

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Strukturní a povrchová degradace PVDF
nanokompozitního materiálu

Structural and surface degradation of the PVDF nanocomposite material

Autor:

Lukáš Plesník

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Karla Čech Barabaszová Ph.D

Ostrava 2020

Zadání bakalářské práce

Student: **Lukáš Plesník**

Studijní program: B3942 Nanotechnologie

Studijní obor: 3942R001 Nanotechnologie

Téma: **Strukturní a povrchová degradace PVDF nanokompozitního materiálu**
Structural and surface degradation of PVDF nanocomposite material

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Cílem bakalářské práce je sledování strukturních a topografických změn PVDF nanokompozitních materiálů s nanoplňivou na bázi vermikulit a oxid zinečnatý.

Teoretická část bakalářské práce bude řešena formou literární rešerše na téma polyvinylidene fluoridové

(PVDF) nanokompozitní materiály, degradabilita, trvanlivost a biodegradabilita polymerních nanokompozitních materiálů.

V rámci experimentální části práce budou připraveny PVDF nanokompozitní filmy metodou ex-situ, které budou podrobeny UV-, bio- a ultrazvukové degradaci. PVDF nanokompozitní materiály budou charakterizovány pomocí OM, SEM, FTIR, DSC a TGA.

Seznam doporučené odborné literatury:

PANDEY, Jitendra K., K. Raghunathe, A. Pratheep KUMAR and R.P. SINGH. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2005, Vol. 88, No. 2, p. 234250. ISSN 01413910. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.09.013.

MANSOURI, Soheil, Tahereh Fanaei SHEIKHOLESLAMI and Amin BEHZADMEHR. Investigation on the electrospun PVDF/NP-ZnO nanofibers for application in environmental energy harvesting. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019, Vol. 8, No. 2, p. 1608-1615. ISSN 22387854. DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.07.024.

LI, Huaying and Hern KIM. Thermal degradation and kinetic analysis of PVDF/modified MMT nanocomposite membranes. *Desalination*. 2008, Vol. 234, No. 1-3, p. 9-15. ISSN 00119164. DOI: 10.1016 /j.desal.2007.09.064.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D.**

Datum zadání: 02.12.2019

Datum odevzdání: 08.05.2020

prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.

vedoucí katedry

Ing. Zdeňka Chmelíková,
Ph.D.

prorektorka pro studium

Místopřísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne 5.6. 2020

podpis

Prohlášení o využití výsledků práce

Prohlašuji, že:

- jsem byl seznámen, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.

- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB – TUO“ má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).

- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB – TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.

- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.

- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne 5.6. 2020

.....
Lukáš Plesník

jméno a příjmení studenta

.....
Valašské Meziříčí, Křížná 638

adresa trvalého pobytu studenta

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval své vedoucí bakalářské práce, paní Ing. Karle Čech Barabaszové, Ph.D. za cenné rady, vstřícnost a čas při vypracování této práce.

Abstrakt

Cílem bakalářské práce je sledování strukturních a povrchových změn polyvinyliden fluoridových nanokompozitních materiálů (PVDF) s nanoplňivy na bázi vermikulit (V), oxid zinečnatý (ZnO) a chlorhexidin (CH). Teoretická část bakalářské práce je řešena formou literární rešerše na téma PVDF, nanokompozitní materiály, degrabilita a biodegrabilita polymerních nanokompozitních materiálů. V rámci experimentální části práce byly připraveny PVDF nanokompozitní filmy metodou ex-situ které byly podrobeny UV-, bio- a ultrazvukové degradaci. PVDF nanokompozitní materiály byly charakterizovány pomocí optické mikroskopie (OM), rentgenové difrakční analýzy (RTG), skenovací elektronové mikroskopie (SEM), infračervené spektroskopie s Furierovou transformací (FTIR), diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a termogravimetrické analýzy (TGA).

Klíčová slova: degradace polymerního nanomateriálu, PVDF, vermikulit, ZnO, chlorhexidin.

Abstract

This work deals with characterisation of structural and surface changes of the polyvinylidene fluoride nanocomposites (PVDF) with nanofillers based on vermiculite (V), zinc oxide (ZnO) and chlorhexidine (CH). Theoretical part is based on the literature review on the theme of PVDF, nanocomposite materials, degradability and biodegradability of polymer nanocomposite materials. In the experimental part were prepared PVDF nanocomposite films by the ex-situ method, which were characterized by optical microscopy, X-ray diffraction analysis (RTG), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA).

Keywords: polymer nanomaterial degradation, PVDF, vermiculite, ZnO, chlorhexidine.

OBSAH

Úvod.....	1
1. Teoretická část.....	2
1.1. Degradace polymerních nanokompozitních nanomateriálů.....	2
1.1.1. Voda.....	2
1.1.2. Agresivní kapaliny.....	4
1.1.3. Organická rozpouštědla.....	5
1.1.4. Detergenty.....	6
1.1.5. Vliv kyselého a zásaditého prostředí.....	6
1.2. Polyvinyliden fluorid.....	7
1.2.1. Aplikace PVDF v biomedicíně.....	8
1.2.2. PVDF jako medicínské instrumentální vybavení.....	9
1.2.3. PVDF v tkáňovém inženýrství.....	10
1.2.4. Doprava účinných látek pomocí PVDF.....	11
1.3. Vermikulit.....	11
2. Experimentální část.....	14
2.1. Příprava PVDF vzorků.....	14
2.2. Degradace PVDF filmů.....	16
2.2.1. Degradace ultrafialovým zářením.....	16
2.2.2. Degradace fyziologickým roztokem (FS).....	18
2.2.3. Ultrazvuková degradace ve fyziologickém roztoku.....	19
2.3. Charakterizace PVDF filmů.....	20
2.3.1. Rtg. difrakční analýza.....	20
2.3.2. Skenovací elektronová mikroskopie.....	22
2.3.3. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.....	27
2.3.4. Diferenční skenovací kalorimetrie.....	29
2.3.5. Termogravimetrická analýza.....	31
2.3.6. Charakterizace fyziologických roztoků po degradaci PVDF filmů.....	32
3. Závěr.....	35
4. Literatura.....	37

Úvod

Polyvinyliden fluorid (PVDF) disponuje vysokou inertností, mechanickou odolností, elektroizolační schopností a dalšími vlastnostmi jako biokompatibilita, které tomuto termoplastu umožňují široké spektrum aplikací.

Mezi tyto aplikace patří například využití jako konstrukční prvek chemických provozů s vyšším mechanickým zatížením, obalové materiály v potravinářském průmyslu a materiály odolávající vyšším teplotám pro farmaceutický průmysl, filtrační desky, potrubní vedení, komponenty, resp. komponenty, které musejí vykazovat vysokou odolnost vůči vysokým teplotám a chemicky velmi agresivnímu prostředí.

Velký příslib do budoucna má PVDF v biomedicínských aplikacích. Již dnes se využívá díky odolnosti vůči chemické korozi i teplotě, nízká afinita k proteinům umožňuje tomuto materiálu být využit při přípravě léků jako sterilizační filtr anebo filtr u přípravy vzorků pro analytické metody. Dále může být využit na výrobu vláken a nití užívaných jako stehů, kde díky své tvrdosti je odolnější vůči otěru a mechanickému poškození. Díky piezoelektrickému efektu najde PVDF využití i jako senzor, kde může nahradit piezorezistivní polovodiče, jelikož má u této funkce vhodnější dynamiku.

Obzvláště jako nanokompozitní materiál může PVDF mít mnoho možných aplikací, jelikož jeho vlastnosti lze modifikovat přidáním dalšího materiálu (nanoplňiva). Jakožto vhodný modifikující materiál se jeví vrstevnaté jílové materiály, a to hlavně díky dostupnosti, nízké ceně a jednoduchosti při zacházení.

Cílem bakalářské práce je sledování strukturních a povrchových změn PVDF nanokompozitních materiálů s nanoplňivou na bázi vermikulit a oxid zinečnatý. Teoretická část bakalářské práce je řešena formou literární rešerše na téma polyvinylidene fluoridové (PVDF) nanokompozitní materiály, degradabilita a biodegradabilita polymerních nanokompozitních materiálů. V rámci experimentální části práce byly připraveny PVDF nanokompozitní filmy metodou ex-situ, které byly podrobeny UV-, bio- a ultrazvukové degradaci. PVDF nanokompozitní materiály byly charakterizovány pomocí optické mikroskopie (OM), rentgenové difrakční analýzy (RTG), skenovací elektronové mikroskopie (SEM), spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a termogravimetrické analýzy (TGA).

1. Teoretická část

Polymerní nanomateriály mohou podléhat degradaci, a to jak povrchové, tak i strukturní. Proto je možné začleněním určitých materiálů do struktury polymerních látek a vzniku nanokompozitních materiálů (dále jen nanokompozitů) zamezit jejich degradaci v různých prostředích, a navíc vylepšit mnohé fyzické i mechanické vlastnosti. Např. vysoký poměr tvrdosti hmotnosti nanokompozitů a schopnost rozličných přizpůsobení jejich vlastností, zapříčinil zvýšený zájem o jejich výzkum a způsob jejich uplatnění. Vlastnosti polymerních nanokompozitů lze modifikovat podle širokospektrálních požadavků na aplikaci s využitím různých vícedimenzionálních plniv (nanoplňiv). Během aplikací jsou tyto nanomateriály vystaveny vlivům mnoha médií (plynným, kapalným), jenž mohou narušovat strukturu materiálů a tím negativně ovlivňovat jejich vlastnosti. [1,2,3]

1.1. Degradace polymerních nanokompozitních nanomateriálů

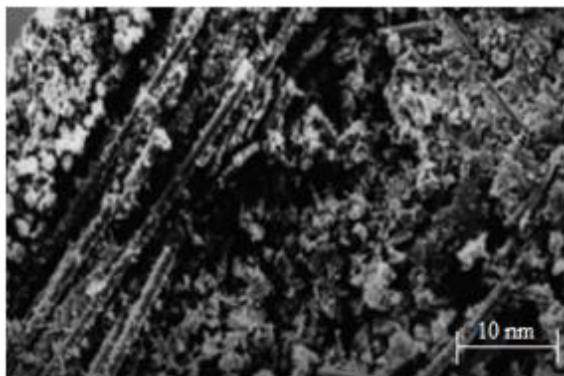
V každém kapalném prostředí dochází k degradaci polymerních nanomateriálů (nanokompozitů) jiným způsobem a dochází i k odlišným změnám vlastností degradujícího materiálu. [4]

1.1.1. Voda

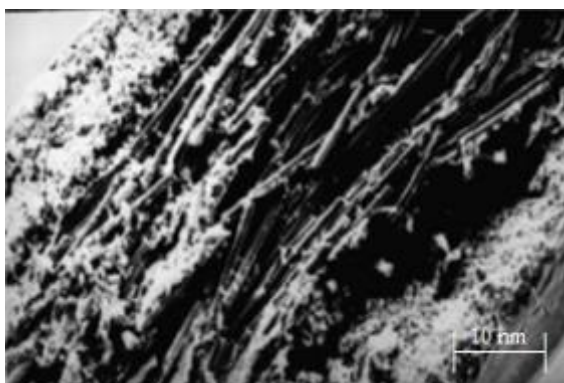
Destilovaná voda je kapalina o neutrálním pH, jejíž strukturu tvoří vodíkové můstky. Je schopná podstatně degradovat povrch nanokompozitu díky tomu, že zapříčiňuje změkčení matrice a tím snižuje její kompatibilitu. V reálných aplikacích dochází k této degradaci hlavně při aplikaci v námořním a automobilovém průmyslu. Velikost efektu degradace polymerních nanokompozitů vlivem vody je úměrná času, jakým je nanomateriál do vody ponořen. Reakce mezi molekulou vody a polymerní maticí způsobuje degradaci vnitřních struktur, což má za následek zhoršení jejich a mechanických vlastností. Hlavními příčinami degradace mechanických vlastností je bobtnání matrice, přetrhání vazeb, poškození struktury a hydrolyza celého objemu materiálu. [4, 5]

Proto je žádoucí posílení struktury polymerních nanokompozitů za pomoci použití vhodného aditiva (nanoplňiva). Bylo docíleno snížení absorpce vody u polyesteru obsahujícího skelné vlákno pomocí rovnoměrně dispergovaného jílu. Tato frakce poskytla odolnost proti vlhkosti a kapalinám vzniklého nanokompozitu. Pokud však bylo tohoto jílu použito více jak 1 hmotnostního % došlo k jeho aglomeraci, což vedlo naopak ke zvýšení absorpce vody a zhoršení mechanických vlastností. [6]

Voda zapříčiňuje při svém působení na nanokompozit jeho delaminaci. U nanokompozitu polyesteru a skelných vláken došlo při ponoření do vody a následnou hydrolyzou k zhoršení meze v tahu a poškození vnitřní struktury. To způsobilo přetržení vazeb mezi polymerní maticí a skelnými vlákny. Na Obr. 1 a Obr. 2 lze pozorovat změny ve struktuře vzorku před a po ponoření do vody. [7]



Obr. 1: Poškozená část vzorku před vystavením vody [6].

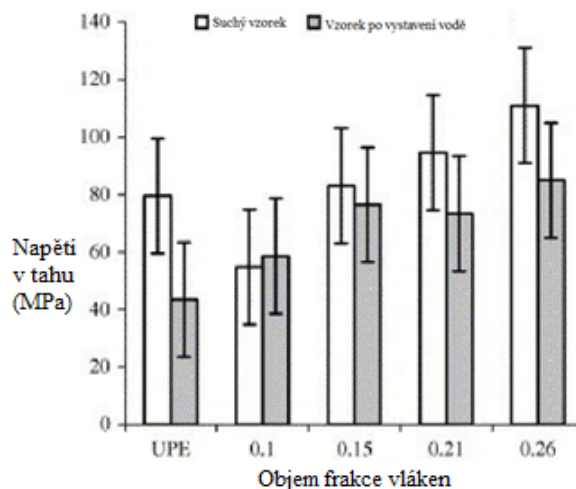


Obr. 2: Poškozená část vzorku po ponoření do vody [6].

U nanokompozitního materiálu polypropylenu a sisalových vláken docházelo, při vystavení vody, k destrukci vnitřní struktury, což se přisuzuje změkčení způsobené interakcí vody a nanomateriálu. Degradace mechanických vlastností byla přímo úměrná době vystavení vzorku vodě a teplotě prostředí. Bylo zjištěno, že při použití 2 hm. % jílového nanomateriálu (jakožto nanoplniva) došlo k optimálnímu zajištění mechanických vlastností vůči degradaci. [8, 9]

Nanokompozity polyesteru a konopného vlákna vlivem vody podléhají degradaci rovněž. Byla pozorována závislost mezi zvyšujícím se obsahem konopného vlákna a zvyšující se absorpcí destilované vody, což vedlo ke změnám hodnot napětí v tahu. U použití dvou vrstev konopného vlákna bylo zjištěno, že napětí v tahu se zvýšilo o 22 %, ale při použití tří vrstev se napětí v tahu snížilo o 15 % a u čtyř vrstev o 38 %. Mezera mezi konopným vláknem a

polymerem je zaplněna vodou, což vede k oslabení struktury a snížení odolnosti v tahu, jak je vidět v Obr. 3. [10]



Obr. 3: Závislost napětí v tahu na objemu konopných vláken ve vzorku [11].

1.1.2. Agresivní kapaliny

U některých aplikací jsou nanokompozity vystaveny vlivu agresivních kapalin. Jedná se především o aplikace v automobilovém průmyslu, kde jsou jednotlivé komponenty vystaveny průmyslovým chemikáliím, jako pohonné hmoty, brzdové kapaliny, kapalina do ostříkovačů, motorové a převodovkové oleje. Tyto nanokompozitní komponenty mohou být vyráběny pomocí tvarování nástřikem do forem, které způsobuje zbytkové napětí. To se podílí společně s vlivem agresivních kapalin na nečekaných selháních způsobených zkřehnutím materiálu. Další jev je i zbytkové tepelné napětí, jenž vzniká při výrobním procesu a jeho teplotních gradientů. Dochází k praskání materiálu způsobeného prostředím, které je označováno jako environmentální stresové praskání (*angl. environmental stress cracking, - ESC*). Jedná se o jev, který zapříčiní předčasné praskání a křehnutí polymeru v důsledku působení napětí a současné deformaci vnitřních struktur při kontaktu s určitými kapalinami neboli dochází k šíření trhlin ve struktuře. Kapaliny, které způsobují tento jev se nazývají ESC činidla a platí u nich, že pokud obsahují vodíkové vazby vykazují vyšší iniciativu způsobovat u polymerů ESC. Jelikož se tento jev může u postižených polymerů objevovat už po krátkém kontaktu s činidlem, je velká snaha o to, aby se tyto dva komponenty ke kontaktu vůbec nedostaly. [12, 13]

Environmentální stresové praskání (ESC) je jev charakteristický pro amorfní polymery, které díky neuspořádané vnitřní struktuře, jenž umožňuje jednoduché proniknutí kapalin do struktury polymeru, a navíc termoplasty jsou k tomuto jevu více náchylnější. Agresivní

kapaliny mohou způsobit popraskání, pukání a zkřehnutí. Popraskání se projevuje u tažených vláken v oblastech, kde se vlákno rozšiřuje a způsobuje vznik mikrotrhlin. [14]

Pro omezení těchto strukturních poruch lze využít několik metod/postupů:

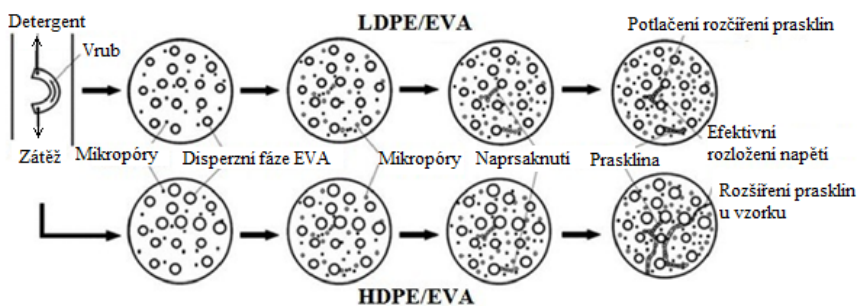
- Omezit rozšíření pukání pomocí aplikace hydrostatického tlaku.
- Pomocí teploty lze omezit tendenci k popraskání.
- V přítomnosti některých kapalin či plynů je možné snížit popraskání při tahu.
- Vznik prasklin je možný omezit změnou orientace napětí. [15]

Přítomnost uhlovodíkové kapaliny významně ovlivňuje viskózní a elastické vlastnosti biologicky odbouratelných polymerů. Bylo zjištěno, že tyto vlastnosti se snížily při zvýšení obsahu uhlovodíkových kapalin i při teplotě 40°C. V určitých případech může dojít k urychlení křehnutí a tím vzniku poruch i vlivem neagresivní kapaliny. Pórovitost u nenasyceného polyesteru vytváří prostor mezi polymerní maticí a vlákny. Tato pórovitost umožňuje kapalinám difundovat do nanokompozitu, čímž mohou způsobit vnitřní pnutí, jenž má za následek degradaci mechanických vlastností. [16]

Jev ESC je zkoumán u polymerních nanokompozitů i z hlediska biomedicínské aplikace, jako například chirurgické, respirační a přeprava léků. [17]

1.1.3. Organická rozpouštědla

Hlavním charakteristickým znakem interakce organického rozpouštědla a nanokompozitního materiálu je vznik prasklin jako důsledek difúze kapaliny do struktury nanokompozitu. Dochází k proniknutí kapalného rozpouštědla na povrch praskliny, čímž dojde ke křehnutí polymeru, a to umožňuje se prasklině rozšiřovat. Stupeň absorpce rozpouštědla do polymeru je závislý na rozpustnosti kapaliny v prostředí polymeru. Z těchto důvodů organická rozpouštědla vysoce degradují mechanické vlastnosti polymerů. Například modul pružnosti u polyethylenu s vysokou hustotou (HDPE) poklesl až o 36 %, když byl tento nanokompozit vystaven směsi toluenu a methanolu po dobu 7 dní. Navíc krystalické přechody jsou zodpovědné za zhoršené mechanické vlastnosti. [18, 19]



Obr 4: Schéma postupu znemožnění šíření trhlin [20].

1.1.4. Detergenty

V mnoha studiích byly pozorovány vlivy pracích prostředků na polymerní nanokompozity a jejich sklon k ESC. Tyto látky se používají k testování materiálů při aplikaci na obalové materiály a potrubí. Jsou sledovány dva efekty:

- a) Urychlení tvoření trhlin pomocí křehnutí amorfního polymeru [21]
- b) Urychlení rozšíření prasklin při křehnutí krystalických oblastí [17]

Vystavení polyethylenu činným činidlům zapříčiňující vznik trhlin jako jsou právě detergenty, způsobuje rozšíření trhlin a prasklin pomocí externího zatížení. Molekulární řetězce u termoplastických polymerů jsou vázané skrz slabé Van der Waalsovy síly nebo vodíkové můstky, jenž disponují vysokou mobilitou, a proto dochází k jejich snadnému rozmělnění, když je vzorek vystaven zatížení. Tento jev je doprovázen tvořením mnoha prasklin, natažením vláken a střídáním vazeb. U nanokompozitů na bázi amorfních, semi-krystalických a nenasycených polyesterů může při kontaktu s detergentem dojít k okamžitému vzniku prasklin, nebo k přetržení vazeb i při nízkém zatížení. Mikroporozita může zabránit šíření trhlin, když šířící se prasklina přijde ke styku s póry je její šíření ustálené, jak je vidět na Obr. 4, na kterém je porovnáno působení detergentu Igepal na polyethylen o nízké hustotě (LDPE) a polyethylen o vysoké hustotě (HDPE) ve směsi s ethylenvinylacetátem (EVA). [21, 22]

1.1.5. Vliv kyselého a zásaditého prostředí

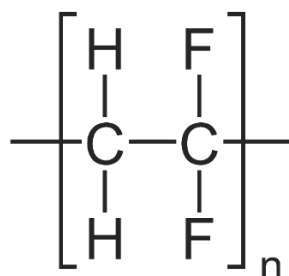
Modul pružnosti v tahu (Youngův modul) polyhydroxybutyrátu se ani po vystavení tohoto polymeru prostředí hydroxidu sodného významně nezměnil. Nedošlo k plastifikaci (zvýšení ohebnosti a tvárnosti) polymeru, která je charakteristická při vystavení polymeru vodě. Avšak vystavení NaOH zapříčinilo významnou změnu u pevnosti v tahu a napětí při přetržení. Po srovnání těchto hodnot s hodnotami polymeru před vystavením bylo zjištěno, že se pevnost v tahu snížila o 30 % a napětí při přetržení o 40 %. Zvyšující se doba expozice polymeru vůči NaOH zvyšovala i pravděpodobnost vzniku prasklin a degradaci molekulární struktury. Přestože k ESC může dojít i při vystavení vzorku vzduchu, tak přítomnost roztoku NaOH podstatně zvýšila zhoršení mechanických vlastností. Nenasycené polyestery vykazují vyšší odolnost proti kapalnému prostředí s odlišným pH, než polestery, které byly vyztuženy jílovou složkou. Expandovaný jíl způsobí bobtnání, což degraduje vnitřní strukturu polymeru. Z toho vyplývá, že se zvyšujícím se obsahem jílu se zvyšuje i absorpce kapaliny. U nanokompozitů sklo/polymer poté dochází vlivem prostředí k bobtnání, jenž způsobuje delaminaci jednotlivých vrstev, zvýšení vnitřního pnutí a rozpadu vnitřní struktury. [23, 24]

Tabulka 1: Vliv degradačního média na vlastnosti polymeru [1].

Polymer	Médium	Změna vlastností
polyester	kys. octová, HNO ₃ , NaOH	nenasycený polyester vykazoval vyšší chemickou odolnost než nanokompozity
polyethylen	detergent (roztok IGEPAL)	vznik homogenní disperze zajišťující adhezi rozhraní a odolnost vůči popraskání
polykarbonát	Toluen	zvýšení tendence popraskání při pnutí

1.2. Polyvinyliden fluorid

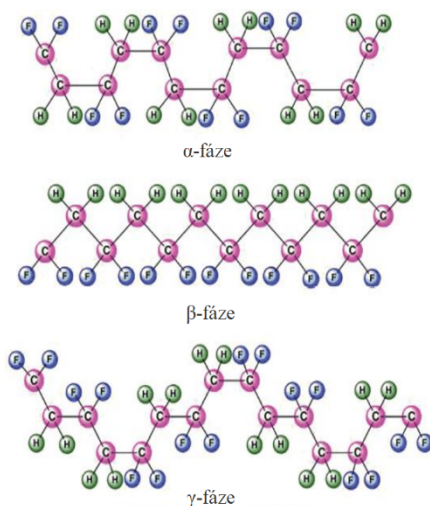
Polyvinyliden fluorid (PVDF) je semi-krystalický polymer s rozšířeným zig-zag řetězcem. Disponuje unikátními fyzikálními, chemickými a elektrickými vlastnostmi, které z něj dělají nejpoužívanější fluorovaný polymer se zvyšujícími se možnostmi využití.



Obr. 5: Schéma zig-zag řetězce (PVDF) [25].

Různé způsoby řetězení jako způsobem hlava-ocas (head-to-tail), hlava-hlava (head-to-head) a ocas-ocas (tail-to-tail) umožňují vznik několika fází α , β , γ , δ a ϵ . O tom, která z těchto fází vznikne rozhodují podmínky polymerní reakce a krystalizace. Tento polymer odolává většině organických a anorganických chemických látek. Z podmínek přípravy je rozhodující především teplota, která ovlivňuje spojení head-to-head řetězců a výslednou krystalinitu polymeru. Z Obr. 6 je zřejmé, že jednotlivé fáze PVDF jsou odlišeny pozicí fluorového atomu na polymerním řetězci. [26, 27]

Vysoká elektronegativita atomů fluoru vytváří silný dipólový moment v jednotce monomeru. Fáze β a γ , kde jsou dipólové momenty nejvyšší mají možnost piezoelektrického efektu, zatímco fáze α , δ a ϵ touto vlastností nedisponují díky antiparalelní tvorbě dipólů v jednotlivém monomeru. Může však dojít ke vzniku elektroaktivní β -fáze pomocí přeměny nepolární α -fáze při procesech dalšího zpracování jako tah, vysoký tlak či změně polarizace. K této přeměně může dojít i opačně, kdy z β -fáze vzniká α -fáze krystalizací z taveniny. [28]



Obr. 6: Strukturální vzorce jednotlivých fází PVDF [28].

Vystavením silným zásadám, aminům, esterům a ketonům může dojít k bobtnání a až k rozpuštění všech složek. PVDF je také schopen kompatibility s mnoha polymery, a proto se objevují jeho aplikace ve směsi s akryláty a methakryláty. Prostřednictvím gama záření dochází k zesílení a mírné změně na mechanických vlastnostech. [28]

PVDF představuje v medicínské aplikaci velký potenciál využití, kdy je zájem směřován k schopnosti biodegradability, regulaci pórovitosti, vysoké chemické a mechanické odolnosti materiálů na bázi PVDF.

1.2.1. Aplikace PVDF v biomedicíně

PVDF je možné také využít v biomedicínských aplikacích jako například šicí materiál. V tomto případě je možné porovnat PVDF s polypropylenem (PP), kde oba tyto polymery se vyznačují podobnou odolností vůči přetržení v tahu a biokompatibilitě. Odlišné vlastnosti se pak vykazovaly u vlastností jako creep, odolnost vůči mechanickému poškození při zacházení a sterilizaci. Zatím co PP měl během 103 minut sterilizace 50 % objemové zvětšení, tak PVDF měl objemové zvětšení 10 %. Při použití jehly při šití stehů se vlákno PVDF jeví z morfologického hlediska jako méně poškozené než vlákno PP. PVDF neobsahoval podélné

trhliny jako PP vlákno a vykazovaly vznik zdrsňeného povrchu. Tyto morfologické odlišnosti však následně nijak zvláště neovlivnily sílu nutnou k přetržení těchto vláken. PVDF a PP mají téměř shodnou teplotu tání (165 až 175 °C), ale výrazně se však odlišuje stupeň krystalinity. Zatímco PVDF má stupeň krystalinity $59 \% \pm 7 \%$, tak PP má $43 \% \pm 3 \%$. Navíc PVDF lze sterilizovat běžnými sterilizačními postupy, ale PP vyžaduje na sterilizaci plyn na bázi ethylenoxidu. I přes to, že ani jeden z těchto polymerů nemá ve své struktuře O_2 , tak na povrchu stehů se vlivem oxidace tato skupina objevuje, a to v obsahu 7,4 % u PVDF a 7,9 % u PP. Při šestiměsíčním testu stehů z PVDF bylo zjištěno, že se tyto stehy zapouzdří pomocí nově vytvořené tkáně a po odejmutí nevykazují poškození povrchu či degradaci. [29]

1.2.2. PVDF jako medicínské instrumentální vybavení

PVDF v β a γ fázi jsou obdařeny význačným piezoelektrickými a ferroelektrickými vlastnostmi. Tyto vlastnosti v kombinaci s flexibilitou, odolnost a lehkostí určují, že tento polymer je vhodný pro vývoj přístrojů pro lékařské využití jako senzory, náhrady, které jsou vystaveny mechanickému tření, inteligentní kůže, akustické senzory. [28, 29, 30]

Tento polymer může být využit i jako vhodná alternativa ke konvenčním materiálům (pro dané využití mají vysokou hmotnost) při výrobě akčních členů u robotických a protetických zařízení používaných při terapii svalů. Využití je i při výrobě protéz či robotických transplantátů. [29]

Další využití PVDF jakožto instrumentální vybavení je výroba ušních protéz, a to díky své schopnosti zpětné vazby elektrické vlastnosti při změně tlaku a teploty. Toto využití je možné díky pyroelektrickým a piezoelektrickým vlastnostem protézy na bázi PVDF. Protézy není jediná možnost využití těchto vlastností. Alternativní aplikace může být jako senzor na sledování zdravotního stavu nebo pohybový detekční systém. [31, 32]

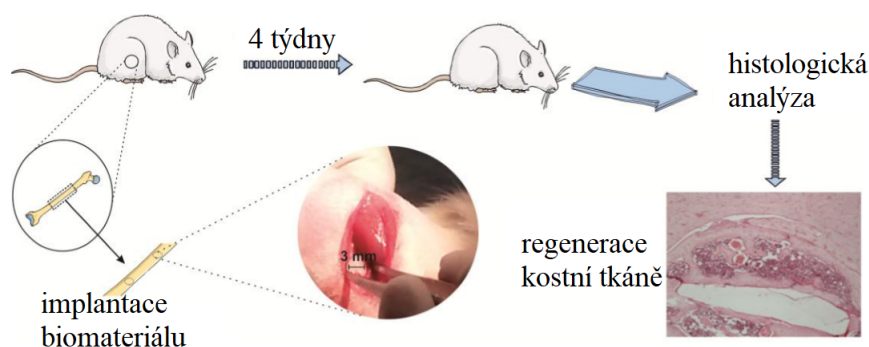
Významné využití PVDF je jako ultrazvukový snímač, kdy PVDF nahrazuje původní materiál (keramika s příměsí Ti nebo Zr), který pro tento druh využití má velkou akustickou impedanci a křehkost. Snímače na bázi PVDF se považují za vhodný nástroj pro pořizování ultrazvukových biomikroskopických snímků, které vykazují vysokou rozlišitelnost sledovaných tkání. Tato metoda je vhodná pro měření oblastí ve velké blízkosti povrchu vzorku. V tomto ohledu se možné využít tento materiál i jako mikromechanický ultrazvukový senzor pro měření mechanických vlastností tkání při využití piezoelektrických vlastností PVDF. [33, 34]

1.2.3. PVDF v tkáňovém inženýrství

V posledních letech se PVDF a jeho kopolymery začaly vyskytovat v aplikacích tkáňového inženýrství jako materiál, jenž poskytuje mechanické nebo i elektrické stimulování buněk či orgánů. Tento způsob využití začíná být zajímavý, když se tyto možnosti uplatnění zkoumají jako potenciální metody pro stimulaci buněk v lidském těle. Piezoelektrické vlastnosti mohou být totiž pozorovány u mnohých funkcí buněk a orgánů v lidském těle, jelikož jsou tyto procesy kontrolovány elektrickými signály nervového systému. [35]

Proto je tu snaha o využití polymerů vyznačujících se piezoelektrickými vlastnostmi v tkáňovém inženýrství při náhradě a stimulování kostí, svalů, neurální sítě či kardiovaskulárních tkání. Morfologie PVDF a jeho kopolymerů se lišila, aby splňovala požadavky pro danou aplikaci. Nicméně většina dosavadních studií byla provedena ve statických podmínkách, které dokáží pouze vhodnost materiálu. Piezoelektrického efektu lze dosáhnout pouze u dynamických podmínek, které simulují mechanické nebo i elektrické stimulování. [36]

Nezanedbatelný je vliv PVDF jako podpůrného člena při proliferaci (množení buněk) a diferenciaci (vznik různorodých typů) buněk vystavených dynamickým podmínkám (konkrétně mechanickým). Odlišné druhy buněk byly pěstovány v odlišných filmech na bázi PVDF. Kladně nabitě PVDF filmy vykazují vysokou adhezi ke kostním buňkám (osteoblasty) a jejich proliferaci. U negativně nabitých PVDF filmů byla pozorována posílená diferenciaci osteogenních (kosti tvořící) kmenových buněk. Kombinace mechanického a biochemického stimulování vede k úspěšnému napodobení mikroprostředí umístěného v těle. Tyto výsledky byly potvrzeny při testech na laboratorních krysách, kde PVDF filmy byly využity pro tvorbu osteogenních částí, které měly nahradit porušenou kostní tkáň. Po 4 týdenním pozorování bylo pozorováno uzavření defektu a znovuvytvoření celistvé tkáně. V tomto případě bylo mechanické stimulování poskytnuto krysím pohybem. [37]



Obr. 7: Popis procesu regenerace kostní tkáně za využití filmů na bázi β -fáze PVDF [37].

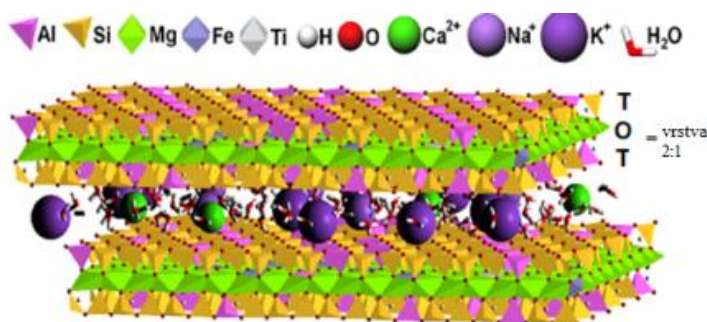
Během vytváření nebo regenerace neurálních tkání je možnost nalezení lokálních elektrických polí v těchto sítích. Tyto pole jsou tvořeny elektricky nabitými mimobuněčnými (extracelulární) maticemi materiálů, které ovlivňují přenosovou reakci. Využití vhodných piezoelektrických polymerů v těchto místech by mohlo vést ke vzniku elektrického stimulu bez potřeby dalšího energetického zdroje. PVDF byl tedy zkoumán jako možný materiál použitelný při neurálním proliferačním a diferenciacním růstu tkáně morfologicky podobné neuronům. U filmů vystavených mechanickým a elektrickým stimulům byl pozorován nárůst hustoty neurálních spojení o 115 % oproti nestimulovaným vzorkům. Tyto nálezy byly spojeny s elektrickým stimulováním uskutečněnému pomocí mechanických vibrací PVDF matrice. Byla tedy vytvořena neurální tkáň podobná neuronům, které jsou základními členy v neurální síti v lidském těle. [38, 39]

1.2.4. Doprava účinných látek pomocí PVDF

Dnes je vynaloženo mnoho úsilí k účinné dopravě léku do vhodných míst v organismu, aby jejich potenciál byl maximálně využit. Proto je snaha nalézt materiál, jenž by léčiva cíleně dopravila na dané místo nepoškozené, potlačily se vedlejší účinky látek a zlepšila se selektivita farmaceutické aktivity. Funkční polymery vykazují vlastnosti, jenž jim umožňují splnění těchto podmínky pro účinnou dopravu léčiv v biologicky aktivní formě. Porézní membrány PVDF vytvořené pro řízenou regeneraci tkáně byly modifikovány roubováním β -cyklodextrinem na svůj povrch za vzniku komplexu, jenž byl schopen nést širokou škálu léčiv. Uvolnění léčiv bylo kontrolováno magnetickým polem. [40, 41, 42]

1.3. Vermikulit

Vermikulit je přirozeně se vyskytující jílový minerál, který může mít žlutou, bezbarvou, šedou, bílou, žlutozelenou barvu, sklovitého až matného lesku ve formě šupinkovitých agregátů. Běžně se nachází v trioktaedrálním (všechny tři místa jsou obsazeny kationty) nebo dioktahedrálním (zaplněny 2 místa a jedno zůstává prázdné) uspořádáním. [43, 44]



Obr. 8: Schéma vrstvy vermiculitu [11].

Vermikulit je řazen do 2:1 skupiny (jeho strukturu tvoří dvě tetraedrické a jedna oktaedrická síť) a tyto sítě jsou odděleny vrstvou hydratovaných kationtů (Obr. 8). Záporný náboj silikátových vrstev se koncentruje na tetraedrech jako důsledek substituce Al^{3+} za Si^{4+} . V oktaedrech vzniká přebytek kladného náboje následkem substituce Al^{3+} a Fe^{3+} za Mg^{2+} . Z vyměnitelných kationtů převládá v přírodních vermikulitech Mg^{2+} , který se dostává do struktury při jeho vzniku, nejčastěji zvětráváním biotitu. [43, 44]

Chemické složení vermikulitu je proměnlivé, avšak jeho složení se pohybuje v těchto intervalech: 37–42 hm.% SiO_2 , 10–13 hm.% Al_2O_3 , 5–17 hm.% Fe_2O_3 , 14–23 hm.% MgO , 1–3 hm.% FeO a 8–18 hm.% H_2O . Obecný vzorec vermikulitu je $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_2$, kdy první závorka vyjadřuje kationty v tetraedrické vrstvě, druhá závorka prvky v oktaedrické vrstvě. M na konci označuje mezivrstevní materiál a x-y je náboj. [43]

V rámci aplikačního využití jsou v případě jílového minerálu (vermikulitu) klíčové dvě jeho vlastnosti: schopnost hydratace a dehydratace. Vermikulit při styku s vodou hydratuje, což se projevuje mírně zvětšenou mezivrstevní vzdáleností na difrakčních záznamech. Molekuly vody jsou vázány na mezivrstevní kationty. Stupeň hydratace je určen pomocí počtu vrstev molekul vody v mezivrstevním prostoru. Dehydratace – probíhá při zahřívání vermikulitu v rozsahu teplot 20 – 350 °C a dosahuje následujících stupňů:

1. Málo stabilní molekuly vody, které nejsou v přímém kontaktu s mezivrstevními kationty, se uvolňují při teplotách od 20 do 130°C.
2. Druhý endotermický efekt v teplotní, intervalu 130-190 °C odpovídá ztrátě dalších 4-5 molekul vody koordinovaných výměnným kationtem Mg^{2+} .
3. Třetí endotermický efekt v oblasti 300 °C je spojen s odbouráváním zbývajících molekul mezivrstevní vody, která byla v kontaktu s vyměnitelným kationtem.
4. Dehydratované vermikulity při teplotách od 550 do 700 °C měly hodnoty mezivrstevní vzdálenosti 0,93 - 0,902 nm. Obsah vody v mezivrsteví byl přepočítán na 0,55 - 0,02 molekul vody. Tyto vermikulity nebyly schopny rehydratovat.
5. Při teplotách v rozsahu od 700 do 1000 °C dochází k dehydroxylaci a fázové přeměně dehydratovaného vermikulitu. Endotermické efekty při 800 – 900 °C indukují přeměnu vermikulitu na enstatit. [43]

Díky přítomnosti mezivrstevních kationtů, velké plochy povrchu a schopnosti vysoké kationtové výměnné kapacity se používá vermikulit při výrobě kompozitních materiálů. [43]

Je to měkký materiál, jehož tvrdost se rovná 1 až 1,5 Mohsovy stupnice tvrdosti. Jeho hustota je $2,3 - 2,7 \text{ g/cm}^3$ a jeho maximální teplota použití je $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Vermikulit není rozpustný ve vodě, ani organických rozpouštědlech. Charakteristická vlastnost vermikulitu je tvorba lehkých, pórovitých útvarů při zahřívání, kdy se objem vermikulitu může zvýšit na 18–50 násobek svého původního objemu. [43, 44]

Expandovaný vermikulit disponuje vlastnostmi jako nehořlavost, vysoká absorpční schopnost a je inertní. Díky svým vlastnostem se často aplikuje v průmyslových aplikacích. Například jako obalový materiál, protipožární, zvuková a tepelná izolace, plnivo, nátěrová hmota nebo i v zahradnickém odvětví. [45]

Modifikace vermikulitu polymerem za vzniku nanokompozitu je možná pomocí procesu iontové výměny s jinými organickými molekulami. Tento postup je ovšem komplikován vysokým mezivrstevným nábojem. Kationtovou výměnou byly připraveny exfoliované nanokompozity o vysoké schopnosti absorpce. Příprava byla provedena pomocí polymerace přírodní guarové gummy, kyseliny akrylové s peroxodisíranem amonným jakožto aktivačním činidlem a N,N'-methylen-bis-akrylamid jakožto činidlem umožňující vznik sítí. U takto připravených nanokompozitů bylo pozorováno zlepšení vlastností absorpce vody. Nejvyšší absorpce byla měřena u vzorků, u nichž došlo při kationtové výměně k nahrazení Al^{3+} kationtů. [46]

2. Experimentální část

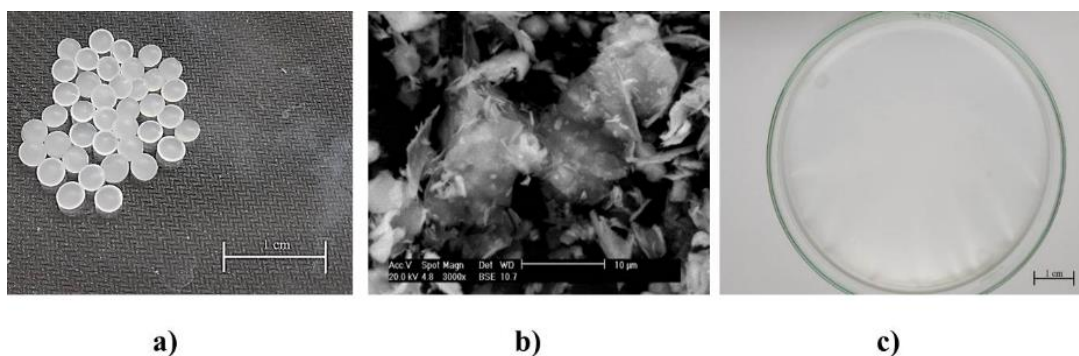
V rámci předkládané bakalářské práce byl brán zřetel na vlivu plniv na degradaci, biodegradabilitu a vlastnosti připravených PVDF filmů. Jako nanoplniva byly použity definované částice vermikulitu, které byly použity samostatně nebo modifikovány oxidem zinečnatým a/nebo chlorhexinem. Byla studována strukturní a povrchová degradace PVDF nanokompozitních filmů.

Experimentální část byla založena na přípravě vzorků PVDF filmů. Byly připraveny vzorky čistého PVDF a PVDF modifikovaného vermikulitem, oxidem zinečnatým (ZnO) a/nebo chlorhexidinem (CH). Tyto vzorky byly charakterizovány s využitím metod:

- rtg. difrakční analýzy (RTG),
- optické mikroskopie (OM),
- skenovací elektronové mikroskopie (SEM),
- spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR),
- diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a
- termogravimetrické analýzy (TGA).

2.1. Příprava PVDF vzorků

K přípravě vzorů byly využity granule PVDF (zdroj Sigma Aldrich, Obr. č.9a)) jakožto základní matrice. Při přípravě filmů bylo nutné, aby došlo k rozpuštění granulí PVDF. Jako rozpouštědlo byl použit N,N-dimethylformamid (zdroj Sigma Aldrich, $M_w = 73,095$ g/mol) a aceton (zdroj Sigma Aldrich, $M_w = 58,081$ g/mol). Tato směs se za stálého míchání při teplotě 80°C rozpustila. Tento proces probíhal do úplného rozpuštění PVDF. Následně byl roztok přelit na Petriho misku (Obr. 9c)) a v sušárně (Memmert) vysušen při konstantní teplotě 160°C po dobu 24 hodin. Při vysušení došlo k vytěkání zbytku rozpouštědla a vzniku výsledného vzorku tenkého filmu. Vzorek byl označen PVDF. [47]

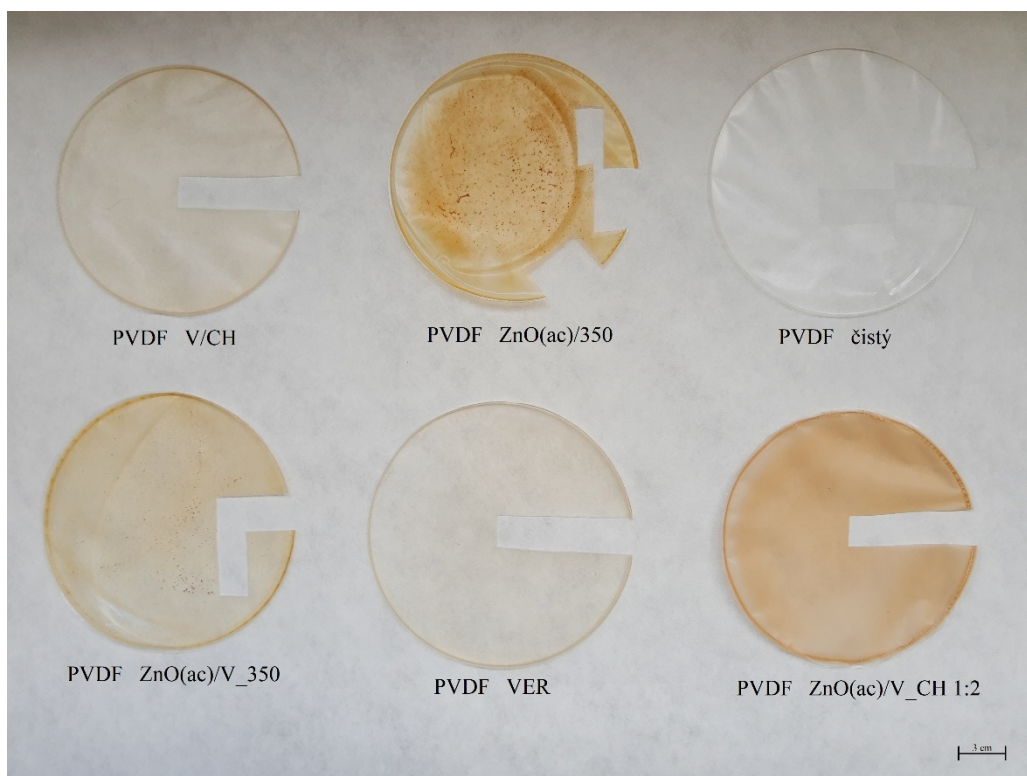


Obr. 9: Příprava PVDF tenkých filmů: a) granule PVDF, b) SEM snímek příklad vermikulitové frakce, c) tenký PVDF film na Petriho misce.

Při přípravě modifikovaných vzorků PVDF filmů bylo postupováno obdobně jako u čistých PVDF filmů, pouze do směsi prekurzorů, resp. jejich roztoků, byly vždy ve 3 hmotnostních procentech přimíchány částice vermikulitu (VER, frakce méně 4 μm , Obr. 9b)), mechanochemicky připraveny nanočástice oxidu zinečnatého (ZnO(ac)_350), nanočástice vermikulit/chlorhexidine (V/CH) a nanočástice vermikulit/oxid zinečnatý/chlorhexidine (ZnO(ac)/V_350CH_1:2). Připravené směsi homogenizovány v ultrazvukové lázni (BANDELIN Sonorex), kde docházelo k rozdispergování pevné fáze v kapalně fázi. Ultrazvuková lázeň také vedla k vytékání části rozpouštědla, což se projevovalo zhoustnutím roztoku. Vzniklé směsi byly rovněž vylity na Petriho misku a v sušárně (Memmert) sušeny při teplotě 160 °C po dobu 24 hodin.

Celkem bylo připraveno 6 ks tenkých PVDF filmů, které byly značeny podle obecného vzorce: PVDF_nanoplivo a jejich makrosnímky jsou uvedeny na Obr. 10. PVDF filmy byly charakterizovány jak před degradací, tak po degradaci.

PVDF filmy jak původní, tak degradované byly nejdříve hodnoceny pomocí optické mikroskopie (OM). Cílem této metody bylo pouze orientační hodnocení strukturních makrodefektů.



Obr. 10: OM makrosnímky PVDF tenkých filmů po vylití na Petriho misku a po odebrání reprezentativní části na degrační testy a charakterizaci.

Na Obr. 10 lze pozorovat rozdílnou distribuci částic nanoplňiv a jejich vlivu na zbarvení filmu v závislosti na jejich typu. U vzorku PVDF VER a PVDF V/CH pozorujeme mírné zbarvení a dobrou homogenní distribuci použitých nanoplňiv. Vzorek PVDF ZnO(ac)/V_CH 1:2 byl silně zbarven a dosáhl homogenní disperze nanočástic. U vzorku PVDF ZnO(ac)/350 a PVDF ZnO(ac)/350 byla také pozorována zásadní barevná změna, ale také nehomogenní disperze nanoplňiva.

2.2. Degradace PVDF filmů

Z každého vzorku byla odebrána reprezentativní část, která následně byla podrobena několika způsobům degradace. Velikost reprezentativní části byla u všech vzorků stejná, a to 2x1 cm. Tyto části byly vystaveny vnějším vlivům způsobující degradaci. Jednalo se o UV záření, ultrazvukovou deformaci a vliv fyziologického roztoku, který simuloval pobyt v lidském těle.

Jako fyziologický roztok byl použit fosfátový roztok (FS) tvořený 1,44 g Na_2HPO_4 , 0,2 g KCL, 0,24 g KH_2PO_4 a 8 g NaCl na 1000 ml, přičemž roztok byl upraven tak, aby dosahoval hodnoty pH 7,4.

Degradované PVDF vzorky byly analyzovány pomocí SEM, rtg. difrakční analýzy a FTIR.

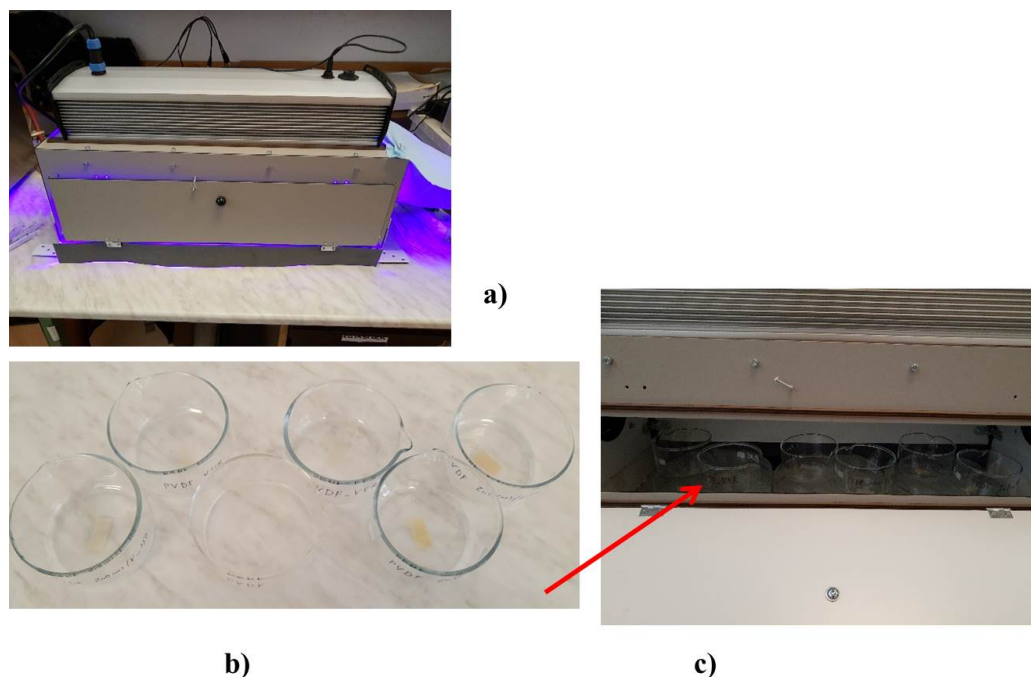
2.2.1. Degradace ultrafialovým zářením

Při tomto způsobu degradace byly vzorky vystaveny vlivu ultrafialového záření (UV) o vlnové délce 310 nm, které disponuje vysokou energií. Vzorky podléhaly přímému UV záření po dobu 24 hodin, díky čemuž se docílilo simulaci maximální degradace, které je UV záření schopno.

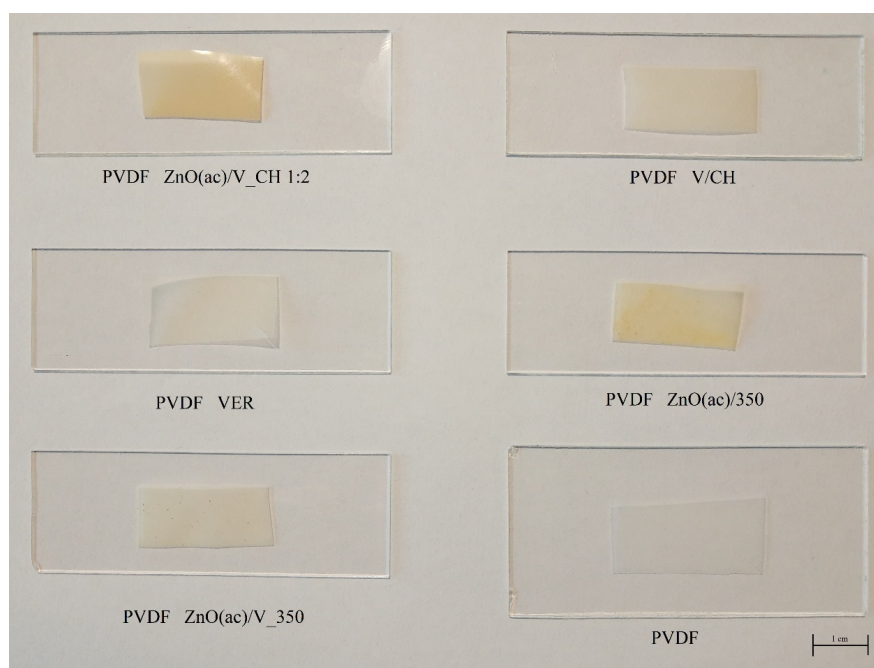
Vzorky při tomto pokusu byly tomuto vlivu záření vystaveny v UV komoře a umístěny v krystalizačních miskách, aby se zabránilo jejich pohybu způsobeného atmosférou v komoře. Krystalizační misky byly umístěny na podstavcích z laboratorního skla, aby byla zajištěna optimální vzdálenost od zdroje UV záření, navíc tyto misky se vzorky musely být v UV komoře rozmístěny v optimálním uspořádání, které zabezpečilo rovnoměrné ozáření všech vzorků.

PVDF vzorky po tomto způsobu degradace byly dále označeny obecným vzorcem: PVDF_nanoplňivo_UV12. Vzorky po UV degradaci jsou zdokumentovány ve formě makrosnímku na Obr. 12.

Tento způsob degradace byl zvolen z důvodu testování schopnosti PVDF filmů odolávat UV záření, které se v dnešní době používá v praxi při dezinfekci farmaceutických pomůcek a vybavení, které byly nebo mohly být vystaveny kontaktu s infekčním pacientem. UV záření jakožto vysokoenergetické záření narušuje strukturu buněčné membrány a rozkládá bílkoviny. Díky těmto vlastnostem se UV záření může využít jakožto dezinfekční prostředek. [48]



Obr. 11: UV degradace PVDF vzorků: a) UV komora, b) vzorky v krystalizačních miskách, c) umístění vzorků v UV komoře.



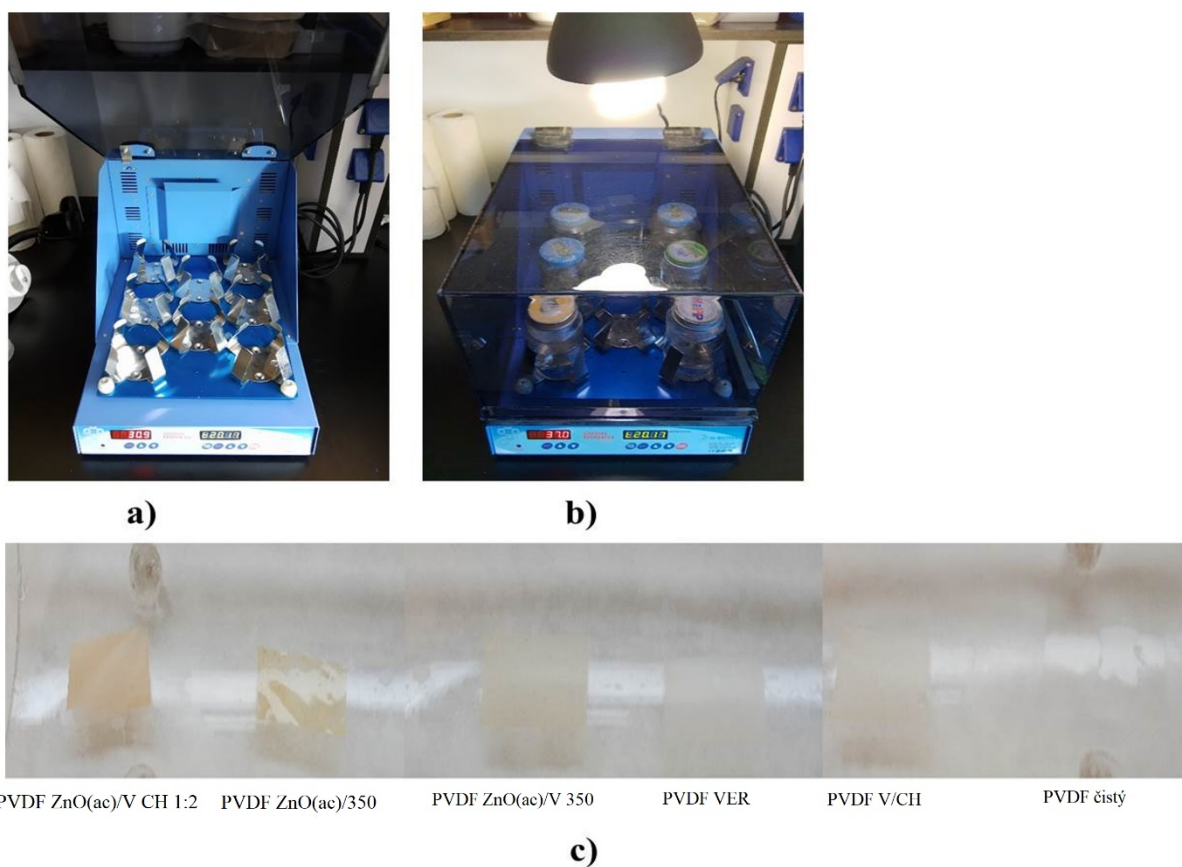
Obr. 12: PVDF vzorky po degradaci UV zářením.

2.2.2. Degradace fyziologickým roztokem (FS)

U tohoto experimentu byly vzorky vystaveny vlivu fyziologického roztoku po dobu 24, 48 a 72 hodin při teplotě 37°C. Vzorky byly umístěny do skleněných uzavíratelných nádob společně s 50 ml fyziologického roztoku. Tyto vzorky se následně umístily na třepačku (Obr. 13a), 13b)), která simulovala mechanický pohyb při aplikaci nanokompozitů PVDF, a navíc tento pohyb zabraňoval přilnutí vzorku ke stěně nádoby. Byly připraveny tři sady těchto vzorků o všech složeních. Každá sada vzorků byla vystavena prostředí fyziologického roztoku po jiný časový interval, a to po dobu 24, 48 a 72 hodin, vždy při 37°C.

PVDF vzorky po tomto způsobu degradace byly dále označeny obecným vzorcem: PVDF_nanoplivo_BU24, PVDF_nanoplivo_BU48 a PVDF_nanoplivo_BU72. Vzorky po degradaci ve fyziologickém roztoku jsou zdokumentovány ve formě makrosnímku na Obr. 13c).

Degradace fyziologickým roztokem byla provedena z důvodu zkoumání vlivu tohoto roztoku na degradaci PVDF nanokompozitů. Fyziologický roztok se využívá jako nosič při infuzích a injekcích, tedy je vhodný pro simulaci prostředí v lidském organismu. [49]



Obr. 13: Degradace PVDF vzorků fyziologickým roztokem: a) třepací zařízení, b) rozložení experimentu, c) OM makrosnímek vzorků po 24 hodinové degradaci ve fyziologickém roztoku.

Vzorky na třepačce byly ovlivněny zářením vystupující z lampy umístěné nad samotným třepacím zařízením. Takto poskytnuté simulované podmínky se co nejvíce podobaly podmínkám, které by mohly nastat při reálných medicínských aplikacích. Po uplynutí dané doby během, které byly vzorky vystaveny vlivu fyziologického roztoku se tyto vzorky umístily na skleněnou desku. Na této skleněné desce byly následně vloženy do sušárny a nechaly se sušit při teplotě 75°C (Obr. 13c).

Mimo pevné vzorky PVDF filmu byly analyzovány i fyziologické roztoky, ve kterých PVDF vzorky degradovaly. Tyto vzorky se ze skleněných nádob převedly do vzorkovnic z tmavého skla, aby nebyly dále ovlivňovány vnějším viditelným světlem a byla analyzována uvolněná koncentrace Zn iontů pomocí plamenové atomové absorpční spektrometrie (AAS).

2.2.3. Ultrazvuková degradace ve fyziologickém roztoku

V tomto případě byly vzorky vystaveny silnému ultrazvukovému vlnění, a to po dobu 30 minut. Jako zdroj ultrazvukového vlnění byla použita ultrazvuková sonotroda. Reprezentativní části vzorků byly umístěny do kádinky společně s 70 ml FS, aby se zajistilo dostatečné ponoření sonotrody do FS.

Jelikož vzniklé ultrazvukové vlnění způsobovalo v kádince víření roztoku a tím i pohyb vzorku, bylo nutné tyto části vzorku zachytit na místě pomocí skleněných tyčinek, aby došlo k degradaci na požadované straně reprezentativní části vzorku.

Tyto vzorky byly označeny obecným vzorcem PVDF_nanoplivo_1U u vzorků použitých pro analýzu PVDF filmu a FS_nanoplivo_1U u vzorků pro analýzu FS.

Tento experiment simuloval degradaci vzorků, která by mohla nastat v praxi. Ultrazvukové vlnění je možné použít jako způsob dezinfekce ve farmacii a zdravotnické praxi. Ultrazvukové vlnění vyvolává jev kavitace, který způsobuje zhroucení bublin v kapalině a tím narušuje buněčné stěny organismů. [50]



Obr. 14: Umístění vzorků v kádince pod ultrazvukovou sonotrodou.

2.3. Charakterizace PVDF filmů

Připravené/původní a degradované PVDF nanokompozitní filmy byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy (RTG), skenovací elektronové mikroskopie (SEM), spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a termogravimetrické analýzy (TGA).

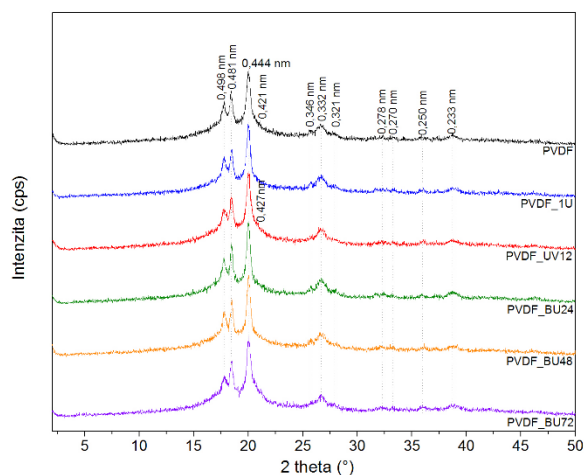
Výsledky z těchto analýz byly porovnávány a okomentovány změny na povrchové i vnitřní struktuře způsobené jednotlivými druhy degradace.

2.3.1. Rtg. difrakční analýza

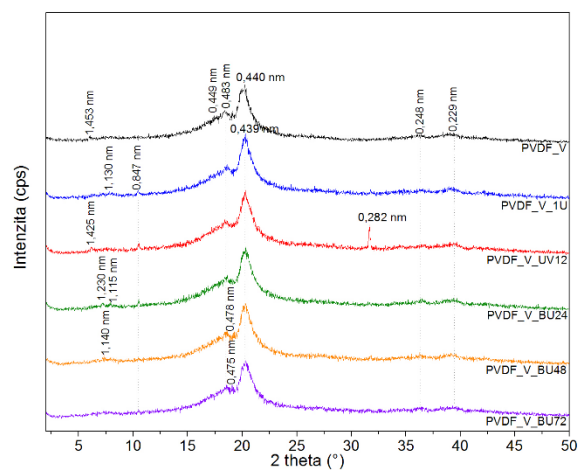
U této analytické metody dochází k difrakci rentgenového záření při dopadu na analyzovanou látku a rozkmitu elektronů se stejnou frekvencí, jakou má primární rentgenové záření. Takto rozkmitané elektrony způsobí vznik sekundárního záření, které má stejnou vlnovou délku jako záření primární (dochází ke koherentnímu rozptylu). Tento rozptyl je charakteristický pro danou látku i její fázi. Jedná se o fázovou analýzu. Výsledek analýzy je difrakční obraz/difrakční záznam. Následně lze získané hodnoty popsat pomocí Braggovy rovnice (1), díky které lze vypočíst vzdálenost mezivrstev d ze získaných difrakčních úhlů. [51]

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

Vzorek čistého PVDF Obr. 15 a) vykazoval nejintenzivnější pík, který charakterizuje mezivrstevnou vzdálenost $d=0,440\pm 0,005$ nm. Tato hodnota vyjadřuje PVDF a během jednotlivých degradací se intenzita tohoto píku výrazně neměnila. U vzorku PVDF_V Obr.15 b) jsou pozorovatelné i píky o vyšší výsledné mezivrstevné vzdálenosti. Tyto píky dokazují přítomnost vermikulitu ve vzorku. Vzorek PVDF_V_CH Obr. 16 a) obsahoval píky o $d=0,335\pm 0,005$ nm, které určují přítomnost chlorhexidinu ve vzorku a píky o $d=1,445\pm 0,005$ nm, které dokazují přítomnost vermikulitu. U vzorku PVDF_ZnO Obr. 16 b) byly pozorovatelné píky o $d=0,280\pm 0,005$ nm a $d=0,248\pm 0,005$ nm, které značí přítomnost ZnO. Vzorek PVDF_ZnO_V Obr. 17 a) vykazoval potlačení píku $d=1,445\pm 0,005$ nm vermikulitu. Po degradaci FS došlo ke zvýraznění píku $d=0,368$ nm. PVDF_ZnO_V_CH Obr. 17 b) vykazoval po degradaci UV záření výrazné zvýšení intenzity u píku $d=0,282$ nm.

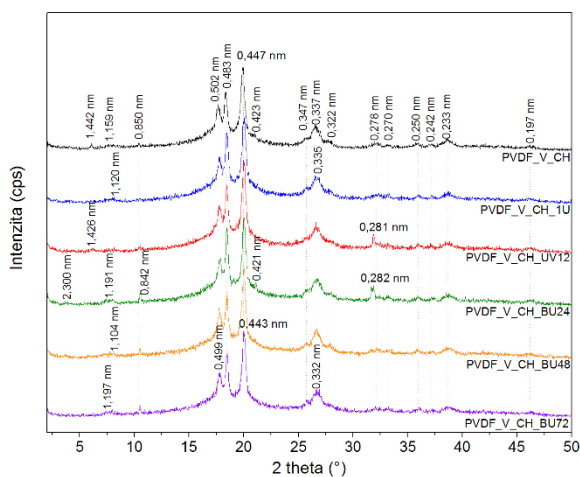


a)

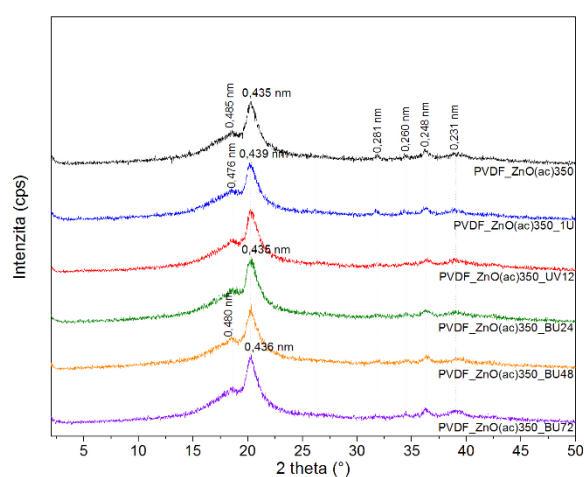


b)

Obr. 15: Difrakční záznamy a) PVDF, b) PVDF_V filmů.

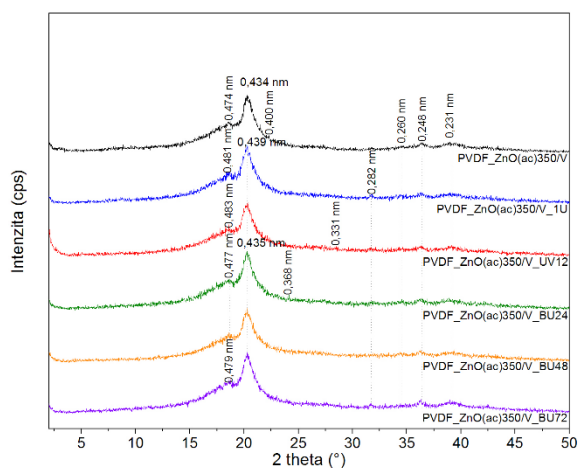


a)

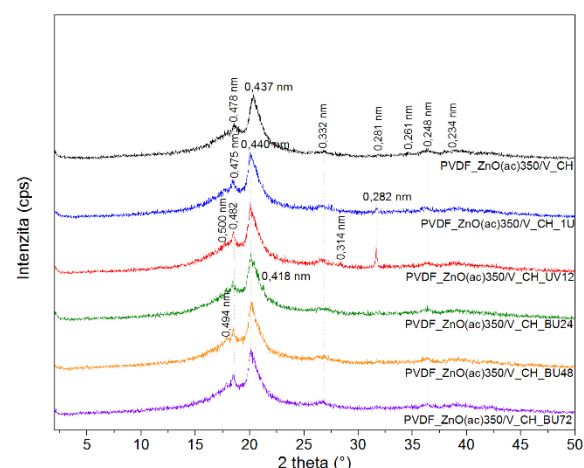


b)

Obr. 16: Difrakční záznamy a) PVDF_V_CH, b) PVDF_ZnO filmů.



a)



b)

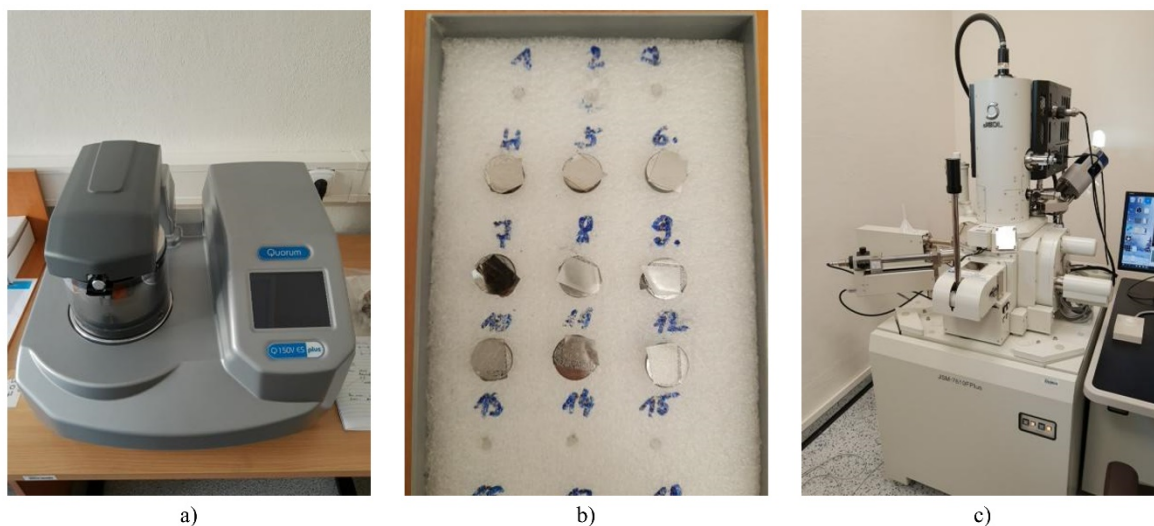
Obr. 17: Difrakční záznamy a) PVDF_ZnO_V, b) PVDF_ZnO_V_CH filmů.

2.3.2. Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) – využívá skenování povrchu vzorku úzkým svazkem elektronového paprsku. Vzniká celkový obraz bod po bodu. Elektrony interagující se vzorkem mohou buď vytvářet obraz nebo nést informaci o složení vzorku. Primární svazek tedy vybuzuje [51]:

- a. sekundární elektrony – uvolňují se díky dopadu primárního svazku, mají menší energii než primární svazek a nesou informaci o povrchové topografii
- b. zpětně odražené elektrony – energeticky srovnatelné s primárním svazkem, jelikož vystupují z větší hloubky nesou informaci o lokálních změnách materiálu
- c. charakteristické rentgenové záření – buzeno vysokoenergetickými elektronovými svazky, nese informaci o chemickém složení

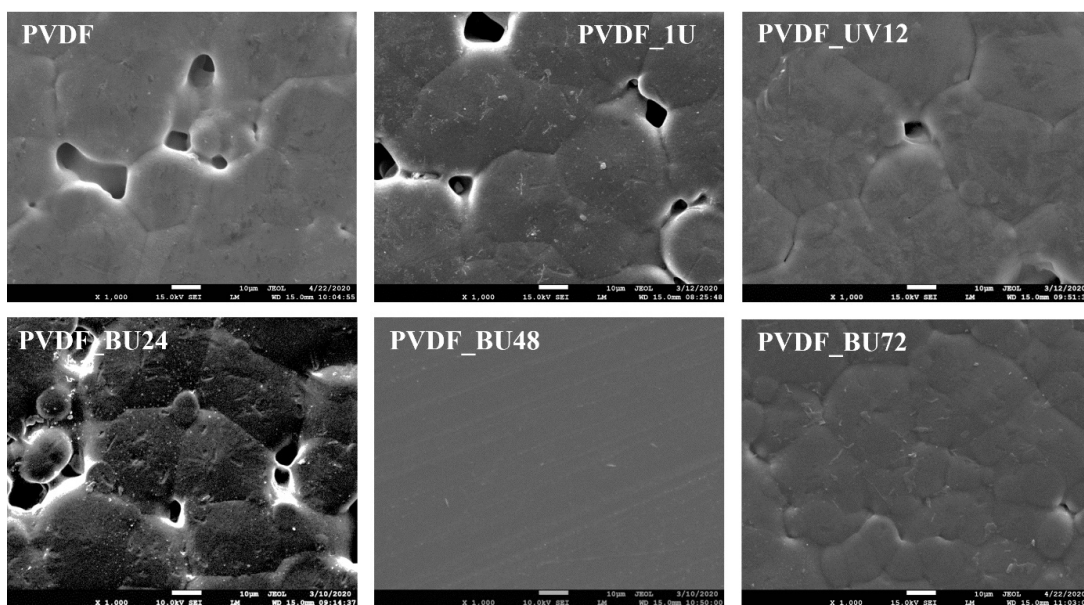
Z každého připraveného PVDF filmu byly připraveny referenční vzorky o velikosti cca 1 cm x 1 cm, které byly umístěny na terčíky. Pomocí naprašovačky (Quorum Q150V ES) byla na vzorky naprášena vrstva Pt za účelem jejich zvodivění. Následně byly vzorky snímány při požadovaném zvětšení, které umožnilo analýzu povrchu a sledování povrchové degradace experimentálních vzorků pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (JSM-7510), Obr. 19 c).



Obr. 18: Příprava vzorků pro SEM analýzu a) naprašovačka, b) makroskopický snímek vzorků připravených na SEM umístěných na terčíku, c) elektronový mikroskop.

Původní PVDF film vykazuje sferulitickou strukturu (angl. Spherulites structures) s mikropóry na jejich hranicích (Obr. 19). Po degradaci ultrazvukem (PVDF_1U) došlo k povrchovému narušení a vzniku rýh jako důsledku působení ultrazvukových kavit. Hranice rýh sloužily jako nové povrchy, na kterých došlo ke vzniku dendritů z původního

fyziologického roztoku (FS). U degradace fyziologickým roztokem (FS) (PVDF_BU_24 – PVDF_BU72) je zřetelné, že docházelo ke krystalizaci dendritických struktur FS roztoků na hranicích jednotlivých sferulitických zrn. Po degradaci vlivem FS roztoku po dobu 48 hodin (PVDF_BU48) byly pozorovány majoritní hladké plochy bez deformačních změn. Po degradaci UV zářením (PVDF_UV12) nebyla pozorována znatelnější povrchová degradace.

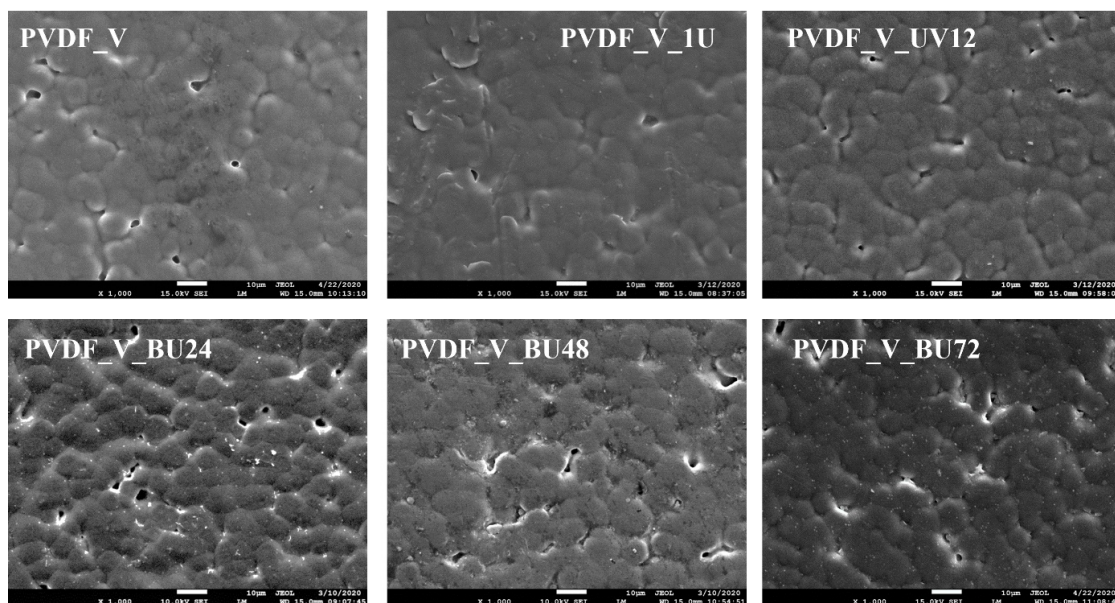


Obr. 19: SEM snímky PVDF filmu.

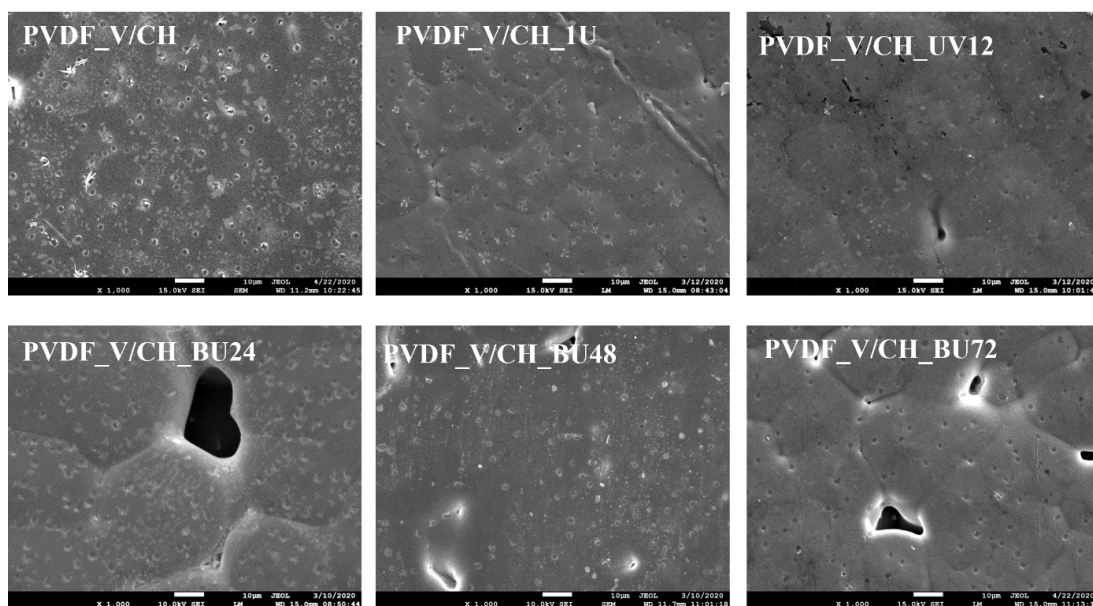
Původní PVDF_V film byl tvořen velmi jemnou sferulitickou strukturou, kdy velikost jednotlivých sferulitických zrn nepřesahovala 10 µm (Obr. 20). Vermikulitové částice (V) se nacházely uvnitř těchto zrn. Ultrazvuková degradace vedla k odhalení vermikulitových částic a v těchto místech docházelo rovněž ke splynutí sferulitických zrn (PVDF_V_1U). Po působení UV záření (PVDF_V_UV12) byl zřetelný vznik pórů a trhlin na povrchu vzorku. U vzorků PVDF_V_BU24 – PVDF_V_BU72 docházelo s prodlužujícím se časem ve FS ke vzniku sraženin na hranicích sferulitických zrn, přičemž tato zrna se s časem zvětšovala a vykazovala hladší povrch.

Původní PVDF_V/CH nanokompozitní film byl kompaktního charakteru s nejasnými okraji sferulitických zrn, na jejich povrchu se nacházely velmi malé dutiny (průměrné velikosti <2µm) a jsou zřetelné hranice nanoplňiv V/CH. Vzorek PVDF_V/CH_U1 (Obr. 21) vykazoval po ultrazvukové degradaci velké a hluboké rýhy, došlo ke zvýraznění sferulitických zrn (jejich hranic) a na jejich površích se nacházely dutiny nepatrné rýhy. Nejednotně došlo ke krystalizaci FS na povrchu sferulitických zrn. Vlivem UV záření (PVDF_V/CH_UV12) docházelo k narušení povrchové struktury ve formě trhlin na hranicích

sferulitických zrn. Po degradaci FS roztokem došlo u vzorků (PVDF_V/CH_BU24 – PVDF_V/CH_BU72) k povrchovému zjemnění sferulitických zrn, vykreslení hran jednotlivých zrn a k vyhlazení jejich povrchu, které se projevilo zmenšením počtu PVDF dutin.



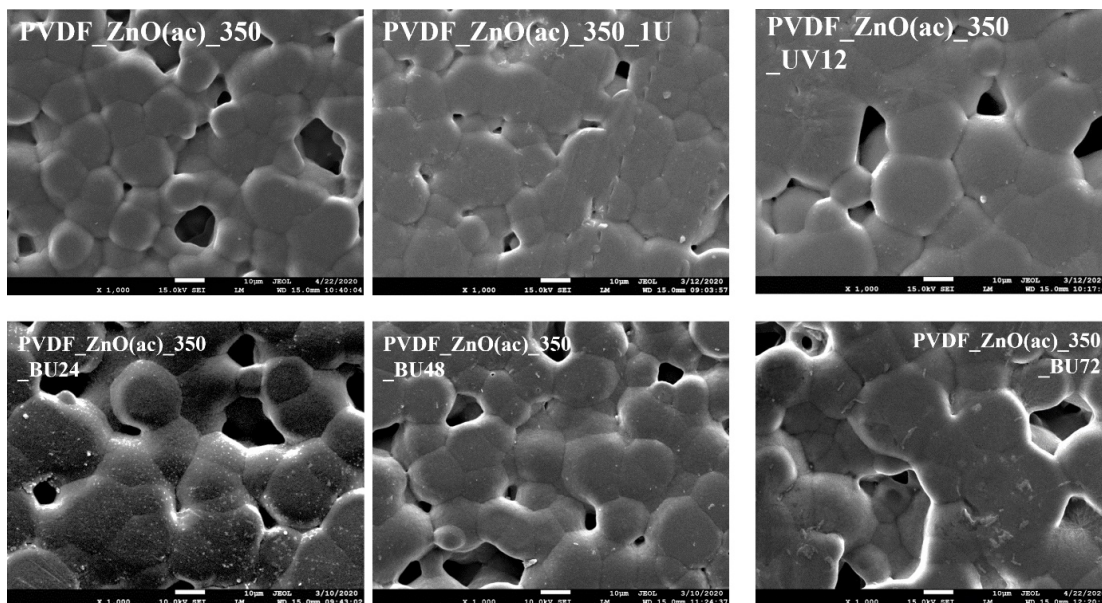
Obr. 20: SEM snímky PVDF_V filmu.



Obr. 21: SEM snímky PVDF_V/CH filmu.

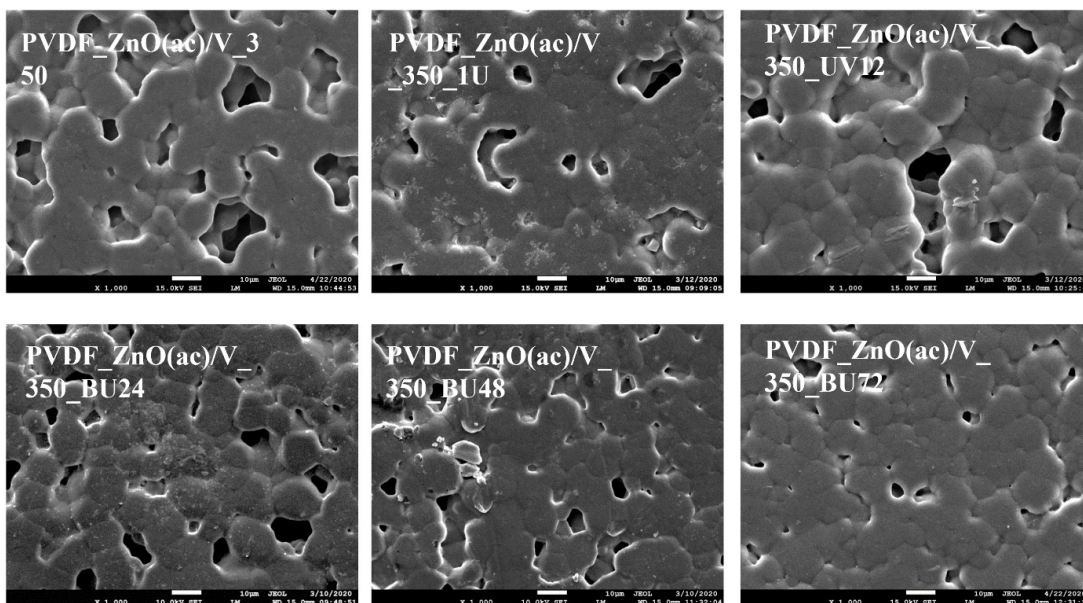
PVDF_ZnO(ac)_350 film je tvořen jemnými nesymetrickými sferulitickými zrny o různé velikosti a tvaru. Současně je tvořen velkými dutinami (Obr. 22). Po ultrazvukové degradaci

vzorek PVDF_ZnO(ac)_350_1U vykazoval zbroušení sferulitických zrn a jejich povrchu vznikaly hluboké trhliny/dutiny naznačující směr pohybu ultrazvukových kavit. Hranice sferulitických zrn byly zaoblené. Identická struktura byla pozorována po degradaci UV zářením (PVDF_ZnO(ac)_350_UV12). Po degradaci ve FS nedošlo k narušení sferulitické struktury, pouze nastalo vykrytalizování FS ve formě dendritických jehlic na jejich hranicích.



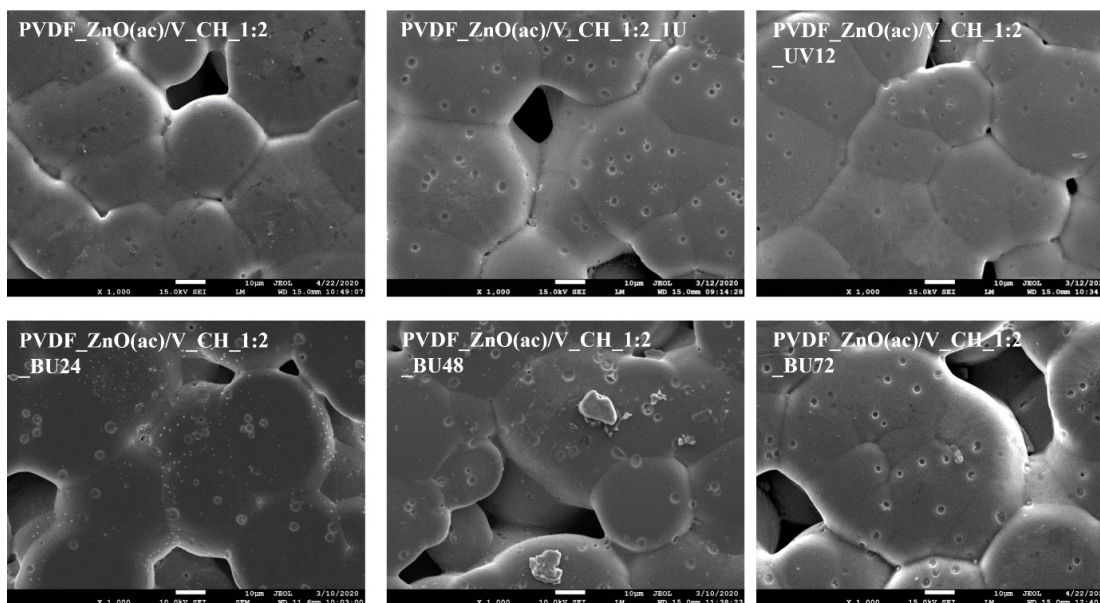
Obr. 22: SEM snímky PVDF_ZnO(ac)_350 filmu.

Původní film PVDF_ZnO(ac)/V_350 je velmi porézní film s velkými dutinami, membránového typu. Jednotlivá sferulitická zrna nemají jasné hranice (Obr. 23). Po ultrazvukové degradaci PVDF_ZnO(ac)/V_350_1U nedošlo ke změně struktury. Došlo pouze k dendritické krystalizaci FS na hranicích zrn. Po UV záření byl PVDF_ZnO(ac)/V_350_UV12 film tvořen čistými sferulitickými zrny s jasnými hranami. Výjimečně se na jejich hranicích vyskytovaly viditelné nanoplňiva ZnO(ac)/V_350. Po FS roztoku je u filmů (PVDF_ZnO(ac)/V_350_BU24 – PVDF_ZnO(ac)/V_350_BU72) patrná zaoblenost sferulitických zrn a zviditelněnost nanoplňiv ZnO(ac)/V_350, která se nacházela na jejich hranicích. Struktura filmu PVDF_ZnO(ac)/V_350_BU72 je nejvíce podobná původnímu filmu PVDF_ZnO(ac)/V_350.



Obr. 23: SEM snímky PVDF_ZnO(ac)/V_350 filmu.

Film PVDF_ZnO(ac)/V_CH_1:2 je tvořen velkými sferulitickými zrny o průměrné velikosti 50 μm s jasnými hranicemi zrna lamelární strukturou (Obr. 24). V jejich plochách jsou patrné velmi malé dutiny. U vzorku PVDF_ZnO(ac)/V_CH_1:2_U1 vlivem degradace ultrazvukem došlo k narušení povrchové struktury zrn, jejich vyhlazení. UV záření zapříčinilo bližší spojení/kompaktnost sferulitických zrn. Na vzorku, který byl vystaven FS roztoku po dobu 48 hodin (PVDF_ZnO(ac)/V_CH_1:2_BU48) je patrné uvolňování nanoplniva ZnO(ac)/V_CH_1:2, které se nachází ve vrchole sferulitického zrna.



Obr. 24: SEM snímky PVDF_ZnO(ac)/V_CH_1:2 filmu.

2.3.3. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

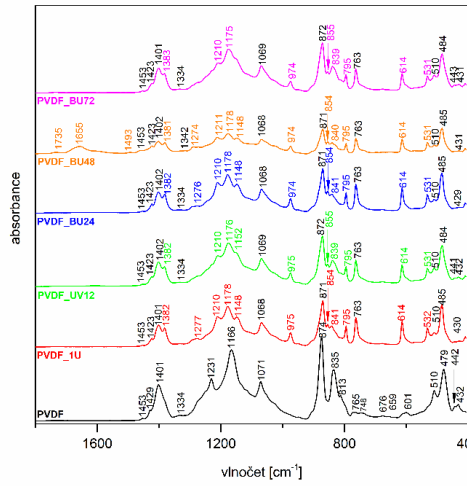
Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) je analytická metoda pracující na principu interferometru. Ten se skládá ze systému pohyblivých a stacionárních zrcadel a děliče paprsků. Jeho úlohou je propustit polovinu dopadajícího záření a druhou odrazit. Održená část záření dopadá na stacionární zrcadlo a prošlá část na pohyblivé (pohybuje se směrem k děliči a od děliče paprsků). Výsledkem je vytvoření výstupní vlny s proměnlivou intenzitou (interferogram). Ta prochází přes dělič a následně přes analyzovaný vzorek k detektoru. Konečné spektrum je získáno z interferogramu pomocí Fourierové transformace. [51]

Pomocí FTIR analýzy byly pozorovány hlavně přeměny jednotlivých fází (α , β a γ), způsobené různými způsoby degradace. Tyto fázové přeměny lze pozorovat porovnáním hodnot naměřených na vzorcích před a po degradaci. Podle naměřených vlnočtů byly určeny převažující fáze v jednotlivých vzorcích, a to původních i vzorků podrobených degradací. Tyto výsledné fáze jsou uvedeny v Tab. 2. [52]

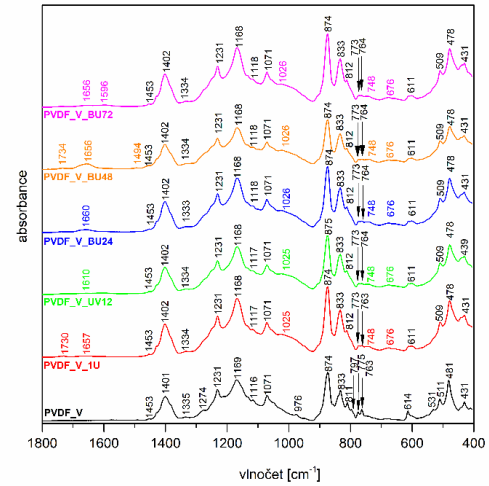
U vzorků PVDF_V, PVDF_V_CH, PVDF_ZnO_V a PVDF_ZnO_V_CH byly pozorovatelné změny v přítomných fázích a jejich zastoupení nepatrné až žádné (Obr. 25 b), 26 a), 27 a) a 27 b)). Při použití nanoplňiv tedy došlo k výrazné stabilizaci již obsažených fází v nedegradovaných vzorcích PVDF a potlačení jejich fázové přeměny, kterou mohly způsobit jednotlivé typy degradace.

Tabulka 2: Převažující fáze u jednotlivých vzorků před a po degradaci.

Vzorek	PVDF	PVDF_V	PVDF_V_CH	PVDF_ZnO	PVDF_ZnO_V	PVDF_ZnO_V_CH
Původní	γ	$\gamma + \alpha$	α	γ	γ	$\gamma + \alpha$
1U	α	$\gamma + \alpha$	α	-	γ	$\gamma + \alpha$
UV12	α	$\gamma + \alpha$	α	γ	γ	$\gamma + \alpha$
24BU	α	$\gamma + \alpha$	α	γ	γ	$\gamma + \alpha$
48BU	α	$\gamma + \alpha$	α	γ	γ	$\gamma + \alpha$
78BU	α	$\gamma + \alpha$	α	γ	γ	$\gamma + \alpha$

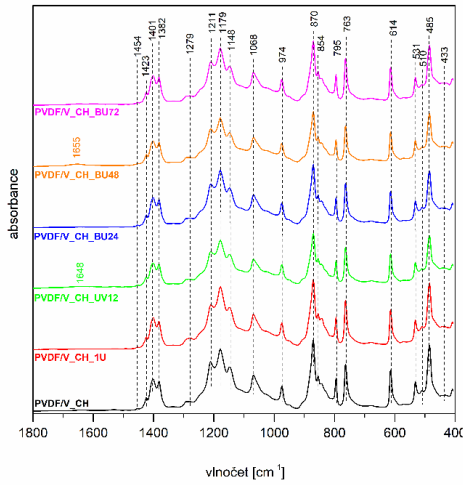


a)

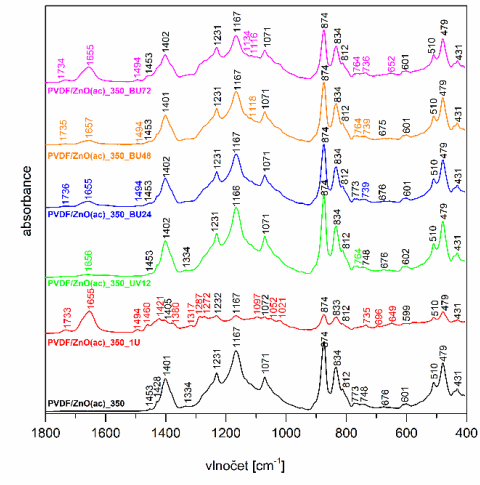


b)

Obr. 25: FTIR spektra nanokompozitů a) PVDF, b) PVDF_V.

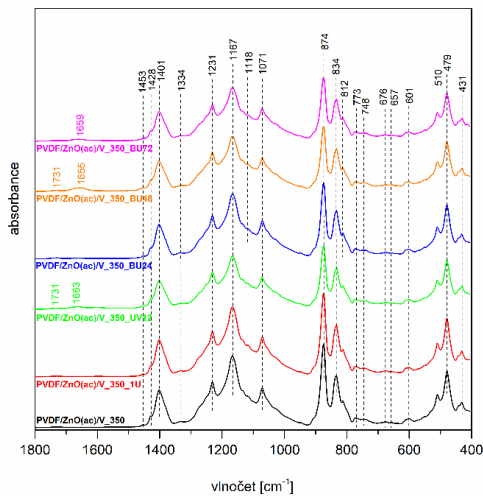


a)

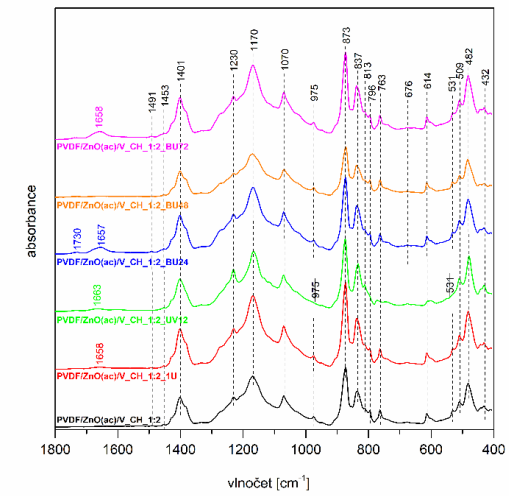


b)

Obr. 26: FTIR spektra nanokompozitů a) PVDF_V_CH, b) PVDF_ZnO.



a)



b)

Obr. 27: FTIR spektra nanokompozitů a) PVDF_ZnO_V, b) PVDF_ZnO_V_CH.

Výrazná změna v přítomnosti a zastoupení jednotlivých fází byla pozorovatelná u vzorku čistého PVDF Obr. 25 a). U tohoto vzorku je viditelná změna absorbance u píků 763 cm^{-1} a 614 cm^{-1} . Pozorovatelné zvýšení absorbance u těchto píků značí navýšení přítomnosti α fáze. Navíc potlačení absorbance u píku 1234 cm^{-1} 1401 cm^{-1} demonstruje snížení zastoupení γ fáze. Tyto změny nastaly u všech druhů degradace.

U vzorku PVDF_ZnO Obr. 26 b) byla pozorována minimální změna zastoupení přítomných fází, a to u degradace vlivem UV záření nebo fyziologickým roztokem. U degradace pomocí ultrazvuku byla zjištěna výrazná změna v absorbanci jednotlivých fází. Po vystavení vzorku tomuto způsobu degradace došlo k potlačení všech fází PVDF. Nejspíše nedošlo pouze k přeměně fází, ale i degradaci samotného PVDF.

2.3.4. Diferenční skenovací kalorimetrie

Cílem diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je zjistit tepelné vlastnosti materiálů (teplota tání, skelných přechodů a krystalizací). Princip této analytické metody je založen na dvou lineárně vyhřívaných termostatech, z nichž jeden obsahuje nádobu obsahující stanovovanou látku a druhý nádobu prázdnou, která slouží jako nádoba referenční. U jednotlivých přechodů jsou pozorovány na analyzovaném vzorku endotermické a exotermické procesy, které jsou zaznamenávány na termogramu. [52] Výpočet krystalinity byl proveden na základě rovnice (2). [53]

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Jednotlivé výsledky DSC analýz jsou uvedeny Obr. 28, 29, 30, naměřené a softwarově vyhodnocené hodnoty, včetně výsledků výpočtu krystalinity jsou uvedené v Tab. 3.

U původních experimentálních PVDF filmů byl naměřen pouze jeden pík endotermního efektu (v tomto případě tání), s maximem při teplotě mezi 169 a 174°C . Přítomnost jednoho píku endotermního efektu je charakteristická, když se ve vzorku objevuje pouze jedna krystalická fáze. U semikrystalických polymerů jako PVDF je teplota tání závislá i na šířce vrstev. Jelikož výsledné teploty tání se u všech vzorků výrazně nelišily, bylo možné se tedy domnívat, že výsledná šířka vrstev u všech vzorků nebyla příliš odlišná. [54]

Nejvyšší krystalinitu vykazoval vzorek PVDF_ZnO_V_CH ($68,15\%$) a nejnižší PVDF_V ($39,33\%$). Rozdílný podíl krystalů ve struktuře polymeru (převládající sferulitické struktury) byl ovlivněn příslušným typem nanoplňiva. Pouze u vzorku PVDF_V krystalinita klesla oproti vzorku čistého PVDF. U všech ostatních typů nanoplňiv jejich vzorky prokázaly zvýšení krystalinity.

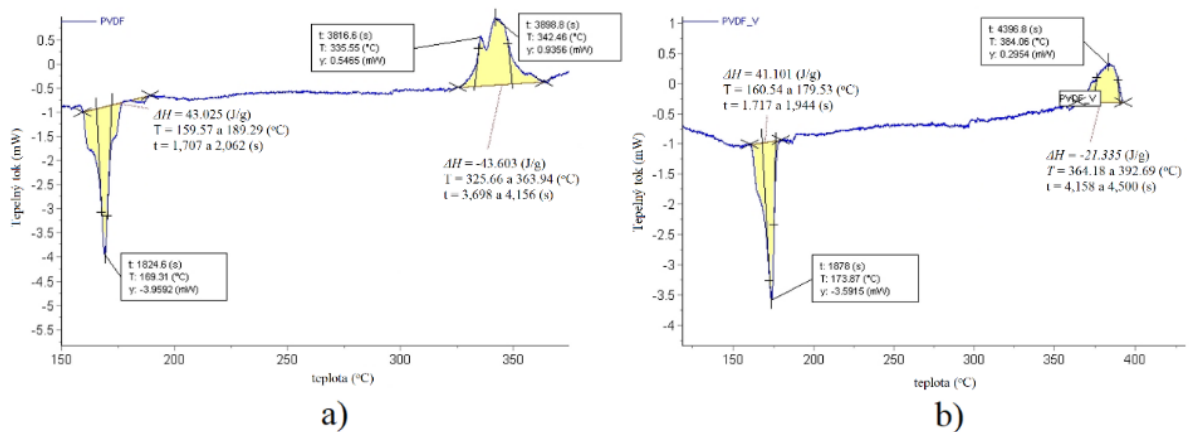
Tabulka 3: Krystalinita jednotlivých vzorků PVDF filmů.

Vzorek	T (°C)	ΔH (J/g)	Krystalinita (%)
PVDF	169,31	43,025	41,17
PVDF_V	173,87	41,101	39,33
PVDF_V_CH	169,66	48,191	46,12
PVDF_ZnO	171,64	52,422	50,16
PVDF_ZnO_V	171,51	52,407	50,15
PVDF_ZnO_V_CH	171,19	71,212	68,15

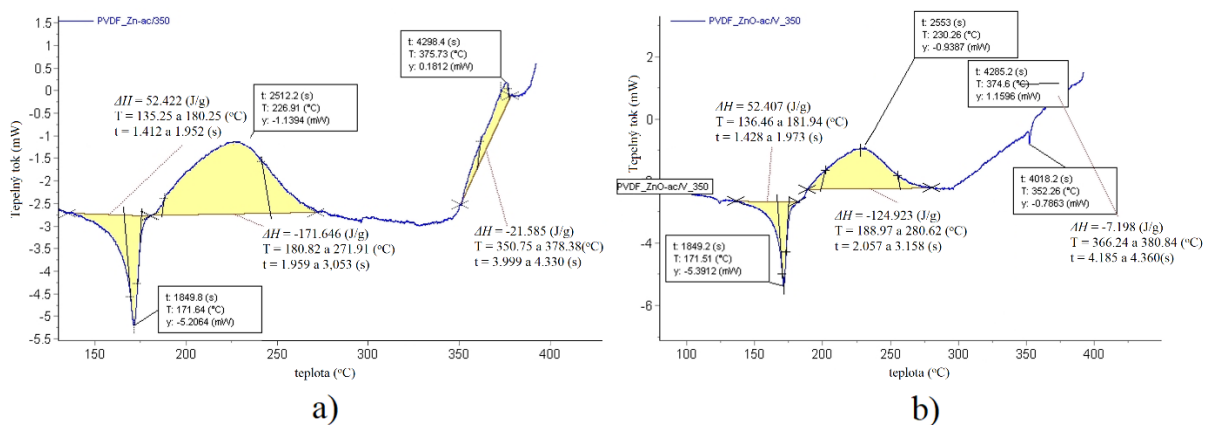
Při výpočtu krystalinity byla použita entalpie tání vzorků (ΔH_m) získána pomocí DSC analýzy provedené na přístroji DSC 131evo – diferenciální skenovací kalorimetr a entalpie tání původního PVDF ($\Delta H_0 = 104,50$ J/g). [55]

Výsledné stupně krystalinity byly porovnávány se získanými SEM snímky. U vzorku čistého PVDF byla krystalinita 41,17 %. Podle SEM snímku vzorku PVDF (Obr. 19) je tento původní vzorek tvořen sferulitickou strukturou s mikropóry. Vzorek PVDF_V dosahoval ze všech původních vzorků nejnižší krystalinity a to 39,33 %. SEM snímky vzorku PVDF_V (Obr. 20) vykazují vznik jemné sferulitické struktury, která byla příčinou tak nízké krystalinity. U vzorku PVDF_V_CH byla zjištěna krystalinita 46,12 %. SEM snímky (Obr. 21) původního vzorku PVDF_V_CH prokázaly přítomnost sferulitických zrn, kdy nanoplivo V_CH zapříčinilo vytvoření kompaktního charakteru těchto zrn. Původní vzorek PVDF_ZnO vykazoval krystalinitu 50,16 %. U SEM snímků (Obr. 22) vzorku PVDF_ZnO byly pozorovány nesymetrické sferulitické zrna, které dosahovaly různé velikosti i tvar. Navíc tento vzorek obsahoval velké dutiny mezi sferulitickými zrny. Podobné krystalinity dosahoval i vzorek PVDF_ZnO_V, a to 50,15 %. U tohoto vzorku došlo k vytvoření velmi porézního filmu s velkými dutinami, kde sferulitické zrna nemají jasné hranice (Obr.23). Nejvyšší krystalinity 68,15 % dosahoval vzorek PVDF_ZnO_V_CH. Tak vysoké číslo potvrzují i pořízené SEM snímky (Obr. 24), kde byl pozorován vznik velkých sferulitických zrn s jasnými hranicemi zrn, které dosahovaly lamelární struktury.

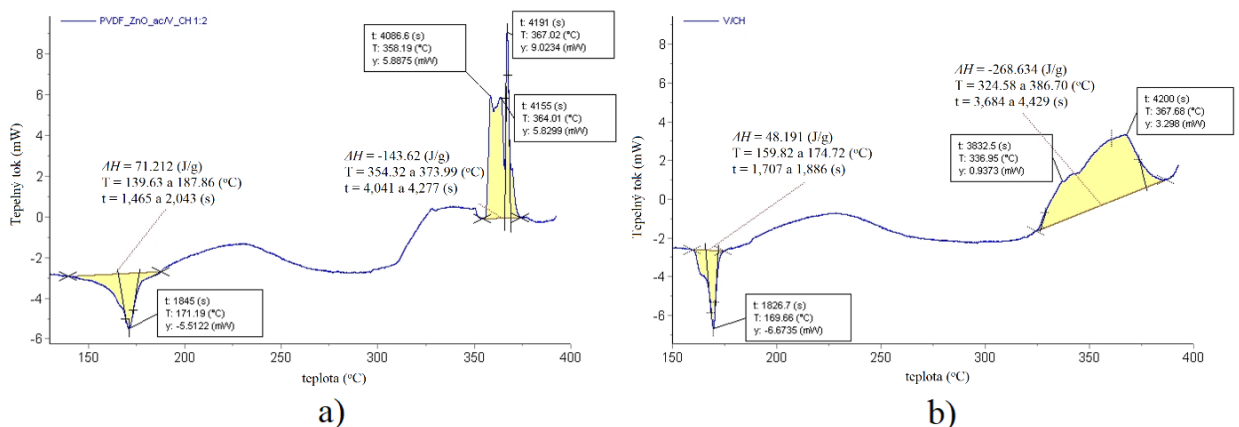
V rámci budoucí práce budou tato měření dále doplněna o analýzy jednotlivých PVDF filmů po různých typech a stupních degradace.



Obr. 28: DSC záznamy nanokompozitů a) PVDF, b) PVDF_V.



Obr. 29: DSC záznamy nanokompozitů a) PVDF_ZnO, b) PVDF_ZnO_V.



Obr. 30: DSC záznamy nanokompozitů a) PVDF_ZnO_V_CH, b) PVDF_V_CH.

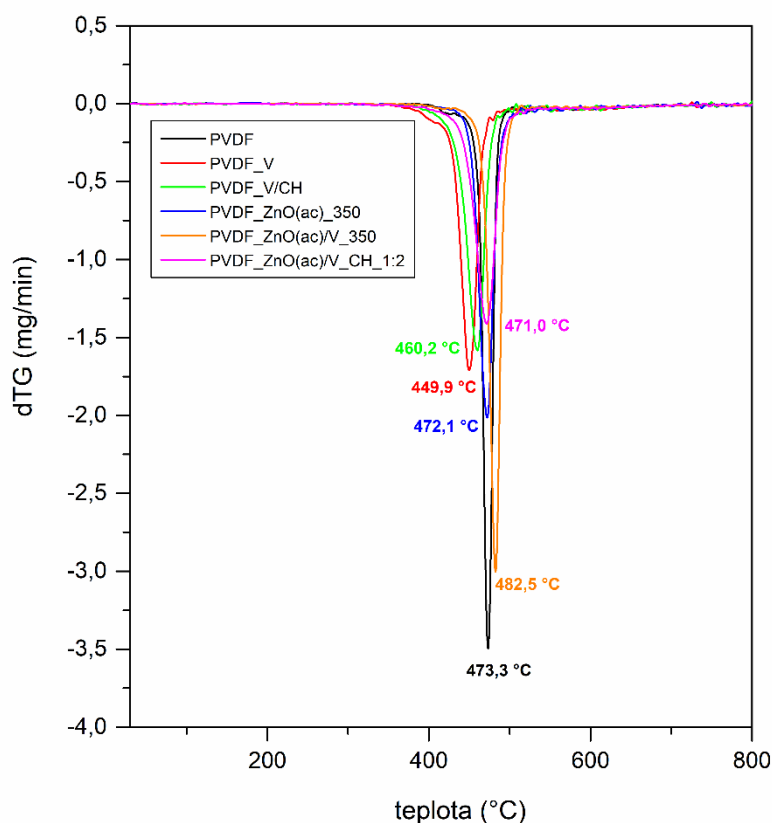
2.3.5. Termogravimetrická analýza

Analýza založená na sledování změny hmotnosti vzorku v závislosti na rostoucí teplotě. Výsledkem měření je termogravimetrická křivka (TGA křivka), která vyjadřuje změny

hmotnosti studované látky na lineárně rostoucí teplotě nebo na čase. Tím lze určit složení vzorku a určit jeho termickou stabilitu a reakční kinetiku. [55, 56]

U výsledků TGA analýzy bylo pozorováno ovlivnění teploty, při které dochází k degradaci PVDF v závislosti na jednotlivých typech nanoplňiva. Vzorek čisté PVDF mělo maximální teplotu 473 °C. U vzorků, které byly modifikovány vermikulitem nebo vermikulit/chlorhexidinem došlo k výrazné změně této teploty. Jelikož byla teplota degradace PVDF u těchto vzorků podstatně nižší než u vzorku čistého PVDF, došlo tedy modifikací těchto nanoplňiv k zhoršení tepelné odolnosti materiálu. Vzorek PVDF modifikovaný nanoplňivem ZnO/V naopak vykazoval zvýšení teploty, při které dochází k degradaci PVDF. Použití tohoto nanoplňiva tedy zlepšilo tepelnou odolnost vzorku.

V rámci budoucí práce budou dále doplněna o analýzy jednotlivých PVDF filmů po různých typech a stupních degradace.



Obr. 31: Termogravimetrická křivka pro původní vzorky PVDF filmů.

2.3.6. Charakterizace fyziologických roztoků po degradaci PVDF filmů

U vzorků PVDF nanokompozitních materiálů, které byly degradovány v prostředí fyziologického roztoku ultrazvukem (označeno Degradace U1) a degradovány fyziologickým roztokem po dobu 24, 48 a 72 hodin při teplotě 37°C (dále značeno degradace BU24, BU48 a

BU72) byly analyzovány samotné fyziologické roztoky. U těchto FS roztoků byla analyzována koncentrace Zn iontů pomocí metody plamenové atomové absorpční spektroskopie AAS. Nejistota měření této metody byla $\pm 5\%$. Výsledky měření jsou uvedeny v Tab.3.

Kontrolním měřením fyziologického roztoku (FS), který byl používán k degračním postupům, byla analyzována přítomnost Zn iontů o koncentraci 0,054 mg/l. Z výsledků degradovaných PVDF filmů, jejichž nanoplnivo neobsahovalo oxid zinečnatý je patrné, že se zvyšující se dobou vystavení ve FS docházelo k nepatrným koncentračním změnám Zn iontů, přičemž koncentrační hodnoty se pohybovaly v intervalech 0,049 – 0,243 mg/l. Tento jev může být vysvětlen tím, že Zn ionty byly absorbovány do vznikajících prasklin a trhlin na povrchu degradovaných filmů.

U vzorků PVDF a PVDF_V došlo po vystavení vlivu degradace ultrazvuku k navýšení koncentrace Zn iontů v roztoku. Vzorky PVDF_ZnO(ac)/350 a PVDF_ZnO(ac)/V_350 vlivem degradace pomocí ultrazvuku došlo k výraznému navýšení Zn iontů v roztoku. K této změně koncentrace mohlo dojít díky narušení částic ZnO(ac) ve vzorku a jejich následné uvolnění do roztoku. Naopak vzorky PVDF_V/CH a PVDF_ZnO(ac)/V_CH 1:2 vykazovaly po degradaci ultrazvukem nepatrné snížení koncentrace Zn iontů v roztoku. Příčina této změny koncentrace mohla být přítomnost chlorhexidinu, který volné Zn ionty absorboval z roztoku.

Tabulka 4: Koncentrace Zn iontů ve fyziologickém roztoku (FS) po degradaci PVDF filmů.

Vzorek	<i>Degradace</i>	<i>Degradace</i>	<i>Degradace</i>	<i>Degradace</i>
	<i>1U</i>	<i>BU1den</i>	<i>BU2dny</i>	<i>BU3dny</i>
	Zn (mg/l)			
FS	0,054			
FS PVDF	0,097	0,112	0,083	0,075
FS PVDF V	0,095	0,096	0,069	0,024
FS PVDF V/CH	0,049	0,112	0,066	0,062
FS PVDF ZnO(ac)/350	0,204	0,193	0,255	0,240
FS PVDF ZnO(ac)/V 350	0,243	0,198	0,142	0,182
FS PVDF ZnO(ac)/V CH 1:2	0,047	0,254	0,211	0,254

Vzorky PVDF, PVDF_V a PVDF_V/CH vykazovaly během degradace fyziologickým roztokem postupně se snižující koncentraci Zn iontů v roztoku. To je možné vysvětlit tím, že postupně více narušený PVDF film měl lepší schopnost absorbovat Zn ionty na svůj povrch

do postupně vzniklých a zvětšujících se prasklin a trhlin. Navíc u vzorků PVDF_V a PVDF_V/CH navíc mohl Zn ionty absorbovat z roztoku i přítomný vermikulit.

U vzorků obsahující Zn ve formě nanoplniva docházelo k navýšení koncentrace Zn iontů v roztoku. Příčinou této změny koncentrace Zn iontů v roztoku bylo uvolnění Zn iontů ze vzorku způsobené vystavením degradaci pomocí fyziologického roztoku.

3. Závěr

Tato bakalářská práce se soustředila na přípravu nanokompozitních materiálů na bázi polyvinyliden fluoridu (PVDF) a nanoplňiv na bázi vermikulit, oxid zinečnatý (ZnO) a chlorhexidin (CH). Bylo připraveno celkem 6 PVDF filmů/vzorků. Jeden vzorek byl připraven jako standart ve formě čistého PVDF filmů a další PVDF. Všechny vzorky byly charakterizovány pomocí optické mikroskopie (OM), která sloužila pro orientační zhodnocení makrodegradability vzorků. Pro analýzu připravených vzorků byly zvoleny metody skenovací elektronové mikroskopie (SEM), rentgenové difrakce (RTG), termogravimetrie (TGA) a spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).

Experimentální filmy/vzorky byly degradovány ve fyziologickém roztoku (FS) po různou dobu působení, působením UV záření a ultrazvuku. Tyto způsoby degradace byly zvoleny z důvodu simulování prostředí, kterým by mohly být nanokompozitní PVDF filmy vystaveny v praxi se zaměřením na farmacii a medicínu.

Z charakterizace degradovaných PVDF filmů lze vyvodit následující závěry:

- Pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) bylo zjištěno, že typ vzniklé PVDF fáze závisí na použitém nanoplňivu (Tab. 2). Docházelo ke vzniku α a γ fáze nebo jejich kombinace. Také nebyla pozorována změna těchto fází po vystavení PVDF filmů jednotlivým typům degradace. PVDF filmy se tedy prokázaly jako fázově stálé. Jediná výjimka byl vzorek PVDF_ZnO vystavený degradaci pomocí ultrazvuku. U tohoto vzorku došlo k potlačení všech fází.
- Termogravimetrická analýza (TGA) určila, že u nanoplňiv obsahujících vermikulit nebo vermikulit/chlorhexidin došlo k zhoršení tepelné odolnosti vzniklých PVDF filmů. Naopak nanoplňivo ZnO/V zvýšilo teplotní odolnost vzorku oproti čistému PVDF.
- Vzorky čistého (původního) PVDF filmu a nanokompozitních PVDF filmů nejhůře odolávaly degradaci pomocí ultrazvuku, kdy u vzorku PVDF_ZnO došlo k celkovému potlačení fází PVDF. U vzorku čistého PVDF došlo vlivem degradace k přeměně γ fáze na α fázi. U zbylých vzorků degradace nezpůsobila změnu jednotlivých fází v porovnání s původními vzorky. U degradace pomocí FS docházelo v majoritním případě k vykrystalizování FS na povrchu jednotlivých PVDF filmů.

- U všech PVDF filmů, jenž obsahovaly nanoplňivo s ZnO, docházelo během degradace ultrazvukem a degradace pomocí FS k uvolňování Zn iontů do FS. U vzorku PVDF_ZnO_V/CH byl tento jev v případě degradace ultrazvukem potlačen.

Z výsledků bakalářské práce lze usuzovat, že PVDF nanokompozitních filmy se jeví jako slibný semikrystalický polymerní nanomateriál pro medicínské a farmaceutické aplikace. Na základě vhodné volby antimikrobiálních nanoplňiv na bázi vermikulit – oxid zinečnatý – chlorhexidine je možné dosahovat konkrétních požadavků v jednotlivých způsobech použití.

Bakalářská práce byla vypracována v rámci řešení projektu SP2020/08“Hybridní jílová nanoplňiva pro antimikrobiální polymerní filmy“.

4. Literatura

- [1] SAHARUDIN, Mohd Shahneel, Rasheed ATIF, Islam SHYHA a Fawad INAM. The degradation of mechanical properties in polymer nano-composites exposed to liquid media – a review. *RSC Advances*. 2016, **6**(2), 1076-1089. DOI: 10.1039/C5RA22620A. ISSN 2046-2069.
- [2] TENG, Choon Peng, Khine Yi MYA, Khin Yin WIN, Chee Chuan YEO, Michelle LOW, Chaobin HE a Ming-Yong HAN. Star-shaped polyhedral oligomeric silsesquioxane-polycaprolactone-polyurethane as biomaterials for tissue engineering application. *NPG Asia Materials*. 2014, **6**(11), e142-e142. DOI: 10.1038/am.2014.102. ISSN 1884-4049.
- [3] PANDEY, Jitendra K., K. Raghunathe, A. Pratheep KUMAR and R.P. SINGH. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2005, Vol. 88, No. 2, p. 234250. ISSN 01413910. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.09.013
- [4] OLLIVER, Romina, Exequiel RODRIGUEZ a Vera ALVAREZ. Unsaturated polyester/bentonite nanocomposites: Influence of clay modification on final performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2013, 137-143.
- [5] JI-HUA, Zhang a Zhan MAO-SHENG. Visual Experiments for Water Absorbing Process of Fiber-Reinforced Composites. *Journal of Composite Materials*. 2016, **38**(9), 779-790. DOI: 10.1177/0021998304042482. ISSN 0021-9983.
- [6] RULL, N, RP OLLIER, G FRANCUCCI, ES RODRIGUEZ a VA ALVAREZ. Effect of the addition of nanoclays on the water absorption and mechanical properties of glass fiber/up resin composites. *Journal of Composite Materials*. 2014, **49**(13), 1629-1637. DOI: 10.1177/0021998314538869. ISSN 0021-9983.
- [7] HUANG, Gu, Hongxia SUN, G FRANCUCCI, ES RODRIGUEZ a VA ALVAREZ. Effect of water absorption on the mechanical properties of glass/polyester composites. *Journal of Composite Materials*. 2007, **28**(5), 1647-1650. DOI: 10.1016/j.matdes.2006.03.014. ISSN 02613069.
- [8] ZAINUDDIN, S., M.V. HOSUR, S. JEELANI, A. KUMAR a J. TROVILLION. *Advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composites for structural applications*. Oxford: Woodhead Publishing, 2013. ISBN 978-085-7094-186.
- [9] LIU, Weiping, Suong V. HOA a Martin PUGH. Fracture toughness and water uptake of high-performance epoxy/nanoclay nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2005, 2364-2373.
- [11] KARMAKER, A. C., A. HOFFMANN a G. HINRICHSEN. Influence of water uptake on the mechanical properties of jute fiber-reinforced polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 1994, 1803-1807.

- [12] LI, Xiangyang, Z ZHANG a M RICHARDSON. Environmental stress cracking resistance of a new copolymer of bisphenol-A. *Polymer Degradation and Stability*. 2005, **90**(1), 44-52. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.039. ISSN 01413910.
- [13] BROWN, N, Z ZHANG a M RICHARDSON. A fundamental theory for slow crack growth in polyethylene. *Polymer*. 1995, **36**(3), 543-548. DOI: 10.1016/0032-3861(95)91563-M. ISSN 00323861.
- [14] WRIGHT, D. C. *Environmental Stress Cracking of Plastics*. 1. UK: iSmithers Rapra Publishing, 1996. ISBN 9781859570647.
- [15] A. C. Knight, J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap., 1965, 3, 1845– 1857.
- [16] KJELLANDER, Carina K., Tenna B. NIELSEN, Afshin GHANBARI-SIAHKALI, Peter KINGSHOTT, Charles M. HANSEN a Kristoffer ALMDAL. ESC resistance of commercial grade polycarbonates during exposure to butter and related chemicals. *Polymer Degradation and Stability*. 2008, **93**(8), 1486-1495. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.011. ISSN 01413910.
- [17] LEE, L. James, Tenna B. NIELSEN, Afshin GHANBARI-SIAHKALI, Peter KINGSHOTT, Charles M. HANSEN a Kristoffer ALMDAL. Polymer Nanoengineering for Biomedical Applications. *Annals of Biomedical Engineering*. 2006, **34**(1), 75-88. DOI: 10.1007/s10439-005-9011-6. ISSN 0090-6964.
- [18] IBEH, Christopher C. *Thermoplastic Materials: Properties, Manufacturing Methods, and Applications*. 1. USA: CRC Press, 2011. ISBN 9781420093834.
- [19] ALIMI, L., K. CHAOUI, W. GHABECHE, W. CHAOUI, Charles M. HANSEN a Kristoffer ALMDAL. Short-term HDPE pipe degradation upon exposure to aggressive environments. *Annals of Biomedical Engineering*. 2013, **101**(7), 75-88. DOI: 10.1051/mattech/2013083. ISSN 0032-6895.
- [20] CHEN, Yang. Investigations of environmental stress cracking resistance of HDPE/EVA and LDPE/EVA blends. *Journal of Applied Polymer Science*. ASM International, 2014, **131**(), DOI: 10.1002/app.39880. ISSN 00218995.
- [21] QIAN, R., X. LU a N. BROWN. The effect of concentration of an environmental stress cracking agent on slow crack growth in polyethylenes. *POLYMER*. Butterworth Heinemann, 1993, **34**(22), 2172-2178. ISSN 0032-3861/93/224727-05.
- [22] JANSEN, Jeffrey A. Environmental Stress Cracking — The Plastic Killer. *Advanced Materials & Processes*. ASM International, 2015, **18**(2), 258-266. DOI: 10.1590/1516-1439.286114. ISSN 1516-1439.
- [23] FARIAS, Rômulo Freitas, Eduardo Luís CANEDO, Renate Maria Ramos WELLEN a Marcelo Silveira RABELLO. Environmental Stress Cracking of Poly(3-hydroxybutyrate) Under Contact with Sodium Hydroxide. *Materials Research*. ASM International, 2015, 258-266.
- [24] TEÓFILO, E. T., S. M. L. SILVA, M. S. RABELLO a Marcelo Silveira RABELLO. Stress cracking and chemical degradation of poly(ethylene terephthalate) in NaOH aqueous

- solutions. *Journal of Applied Polymer Science*. ASM International, 2010, **118**(5), 3089-3101. DOI: 10.1002/app.32748. ISSN 00218995.
- [25] EBNEAJJAD, Sina, S. M. L. SILVA, M. S. RABELLO a Marcelo Silveira RABELLO. Introduction to Fluoropolymers. *Journal of Applied Polymer Science*. ASM International, 2010, 2013, **118**(5), 3089-3101. DOI: 10.1016/C2012-0-06184-4. ISSN 00218995.
- [26] CARDOSO, Vanessa, Daniela CORREIA, Clarisse RIBEIRO, Margarida FERNANDES a Senentxu LANCEROS-MÉNDEZ. Fluorinated Polymers as Smart Materials for Advanced Biomedical Applications. *Polymers*. ASM International, 2018, 2013, **10**(2), 3089-3101. DOI: 10.3390/polym10020161. ISSN 2073-4360.
- [27] MANSOURI, Soheil, Tahereh Fanaei SHEIKHOLESAMI and Amin BEHZADMEHR. Investigation on the electrospun PVDF/NP-ZnO nanofibers for application in environmental energy harvesting. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019, Vol. 8, No. 2, p. 1608-1615. ISSN 22387854. DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.07.024.
- [28] SUVRAJYOTI, Mishra, Lakshmi UNNIKRISHNAN a Sanjay Kumar NAYAK. Structural configuration of three major phases of PVDF. In: *Wiley Online Library*. Bengaluru: wiley, 2018.
- [29] MIRFAKHRAI, Tissaphern, John D.W. MADDEN, Ray H. BAUGHMAN, Margarida FERNANDES a Senentxu LANCEROS-MÉNDEZ. Polymer artificial muscles. *Materials Today*. ASM International, 2007, 2013, **10**(4), 30-38. DOI: 10.1016/S1369-7021(07)70048-2. ISSN 13697021.
- [30] HARRIS, G.R., R.C. PRESTON, A.S. DEREGGI, Margarida FERNANDES a Senentxu LANCEROS-MÉNDEZ. The impact of piezoelectric PVDF on medical ultrasound exposure measurements, standards, and regulations. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*. ASM International, 2000, 2013, **47**(6), 1321-1335. DOI: 10.1109/58.883521. ISSN 0885-3010.
- [31] QIU, Xunlin, R.C. PRESTON, A.S. DEREGGI, Margarida FERNANDES a Senentxu LANCEROS-MÉNDEZ. Patterned piezo-, pyro-, and ferroelectricity of poled polymer electrets. *Journal of Applied Physics*. ASM International, 2010, 2013, **108**(1), 1321-1335. DOI: 10.1063/1.3457141. ISSN 0021-8979.
- [32] SUASTE-GÓMEZ, Ernesto, Grissel RODRÍGUEZ-ROLDÁN, Héctor REYES-CRUZ, Omar TERÁN-JIMÉNEZ a Senentxu LANCEROS-MÉNDEZ. Developing an Ear Prosthesis Fabricated in Polyvinylidene Fluoride by a 3D Printer with Sensory Intrinsic Properties of Pressure and Temperature. *Sensors*. ASM International, 2016, 2013, **16**(3), 1321-1335. DOI: 10.3390/s16030332. ISSN 1424-8220.
- [33] ZHOU, Yuman, Jianxin HE, Hongbo WANG, et al. Highly sensitive, self-powered and wearable electronic skin based on pressure-sensitive nanofiber woven fabric sensor. *Scientific Reports*. ASM International, 2017, 2013, **7**(1), 1321-1335. DOI: 10.1038/s41598-017-13281-8. ISSN 2045-2322.

- [34] LOCKWOOD, G.R., L.K. RYAN, J.W. HUNT, et al. Measurement of the ultrasonic properties of vascular tissues and blood from 35–65 MHz. *Scientific Reports*. ASM International, 1991, 2013, **17**(7), 653-666. DOI: 10.1016/0301-5629(91)90096-F. ISSN 03015629.
- [35] JUNG, M., M. G. KIM a J. LEE. Micromachined ultrasonic transducer using piezoelectric PVDF film to measure the mechanical properties of bio cells. *SENSORS*. IEEE, 2009, 1225-1228.
- [36] RIBEIRO, Clarisse, Vítor SENCADAS, Daniela M. CORREIA a Senentxu LANCEROS-MÉNDEZ. Piezoelectric polymers as biomaterials for tissue engineering applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. IEEE, 2015, 46-55.
- [37] RIBEIRO, C., D.M. CORREIA, I. RODRIGUES, L. GUARDÃO, S. GUIMARÃES, R. SOARES a S. LANCEROS-MÉNDEZ. In vivo demonstration of the suitability of piezoelectric stimuli for bone reparation. *Materials Letters*. 2015, **136**(1), 46-55. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2015.08.043. ISSN 09277765.
- [38] TOFAIL, Syed A. M., Joanna BAUER a N. BROWN. *Electrically active materials for medical devices*. 1. New Jersey: Imperial College Press, [2016]. ISBN 978-178-3269-860.
- [39] VALENTINI, R, T VARGO, J GARDELLAJR, P AEBISCHER, S. GUIMARÃES, R. SOARES a S. LANCEROS-MÉNDEZ. Electrically charged polymeric substrates enhance nerve fibre outgrowth In vitro. *Biomaterials*. IEEE, 1992, 183-190.
- [40] WEBBER, Matthew J. a Robert LANGER. Drug delivery by supramolecular design. *Chemical Society Reviews*. 2017, **46**(21), 6600-6620. DOI: 10.1039/C7CS00391A. ISSN 0306-0012.
- [41] BARBOSA, João, Daniela Maria CORREIA, Renato GONÇALVES, Clarisse RIBEIRO, Gabriela BOTELHO, Pedro MARTINS a Senentxu LANCEROS-MENDEZ. Magnetically Controlled Drug Release System through Magnetomechanical Actuation. *Advanced Healthcare Materials*. 2016, **5**(23), 3027-3034. DOI: 10.1002/adhm.201600591. ISSN 21922640.
- [42] COCHRAN, S. Piezoelectricity and basic configurations for piezoelectric ultrasonic transducers. *Ultrasonic Transducers*. Elsevier, 2012, 3-35. DOI: 10.1533/9780857096302.1.3. ISBN 9781845699895.
- [43] VALÁŠKOVÁ, Marta. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-811-3.
- [44] WEISS, Zdeněk a Miloš KUŽVART. *Jílové minerály: Jejich nanostruktura a využití*. 1. Praha: Karolinum, 2012. ISBN 80-246-0868-5.
- [45] FAQ. *Vermiculite.org* [online]. Harrisburg, Pennsylvania: AMC Institute accredited association management company, 2020
- [46] KOTAL, Moumita a Anil K. BHOWMICK. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*. 2015, **51**, 127-187. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2015.10.001. ISSN 00796700.
- [47] VOHLÍDAL, Jiří, Jiří HLÁSNÝ a Karel PROCHÁZKA. *Chemické tabulky pro střední průmyslové školy chemické a s chemickým zaměřením*. 2., opravené vyd. Praha: SNTL, 1985.

- [48] TAYLOR, G.J.S., G.C. BANNISTER a J.P. LEEMING. Wound disinfection with ultraviolet radiation. *Journal of Hospital Infection*. 1995, **30**(2), 85-93. DOI: 10.1016/0195-6701(95)90148-5. ISSN 01956701.
- [49] MILOŠEV, Ingrid a Barbara KAPUN. The corrosion resistance of Nitinol alloy in simulated physiological solutions. *Materials Science and Engineering: C*. 2012, **32**(5), 1087-1096. DOI: 10.1016/j.msec.2011.11.007. ISSN 09284931.
- [50] Ultrasonic Ballast Water Disinfection Read more: <https://www.hielscher.com/ultrasonic-ballast-water-disinfection.htm>. *Hielscher – Ultrasound Technology* [online]. Teltow: Hielscher Ultrasonics GmbH, 1999.
- [51] ČECH BARABASZOVÁ, Karla. *Vybrané instrumentální metody analýzy materiálů a nanomateriálů*. 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-810-6.
- [52] CAI, Xiaomei, Tingping LEI, Daoheng SUN a Liwei LIN. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR. *RSC Advances* [online]. 2017, 15382-15389
- [53] ZERNEROVÁ, Alena. *DSC analýza léčiv*. Hradec Králové, 2006. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze.
- [54] NEIDHÖFER, M, F BEAUME, L IBOS, A BERNÈS a C LACABANNE. Structural evolution of PVDF during storage or annealing. *Polymer*. 2004, 1679-1688.
- [55] KLOUŽKOVÁ, A., P. ZEMENOVÁ, J. KLOUŽEK a W. PABST. Zřízení laboratoře pro praktickou výuku termické analýzy se zaměřením na anorganické nekovové materiály. *Tresen.vscht*. Praha: vscht, 2012.
- [56] LI, Huaying and Hern KIM. Thermal degradation and kinetic analysis of PVDF/modified MMT nanocomposite membranes. *Desalination*. 2008, Vol. 234, No. 1-3, p. 9-15. ISSN 00119164. DOI: 10.1016 /j.desal.2007.09.064.