) a sekundárných elektrónov (SE). Stanovenie obsahu vápnika a chlôru v časticiach pred a po vypratí vo vode bolo realizované na spomínanom type mikroskopu pomocou detektoru pre energiovo-disperznú analýzu röntgenového žiarenia (EDX).

3.3.3 Abrazivita

V súčasnej dobe nie je k dispozícii dostupná metóda pre charakterizáciu abrazivity častíc pre kozmetiku. Preto bolo zostavené experimentálne zariadenie, ktoré umožnilo porovnávať abrazivitu týchto častíc medzi sebou. Fungovanie celého zariadenia bolo založené na lineárnom pohybe plochy s fixovaným abrazívom s definovanou plochou a prítlakom. Pre dosiahnutie pohybu danej plochy s konštantnou rýchlosťou, dĺžkou dráhy a určitým počtom cyklov boli využité časti 3D tlačiarne. Pôvodná nosná časť tlačovej hlavy 3D tlačiarne bola modifikovaná a doplnená držiakom závažia. Na závaží sa nachádzala adhézna vrstva pre

abrazívne častice. Hmotnosť závažia a jeho plocha bola navrhnutá tak, aby bol na testovací materiál pri teste vyvíjaný tlak 1 kPa na plochu 10 cm². Závažie sa po testovacom materiáli pohybovalo konštantnou rýchlosťou 12 cm/s po dráhe s dĺžkou 10,5 cm. Každý cyklus pohybu závažia sa skladal z 10 prejazdov po testovacom materiáli. Celkovo bolo prevedených 6 cyklov s každým typom pripravených častíc. Snímka používaného zariadenia je zobrazená na obrázku 8.



Obr. 8: Fotka zariadenia používaného na sledovanie abrazívnej schopnosti častíc (1 – nosná časť tlačovej hlavy, 2 – držiak závažia, 3 – závažie s adhéznou vrstvou pre častice, 4 – testovací materiál Florex)

Výber testovacieho materiálu vychádzal z vlastností epidermis, na ktorý sú peelingové častice určené. Materiál nesmel byť príliš tvrdý, aby boli častice schopné naň abrazívne pôsobiť. Je zrejmé, že použitím materiálu schopného oderu je možné simulovať reálne odlupovanie kožných buniek a pomocou váženia vyhodnotiť hmotnostný úbytok testovaného materiálu. Modul pružnosti epidermis dosahuje podľa dostupných štúdií hodnotu v rozmedzí 1–2,4 MPa. [58] Vhodný testovací materiál musel teda spĺňať aj kritérium stanovené modulom pružnosti epidermis. Po dôslednej úvahe o dostupných materiáloch s adekvátnymi vlastnosťami bola ako vhodný testovací materiál vybraná aranžovacia hmota Florex. Pre porovnanie mechanických vlastností epidermis a dostupnej aranžovacej hmoty bol zmeraný modul pružnosti danej hmoty, ktorého hodnota je $3 \pm 0,89$ MPa. Porovnaním modulu pružnosti epidermis a dostupnej aranžovacej hmoty je možné usúdiť, že mechanické vlastnosti danej hmoty sú epidermis podobné, a preto bola práve táto hmota vybraná ako vhodný testovací materiál.

Aranžovacia hmota bola narezaná na menšie kvádre s dostatočnou plochou pre prejazd závažia. Vzhľadom na menšie nerovnosti na povrchu aranžovacej hmoty bol prvý prejazd závažia s časticami koncipovaný ako zarovnávací a hmotnostný úbytok z hmoty po tomto prejazde nebol vyhodnotený ako relevantný údaj.

Výsledná hodnota sledovaného hmotnostného úbytku po prejazde závažia s konkrétnymi časticami bola spočítaná ako priemerná hodnota piatich po sebe nasledujúcich cyklov prejazdov. Vypočítaná bola taktiež smerodajná odchýlka tejto hodnoty.

Vyvinutá metóda na hodnotenie abrazivity pripravených častíc bola najskôr testovaná a kalibrovaná pomocou brúsnych papierov s rôznou zrnitosťou. Použité boli brúsne papiere so zrnitosťou 400, 180, 100, 80, 60 a 40.

Po kalibrácii danej metódy boli na závažie pomocou adhézne vrstvy obojstrannej lepiacej pásky uchytené pripravené častice. Abrazívna schopnosť bola sledovaná na časticiach pripravených mletím, peletovaním a roztokovou metódou (častice s koncentráciou polyméru a rozličným obsahom soli) preosiatych na veľkosť 0,9–1,0 mm. Sledovaná abrazívna schopnosť bola neskôr porovnávaná s mechanickými vlastnosťami daných častíc stanovenými modifikovanou tlakovou skúškou.

3.3.4 Mechanické vlastnosti

Pripravené biopolymérne častice nemajú konštantný prierez a ani tvar dokonalej gule. Plocha častice, na ktorú tlaková sila pôsobí, sa deformáciou neustále mení a výslednú hodnotu pôsobiaceho napätia teda nie je možné spočítať. Preto nebola zaznamenávaná typická tlaková krivka ako závislosť napätia na relatívnej deformácii, ale bola sledovaná závislosť tlakovej sily na vzniknutej relatívnej deformácii častíc. [45]

Test mechanických vlastností bol prevedený na zariadení ZWICK Z 010 s použitím meracej hlavy s rozsahom meracej sily 10 N. Začiatočná vzdialenosť styčnej plochy meracej hlavy od styčnej plochy podstavy zariadenia bola nastavená na 1 mm, skúška začala pri dosiahnutí kontaktnej sily 0,1 N. Rýchlosť pohybu meracej hlavy bola počas merania konštantná a dosahovala hodnotu 1 mm/min. Častice boli merané jednotlivo. Meranie každej z častíc bolo ukončené po dosiahnutí tlakovej sily 2 N. Boli zaznamenané grafické znázornenia pôsobiacej tlakovej sily na deformácii častíc. Pre výpočet smernice sily na deformácii častíc bol do používaného programu TestXpert zadaný konštantný prierez častíc o veľkosti 1 mm². Z oblasti 0,1–0,25 % relatívnej deformácie bola následne daným programom vypočítaná smernica K [N], ktorá odpovedá mechanickým vlastnostiam materiálu častíc a ich mechanickému správaniu v daných podmienkach tlakovej skúšky.

3.4 Senzorické hodnotenie

Pre posúdenie účinnosti pripravených abrazívnych častíc boli pripravené dva kozmetické základy peelingu (t.j. krém či masťový základ, v ktorom sú rozptýlené častice), do ktorých boli zakomponované abrazívne častice. Pre oba typy peelingu boli kozmetické základy navrhnuté a pripravené pod dohľadom odborníka z praxe zaoberajúcim sa výrobou kozmetiky. Zloženie daných kozmetických základov je uvedené v tabuľkách **8 a 9**.

3.4.1 Príprava kozmetického základu plet'ového peelingu

Pre prípravu plet'ového peelingu bolo najskôr potrebné pripraviť zmes, ktorá je základom výsledného peelingu. Vo väčšom hrnci boli zmiešané všetky základné zložky uvedené v tabuľke **8** s ich presnými navážkami. Po zahriatí vody a pripravovanej zmesi na 75–85 °C

bola pripravená zmes preliata do nádoby s ohriatou vodou. V nasledujúcich piatich minútach boli jednotlivé zložky s vodou intenzívne homogenizované. Následne bola vzniknutá zmes za stáleho miešania ochladená vo vodnom kúpeli na 40 °C a postupne do nej boli pridávané zvyšné zložky kozmetického základu. Na záver bola prevedená kontrola a úprava pH pomocou 50% NaOH, ktoré muselo byť v rozmedzí 5,0–5,5. Pripravený kozmetický základ bol dávkovaný do väčších dóz. Peelingové častice boli pridávané priamo do nádob s pripraveným kozmetickým základom, v ktorých boli pomocou homogenizátoru rovnomerne rozptýlené. Množstvo pridávaných častíc bolo vypočítané vzhľadom na hmotnosť kozmetického základu tak, aby častice tvorili 3 % obsahu peelingového prípravku.

Tabuľka 8: Zloženie a použité navážky pre prípravu kozmetického základu peelingu na plet'

zložky kozmetického peelingu	hmotnosť pridávaných zložiek [g]
základné zložky	
voda	1430
minerálny olej	200
Glyceryl Stearate	40
Isopropyl Myristate	60
Cetearyl Alcohol	60
Dimethicon 350 cSt	10
Tefacid 1VT50	60
Sabowax ELH40 (PEG-40 Hydrogenated Castor Oil)	4
zvyšné pridávané zložky	
KEM E	10
parfém Dove Extra	4
vitamin E Acetate	2
Propylene Glycol	20
Glycerin 99 %	20
Iscaguard PEG	20

3.4.2 Príprava kozmetického základu peelingu na päty

Príprava peelingu na päty bola prevedená analogicky. Na začiatku bolo potrebné zmiešať základné zložky uvedené v tabuľke 9 a rozohriať ich na teplotu 65–70 °C. Po homogénnom zmiešaní bola zmes vo vodnom kúpeli ochladená na 50 °C. Následne do nej boli pridané zvyšné zložky, pričom močovinu bolo potrebné pred pridaním rozotrieť v tretej miske. Zmes bola spolu s pridanými zložkami ochladená na teplotu pod 45 °C. Na záver bola do zmesi pridaná levanduľová silica. Pripravený kozmetický základ bol opäť balený do väčších dóz, do ktorých boli následne pridané peelingové častice s rovnakým percentuálnym zastúpením ako v kozmetickom základe plet'ového peelingu.

Tabuľka 9: Zloženie a použité navážky pre prípravu kozmetického základu peelingu na päty

zložky kozmetického peelingu		hmotnosť pridávaných zložiek [g]	
základné zložky (obchodný názov)			
Mandľový olej		150	
Shea Butter		525	
Sabonal C1618 70/30		150	
Kokosový olej		450	
Beeswax		90	
zvyšné pridávané zložky			
Tocopherol	StoppOx Liquid (obchodný názov)	3	
Helianthus Annuus Seed Oil			
Ethyl Ferulate			
Humulus Lupulus Extract		69	
Urea			
Tocopheryl Acetát			15
Levandul'ová silica			3

3.4.3 Metodika hodnotenia peelingu

Pre subjektívne zhodnotenie účinnosti peelingu bola využitá metóda senzorickej analýzy. Bol vytvorený dotazník na senzorické hodnotenie pripravených kozmetických prípravkov určených na peeling tváre a pät. Skúmaná bola účinnosť abrazívnych častíc obsiahnutých vo vzorkách peelingu a celkový pocit na pokožke respondentov po aplikácii daných vzoriek.

Senzorické hodnotenie nemalo za cieľ sledovať vhodnosť použitého kozmetického základu pre peeling. Otázky položené v dotazníku sa teda týkali výlučne hodnotenia abrazívnych častíc.

Účinnosť pripravených častíc na báze PHB sa porovnávala s na trhu dostupnými abrazívnymi časticami, pričom účastníci senzorického hodnotenia neboli oboznámení, aké častice sú obsiahnuté v danej konkrétnej vzorke. Tým bolo možné získať objektívne hodnotenie častíc od každého respondenta.

Pripravených bolo celkovo 5 vzoriek, pričom dve z nich boli určené na peeling pleti a zvyšné tri vzorky na sledovanie abrazivity častíc na hrubšej koži na päťach. Vo vzorkách plet'ového peelingu (vzorky A1 a A2) boli porovnávané častice z PHB s veľkosťou menšou ako 0,5 mm pripravené roztokovou metódou s hmotnostným pomerom soli ku celkovej zmesi 9,2 % (vzorka A1) a komerčné celulózoové častice (vzorka A2). Peelingy na päty s označením B1, B2 obsahovali rovnako pripravené častice z PHB ako vo vzorke A1, ale líšili sa veľkosťou. Vo vzorke B1 boli rozptýlené biopolymérne častice s veľkosťou 0,4–0,8 mm a vzorka B2 obsahovala častice s veľkosťou 0,4–1 mm. Tretia vzorka (B3) obsahovala referenčné častice polyetylénu (HDPE) s veľkosťou 0,2–0,4 mm. Všetky častice použité vo vzorkách peelingu s ich základnými vlastnosťami sú prehľadne zobrazené v tabuľke 10.

Tabuľka 10: Prehľad použitých častíc v jednotlivých vzorkách peelingu

Označenie vzorky	Typ častíc	Materiál častíc	Veľkosť [mm]
A1	pripravené	biopolymér P3HB	< 0,5
A2	komerčné	celulóza	0,3
B1	pripravené	biopolymér P3HB	0,4–0,8
B2	pripravené	biopolymér P3HB	0,4–1
B3	komerčné	polyetylén (HDPE)	0,2–0,4

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

4.1 Príprava častíc

4.1.1 Mletie

Prehľadné rozdelenie namletých častíc na jednotlivé frakcie podľa veľkosti oka sita, ich hmotnosti a percentuálne zastúpenie príslušných frakcií vzhľadom na celok sú uvedené v tabuľke 11.

Tabuľka 11: Výsledné hodnoty analýzy preosievania namletých častíc

distribúcia veľkosti jednotlivých frakcií častíc [mm]	hmotnosť príslušnej frakcie [g]	percentuálne zastúpenie príslušnej frakcie [%]
> 2	3,23	12
1–2	8,30	30
0,5–1	10,95	40
< 0,5	5,14	19
celkovo	27,62	100

Výsledná žiadaná frakcia namletých a preosiatych častíc pripravených na použitie v peelingu mala rozmer 0,5–1 mm. Častice s veľkosťou väčšou než 1 mm boli opätovne mleté, takže žiadaná frakcia častíc v konečnom dôsledku predstavovala oveľa vyššie percentuálne zastúpenie z pôvodne mletej hmotnosti vločiek než udáva tabuľka 11.

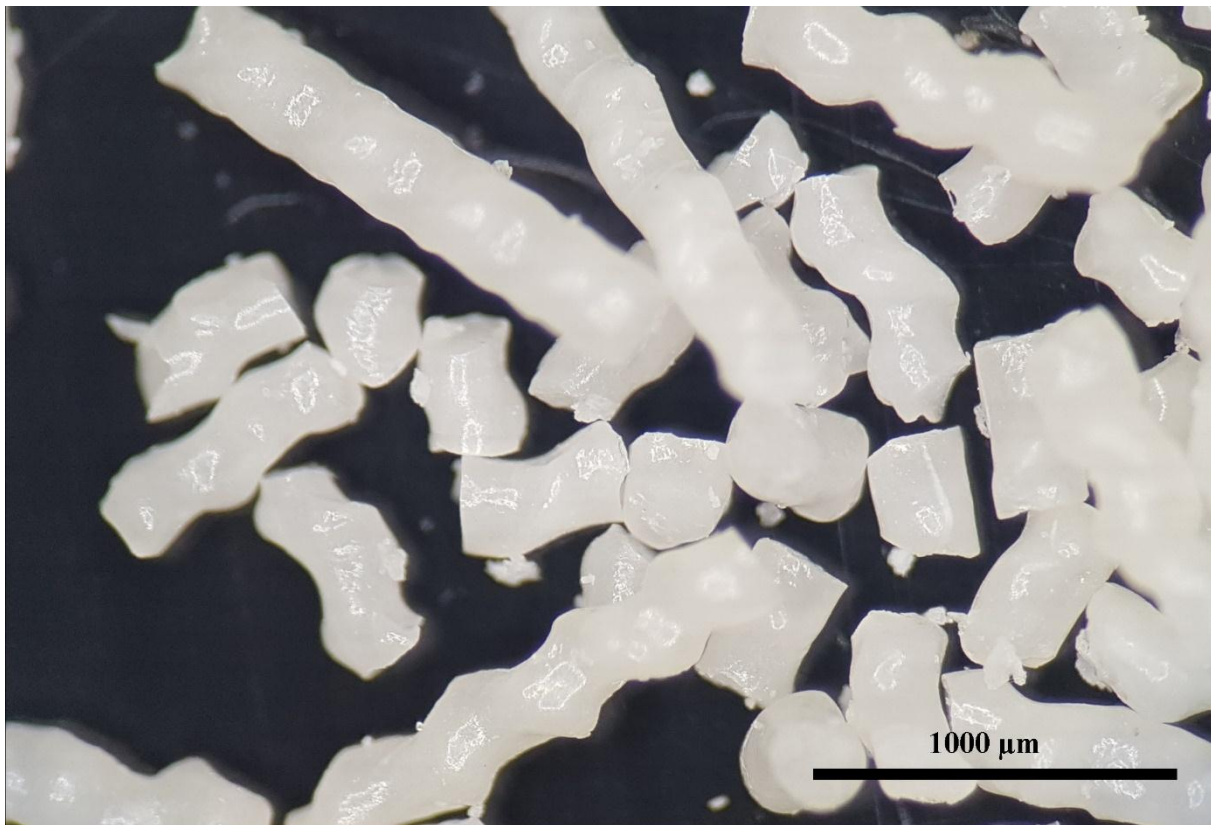
Príprava častíc mletím bola neskôr pozastavená, pretože v procese prípravy materiálu Hydral používanom pre tento typ prípravy častíc je využívaný chloroform. Snaha bola predísť jeho používaniu z dôvodu možného znečistenia životného prostredia vzhľadom na jeho toxicitu.

4.1.2 Zvlákňovanie a sekanie

Metódou zvlákňovania boli pripravené dva druhy vláken. Vlákna ponechané voľnej kryštalizácii na hladine vody dosahovali priemer približne 0,4 mm. Vlákna pripravené ťahaním pod hladinu vody boli čiastočne dlžené a systematicky navíjané, čím sa ich priemer zmenšil na hodnotu približne 0,29 mm.

Pripravené vlákna mali vlnitý tvar, ktorý je zreteľne viditeľný na obrázkoch 9 a 10. Tento tvar bol výsledkom nedokonalého zvláknenia spôsobeného nie celkom vhodnými procesnými podmienkami (teplota, otáčky závitovky, doba zdržania materiálu v extrúderi) a s tým spojenou viskozitou taveniny, ktorá navyše vykazovala adhéziu ku dýzám zvlákňovacej hlavy. Pre prípravu abrazívnych častíc boli tieto podmienky naopak výhodné. Vlnitý tvar vláken totiž predstavoval v dôsledku hrboľov väčšiu abrazívnu schopnosť v porovnaní s vláknom s hladkým povrchom.

Použitie nukleačných činidiel sa prejavilo vo výslednej farbe pripravených vláken. Tie, ktoré obsahovali prídavok nitridu boritého, boli oveľa svetlejšie než nenukleované. Farba vláken však bola aj napriek tomu béžová, čo je možné vidieť na obrázku 9. Pripravené vlákna teda nespĺňali požiadavky na bielu farbu.

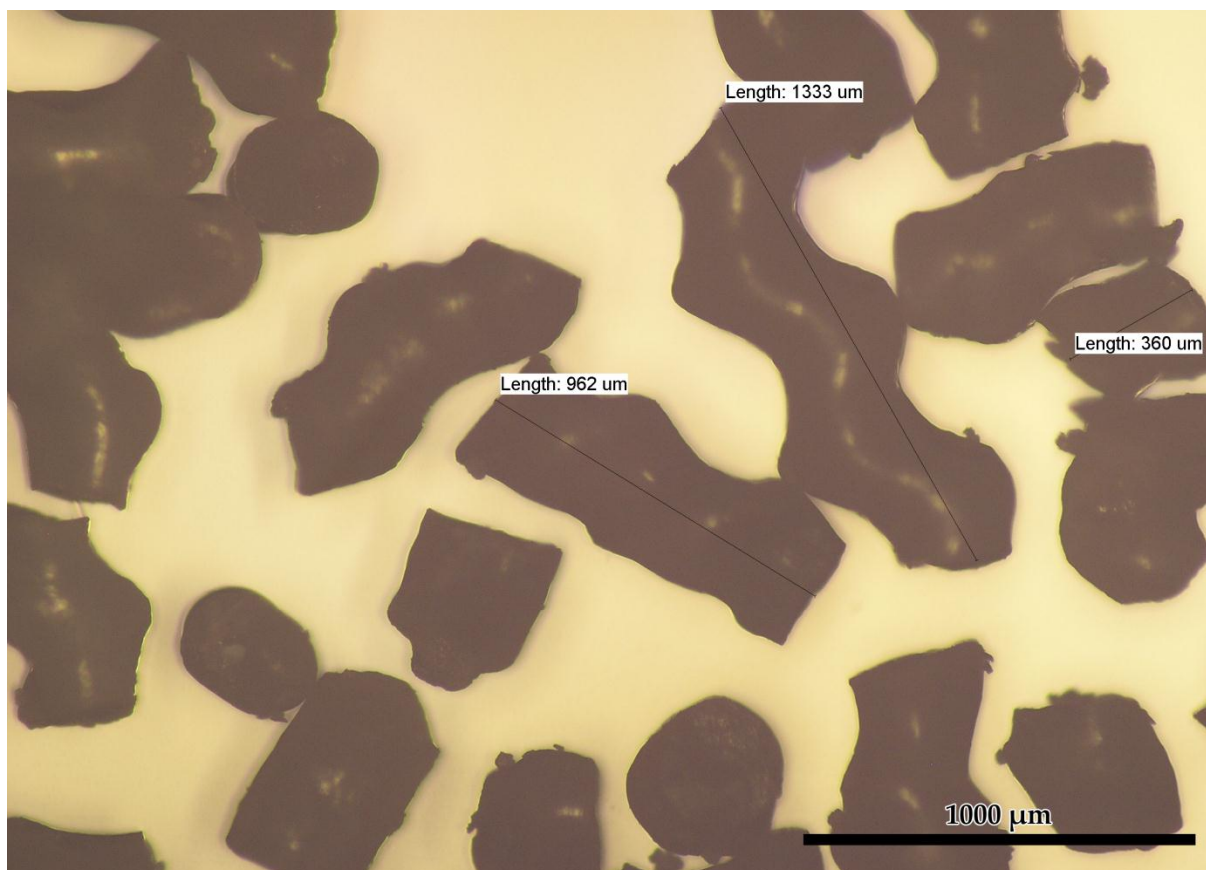


Obr. 9: Fotka nasekaných vláken s prídavkom boronitridu v skutočnej farbe

Využitím optického polarizačného mikroskopu bola zmeraná dĺžka niektorých nasekaných vláken (obrázok 10) a na základe nej bol určený aspektný pomer týchto vláken, ktorý dosahuje hodnotu 0,5–10.

Vlákná boli nasekané na čo najmenšie fragmenty odpovedajúce aspektnému pomeru cca 1, aby mohli byť použité ako peelingové častice. Percentuálne zastúpenie nasekaných vláken, ktoré by spĺňali rozmery častíc, je však neprimerane malé. Aj napriek tomu, že pri preosievaní výška a šírka nasekaného fragmentu spĺňa žiadanú veľkosť, aby fragment prepadol cez oko sita, jeho dĺžka túto veľkosť spĺňať nemusí. Daný fragment je aj tak schopný cez sito prepadnúť, čo je hlavnou nevýhodou prípravy častíc z vláken. Zabránenie tomuto faktu, by bolo zrejme komplikované, pretože použitím sita s menšou veľkosťou oka by mohlo dôjsť k prehriatiu strižného mlyna, nataveniu sekaného materiálu, upchatiu sita či zaseknutiu celého prístroja. Riešením v laboratórnej miere by možno bol systém kontinuálneho strihu vláken na krátke fragmenty priamo pri ich výrobe.

Vlákná vo všeobecnosti nie sú vhodné na použitie v kozmetických prípravkoch vzhľadom na riziko ich vniknutia a poškriabania očí. Keďže metódou zvláčkňovania nebolo možné vo väčšom množstve pripraviť z tohto pohľadu vhodné častice, nebola táto metóda ďalej používaná.



Obr. 10: Snímka nasekaných vláken vyhotovená na optickom polarizačnom mikroskope s naznačenými dĺžkami niektorých vláken

4.1.3 Výroba z peliet

Metóda využívajúca peletovanie bola optimalizovaná do finálnej podoby a pripravené častice vďaka spolupráci s firmou NAFIGATE Corporation našli uplatnenie v na trhu dostupnom kozmetickom prípravku zobrazenom v prílohe 1. Optimalizácia spočívala v nastavení žernového mlyna, rýchlosti dávkovania, procesu chladenia mlyna v súvislosti s výťažkom mlecieho procesu. Ten bol zisťovaný analýzou preosievania. Výsledok analýzy bez započítania nevyužitých frakcií, ktoré sa vo výrobe vracajú späť do výrobného procesu, je uvedený v tabuľke 12. Finálna bilancia je potom oveľa vyššia a blíži sa k 100 %.

Tabuľka 12: Výsledné hodnoty analýzy preosievania častíc pripravených peletovaním

distribúcia veľkosti jednotlivých frakcií častíc [mm]	hmotnosť príslušnej frakcie [kg]	percentuálne zastúpenie príslušnej frakcie [%]
celkovo	22,5	100
0,5–1	14,0	62
> 1	2,1	9
< 0,5	6,4	29

4.1.4 Roztoková metóda

Roztoková metóda bola modifikovaná a optimalizovaná množstvom použitého polyméru, množstvom a typom soli, poradím činností v postupe prípravy častíc a konečným postupom prípravy častíc z hľadiska vhodných teplôt a doby prípravy.

Prvotnou snahou pri príprave roztoku PHB v AETLA bolo pripraviť čo najviac koncentrovaný roztok, aby bola príprava častíc ekonomická. Bolo pripravených 5 vzoriek s koncentraciami 10, 15, 20, 25 a 30 %. Príprava roztoku PHB s menšími koncentraciami je známa, no pre prípravu častíc neefektívna, pretože sa použije veľké množstvo rozpúšťadla, ale výťažok v podobe častíc je nízky.

Testovaná bola dezintegrácia pripraveného vysušeného gélu v trecej miske. Gél s koncentraciou 10 % bolo možné pomerne jednoducho dezintegrovať na menšie fragmenty. So zvyšujúcou sa koncentraciou pripraveného gélu bol proces dezintegrácie postupne náročnejší a neefektívny. Z tohto dôvodu bola pre ďalšie experimenty prípravy častíc a ich optimalizáciu zvolená koncentrácia polyméru v rozpúšťadle 10 %.

Pre ovplyvnenie vlastností vznikajúceho gélu a následne i pripravovaných častíc bola do roztoku polyméru vmiešavaná soľ, ktorá bola zabudovaná do vznikajúceho gélu pri jeho vykryštalizovaní. Jej prítomnosť menila kinetiku a mechanizmy tvorby kryštálov. Po vypraní soli z pripravených častíc vznikli v daných časticiach póry, ktoré následne spôsobili, že pripravené častice boli mäkšie. Bola spozorovaná závislosť pridávaného množstva soli na výsledných mechanických vlastnostiach daných častíc, ktorá bola následne pri charakterizácii vlastností častíc ďalej skúmaná.

Vlastnosti častíc s rozličným množstvom pridávanej soli boli posúdené odborníkom z praxe zaoberajúcim sa výrobou kozmetiky. Usúdil, že prídavkom použitého minimálneho množstva soli (viď. tabuľka 6 v experimentálnej časti), sa docieli vznik ideálne abrazívnych častíc vhodných pre použitie v peelingových prípravkoch.

Pripravované častice boli modifikované taktiež použitým typom soli. Výber vhodného typu sa odvíjal od vyhodnotenia zmeny molekulových hmotností pripravených vzoriek získaných z gélovej permeačnej chromatografie uvedených v tabuľke 13.

Tabuľka 13: Molekulové hmotnosti skúmaných vzoriek získaných z GPC

typ vzorky	$M_w \cdot 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
bez soli	6,167
s CaCl_2	5,780
s NaCl	6,028
s KCl	6,170

Z nameraných hodnôt molekulových hmotností je zrejmé, že prídavky určitých solí v priebehu procesu ohrevu, rozpúšťania a kryštalizácie môžu ovplyvňovať molekulovú hmotnosť polyméru. Z tabuľky 13 vyplýva, že k najvýraznejšiemu zníženiu molekulovej hmotnosti polymérneho reťazca dochádza pri použití chloridu vápenatého. Pozitívny vplyv chloridu vápenatého na tepelnú degradáciu bol zaznamenaný taktiež v článku od autora Kang Ju Kim a kol., čo tento fakt potvrdzuje. [57] Z výsledkov GPC vyplýva, že chlorid sodný má menšiu schopnosť degradovať polymérny reťazec.

Vzorky pripravené pre gélovú permeačnú chromatografiu boli následne analyzované taktiež skenovacím elektrónovým mikroskopom. Porovnanie štruktúry vysušeného gélu s prídavkom CaCl₂, NaCl a KCl je uvedené v prílohe 2. Ukázalo sa, že jedine chlorid vápenatý je schopný zabudovať sa do polymérnej štruktúry vo väčšom rozsahu. V prípade gélu s prídavkom chloridu sodného či draselného nedošlo k účelnej distribúcii a zabudovaniu kryštálikov soli do vznikajúcej štruktúry polyméru, čím následne nemohlo dôjsť ani k žiaducemu zmäkčeniu častíc po vypratí príslušnej soli.

Častice sa pre vyššie spomenuté dôvody následne pripravovali výhradne s obsahom CaCl₂, čo v konečnom dôsledku viedlo k preukázateľnému zmäkčeniu častíc.

Množstvo pridávanej soli bolo po vykryštalizovaní gélu, vysušení a pomletí častíc potrebné vyprať, aby bolo možné zabezpečiť vznik voľných pórov. Vzhľadom na to, že určité množstvo kryštálikov pridávanej soli mohlo pri vykryštalizovaní z roztoku zostať zatarasené medzi polymérnymi reťazcami, predpokladalo sa, že nebolo možné odstrániť všetko pridané množstvo soli. Pre využitie častíc pre kozmetické aplikácie je potrebné poznať obsah solí v produkte a dodržiavať stanovené maximum pre daný výsledný produkt. Bola preto prevedená analýza pomocou EDX ozrejmujúca množstvo vápniku a chloridu vo vzorke častíc pred a po vypratí vo vode. Výsledky prevedenej analýzy sú zobrazené v tabuľke 14.

Tabuľka 14: Percentuálne zastúpenie soli v nevypratej a vypratej vzorke

prvok	percentuálne zastúpenie daného prvku [hm%]	
	pred vypratím	po vypratí
C	63,46	62,80
O	28,71	36,84
Ca	2,98	0,58
Cl	4,84	–
soli celkovo	7,82	0,58

Z tabuľky 14 vyplýva, že vo vzorke nevypratých častíc sa nachádza približne 8 % soli vzhľadom na množstvo častíc, čo približne odpovedá percentuálnemu zastúpeniu soli 10 %, ktoré bolo pri príprave častíc do zmesi pridávané. Porovnaním percentuálnych zastúpení soli vo vypratej a nevypratej vzorke je zrejmé, že vypraním soli vo vode prevedeným spôsobom došlo k jej úspešnému odstráneniu. Jej zvyšný podiel nachádzajúci sa vo vypratej vzorke častíc dosahuje minimum detekčného limitu. Mapy rozloženia jednotlivých prvkov vo vzorkách vypratých i nevypratých častíc sú uvedené v prílohe 3 a 4.

Pozoruhodný jav týkajúci sa tvaru pripravovaných častíc bol zaznamenaný pri odparovaní rozpúšťadla obsiahnutom v časticiach pomocou vákuovej odparky. Zistilo sa, že správnou kombináciou dĺžky dráhy a obehovej rýchlosti nastrúhaného gélu presypávajúceho sa v banke je možné pripraviť častice guľovitého tvaru. Tento jav bol pozorovaný pri odparovaní rozpúšťadla v banke s objemom 1 liter. Porovnanie tvaru častíc pripravených v banke s objemom 1 a 4 litre je uvedený na obrázku 11A a 11B.



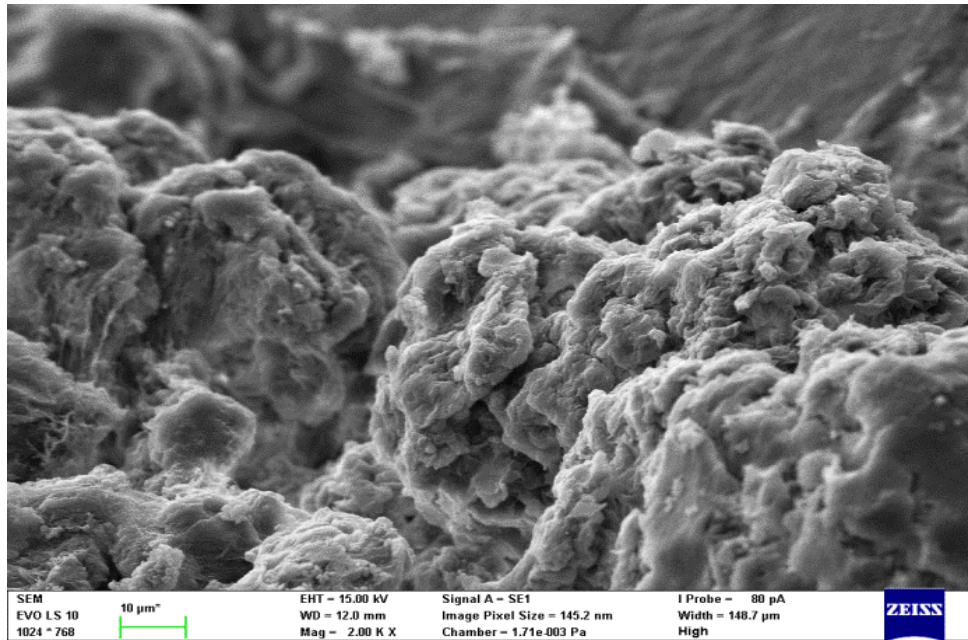
Obr. 11: Ploché častice s ostrejšími hranami (obrázok A) získané použitím banky s objemom 4 l a častice guľovitého tvaru (obrázok B) zbavované rozpúšťadla v banke s objemom 1 l

4.2 Charakteristika vlastností častíc

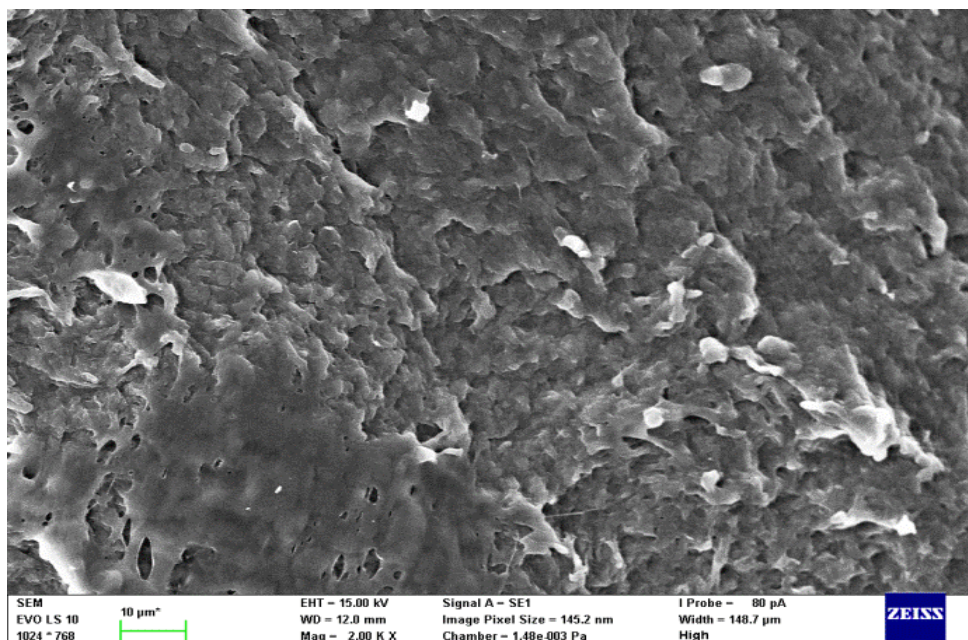
4.2.1 Morfológia častíc

Pripravené častice boli analyzované skenovacím elektrónovým mikroskopom. Sledovaná bola nielen morfológia a s ňou súvisiaca porozita častíc, ale taktiež ich štruktúra a homogenita.

Pri príprave častíc s premennou koncentráciou polyméru (bez pridanej soli) bolo spozorované, že vznikajúci gél bol s rastúcou koncentráciou obsiahnutého polyméru tuhší a ťažšie dezintegrovateľný. Táto skutočnosť sa prejavila aj na vlastnostiach častíc, ktoré vznikli vysušením dezintegrovaného gélu. Tento fakt bol potvrdený aj snímkami z elektrónového mikroskopu. Porovnaním obrázkov **12** a **13** je možné usúdiť, že homogenita vzniknutého materiálu s rastúcou koncentráciou polyméru skutočne rastie. Častice s obsahom polyméru 10 % hm. vykazujú poréznu štruktúru s množstvom zhlukov na rozdiel od častíc s koncentráciou polyméru 30 % hm., ktoré vytvárajú pomerne homogénnu štruktúru bez väčších pórov. Táto skutočnosť je daná rozdielnym množstvom rozpúšťadla, ktoré odchádza z gélu pri jeho sušení.



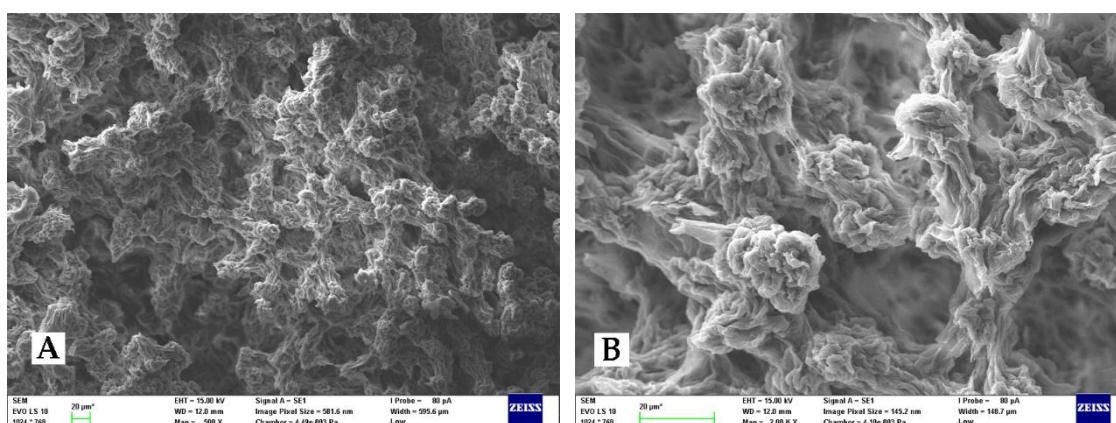
Obr. 12: Morfológia častíc s koncentráciou polyméru 10 % hm.



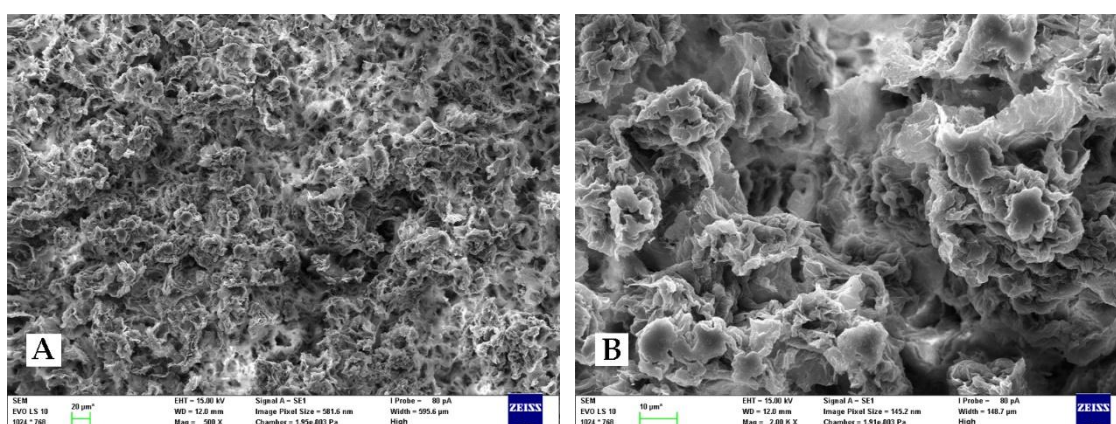
Obr. 13: Morfológia častíc s koncentráciou polyméru 30 % hm.

Peelingové častice pre kozmetiku musia mať vhodnú tuhosť a nie príliš vysokú tvrdosť. Častice vzniknuté z 10% roztoku polyméru sa javili mäkkšie, no stále príliš tvrdé a ostré pre zamýšľanú aplikáciu pleťového peelingu. V rámci zadania tejto bakalárskej práce bolo chemické zloženie častíc definované ako čisté P3HB. Z tohto dôvodu bolo snahou nájsť spôsob zmäkčenia častíc iba zmenou ich morfológie. To je možné dosiahnuť vytvorením poréznej štruktúry pomocou prídavku materiálu, ktorý sa dá po vysušení gélu jednoducho vymyť. S týmto cieľom bola použitá soľ pridávaná do roztoku polyméru v množstve 10–100 % hm. k hmotnosti polyméru. Výslednú štruktúru častíc s prídavkom soli

10 a 100 % hm. zobrazujú obrázky 14 a 15. Porovnaním SEM snímok materiálu pripraveného bez soli (obrázok 12) a s 10% obsahom soli (obrázok 14) je možné usúdiť, že malé množstvo pridávanej soli nijak zásadne neovplyvní štruktúru vznikajúceho gélu. Polymérny gél pri sušení vytvára štruktúru prevažne guľovitých útvarov, ktoré sú navzájom prepojené. Väčšie množstvo pridávanej soli však spôsobí, že polymér nemá dostatok priestoru na vytvorenie obvyklej hutnej štruktúry a soľ spôsobuje vznik malých pórov v štruktúre zobrazenej na obrázku 15. Spojitá fáza sa s rastúcim množstvom pridávanej soli stáva viac členitou s množstvom nepravidelných výbežkov, ktoré sú najčastejšie v tvare voľne pospájaných pozdĺžnych rovinatých útvarov. Pre tento dôvod nie sú častice vznikajúce z gélu s prídavkom 100 % hm. soli také tuhé. V prílohe 5 a 6 sú uvedené snímky z elektrónového mikroskopu, ktoré zobrazujú štruktúru vypratých častíc so všetkými použitými obsahmi soli.



Obr. 14: Štruktúra vypratých častíc pripravených roztokovou metódou s hmotnostným pomerom soli ku celkovej zmesi 9,2 % pri zväčšení 500x (obrázok A) a 2 000x (obrázok B)



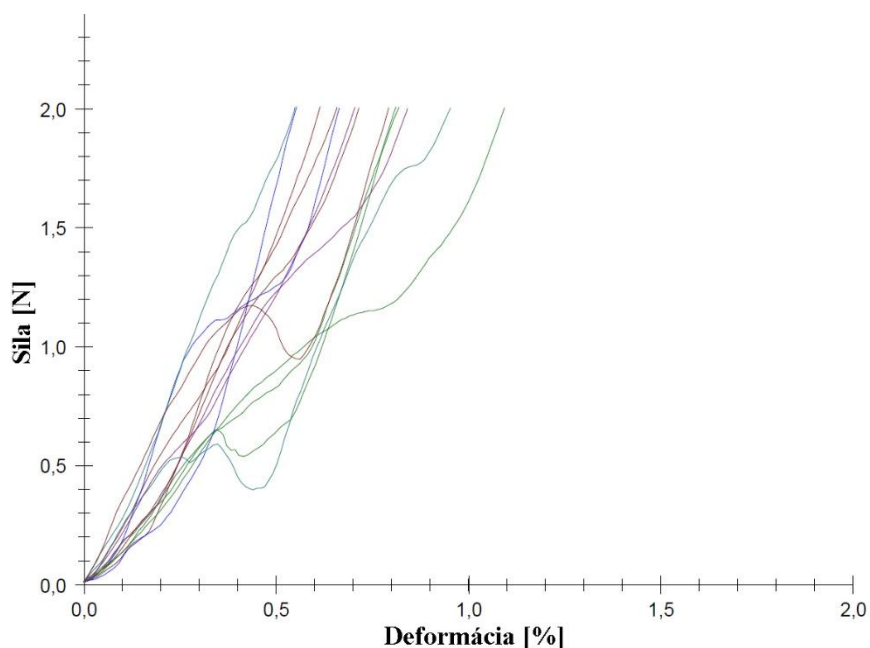
Obr. 15: Štruktúra vypratých častíc pripravených roztokovou metódou s hmotnostným pomerom soli ku celkovej zmesi 50 % pri zväčšení 500x (obrázok A) a 2 000x (obrázok B)

V rámci tejto práce bol sledovaný vplyv rôznej technológie prípravy častíc na ich vlastnosti. Príloha 7 zobrazuje porovnanie morfológie častíc pripravených dostupnými metódami (roztokovou metódou, mletím a peletovaním). Častice pripravené mletím majú štruktúru zloženú z jemných vlákien, ktoré vykazujú len veľmi nízku pevnosť. V porovnaní

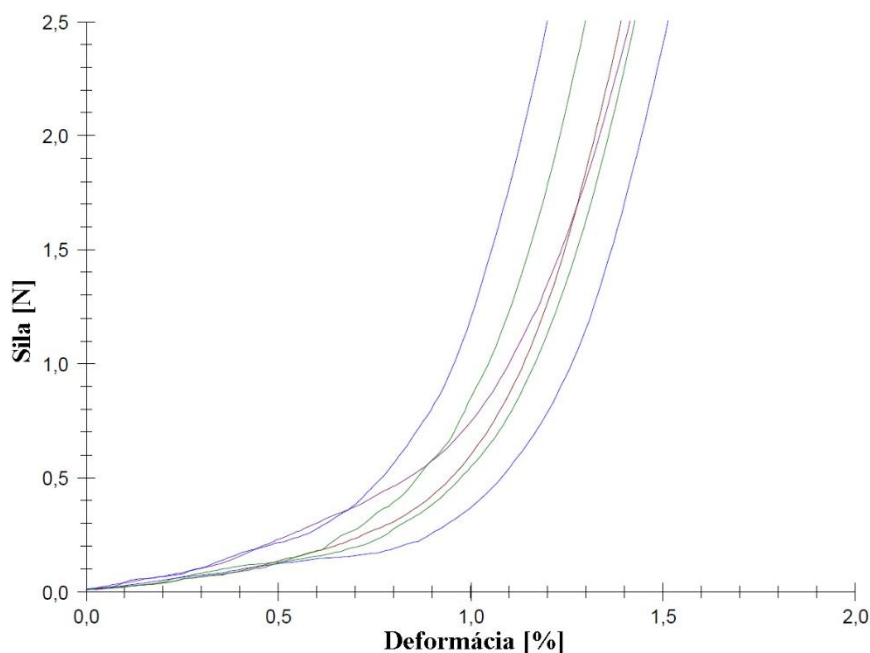
s nimi majú častice pripravené peletovaním a roztokovou metódou celistvejšiu štruktúru a tým pádom oveľa väčšiu tuhosť, od ktorej sa následne odvíjajú aj ich mechanické vlastnosti a vyššia abrazívna schopnosť opísané v nasledujúcich kapitolách.

4.2.2 Mechanické vlastnosti

Jedným z cieľov tejto práce bolo overiť, či je možné riadiť mechanické vlastnosti častíc technologickým postupom ich prípravy. Pre charakterizáciu mechanického správania častíc bola zvolená modifikovaná tlaková skúška popísaná v kapitole 3.3.4. Smernica K bola určená z lineárnej oblasti závislosti pôsobenej sily na deformácii častíc. Z obrázkov 16 a 17 prezentujúcich tlakové krivky dvoch krajných hodnôt rozsahu množstva soli (bez soli a s maximálnym použitým prídavkom soli vid'. tabuľka 6 v experimentálnej časti) je teda zrejmé, že smernica referenčných častíc bez prídavku soli bude mať vyššiu hodnotu, pretože lineárna oblasť nameraných kriviek je oveľa strmšia v porovnaní so smernicou krivky nameranej s použitím častíc pripravovaných z roztoku s najväčším použitým prídavkom soli. Namerané závislosti pôsobiacej sily na deformácii častíc so všetkými analyzovanými hmotnostnými pomermi soli ku hmotnostiam zmesí soli a polyméru sú uvedené v prílohe 8.

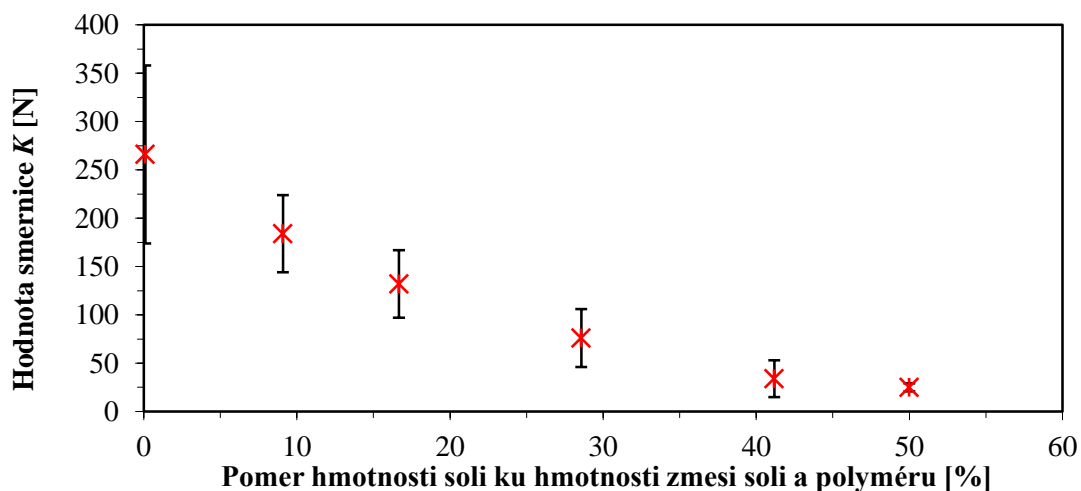


Obr. 16: Závislosť pôsobiacej sily na deformácii referenčných častíc bez prídavku soli



Obr. 17: Závislosť pôsobiacej sily na deformácii častíc s hmotnostným pomerom soli ku celkovej zmesi 50 %

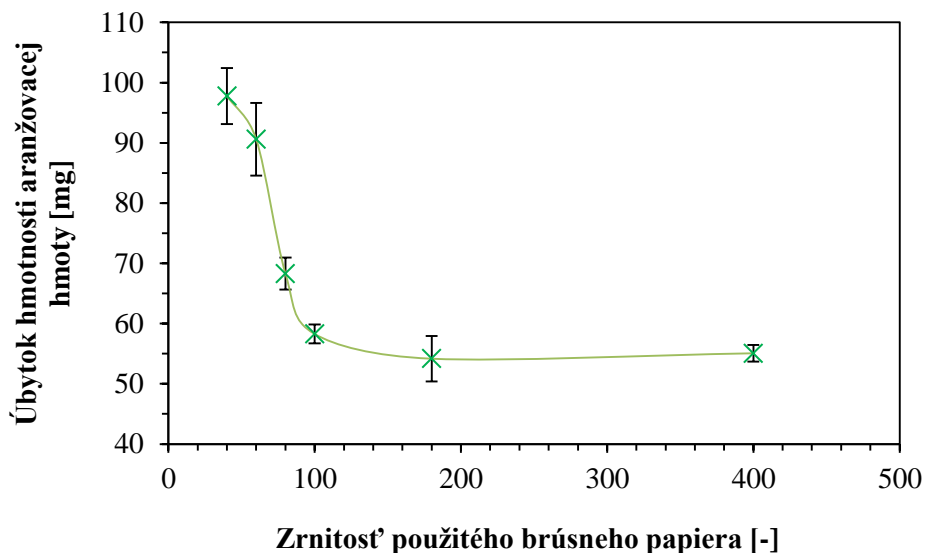
Zaznamenávaná smernica K v závislosti na pomere množstva soli ku hmotnosti zmesi soli a polyméru, je zobrazená na obrázku 18. Je zrejmé, že hodnota smernice K exponenciálne klesá so zvyšujúcim sa množstvom soli v pripravovanom roztoku. Vzhľadom na to, že smernica K bola definovaná ako podiel sily a deformácie, je možné konštatovať, že klesajúca hodnota smernice je spôsobená čoraz menšou potrebnou silou na vyvolanie určitej deformácie. Modifikovanou tlakovou skúškou sa teda podarilo potvrdiť, že s pribúdajúcim množstvom obsiahnutej a následne vypratej soli v časticiach je možné pripraviť častice s klesajúcou tuhosťou. Mechanické vlastnosti častíc je tak možné veľmi efektívne riadiť pri ich výrobe napriek tomu, že chemická štruktúra materiálu zostáva rovnaká.



Obr. 18: Závislosť smernice K na pomere hmotnosti soli ku hmotnosti zmesi soli a polyméru

4.2.3 Abrazivita

Navrhnutá metóda posudzovania abrazívnej schopnosti častíc bola najskôr kalibrovaná pomocou brúsnych papierov s rôznou zrnitosťou (obrázok 19).



Obr. 19: Závislosť úbytku hmotnosti aranžovacej hmoty na použítom brúsnom papieri

Zrná brúsnych papierov pohybom po mäkkom a oderu schopnom materiálu, akým je aranžovacia hmota, nestratili svoju abrazívnu schopnosť, čím bolo možné dosiahnuť opakovateľné výsledky ideálne pre kalibráciu.

Zrnitosť brúsneho papiera sa udáva číslom, ktoré nepriamo úmerne súvisí s jeho abrazívnu schopnosťou. Čím je číslo označenia brúsneho papiera väčšie, tým väčší počet zrn sa na jednotkovej ploche daného papiera nachádza, no ich veľkosť a abrazívnosť je menšia. Z obrázku 19 je zrejmé, že so zvyšujúcou sa zrnitosťou použitého materiálu skutočne klesá množstvo aranžovacej hmoty, ktoré bol daný brúsny papier schopný opakovaným pohybom odrieť. Navrhnutú metódu tak bolo možné považovať za funkčnú v rozsahu úbytku hmotnosti 60–100 mg, kde nameraná závislosť strmo závisí na zrnitosti abrazíva. Od úbytku nižšieho než 60 mg nie je metóda citlivá na zmenu zrnitosti.

Abrazivita pripravených častíc bola taktiež posudzovaná podľa úbytku hmotnosti aranžovacej hmoty. Pozorovaním priebehu testovania abrazivity častíc bolo taktiež postrehnuté, že skúmané častice na rozdiel od brúsnych papierov nevykazujú opakované rovnakú hodnotu úbytku aranžovacej hmoty v priebehu jednotlivých cyklov prejazdov. Častice totiž postupne strácali svoju abrazívnu schopnosť. Dôvodom bola predpokladaná rozpadavosť častíc alebo fakt, že sa na adhéznej vrstve neudržali a odpadli. Ukážka adhéznej vrstvy pôvodne 100% pokrytej časticami (50% pomer hmotnosti soli ku hmotnosti zmesi soli a polyméru) po testovaní abrazívnej schopnosti je zobrazená na obrázku 20. Na adhéznej vrstve zostali už len zvyšky častíc, ktoré sa rozpadali v priebehu abrazívneho testu. Rastúce množstvo pridávanej soli spôsobuje klesajúcu tuhosť častíc spojenú so zvyšujúcou sa rozpadavosťou častíc. Čím menšie množstvo soli bolo použité, tým bola pozorovaná rozpadavosť častíc menšia.



Obr. 20: Častice pripravené roztokovou metódou s prídavkom soli 50 % vzhľadom na hmotnosť polyméru po testovaní abrazívnej schopnosti

Druhým efektom ovplyvňujúcim výsledok abrazívnej skúšky bolo uvoľnenie častíc z adhéznej plochy držiaku testovaného abrazíva. Porovnanie adhéznej vrstvy pokrytej časticami vyrobených z peliet pred a po testovaní abrazívnej schopnosti je zobrazená na obrázkoch 21 a 22, kde je možné popísané uvoľnenie častíc z adhéznej vrstvy spozorovať. Táto skutočnosť bola zrejme spôsobená malou kontaktnou plochou pomerne ostrých častíc s mnohými hranami na rozdiel od častíc pripravených roztokovou metódou, ktoré majú oglejší tvar. Snímky adhézných vrstiev po testovaní abrazivity so všetkými analyzovanými časticami sú uvedené v prílohách 9, 10 a 11.

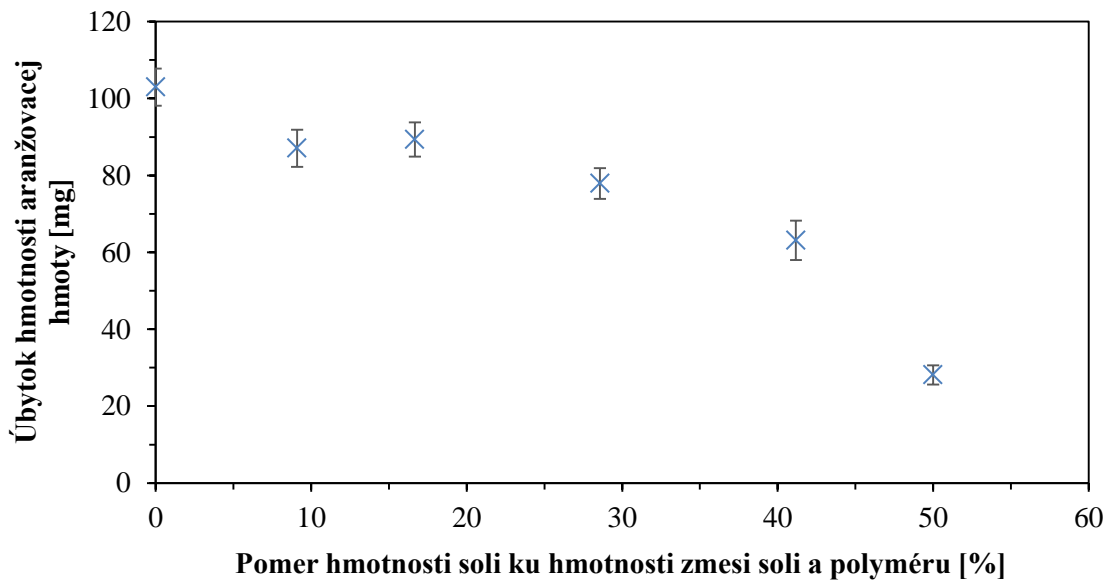


Obr. 21: Častice pripravené peletovaním pred testovaním abrazivity



Obr. 22: Častice pripravené peletovaním po testovaní abrazivity

Z výslednej priemernej hodnoty úbytku hmotnosti získanej z opakovaných cyklov prejazdov a jej smerodajnej odchýlky bol vytvorený graf závislosti daného úbytku na pomere hmotnosti soli ku hmotnosti zmesi soli a polyméru (obrázok 23).



Obr. 23: Závislosť úbytku hmotnosti oranžovacej hmoty na pomere hmotnosti soli pridávanej do roztoku polyméru použitého pre prípravu analyzovaných častíc

Z obrázku 23 je možné vidieť, že hmotnosť oranžovacej hmoty, ktorú použité častice pohybujúce sa po jej povrchu dokážu odrieť, sa skutočne so zvyšujúcim sa prídavkom soli pri príprave častíc znižuje. Tento klesajúci efekt je pozorovateľný taktiež pri hodnote smernice K uvedenej na obrázku 18, čo naznačuje koreláciu medzi týmito výsledkami. Je preto možné potvrdiť, že abrazívna schopnosť častíc sa odvíja od ich mechanických vlastností.

4.3 Senzorické hodnotenie

Senzorického hodnotenia posúdenia abrazivity pripravených častíc v porovnaní s komerčne dostupnými časticami slúžiacimi ako štandardy sa celkovo zúčastnilo 16 žien. Respondentkami boli prevažne študentky Fakulty chemickej VUT v Brne. Pri prevzatí dotazníka uvedeného v prílohe **12** respondentky absolvovali krátky výklad o charakteristike abrazivity a problematike abrazívnych častíc v kozmetike trvajúci približne 15 minút. Boli zoznámené s metódou senzorického hodnotenia, bezpečnou aplikáciou peelingu a správnym vyplňaním predloženého dotazníka. Na záver výkladu boli diskutované prípadné nejasnosti.

Respondentky tvorili vekovú hranicu od 17 do 49 rokov, pričom stredná hodnota ich veku bola 21,5 roku.

Okrem veku uviedli respondentky v úvode dotazníka taktiež typ svojej pleti, kde medzi odpoveďami prevládal zmiešaný typ pleti nasledovaný problematickou, mastnou a citlivou pleťou.

Všetky posudzovateľky účinnosti abrazívnych častíc v tomto senzorickom hodnotení boli nefajčiarky.

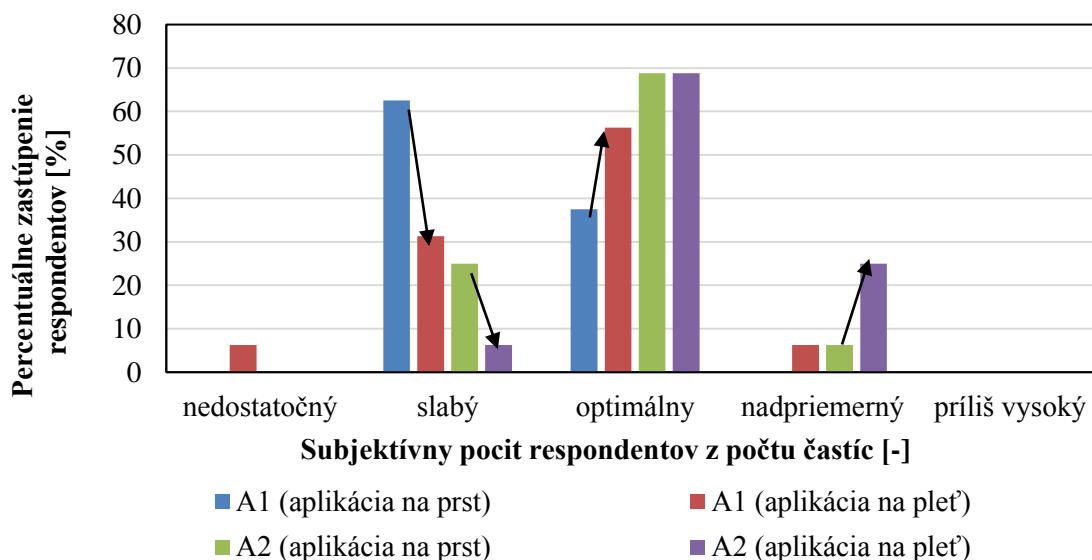
Nadpolovičná väčšina (až 71,4 %) respondentiek sa vyjadrila, že predchádzajúce skúsenosti majú prevažne s peelingom určeným na pleť.

4.3.1 Pleťový peeling

Pre posúdenie abrazívnej účinnosti častíc na pleti bol pripravený kozmetický základ, ktorý bol rozdelený na dve časti s rovnakou hmotnosťou. Do každej časti boli pridané iné abrazívne častice. Vzorka A1 obsahovala biopolymérne častice a vzorka A2 komerčne celulózoové (viď kapitola 3.4.3). Obe pripravené vzorky boli respondentkami testované súčasne – každá vzorka bola aplikovaná na jednu polovicu tváre. Bolo predpokladané, že sa týmto spôsobom testovania dosiahnu objektívnejšie výsledky. Odpovede na jednotlivé otázky dotazníka boli pri oboch vzorkách analyzované samostatne. Pre výsledné zhodnotenie prevedenej senzorickej analýzy uvedenej v tejto kapitole boli niektoré z odpovedí medzi vzorkami A1 a A2 navzájom porovnané a podrobené nasledujúcej diskusii.

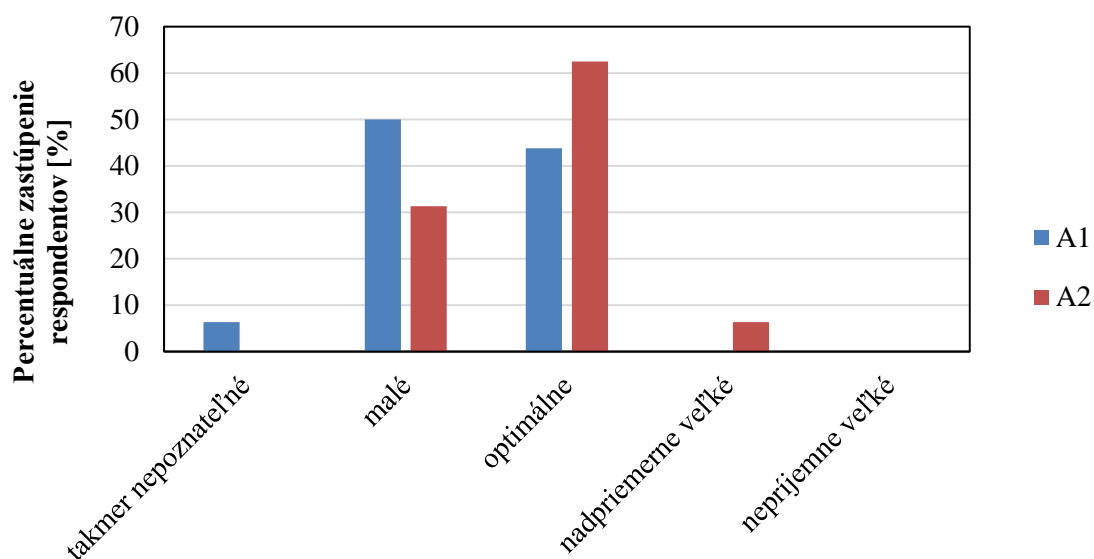
Jednou z dôležitých vlastností peelingového prípravku je okrem iného počet častíc, ktoré sa v ňom nachádzajú. Počet častíc obsiahnutý v pripravených vzorkách peelingu bol respondentkami posudzovaný najskôr vizuálne aplikáciou na prst a následne pri rozotieraní peelingového prípravku na pokožke. Porovnaním týchto dvoch údajov bolo možné postrehnúť, či a ako sa mení vnímanie respondentov pri zapojení rôznych zmyslov. Pri oboch vzorkách sa respondentky vyjadrili, že potrebný počet častíc pre dosiahnutie žiadanej abrazívnej schopnosti bol pri rozotieraní peelingu na pleti vyhovujúcejší než sa zdalo pri vizuálnom hodnotení. Tento trend je zaznamenaný na obrázku **24**, ktorý po aplikácii peelingu naznačuje pokles percentuálneho zastúpenia respondentov so subjektívny pocitom slabého množstva častíc a zároveň nárast zastúpenia respondentov s pocitom optimálneho až mierne nadpriemerného počtu častíc. Príkladom je vzorka A1 so 62,5% zastúpením respondentov, ktorí sa pri prvotnej aplikácii na prst vyjadrili, že je počet častíc slabý, no po aplikácii na pleť

vnímalo tento pocit už len 31,3 % respondentov. Tento pokles bol kompenzovaný nárastom počtu respondentov vnímajúcich počet obsiahnutých častíc ako optimálny.



Obr. 24: Grafické znázornenie subjektívnych pocitov respondentov z počtu častíc obsiahnutých vo vzorkách A1 a A2 a odpovedajúce percentuálne zastúpenie daných respondentov

Okrem počtu častíc bola v dotazníku posudzovaná taktiež ich veľkosť. Respondentky na základe vlastného subjektívneho pocitu pri rozotieraní peelingového prípravku na pleť subjektívne hodnotili veľkosť častíc obsiahnutých vo vzorkách daného prípravku. Bolo predpokladané, že senzorycky posúdená veľkosť častíc by mala odpovedať reálnej veľkosti použitých biopolymérnych a celulózoých častíc uvedenej v kapitole 3.4.3. Sledovaná subjektívne posúdená veľkosť častíc a jej odpovedajúce percentuálne zastúpenie respondentov sú uvedené na obrázku 25. Z tohto grafického znázornenia je zrejmé, že 50 % respondentiek vníma vo vzorke A1 významnú prítomnosť malých častíc. Až 43,8 % hodnotiteľiek však uviedlo, že je veľkosť obsiahnutých častíc v tejto vzorke optimálna. Zo vzorky A2 mala väčšina respondentiek pocit, že častice majú optimálnu veľkosť.

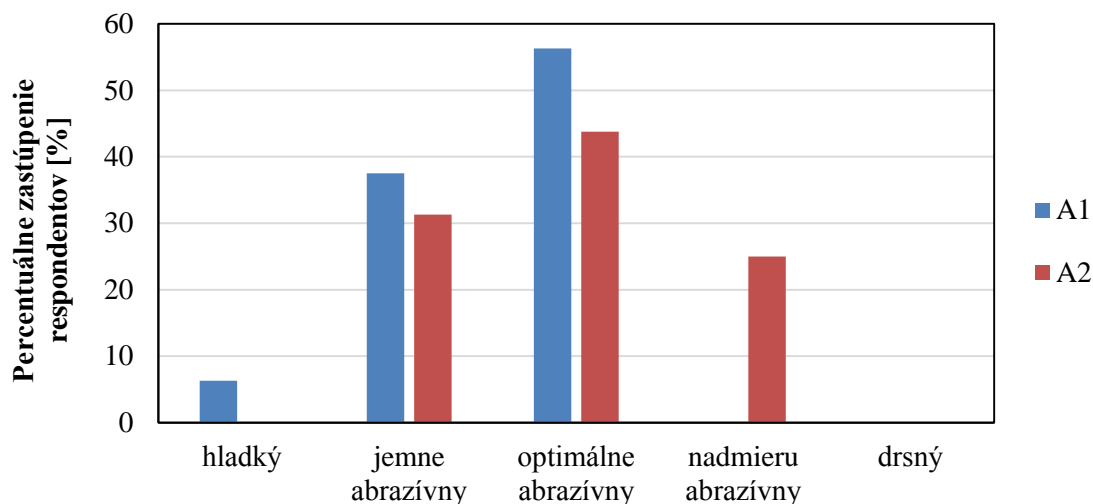


Subjektívny pocit respondentov z veľkosti častíc [-]

Obr. 25: Grafické znázornenie subjektívnych pocitov respondentov z veľkosti častíc obsiahnutých vo vzorkách A1 a A2 a odpovedajúce percentuálne zastúpenie daných respondentov

Vzhľadom na to, že biopolymérne častice vo vzorke A1 sú vo veľkosti pod 0,5 mm a celulózoové častice vzorky A2 majú veľkosť 0,3 mm, je výsledok tohto senzorkého hodnotenia v rozpore s predpokladom. Rozdiel vo veľkosti posudzovaných častíc je však natoľko malý, že respondentky pravdepodobne neboli schopné tento rozdiel senzorky odlišiť.

Veľkosť a počet častíc obsiahnutých v peelingovom prípravku, ktoré boli diskutované v predchádzajúcich odstavcoch, sú podstatnými faktormi ovplyvňujúcimi výslednú abrazívnu schopnosť peelingu. Tá bola respondentami na základe ich subjektívneho hodnotenia posudzovaná i v pripravených vzorkách peelingu. Sledovaná subjektívne posúdená abrazívna schopnosť častíc a jej odpovedajúce percentuálne zastúpenie respondentov sú uvedené na obrázku 26. Pozorovaný bol rozdiel vnímania abrazívnej schopnosti medzi vzorkami A1 a A2. Pri aplikácii vzorky A1 56,3 % respondentiek uviedlo, že pociťujú optimálne abrazívny účinok. Zvyšných 43,7 % respondentiek však nezaznamenalo takmer žiaden alebo len jemne abrazívny efekt. Prevládajúci optimálne abrazívny účinok bol zaznamenaný aj pri aplikácii vzorky A2. Na rozdiel od vzorky A1, bol pri vzorke A2 zaznamenaný aj nadmieru abrazívny efekt, ktorý pociťovalo až 25 % respondentiek. Zo získaných údajov je možné usúdiť, že vzorka A2 obsahujúca komerčné celulózoové častice preukazuje väčší abrazívny účinok ako vzorka A1 s biopolymérnymi časticami. Tento výsledok bude v závere tejto kapitoly diskutovaný v porovnaní s konkrétnym typom pleti.



Subjektívny pocit respondentov z abrazívnej schopnosti častíc [-]

Obr. 26: Grafické znázornenie subjektívnych pocitov respondentov z abrazívnej schopnosti častíc obsiahnutých vo vzorkách A1 a A2 a odpovedajúce percentuálne zastúpenie daných respondentov

Okrem vyššie diskutovaných vlastností častíc prítomných v pripravených peelingových prípravkoch je možné poznamenať, že pri oboch sledovaných vzorkách nebolo respondentkami spozorované žiadne zhlukovanie častíc, ktoré by viedlo k namáhavejšiemu rozotieraniu pripraveného peelingového prípravku. Respondentky po aplikácii oboch vzoriek zaznamenali prevažne hladšiu a vyčistenú pokožku.

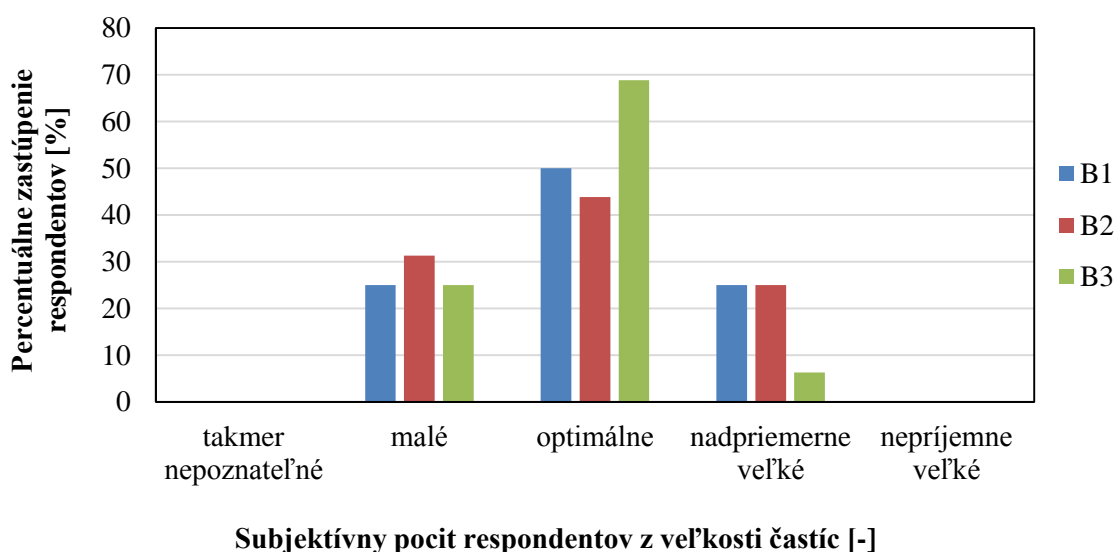
Výsledky sensorického hodnotenia pleťového peelingu naznačujú koreláciu medzi použitým typom častíc a typom pleti respondentiek. Vzorka A1 vyhovovala viac respondentkám, ktoré v dotazníku zaradili svoju pleť k citlivému či problematickému typu, čo predstavovalo 43,8 % odpovedí, pričom respondentiek s týmto typom pleti bolo 37,5 %. Táto vzorka obsahovala podľa subjektívneho hodnotenia menšie častice, ktoré boli v pripravenom peelingu navyše celkovo zastúpené v menšom množstve z dôvodu rozdielnej hustoty daných častíc (P3HB vs. celulóza). Pri aplikácii vzorky A2 25 % respondentiek s citlivým typom pleti uviedlo, že pociťovali jemné podráždenie spôsobené časticami so subjektívne zhodnotenou väčšou abrazívnou schopnosťou diskutovanou vyššie. Na rozdiel od toho by respondentky, ktoré v dotazníku priradili svoju pleť k normálnemu, zmiešanému alebo masnému typu pleti, preferovali navýšenie počtu častíc vo vzorke A2 a použitie väčších častíc by im neprekážalo.

Vzorku A2 obsahujúcu komerčné celulózové častice možno podľa prevedeného sensorického hodnotenia označiť za vzorku s väčšou abrazívnou schopnosťou v porovnaní so vzorkou A1 s biopolymérnymi časticami. Podľa výsledkov z tohto dotazníka sa však zrejme podarilo navrhnúť vhodný variant mechanického peelingu pre citlivý typ pleti aj napriek tomu, že pre tento typ pleti sa všeobecne mechanický peeling neodporúča.

4.3.2 Peeling na päty

Kozmetický základ pre prípravu peelingového prípravku určeného na senzorické hodnotenie účinnosti abrazívnych častíc na hrubšej koži na pätách bol pripravený podľa postupu opísanom v kapitole 3.4.2. Vzorky B1 a B2 obsahovali biopolymérne častice s rozdielnou veľkosťou a vo vzorke B3 boli prítomné komerčné polyetylénové častice (viď kapitola 3.4.3). Testovaním peelingu na päty bol zisťovaný faktor spôsobujúci žiaduci exfoliačný efekt na tomto mieste pokožky. Sledovaný bol hlavne vplyv subjektívneho posúdenia veľkosti a počtu použitých abrazívnych častíc na ich abrazívnu schopnosť vnímanú respondentami.

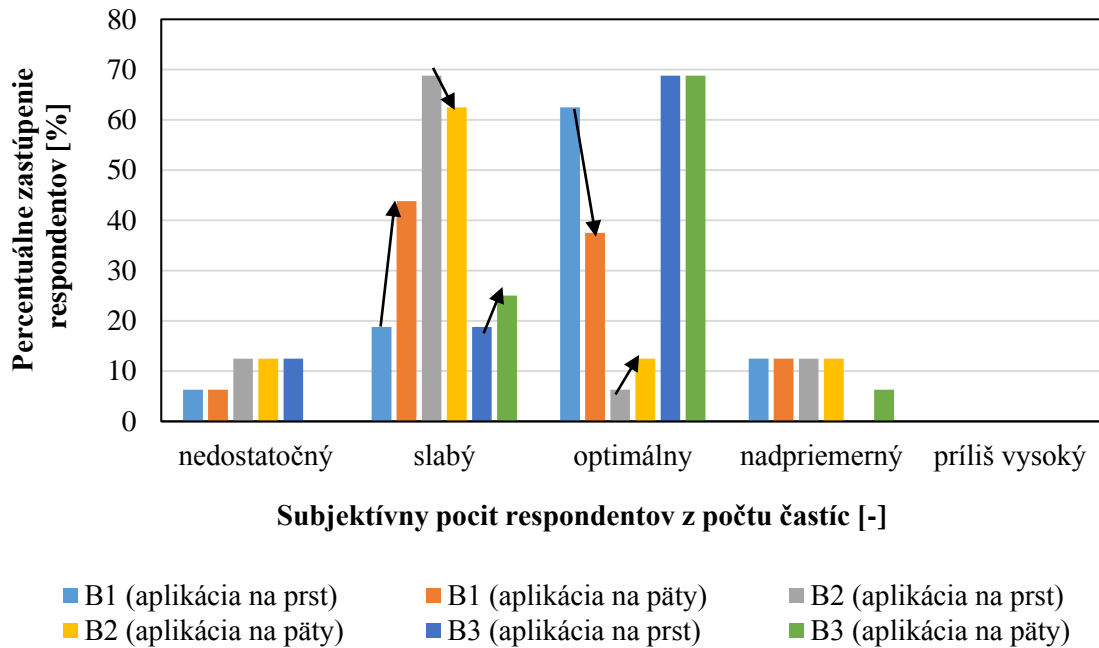
Vzhľadom na rozdielnú veľkosť použitých biopolymérnych častíc bolo predpokladané, že sa tento fakt prejaví i v subjektívnom hodnotení. Preto bolo spracované grafické znázornenie subjektívneho hodnotenia veľkosti použitých častíc a jeho odpovedajúce percentuálne zastúpenie respondentov uvedené na obrázku 27. Porovnaním vzoriek B1 a B2 je možné usúdiť, že respondenti nijak zásadne nezaznamenali rozličnú veľkosť častíc, pretože ich subjektívne pocity z veľkosti častíc sú pri oboch vzorkách podobné. Zaujímavosťou je, že takmer 70 % respondentov vníma veľkosť komerčných polyetylénových častíc ako optimálnu aj napriek tomu, že veľkosť daných častíc bola v porovnaní s pripravenými biopolymérnymi časticami oveľa menšia. Je preto možné predpokladať, že samotným zväčšením veľkosti častíc sa nedosiahne vyššieho abrazívneho účinku a vhodná veľkosť častíc v peelingových prípravkoch na päty sa bude zrejme pohybovať medzi veľkosťou polyetylénových a pripravených biopolymérnych častíc.



Obr. 27: Grafické znázornenie subjektívnych pocitov respondentov z veľkosti častíc obsiahnutých vo vzorkách B1, B2 a B3 a odpovedajúce percentuálne zastúpenie daných respondentov

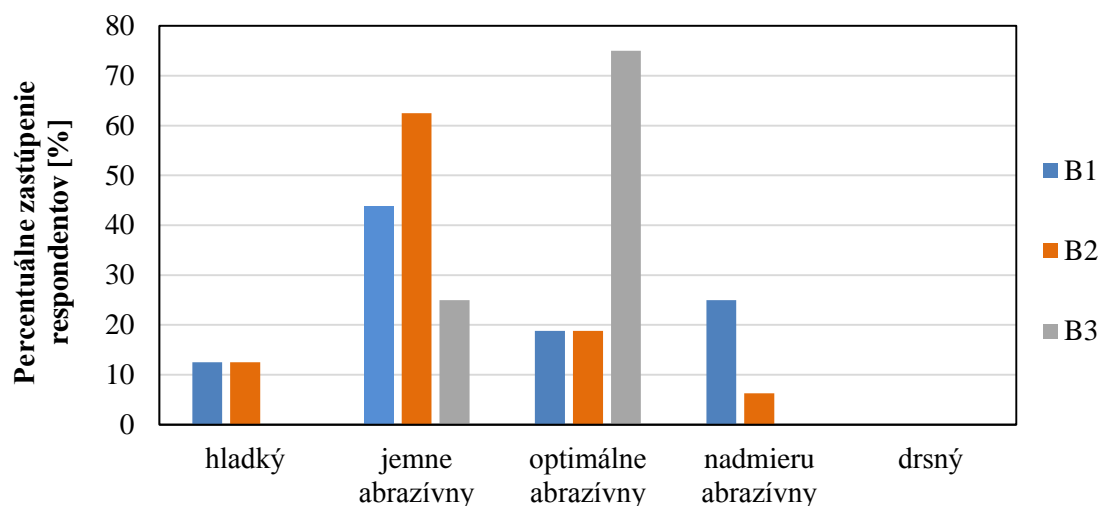
Rovnako ako pri senzorickom hodnotení pleťového peelingu bol aj pri peelingu na päty posudzovaný počet častíc. Opäť boli subjektívne pocity z počtu častíc sledované najskôr pri prvotnej aplikácii na prst a následne pri aplikácii peelingového prípravku na päty. Sledovaný subjektívne zhodnotený počet častíc a jeho odpovedajúce percentuálne zastúpenie respondentov boli zaznamenané na obrázku 28. Vzorovým príkladom je vzorka B1, pri ktorej je jasne vidieť, ako sa zmenilo vnímanie počtu častíc pred a po aplikácii peelingového

prípravku na pokožku pätí. Bol zaznamenaný nárast počtu respondentov pociťujúcich slabé zastúpenie častíc v danej vzorke a zároveň pokles respondentov, ktorí nazačiatku vnímali počet častíc prítomných v danej vzorke ako optimálny. Pri vzorkách B2 a B3 sa tento trend neprejavil, preto podľa grafického znázornenia zobrazeného na obrázku 28 nie je možné určiť, či bol obsiahnutý počet častíc skutočne nepostačujúci. Respondenti sa však v poznámke vyjadrili, že ako najväčšie negatívum vzoriek obsahujúcich biopolymérne častice vnímali práve nedostatočný počet častíc.



Obr. 28: Grafické znázornenie subjektívnych pocitov respondentov z počtu častíc obsiahnutých vo vzorkách B1, B2 a B3 a odpovedajúce percentuálne zastúpenie daných respondentov

Pre zhodnotenie abrazívnej schopnosti častíc obsiahnutých v skúmaných peelingových prípravkoch bolo zaznamenané grafické znázornenie subjektívneho pocitu respondentov týkajúceho sa abrazívnej schopnosti častíc a jeho odpovedajúce percentuálne zastúpenie daných respondentov zobrazené na obrázku 29. Z tohto obrázku je zrejmé, že až 75 % respondentov pociťovalo pri aplikácii vzorky B3 optimálne abrazívny efekt. Z toho je možné usúdiť, že veľkosť abrazívnych častíc obsiahnutých v peelingu nesúvisí so subjektívne pociťovanou abrazívnou schopnosťou častíc, keďže vo vzorke B3 sa nachádzali najmenšie častice. Vzorky B1 a B2 vykazovali prevažne jemne abrazívny účinok, no pri ich aplikácii na pokožku pätí bol zaznamenaný taktiež nadmieru abrazívny efekt. Je možné predpokladať, že tento fakt súvisí s veľkosťou a tvarom biopolymérnych častíc. Tieto častice už totiž nie sú oblé, ale majú množstvo ostrých hrán vznikajúcich pri mletí.



Subjektívny pocit respondentov z abrazívnej schopnosti častíc [-]

Obr. 29: Grafické znázornenie subjektívnych pocitov respondentov z abrazívnej schopnosti častíc obsiahnutých vo vzorkách B1, B2 a B3 a odpovedajúce percentuálne zastúpenie daných respondentov

Jedna z respondentiek sa v poznámke vyjadrila, že používanie peelingových prípravkov určených na päty je zbytočne časovo náročné a po jednej aplikácii nie je možné posúdiť abrazívny účinok. O tom svedčí aj skutočnosť, že respondenti v dotazníku prevažne uvádzali, že po aplikácii peelingového prípravku na pokožku pät nepociťovali žiadnu výraznú zmenu. Je preto možné predpokladať, že používanie tohto typu peelingu nebude natoľko rozšírené ako v prípade peelingu určeného na pleť.

Na záver je možné dodať, že pripravený kozmetický základ bol pre toto použitie respondentami hodnotený ako príliš mastný, lepivý a ťažko roztierateľný. Pri prípadnom nasledujúcom senzoryckom hodnotení či akomkoľvek použití abrazívnych častíc v peelingovom prípravku by bolo potrebné zvoliť iné zloženie daného kozmetického základu.

5 ZÁVER

V tejto bakalárskej práci boli najskôr navrhnuté možné spôsoby prípravy častíc z poly(3-hydroxybutyrátu) s ohľadom na ich zamýšľanú aplikáciu peelingových častíc pre kozmetiku. Následne boli metódy s využitím procesu mletia, zvlákňovania, výroby z peliet a prípravy roztoku prevedené a optimalizované. Pripravené častice boli nakoniec modifikovanými či vyvinutými metódami navzájom porovnávané a charakterizované.

Príprava častíc mletím bola technologicky pomerne jednoducho navrhnutá a realizovateľná. Podmienkou realizovateľnosti tejto metódy je forma vstupného materiálu PHB vo forme vločiek vyzrážaných z chloroformu. Práve chloroform sa však stal prekážkou v rozvoji tejto metódy do priemyselnej aplikácie vzhľadom na jeho toxicitu a s tým spojené potenciálne znečistenie životného prostredia.

Druhou navrhovanou metódou prípravy častíc bolo sekanie vlákien na malé fragmenty. Boli preto pripravené vlákna metódou zvláknenia z taveniny. Použitím strižného mlynu sa však nepodarilo pripraviť častice v tvare potrebnom pre účel peelingu. Častice vykazovali skôr charakter krátkeho vlákna s aspektným pomerom 0,5–10, čo bolo odborníkom pre výrobu kozmetiky hodnotené ako nevhodné pre túto aplikáciu. Riešením tohto problému v laboratórnej miere by mohol byť systém kontinuálneho strihu vlákien priamo pri ich výrobe.

Tretia testovaná metóda využívala materiál vo forme peliet, ktoré boli optimalizovaným spôsobom mleté a preosiate na požadovanú distribúciu veľkosti častíc. Zvyšná časť materiálu bola efektívne spätne pridávaná do výrobného procesu.

Poslednou, štvrtou prevedenou metódou prípravy častíc bola metóda využívajúca prípravu častíc z roztoku. Táto metóda pozostávala z rozpustenia polyméru vo vhodnom rozpúšťadle a ochladením pripraveného roztoku za vzniku gélu, ktorý bol následne dezintegrovaný a odparením zbavený použitého rozpúšťadla, čím sa docielilo vzniku častíc. Vzniknuté častice boli následne mleté a preosiate na požadovanú distribúciu veľkosti 0,5–1 mm. Tento postup prípravy častíc bol niekoľkokrát modifikovaný z dôvodu potreby prípravy častíc s požadovanými mechanickými vlastnosťami. Tieto vlastnosti boli riadené koncentráciou polyméru v roztoku, množstvom a typom pridávanej soli a taktiež poradím mletia a odsolenia v závere tohto procesu prípravy častíc.

Mechanické vlastnosti častíc boli posúdené z nameranej závislosti pôsobiacej tlakovej sily na vzniknutej deformácii častíc, z ktorej bola vyhodnotená smernica K . Z výsledkov merania bol vyhodnotený pokles tejto smernice v závislosti na pribúdajúcom množstve pridávanej soli pri príprave častíc roztokovou metódou. Znamená to, že obsahom soli v roztoku je možné efektívne riadiť morfológiu a štruktúru častíc a tým ich mechanické vlastnosti, najmä tuhosť a modul pružnosti.

Vzhľadom na to, že mechanické vlastnosti úzko súvisia so štruktúrou, boli tieto častice taktiež analyzované skenovacím elektrónovým mikroskopom. Pomocou tejto metódy sa podarilo objasniť, že častice, ktoré v teste mechanických vlastností nedosahovali požadované vlastnosti, vykazovali členitú nehomogénnu štruktúru, ktorá vplývala na tuhosť analyzovaných častíc. Pri niektorých časticiach, najmä tých pripravených roztokovou metódou s väčším hmotnostným prídavkom soli a taktiež časticiach vyrobených z peliet, bola

zaznamenaná ich rozpadavosť. Tento efekt pripravených peelingových častíc bol však odborníkom pre výrobu kozmetiky hodnotený ako pozitívny.

Cieľom tejto práce bolo pripraviť abrazívne peelingové častice a pokiaľ možno charakterizovať ich abrazívnu schopnosť. Vzhľadom na to, že v praxi neexistuje žiadna relevantná metóda, ktorá by bola pre tento zámer vhodná, bola navrhnutá a kalibrovaná vlastná metóda slúžiaca pre posúdenie abrazívnej schopnosti pripravených častíc medzi sebou. Táto metóda pozostávala z využitia základných súčastí 3D tlačiarne modifikovaných pomocou držiaku s adhéznou vrstvou pre častice a aranžovacej hmoty slúžiacej na stanovenie oderuschopnosti častíc. V prípade použitia častíc s rôznym hmotnostným zastúpením soli bola zaznamenaná nepriamo úmerná závislosť medzi hmotnosťou použitej soli a úbytkom aranžovacej hmoty. Tento trend koreluje s testom mechanických vlastností a vyhodnotením snímok štruktúry častíc z elektrónového mikroskopu. Pomocou vyvinutej metódy sa teda podarilo dokázať, že častice s preukázateľne nižšou tuhosťou a zaznamenanou rozpadavosťou vykazujú menšiu abrazívnu schopnosť.

Vybrané pripravené častice boli na záver porovnávané s komerčne dostupnými časticami v subjektívnom senzorickom hodnotení, ktorého sa zúčastnilo 16 žien. Pre tento účel boli pripravené dva rôzne kozmetické základy peelingového prípravku, do ktorého boli pridávané častice určené na porovnanie. Respondentky subjektívne posudzovali počet, veľkosť, abrazívnu schopnosť použitých častíc a zhodnotili celkový efekt po aplikácii daného peelingového prípravku. Senzorické hodnotenie, ktorého súčasťou bol dotazník, bolo rozdelené na dve časti – týkajúce sa pleťového peelingu a peelingu na päty. Z výsledkov získaných zo spomenutého dotazníka je možné usúdiť, že počet častíc obsiahnutých v pleťovom peelingu môže u respondentiek vyvolať žiaduci exfoliačný efekt aj napriek tomu, že testovaný peelingový prípravok nemusí vizuálnym posúdením pri aplikácii daného prípravku na prst vyvolávať taký dojem. Veľkosť častíc použitých v pleťovom peelingu bola tak málo odlišná, že respondentky neboli schopné tento rozdiel spozorovať. Vyhodnotením dotazníku bola zaznamenaná korelácia medzi typom pleti respondentiek a preferovanými časticami. Respondentky s normálnym typom pleti uprednostnili prípravok s komerčne dostupnými časticami a požadovali by väčšie častice, ktoré by boli v peelingovom prípravku navyše zastúpené vo väčšom množstve. Pripravený peelingový prípravok s obsahom biopolymérnych častíc bol naopak pozitívne hodnotený respondentkami s citlivou pleťou. Podarilo sa teda zrejme navrhnuť vhodný mechanický peeling pre tento typ pleti aj napriek tomu, že sa daný typ peelingu pre citlivú pleť neodporúča. V prípade peelingového prípravku určeného na päty by bolo podľa subjektívneho hodnotenia respondentov potrebné zmenšiť veľkosť použitých častíc, ale zároveň navýšiť ich počet. Tento typ peelingu bol však hodnotený ako časovo náročná a neefektívna metóda odstraňovania odumretých buniek pokožky pätí a zároveň nebol respondentkami zaznamenaný žiaden výrazný exfoliačný účinok, preto je možné predpokladať, že používanie tohto typu peelingu nebude natoľko vyhľadávané ako v prípade peelingu na pleť.

6 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] WAGNER, Travis P. Sustainability and Plastic Waste. *Encyclopedia of Food Security and Sustainability* [online]. Elsevier, 2019, 2019, , 588-592 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1016/B978-0-08-100596-5.22543-2. ISBN 9780128126882. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081005965225432>
- [2] AGUADO, Jose, David P SERRANO a James H CLARK. Feedstock Recycling of Plastic Wastes. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999. ISBN 9780854045310.
- [3] GULLIVER, Teigan. *Degradation of PHB and PE microbeads in aerobic and anaerobic biological wastewater treatment microcosms* [online]. Colorado, 2017 [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://mountainscholar.org/handle/11124/170684?show=full>. Masters Thesis. Colorado School of Mines.
- [4] ACAMPORA, Heidi. Microbeads in cosmetics: How your daily routine could be contributing to microplastics into the sea. *Plastic Tides* [online]. 2014 [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://plasticides.wordpress.com/2014/06/05/microbeads-in-cosmetics/>
- [5] TOKIWA, Yutaka, Buenaventurada CALABIA, Charles UGWU a Seiichi AIBA. Biodegradability of Plastics. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2009, 10(9), 3722-3742 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.3390/ijms10093722. ISSN 1422-0067. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1422-0067/10/9/3722>
- [6] Understanding Your Skin (Part 1). *Dermatologica: Prodermal* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://www.prodermal.com.au/understanding-your-skin-1/>
- [7] Methods of Exfoliation. *The International Dermal Institute* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: http://www.dermalinstitute.com/us/library/20_article_Methods_of_Exfoliation.html
- [8] What is mechanical exfoliation? *Share care* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://www.sharecare.com/health/skin-cleansing/what-is-mechanical-exfoliation>
- [9] Mechanical vs Chemical Exfoliation. *The International Dermal Institute* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://www.dermalinstitute.com/us/news/2011/10/mechanical-vs-chemical-exfoliation/>
- [10] Exfoliants / Peeling Agents. *Special Chem* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://cosmetics.specialchem.com/product-categories/ingredients-exfoliants-peeling-agents>
- [11] Mechanical, chemical, enzymatic - peelings for every type of skin. *Dermaiduals* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <http://www.dermaiduals.com/english/publications/products/mechanical-chemical-enzymatic-peelings-for-every-type-of-skin.html>

- [12] Alpha Hydroxy Acids: Overview Information. *WebMD - Better information. Better health*. [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://www.webmd.com/vitamins/ai/ingredientmono-977/alpha-hydroxy-acids>
- [13] BAKI, Gabriella a Kenneth S. ALEXANDER. *Introduction to cosmetic formulation and technology*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, [2015]. ISBN 978-1-118-76378-0.
- [14] Cellulose acetate technology to replace banned PE beads. *Lessonia: cosmetics + Ingredients* [online]. 2015 [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: http://www.lessonia.com/vars/fichiers/presse/Article_HPC_Celluloscrub.pdf
- [15] Celluloscrub: The ultimate PE alternative for cosmetics. *SHIFON: Cosmeceutical Ingredients* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://www.shifon.co.il/files/celluloscrub.pdf?fbclid=IwAR1oKPK3yj4U6YtrlzTb3co2JWwpqhGAKOFv-VarvAYBK3cTvyUEkf-gXjw>
- [16] KALČÍKOVÁ, G., B. ALIČ, T. SKALAR, M. BUNDSCHUH a A. Žgajnar GOTVAJN. Wastewater treatment plant effluents as source of cosmetic polyethylene microbeads to freshwater. *Chemosphere* [online]. 2017, **188**, 25-31 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.08.131. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653517313541>
- [17] ZHANG, Kai, Xiong XIONG, Hongjuan HU, et al. Occurrence and Characteristics of Microplastic Pollution in Xiangxi Bay of Three Gorges Reservoir, China. *Environmental Science and Technology* [online]. 2017, **51**(7), 3794-3801 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1021/acs.est.7b00369. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.7b00369>
- [18] LI, Jingyi, Huihui LIU a J. PAUL CHEN. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Research* [online]. 2018, **137**, 362-374 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.056. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135417310515>
- [19] LEI, Kun, Fei QIAO, Qing LIU, et al. Microplastics releasing from personal care and cosmetic products in China. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2017, **123**(1-2), 122-126 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.09.016. ISSN 0025326X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X17307518>
- [20] Cellulose. *Chemistry LibreTexts* [online]. Mar 11, 2015 [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Biological_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Biological_Chemistry\)/Carbohydrates/Polysaccharides/Cellulose](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Biological_Chemistry/Supplemental_Modules_(Biological_Chemistry)/Carbohydrates/Polysaccharides/Cellulose)
- [21] Difference between Starch and Cellulose. *QS Study: Learn and Study* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://www.qsstudy.com/biology/difference-starch-cellulose>

- [22] Polysaccharides: Molecular Structure, Starch, Glycogen, Cellulose, Videos. *Toppr: Multiply your school learning* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://www.toppr.com/guides/chemistry/biomolecule/polysaccharides/>
- [23] Cellulose. *Polymer Data Handbook (2nd Edition)* [online]. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2009, s. 69-78 [cit. 2019-05-14]. ISBN 978-0-19-518101-2. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpPDHE0004/cid:kt006PVKB1/viewerType:khtml/root_slug:13-cellulose/url_slug:cellulose?=&issue_id=kpPDHE0004&hierarchy=kt006PVKB1&b-toc-cid=kpPDHE0004&b-toc-root-slug=&b-toc-url-slug=cellulose&b-toc-title=Polymer%20Data%20Handbook%20\(2nd%20Edition\)&page=1&view=collapsed&zoom=1](https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpPDHE0004/cid:kt006PVKB1/viewerType:khtml/root_slug:13-cellulose/url_slug:cellulose?=&issue_id=kpPDHE0004&hierarchy=kt006PVKB1&b-toc-cid=kpPDHE0004&b-toc-root-slug=&b-toc-url-slug=cellulose&b-toc-title=Polymer%20Data%20Handbook%20(2nd%20Edition)&page=1&view=collapsed&zoom=1)
- [23] ZHAO, Tong, Zhongzheng CHEN, Xiaorong LIN, Zhongyang REN, Bin LI a Yuanyuan ZHANG. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC) from tea waste. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2018, **184**, 164-170 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.12.024. ISSN 01448617. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861717314303>
- [24] SETU, Md Nurul Islam, Md Yeunus MIA, Nur Jaharat LUBNA a Abu Asad CHOWDHURY. Preparation of Microcrystalline Cellulose from Cotton and its Evaluation as Direct Compressible Excipient in the Formulation of Naproxen Tablets. *Dhaka University Journal of Pharmaceutical Sciences* [online]. 2015, **13**(2), 187-192 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.3329/dujps.v13i2.21899. ISSN 1816-1839. Dostupné z: <https://www.banglajol.info/index.php/JPharma/article/view/21899>
- [25] FISCHER, Steffen, Katrin THÜMMLER, Bert VOLKERT, Kay HETTRICH, Ingeborg SCHMIDT a Klaus FISCHER. Properties and Applications of Cellulose Acetate. *Macromolecular Symposia* [online]. 2008, **262**(1), 89-96 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1002/masy.200850210. ISSN 10221360. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/masy.200850210>
- [26] COOMBS OBRIEN, James, Laura TORRENTE-MURCIANO, Davide MATTIA a Janet L. SCOTT. *Continuous Production of Cellulose Microbeads via Membrane Emulsification* [online]. 2017, **5**(7), 5931-5939 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b00662. ISSN 2168-0485. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.7b00662>
- [27] ACH, Alexander. Biodegradable Plastics Based on Cellulose Acetate. *Journal of Macromolecular Science, Part A* [online]. 1993, **30**(9-10), 733-740 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1080/10601329308021259. ISSN 1060-1325. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10601329308021259>
- [28] Polylactic acid or polylactide (PLA). *Bioplastics NEWS* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://bioplasticsnews.com/polylactic-acid-or-poly lactide-pla/>

- [29] Bacterial Production of Bioplastic. *Advances in water and wastewater treatment* [online]. Reston, Va.: American Society of Civil Engineers, c2004, s. 42-71 [cit. 2019-05-14]. ISBN 978-0-7844-0741-7. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpAWWT000A/cid:kt00A7RSF1/viewerType:khtml//root_slug:3-bacterial-production-of-bioplastics/url_slug:bacterial-production?=undefined&issue_id=kt00A7RSIG&hierarchy=kt00A7RSF1&b-toc-cid=kpAWWT000A&b-toc-root-slug=&b-toc-url-slug=bacterial-production&b-toc-title=Advances%20in%20Water%20and%20Wastewater%20Treatment&page=1&view=collapsed&zoom=1
- [30] THOMAS, Sabu. *Natural polymers, biopolymers, biomaterials, and their composites, blends, and IPNs* [online]. Toronto: Apple Academic Press, 2013 [cit. 2019-05-14]. *Advances in materials science, volume 2*. ISBN 978-1-4665-5939-4.
- [31] *Poly[(R)-3-Hydroxybutyric Acid] (PHB)* [online]. In: . [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <http://www.polysciences.com/default/catalog-products/poly-3-hydroxybutyric-acid/>
- [32] FLICKINGER, Michael C. a Stephen W. DREW. *The encyclopedia of bioprocess technology: fermentation, biocatalysis, and bioseparation* [online]. New York: Wiley, c1999 [cit. 2019-05-14]. ISBN 04-711-3822-3. Dostupné z: <http://1.droppdf.com/files/cJaVs/encyclopedia-of-bioprocess-technology.pdf>
- [33] VERLINDEN, R.A.J., D.J. HILL, M.A. KENWARD, C.D. WILLIAMS a I. RADECKA. Bacterial synthesis of biodegradable polyhydroxyalkanoates. *Journal of Applied Microbiology* [online]. 2007, **102**(6), 1437-1449 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1111/j.1365-2672.2007.03335.x. ISSN 1364-5072. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2672.2007.03335.x>
- [34] UNIVERSITI PUTRA MALAYSIA. ARIFFIN, Hidayah, Nur Falia Shazana MANJA FARID, Mohd Rahimi ZAKARIA@MAMAT a Mohd.Ali HASSAN. *Bio-Based Crotonic Acid Production*. MALAYSIA. International patent application. WO 2016/039618 Al. 17.03.2016. Dostupné také z: <https://patentimages.storage.googleapis.com/5b/51/33/f919149326de98/WO2016039618A1.pdf>
- [35] ARAMVASH, Asieh, Narges GHOLAMI-BANADKUKI, Fatemeh MOAZZENI-ZAVAREH a Samira HAJIZADEH-TURCHI. An Environmentally Friendly and Efficient Method for Extraction of PHB Biopolymer with Non-Halogenated Solvents. *Journal of Microbiology and Biotechnology* [online]. 2015, **25**(11), 1936-1943 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.4014/jmb.1505.05053. ISSN 1017-7825. Dostupné z: <http://www.jmb.or.kr/journal/view.html?doi=10.4014/jmb.1505.05053>
- [36] MCCHALICHER, Christopher W. J., Friedrich SRIENC a Daniel P. ROUSE. Solubility and degradation of polyhydroxyalkanoate biopolymers in propylene carbonate. *AIChE Journal* [online]. 2010, **56**(6), 1616-1625 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1002/aic.12087. ISSN 00011541. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/aic.12087>

- [37] Poly(hydroxybutyrate). *Polymer Data Handbook*. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2009, s. 741-752. ISBN 978-0-19-518101-2. Dostupné také z: [https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpPDHE0004/cid:kt006PVQN2/viewerType:khtml//root_slug:126-polyhydroxybutyrate/url_slug:poly-hydroxybutyrate?b-q=solub&issue_id=kpPDHE0004&hierarchy=&b-toc-cid=kpPDHE0004&b-toc-root-slug=&b-toc-url-slug=poly-hydroxybutyrate&b-toc-title=Polymer%20Data%20Handbook%20\(2nd%20Edition\)&page=1&view=collapsed&zoom=1](https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpPDHE0004/cid:kt006PVQN2/viewerType:khtml//root_slug:126-polyhydroxybutyrate/url_slug:poly-hydroxybutyrate?b-q=solub&issue_id=kpPDHE0004&hierarchy=&b-toc-cid=kpPDHE0004&b-toc-root-slug=&b-toc-url-slug=poly-hydroxybutyrate&b-toc-title=Polymer%20Data%20Handbook%20(2nd%20Edition)&page=1&view=collapsed&zoom=1)
- [38] HOLMES, P. A. Applications of PHB - a microbially produced biodegradable thermoplastic. *Physics in Technology* [online]. 1985, **16**(1), 32-36 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1088/0305-4624/16/1/305. ISSN 0305-4624. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0305-4624/16/i=1/a=305?key=crossref.977853460e84699c47cfad6b4f631a34>
- [39] PHILIP, S., T. KESHAVARZ a I. ROY. *Polyhydroxyalkanoates: biodegradable polymers with a range of applications* [online]. 2007, **82**(3), 233-247 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1002/jctb.1667. ISSN 02682575. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.1667>
- [40] SHAH, B & WHITEHOUSE, Robert & MCCARTHY, S. (2012). *A study on recycling of polyhydroxybutyrate (PHB) copolymer and its effect on material properties* [online]. [cit. 2019-05-14]. Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings. 1. 260-264. Dostupné z: [\[https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpO0NINE21/cid:kt00APLAU2/viewerType:khtml//root_slug:a-study-on-recycling-of-polyhydroxybutyrate-phb-copolymer-and-its-effect-on-material-properties/url_slug:study-recycling-polyhydroxybutyrate?kpromoter=federation&b-toc-cid=kpO0NINE21&b-toc-root-slug=&b-toc-url-slug=study-recycling-polyhydroxybutyrate&b-toc-title=ANTEC%202012%20Plastics:%20Annual%20Technical%20Conference%20Proceedings&page=1&view=collapsed&zoom=1\]](https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpO0NINE21/cid:kt00APLAU2/viewerType:khtml//root_slug:a-study-on-recycling-of-polyhydroxybutyrate-phb-copolymer-and-its-effect-on-material-properties/url_slug:study-recycling-polyhydroxybutyrate?kpromoter=federation&b-toc-cid=kpO0NINE21&b-toc-root-slug=&b-toc-url-slug=study-recycling-polyhydroxybutyrate&b-toc-title=ANTEC%202012%20Plastics:%20Annual%20Technical%20Conference%20Proceedings&page=1&view=collapsed&zoom=1)
- [41] PALANNA, O.G. *Engineering Chemistry*. McGraw-Hill Education, 2009. ISBN 9780070146105. Dostupné také z: https://books.google.cz/books?id=QHZyoKCxwKAC&pg=PA600&dq=An+abrasive+is+a+material,+often+a+mineral,+that+is+used+to+shape+or+finish+a+workpiece&hl=en&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=An%20abrasive%20is%20a%20material%20C%20often%20a%20mineral%20C%20that%20is%20used%20to%20shape%20or%20finish%20a%20workpiece&f=false
- [42] JOHANNSEN, Gunnar, Georg TELLEFSEN, Annsofi JOHANNSEN a Anders LILJEBORG. The importance of measuring toothpaste abrasivity in both a quantitative and qualitative way. *Acta Odontologica Scandinavica* [online]. 2012, **71**(3-4), 508-517 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.3109/00016357.2012.696693. ISSN 0001-6357. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.3109/00016357.2012.696693>

- [43] Abrasion: Abrasion Scrub Tester for testing the resistance to abrasion of coated surfaces. *Supplier of additives and instruments - BYK Additives and Instruments* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://www.byk.com/en/instruments/products/?a=8&b=21&f=0&faction=>
- [44] Standard Test Method for Abrasion Resistance of Organic Coatings by the Taber Abraser. *ASTM International: Helping our world work better* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://www.astm.org/Standards/D4060.htm>
- [45] Mechanické vlastnosti polymerů – statické namáhání. *Publi.cz - platforma pro multimediální eBooky neboli mKnihy* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/09.html>
- [46] VYBÍRAL, Bohumil. MECHANIKA PRUŽNÉHO TĚLESA: Studijní text pro řešitele FO a ostatní zájemce o fyziku. *Fyzikální olympiáda* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <http://fyzikalniolympiada.cz/texty/pruznost.pdf>
- [47] Akreditace laboratoří působících v oblasti senzorického zkoušení: Dokumenty EA. *Český institut pro akreditaci, O.P.S* [online]. 2004 [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <http://www.cia.cz/Download.ashx?Type=Document&Id=17729>
- [48] Materiály k předmětu Senzorická analýza: 1. Úvod do předmětu Základy senzorické analýzy, receptory + 3.Smyslové orgány, receptory. *Domovská stránka Vysoké školy chemicko-technologické v Praze* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://web.vscht.cz/~panovskz/P%C5%99edn%C3%A1%C5%A1ky/1.pdf>
- [49] JEŽEK, FRANTIŠEK a ALENA SALÁKOVÁ. SENZORICKÁ ANALÝZA POTRAVIN. *Fakulta veterinární hygieny a ekologie VFU Brno* [online]. 2012 [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: https://fvhe.vfu.cz/files/skripta-senzorika_2012.pdf
- [50] *Senzorická analýza - Obecná směrnice pro výběr, výcvik a sledování činnosti posuzovatelů - Část 1: Vybraní posuzovatelé*. 2002. Praha: Qualiment pobočka ČPS. Dostupné také z: http://csnonlinefirmy.agentura-cas.cz/html_nahledy/56/66124/66124_nahled.htm
- [51] Revoluční biotechnologie HYDAL změní světový problém s plasty. *EnviWeb.cz - zpravodajství o životním prostředí, profesní ekologie, odborné akce* [online]. 2018 [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <http://www.enviweb.cz/111619>
- [52] BIOTECHNOLOGIE HYDAL. NAFIGATE Corporation [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <http://www.nafigate.com/cs/biotechnologie-hydal>
- [53] KUČEROVÁ, Eliška. Příprava ethyl 2-acetoxipropanoátu. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/113489>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Silvestr Figalla.
- [54] Vysokoúčinné analytické separace biologicky aktivních látek. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze* [online]. 2006 [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/anl/paci/PAC/prezentace/separace.pdf>

- [55] Gelová permeační chromatografie (GPC) / Size Exclusion Chromatography (SEC): Izolační a separační metody. Vysoká škola chemická-technologická v Praze [online]. 2018 [cit. 2019-05-14]. Dostupné z:
https://web.vscht.cz/~poustkaj/ISM%20PIGA%20Cz-13%20Gelov%C3%A1%20permea%C4%8Dn%C3%AD%20chromatografie_VH2018.pdf
- [56] Electron microscope. New World Encyclopedia: Research begins here [online]. [cit. 2019-05-19]. Dostupné z:
http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Electron_microscope
- [57] KIM, Kang Ju, Yoshiharu DOI a Hideki ABE. Effect of metal compounds on thermal degradation behavior of aliphatic poly(hydroxyalkanoic acid)s. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2008, **93**(4), 776-785 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.026. ISSN 01413910. Dostupné z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014139100800030X>
- [58] JOODAKI, Hamed a Matthew B PANZER. Skin mechanical properties and modeling: A review. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine* [online]. 2018, **232**(4), 323-343 [cit. 2019-05-22]. DOI: 10.1177/0954411918759801. ISSN 0954-4119. Dostupné z:
<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0954411918759801>

7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

% hm.	hmotnostné percento
AETLA	acetyl etyllaktát
BSE	signál spätne odrazených elektrónov na skenovacom elektrónovom mikroskope
D50, D90	veľkosť častíc odpovedajúca 50 % a 90 % kumulatívnej početnosti meraných častíc
DEO	diethyloxalát
EDX	energiovo-disperzná analýza röntgenového žiarenia
GPC	gélová permeačná chromatografia
HDPE	polyetylén s vysokou hustotou
NADH	redukovaná forma nikotinamidadenindinukleotid
Nylon	polyamid
PE	polyetylén
PHB, P3HB	poly(3-hydroxybutyrát)
PLA	kyselina polymliečna
PP	polypropylén
SE	signál sekundárnych elektrónov na skenovacom elektrónovom mikroskope
SEM	skenovací elektrónový mikroskop

8 ZOZNAM PRÍLOH

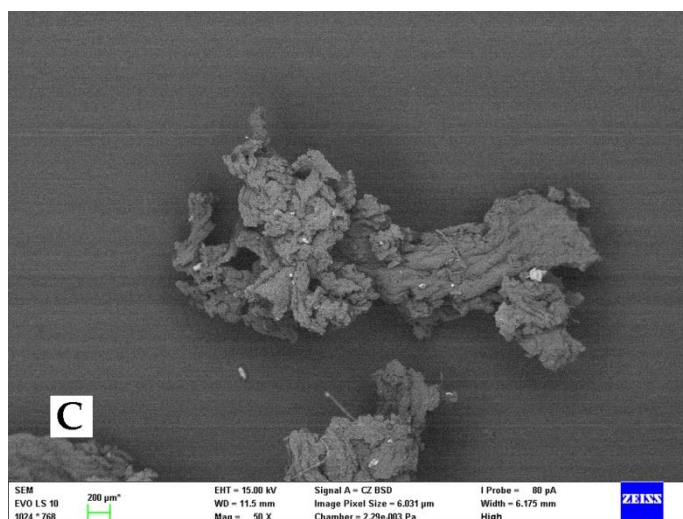
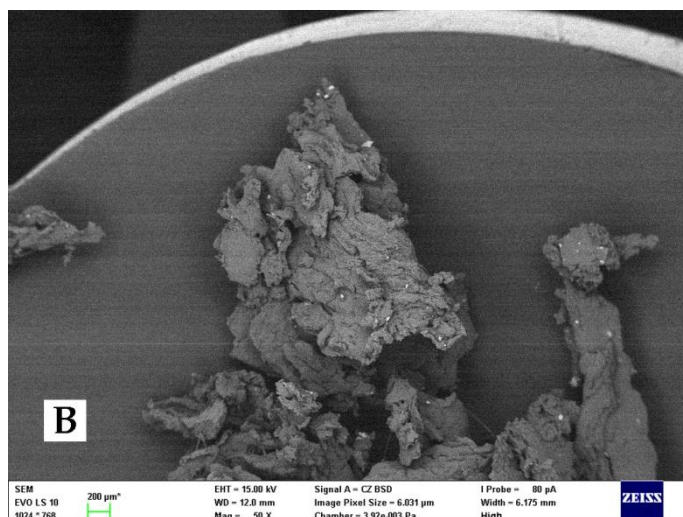
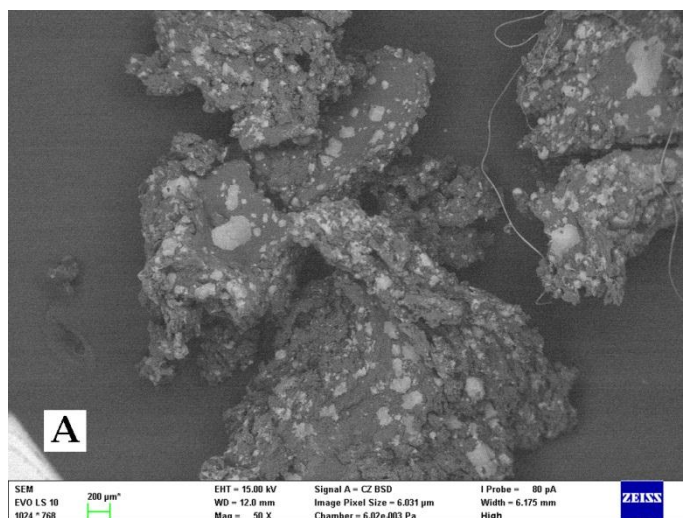
- Príloha 1** Na trhu dostupné sprchové mlieko s obsahom peelingových častíc vyrobených z peliet
- Príloha 2** Štruktúra vysušeného gélu s prídavkom CaCl_2 (A), KCl (B) a NaCl (C)
- Príloha 3** EDX nevypratej vzorky častíc
- Príloha 4** EDX vypratej vzorky častíc
- Príloha 5** Štruktúra vypraných častíc s rozličným obsahom soli (zväčšenie 500x)
- Príloha 6** Štruktúra vypraných častíc s rozličným obsahom soli (zväčšenie 2 000x)
- Príloha 7** Štruktúra častíc pripravených rôznymi metódami – roztokovou metódou (A), mletím (B) a výrobou z peliet (C)
- Príloha 8** Namerané závislosti pôsoiacej sily na deformácii častíc s rozličným hmotnostným pomerom soli ku hmotnosti zmesi soli a polyméru
- Príloha 9** Častice s koncentráciou polyméru 10 % hm. (A), 20 % hm. (B) a 30 % hm. (C) po testovaní abrazivity
- Príloha 10** Častice s rozličným obsahom soli po testovaní abrazivity
- Príloha 11** Častice pripravené mletím po testovaní abrazivity
- Príloha 12** Dotazník

9 PRÍLOHY

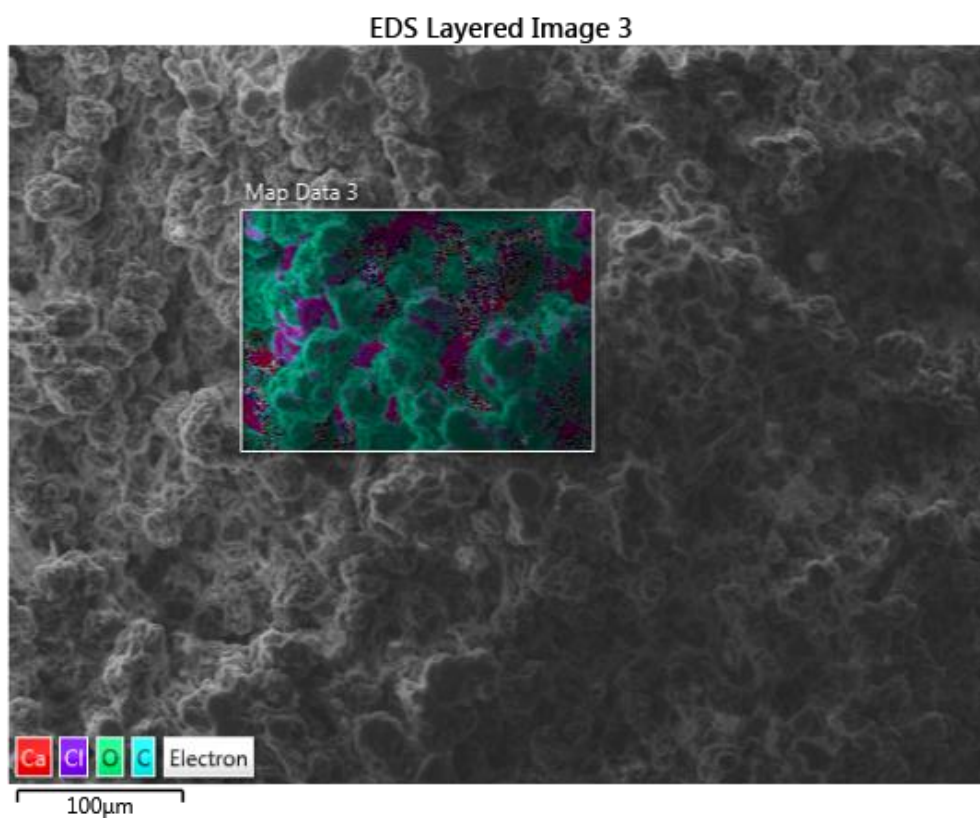
Príloha 1: Na trhu dostupné sprchové mlieko s obsahom peelingových častíc vyrobených z peliet



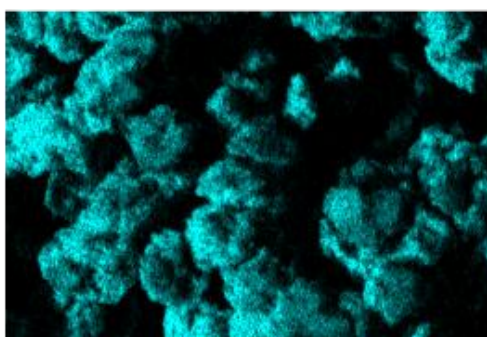
Príloha 2: Štruktúra vysušeného gélu s prídavkom CaCl_2 (A), KCl (B) a NaCl (C)



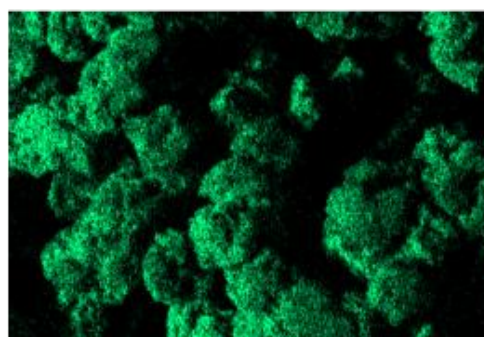
Príloha 3: EDX nevypratej vzorky častíc



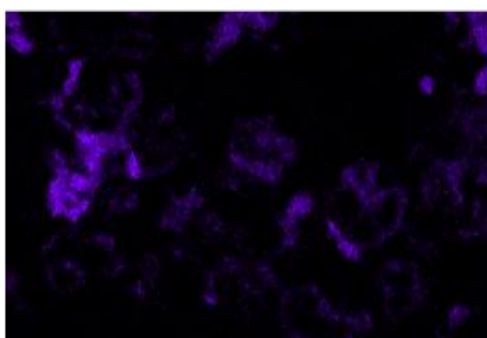
C K series



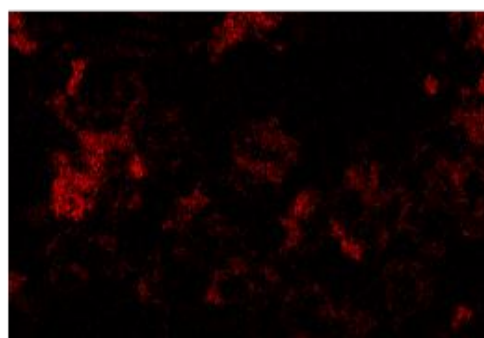
O K series



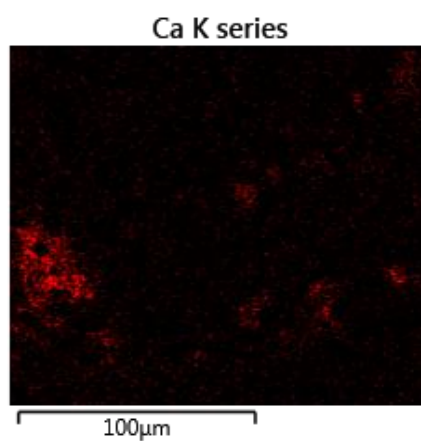
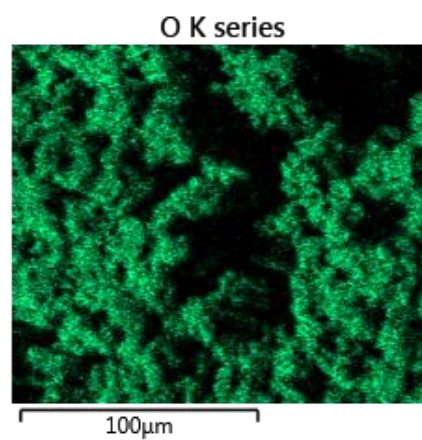
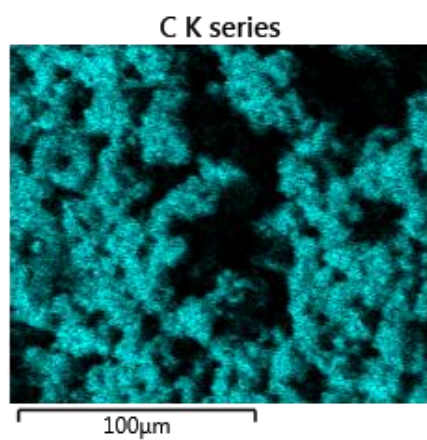
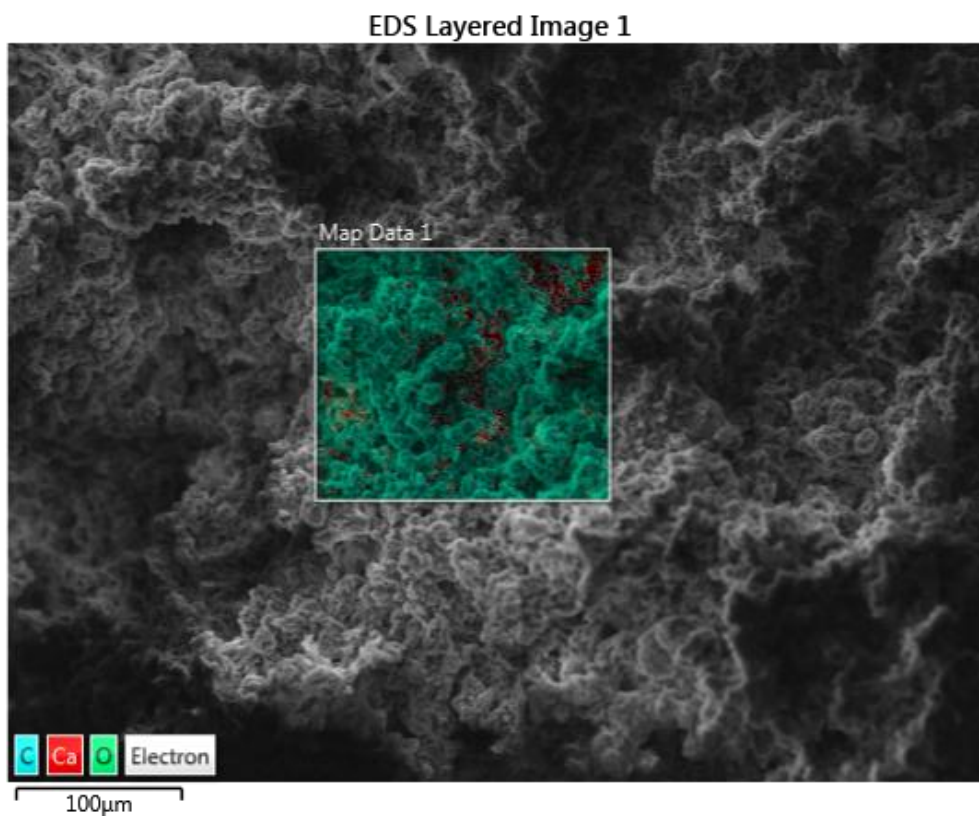
Cl K series



Ca K series



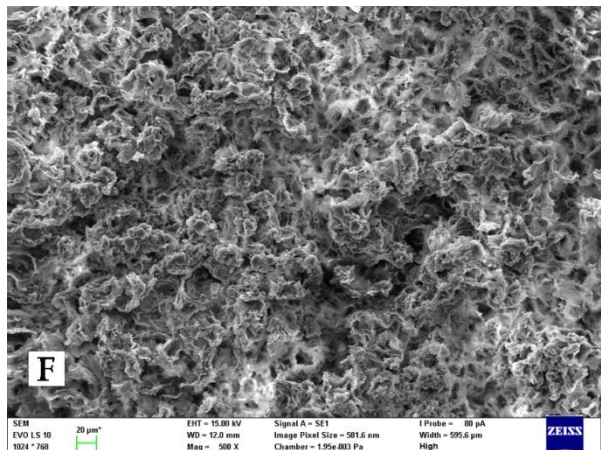
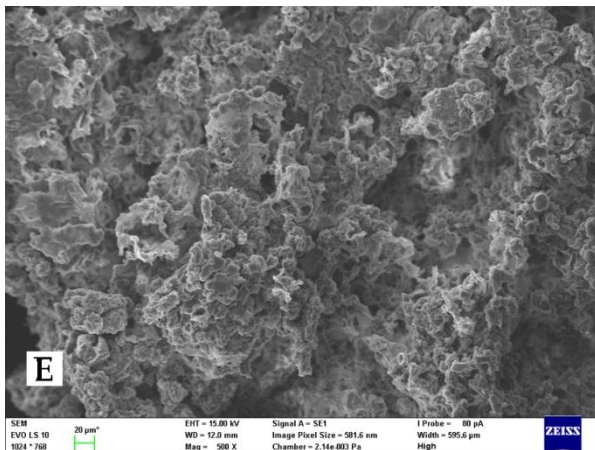
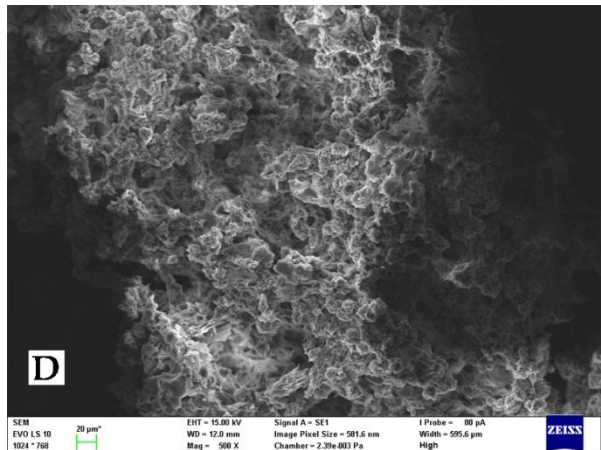
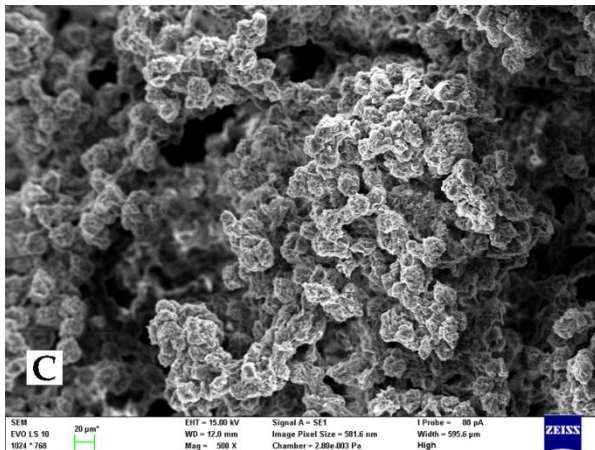
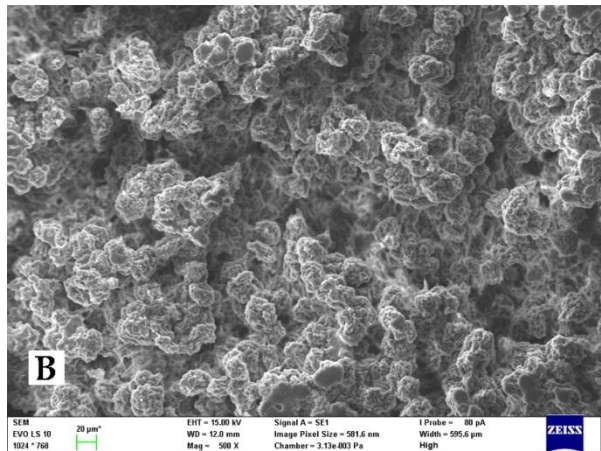
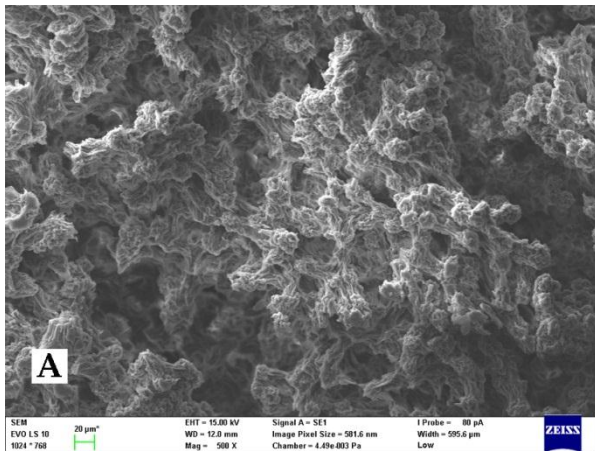
Príloha 4: EDX vypratej vzorky častíc



Príloha 5: Štruktúra vypraných častíc s rozličným obsahom soli (zväčšenie 500x)

Pomery hmotnosti soli ku hmotnosti zmesi soli a polyméru:

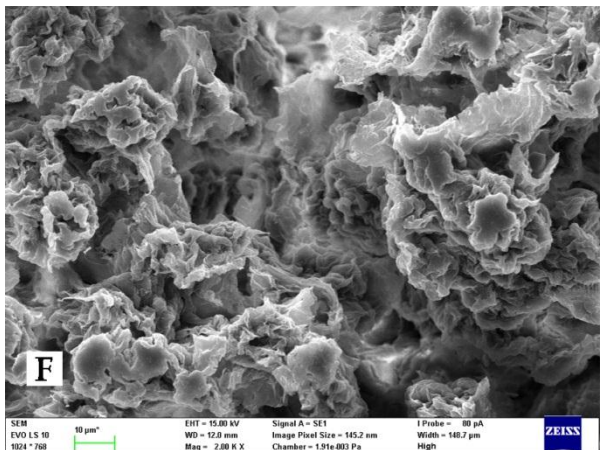
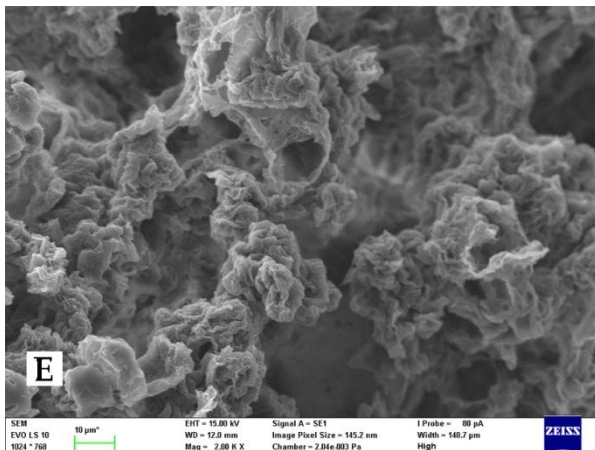
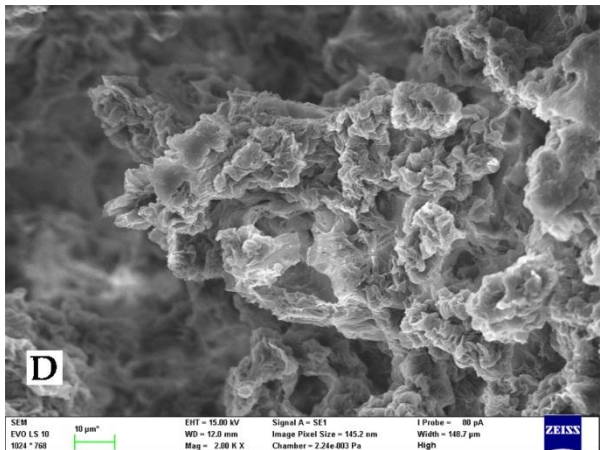
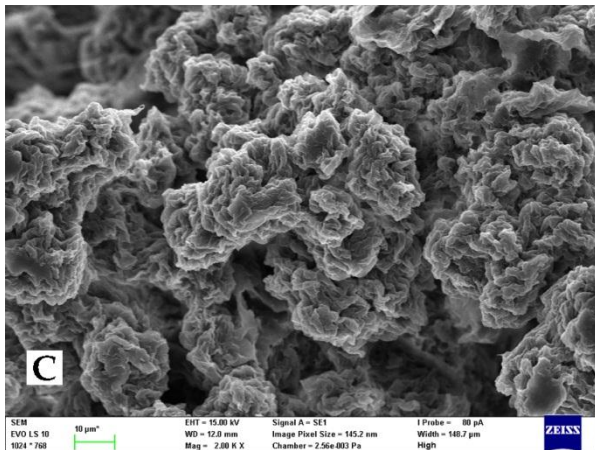
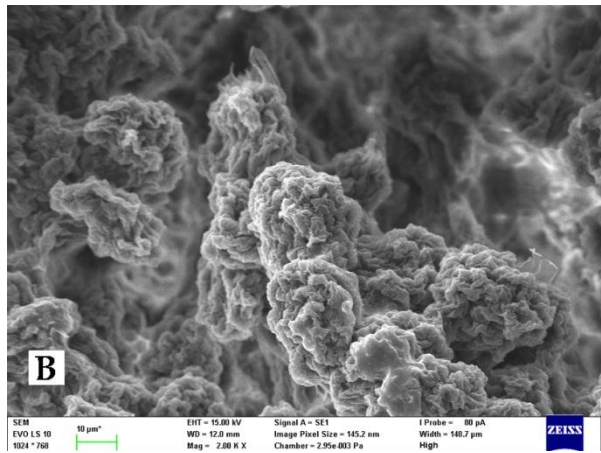
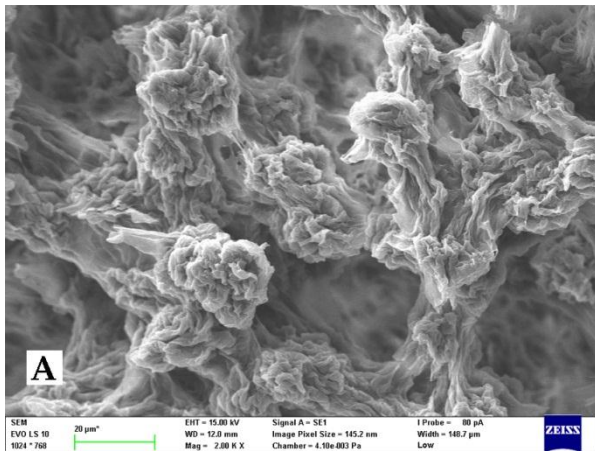
A – referencia (bez prídavku soli), B – 9,2 %, C – 16,6 %, D – 28,6 %, E – 41,2 %, F – 50 %



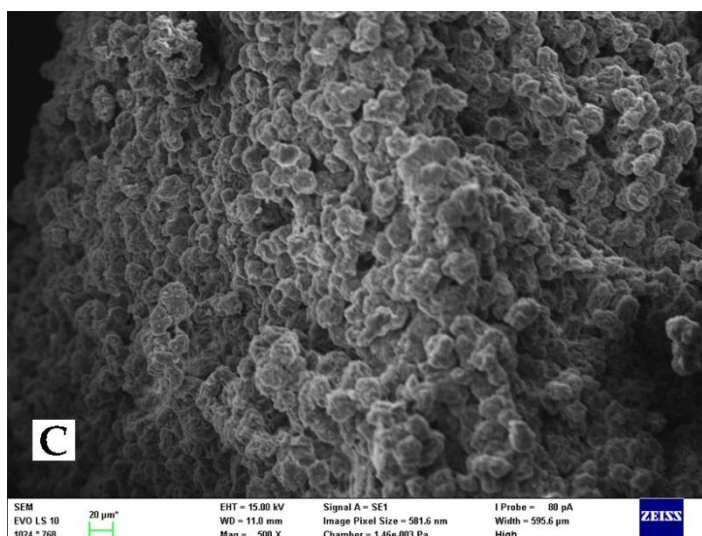
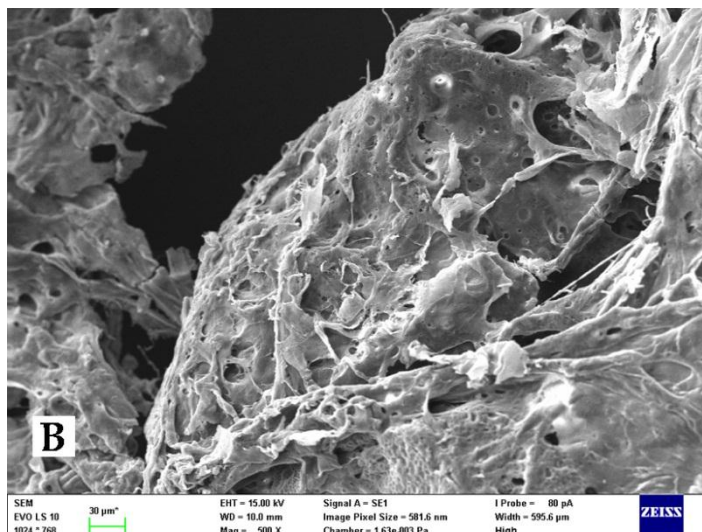
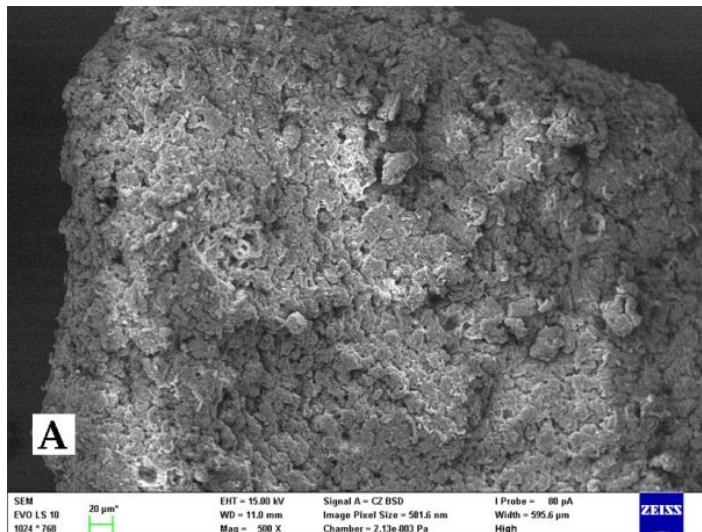
Príloha 6: Štruktúra vypraných častíc s rozličným obsahom soli (zväčšenie 2 000x)

Pomery hmotnosti soli ku hmotnosti zmesi soli a polyméru:

A – referencia (bez prídavku soli), B – 9,2 %, C – 16,6 %, D – 28,6 %, E – 41,2 %, F – 50 %

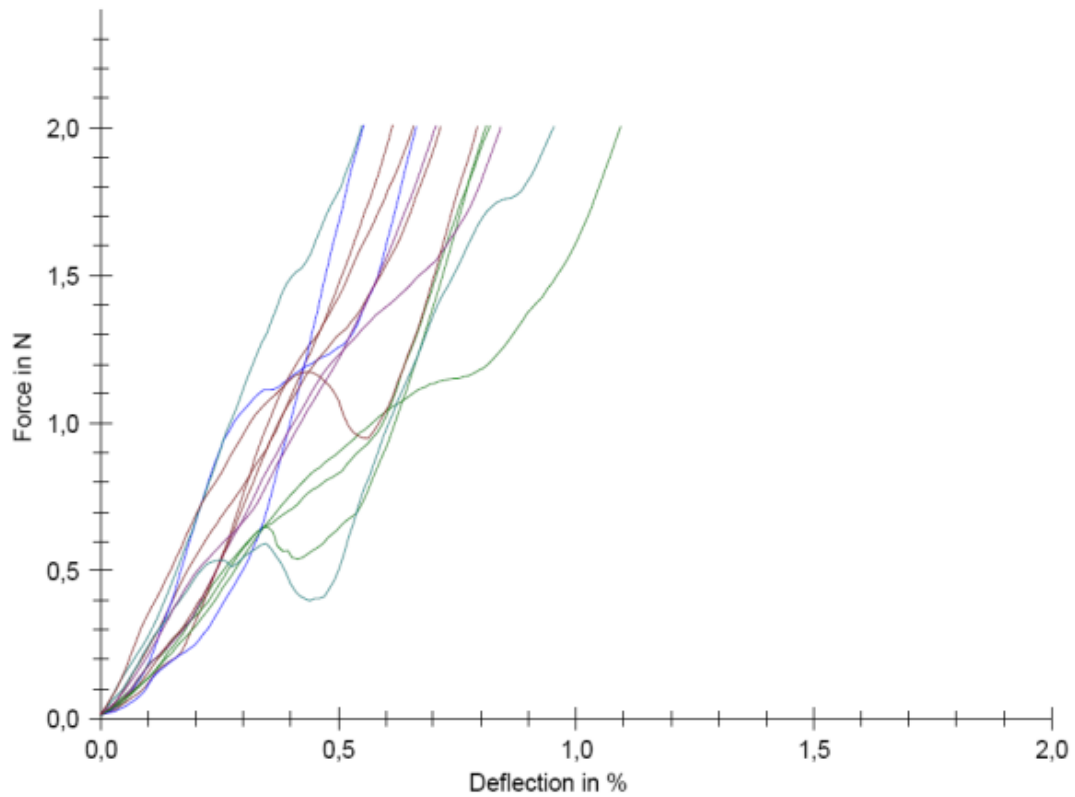


Príloha 7: Štruktúra častíc pripravených rôznymi metódami – roztokovou metódou (A), mletím (B) a výrobou z peliet (C)

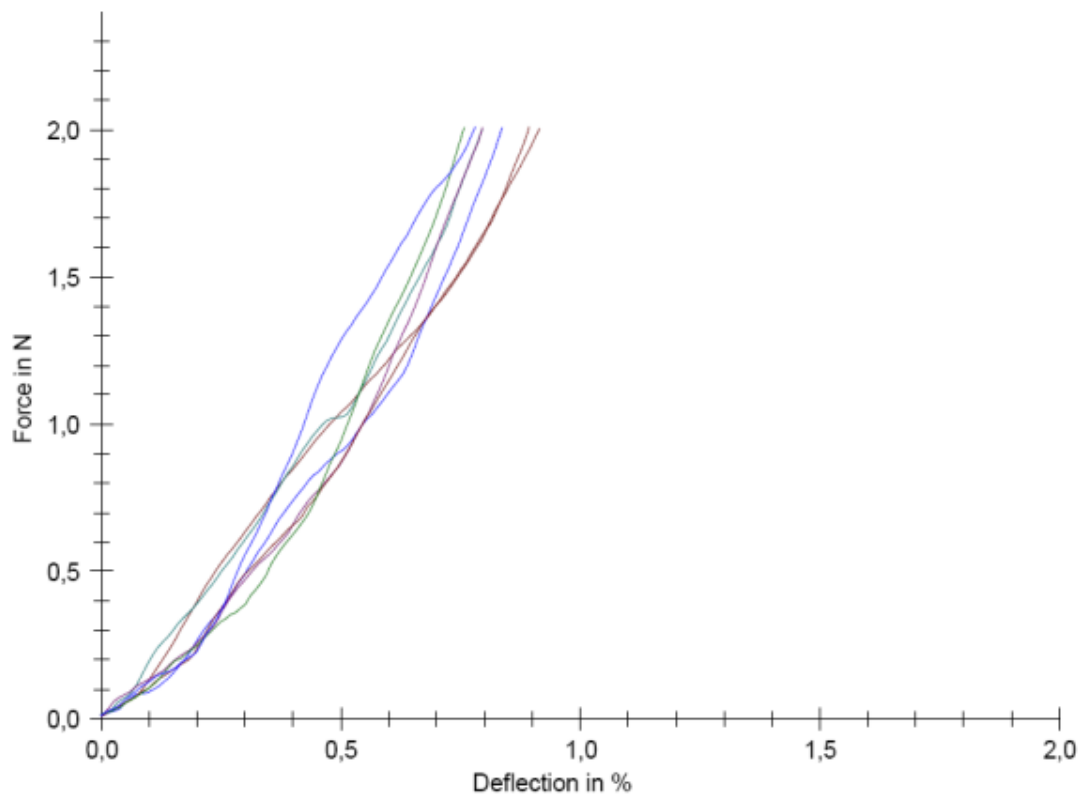


Príloha 8: Namerané závislosti pôsobiacej sily na deformácii častíc s rozličným hmotnostným pomerom soli ku hmotnosti zmesi soli a polyméru uvedeným pri obrázkoch

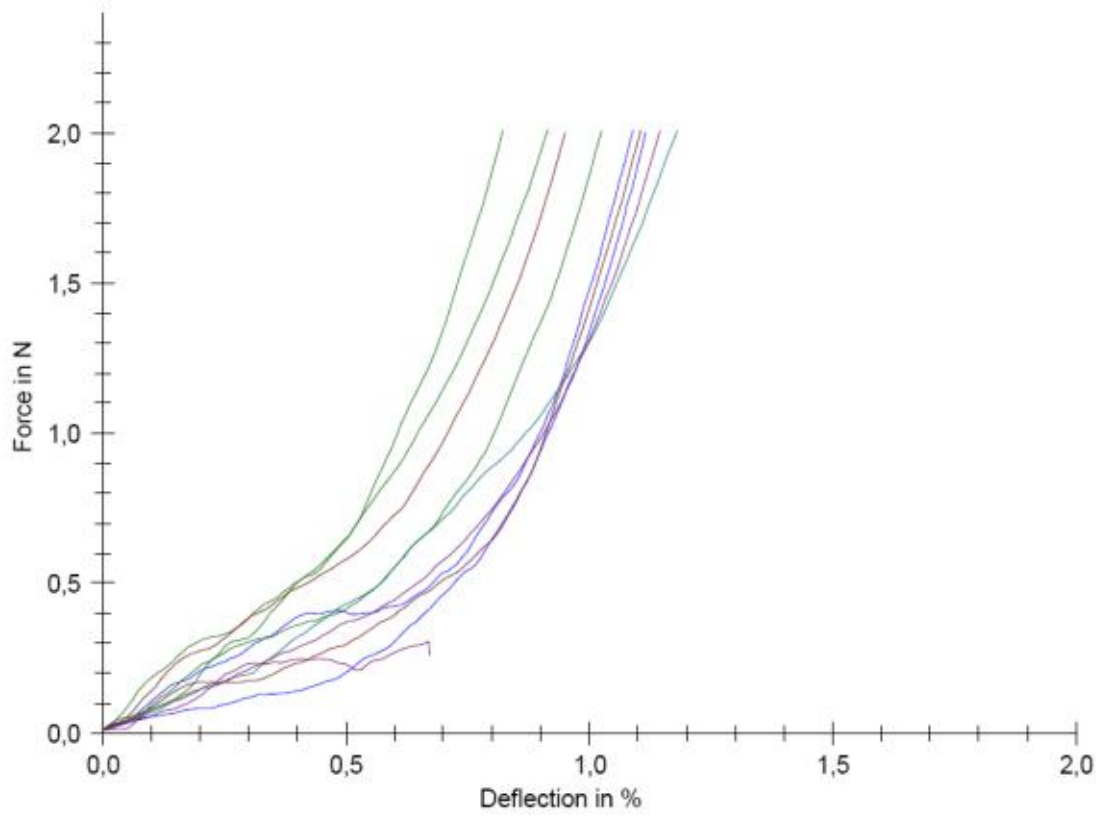
Referencia (bez prídavku soli)



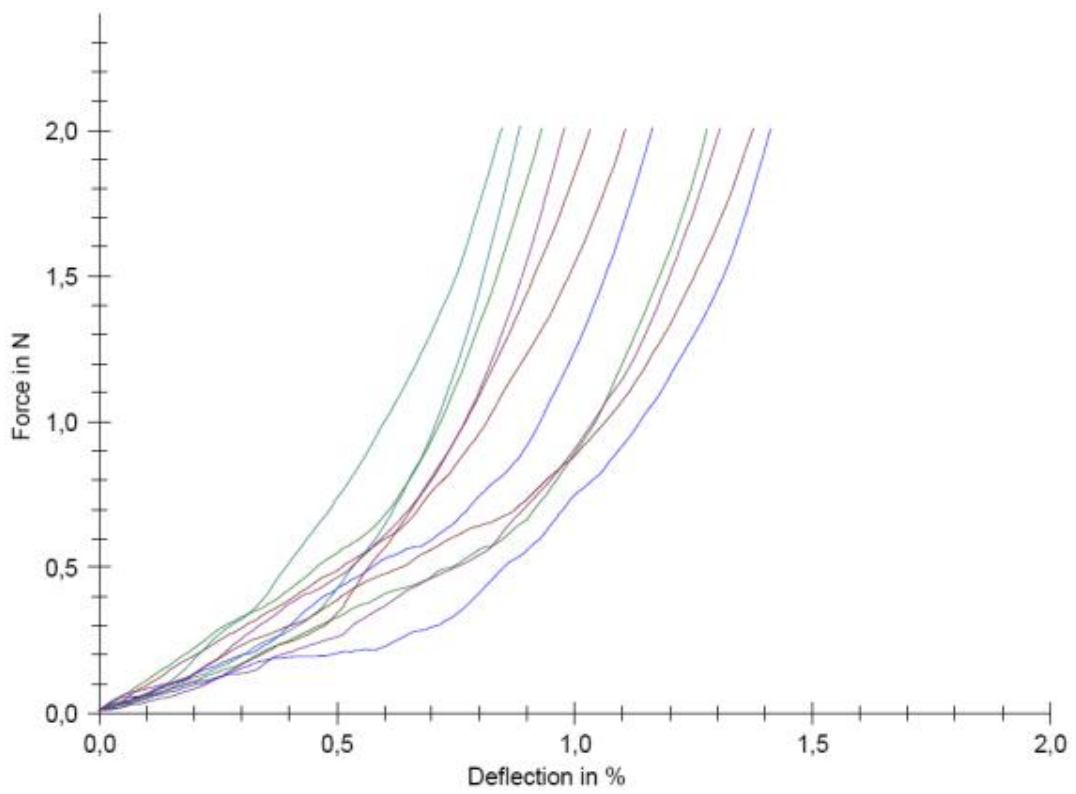
9,2 %



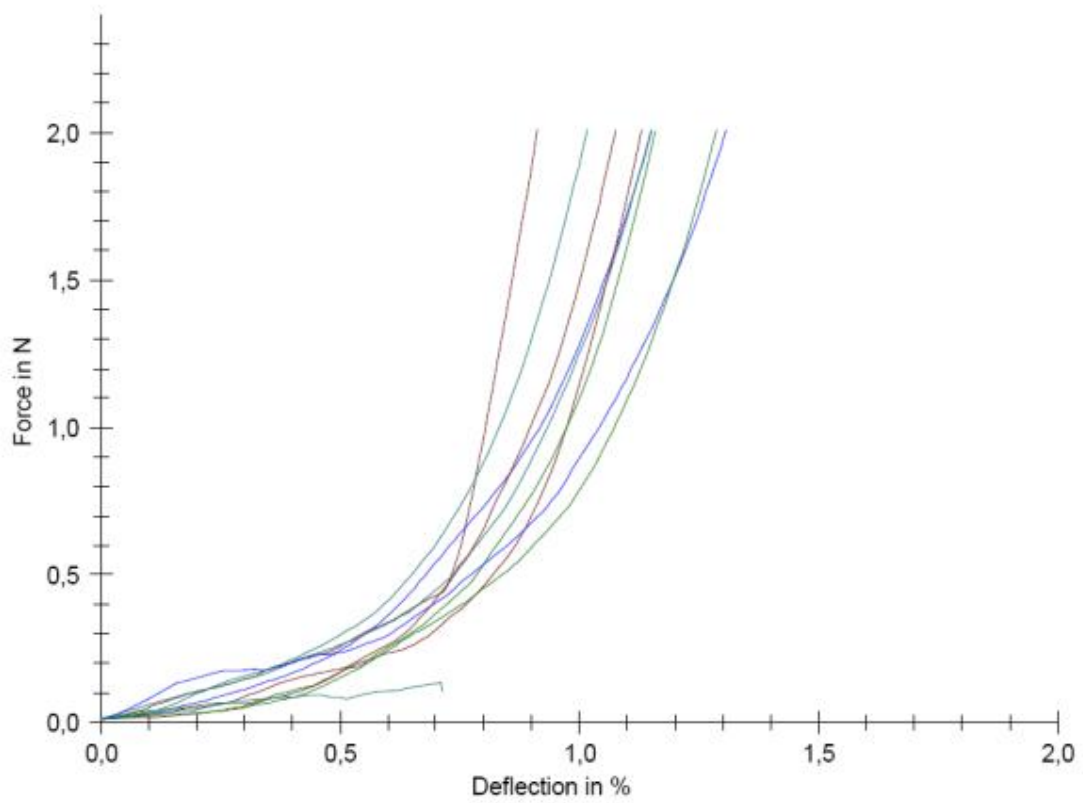
16,6 %



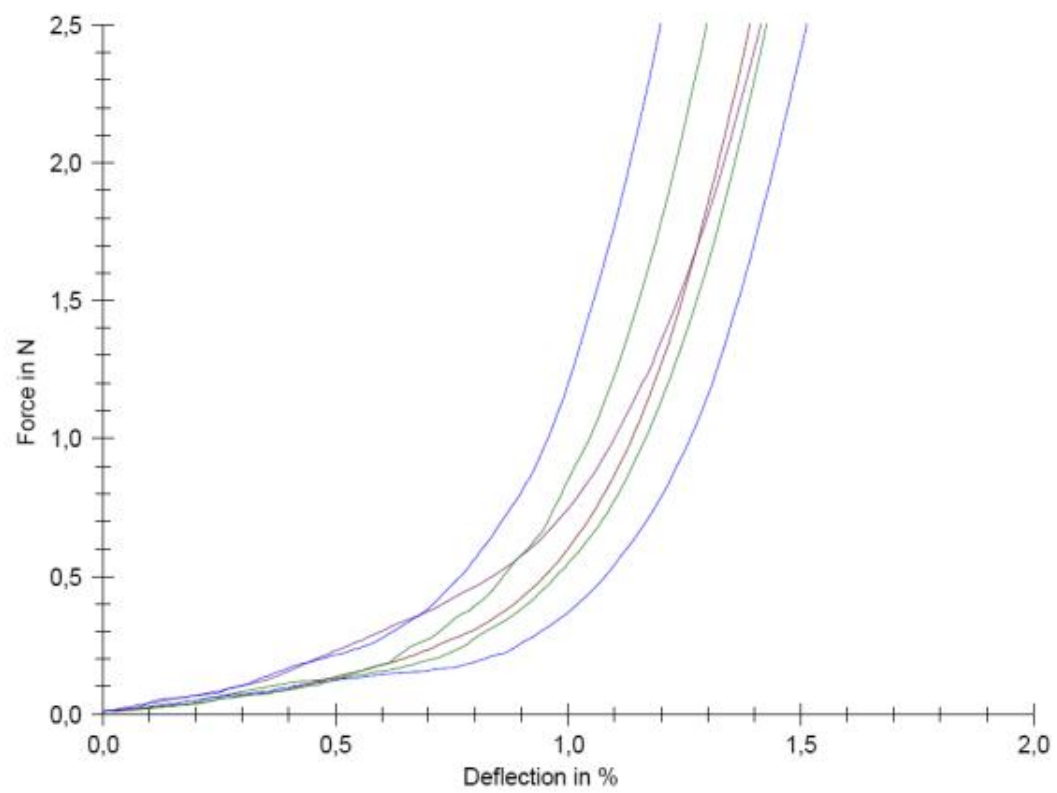
28,6 %



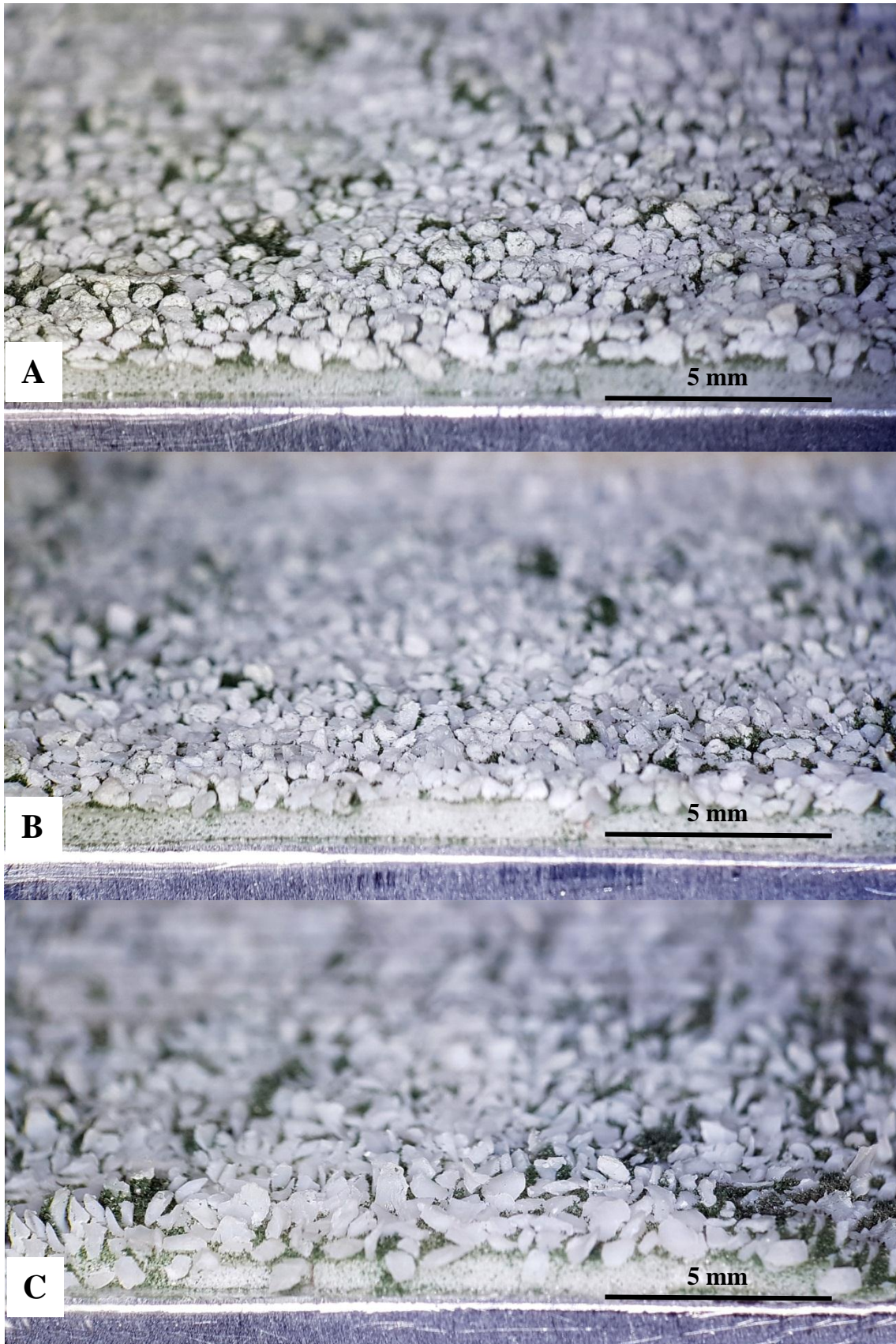
41,2 %



50 %



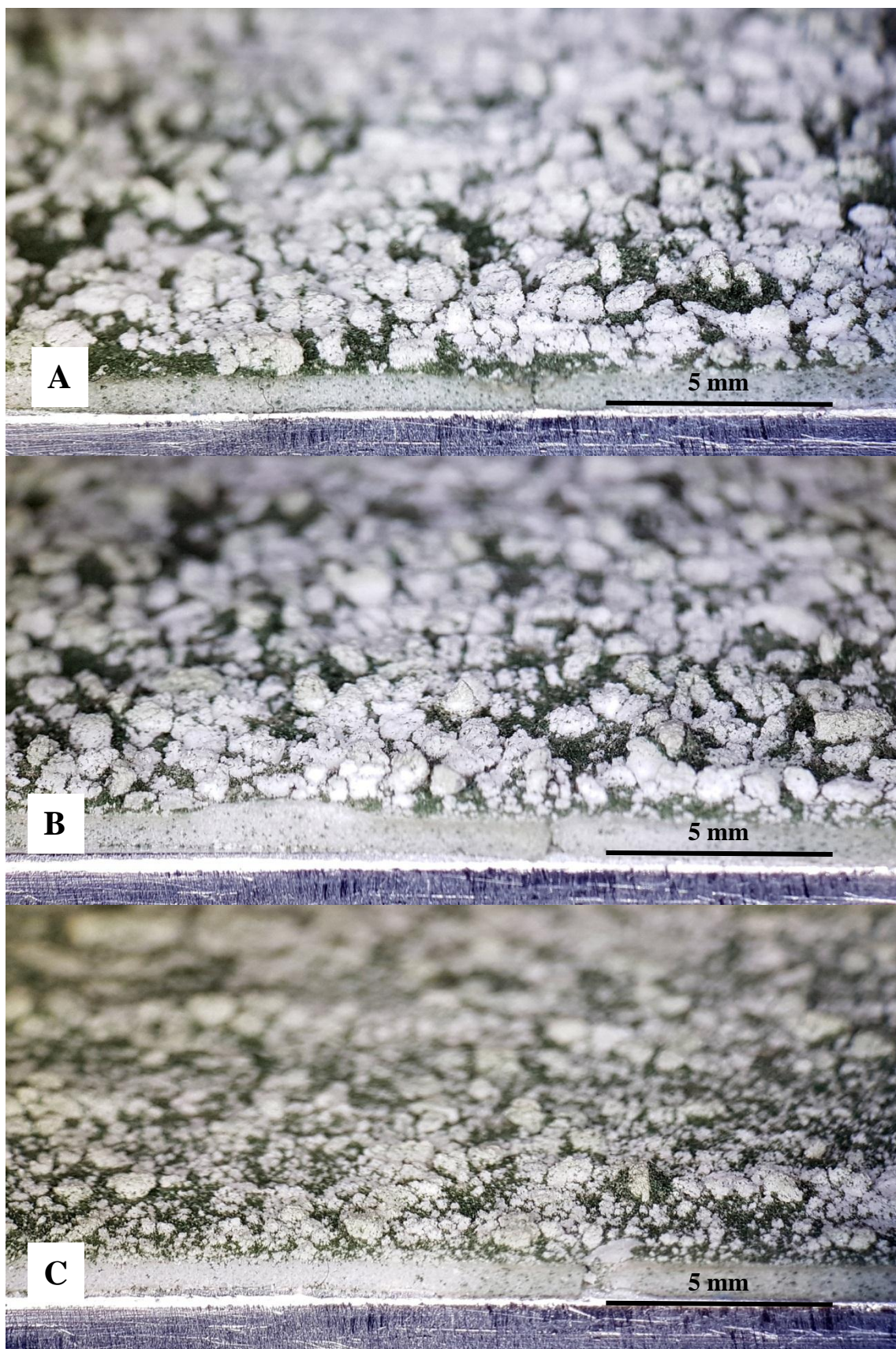
Príloha 9: Častice s koncentráciou polyméru 10 % hm. (A), 20 % hm. (B) a 30 % hm. (C) po testovaní abrazivity

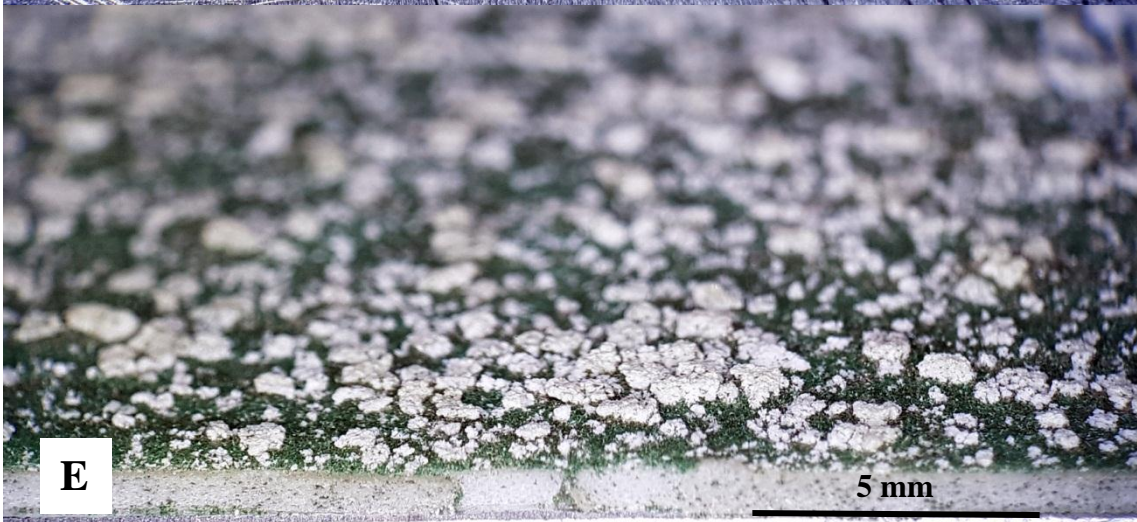


Príloha 10: Častice s rozličným obsahom soli po testovaní abrazivity

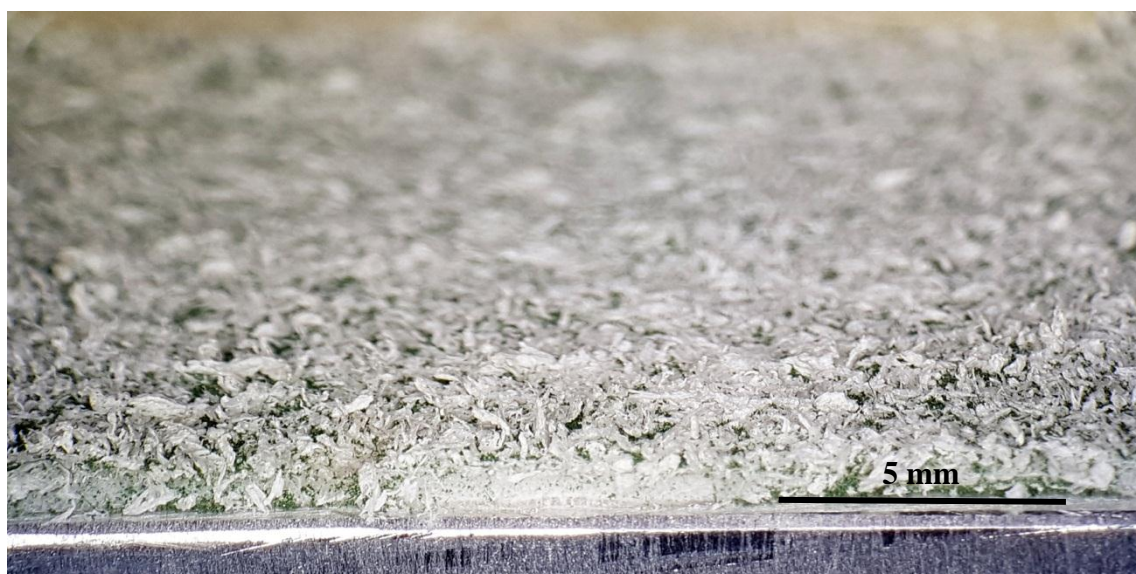
Poměry hmotnosti soli ku hmotnosti zmesi soli a polyméru:

A – referencia (bez prídavku soli), B – 9,2 %, C – 16,6 %, D – 28,6 %, E – 41,2 %, F – 50 %





Príloha 11: Častice pripravené mletím po testovaní abrazivity



Príloha 12: Dotazník

Senzorické hodnotenie pripravených kozmetických prípravkov určených na peeling tváre a päty

Predložený dotazník slúži na zhodnotenie účinnosti abrazívnych častíc (schopnosti odstránenia odumretých kožných buniek) obsiahnutých vo vzorkách peelingu, ktoré vám boli dané. Dotazník je rozdelený do dvoch častí. Sledovať sa bude účinnosť častíc na pokožke tváre a hrubšej koži na pätách.

Pozn.: Práca nemá za cieľ navrhnúť vhodný kozmetický základ peelingu (t.j. napr. krém, sprchový gél, v ktorom sú rozptýlené peelingové častice), preto sa otázky položené v tomto dotazníku týkajú výlučne senzorického hodnotenia abrazívnych častíc.

Základné údaje o respondentovi:

Pohlavie:

- a) žena
- b) muž

Vek:

Fajčíte?

- a) nie
- b) áno

Aký máte typ pleti?

- a) normálna
- b) mastná
- c) suchá
- d) zmiešaná (mastná v tzv. T-zóne - stred čela, nos a brada -, ostatné oblasti - suchá)
- e) citlivá
- f) problematická
- g) zrelá (viditeľné vrásky či pigmentové škvrny)

Ako často používate peeling?

- a) 1–2 x týždenne
- b) 2–3 x mesačne
- c) raz za mesiac
- d) zriedkavo
- e) vôbec

V prípade, že ste už v minulosti používali peeling, na akú časť tela bol určený?

- a) na pleť
- b) na pokožku celého tela
- c) na konkrétnu časť tela:

A. Hodnotenie peelingu určeného na pokožku tváre

Predložené vzorky peelingu určeného na pokožku tváre sú označené A1 a A2. Vzorky sú dve, pričom každá z nich obsahuje iné druhy častíc. Pokúste sa, prosím, vyplnením tohto dotazníku zhodnotiť účinnosť oboch vzoriek na vašej pleti. Bolo by vhodné použiť každú vzorku len na polovicu tváre, aby sa zamedzilo prípadnému podráždeniu pokožky z dôvodu nadmernej aplikácie peelingu.

Vzorka č. A1

1. **Vizuálne posúdený** počet častíc v peelingu (aplikáciou na prst)

- a) nedostatočný
- b) slabý
- c) optimálny
- d) nadpriemerný
- e) príliš vysoký

2. Roztieraťnosť (tlak potrebný na aplikáciu produktu pre vznik rovnomernej vrstvy častíc)

- a) ťažko roztieraťný (tvorba hrudiek)
- b) postačujúco roztieraťný
- c) dobre roztieraťný

3. Pocit na pokožke (pri roztieraní peelingu)

- a) hladký
- b) jemne abrazívny
- c) optimálne abrazívny
- d) nadmieru abrazívny
- e) drsný

4. Zastúpenie (počet) abrazívnych častíc pri roztieraní na pokožke

- a) nedostatočný
- b) slabý
- c) optimálny
- d) nadpriemerný
- e) príliš vysoký

5. Veľkosť častíc v použitom peelingu

- a) takmer nepoznateľné
- b) malé
- c) optimálne
- d) nadpriemerne veľké
- e) nepríjemne veľké

6. Zmývateľnosť **častíc** z pokožky

- a) náročná (častice sa zachytávali na pokožke)
- b) jednoduchá

7. Subjektívne pocity na pokožke po aplikácii peelingu (možnosť voľby viacerých odpovedí)
- a) hladšia
 - b) podráždená
 - c) hydratovanejšia
 - d) suchšia
 - e) prekrvená
 - f) jasnejšia
 - g) vyčistená
 - h) menšie množstvo viditeľných znečistených pórov
 - i) žiadne výrazné zmeny
 - j) iné:

Vzorka č. A2

1. **Vizuálne posúdený** počet častíc v peelingu (aplikáciou na prst)
- a) nedostatočný
 - b) slabý
 - c) optimálny
 - d) nadpriemerný
 - e) príliš vysoký
2. Roztieraťnosť (tlak potrebný na aplikáciu produktu pre vznik rovnomernej vrstvy častíc)
- a) ťažko roztieraťný (tvorba hrudiek)
 - b) postačujúco roztieraťný
 - c) dobre roztieraťný
3. Pocit na pokožke (pri roztieraní peelingu)
- a) hladký
 - b) jemne abrazívny
 - c) optimálne abrazívny
 - d) nadmieru abrazívny
 - e) drsný
4. Zastúpenie (počet) abrazívnych častíc pri roztieraní na pokožke
- a) nedostatočný
 - b) slabý
 - c) optimálny
 - d) nadpriemerný
 - e) príliš vysoký
5. Veľkosť častíc v použitom peelingu
- a) takmer nepoznateľné
 - b) malé
 - c) optimálne
 - d) nadpriemerne veľké
 - e) nepríjemne veľké

6. Zmývateľnosť **častíc** z pokožky

- a) náročná (častice sa zachytávajú na pokožke)
- b) jednoduchá

7. Subjektívne pocity na pokožke po aplikácii peelingu (možnosť voľby viacerých odpovedí)

- a) hladšia
- b) podráždená
- c) hydratovanejšia
- d) suchšia
- e) prekrvená
- f) jasnejšia
- g) vyčistená
- h) menšie množstvo viditeľných znečistených pórov
- i) žiadne výrazné zmeny
- j) iné:

Do akej miery splňali dané vzorky peelingu vaše očakávania?

- a) nemám výhrady
- b) očakával/a som viac; chýbalo mi:

Ktorá zo vzoriek vám vyhovovala viac?

- a) A1
- b) A2
- c) obe
- d) žiadna

Používali by ste daný peeling aj naďalej?

- a) určite áno
- b) zrejme áno
- c) skôr nie
- d) určite nie, dôvod:

B. Hodnotenie peelingu určeného na hrubšiu kožu na päťach

Predložené vzorky peelingu určeného na pokožku päty sú označené B1, B2 a B3. Vzorky sú tri, pričom každá z nich obsahuje iné druhy častíc. Pokúste sa, prosím, vyplnením tohto dotazníku zhodnotiť účinnosť vzoriek na vašej pokožke.

Vzorka č. B1

1. **Vizuálne posúdený** počet častíc v peelingu (aplikáciou na prst)
 - a) nedostatočný
 - b) slabý
 - c) optimálny
 - d) nadpriemerný
 - e) príliš vysoký

2. Roztieraťnosť (tlak potrebný na aplikáciu produktu pre vznik rovnomernej vrstvy častíc)
 - a) ťažko roztieraťný (tvorba hrudiek)
 - b) postačujúco roztieraťný
 - c) dobre roztieraťný

3. Pocit na pokožke (pri roztieraní peelingu)
 - a) hladký
 - b) jemne abrazívny
 - c) optimálne abrazívny
 - d) nadmieru abrazívny
 - e) drsný

4. Zastúpenie (počet) abrazívnych častíc pri roztieraní na pokožke
 - a) nedostatočný
 - b) slabý
 - c) optimálny
 - d) nadpriemerný
 - e) príliš vysoký

5. Veľkosť častíc v použitom peelingu
 - a) takmer nepoznatelné
 - b) malé
 - c) optimálne
 - d) nadpriemerne veľké
 - e) nepríjemne veľké

6. Zmývateľnosť **častíc** z pokožky
 - a) náročná (častice sa zachytávali na pokožke)
 - b) jednoduchá

7. Subjektívne pocity na pokožke po aplikácii peelingu (možnosť voľby viacerých odpovedí)
- a) hladšia
 - b) podráždená
 - c) hydratovanejšia
 - d) suchšia
 - e) prekrvená
 - f) vyčistená
 - g) žiadne výrazné zmeny
 - h) iné:

Vzorka č. B2

1. **Vizuálne posúdený** počet častíc v peelingu (aplikáciou na prst)
- a) nedostatočný
 - b) slabý
 - c) optimálny
 - d) nadpriemerný
 - e) príliš vysoký
2. Roztieraťnosť (tlak potrebný na aplikáciu produktu pre vznik rovnomernej vrstvy častíc)
- a) ťažko roztieraťný (tvorba hrudiek)
 - b) postačujúco roztieraťný
 - c) dobre roztieraťný
3. Pocit na pokožke (pri roztieraní peelingu)
- a) hladký
 - b) jemne abrazívny
 - c) optimálne abrazívny
 - d) nadmieru abrazívny
 - e) drsný
4. Zastúpenie (počet) abrazívnych častíc pri roztieraní na pokožke
- a) nedostatočný
 - b) slabý
 - c) optimálny
 - d) nadpriemerný
 - e) príliš vysoký
5. Veľkosť častíc v použitom peelingu
- a) takmer nepoznatel'né
 - b) malé
 - c) optimálne
 - d) nadpriemerne veľké
 - e) nepríjemne veľké

6. Zmývateľnosť **častíc** z pokožky
- náročná (častice sa zachytávajú na pokožke)
 - jednoduchá
7. Subjektívne pocity na pokožke po aplikácii peelingu (možnosť voľby viacerých odpovedí)
- hladšia
 - podráždená
 - hydratovanejšia
 - suchšia
 - prekrvená
 - vyčistená
 - žiadne výrazné zmeny
 - iné:

Vzorka č. B3

- Vizuálne posúdený** počet častíc v peelingu (aplikáciou na prst)
 - nedostatočný
 - slabý
 - optimálny
 - nadpriemerný
 - príliš vysoký
- Roztieraťnosť (tlak potrebný na aplikáciu produktu pre vznik rovnomernej vrstvy častíc)
 - ťažko roztieraťný (tvorba hrudiek)
 - postačujúco roztieraťný
 - dobro roztieraťný
- Pocit na pokožke (pri roztieraní peelingu)
 - hladký
 - jemne abrazívny
 - optimálne abrazívny
 - nadmieru abrazívny
 - drsny
- Zastúpenie (počet) abrazívnych častíc pri roztieraní na pokožke
 - nedostatočný
 - slabý
 - optimálny
 - nadpriemerný
 - príliš vysoký

5. Veľkosť častíc v použitom peelingu

- a) takmer nepoznatel'né
- b) malé
- c) optimálne
- d) nadpriemerne veľké
- e) neprijemne veľké

6. Zmývateľnosť častíc z pokožky

- a) náročná (častice sa zachytávajú na pokožke)
- b) jednoduchá

7. Subjektívne pocity na pokožke po aplikácii peelingu (možnosť voľby viacerých odpovedí)

- a) hladšia
- b) podráždená
- c) hydratovanejšia
- d) suchšia
- e) prekrvená
- f) vyčistená
- g) žiadne výrazné zmeny
- h) iné:

Do akej miery spĺňali dané vzorky peelingu vaše očakávania?

- a) nemám výhrady
- b) očakával/a som viac; chýbalo mi:

Ktorá zo vzoriek vám vyhovovala viac? (možnosť voľby viacerých odpovedí)

- a) B1
- b) B2
- c) B3
- d) všetky
- e) žiadna

Používali by ste daný peeling aj naďalej?

- a) určite áno
- b) zrejme áno
- c) skôr nie
- d) určite nie, dôvod:

