

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ

DIZERTAČNÍ PRÁCE

Ing. Bc. Jarmila Studničková

Anorganická nanovláknna na bázi oxidu křemičitého

Název dizertační práce:	Anorganická nanovlákna na bázi oxidu křemičitého
Autor:	Ing. Bc. Jarmila Studničková
Obor doktorského studia	Textilní technika
Forma studia:	kombinovaná
Školící pracoviště:	KTC TU v Liberci
Školitel:	Doc. Ing. Jaroslav Odvárka, DrSc.
Školitel specialista:	Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.
Rozsah práce:	
Počet stránek textu:	126
Počet obrázků:	110
Počet tabulek:	21
Počet grafů:	7
Počet příloh:	10 (v elektronické podobě na přiloženém CD)

Prohlášení:

Prohlašuji, že předkládanou dizertační práci jsem vypracovala samostatně pod vedením školitele Doc. Ing. Jaroslava Odvárky, DrSc. a školitele specialisty Doc. Ing. Petra Exnara, CSc. a s použitím uvedené literatury.

.....

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala Doc. Ing. Jaroslavu Odvárkovi, DrSc., Doc. Ing. Petru Exnarovi, CSc., Prof. Ing. Oldřichu Jirsákovi, CSc., poloprovozu katedry netkaných textilií, Mgr. Ireně Horské, PhD., Ing. Janě Müllerové, PhD., Prof. Ing. Jiřímu Militkému, CSc., Ing. Janě Grabmüllerové, Prof. Ing. Aleši Helebrantovi, CSc., Ing. Lukáši Brázdovi, RNDr Zdeňku Bastlovi, CSc., Ing. Arnoštu Zukalovi, CSc., a všem ostatním za podporu, pomoc, cenné rady a konzultace.

Abstrakt

Byly připraveny dva typy anorganických nanovlákných vrstev na bázi oxidu křemičitého elektrostatickým zvlákňováním solu připraveného pomocí metody sol-gel:

- Anorganická nanovlákná vrstva na bázi čistého oxidu křemičitého.
- Anorganická nanovlákná vrstva na bázi oxidu křemičitého s přidavkem stříbra.

Ze statistického zpracování průměrů nanovláken získaných vyhodnocením snímků z rastrovacího elektronového mikroskopu pomocí obrazové analýzy vyplynulo, že rozložení průměrů nanovláken čistého oxidu křemičitého odpovídá logaritmicke-normálnímu rozdělení.

Byly testovány tepelné vlastnosti nanovlákné vrstvy (termická analýza) a porozita vrstvy. Anorganická nanovlákná mohou být potenciálně zdravotně nebezpečná při jejich vdechování, proto byly provedeny testy rychlosti jejich rozpouštění v simulované plicní tekutině. Při dynamickém a statickém testu se rychlost rozpouštění nanovláken svými hodnotami blíží materiálu HT Stonewool, který je považován za bezpečný.

Nanovlákná na bázi oxidu křemičitého s přidavkem stříbra vykazují výraznou antibakteriální účinnost. Lze uvažovat o jeho možném budoucím využití ve zdravotnictví.

Abstract

Two types of inorganic nanofiber webs made up of Silicon Oxide were prepared by the electrospinning of sol prepared by the sol-gel method. These included:

- An inorganic nanofiber web consisting of pure Silicon Oxide.
- An inorganic nanofiber web consisting of Silicon Oxide with the addition of Silver.

Statistical analysis of nanofiber diameters obtained by SEM image analysis showed that the diameter distribution of pure Silicon Oxide nanofibers corresponds to that of lognormal distribution. The thermal properties (thermal analysis) and porosity of the nanofiber web were also tested. Inorganic nanofibers can be a potential health risk when inhaled, therefore tests of their speed of dissolution in simulated pulmonary fluid were further conducted. The speed of this dissolution during static and dynamic tests was similar to that of HT Stonewool material, which is considered safe.

Silicon Oxide nanofibers with the addition of Silver have shown significant, highly effective antibacterial properties. Their future application in the area of healthcare can be considered.

Riassunto

Due tipi di strati di nanofibre inorganiche di ossido di silicio sono stati preparati tramite electrospinning di una soluzione preparata con il metodo sol-gel:

- Uno strato di nanofibre inorganiche consistenti di ossido di silicio puro
- Uno strato di nanofibre inorganiche consistenti di ossido di silicio con aggiunta di argento.

L'analisi statistica del diametro delle nanofibre, ottenuta col metodo dell'analisi di immagine SEM, ha mostrato che la distribuzione del diametro delle nanofibre di ossido di silicio puro corrisponde a una distribuzione log-normale. Anche le proprietà termiche (analisi termica) e la porosità dello strato di nanofibre sono state analizzate. Le nanofibre inorganiche sono un possibile rischio per la salute se inalate, e quindi sono state condotti degli ulteriori test sulla velocità di soluzione in un fluido polmonare fittizio. La velocità di dissoluzione durante test statici e dinamici è risultata simile a quella dei materiali HT Stonewool, che sono considerati sicuri.

Le nanofibre di ossido di silicio con aggiunta di argento hanno mostrato delle proprietà antibatteriche significative e altamente efficaci. La loro applicazione futura nell'area della sanità sarà considerata.

OBSAH

Seznam použitých zkratk a symbolů	9
Seznam příloh:.....	11
1 ÚVOD	12
2 TEORETICKÁ ČÁST	14
2.1 Souhrn poznatků z literárního průzkumu.....	14
2.2 Metoda sol-gel	15
2.2.1 Obecný popis metody sol-gel.....	16
2.2.2 Princip metody sol-gel	17
2.2.3 Ovlivňování procesů při metodě sol-gel	19
2.2.4 Vnitřní struktura materiálů z aloxidů	23
2.2.5 Přeměna solu v gel a jeho následné zpracování	24
2.3 Elektrostatické zvlákňování.....	27
2.3.1 Historie.....	27
2.3.2 Obecná konfigurace zvlákňovacího zařízení.....	28
2.3.3 Obecný princip procesu elektrostatického zvlákňování	29
2.3.4 Varianty konfigurace zvlákňovacího zařízení	31
2.3.5 Typy kolektorů zvlákňovacího zařízení	33
2.3.6 Parametry zvlákňovacího procesu.....	34
2.4 Anorganická nanovlákná	39
2.4.1 Obecný postup přípravy anorganických nanovláken elektrostatickým zvlákňováním.....	39
2.4.2 Výchozí roztoky pro elektrostatické zvlákňování	41
2.4.3 Porozita anorganických nanovláken.....	42
2.4.4 Nanovlákná oxidu křemičitého	44
2.4.5 Nanovlákná oxidu titaničitého	46
2.4.6 Nanovlákná z binárních materiálů oxidu křemičitého a oxidu titaničitého	49
2.4.7 Ostatní typy anorganických nanovláken	51
2.5 Charakter povrchu oxidu křemičitého.....	53
2.5.1 Terminální skupiny na povrchu oxidu křemičitého.....	53
2.5.2 Hydratace a dehydratace povrchu	54
2.6 Zdravotní rizika při použití anorganických vláknitých materiálů	56
2.6.1 Způsoby testování	57
2.7 Nanovlákná s antibakteriálním účinkem	58
2.7.1 Účinek stříbra na bakteriální buňky	58
2.7.2 Nanovlákná s obsahem stříbra.....	60
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	63
3.1 Schéma experimentálních prací.....	63
3.2 Příprava solů metodou sol-gel.....	66
3.2.1 Volba složení výchozích roztoků	66
3.2.2 Použité chemikálie a základní postup přípravy	67
3.2.3 Soly pro přípravu nanovláken na bázi oxidu křemičitého	69

3.3	Příprava nanovlákněné vrstvy elektrostatickým zvlákňováním.....	73
3.3.1	Zvlákňování „z kapky“	74
3.3.2	Zvlákňování na poloprovozním zařízení	75
3.4	Dodatečné úpravy nanovláken.....	76
3.4.1	Dočištění povrchu nanovlákněné vrstvy extrakcí.....	76
3.4.2	Tepelná stabilizace vyrobené nanovlákněné vrstvy	77
3.4.3	Dodatečná aplikace vrstev s obsahem stříbra na nanovlákněnou vrstvu	77
3.5	Vlastnosti připravené nanovlákněné vrstvy	78
3.5.1	Elektronová mikroskopie a obrazová analýza	78
3.5.2	Termická analýza	79
3.5.3	IR spektrofotometrie	79
3.5.4	Stanovení měrného povrchu.....	79
3.5.5	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	79
3.5.6	Testy zdravotní nezávadnosti	80
3.5.7	Antibakteriální testy	82
4	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	85
4.1	Příprava solů metodou sol-gel.....	85
4.1.1	Volba složení výchozích roztoků	85
4.1.2	Roztoky pro přípravu nanovláken na bázi oxidu křemičitého	86
4.2	Příprava nanovláken pomocí elektrostatického zvlákňování	88
4.2.1	Zvlákňování „z kapky“	88
4.2.2	Zvlákňování na poloprovozním zařízení	89
4.3	Dodatečné úpravy nanovláken.....	93
4.3.1	Dočištění povrchu nanovlákněné vrstvy extrakcí.....	93
4.3.2	Tepelná stabilizace vyrobené nanovlákněné vrstvy	95
4.3.3	Dodatečná aplikace vrstev s obsahem stříbra na nanovlákněnou vrstvu	97
4.4	Vlastnosti připravené nanovlákněné vrstvy	99
4.4.1	Analýza průměrů nanovláken.....	99
4.4.2	Tepelné vlastnosti nanovlákněné vrstvy.....	104
4.4.3	Vlastnosti povrchu nanovláken	107
4.4.4	Testy zdravotní nezávadnosti	111
4.4.5	Antibakteriální testy	112
5	ZÁVĚR	117
6	DOPORUČENÍ PRO APLIKACI VE ZDRAVOTNICTVÍ.....	120
7	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	121

Seznam použitých zkratk a symbolů

TMOS	tetramethoxysilan	
TEOS	tetraethoxysilan	
IPA	izopropylalkohol	
²⁹Si NMR	²⁹ Si Nuclear Magnetic Resonance – nukleární magnetická rezonance	
Q₀(x,y)	(x=0,1,2,3,4, y=4-x) silanolové skupiny v různém stupni jejich hydrolyzy tetraethoxysilanu (Si(OH) _x (OEt) _y)	
PEO	polyethylenoxid	
DMAc	N-dimethyl acetamid	
PVP	polyvinylpyrrolidon	
PVA	polyvinylalkohol	
PVAc	polyvinylacetát	
TIPTi	isopropoxid titanu	
PS	polystyren	
CVD	Chemical Vapor Deposition, chemické napařování	
SEM	Scanning Electron Microscopy, rastrovací elektronová mikroskopie	
XRD	X-Ray Diffraction, rentgenová difrakce	
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, infračervená spektroskopie	
XPS	X-Ray Photoemission Spectroscopy, rentgenová fotoemisní spektroskopie	
WHO	World Health Organization, Světová zdravotnická organizace	
LSF	Lung Simulated Fluid – simulovaná plicní tekutina	
TEM	Transmission Electron Microscopy – transmisní elektronová mikroskopie	
PAN	polyakrylonitril	
CA	acetát celulózy	
DMF	dimethylformamid	
PP	polypropylen	
KTM	Katedra textilních materiálů	
KCH	Katedra chemie	
KTC	Katedra textilní chemie	
FT	Fakulta textilní	
FP	Fakulta pedagogická	
TUL	Technická univerzita v Liberci	
ÚMCH AV ČR a UPa	Ústav makromolekulární chemie Akademie věd ČR a Univerzity Pardubice	
ÚFCH AV ČR Praha	Ústav fyzikální chemie Akademie věd ČR Praha	
T_g	teplota zesklňování	[°C]
[η]	vnitřní viskozita	rozměr reciproké koncentrace
M_n	relativní molekulová hmotnost	[g.mol ⁻¹]
α	parametr dle struktury polymeru v rovnici (4)	[1]
K	konstanta závislá na druhu polymeru, rozpouštědla a teplotě v rovnici (4)	
k	molární poměr H ₂ O/SiO ₂	[1]

k	rychlostní konstanta	[1]
V_c	kritické napětí	[kV]
γ	povrchové napětí	[N.m ⁻¹]
η	viskozita	[Pa.s]
w	hmotnostní zlomek	[1]
R	rychlost rozpouštění nanovláken	[ng.cm ⁻² .h ⁻¹]
t	čas (do okamžiku gelace)	[den]
p/p₀	relativní tlak adsorbátu	[1]
p₀	tlak nasycených par adsorbátu při teplotě měření	[Pa]
V	specifický objem pórů	[cm ³ .g ⁻¹]
E_B	vazebná energie	[eV]
AP	Augerovy parametry	[eV]
c	koncentrace přítomných prvků	[% atomární]
m₀	počáteční hmotnost	[mg]
m_{48h}	hmotnost měřená po 48 hod.	[mg]
m_{7d}	hmotnost měřená po 7 dnech	[mg]
Δm	úbytek hmotnosti	[mg]
Δm	úbytek hmotnosti	[%]
c Si	koncentrace Si v korozním roztoku	[mg.l ⁻¹]
R_m	rychlost rozpouštění nanovláken (gravimetrická metoda)	[ng.cm ⁻² .h ⁻¹]
R_c	rychlost rozpouštění nanovláken (měření koncentrace SiO ₂ v korozním roztoku)	[ng.cm ⁻² .h ⁻¹]
J9	označení výchozího roztoku pro přípravu nanovláken viz. tab. 6.	
J9/II	označení výchozího roztoku pro přípravu nanovláken viz. tab. 6.	
J10	označení výchozího roztoku pro přípravu nanovláken viz. tab. 6.	
J11	označení výchozího roztoku pro přípravu nanovláken viz. tab. 6.	
J11/II	označení výchozího roztoku pro přípravu nanovláken viz. tab. 6.	
J18	označení výchozího roztoku pro přípravu nanovláken viz. tab. 6.	
J12	označení výchozího roztoku s obsahem stříbra pro přípravu nanovláken (10 % hmotn. Ag : 90 % hmotn. SiO ₂), (obr. 64, tab. 7)	
J15	označení výchozího roztoku s obsahem stříbra pro přípravu nanovláken (5 % hmotn. Ag : 95 % hmotn. SiO ₂), (obr. 64, tab. 7)	
J19	označení výchozího roztoku s obsahem stříbra pro přípravu nanovláken (1 % hmotn. Ag : 99 % hmotn. SiO ₂), (obr. 64, tab. 7)	
SiAg7	označení výchozího roztoku s obsahem stříbra pro tvorbu vrstev (15 % hmotn. Ag : 85 % hmotn. SiO ₂), (obr. 64, tab. 7)	
J18 nest.	označení nanovl. vrstvy ze solu J18 bez tepelné stabilizace	
J18 180 °C	označení nanovl. vrstvy ze solu J18 po tepelné stabilizaci (180 °C, 2 hod)	

Seznam příloh:

Tyto přílohy jsou pouze v elektronické podobě na přiloženém CD

- Příloha č. 1: Přepočty složení výchozích roztoků
- Příloha č. 2: Předběžné pokusy
- Příloha č. 3: Stabilita solů v závislosti na stupni zahuštění a použitém rozpouštědle
Závislost zvláknitelnosti solů na stupni zahuštění solů
- Příloha č. 4: Tabulky průběhů postupného zahušťování solů
- Příloha č. 5: Naměřená data průměrů nanovláken
- Příloha č. 6: Analýza průměrů nanovláken, porozita – statistické charakteristiky
- Příloha č. 7: Naměřená data pro stanovení porozity
- Příloha č. 8: Antibakteriální testy – nanovláknenná vrstva ze solů J19
- Příloha č. 9: Antibakteriální testy – dodatečná aplikace stříbra na nanovláknennou vrstvu
- Příloha č. 10: Obrazová dokumentace – SEM snímky

1 Úvod

Rychlý rozvoj nových vědeckých poznatků, nových objevů a technologií je provázen stále užší spoluprací často i velice odlišných vědních disciplín. Provázáním poznatků z chemie, textilních technologií, materiálového inženýrství a bakteriologie řeší tato dizertační práce problematiku přípravy a vlastností anorganických nanovláken, vytvořených elektrostatickým zvlákňováním polymerních solů připravených metodou sol-gel.

Počátky syntézy anorganických materiálů pomocí metody sol-gel sahají až do 18. století. Tehdy však metody přípravy tohoto typu materiálů, například silikagelu, neměly souhrnný název. Od roku 1970 byla při výzkumu metody sol-gel v oblasti skel věnována značná pozornost výrobě vláken, pevných těles a povlaků. Využití této metody bylo rozšířeno v průmyslové praxi, vedle sklářského a keramického průmyslu se začaly materiály připravené metodou sol-gel ve formě vrstev, vláken, monolitických materiálů a prášků využívat i v dalších oblastech průmyslu jako např. v optice a mikroelektronice.

„Znovuobjevení“ přípravy ultrajemných vláken pomocí elektrostatického zvlákňování můžeme celosvětově datovat přibližně do 90. let 20. století. Roku 2004 byla technologie modifikovaného způsobu elektrostatického zvlákňování patentována na Technické univerzitě v Liberci. [1]

Elektrostatické zvlákňování může být využito pro zpracování polymerů běžně využívaných průmyslovými technologiemi zvlákňování, jako jsou polyolefiny, polyamidy, polyester, aramidy, akryly, ale také i biopolymery nebo elektricky vodivé polymery. Je možné vytvořit také vlákna kompozitní. Doposud bylo metodou elektrostatického zvlákňování úspěšně zpracováno více než 50 druhů polymerů ve formě polymerních roztoků.

V této dizertační práci bylo nově využito metody sol-gel i pro přípravu polymerních roztoků, které stály na počátku přípravy anorganických nanovláken. První anorganická nanovláknina na bázi oxidu křemičitého se na Technické univerzitě v Liberci podařilo laboratorně připravit v polovině roku 2005.

Význam metody sol-gel se neustále zvyšuje, protože umožňuje relativně jednoduchým postupem připravit širokou škálu materiálů velmi rozdílného chemického složení. Tato metoda také dovoluje připravit řadu materiálů, které prakticky nelze jinými způsoby vytvořit (anorganicko-organické materiály, nanokompozity). Dizertační práce svými výsledky rozšiřuje možnosti využití této technologie i na přípravu anorganického nanovláknenného materiálu, který se po nadějných předběžných testech zdravotní nezávadnosti s velikou

pravděpodobností bude moci díky svým unikátním vlastnostem v budoucnosti řadit mezi vysoce žádané nové anorganické materiály.

Cíle dizertační práce

- Ověřit možnost přípravy anorganických nanovláken čistého oxidu křemičitého elektrostatickým zvlákňováním polymerních roztoků připravených metodou sol-gel
- navrhnout a optimalizovat složení výchozího polymerního roztoku s ohledem na schopnost zvlákňovat
- zjistit základní vlastnosti optimálně připraveného nanovláknenného materiálu
- zjistit vlastnosti tohoto materiálu s ohledem na jejich potenciální zdravotní nebezpečnost
- ověřit možnost přípravy anorganických nanovláken oxidu křemičitého s obsahem stříbra elektrostatickým zvlákňováním polymerních roztoků připravených metodou sol-gel
- ověřit antibakteriální účinnost připraveného nanovláknenného materiálu s obsahem stříbra

2 Teoretická část

2.1 Souhrn poznatků z literárního průzkumu

Ke tradičnímu procesu zvlákňování při výrobě anorganických vláken (zvlákňování skloviny za velmi vysokých teplot) přibývá elektrostatické zvlákňování, které umožňuje navíc získání ultrajemných vláken, které nebylo možno tradičními způsoby vyrobit.

Výroba anorganických nanovláken při využití metody sol-gel probíhá :

- elektrostatickým zvlákňováním samotného anorganického solu,
- elektrostatickým zvlákňováním organického polymeru obsahujícího anorganické složky (převážně jejich oxidy),
- povrstvením již vyrobené nanovlákněné vrstvy z organického polymeru solem anorganického oxidu a její následné tepelné úpravy pro odstranění organických látek.

Vyrobená nanovlákněná vrstva je pro odstranění organických látek z organického polymeru vystavena zvýšené teplotě v navazujícím procesu (tzv. kalcinace). Chemikálie pro přípravu výchozích polymerních roztoků jsou tvořeny vzájemnými kombinacemi vhodných alkoxidů (tetraethoxysilan, izopropoxid titanu atd.) nebo anorganických oxidů, dále alkoholů (izopropylalkohol, ethanol), kyselin (HNO_3 , HCl , CH_3COOH) a organických polymerů (např. PVA, PVP, PEO). Všechny popisované experimentální přípravy anorganických nanovláken poukazují na problematickou mísitelnost jednotlivých komponent, byly prováděny zvlákňováním malých objemů solů a zvlákňování probíhalo z kapiláry popř. injekční stříkačky. Při elektrostatickém zvlákňování bylo používáno relativně nízké napětí (cca 10 až 22 kV). Způsoby úpravy viskozity pro úspěšné zvlákňování se různí a v řadě případů byl přidáván organický polymer.

Z již výše uvedeného důvodu (příprava velmi malých objemů, zvlákňování z kapiláry, injekční stříkačky) byla vyrobená množství nanovlákněného materiálu velmi malá a možnost jeho dalšího testování byla tímto faktem značně omezena. Nejvýrazněji se tato skutečnost projevila v oblasti testování zdravotní nezávadnosti, která je v souvislosti s těmito nanovlákněnými materiály klíčovou oblastí pro jejich budoucí možné využití a v literatuře nebyly o této problematice nalezeny žádné informace.

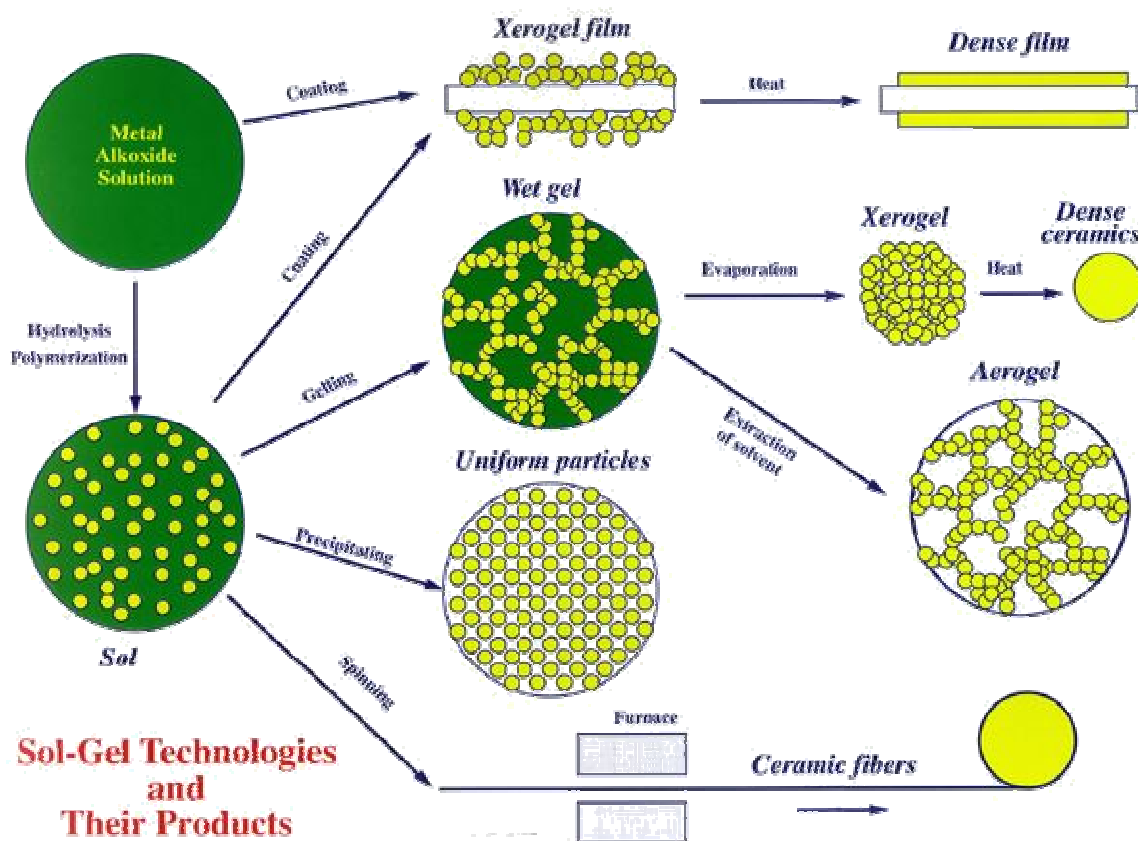
Jako nanovlákněná s antibakteriální účinností jsou v literatuře zmiňována především nanovlákněná z organických polymerů, u kterých byl do polymerního roztoku dávkován

AgNO₃. Antibakteriální účinnost těchto nanovláken je připisována přítomnosti stříbra ve formě nanočástic, které vznikají fotoredukcí UV zářením. Jiné práce však významnější efekty připisují kationtu Ag⁺.

2.2 Metoda sol-gel

Termínem metody sol-gel je označována skupina postupů přípravy skelných, skelně krystalických nebo krystalických materiálů, jejichž společným znakem je homogenizace výchozích složek ve formě roztoku, jejich převod na sol a následně na gel při zachování homogenity. [2]

Metoda sol-gel je proces, který v posledních letech získal na oblibě v oblastech výroby speciálního skla a keramiky. Tato oblast chemie se zabývá výrobou rozličných anorganických sítí z výchozích monomerů, kterými jsou typicky alkoxyd kovu. Metoda byla poprvé objevena koncem 19. století a intenzivně studována od 30-tých let 20. století. K jejímu rozvoji došlo kolem roku 1970 [3], kdy se podařilo vyrobit monolitické anorganické gely při nízkých teplotách a převést je na skla bez vysokoteplotního tavení. [4] Tímto procesem lze při relativně nízkých teplotách vyrobit homogenní materiály z anorganických oxidů se specifickými vlastnostmi jako je tvrdost, optická transparentnost, chemická stálost, požadovaná porozita a tepelná odolnost [4]. Specifické použití takto připravených sol-gel skel a keramiky se odvíjí od rozličných materiálů vytvarovaných ve fázi gelu, například monolity, vlákna, vrstvy a monodisperzní prášky (obr. 1). Mnoho specifických aplikací zahrnuje například optiku, ochranné a porézní vrstvy, optické vrstvy, okenní izolace, dielektrické a elektrické vrstvy, vysokoteplotní supravodiče, vlákna, výplně, katalyzátory a řadu dalších. [3]



Obrázek 1 – Schéma sol-gel technologie a jejích výstupů. [5]

Metal Alkoxide Solution – roztok alkoxydu kovu, Coating – povrstvování, Xerogel film – film xerogelu, Heat – zahřívání, Dense film – pevný film, Hydrolysis – hydrolyza, Polymerization – polymerizace, Gelling – gelace, Wet gel – nevysušený gel, Evaporation – odpařování, Dense ceramics – ztuhlá keramika, Extraction of solvent – odstranění rozpouštědla, Precipitating – precipitace, Uniform particles – stejnorodé částice, Spinning – zvláknování, Furnace – pec, Ceramic fibers – keramická vlákna.

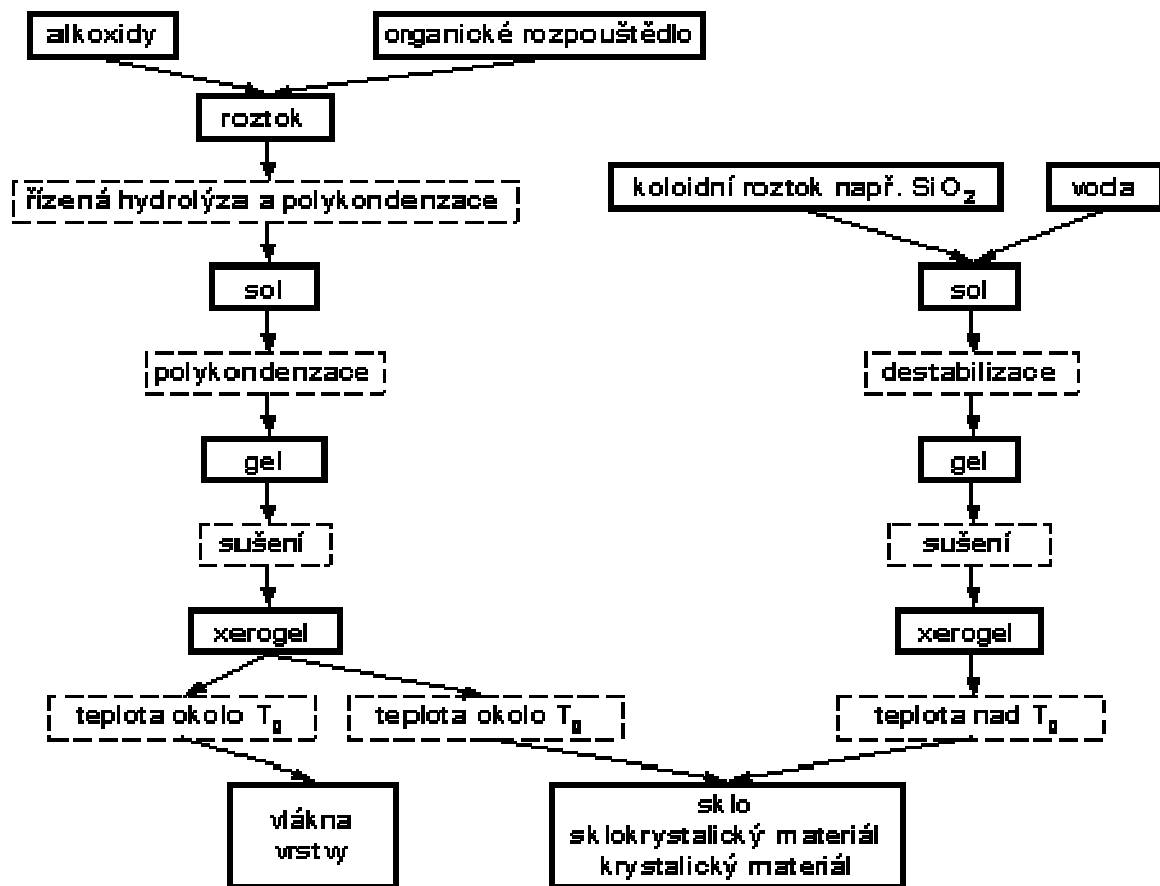
2.2.1 Obecný popis metody sol-gel

Metoda sol-gel, jak již název napovídá, zahrnuje přechod anorganických sítí polymeru fázemi formování koloidních suspenzí (sol) a gelací solu, kdy se vytváří prostorová porézní síť ve spojitě kapalně fázi (gel). [3] Výchozími surovinami pro přípravu těchto koloidních roztoků jsou nejčastěji alkoxydy kovů pro jejich snadnou reakci s vodou. Nejčastěji používanými alkoxydy kovů jsou alkoxyasilany, jako například tetramethoxysilan (TMOS) a tetraethoxysilan (TEOS), nebo alkoxytitanáty (tetra-n-butylorthotitanát). Vedle alkoxydů jsou používány i jiné anorganicko-organické sloučeniny (např. acetylacetonáty), anorganické soli (např. chloridy nebo dusičnany) nebo stabilizované vodné soly (např. Ludox, Tosil). [3, 6]

Podle výchozích surovin můžeme postupy přípravy metodou sol-gel rozdělit do dvou skupin:

1. Postupy vycházející z alkoxidů.
2. Postupy vycházející ze stabilizovaných vodných solů oxidů, například ze solů SiO_2 .

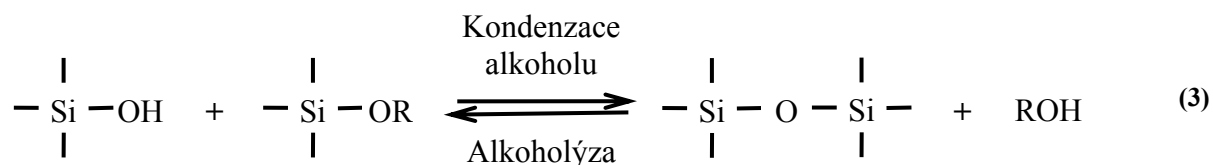
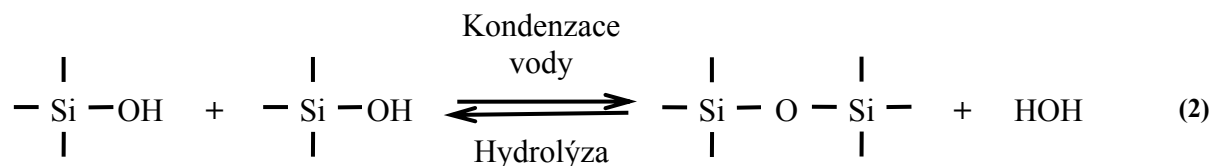
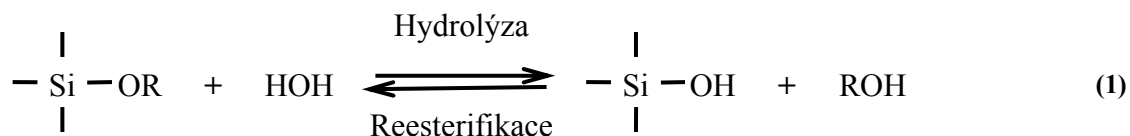
Obě skupiny se liší jak výchozími surovinami, tak i probíhajícími reakcemi (obr. 2). Tato práce se přednostně zabývá postupem vycházejícím z alkoxidů.



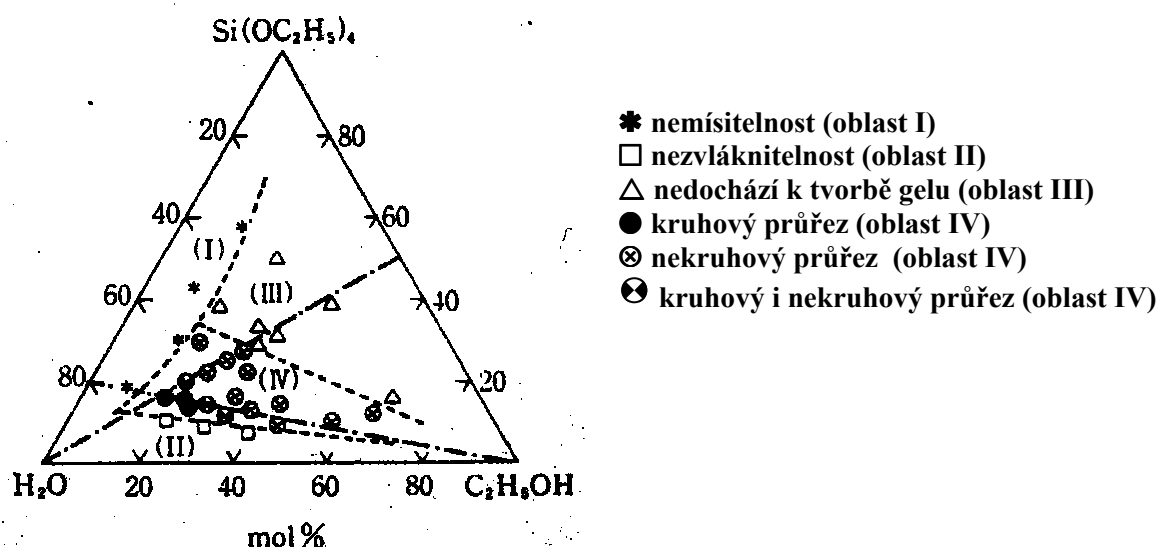
Obrázek 2 – Obecné schéma metody sol-gel. [6]

2.2.2 Princip metody sol-gel

Základní chemické procesy probíhající při přípravě materiálů metodou sol-gel jsou popsány pomocí tří reakcí: hydrolýzy, kondenzace za uvolnění alkoholu a kondenzace za uvolnění vody. Uvedené reakce jsou popsány rovnicemi (1), (2) a (3). [3]



Obecně reakce hydrolyzy (1) přidáním vody zamění alkoxidovou skupinu (OR) hydroxylovou skupinou (OH). Následné kondenzační reakce (2) a (3) meziproductů obsahujících silanolovou skupinu (Si-OH) vytvářejí siloxanové vazby (Si-O-Si) a jako vedlejší produkt vodu nebo alkohol. Většinou kondenzace začne dřív, než se dokončí hydrolyza. Podmínky, jako například pH, molární poměr $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ a katalyzátor, mohou způsobit dokončení hydrolyzy ještě před tím, než kondenzace začne. [3, 4] Protože voda a alkoxydy jsou vzájemně nemísitelné, je využíváno jejich společného rozpouštědla, například alkoholu. Přítomností tohoto homogenizačního činidla je hydrolyza usnadněna, neboť alkoxyd a vodu lze jeho pomocí homogenně smísit (obr. 3). Jak se postupně zvyšuje počet siloxanových vazeb, jsou jednotlivé molekuly spojovány a společně agregovány do částic solu. Když se tyto částice seskupí do prostorové sítě, dochází ke vzniku gelu. Při sušení se uvolňují zadržované těkavé látky (voda, alkohol, atd.) stejně jako může probíhat další kondenzace. Je nutno zmínit, že přidáním rozpouštědel a za určitých podmínek se mohou podpořit zpětné reakce esterifikace a depolymerizace podle uvedených rovnic (1), (2) a (3). [3]



Obrázek 3 – Mísitelnost a zvláknitelnost v soustavě pro molární poměr $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $[\text{HCl}]/[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] = 0,01$; hydrolyza při 80°C . [7]

2.2.3 Ovlivňování procesů při metodě sol-gel

Charakteristiky a vlastnosti partikulární anorganické sítě vznikající při metodě sol-gel jsou určeny mnoha faktory, které ovlivňují vlastní rychlost hydrolyzy a kondenzace. Jsou jimi například: pH, teplota a doba reakce, koncentrace reagentů, koncentrace a povaha katalyzátorů, molární poměr $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, teplota a doba stárnutí a vysoušení gelu. [3, 8]

Bylo zjištěno, že z uvedených faktorů proces nejvýznamněji ovlivňují pH, charakter a koncentrace katalyzátorů, molární poměr $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ a teplota. Proto řízenou změnou těchto parametrů je možné ve velkém rozsahu měnit strukturu a vlastnosti připravených anorganických sítí. [3]

Sakka a kol. [7] pozorovali, že hydrolyza tetraethoxysilanu v rozmezí hodnot molárního poměru $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ v rozsahu 1 až 2 při kyselé katalýze 0,01 M HCl vede k viskóznímu roztoku schopnému tvořit vlákna. Dále bylo zjištěno, že vztah mezi vnitřní viskozitou $[\eta]$ polymerního roztoku a hodnotou relativní molekulové hmotnosti M_n lze vyjádřit pomocí rovnice Mark – Houwink – Sakurada (4),

$$[\eta] = KM_n^\alpha \quad (4)$$

kde K je konstanta závislá na druhu polymeru, rozpouštědla a teplotě. Exponent α nabývá kladných hodnot $\alpha < 2,0$. Jeho hodnota závisí na struktuře polymeru: $\alpha \rightarrow 0$ pro pevné sférické částice, $\alpha = 0,5$ až $1,0$ pro lineární nebo lehce větvené molekuly nebo řetězce polymeru a $\alpha = 1,0$ až $2,0$ pro pevné, tyčinkovité polymery. [7]

Tabulka 1 – Závislost vlastností solů z $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ na exponentu α v rovnici (4). [7]

Roztok	H_2O (k)	α	Typ polymeru	Zvláknitelnost
1	1,0	0,75	lineární	Ano
2	2,0	0,64	lineární	Ano
3	5,0	0,5	Větvený	Ne
4	20,0	0,34	Třírozměrný, sférický	Ne

Pokud byla hodnota molárního poměru $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ větší než 2 a/nebo byla použita zásaditá katalýza, vyrobené soly ekvivalentních viskozit (jako při kyselé katalýze) nebyly zvláknitelné (tab. 1). [7, 9] Hodnoty α v rovnici (4) v rozsahu 0,1 až 0,5 indukují vznik částic kulovitého nebo diskového tvaru. Tyto výsledky jsou v souladu s výsledky, které získal Ströber při jeho postupu přípravy prášků oxidu křemičitého hydrolyzou tetraethoxysilanu v zásaditém prostředí (amoniak 1 až 7 mol.dm⁻³). Při hodnotách molárního poměru $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ v rozmezí od 20 do více než 50 byly Ströberem získány monodisperzní a sférické částice. [4,10]

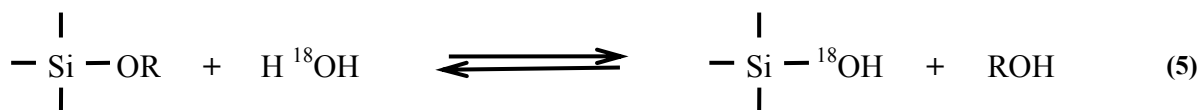
Z výše uvedených poznatků lze vyvodit, že kyselé katalyzovanou hydrolyzou s nízkým molárním poměrem $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ dochází ke vzniku slabě větvených lineárních makromolekul, kdežto zásaditě katalyzovaná hydrolyza s vysokým molárním poměrem $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ vede ke vzniku makromolekul ve formě disperzních částic. [4]

Z rovnic (2), (3) a (4) je evidentní, že struktura částic v solech se tvoří postupně jako výsledek reakcí hydrolyzy a kondenzace (a i jejich zpětných reakcí – esterifikace a alkoholické a hydrolytické depolymerizace). Varianty výsledné struktury mohou vzniknout pouze rozdílnou posloupností těchto tří základních reakcí. Klíčovou problematikou hydrolyzy a kondenzace v solech tedy je, jak chemické a fyzikální faktory ovlivní přesnou posloupnost těchto reakcí při různých podmínkách přípravy. [4]

Bylo zjištěno, že některé parametry jsou důležitější než ostatní. [9, 7, 11] V této práci se zaměříme primárně na povahu a koncentraci katalyzátoru, pH a molární poměr $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$.

Hydrolyza

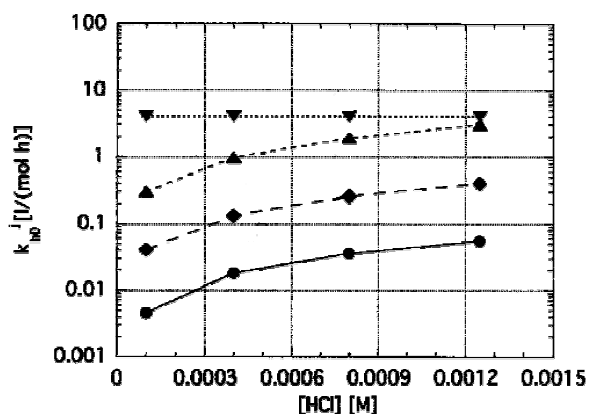
Hydrolyza probíhá nezávisle na pH nukleofilním atakem kyslíku obsaženém ve vodě na atom křemíku, jak bylo prokázáno reakcí izotopicky označené vody s tetraethoxysilanem, která produkuje pouze neoznačený alkohol při kyselé i zásadité katalýze, viz. rovnice (5). [4, 12]



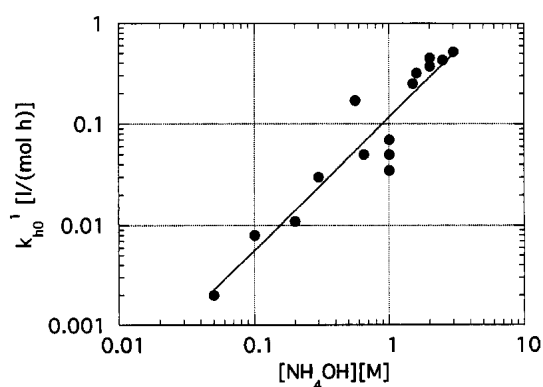
Povaha a koncentrace katalyzátoru

Hydrolýza může proběhnout i bez přidavku katalyzátoru, ale s katalyzátorem probíhá rychleji a je kompletnější. Jako katalyzátory jsou běžně používány minerální kyseliny (HCl, HNO₃) a amoniak, ale kromě nich jsou použitelné i kyselina octová, KOH, aminy, KF a HF. [4]

Hydrolýza probíhá při kyselé i zásadité katalýze (obr. 4 a obr. 5) a rychlost hydrolýzy je ovlivněna hodnotou pH.



Obrázek 4 - Rychlostní konstanta hydrolýzy monomeru tetraethoxysilanu a produktů jeho parciální hydrolýzy jako funkce koncentrace HCl. (●- 1. silanol, ◆- 2. silanol, ▲- 3. silanol, ▼- 4. silanol) dle [13]



Obrázek 5 - Rychlostní konstanta hydrolýzy monomeru tetraethoxysilanu jako funkce koncentrace NH₄OH. [13]

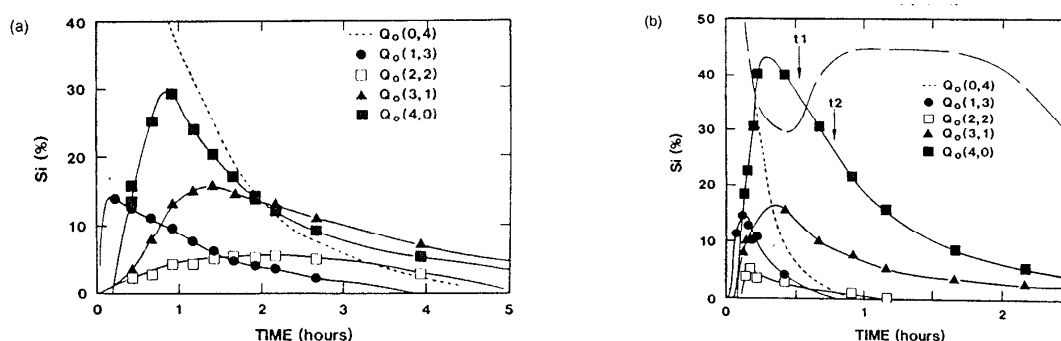
Aelion a kol. [14] zkoumali rychlost hydrolýzy tetraethoxysilanu. Bylo pozorováno, že rychlost a rozsah reakce hydrolýzy jsou nejvíce ovlivněny silou a koncentrací kyselých nebo zásaditých katalyzátorů. Vliv teploty a rozpouštědla nebyl ve srovnání s předchozími výsledky tak významný. Všechny silné kyseliny vykazovaly srovnatelné chování, kdežto slabší kyseliny potřebovaly delší doby k dosažení stejného rozsahu reakce. Autoři došli k závěru, že reakce hydrolýzy je reakcí prvního řádu s rychlostní konstantou závislou na koncentraci kyseliny. Dále bylo zjištěno, že při zásaditých podmínkách je reakce hydrolýzy reakcí prvního řádu s rychlostní konstantou závislou na koncentraci zásady. Se zvyšující se koncentrací tetraethoxysilanu se typ reakce odchyloval od základní reakce prvního řádu a její průběh byl složitější vzhledem k sekundárním reakcím. Se slabšími zásadami, jako

například hydroxidem amonným a pyridinem, byly dosaženy měřitelné rychlosti reakce pouze v případě jejich vysokých koncentrací. V porovnání s kyselými podmínkami je tedy kinetika zásadité hydrolyzy více ovlivňována povahou rozpouštědla. [4]

Molární poměr $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

Reakce hydrolyzy byla uskutečněna s hodnotami molárního poměru $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ od méně než 1 až do více než 50 v závislosti na požadovaném produktu reakce (např. vlákna, koloidní částice, ...). Podle rovnice reakce hydrolyzy (1) lze očekávat, že vyšší hodnota molárního poměru $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ bude právě reakci hydrolyzy podporovat. To je zřejmě jeho nejvýznamnější vliv v procesech při metodě sol-gel.

Pouxviel a kol. [15] studovali průběh procesu hydrolyzy pomocí ^{29}Si NMR. Jedním z jejich pozorování bylo, že při $k = 10$ již po 1 hodině nebyly přítomny žádné měřitelné nehydrolyzované částice tetraethoxysilanu ($Q_0(0,4)$) (obr. 6), kdežto při $k = 4$ byla jejich přítomnost pozorována ještě po 2 hodinách probíhajícího procesu. Z porovnání koncentrací plně hydrolyzovaných monomerů $Q_0(4,0)$ rovněž vyplývá, že vyšší hodnota k způsobila kompletnější dokončení hydrolyzy dříve, než zřetelně začal proces kondenzace. [4]



Obrázek 6 – Časový průběh koncentrace silanolových skupin v meziproduktu $\text{Si}(\text{OH})_x(\text{OEt})_y$ (forma v obrázku $Q_0(x,y)$) během kyselě katalyzované hydrolyzy pozorované ^{29}Si NMR. (a) $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3,8$, (b) $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 10$. [4]

Podle rovnic kondenzace (2) a (3) je patrné, že stupeň dokončení hydrolyzy má vliv na relativní rychlost kondenzačních reakcí. Obecně při substechiometrickém přidavku vody ($k \ll 2$) je více podporován proces kondenzace produkující alkohol, kdežto při $k > 2$ je podporována kondenzace produkující vodu. [4, 16]

Jak je vidět z ternárního diagramu alkohol-voda-tetraethoxysilan (obr. 3), vysoké hodnoty molárního poměru $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ způsobují nemísitelnost. Alkohol získaný jako produkt hydrolyzy výchozího roztoku tetraethoxysilanu však nakonec vede k homogenizaci

směsi. Navíc, jelikož voda je vedlejším produktem reakce kondenzace (2), velké hodnoty k zároveň podporují hydrolyzu siloxanových vazeb, tedy zpětnou reakci dle (2). [4]

Polykondenzace

Polykondenzace vytvářející siloxanové vazby probíhá při reakcích kondenzace produkujících alkohol dle rovnice (3) nebo vodu dle rovnice (2). Engelhardt a kol. [4, 17] zkoumali vodné roztoky křemičitanů a ukázali, že typická posloupnost produktů polykondenzace je monomer, dimer, lineární trimer, cyklický trimer, cyklický tetramer a cykly vyšších řádů. Tato posloupnost kondenzace potřebuje obojí, depolykondenzaci (rozpojení cyklu) a přítomnost monomerů, které jsou v rovnovážném stavu s oligomerními částicemi a/nebo jsou vytvářeny depolykondenzací (zpětné rovnice k rovnicím (2) a (3)). V roztocích na bázi alkohol-voda, které jsou typicky v procesu sol-gel používány, je rychlost probíhající depolykondenzace nižší než ve vodném roztoku, obzvláště při nízkém pH. [4]

2.2.4 Vnitřní struktura materiálů z alkoxidů

Je zřejmé, že pH má rovněž vliv na vnitřní strukturu solů. V solech oxidu křemičitého je rychlost kondenzace dostatečně pomalá, takže se předpokládá, že růst vnitřní struktury (dle kinetického modelu agregací klastrů) probíhá při kyselé i zásadité katalýze. Obecně se podmínky přípravy dělí do tří kategorií dle pH a molárním poměru $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Při vyšším pH a vyšším molárním poměru $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ je zesíťování polymerních řetězců daleko vyšší, což znamená tvorbu vysoce zesíťovaných klastrů. Při nízkém pH a nízkém k se tvoří klastry zesíťované slabě (obr. 7). Při pH a molárním poměru $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ v rozsahu mezi uvedenými krajními kategoriemi (tedy kyselá katalýza s vysokým k nebo zásaditá katalýza s nízkým k) obsahuje sol oboje, jak vysoce zesíťované, tak slabě zesíťované shluky. [8]

Kyselá katalýza – primárně lineární nebo náhodně větvené polymery



Zásaditá katalýza – silně větvené shluky

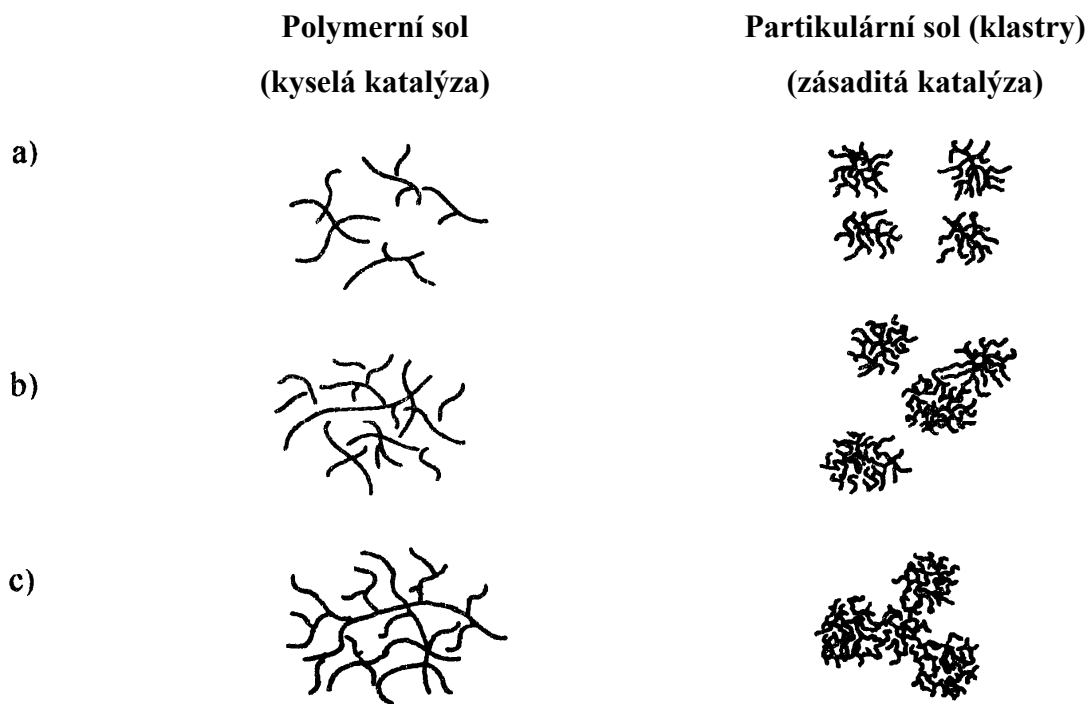


Obrázek 7 – Shrnutí vlivu kyselých a zásaditých podmínek přípravy při metodě sol-gel na vnitřní strukturu solu. [3]

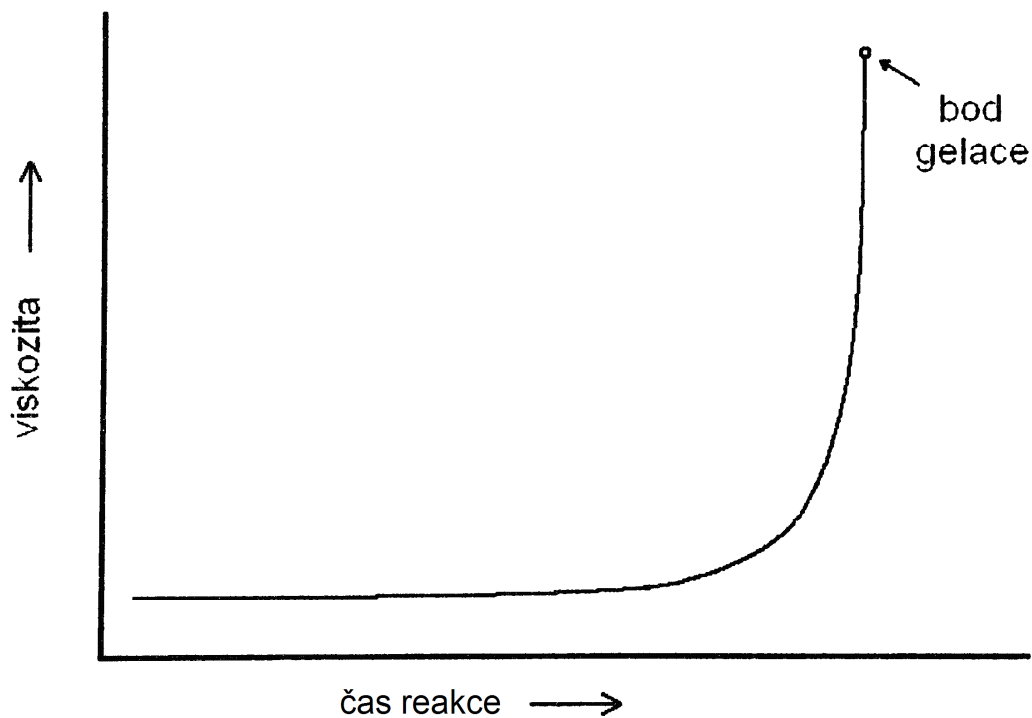
2.2.5 Přeměna solu v gel a jeho následné zpracování

Polykondenzační reakce v solu se ani po počátečním intenzivním růstu úplně nezastaví a průměrná molekulová hmotnost polymerních částic postupně narůstá. Záleží na mnoha parametrech (druh alkoxidu a organické skupiny, molární poměr $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, chemické složení výchozí směsi, teplota, ...) jak rychle polymerní částice dále rostou a kdy dosáhnou stavu, že se vzájemně propojí a vytvoří prostorový gel. Přeměna solu v gel se projevuje postupným vzrůstem viskozity, která se v závěrečné fázi, při prostorovém propojování částic, prudce zvýší a systém přejde v gel. Tento okamžik se nazývá bodem gelace. Obrázek 8 ukazuje schematicky růst částic polymeru a tvorbu gelu. Typickou závislost viskozity solu a vzniku gelu v čase znázorňuje obr. 9. [18]

V bodě gelace vznikne propojením přítomných makromolekul v solu jedna velká makromolekula, která vytvoří druhou fázi. Mezi částmi makromolekuly tvořícími základní skelet jsou póry vyplněny rozpouštědlem a v něm ještě nezreagované zbytky monomeru a menší polymerní částice. Pokud zůstane gel v klidu, nastává tzv. stárnutí gelu, při kterém dochází ke změnám vlastností gelu. Stárnutí gelů připravených metodou sol-gel z alkoxidů je urychlováno přívodem vlhkosti z okolí. Tato vlhkost způsobí dokončení hydrolyzy všech vazeb $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ a jejich přeměnu na skupiny $\text{Si} - \text{OH}$, které zčásti podléhají polykondenzaci a z části (hlavně na povrchu skeletu) zůstanou volné. Konečnou formu gelu si můžeme představit jako vysoce porézní pevnou fázi, v jejichž pórech je kapalina. [18]



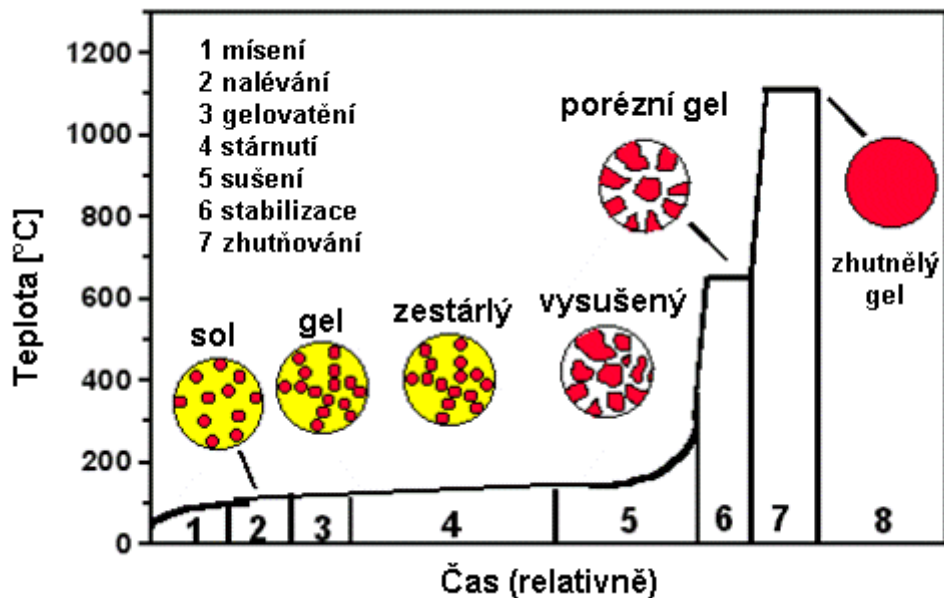
Obrázek 8 – Schematické znázornění růstu částic polymeru pro polymerní a partikulární soly: a) sol daleko od bodu gelace, b) sol v blízkosti bodu gelace, c) bod gelace. [18]



Obrázek 9 – Časová závislost změny viskozity solu a vzniku gelu. [18]

Porézní pevná fáze gelu má poměrně nízkou pevnost a určitou pružnost. Odpařováním kapaliny z gelu odejde nejprve kapalina dříve vytlačená z povrchu vzorku synerezí (jev při stárnutí gelů, při němž se samovolně zmenšuje objem a vytlačuje se kapalina z gelu). Poté se odpařuje kapalina z pórů zcela naplněných touto kapalinou, přičemž se v důsledku kapilárních sil vyvolávajících tahové napětí gel ztuhne a mění se na xerogel. [18]

Xerogel je vysoce porézní meziprodukt, který je ve většině případů nutné ztuhnit na neporézní skelný, skelně krystalický nebo krystalický produkt. To znamená rozklad organických zbytků v materiálu, eliminaci otevřených pórů procesem slinování a významnou změnu vnějších rozměrů. Při tomto procesu dochází k velmi výraznému snížení měrného povrchu a změna povrchové energie způsobuje snížení teplot počátku slinování u materiálů s velkým měrným povrchem proti běžným hrubozrnným materiálům až o několik set °C. [18] Schematicky je celý proces po jednotlivých fázích znázorněn na příkladu přípravy skla na obr. 10.



Obrázek 10 – Proces přípravy skla metodou sol-gel. Upraveno dle [19].

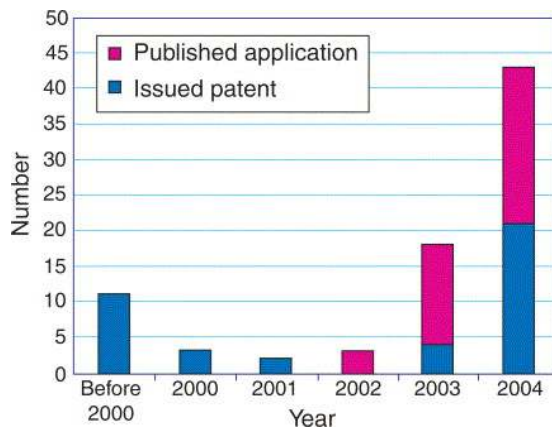
2.3 Elektrostatické zvlákňování

Pro výrobu nanovláken se používá několik způsobů přípravy: dloužení (drawing) [20], šablonová syntéza (template synthesis) [21, 22], fázová separace (phase separation) [23], samo-organizování (self-assembly) [24] a elektrostatické zvlákňování (electrospinning). Z uvedených postupů se elektrostatické zvlákňování jeví jako nejvhodnější způsob získávání nanovláken, včetně průmyslové výroby.

Elektrostatické zvlákňování používá sil elektromagnetického pole k výrobě polymerních nanovláken z polymerního roztoku nebo polymerní taveniny s průměrem v řádu desítek a stovek nanometrů. Elektrostatické zvlákňování nastane, když elektrické síly na povrchu polymerního roztoku nebo směsi překonají povrchové napětí a tím z povrchu vytvoří elektricky nabitý proud roztoku. Po vysušení tohoto proudu nebo po jeho přeměně na pevné skupenství zůstanou elektricky nabitá vlákna. Tato nabitá vlákna mohou být směřována nebo urychlována elektromagnetickým polem a poté jsou sbírána na kolektoru (sběrné elektrodě) v podobě náhodného shluku nebo požadovaného geometrického uspořádání. Technologii elektrostatického zvlákňování lze provádět za běžných laboratorních podmínek i ve vakuu. V prostředí vakua je možné použití vyšších teplot i napětí. [25]

2.3.1 Historie

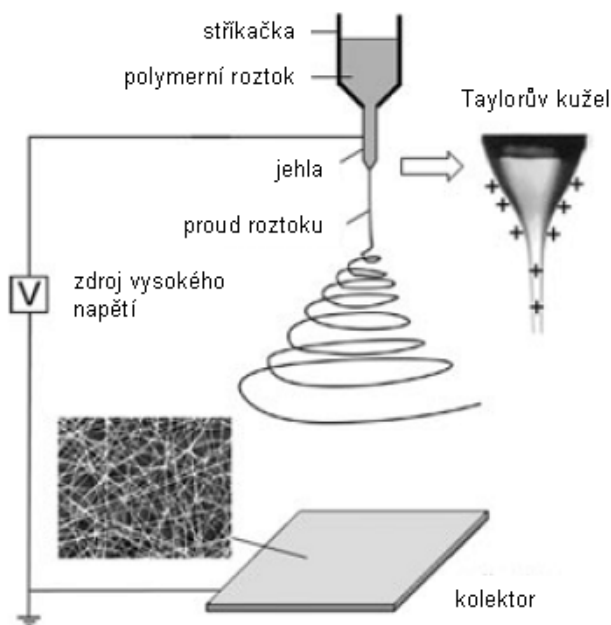
Postup výroby nanovláken není objevem současnosti, jeho počátky sahají již do 18. století. Díky pokroku dnešních moderních způsobů jejich analýzy a aplikací došlo koncem 20. století k oživení zájmu o tuto technologii (obr. 11), který navazuje na patenty z předchozích let, např. Formhals [26, 27, 28, 29, 30] a Simons [31]. Na podzim roku 2003 byl podán patent modifikovaného způsobu elektrostatického zvlákňování Katedrou netkaných textilií Technické univerzity v Liberci. [1]



Obrázek 11 - Počet udělených patentů a vydaných publikací o elektrostatickém zvlákňování (v USA) v posledních letech. [32]

2.3.2 Obecná konfigurace zvlákňovacího zařízení

Obrázek 12 ukazuje základní schéma procesu elektrostatického zvlákňování. Uvedená aparatura se skládá ze tří hlavních komponent: zdroje vysokého napětí, trysky (duté kovové jehly) a kolektoru (sběrné elektrody tj. uzemněné vodivé desky).



Obrázek 12 - Obecné schéma základního principu elektrostatického zvlákňování. [33]

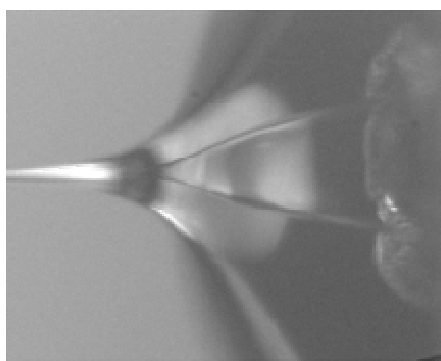
Typicky se používá stejnosměrné napětí, ale je možné použít také střídavé napětí. [34, 35, 36,]. Tryska (kovová dutá jehla) je připojena k zásobníku polymerního roztoku nebo směsi (injekční stříkačka). Ke stříkačce je možné připojit čerpadlo, kterým je řízena rychlost dávkování polymerního roztoku. Po připojení vysokého napětí (typicky 1 až 30 kV) dochází k nabití právě vytékající kapky polymerního roztoku z ústí trysky. Indukované náboje jsou rovnoměrně rozloženy po povrchu kapky. V důsledku toho působí na kapku dva typy elektrostatických sil: odpuzivá elektrostatická síla mezi náboji na povrchu a síla externího elektromagnetického pole. V důsledku těchto elektrostatických interakcí se kapka roztoku vytvaruje do kuželovitého tvaru nazývaného Taylorův kužel (obr. 12). [36] Když intenzita elektrického pole překročí určitou prahovou hodnotu, elektrostatické síly překonají povrchové napětí polymerního roztoku a způsobí vystříknutí kapalného proudu roztoku z vrcholu kuželu. Tento elektrizovaný proud se potom „větví, roztahuje a zamotává“ až vytvoří dlouhá a tenká vlákna. Tím jak se tekutý proud polymerního roztoku neustále protahuje a odpařuje se rozpouštědlo, se zmenšuje průměr těchto vláken ze stovek μm až na desítky nm. Výsledné nanovláknno je přitahováno uzemněným kolektorem umístěným pod tryskou nakonec

je zachyceno na sběrnou elektrodu ve formě nanovláknenné vrstvy s náhodnou orientací nanovláken. Použitím tohoto relativně jednoduchého postupu bylo vyrobeno již více než 50 různých typů vláken z organických polymerů. [36]

2.3.3 Obecný princip procesu elektrostatického zvlákňování

Ačkoli zařízení pro elektrostatické zvlákňování je poměrně jednoduché, vlastní děj zvlákňování je komplikovanější.

Proces začíná formováním polymerního roztoku do Taylorova kužele (obr. 13).

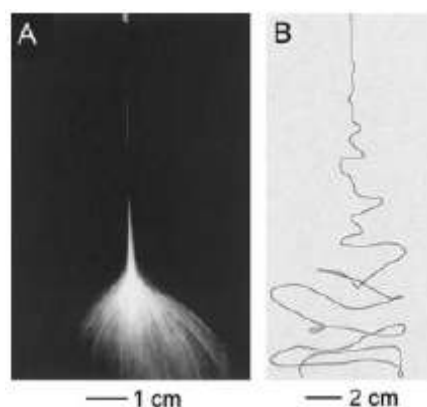


Obrázek 13 – Taylorův kužel. [37]

Pokud síla elektrického pole, která jej formuje, překročí kritickou velikost V_C , vytryskne proud polymerního roztoku.

Záleží na viskozitě roztoku, zdali se proud z Taylorova kužele v elektrostatickém poli rozpadne na drobné kapičky (nízká viskozita, děj je nazýván elektrostatické rozprašování), nebo proud roztoku setrvá (vysoká viskozita, elektrostatické zvlákňování). Oba uvedené děje jsou ovlivňovány komplexními elektro-kapalino-mechanickými souvislostmi. Před rokem 1999 bylo vytváření ultratenkých vláken často připisováno rozdělování nebo rozšiřování nabitého proudu jako důsledek odpuzivých sil mezi náboji na povrchu. Experimentální pozorování ukázala, že ztenčování proudu během elektrostatického zvlákňování je hlavně způsobeno ohybovou nestabilitou, která je vlastností nabitého proudu zvlákňovaného roztoku. [38, 39, 40, 41] Na obrázku 14A je snímek proudu zvlákňovaného roztoku. Je patrné, že z počátku se proud pohyboval přímo a poté se stal nestabilním. Zdá se, že kuželovitá oblast nestability je složena z více dílčích proudů. Bližší výzkum pomocí fotografického snímkování s velmi krátkou expozicí (obr. 14B) ukázal, že kuželovitá oblast obsahuje pouze jedno rychle se ohýbající a obtáčející („bičující“) vlákno. V některých případech může být pozorováno rozdělení proudu, avšak to nikdy nebyl dominantní proces během zvlákňování. [40, 41]

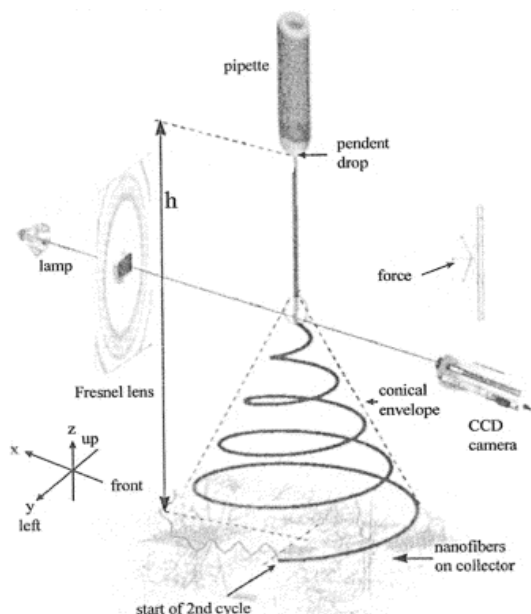
Frekvence ohýbání a obtáčení („bičování“) je tak vysoká, že ji nelze zachytit pomocí konvenční fotografie a proto se na ní zdá, že původní proud se rozděluje do více větví během pohybu ke kolektoru.



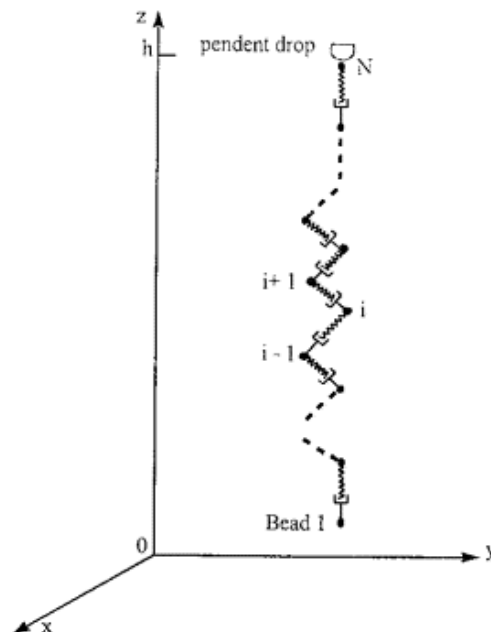
Obrázek 14 – Fotografie ilustrující oblast nestability proudu zvlákňovaného roztoku (PEO). Expozice snímku A je 1/250 s, snímku B je 18 ns. [33, 41]

Na základě experimentálních pozorování (obr. 15) a elektrohydrodynamických teorií bylo vytvořeno několik matematických modelů pro lepší pochopení vlastního zvlákňovacího procesu. Tomuto problému se věnovalo několik výzkumných skupin. Reneker a kol. [38] modelovali proud roztoku jako systém spojených, viskoelastických „činek“ (dvou kuliček/kapek interagujících dle Coulombova zákona) viz. obr. 16. Tito autoři rovněž popsali 3D trajektorii proudu za použití lineárních Maxwellových rovnic. V obou případech bylo dosaženo dobrého výsledku odpovídajícího experimentálním pozorováním. [33]

Rutledge se svými spolupracovníky [42, 43, 44] postavili odlišný model na předpokladu, že proud je dlouhý a tenký objekt. [41] Jejich experimentální a teoretické studie ukazují, že během procesu zvlákňování se uplatňuje spíše obtáčení a ohýbání („bičování“, whipping), než rozšiřování proudu roztoku. Obtáčecí nestabilita je způsobena hlavně interakcí vnějšího elektrostatického pole a nábojů na povrchu proudu roztoku. Vytváření vláken je způsobeno především protahováním a urychlováním proudu v oblasti nestability. Později dokázali svůj model rozšířit k predikci amplitudy obtáčení a průměru vzniklého vlákna. [33, 44]



Obrázek 15 – Schéma zařízení použitého pro studium a modelování oblasti nestability proudu zvlákňovaného roztoku. [34, 38]



Obrázek 16 – Model použitý Renekerem a spol. pro popis chování proudu zvlákňovaného roztoku v elektrickém poli. Jde o soustavu navzájem interagujících „činek“(dvojitě nabitých kuliček/kapek). [34, 38]

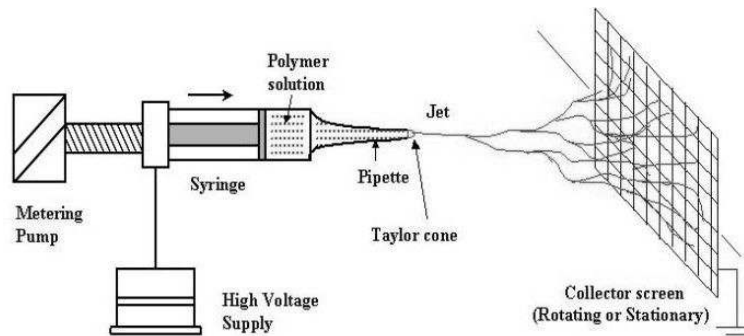
Pipette – pipeta, Pendent drop – visící kapka, Lamp – lampa, Force - síla, Fresnel lens – Fresnelovy čočky, Conical envelope – kuželovitá obálka, CCD camera – CCD kamera, Nanofibers on collector – nanovláknna na kolektoru, Start of 2nd cycle – počátek druhého cyklu, Pendent drop – visící kapka, Bead – kulička/kapka.

2.3.4 Varianty konfigurace zvlákňovacího zařízení

Základní sestava zvlákňovacího zařízení je velmi jednoduchá. Její nevýhodou je však povaha spíše laboratorního použití, zejména relativně malé množství vyrobených nanovláken. I z tohoto důvodu byly hledány modifikované konfigurace zařízení, které by byly použitelné i pro průmyslovou výrobu.

V literatuře se objevuje několik modifikací konfigurace zařízení pro podávání polymerního roztoku do zvlákňovacího procesu. Zejména v laboratorních podmínkách, kdy není potřeba vyrobit velké množství nanovláken, lze na příslušnou elektrodu umístit samostatnou kapku roztoku. [45]

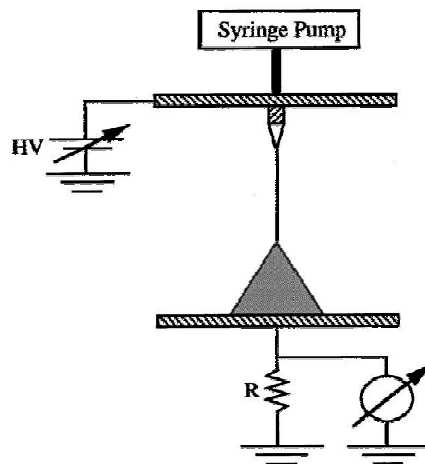
Jedním z nejvíce využívaným mechanismem elektrostatického zvlákňování je z kapiláry. Elektroda je umístěna přímo do zvlákňovaného roztoku. U kapiláry se využívá podávání roztoku pomocí gravitační síly. [46] Kapilára je proto typicky používána ve svislé poloze, avšak pro řízení rychlosti podávání bývá nakláněna. [47] V případě trubice s pístem (injekční stříkačky) se typicky používá čerpadlo [48, 49], které umožní i zcela horizontální umístění [50], při kterém se méně uplatňuje vliv gravitační síly (obr. 17).



Obrázek 17 – Konfigurace zvlákňovacího zařízení v horizontálním umístění a s čerpadlem. [50]

Metering Pump – dávkovací čerpadlo, Syringe – stříkačka, Polymer solution – polymerní roztok, Pipette – pipeta, Taylor cone – Taylorův kužel, Jet – proud roztoku, High Voltage Supply – zdroj vysokého napětí, Collector screen (Rotating or Stationary) – deska kolektoru (rotační nebo stacionární).

V práci [41] věnované studiu jevu zvlákňování a chování proudu zvlákňovaného roztoku v elektrostatickém poli byla použita rovněž aparatura v konfiguraci, která elektrostatické pole maximálně zjednodušuje pro snazší výpočty teoretického modelu jevu. Aparatura vytváří stejnoměrné pole stejné, jaké je v kondenzátorech mezi dvěma paralelními elektrodami (obr. 18).



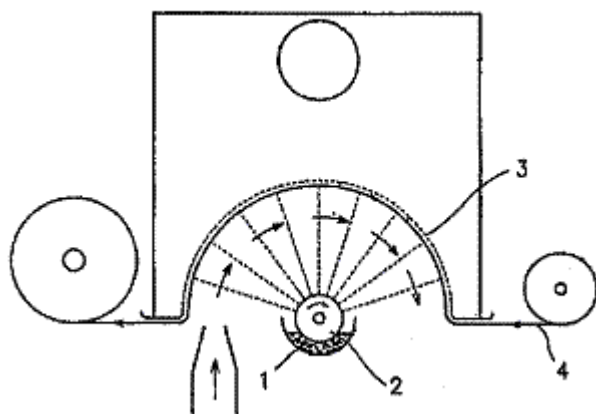
Obrázek 18 – Konfigurace zvlákňovacího zařízení – paralelní desky. [41]

Syringe Pump – vstřikovací čerpadlo, HV – zdroj vysokého napětí, R – rezistor.

Další modifikace základní konfigurace elektrostatického zvlákňování byla vynalezena na Technické Univerzitě v Liberci (TUL) Katedrou netkaných textilií a následně patentována (obr. 19). [1]

Princip zařízení vychází za skutečnosti, že je možné vytvořit Taylorův kužel také z tenké vrstvy roztoku polymeru. Narozdíl od ostatních metod tento způsob výroby nanovláken nepoužívá žádných trysek ani kapilár pro tvorbu vláken, ale používá rotující

válec, který je částečně ponořený v roztoku polymeru. Jak se válec otáčí, nanáší na sebe určité množství roztoku polymeru, to je přinášeno na vrchní část válce, kde se tvoří Taylorův kužel – počátek tvorby nanovláken.



- 1 – polymerní roztok
- 2 – otáčející se nabitá elektroda
- 3 – protielektroda
- 4 – nosný materiál nanovláknenné vrstvy

Obrázek 19 – Princip zvlákňování z tenké vrstvy roztoku, patent TUL. [1]

2.3.5 Typy kolektorů zvlákňovacího zařízení

Výstupem základní metody elektrostatického zvlákňování je nanovláknenná vrstva, která je vhodná pouze pro některé konkrétní aplikace, například filtrace [51, 52], tkáňové inženýrství [53], pokrývání povrchů bio implantátů [54] a podobně.

Jak ukazuje textilní a vlákenný průmysl, ještě masovější rozšíření produkce nanovláken se dá očekávat až po zvládnutí technologie výroby samostatného dlouhého nanovláknna, případně jednosměrně orientovaného svazku nanovláken. [36] Vzhledem k povaze základního způsobu výroby elektrostatickým zvlákňováním, zejména kvůli špatně ovladatelnému pohybu proudu roztoku v oblasti nestability, je však dosažení tohoto cíle obtížné. Nicméně bylo provedeno a vyzkoušeno několik modifikací základního zařízení.

Byly vyzkoušeny různé modifikace zvlákňovacího zařízení, zejména různé typy kolektorů:

- Rotační – kolektor je široký rotující váleček, vlákna jsou ukládána po jeho obvodu. [36, 55, 56, 57, 58]
- Diskový – kolektor je plochý rotující disk, vlákna jsou ukládána po jeho obvodu. [36, 59, 60, 61]
- Mřížkový – kolektor je tvořen jemnou mřížkou (pletivem), vlákna jsou ukládána neuspořádaně na mřížce a uspořádaně uvnitř ok mřížky. [62, 63]

- Dělený – kolektor tvoří dvě rovnoběžné elektrody, vlákna jsou ukládána neuspořádaně na elektrody a uspořádaně (rovnoběžně) mezi elektrodami. [64, 65, 66, 67]
- Rámový – kolektor je ve tvaru rámu, vlákna jsou ukládána rovnoběžně uvnitř rámu, rám může také rotovat. [36, 68, 69]

Konfiguraci zařízení lze také modifikovat pomocným elektromagnetickým polem:

- Vodivá mřížka je umístěná za sběrnou elektrodou (válečkem), napomáhá lepší paralelizaci ukládaných vláken. [36, 70]
- Sběrná elektroda (váleček) je umístěna mezi dvě pomocné postranní elektrody, napomáhá lepší paralelizaci ukládaných vláken. [71]
- Elektrody jsou ve tvaru kroužků umístěny tak, aby trajektorie proudu zvlákňovaného roztoku procházela jejich středem. Jimi vytvářené pole zužuje oblast nestability proudu roztoku, nanovlákna zaujímají na sběrné elektrodě menší plochu. [72]

2.3.6 Parametry zvlákňovacího procesu

Parametry ovlivňující elektrostatické zvlákňování lze rozdělit do následujících skupin: [73]

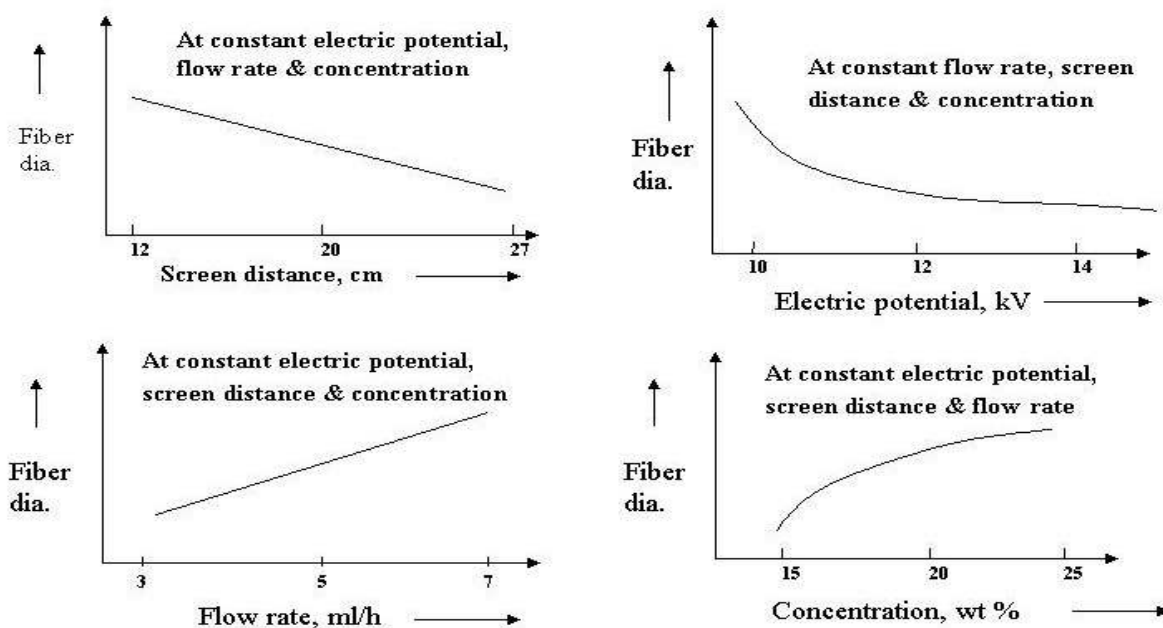
- Elektromechanické – napětí mezi elektrodami, rychlost dávkování polymerního roztoku, vzdálenost mezi elektrodami, tvar a pohyb kolektoru.
- Chemické – molekulová hmotnost polymerního roztoku, struktura polymerního roztoku (větvený, řetězcový), kopolymer nebo monopolymer, vodivost a dielektrická konstanta (v závislosti na funkčních skupinách).
- Reologické – viskozita, koncentrace polymerního roztoku, povrchové napětí, atd.
- Externí – teplota, vlhkost, rychlost proudění okolního vzduchu, prostředí vakua.

Experimentální studie ukazují, že všechny tyto parametry musí být v průběhu elektrostatického zvlákňování ve vzájemném souladu. Například vhodný je roztok s nízkým povrchovým napětím a velkou hustotou náboje (vodivostí) a zároveň je potřeba dostatečně vysoká viskozita, aby bylo z proudu roztoku vytvořeno vlákno a ne kapky. [73]

Při procesu zvlákňování, zejména v okamžiku vystříknutí proudu z Taylorova kužele při překonání povrchového napětí vnějším elektrickým polem, má největší význam viskozita roztoku. V případě nízké viskozity dojde k rozpadnutí proudu na kapky a jev se nazývá elektrostatické rozprašování (elektrospraying). Při tomto jevu se vlákno nevytvoří. Pokud je však viskozita dostatečně vysoká, proud se nerozpadne na kapky ale zůstane

vcelku až do jeho zachycení sběrnou elektrodou a vytvoření vlákna (elektrostatické zvláknění - elektrosinning). [74]

Studiem vlivu parametrů na výsledný produkt elektrostatického zvláknění se zabývalo několik výzkumných skupin. Wilkes a kol. [50] studovali vlákna vyrobená z 15 až 25 % hmotn. Estanu® 5750 (segmentovaný polyuretan) v DMAc (N - dimethyl acetamid) a závislost jejich průměru na několika parametrech (vzdálenost elektrod, elektrické napětí, rychlost dávkování polymerního roztoku a jeho koncentrace). Obecné shrnutí uvedených poznatků je uvedeno viz. obr. 20.

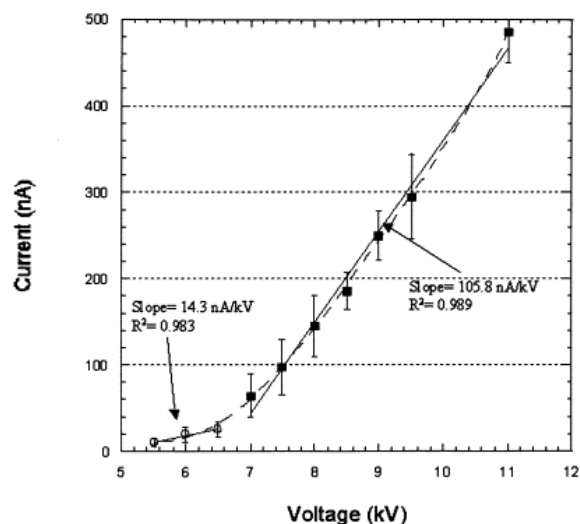


Obrázek 20 – Vliv procesních parametrů na průměr vláken vyrobených elektrostatickým zvlákněním roztoku 15 až 25 hmotn. % Estanu® 5750 (segmentovaný polyuretan) v DMAc (N-dimethyl acetamid). [50]

Constant – konstantní, Electric potential – elektrický potenciál, Flow rate – rychlost podávání roztoku, Concentration – koncentrace, Fiber dia. – průměr vlákna, Screen distance – vzdálenost elektrod.

K podobným závěrům došli i Li a kol. [75], kteří zkoumali vliv procesních parametrů na výsledný průměr nanovláken oxidu titaničitého, stejně jako Watthanaarun a kol. [76]

Dietzel a kol. [74] systematicky sledovali vliv procesních parametrů na výsledná PEO nanovlákna, zejména dvou nejdůležitějších parametrů – napětí mezi elektrodami a koncentraci výchozího roztoku. Z jejich pozorování vyplynulo, že elektrické napětí má přímý vliv na tvorbu korálového efektu na nanovlákněch a lze pomocí sledování protékajícího elektrického proudu detekovat napětí, při kterém korálový efekt výrazně začíná. Lze k tomu využít změny sklonu křivky závislosti protékajícího proudu na použitém napětí (obr. 21).

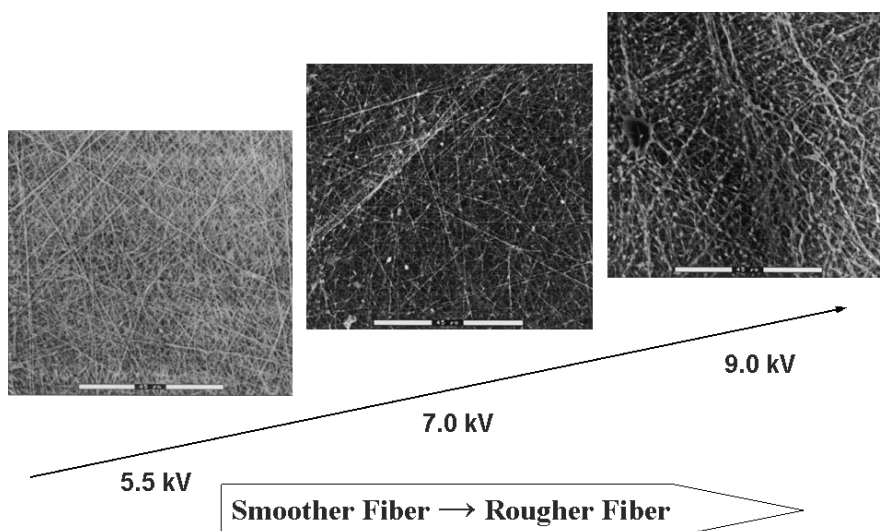


Obrázek 21 – Závislost protékajícího proudu na napětí elektrod při procesu elektrostatického zvlákňování. [74]

Current – elektrický proud, Voltage – elektrické napětí

V jejich případě byla při 5,5 kV vyrobená nanovláčna bez koráلكového efektu, při napětích 7 kV a vyšších již koráلكový efekt převládal (obr. 21, obr. 22).

Při zvyšování napětí se uplatnil i efekt, kdy roztok byl z trysky odebírán rychleji než dodáván (dodáván konstantní rychlostí), proto proud vytryskával z deformovaného Taylorova kužele nebo až z vnitřku trysky z okraje mezi roztokem a stěnou trysky, tedy z několika míst. Byl tedy více nestabilní a tím měl vliv na výslednou morfologii nanovláken.



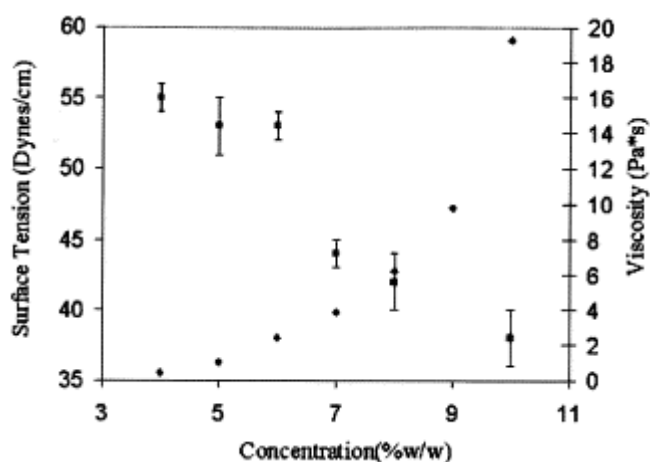
Obrázek 22 – Závislost morfologie nanovláken a výskyt koráلكového efektu na použitém napětí. [36, 74]

Smoother Fiber – jemnější vlákno, Rougher Fiber – hrubší vlákno

Dietzel a kol. [74] došli také k závěru, že koncentrace roztoku má významný vliv na průměr vyrobených nanovláken. Se zvyšující se koncentrací se zvyšuje i průměr nanovláken a tato závislost vykazuje mocninný charakter. [74] Při vyšších koncentracích navíc rozdělení průměrů nanovláken vyšlo bimodální. To může být způsobeno i jevem odštěpení vedlejšího (slabšího) tryskajícího proudu od proudu hlavního. Tento efekt v některých případech pozorován byl [46, 77, 78] a v některých uváděn není [74].

Demir a kol. [79] ve své práci došli k závěru, že závislost průměru polyuretanových vláken na koncentraci vykazuje závislost podle třetí mocniny koncentrace. Průměr vláken dle jejich pozorování se se zvyšujícím napětím zvyšoval. Statistické rozdělení průměrů však vykazovalo trimodální charakter.

Na konzistenci roztoku vhodnou pro zvláknění mají vliv i povrchové napětí a viskozita. Při nízkých viskozitách ($\eta < 1$ poise = 0,1 Pa.s) má na morfologii vláken dominantní vliv povrchové napětí a při určitých nižších koncentracích se místo vláken vytvoří kapky. Při vysokých viskozitách ($\eta > 20$ poise = 2 Pa.s) je zvláknění prakticky nemožné kvůli obtížnému řízení dodávání roztoku do trysky a kohezní povaze roztoku. Příklad parametrů zvláknitelného roztoku (PEO/voda) ukazuje obr. 23. Při koncentracích nižších než 4 % hmotn. vznikaly kapky a vlákna, koncentrace nad 10 % hmotn. již nešly tryskou zvláknit. [74]

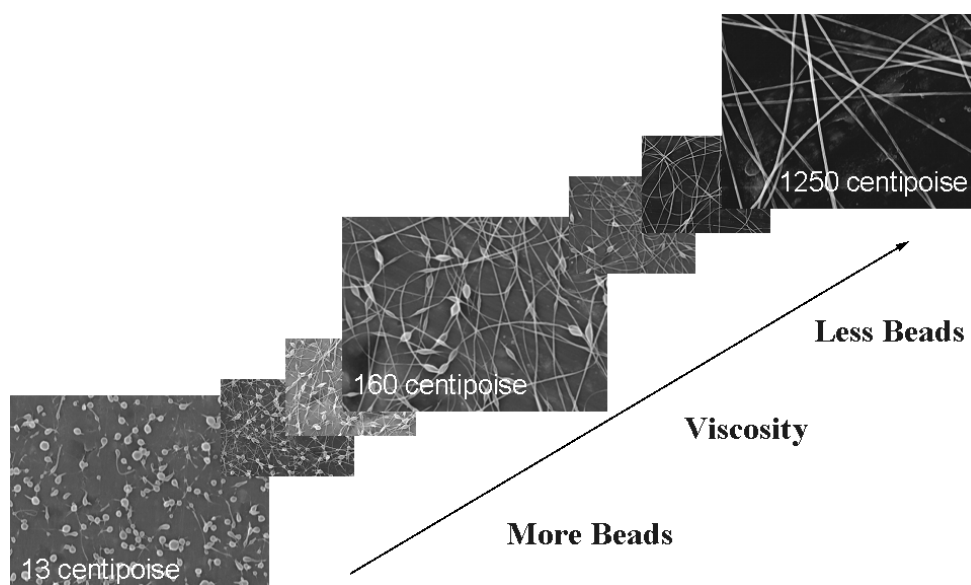


Obrázek 23 – Závislost povrchového napětí (čtverečky) a viskozity (kosočtverečky) na koncentraci roztoku PEO/voda. [74]

Surface tension – povrchové napětí, concentration – koncentrace, viscosity – viskozita

Rozsah zvláknitelných koncentrací uvádí i další literatura, například pro acetát celulózy (12,5 až 20 % hmotn.) [80] nebo PEO (2,5 až 5 % hmotn.) [77]. Z tohoto je navíc patrné, že pro různé polymery má tento rozsah zvláknitelnosti různé meze.

Závislost korádkového efektu na viskozitě, hustotě náboje přenášeného tryskajícím proudem a povrchovém napětí roztoku sledovali Fong a kol. [81] Vypočetovali, že vyšší viskozita podporuje tvorbu vláken bez korádků, stejně jako vyšší hustota náboje. Ta však dále podporuje i zmenšování průměru vláken. Tvorbu korádků potlačuje i nižší povrchové napětí. Uvedenou závislost na viskozitě shrnuje obr. 24. Změna viskozity byla dosahována změnou koncentrace polymeru (PEO + voda). Povrchové napětí závisí na použitém polymeru a rozpouštědle a proto bylo řízeno změnou poměru ethanol/voda v PEO roztoku. Hustotu náboje (vodivost) autoři měnili pomocí přísady NaCl do roztoku PEO/voda.



Obrázek 24 – Závislost morfologie nanovláken na viskozitě roztoku. [81, 36]

More Beads – větší výskyt korádkového efektu, Less Beads – menší výskyt korádkového efektu.

Koski a kol. [82] zjišťovali vliv různé molekulové hmotnosti PVA roztoku na výsledná vlákna. Pozorovali, že se zvyšující se molekulovou hmotností a koncentrací se zvyšoval průměr vláken. Při nízkých molekulových hmotnostech a/nebo koncentracích vlákna vykazovala kruhový průřez, kdežto při vyšších se vytvořila plochá vlákna. Tento efekt autoři vysvětlují tím, že vyšší molekulová hmotnost má za následek pomalejší odpařování rozpouštědla, proto vlákna dorazí na sběrnou elektrodu ještě relativně vlhká a nárazem se zploští.

Relativní vlhkost prostředí, v němž probíhá zvlákňování, má vliv na strukturu výsledných vláken. Li a Xia [75] ve své práci naznačují, že relativní vlhkost ovlivňuje porozitu povrchu vláken.

Krom výše uvedených parametrů shrnuje ve své práci Ramakrishna a kol. [83] vliv i dalších parametrů. Se zvyšující se dielektrickou konstantou roztoku se snižuje průměr výsledných vláken a zároveň se potlačuje výskyt korálového efektu. Pokud je rychlost dávkování polymerního roztoku vyšší než odpovídá použitému napětí (stabilnímu Taylorovu kuželu), zvyšuje se průměr výsledných vláken resp. se objevuje korálový efekt. Větší množství podávaného roztoku má rovněž za následek, že se nestihne odpařit veškeré rozpouštědlo během letu ke sběrné elektrodě, což způsobí spojení jednotlivých výsledných vláken. Vyšší teplota polymerního roztoku má za následek snížení jeho viskozity a zvýšení rychlosti odpařování rozpouštědla. Vlákná sbíraná na vodivém nebo porézním kolektoru jsou díky potlačení vzájemných odpudivých sil ukládána hustěji než na neporézní nebo nevodivý sběrný materiál umístěný před kolektor. Při neoptimální vzdálenosti elektrod lze dosáhnout spojení vláken, korálového efektu, nebo zvýšení průměrů vláken.

2.4 Anorganická nanovlákná

Nanovlákná, obecně nanorozměrné 1D struktury (dále také nanodráty, nanotrubičky) jsou zajímavou problematikou dnešních výzkumných týmů, neboť vykazují zajímavé chemické a fyzikální vlastnosti. [84, 85, 86, 87]

Populární jsou nanovlákná z oxidů kovů a jejich příprava za pomoci metody sol-gel a elektrostatického zvláknování. [88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98] Tímto postupem bylo rovněž zvlákněno i několik dvousložkových oxidických materiálů, například NiFe_2O_4 [66], NiCo_2O_4 [99], PbZrO_3 [100], NiTiO_3 [101], a $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [102].

2.4.1 Obecný postup přípravy anorganických nanovláken elektrostatickým zvláknováním

Elektrostatické zvláknování organických polymerů je poměrně snadné, neboť je poměrně snadné připravit polymerní roztok nebo taveninu s příslušnými reologickými vlastnostmi potřebnými pro zvláknování. [25, 33, 34, 36, 103]

Anorganické látky jsou naopak obecně považovány za obtížně zvláknitelné. Tradičním procesem zvláknování pro výrobu anorganických vláken je zvláknování taveniny (skloviny) v prostředí velmi vysokých teplot.

Výroba anorganických nanovláken probíhá buď elektrostatickým zvláknováním samotného anorganického solu, nebo elektrostatickým zvláknováním organického polymeru obsahujícího anorganické složky, které jsou po vystavení nanovlákněné vrstvy vysokým teplotám na rozdíl od organických látek v nanovrstvě zachovány. Jako nosný polymer

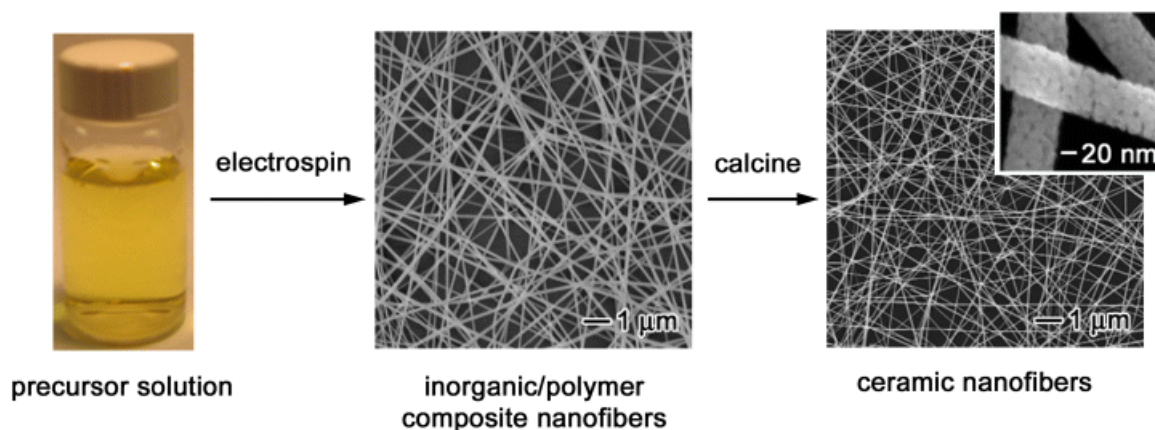
pro zvláknění anorganické složky mohou být použity polyvinylpyrrolidon (PVP), polyvinylalkohol (PVA), polyvinylacetát (PVAC) nebo polyethylenoxid (PEO). Výroba nanovláken pomocí elektrostatického zvláknování anorganických látek probíhá při běžné teplotě prostředí a vysoké teploty nejsou pro vznik nanovláken při zvláknování nutné. Vyrobena nanovláknenná vrstva je v případě potřeby (tj. obsahu organických zbytků z polymeru) vysoké teplotě vystavena v navazujícím procesu (tzv. kalcinace).

Postup přípravy anorganických nanovláken sestává ze tří kroků:

1. Příprava anorganického solu nebo polymerního roztoku (z alkoxidu resp. solí), případně s přidavkem zvláknování schopného (nosného) polymeru (PVA, PVP, PEO).
2. Vyrobení anorganických popř. směsných nanovláken obsahujících zvláknování schopný (nosný) polymer (např. PVA, PVP, PEO) a částečně hydrolyzovaný tetraethoxysilan, isopropoxid titanu nebo anorganické oxidy případně soli elektrostatickým zvlákněním roztoku. Vlastní zvláknování je typicky prováděno při definovaných podmínkách prostředí při pokojové teplotě.
3. V závislosti na složení zvláknovaného roztoku může následovat kalcinace, slinování nebo chemická konverze prekurzoru na požadovanou anorganickou látku při zvýšené teplotě, při níž se odstraňují veškeré organické komponenty původního roztoku.

Dle stupně krystalizace po kalcinaci se vyčleňuje skupina keramických nanovláken, vyznačujících se vyšším obsahem krystalické fáze.

Obrázek 25 znázorňuje výše popsany postup přípravy anorganických nanovláken na příkladu nanovláken oxidu titaničitého. SEM obrázek uprostřed ukazuje nanovláknena oxidu titaničitého zvlákněná z ethanolového roztoku s obsahem isopropoxidu titanu ($0,1 \text{ g.ml}^{-1}$) a polyvinylpyrrolidonu (PVP; $0,03 \text{ g.ml}^{-1}$). Relativní vlhkost byla 30 %. Vyrobena vlákna byla složena z amorfniho oxidu titaničitého a PVP. Po kalcinaci při $500 \text{ }^\circ\text{C}$ na vzduchu byl PVP odstraněn a amorfni oxid titaničiti přeměněn na anatas (SEM obrázek vpravo). [75]



Obrázek 25 – Schematické znázornění typického postupu přípravy keramických nanovláken elektrostatickým zvlákňováním. [104]

Precursor Solution – výchozí roztok, Electrospin – elektrostatické zvlákňování, Inorganic/polymer composite nanofibers – anorganická/polymerní směsná nanovláčka, Calcine – kalcinace, Ceramic nanofibers – keramická nanovláčka.

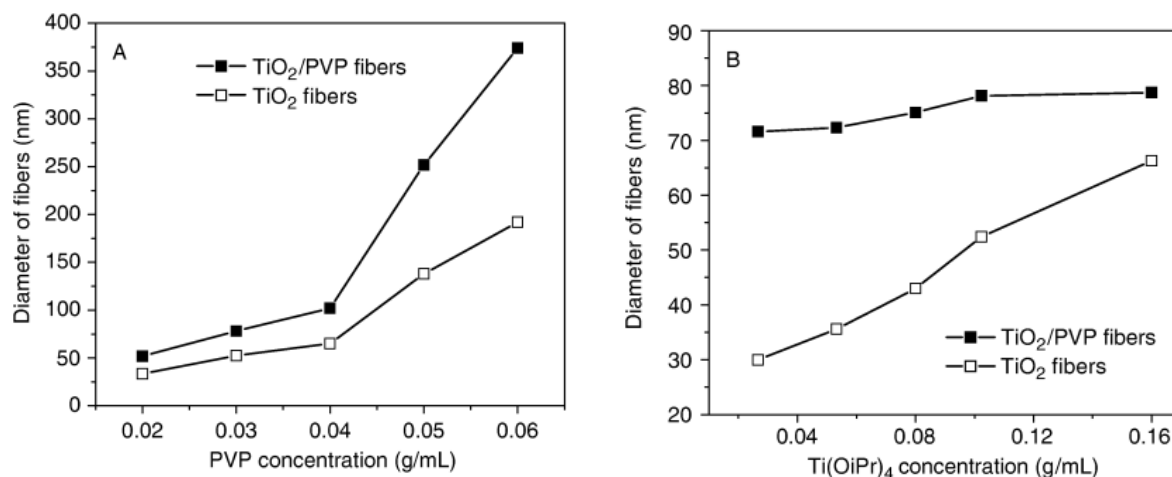
2.4.2 Výchozí roztoky pro elektrostatické zvlákňování

Základem pro úspěšné elektrostatické zvlákňování je příprava výchozích roztoků s příslušnými reologickými vlastnostmi. Existuje několik typů výchozích roztoků, které byly testovány pro výrobu nanovláken na bázi oxidů. Experimentálně bylo ověřeno, že mohou být přímo elektrostaticky zvlákňovány anorganické soly s vhodnou viskozitou připravené hydrolýzou a kondenzací alkoksidů kovů (nanovláčka $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, Al_2O_3 , $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ a SiO_2). [37, 89, 105, 106]

Proces samotného elektrostatického zvlákňování anorganických solů je relativně snadný, použitelný pro výrobu nanovláken různých amorfních oxidů. Anorganický sol je však termodynamicky nestabilní systém. Jeho viskozita se v čase mění, což způsobuje problémy při kontinuální výrobě nanovláken. Samotná příprava solů schopných elektrostatického zvlákňování může být časově náročná, i v řádu několika dní či týdnů. Ovládání výsledné velikosti průměrů nanovláken a jejich jednotnosti může proto být problematické mimo jiné z důvodu obtížnosti dosahovat stejné reologické vlastnosti solu při jeho opakované přípravě.

Li a Xia [75] vyzkoušeli postup, který kontinuální výrobu nanovláken a řízení jejich průměrů umožnil. Výchozí roztok neobsahuje vůbec a nebo jen mírně hydrolyzovaný alkoksid kovu (například titanu ve formě izopropoxidu). Aby byl roztok zvlákňitelný, je pro regulování reologických vlastností roztoku přidán polymer rozpustný v alkoholu i vodě (typicky PVP – polyvinylpyrrolidon). Tento roztok je vhodné připravit společným rozpouštěním výchozí látky a polymeru v alkoholu. Důležitější však je, aby roztok byl dostatečně stabilní a bylo jej možné

použít pro kontinuální výrobu nanovláken v řádu hodin až dní. Ve své práci rovněž prokázali, že průměr a stejnoměrnost nanovláken jsou dány změnou koncentrace PVP a/nebo poměrem výchozího alkoxidu ku PVP (obr. 26).



Obrázek 26 – Graf závislosti průměru vyrobených nanovláken oxidu titaničitého na složení roztoku ke zvláknění. [75]

Vzhledem k tomu, že zvláknitelnost roztoku je dána hlavně polymerem (v tomto případě PVP), lze tuto metodu snadno rozšířit na zpracování mnoha dalších typů oxidů na nanovlákná pouhou změnou výchozí suroviny v roztoku. Některé alkoxidy kovu nebo soli však mohou být nekompatibilní s PVP v rozpouštědle a během míchání vykazují tendenci vysrážet se z roztoku. Tento problém může být vyřešen změnou alkoxidu nebo přidáním vhodných aditiv do roztoku. [65]

Bylo prokázáno, že běžné soli mohou rovněž sloužit jako výchozí surovina pro výrobu nanovláken místo dražších alkoxidů. [107, 108, 109]

2.4.3 Porozita anorganických nanovláken

Netkané vrstvy nebo membrány z anorganických nanovláken obsahují dva typy pórů: relativně velké póry mezi jednotlivými vlákny a menší póry v jednotlivých vláknech. Tato skupina porézních materiálů je vhodná pro aplikace v oblastech katalyzátorů, adsorbce, separace, ale např. i ve tkáňovém inženýrství. Balkus a kol. [110, 111, 112] prokázali, že elektrostatickým zvlákněním anorganických solů mohou být vyrobena mezoporézní nanovlákná z mnoha různých oxidů, do nichž byly začleněny přísady ovlivňující strukturu.

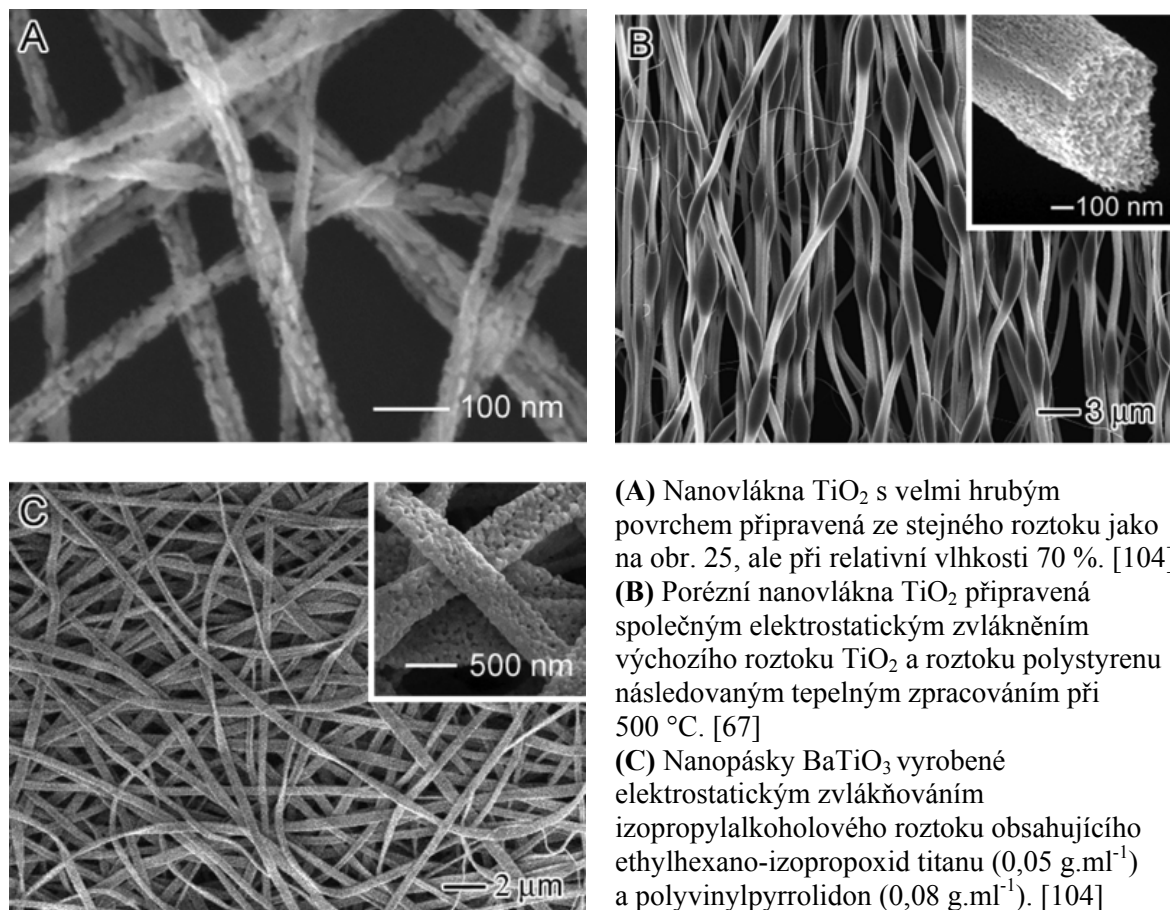
Různě porézní keramická nanovlákná mohou být vyrobena z výchozích roztoků ovlivňováním podmínek elektrostatického zvláknování. Například bylo zjištěno, že strukturu elektrostaticky zvlákněných nanovláken oxidu titaničitého ovlivňuje relativní vlhkost

prostředí. Prostředí s nízkou relativní vlhkostí (< 40 %) vedlo k nanovláknům s hladkým povrchem (obr. 25). Relativní vlhkost větší než 70 % vedla k hrubým a vysoce porézním nanovláknům (obr. 27 A). [104] Porozitu nanovláken ovlivňují rovněž použitý polymer a rozpouštědlo. [113]

Póry na vláknech je také možné vytvořit pomocí modifikované procedury elektrostatického zvlákňování. Bylo ukázáno, že porézní nanovlákná oxidu titaničitého mohou být vyrobena společným zvlákňováním roztoku $Ti(OiPr)_4/PVP$ s roztokem polystyrenu (PS) pomocí koaxiální trysky. Během procesu zvlákňování byly řetězce PS a PVP svedeny dohromady, aby vytvořily téměř homogenní směs v určitých oblastech proudu polymerního roztoku. Rychlým odpařením rozpouštědla během procesu zvlákňování se oddělily dvě fáze polymeru, čímž se vytvořily nanorozměrné domény PS uvnitř hmoty TiO_2/PVP . Po odstranění obou složek polymerů tepelným zpracováním se stala výsledná vlákna vysoce porézní v oblastech zvýšené koncentrace PS (obr. 27 B). [67]

Kromě porozity může být ovlivňována podmínkami zvlákňování také morfologie elektrostaticky zvlákňovaných anorganických vláken. Zvyšováním koncentrace anorganické složky ve výchozím roztoku a změnou rychlosti přítoku během zvlákňování v prostředí s nízkou relativní vlhkostí mohou být vyrobeny ploché pásy s mezoporézní strukturou (obr. 27 C). [104]

Kromě oxidů je rovněž možné připravit pomocí elektrostatického zvlákňování i neoxidová anorganická nanovlákná (např. SiC, B₄C), pokud je použita vhodná výchozí látka a aplikována příslušná atmosféra při kalcinaci. [37, 114]



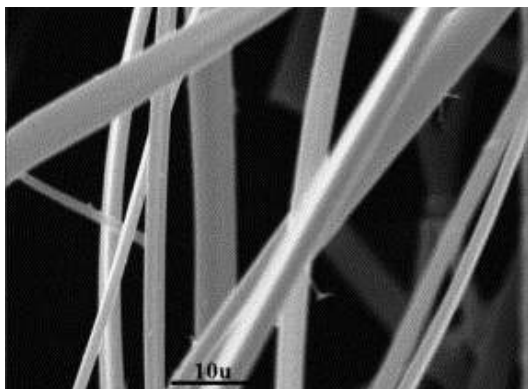
(A) Nanovlákná TiO_2 s velmi hrubým povrchem připravená ze stejného roztoku jako na obr. 25, ale při relativní vlhkosti 70 %. [104]
 (B) Porézní nanovlákná TiO_2 připravená společným elektrostatickým zvlákněním výchozího roztoku TiO_2 a roztoku polystyrenu následovaným tepelným zpracováním při 500 °C. [67]
 (C) Nanopásky BaTiO_3 vyrobené elektrostatickým zvlákněním izopropylalkoholového roztoku obsahujícího ethylhexano-izopropoxid titanu ($0,05 \text{ g.ml}^{-1}$) a polyvinylpyrrolidon ($0,08 \text{ g.ml}^{-1}$). [104]

Obrázek 27 – SEM snímky keramických nanovláken připravených za různých podmínek.

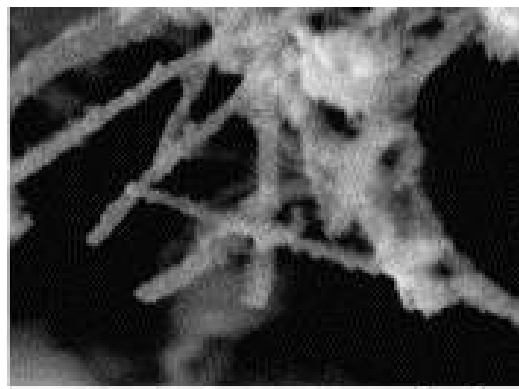
2.4.4 Nanovlákná oxidu křemičitého

Vlákná oxidu křemičitého lze vyrobit z roztoku připraveného metodou sol-gel mimo klasické technologie [115, 116] i protlačení otvorem definovaného průměru (řádově μm) [116, 117, 118], šablonovou syntézou (template method) [119] nebo elektrostatickým zvlákněním.

Zhang a kol. [106] se zabývali nanovláknou pro potenciální nasazení do vesmírných aplikací. Vyráběli nanovlákná oxidu křemičitého a jejich povrch pokrývali nitridem hliníku (AlN) pro získání tepelně stálých nanovláken. Pro získání vlastních nanovláken oxidu křemičitého využívali dva způsoby. Prvním bylo elektrostatické zvláknění přímo roztoku na bázi tetraethoxysilanu (obr. 28). Druhý způsob byl založen na elektrostatickém zvláknění roztoku polyamidu-6 a povrstvením výsledných nanovláken vrstvou oxidu křemičitého za pomoci metody sol-gel. Tepelným rozkladem byl poté odstraněn polymer polyamidu-6 a výsledná nanovlákná oxidu křemičitého měla hrubý povrch a průměr 100 až 200 nm (obr. 29).

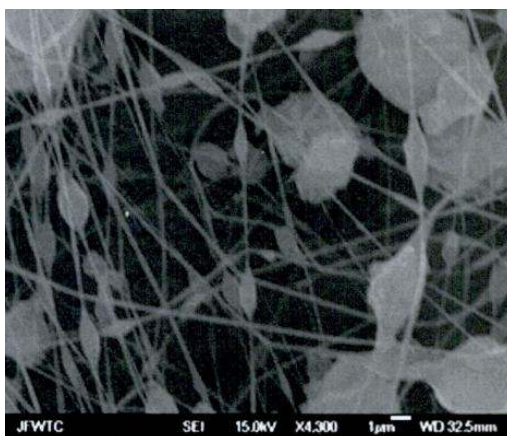


Obrázek 28 – Nanovláknna SiO₂ vyrobená zvlákněním polymerního roztoku tetraethoxysilanu. [106]

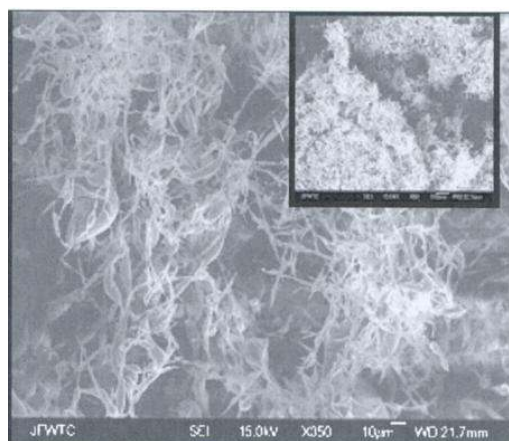


Obrázek 29 – Nanovláknna nylon-6 převrstvená oxidem křemičitým a tepelně zpracovaná. [106]

Srinivasan a kol. [120] se zabývali elektrostatickým zvlákněním polymerního roztoku tetraethoxysilanu s přidavkem dalších komponent, připraveného metodou sol-gel za účelem výroby nových mikro a mezoporézních zeolitických nanostruktur. Skupina experimentovala s různým postupem přípravy a složením zvlákněvaného roztoku. Jeden z pokusů spočíval v ponechání polymerního roztoku tetraethoxysilanu po jeho přípravě metodou sol-gel 3 až 6 hodin při 70 °C, jeho následném smíchání s PVA, zvláknění a kalcinaci výsledného produktu. Při dalším postupu byl stejný roztok ponechán 48 až 72 hodin při 70 °C, čímž došlo ke vzniku silikagelu. Ten byl vysušen, kalcinován a poté smíchán s PVA a zvlákněn. Výsledný produkt již nebyl dále kalcinován (obr. 30). Dále byly experimentálně vyrobeny polymerní roztoky pro získání mezoporézních zeolitů typu MCM-41 a SBA-15. Oba byly rovněž úspěšně zvlákněny (obr. 31). V jejich práci se podařilo elektrostatickým zvlákněním cíleně vyrobit zeolit ve formě nanovláken a nanočástic přímo na polovodičový substrát, což je možné využít při výrobě miniaturních senzorů, zejména chemických látek a plynů.

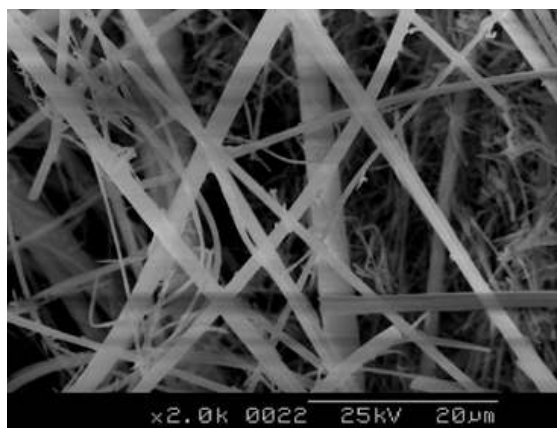


Obrázek 30 – SEM snímek nanovláken a nanočástic zvlákněného silikagelu. [120]

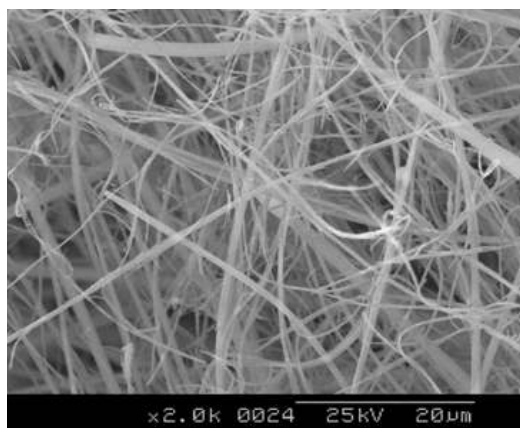


Obrázek 31 – SEM snímek zvlákněného zeolitu MCM-41. [120]

Sung-Seen Choi a kol. [89] rovněž experimentovali se zvlákněním polymerního roztoku na bázi tetraethoxysilanu (obr. 32 a obr 33). K úspěšnému zvláknění bylo použito zvláknování z trysky a sběrnou elektrodou byl rotující váleček. Rovněž experimentovali s použitým napětím během zvláknovacího procesu a zjistili, že nanovláknna vyrobená při vyšším napětí mají výsledně menší hodnoty průměrů. Ty se pohybovaly v rozsahu 200 až 600 nm (při napětí 12 až 16 kV). Vyrobená nanovláknna byla poté charakterizována dalšími testy.



Obrázek 32 – SEM snímek nanovláken oxidu křemičitého zvlákněných při 10 kV. [89]



Obrázek 33 - SEM snímek nanovláken oxidu křemičitého zvlákněných při 12 kV. [89]

2.4.5 Nanovláknna oxidu titaničitého

Oxid titaničitý má důležitou roli v aplikacích pro čištění a ochranu prostředí, fotokatalýzu, detekci plynů a výrobu solárních článků, baterií a dalších optoelektronických zařízení. [75, 121, 122, 123] Vrstvy oxidu titaničitého jsou např. biokompatibilní a vykazují schopnost vyvolat imunitní a hypersenzitivní reakce, interakce s biologickými drahami,

biologické odbourávání nebo dokonce efekt samo-sterilizace (antibakteriální aktivita povrchu zpracovaného oxidem titaničitým, který je vystaven UV záření). [124]

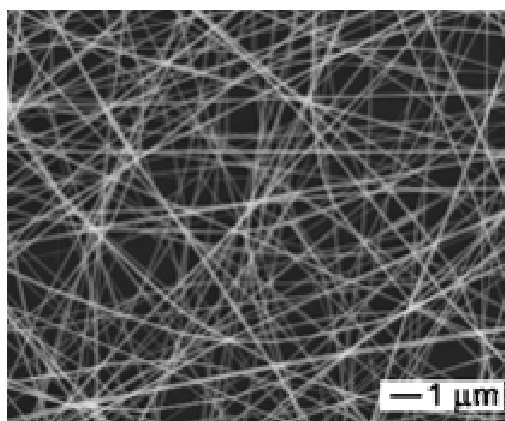
Oxid titaničitý je polovodič s mnoha zajímavými vlastnostmi, je transparentní ve viditelné oblasti, má vysoký index lomu, či je známý jako výborný katalyzátor pro fotokatalytickou dekompozici organických materiálů. Proto je oxid titaničitý používán pro zpracování organických nečistot v aplikacích pro úpravu prostředí. [125] U tohoto oxidu jsou známy tři přírodní krystalické modifikace: rutil, anatas a brookit. Pouze anatas však vykazuje znatelnou fotokatalytickou aktivitu, rutil naopak optickou aktivitu. [76, 126]

Oxid titaničitý lze vyrobit různými postupy a technikami, například srážením [127], chemickým napařováním (CVD) [128] a hydrotermální metodou [129]. Další běžná metoda pro výrobu oxidu titaničitého se značně velkým povrchem je metoda sol-gel. [130]

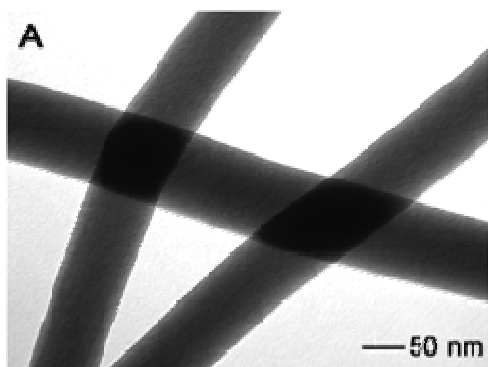
Vlákna oxidu titaničitého lze vyrobit například z roztoku připraveného metodou sol-gel šablonovou syntézou (template method). [131, 132, 133] Tento postup sestává z několika kroků a množství získaných nanostruktur je omezeno. Proto se hledaly další, jednodušší postupy výroby, například elektrostatické zvláknování.

Jedním ze sledovaných parametrů vyrobených nanovláken je rovněž jejich porozita. Studie ukazují, že výskyt a velikost pórů lze ovlivňovat například přidávkou do výchozího sol-gel roztoku [134] nebo modifikací relativní vzdušné vlhkosti prostředí v průběhu výroby [104].

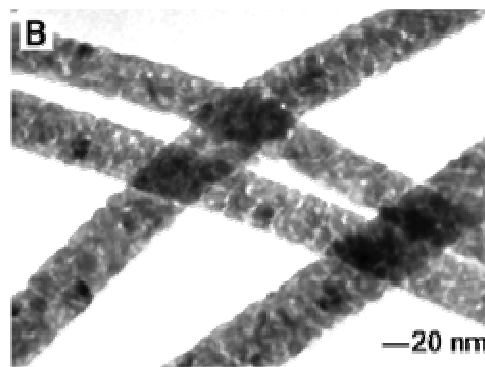
Li a Xia [75] se ve své práci zabývali výrobou nanovláken anatasu a sledováním jejich porozity. Používali výchozí polymerní roztok na bázi tetraisopropoxidu titanu a PVP (polyvinylpyrrolidonu). Elektrostatickým zvlákněním tohoto roztoku dosáhli nanovláken průměru (78 ± 9) nm (obr. 34 a obr. 35). Následnou kalcinací po dobu 3 hodin při teplotě $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ došlo k dalšímu snížení hodnoty průměru vláken na (53 ± 8) nm (obr. 36).



Obrázek 34 – SEM snímek vyrobených TiO_2/PVP nanovláken. [75]

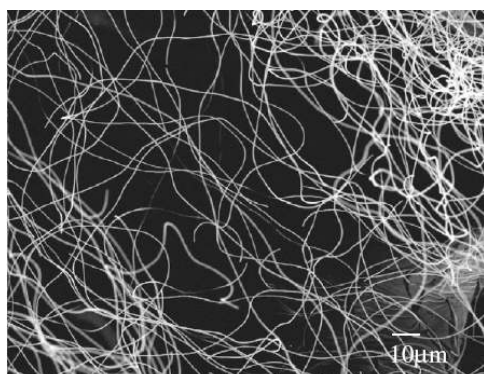


Obrázek 35 – TEM snímek nanovláken TiO_2/PVP před tepelným zpracováním. [75]

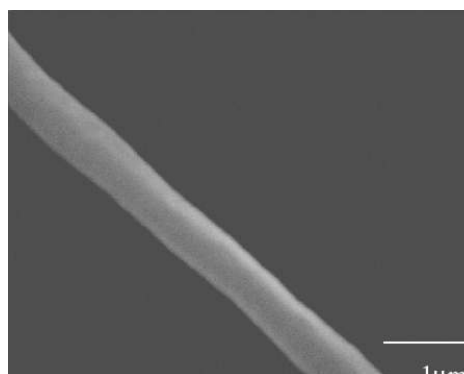


Obrázek 36 - TEM snímek nanovláken TiO_2/PVP po tepelném zpracování. [75]

Autoři [75] ve své práci pozorovali přítomnost pórů v jednotlivých vláknech a i mezi vlákny. Během tepelného zpracování mohlo dojít k lokálnímu slinování vláken v místech jejich vzájemného kontaktu. Tento jev může vysvětlovat zvýšení soudržnosti nanovlákněné vrstvy. Bender a kol. [135] vyrobili nanovlákná oxidu titaničitého (s průměrem cca 500 nm) ze směsi polyvinylpyrrolidonu (PVP), ethanolu a tetraisopropoxidu titanu a tepelně je zpracovali (obr. 37 a obr. 38). Vlákna následně charakterizovali pomocí SEM (rastrovací elektronová mikroskopie), XRD (rentgenová difrakce), FTIR (infračervená spektroskopie), XPS (rentgenová fotoemisní spektroskopie).



Obrázek 37 – SEM snímek vyrobených nanovláken oxidu titaničitého.[135]



Obrázek 38 – SEM snímek vyrobených nanovláken oxidu titaničitého (detail). [135]

Další pracovní skupinou, která úspěšně vyrobila nanovlákná oxidu titaničitého o středních hodnotách průměrů 52,4 a 109,4 nm, jsou Lee a kol. [136].

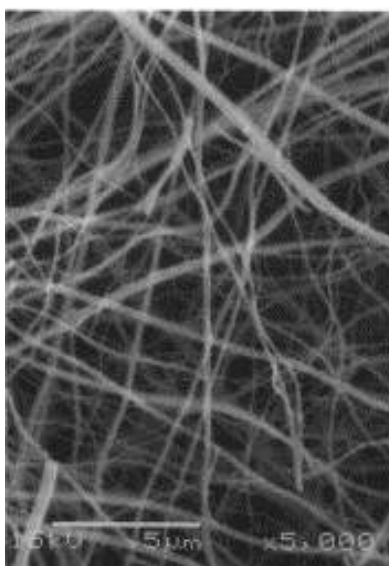
Madhugiri a kol. [111] vyrobili z poměrně odlišného složení výchozího roztoku (obsahujícího kromě $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ komerční polymer P-123 firmy (BASF)) nanovlákná oxidu titaničitého o průměru 600 až 700 nm.

2.4.6 Nanovlákna z binárních materiálů oxidu křemičitého a oxidu titaničitého

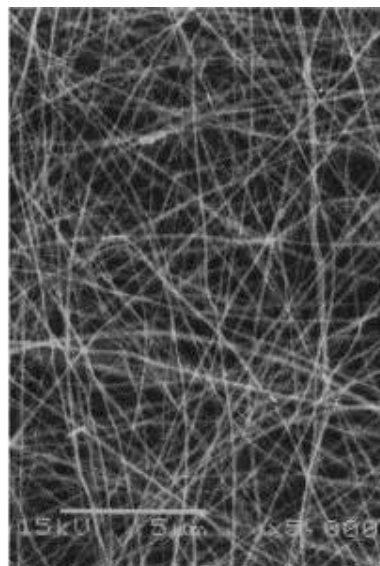
Vlákna a materiály obsahující pouze oxid křemičitý nebo oxid titaničitý vykazují určité vlastnosti. Ukazuje se, že různými přísadkami lze tyto vlastnosti ještě vylepšit. Proto je zajímavou oblastí i výroba směsných nanovláken. Nanostrukturní materiály $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mají široké uplatnění jako antireflexní povrchy, opticko-chemické senzory, skla a katalyzátory pro jejich výborné optické a tepelné vlastnosti a chemickou odolnost. [137]

Změna modifikace anatasu na rutil se děje již při teplotách od $300\text{ }^\circ\text{C}$, avšak tato teplota závisí na způsobu, kterým byl oxid titaničitý vyroben. [138] Pokud se tato přeměna děje až při vyšších teplotách, znamená to, že materiál vykazuje lepší tepelnou stabilitu, což je často žádoucí u katalyzátorů. Proto bylo provedeno několik studií zabývajících se vylepšováním tepelné stability oxidu titaničitého používáním různých aditiv, například SiO_2 [139] nebo Al_2O_3 [140]. Rovněž bylo publikováno, že přísadkou SiO_2 lze vylepšit fotokatalytické vlastnosti výsledného oxidu titaničitého. Nanočástice složené z anatasu a SiO_2 vykazovaly mnohem lepší fotokatalytické vlastnosti než ty z čistého anatasu. [130, 141]

Wattanaarun a kol. [76] se zabývali elektrostatickým zvlákněním roztoku sol-gel na bázi tetraisopropoxidu titanu a PVP (polyvinylpyrrolidonu). Pro pozorování vlivu přísadky SiO_2 používali tetraethoxysilan. Vyrobena nanovlákna TiO_2 (120 až 350 nm) dále tepelně zpracovávali kalcinací a sledovali vliv teploty kalcinace na výsledná nanovlákna. Autoři zjistili, že zvlákněná nanovlákna jsou amorfní, vlastní krystalizace proběhla až při kalcinaci a vlákna poté obsahovala pouze anatas a žádné jiné modifikace TiO_2 . Kalcinací se rovněž mírně zmenšil průměr nanovláken (100 až 230 nm) zejména díky odstranění organických složek (PVP) a jejich povrch se stal drsnější. Nanovlákna TiO_2 s příměsí SiO_2 vykazovala ještě menší průměr než vlákna bez této příměsi viz. obr. 39 a obr. 40 ukazující vlákna s a bez přísadky SiO_2 vyrobená za srovnatelných podmínek. Tento výsledek je v souladu s prací Viswanatha a kol. [142] Vyhodnocením množství anatasu a rutilu po kalcinaci při různých teplotách Wattanaarun a kol. [76] dále zjistili, že příměs SiO_2 zvyšuje teplotu přeměny anatasu na rutil.

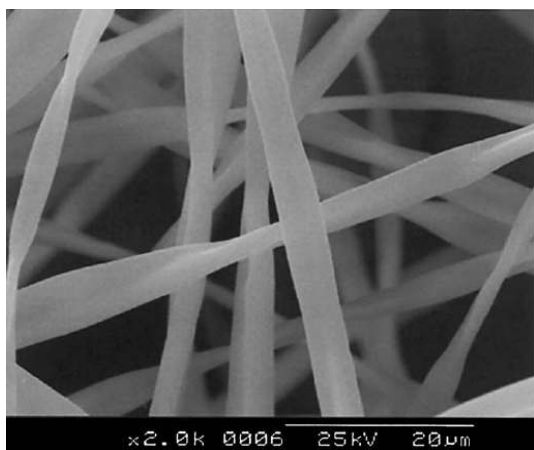


Obrázek 39 – SEM snímek nanovláken oxidu titaničitého bez příměsí SiO₂, po kalcinaci. [76]

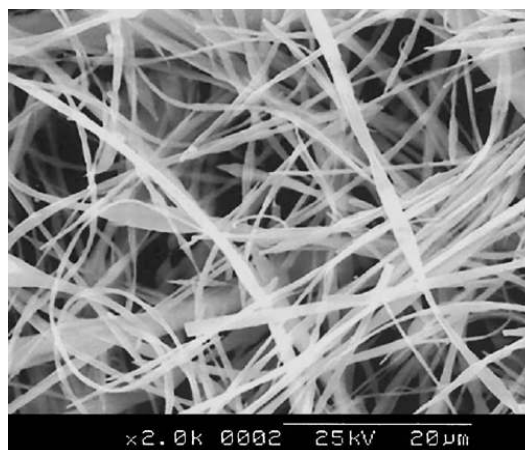


Obrázek 40 – SEM snímek nanovláken oxidu titaničitého s příměsí SiO₂, po kalcinaci. [76]

Choi a kol. [102] se zabývali výrobou vláken oxidu křemičitého s malou příměsí oxidu titaničitého. Vycházeli z roztoku na bázi tetraethoxysilanu s přidavkem tetraizopropoxidu titanu v molárním poměru 1 : 0,05. Vyrobená vlákna dosahovala průměrů 3 až 5 μm a byla ve formě pásků (obr. 41). Po tepelném zpracování došlo ke změně struktury nanovláknenné vrstvy a snížil se průměr vláken na 2 až 4 μm (obr. 42).



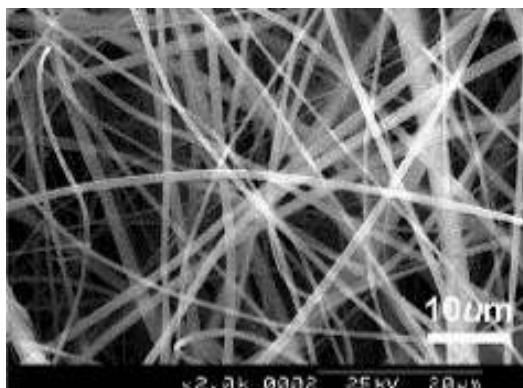
Obrázek 41 – SEM snímek pásků SiO₂ s příměsí TiO₂ před kalcinací. [102]



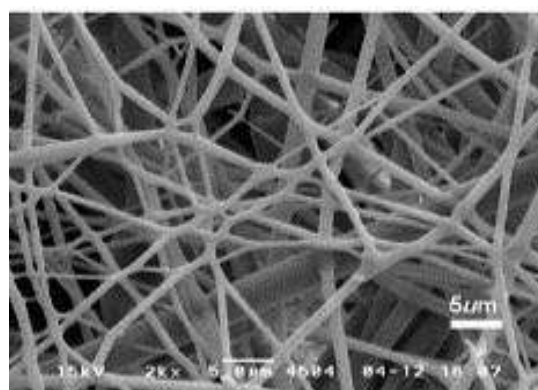
Obrázek 42 - SEM snímek pásků SiO₂ s příměsí TiO₂ po kalcinaci. [102]

Lee a kol. [137] se zabývali přípravou směsných vláken SiO₂/TiO₂ z polymerního roztoku na bázi tetraethoxysilanu a izopropoxidu titanu. Zkoušeli různé poměry (1 - x)SiO₂/(x)TiO₂ až do x = 0,5, tedy do obsahu TiO₂ 50 % mol. Při vyšším obsahu oxidu titaničitého již z roztoku nešla vyrobit kontinuální vlákna. Vyrobená vlákna vykazovala

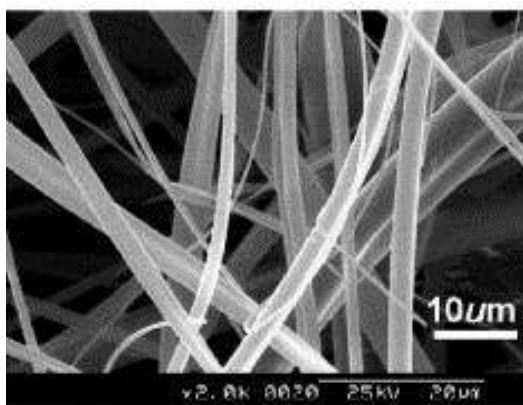
průměry od stovek nanometrů až po 5 μm . Bylo pozorováno, že se zvyšujícím se obsahem oxidu titaničitého se zvyšuje střední hodnota průměru vláken a zároveň se zvyšuje i variabilita průměrů jednotlivých vláken. Slepění vláken a zesíťování struktury při tepelném zpracování (1200 $^{\circ}\text{C}$) nastalo pouze při nízkém obsahu TiO_2 ($x = 0,1$ a $0,2$), což může být způsobeno tavením vláken s vyšším obsahem oxidu křemičitého při vysoké teplotě (obr. 43 až obr. 46).



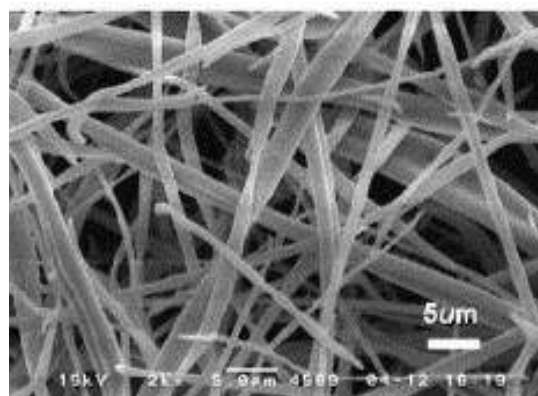
Obrázek 43 – SEM snímek směsných vláken $(1-x)\text{SiO}_2/(x)\text{TiO}_2$, $x = 0,1$, před tepelným zpracováním. [137]



Obrázek 44 - SEM snímek směsných vláken $(1-x)\text{SiO}_2/(x)\text{TiO}_2$, $x = 0,1$, po tepelném zpracování. [137]



Obrázek 45 - SEM snímek směsných vláken $(1-x)\text{SiO}_2/(x)\text{TiO}_2$, $x = 0,5$, před tepelným zpracováním. [137]



Obrázek 46 - SEM snímek směsných vláken $(1-x)\text{SiO}_2/(x)\text{TiO}_2$, $x = 0,5$, po tepelném zpracování. [137]

Bing a kol. [94] vyrobili nanovlákná o průměru 50 až 400 nm obsahující $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2$ v poměru 50 : 50 % mol. Vycházeli z polymerního roztoku PVAC (polyvinyl acetátu), (tetraizopropoxidu titanu) a tetraethoxysilanu.

2.4.7 Ostatní typy anorganických nanovláken

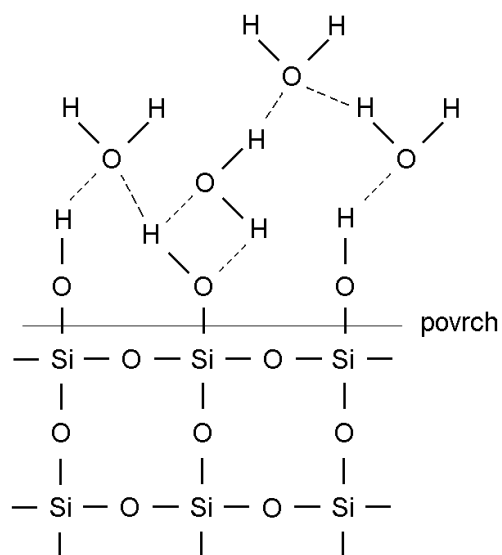
Mimo uvedených vláken na bázi oxidu křemičitého, oxidu titaničitého a jejich kombinací se celá řada výzkumných skupin věnovala i výrobě vláken z dalších anorganických složek. Některé z nich shrnuje tab. 2.

Tabulka 2 – Souhrnný přehled vyrobených anorganických nanovláken.

Základní složka	Průměr vláken	Poznámka	Reference
NiFe ₂ O ₄	46 nm	sol-gel, hydrolýza po zvláknění	Li a kol. [66]
NiCo ₂ O ₄	50 - 100 nm	sol-gel	Guan a kol. [99]
Fe ₃ O ₄	140 - 400 nm		Wang a kol. [143]
Fe ₂ O ₃	0,5 - 5 μm (tloušťka stěny 200 - 800 nm)	sol-gel, dutá vlákna	Zhan a kol. [144]
Ta ₂ O ₅	150 - 200 nm		Dharmaraj a kol. [145]
Pb(Zr _{0,52} Ti _{0,48})O ₃	100 - 500 nm	elektrostatické zvláknění, hydrolýza z atmosféry	Wang a kol. [100, 105]
Co ₃ O ₄	50 - 200 nm	sol-gel	Guan a kol. [146]
Nb ₂ O ₅	500 nm	sol-gel	Viswanathamurthi a kol. [91]
ZrO ₂	200 nm - 700 nm		Zhang a kol. [147]
	40 nm		Jing a kol. [148]
	50 - 200 nm		Shao a kol. [149]
SnO ₂	100 nm - 1 μm	sol-gel	Wang a kol. [150, 151]
	100 - 150 nm		Dharmaraj a kol. [152]
CeO ₂	50 - 150 nm	sol-gel	Yang a kol. [153]
GeO ₂			Viswanathamurthi a kol. [154]
ZnO	100 - 200 nm	sol-gel	Siddheswaran a kol. [155]
BaTiO ₃	80 - 190 nm	sol-gel	Yuh a kol. [156]
	200 nm x 75 nm	nanopásy	Mc Cann a kol. [157]
NiTiO ₃	150 - 200 nm	sol-gel	Dharmaraj a kol. [101]
MgTiO ₃	200 - 400 nm	sol-gel	Dharmaraj a kol. [158]
SiO ₂ -ZrO ₂	500 nm - 5 μm	sol-gel	Ko a kol. [159]
MgO	50 - 150 nm	sol-gel	Shao a kol. [160]
CuO	100 - 200 nm	sol-gel	Guan a kol. [161]
NiO	50 - 150 nm	sol-gel	Guan a kol. [90]
NiO/ZnO	50 - 150 nm	sol-gel	Shao a kol. [162]
LiMn ₂ O ₄	100 - 200 nm	sol-gel	Yu a kol. [163]
	100 nm	sol-gel	Fu a kol. [109]
Mn ₂ O ₃ -Mn ₃ O ₄	50 - 200 nm	sol-gel	Shao a kol. [164]
MoO ₃	100 - 150 nm	sol-gel	Li a kol. [165]
LiCoO ₂	100 - 150 nm	sol-gel	Shao a kol. [166]
	100 nm	sol-gel	Fu a kol. [109]
Al ₂ O ₃	150 nm		Azad [167]
La ₂ Zr ₂ O ₇	100 - 500 nm	sol-gel	Li a kol. [168]
In ₂ O ₃	200 - 400 nm	sol-gel	Zhang a kol. [169]
V ₂ O ₅		sol-gel	Viswanathamurthi a kol. [93]
Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	550 nm		Dai a kol. [95]
Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ (YSZ)			Azad [107, 108]
Gd ₂ O ₃ -CeO ₂ (GDC)			Azad a kol. [107]
Hydroxyapatit, HA; [Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂]	240 nm - 1,55 μm	sol-gel	Kim a kol. [170]
Fluor-hydroxyapatit, FHA; [Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH,F) ₂]	240 nm - 1,55 μm	sol-gel	Kim a kol. [170]

2.5 Charakter povrchu oxidu křemičitého

Na povrchu oxidu křemičitého je přítomno několik typů hydroxylových (silanolových) skupin a siloxanové můstky. Jejich relativní koncentrace na povrchu tohoto oxidu závisí na teplotě, které byl materiál vystaven. Na těchto skupinách jsou v několika vrstvách adsorbovány molekuly vody, např. viz. obr. 47.



Obrázek 47 - OH skupiny a voda na povrchu xerogelu oxidu křemičitého při laboratorních podmínkách. [18]

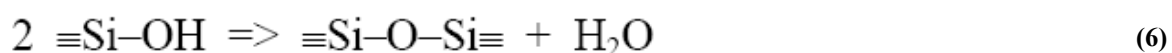
První vrstvu molekul vody na povrchu xerogelu SiO_2 tvoří chemisorbované molekuly, které v případě velmi úzkých pórů mohou zaplnit tyto póry v materiálu. Další vrstvy molekul vody jsou již adsorbovány fyzikálně a působením vyšší teploty mohou být z povrchu odpařeny. [18, 171] Na povrchu SiO_2 jsou skupiny $-\text{OH}$ různého typu, viz. kapitola 2.5.1.

2.5.1 Terminální skupiny na povrchu oxidu křemičitého

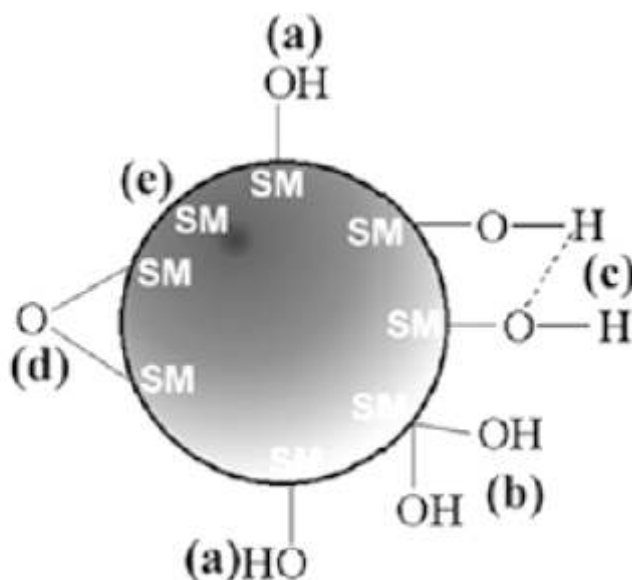
Povrch oxidu křemičitého lze za daných podmínek obecně charakterizovat plošnou hustotou silanolových skupin na nm^2 , tzv. silanolové číslo, distribucí jejich jednotlivých druhů a množstvím adsorbované vody na těchto skupinách. Danými podmínkami se rozumí tlak a teplota a v některých případech také orientace krystalové plochy. [172] V literatuře je rozlišováno až pět základních skupin (obr. 48) přítomných na povrchu oxidu křemičitého:

1. *Izolované silanolové skupiny* (single „isolated“ silanols), které jsou někdy označovány jako „isolated hydroxyl groups“. Za „izolovaný (single) silanol“ ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) je považována skupina, jenž není ovlivněna interakcí s jinou terminální skupinou ve svém okolí.

2. *Párové silanolové skupiny* (geminal silanols nebo geminal hydroxyl groups) „Párový silanol“ ($=\text{Si}(\text{OH})_2$) obsahuje dvě hydroxylové skupiny vázané na společný křemíkový atom.
3. *Sousedící silanolové skupiny* (vicinal, bridged silanols nebo vicinal hydroxyl groups) tj. struktura vzniklá spojením dvou sousedních silanolových skupin vodíkovou vazbou.
4. *Siloxanové můstky* (siloxane nebo oxygen bridges). Reakcí dvou sousedních silanolových skupin (např. během dehydratace viz. rovnice (6)) se formuje siloxanový můstek ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) a molekula vody. [173]



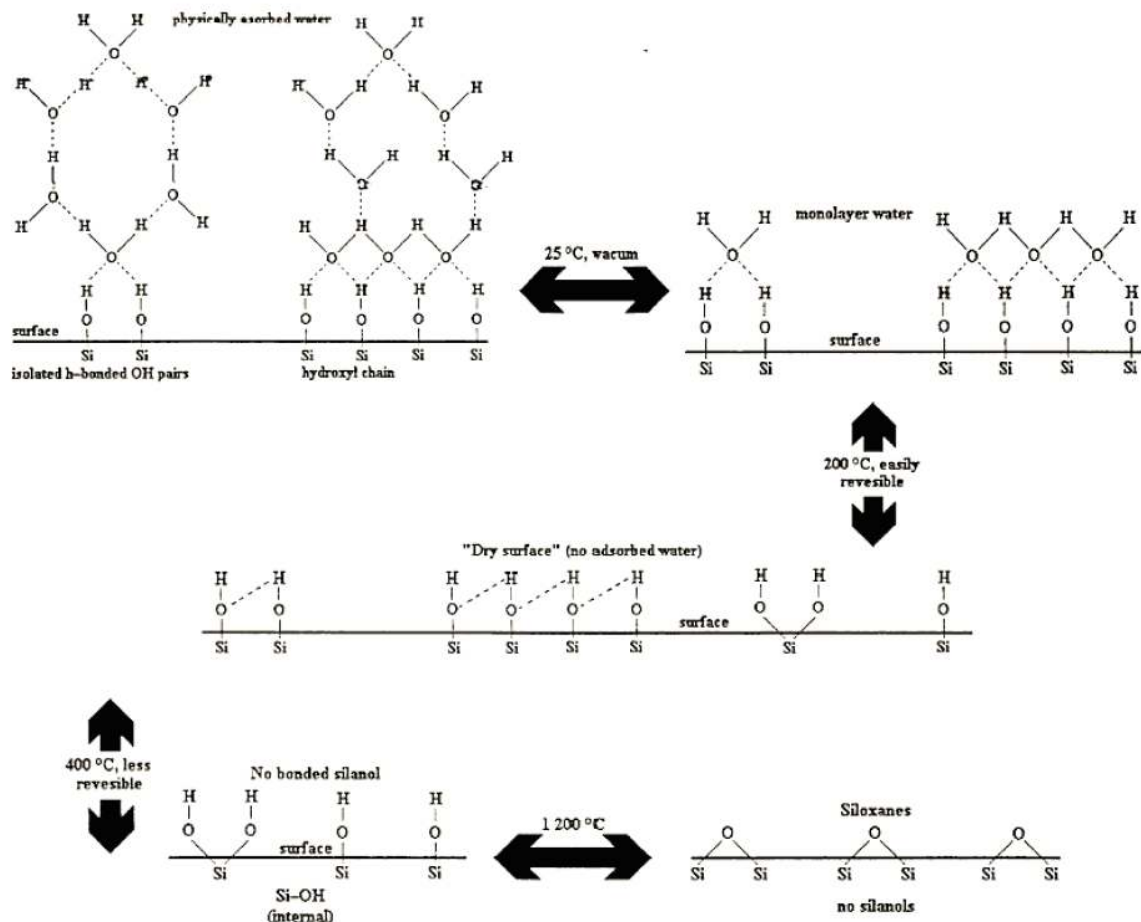
5. *Atomy křemíku s volným elektronovým párem* (free atoms). Většina autorů se o terminální skupině označené jako „free silicaatoms“ na povrchu SiO_2 nezmiňuje. [172, 173, 174]



Obrázek 48 - Na povrchu oxidu křemičitého se mohou nacházet izolované (a), geminal (b), vicinal (c) silanolové skupiny, siloxanové můstky (d) a atomy křemíku s volným elektronovým párem (e). [171]

2.5.2 Hydratace a dehydratace povrchu

Silanolové skupiny lze z povrchu oxidu křemičitého odstranit zvýšenou teplotou. V průběhu dehydratační reakce podle rovnice (6) je zformován siloxanový můstek a uvolňuje se voda. K využití tohoto jevu, například při stanovení koncentrace silanolových skupin na povrchu, je nutné zmapovat chování fyzikálně adsorbovaných vrstev molekul vody. [171] Průběh hydratace a dehydratace je schématicky znázorněn viz. obr. 49.



Obrázek 49 - Hydratace a dehydratace povrchu oxidu křemičitého. [171]

Physically adsorbed water – fyzikálně adsorbovaná voda, Surface – povrch, Isolated h-bonded OH pairs – izolovaná molekula vody vázaná vodíkovou vazbou na dvě sousední –OH skupiny (na dva sousední silanoly), Hydroxyl chain – řetězec molekul vody vázaný na silanoly, Monolayer water – monomolekulární vrstva vody, Easily reversible – snadno vratné, „Dry surface“ (no adsorbed water) – „suchý povrch“ (bez adsorbované vody), Less reversible – obtížněji vratné, No bonded silanol – silanol bez navázané vody.

Dle Zhuravleva [171, 175] lze v zásadě veškerou fyzikálně adsorbovanou vodu z povrchu odstranit při teplotě $(190 \pm 10) \text{ }^\circ\text{C}$ a povrch je pokryt volnými –OH skupinami. Množství –OH skupin na povrchu je poměrně vysoké a přibližně odpovídá pěti –OH skupinám na 1 nm^2 povrchu.

V literatuře jsou uváděny i odlišné údaje, např. dle Illera [171, 176] je dehydratace povrchu za atmosférického tlaku dosažitelná již při $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Většinu fyzikálně adsorbované vody lze z povrchu oxidu křemičitého rovněž snadno odstranit ve vakuu při $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Na povrchu takto upraveného oxidu křemičitého zůstává monomolekulární primární vrstva chemisorbovaných molekul vody, která vyplňuje volný prostor mezi přiléhajícími silanolovými skupinami. Zpětná hydratace takto upraveného povrchu probíhá velmi snadno.

Postupující zahřívání povrchu má za následek prudký úbytek vicinálních silanolových skupin. Rychlost dehydratace silanolových skupin klesá po dosažení teploty 400 až 500 °C, rostou vzdálenosti mezi sousedními hydroxylovými skupinami. Vyrůstající počet izolovaných silanolových skupin ukazuje na přítomnost „klastřů“ s lichým počtem vázaných silanolových skupin. Např. výsledkem dehydratace tří vázaných silanolových skupin je siloxanový můstek a izolovaná silanolová skupina. [174]

Kolem 450 °C klesá koncentrace přemostěných bridged (vicinal) hydroxylových skupin k nule. [171, 175] Také porézní struktura ovlivňuje průběh dehydratace. Pro struktury oxidu křemičitého s malými póry nastává pokles počtu přemostěných silanolových skupin při nižší teplotě než je tomu v případě přítomnosti pórů většího průměru. [177] Snížení plošné hustoty silanolových skupin na cca. 1 OH/nm² nastává při 900 °C. [171, 178]

Povrchové OH skupiny jsou velmi reaktivní i pro řadu čistě chemických reakcí a velmi ochotně se zapojují do polykondenzačních reakcí probíhajících při přípravě materiálů metodou sol-gel. Těmito reakcemi vzniká klasická kovalentní vazba mezi substráty a vrstvami připravenými metodou sol-gel a proto mají výsledné vrstvy vynikající adhezi ke všem povrchům s OH skupinami. [18]

2.6 Zdravotní rizika při použití anorganických vláknitých materiálů

Skelné a krystalické vláknenné materiály mohou za určitých okolností přinášet nebezpečí vzniku rakovinného onemocnění a to zejména v případě tenkých vláken, která se mohou dostat až do plic a nejsou zachycena mechanicky v dýchacích cestách. Světová zdravotnická organizace (WHO) stanovila, že za potenciálně karcinogenní vlákna jsou považována ta, jejichž délka je větší než 5 μm, průměr vlákna menší než 3 μm a poměr mezi délkou vlákna a jeho průměrem je větší než 3. [179]

Za nebezpečná jsou také považována vlákna s vysokou bioperzistencí, tj. se schopností odolávat mechanismům fyziologického odbourávání, především schopnosti plicní tekutiny vdechnutá vlákna dostatečně rychle rozpustit. Vlákna mohou být v lidském organismu rozpouštěna přímo v extracelulární plicní tekutině s hodnotou pH = 7,4, nebo jsou odbourávána v prostředí makrofágů, jejichž intracelulární tekutina má hodnotu pH přibližně 4,5. Vzhledem k velikosti makrofágů, která činí řádově 10 μm, je zřejmé, že tomuto způsobu fyziologického odbourávání podléhají pouze kratší vlákna. [180, 181, 182]

2.6.1 Způsoby testování

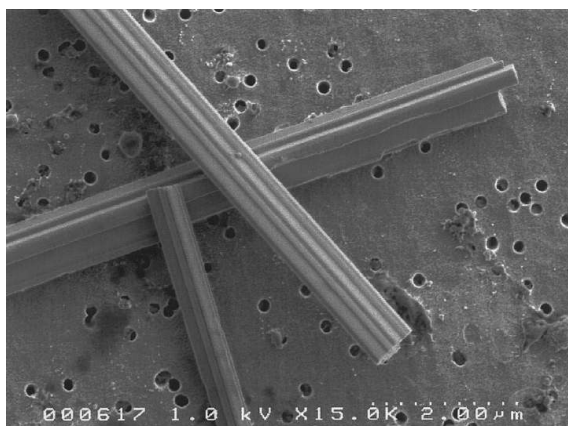
Obecně je odbourávání skelných vláken testováno buď metodami in vivo, nebo in vitro. Schopnost vláknitých materiálů odolávat fyziologickému odbourávání v organismu, tzv. biopersistence, je používána jako ukazatel umožňující odhadnout jejich potenciální zdravotní závadnost. Testy biopersistence „in vivo“ sledují dobu, za jakou dojde k odbourání poloviny vláken aplikovaných do pokusného zvířete ($t_{0.5}$). [183] Testy „in vitro“ sledují rychlost rozpouštění vláken R v roztocích simulujících plicní tekutiny. Porovnání těchto dvou způsobů bylo zveřejněno výrobcem skelných a minerálních vláken, firmou Johns Manville (tab. 3). [184]

Tabulka 3 - Porovnání „in vivo“ a „in vitro“ testů dle [184].

Vlákno	Typ	$t_{0.5}$ [dny]	R [$\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]
Crocidolite	Asbestos	817	< 1
Amosite	Asbestos	418	< 1
E Glass	FG Special App.	79	9
RCF1	Refractory Ceramic	55	3
475 Glass	FG Special App	49	12
Rock Wool	MW, MMVF12	67	20
JM 901	FG Bldg. Insulation	14.5	300
CertainTeed	FG Bldg. Insulation	9	100
Slag Wool	MW, MMVF11	9	400
HT Stonewool	MW	6	59

Z této studie vyplývá, že za nezávadná lze považovat vlákna s rychlostí rozpouštění R v desítkách až stovkách $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. U takzvaných biorozpustných vláken se rychlosti rozpouštění blíží hodnotám až $1000 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ [185].

Mezi metody „in vivo“ se řadí dlouhodobá inhalace vláken pokusnými zvířaty [179, 186, 187] a intracheální či abdominální injekce vláken. Metoda inhalace více odpovídá reálnému ohrožení, kterému je vystaven lidský organismus. [180] Při dlouhodobé inhalaci je sledován výskyt rakoviny u pokusných zvířat (laboratorní krysy). Sledování výskytu vláken s různou bioperzistencí v plicích pokusných zvířat dokumentuje obr. 50 a obr. 51.



Obrázek 50 - Azbest (amosit) po 90 dnech v plicích krys. [186]



Obrázek 51 - HT stonewool (MMWF34) vlákna po 7 dnech v plicích krys. [186]

Vzhledem k náročnosti „in vivo“ testů se vyvíjejí metody testování rozpustnosti vláken „in vitro“, které by simulovaly děje probíhající v živém organismu. Jako korozní médium se při nich používá simulovaná plicní tekutina LSF, která simuluje buď extracelulární či intracelulární prostředí. Rozpouštění je sledováno buď za statických podmínek, tj. bez výměny roztoku, nebo za podmínek dynamických, pomocí průtokového testu, při němž je korozní roztok průběžně obměňován. Testy probíhají při teplotě $(37 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$. [180, 185, 188]

2.7 Nanovlákna s antibakteriálním účinkem

Zdravotnické textilie jsou rychle se rozvíjející oblastí textilního průmyslu. Tento růst je připisován neustálému zdokonalování a inovacím v oblastech textilních technologií a lékařských postupů.

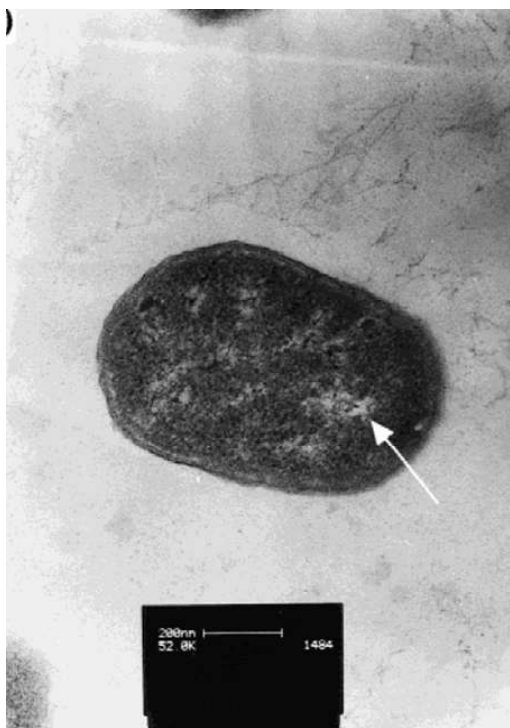
V medicínské oblasti jsou nanovlákna díky velkému měrnému povrchu populární pro řízené dávkování léčivých látek. Látky mohou být uvolňovány z nanovláknenných ob vazů různými rychlostmi sledovanými v závislosti na čase. To je dáno morfologií nanovláken a daným léčivem. [189]

2.7.1 Účinek stříbra na bakteriální buňky

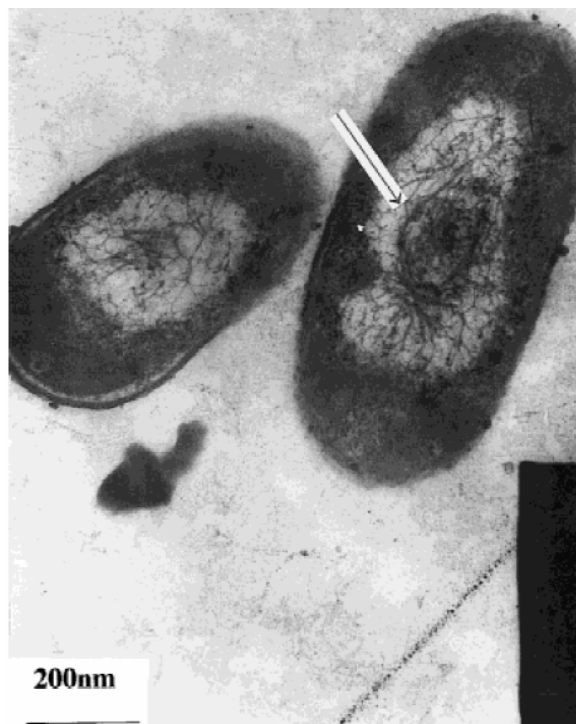
Ionty stříbra (Ag^+) a příměsi stříbra (neagregované atomy nebo agregované nanočástice) jsou velmi populární v biomedicínské oblasti například pro obvazové materiály, tkáňové inženýrství, antimikrobiální filtry atd. Bylo zjištěno, že mikroorganismů odolných proti stříbru je velmi málo. Stříbro deaktivuje bakterie následujícími mechanismy: [190, 191]

1. Stříbro interaguje s enzymy a proteiny důležitými pro respiraci bakterií a pro transport důležitých substancí přes buněčnou membránu a uvnitř buňky.
2. Stříbro interaguje s DNA a tím brání dělení buněk.
3. Ionty stříbra se vážou na buněčnou stěnu a tím mění funkčnost buněčné membrány.

Feng a kol. [192] studovali morfologické a strukturální změny bakterií *Escherichia coli* (*E. coli*, ATCC 23282) a *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, ATCC 35696) po aplikaci iontů stříbra. Jejich experiment potvrdil, že obrannou reakcí na ionty stříbra jsou molekuly DNA uvnitř jádra buňky zhuštěny, čímž se zamezí dělení buněk. Zároveň ionty stříbra reagují s proteiny bakterií a způsobují jejich deaktivaci. Jednotlivé efekty stříbra na buňku bakterie *Escherichia coli* znázorňují následující obrázky (obr. 52 až obr. 55).

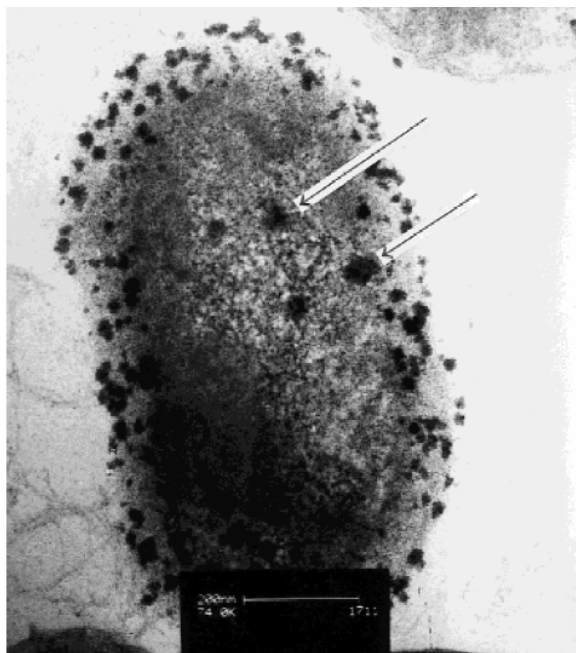


Obrázek 52 - TEM snímek *Escherichia coli* bez aplikace Ag^+ , šipka ukazuje rovnoměrné rozložení DNA (světlá místa). [192]

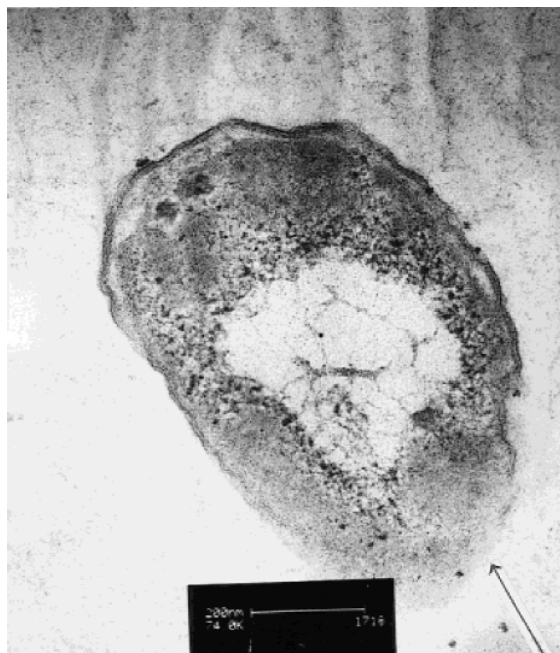


Obrázek 53 - TEM snímek *Escherichia coli* po aplikaci Ag^+ , šipka ukazuje zhuštění DNA („smotaný drát“ uvnitř světlého místa). [192]

Aplikace iontů Ag^+ způsobila zhuštění DNA, což potlačuje schopnost množení buňky (obr. 53). Jedno z posledních stadií života buňky je neexistence buněčné stěny nahrazené shluky nabitých částic (obr. 54). Obrázek 55 ukazuje znatelné poničení buněčné stěny a shluky nabitých částic uvnitř buňky obklopující a smršťující oblast s DNA, přičemž zároveň dochází k reakci s proteiny.



Obrázek 54 - TEM snímek *Escherichia coli* po aplikaci Ag^+ , šipka ukazuje granule (shluky nabitých částic) místo neexistující buněčné stěny - poslední etapa života buňky. [192]



Obrázek 55 - TEM snímek *Escherichia coli* po aplikaci Ag^+ , šipka ukazuje značně poničenou buněčnou stěnu. [192]

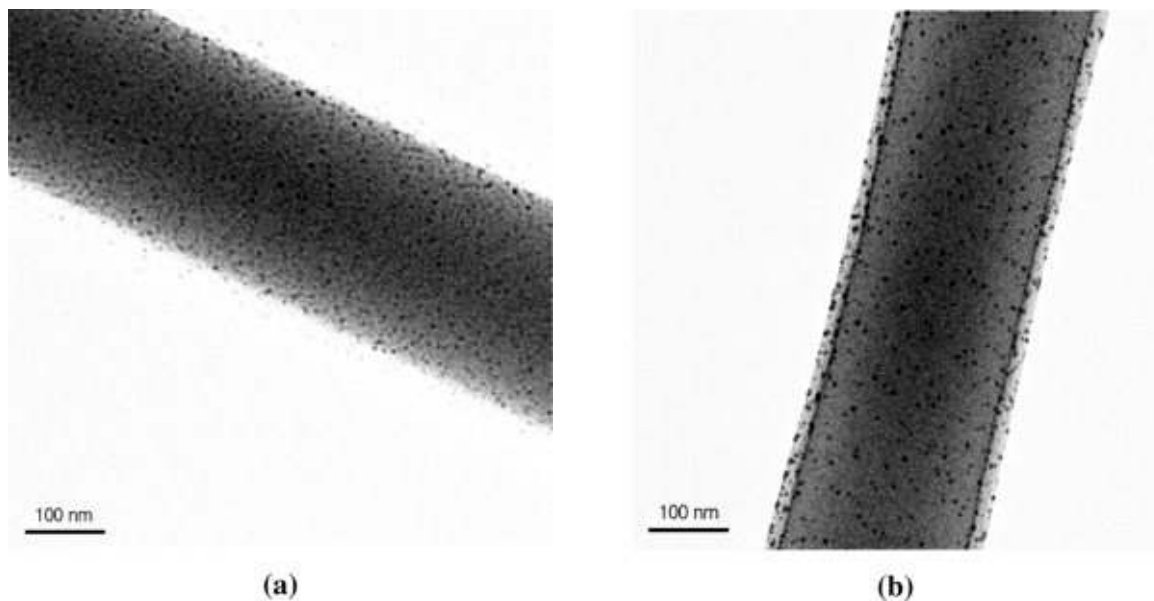
2.7.2 Nanovlákna s obsahem stříbra

Yang a spolupracovníci [193] vyrobili pomocí elektrostatického zvlákňování ultrajemná PAN vlákna obsahující nanočástice stříbra.

Son se svým kolektivem [194] připravil pomocí elektrostatického zvlákňování nanovlákna CA (acetátu celulózy) s nanočásticemi stříbra. Ve zvlákňovaném roztoku byl použit AgNO_3 a vyrobená nanovlákna byla fotoredukována UV zářením. Autoři zjistili, že stačí velmi malé množství AgNO_3 ($>0,05$ % hmotn.) a vlákna vykazují velmi silné antibakteriální účinky.

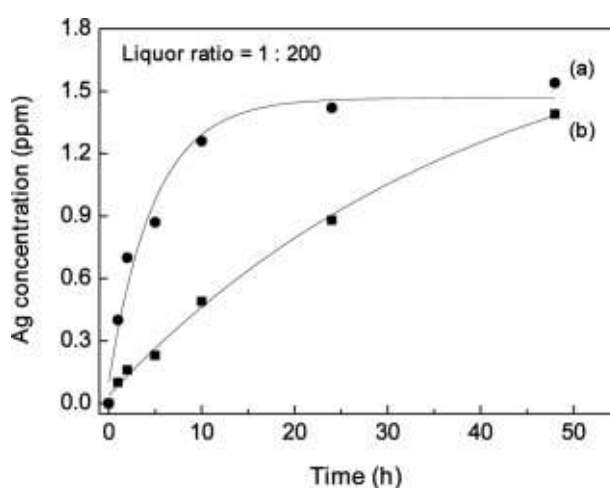
Jiným vyzkoušeným postupem vedoucím k tomu, aby výsledná nanovlákna obsahovala nanočástice stříbra, je rozpuštění AgNO_3 v PVP za pomoci DMF a následné zvlákňování takto připraveného roztoku. Tento roztok lze dále smíchat s dalšími polymery mísitelnými s PVP. Například byl úspěšně zvlákňován vodný roztok PVA s 5 % hmotn. výše uvedeného PVP obsahujícího nanočástice stříbra. [195]

Hong a kolektiv [191, 196] prováděli experimenty se zvlákňováním vodného roztoku PVA/ AgNO_3 a výsledná vlákna zpracovávali tepelně (155 °C, 3 min) a pomocí UV záření (UV-A, 315 až 380 nm, 10 W, 3 hod). Bylo pozorováno, že nanočástice stříbra se vytvářejí v blízkosti povrchu a na povrchu vyrobených nanovláken (obr. 56).



Obrázek 56 – TEM snímky tepelně zpracovaných nanovláken PVA/AgNO₃ (a) a nanovláken PVA/AgNO₃ zpracovaných tepelně i UV zářením (b). [196]

Tepelné zpracování i UV ozařování redukovalo ionty Ag⁺ ve vyrobených nanovlákních na nanočástice stříbra. Tepelné zpracování navíc zlepšilo krystalinitu vlákněné vrstvy PVA a tím způsobilo nerozpustnost těchto vláken ve vlhkém prostředí. Na základě těchto provedených experimentů bylo konstatováno, že nanovlákná PVA/AgNO₃ zpracovaná pouze tepelně jsou vhodným materiálem pro zdravotnické (konkrétně obvazové) materiály. Kromě stability struktury ve vlhkém prostředí vykazují také výbornou antibakteriální účinnost a efektivitu uvolňování účinných látek (Ag⁺ ionty) obr. 57. [196]



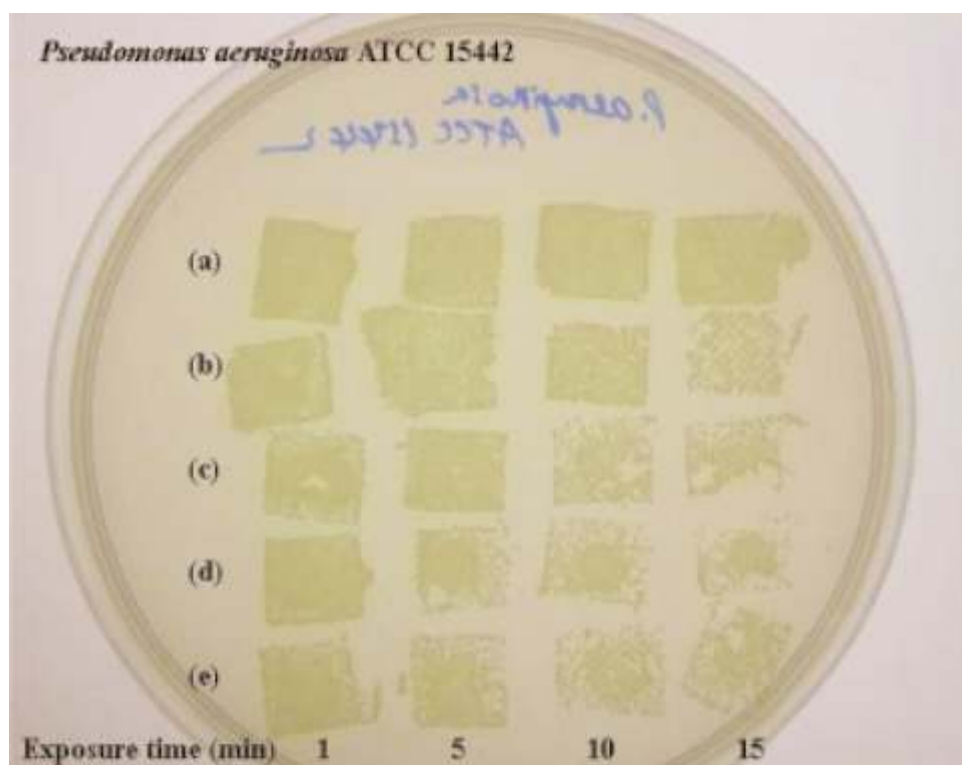
Obrázek 57 – Časové závislosti postupného uvolňování iontů Ag⁺ z tepelně zpracovaných nanovláken PVA/AgNO₃ (a) a nanovláken PVA/AgNO₃ zpracovaných tepelně i UV zářením (b). [196]

Vyrobená (jen tepelně zpracovaná) nanovlákná byla podrobena antibakteriálním testům účinnosti proti *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538P) a *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 4352) podle standardní metodologie antibakteriální aktivity textilií. [197] Počet kolonií bakterií byl po 18 hodinách významně redukován (>99,9 %, tab. 4). [196]

Tabulka 4 - Antibakteriální test PVA nanovláken (referenční vzorek) a tepelně zpracovaných PVA/AgNO₃ nanovláken proti *Staphylococcus aureus* a *Klebsiella pneumoniae*. [191]

Bakterie	Počet živých buněk (referenční vzorek)	Počet živých buněk nanovlákná PVA/AgNO ₃	Redukce bakterií po 18 h
	[cfu/ml]	[cfu/ml]	[%]
<i>Staphylococcus aureus</i>	3,6x10 ⁶	3,0x10 ³	>99,9
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	1,1x10 ⁷	2,0x10 ²	>99,9

Testy okamžitého antibakteriálního účinku byly prováděny s bakterií *Pseudomonas aeruginosa* a potvrdily očekávání (obr. 57), že rychlejší okamžitý antibakteriální efekt vykazují vlákna, která jsou pouze tepelně zpracována (obr. 58). [191]



Obrázek 58 - Antibakteriální test nanovláken PVA/AgNO₃ proti *Pseudomonas aeruginosa* (inoculation numer: 10⁵ CFU per spot, Mueller-Hinton agar, inkubace 35 °C/18 h). (a) čistá nanovlákná PVA, (b) nanovlákná PVA/AgNO₃ (1 % hmotn.), roztok zpracován UV ještě před zvlákněním, (c) nanovlákná PVA/AgNO₃ (1 % hmotn.), vyrobená nanovlákná zpracována UV, (d) nanovlákná PVA/AgNO₃ (1 % hmotn.) zpracována pouze tepelně, (e) nanovlákná PVA/AgNO₃ (2 % hmotn.) zpracována pouze tepelně. [191]

3 Experimentální část

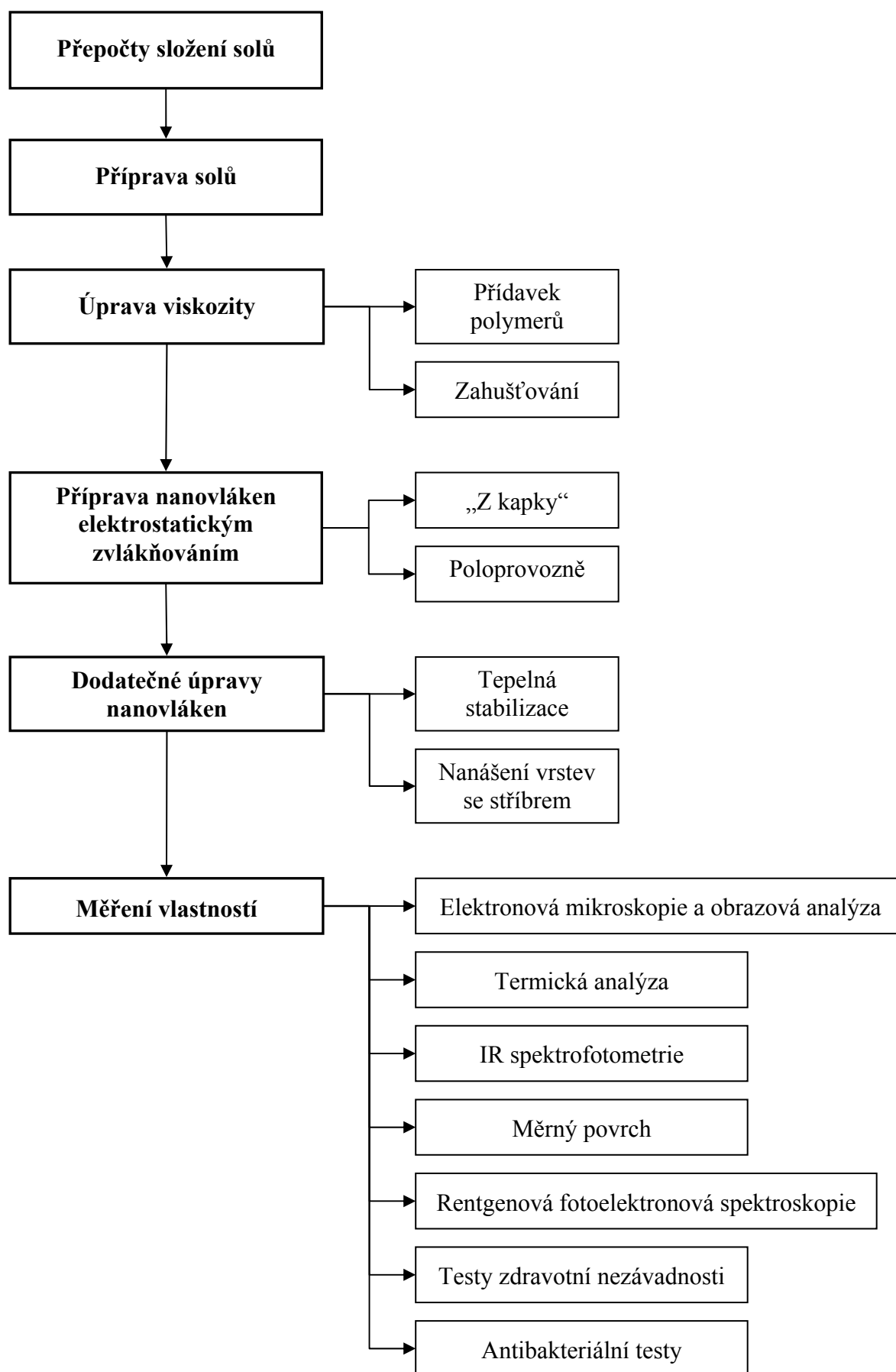
3.1 Schéma experimentálních prací

Experimenty v dizertační práci byly členěny dle schématu na obr. 59. Schéma přípravy nanovláken ze solů je uvedeno na obr. 60.

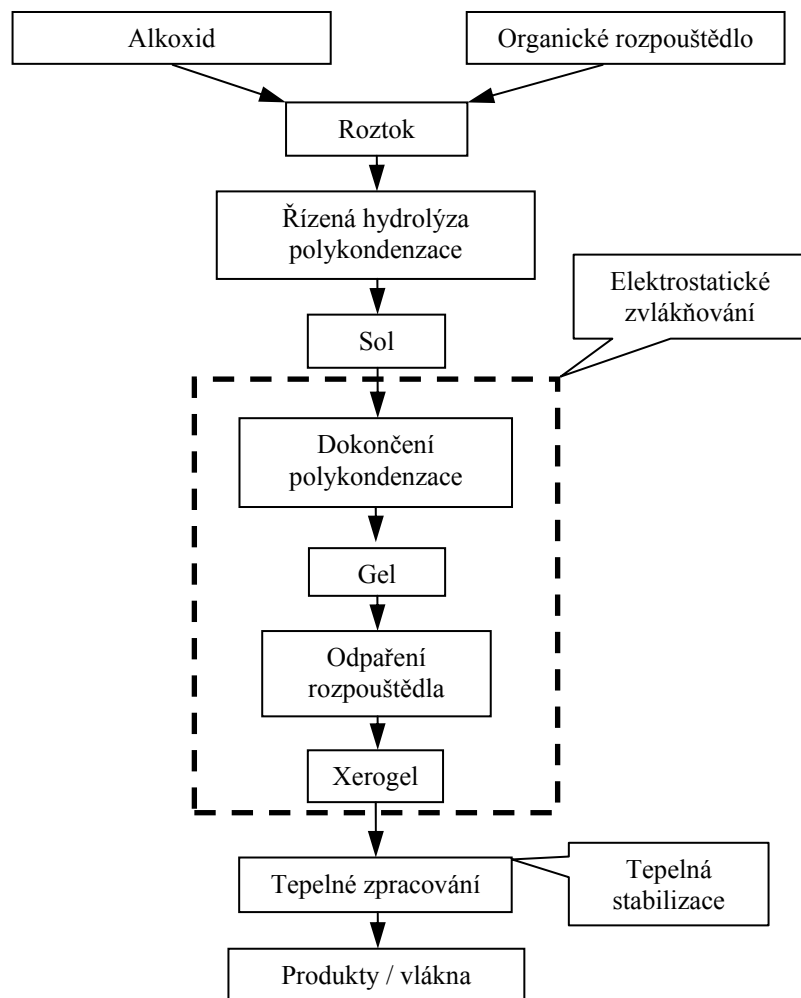
Vzhledem ke specifické zvláknění pomocí elektrostatického zvláknění bylo nutné vedle řízení přípravy solu s ohledem na tvorbu lineárních makromolekul mimo jiné také dosáhnout dostatečně vysoké viskozity. Vzhledem k vlastnosti připravených solů s obsahem oxidu křemičitého reagovat se vzdušnou vlhkostí a velmi intenzivně lnout prakticky ke všem povrchům, zvláště anorganických materiálů (kovů a skla), však nebylo možné experimentálně sledovat viskozitu a její změny dostupnými přístroji. Odstranění vrstvy oxidu křemičitého z povrchů je velmi obtížné a je možné prakticky pouze kyselinou fluorovodíkovou nebo koncentrovanými hydroxidy. Tyto chemikálie jsou však velmi agresivní a došlo by k napadení konstrukčních částí přístrojů.

Základní zkoušky zvláknění byly provedeny „z kapky“, následná příprava většího množství nanovláken pro zjišťování vlastností pak v poloprovozním měřítku, kde bylo jako nabitě elektrody použito „hrotového“ válečku. Připravená nanovláknenná vrstva byla vystavena teplotní stabilizaci (viz kap. 3.4.2). Pro antibakteriální testy bylo připraveno malé množství nanovláken z oxidu křemičitého s obsahem stříbra a dále byla na část nanovláken z čistého oxidu křemičitého nanosená vrstva oxidu křemičitého s obsahem stříbra metodou sol-gel. Přehled připravených anorganických nanovláknenných vrstev je uveden na obr. 61.

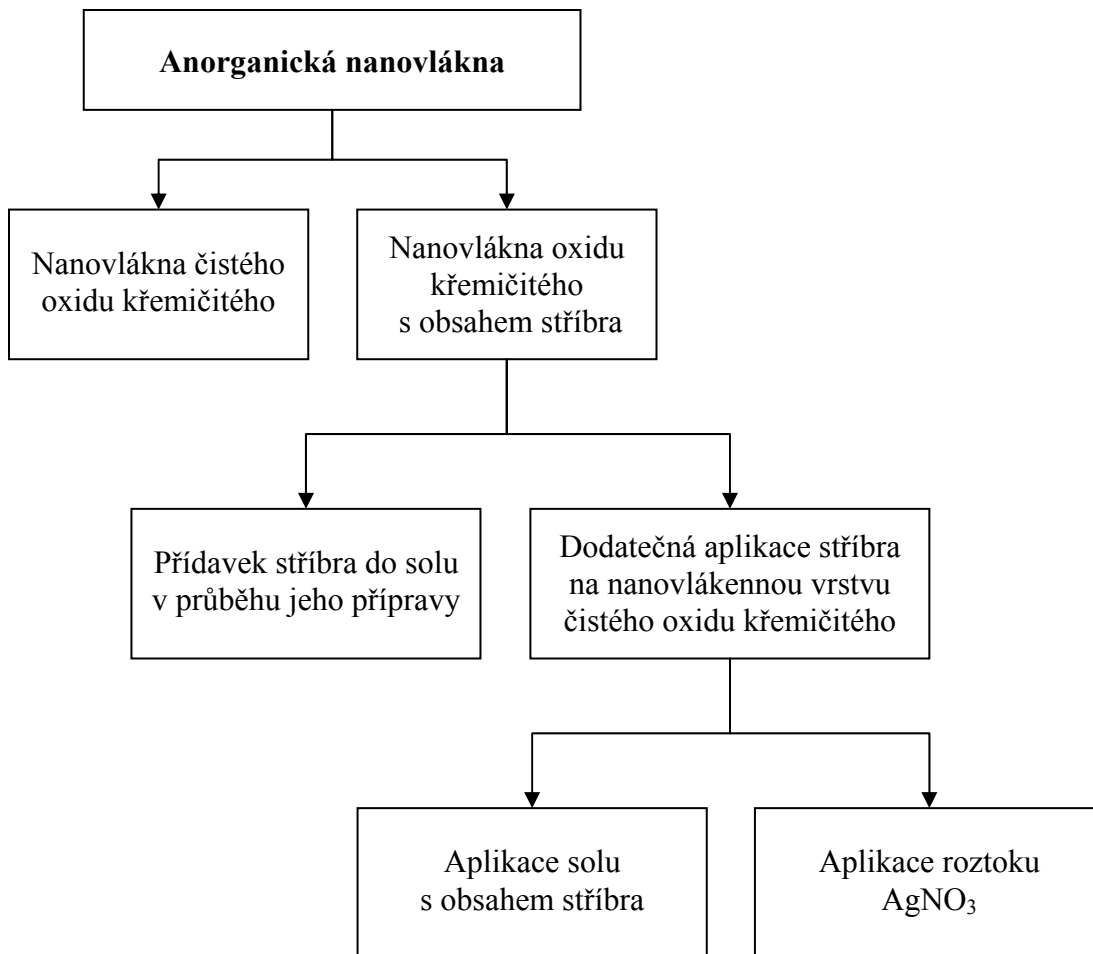
Měření vlastností připravených nanovláken zahrnovalo vedle jejich základních fyzikálních a chemických vlastností i vlastnosti související s jejich potenciální aplikovatelností, tedy testy jejich zdravotní nezávadnosti a antibakteriální testy.



Obrázek 59 - Schéma členění provedených experimentálních prací.



Obrázek 60 - Obecné schéma přípravy nanovláken ze solů.



Obrázek 61 – Schematický přehled typů připravených anorganických nanovlákenných vrstev na bázi oxidu křemičitého.

3.2 Příprava solů metodou sol-gel

3.2.1 Volba složení výchozích roztoků

Základní podmínky zvláknitelnosti solů připravených metodou sol-gel elektrostatickým zvlákněním jsou mimo jiné přítomnost lineárních makromolekul a vhodná viskozita. Volba složení výchozích solů musí být tedy zaměřena na oba tyto aspekty. Literární poznatky o této problematice byly již shrnuty v kap. 2.2.

Z faktorů ovlivňujících proces hydrolyzy a polykondenzace při metodě sol-gel jsou nejdůležitější koncentrace a povaha katalyzátorů, koncentrace alkoxidu a vody a hlavně jejich molární poměry. Jak již bylo uvedeno v kap.2.2, pro přípravu solů s lineárními makromolekulami je použitelná pouze kyselá katalýza. Podle literatury je kyselá katalýza převážně zajišťována přidávkem anorganických kyselin HCl a HNO₃. [4] Kyselina sírová

je sice také použitelná, ale vzhledem k její malé těkavosti by zůstávala v produktu a mohla by negativně ovlivňovat výsledné vlastnosti nebo použitelnost. Organické kyseliny (například kyselina octová) také katalyzují vznik lineárních polymerů, reakce však probíhá pomalu. [4] Z výše uvedených důvodů byla jako hlavní katalyzátor hydrolyzy a polykondenzace zvolena kyselina chlorovodíková a pouze v solech s obsahem stříbra byla použita kyselina dusičná. Z hlediska koncentrace kyseliny jako katalyzátoru byla jako výchozí zvolena koncentrace $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tato koncentrace zajišťuje dostatečnou kyselost prostředí (ve vodném roztoku pH nižší než 2) tak, aby byl preferován růst lineárních makromolekul na úkor větvení a tvorby shluků. [8]

Velmi důležitým faktorem pro řízení tvorby lineárních makromolekul je molární poměr $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Substechiomrický přídavek vody ($k < 2$) podporuje proces kondenzace produkující alkohol (reakce (3) str.18) a reakce jsou pomalé. Vyšší obsahy vody ($k > 2$) zvyšují podíl kondenzačních reakcí produkujících vodu (reakce (2) str.18), které jsou rychlejší. V případě hodnoty k rovné nebo větší než 4 je proces hydrolyzy velmi rychlý a hydrolyza všech vazeb Si - OR je prakticky dokončena před začátkem polykondenzace (reakce (1) str. 18). [8] V solu pak probíhá polykondenzace kyseliny křemičité, která rychle vede k tvorbě gelu. Protože při polykondenzačních reakcích podle rovnice (reakce (2) str. 18) se uvolňuje voda, k úplné hydrolyze všech vazeb Si - OR dochází dříve než při teoretické hodnotě $k = 4$. [4] Výpočty složení výchozích roztoků bez obsahu stříbra byly provedeny pro $k = 2$. V roztocích s obsahem stříbra byla podpořena rozpustnost dusičnanu stříbrného zvýšením obsahu vody až do hodnoty $k = 2,3$. Konkrétní výpočty složení jednotlivých roztoků pomocí programu Excel jsou uvedeny v příloze č.1 na CD.

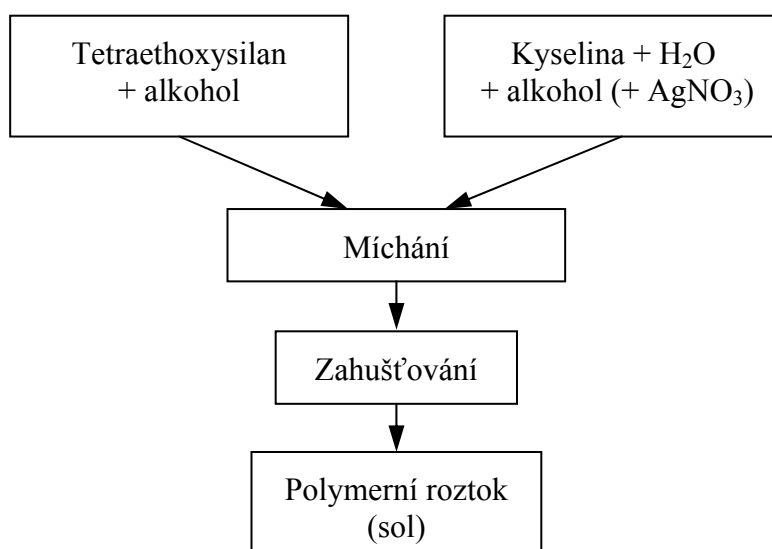
Dalším omezením z hlediska přípravy polymerních roztoků je striktní požadavek na vznik pravého roztoku v první fázi přípravy, jinak dochází k heterogenním reakcím za vzniku sraženin. Pro tento účel byl použit ternární diagram ethanol-voda-tetraethoxysilan (obr. 3.), ze kterého vyplývá, že mez mísitelnosti směsi ethanol-tetraethoxysilan je přídavkem vody velmi silně ovlivňována a při vyšších obsazích tetraethoxysilanu je dokonalá mísitelnost pouze pod 13,5 % hmotn. vody.

3.2.2 Použité chemikálie a základní postup přípravy

Pro experimentální práce byly použity chemikálie, které jsou přehledně uvedeny v tab. 5. Ostatní použité chemikálie (polymery zkoušené pro zahuštění roztoku) jsou specifikovány v příslušných kapitolách. Základní postup přípravy je znázorněn na obr. 62.

Tabulka 5 - Použité chemikálie.

Název	Specifikace	Chemický vzorec
tetraethoxysilan (TEOS) (tetraethylorthosilikát) $C_8H_{20}O_4Si$	dodavatel Merck čistota pro syntézy	$\begin{array}{c} O - CH_2 - CH_3 \\ \\ CH_3 - CH_2 - O - Si - O - CH_2 - CH_3 \\ \\ O - CH_2 - CH_3 \end{array}$
ethanol 96 %	dodavatel Penta pro UV spektroskopii	C_2H_5OH
izopropylalkohol 99,8 % (max. 0,1 % hmotn. H_2O)	dodavatel Penta, čistota p.a.	C_3H_7OH
Kyselina chlorovodíková 36 %	dodavatel Lachema, čistota p.a.	HCl
dusičnan stříbrný	dodavatel Vitrum, čistota p.a.	$AgNO_3$
destilovaná voda		H_2O



Obrázek 62 - Schéma základního postupu přípravy solů metodou sol-gel.

Příprava solů

Vypočítané a odměřené množství alkoholu bylo rozděleno na dva stejné objemové díly a nalito do Erlenmeyerových baněk. Do první části alkoholu v baňce bylo přidáno vypočítané množství tetraethoxysilanu, do druhé části vypočítané množství kyseliny a vody (množství korigováno na obsah vody v 36 % HCl i v izopropylalkoholu). Oba roztoky byly homogenně promíchány. Dále byla do roztoku tetraethoxysilanu v alkoholu po kapkách přidávána druhá část alkoholu s kyselinou a vodou. Reakční směs byla dále míchána. Výsledný sol byl ponechán při laboratorní teplotě k dokončení polykondenzačních reakcí nebo byl k urychlení těchto reakcí zahříván pod zpětným chladičem.

Zahušťování solů

Pokusné zahušťování solů přidavkem organických polymerů je popsáno v příloze č. 2. Zahušťování solů oddestilováním bylo provedeno v destilační aparatuře ze skleněné Erlenmeyerovy baňky na elektrickém vařiči s elektromagnetickým mícháním. Stupeň zahuštění byl sledován měřením množství oddestilovaného alkoholu a na závěr vážením.

3.2.3 Soly pro přípravu nanovláken na bázi oxidu křemičitého

Soly pro přípravu nanovláken čistého oxidu křemičitého

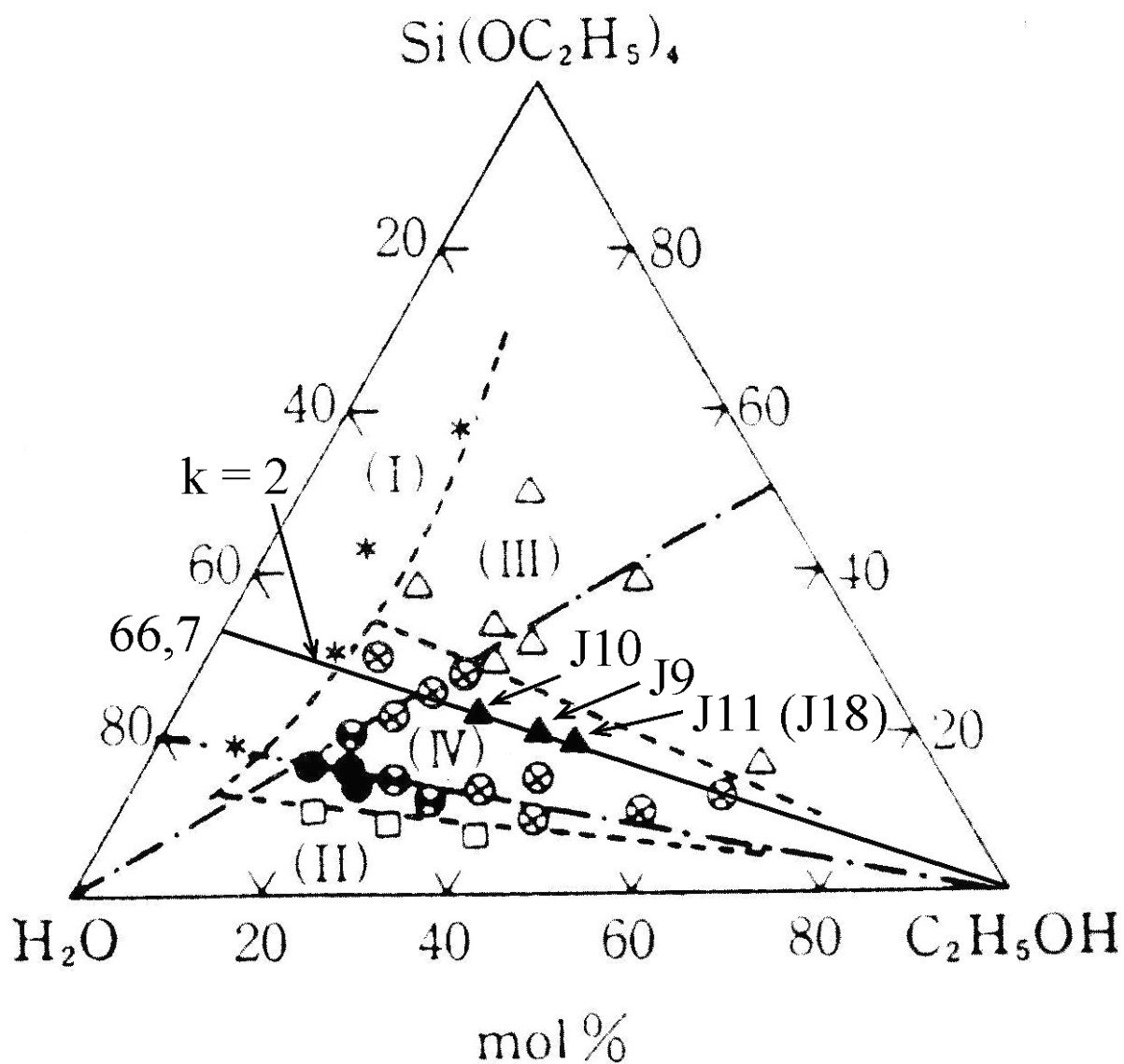
Dle poznatků viz. kap. 3.2.1 byly pro elektrostatické zvlákňování připraveny soly běžně používané pro tvorbu vrstev [198] s obsahem 6 g SiO₂/100 ml solu. Následně byly připraveny soly s co nejvyšším obsahem oxidu křemičitého, který je limitován přibližně 16 g SiO₂/100 ml solu z důvodu relativně nízkého obsahu křemíku v alkoxydu a nutností přidavku alkoholu jako rozpouštědla pro zajištění vzniku pravého roztoku s přidanou vodou v první fázi přípravy. Pro zvýšení viskozity roztoků byl zkoušen přírůdek různých polymerů lišících se vedle chemického složení i průměrnou molekulovou hmotností. Složení připravených solů a podrobnosti o použitých polymerech přidávaných pro zvýšení viskozity jsou uvedeny v příloze č. 2.

Po předběžných pokusech se zvýšením viskozity roztoků pomocí přírůdků organických polymerů (příloha č. 2) byly další soly zahušťovány oddestilováním alkoholu (kap. 4.1.2). Celkový přehled připravených solů v rámci této kapitoly se základními údaji je uveden v tab. 6.

Tabulka 6 – Složení výchozích roztoků pro výrobu nanovláken čistého oxidu křemičitého.

Označení	J9	J9/II	J10	J11	J11/II	J18
(C ₂ H ₅ O) ₄ Si TEOS [ml]	77	148	150	124,5	298,8	498
C ₃ H ₇ OH IPA [ml]	-	-	75,4	105	252	420
C ₂ H ₅ OH [ml]	40,9	78,6	-	-	-	-
HCl 36 % [ml]	0,3	0,6	0,6	0,5	1,2	2
HCl 2 mol.dm ⁻³ [ml]	-	-	-	-	-	-
H ₂ O [ml]	10,9	20,9	24	20	48	80
SiO ₂ [g/100 g roztoku]	17,84	17,84	18,03	15,29	15,29	15,29
SiO ₂ [g/100 ml roztoku]	16,06	16,06	16,15	13,40	13,40	13,40
k = H ₂ O/SiO ₂ [-]	2,00	2,00	2,03	2,04	2,04	2,04
Molární poměr IPA/SiO ₂ [-]	2,00	2,00	1,47	2,46	2,46	2,46
Molární poměr kyselina/SiO ₂ [-]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Modelovými výpočty složení výchozích roztoků pro hodnotu $k=2$ bylo zjištěno, že maximální obsah tetraethoxysilanu v pravém roztoku podle obr. 63 po přepočtu na oxid křemičitý odpovídá 22,4 g SiO₂/100 g roztoku. Úspěšná příprava pravého roztoku však byla dosažena až při sníženém obsahu 17,8 g SiO₂/100 g roztoku. Průběh izolinie pro $k=2$ a složení roztoku J9 (úspěšná příprava roztoku) jsou zakresleny v grafu na obr. 63.



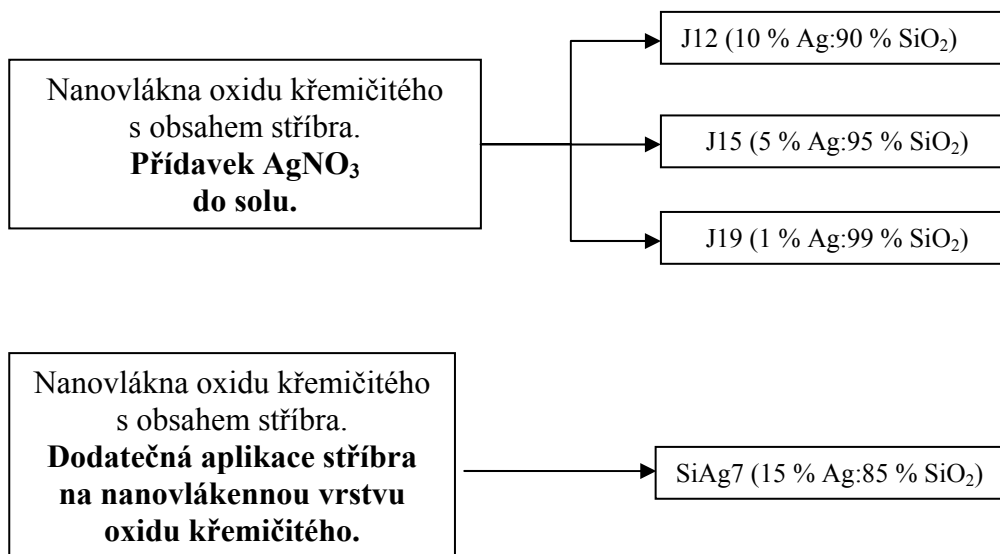
- * nemísitelnost (oblast I)
- nezvláknitelnost (oblast II)
- △ nedochází k tvorbě gelu (oblast III)
- kruhový průřez (oblast IV)
- ⊗ nekruhový průřez (oblast IV)
- ⊙ kruhový i nekruhový průřez (oblast IV)
- ▲ roztoky připravované v dizertační práci

Obrázek 63 – Mísitelnost a zvláknitelnost v soustavě pro molární poměr $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $[\text{HCl}]/[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] = 0,01$; hydrolýza při 80°C . Upraveno dle [7], do grafu zakresleny hodnoty pro složení J9, J10, J11 a izolinie $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2$.

Protože obdobný diagram pro systém izopropylalkohol-voda-tetraethoxysilan nebyl v literatuře nalezen, v rámci předběžných pokusů bylo experimentálně zjištěno, že v systému izopropylalkohol-voda-tetraethoxysilan jsou obdobné poměry z hlediska mísitelnosti (v mol %) jako v systému ethanol-voda-tetraethoxysilan. V grafu na obr. 63 jsou zakreslena složení J10 (neúspěšná příprava roztoku, nehomogenní roztok) a J11 (úspěšná příprava roztoku) se záměnou izopropylalkoholu za ethanol v molárním vyjádření. Získané výsledky jsou uvedeny v kap. 4.1.

Soly pro výrobu nanovláken oxidu křemičitého s obsahem stříbra

Stříbro bylo dávkováno ve formě AgNO_3 přímo do roztoku při jeho přípravě před jeho zvláknováním nebo bylo aplikováno na již vyrobenou nanovláknennou vrstvu čistého oxidu křemičitého dodatečně v podobě roztoku AgNO_3 nebo solu SiAg7 připraveného metodou sol-gel (obr. 64).



Obrázek 64 – Označení solů pro výrobu nanovláknenné vrstvy oxidu křemičitého s obsahem stříbra (% hmotn. Ag : % hmotn. SiO_2).

Celkový přehled připravených solů v rámci této kapitoly se základními údaji je uveden v tab. 7.

Tabulka 7 – Složení výchozích roztoků pro výrobu nanovláknenné vrstvy oxidu křemičitého s obsahem stříbra.

Označení	J12	J15	J19	SiAg7
(C ₂ H ₅ O) ₄ Si TEOS [ml]	22	92,8	249	2,55
C ₃ H ₇ OH IPA [ml]	23	85,2	203	96,8
C ₂ H ₅ OH [ml]	-	-	-	-
HNO ₃ 65 % [ml]	0,5	6	10	0,1
AgNO ₃ [g]	1,036	2,072	1,0658	0,1932
H ₂ O [ml]	3,5	14	37	0,35
SiO ₂ [g/100 g roztoku]	15,01	14,78	15,26	1,02
SiO ₂ [g/100 ml roztoku]	13,15	13,14	13,53	0,81
k = H ₂ O/SiO ₂ [-]	2,12	2,27	2,09	2,31
Molární poměr IPA/SiO ₂ [-]	3,05	2,68	2,38	111
Molární poměr kyselina/SiO ₂ [-]	0,073	0,207	0,129	0,126

Získané výsledky jsou uvedeny v kap. 4.1.

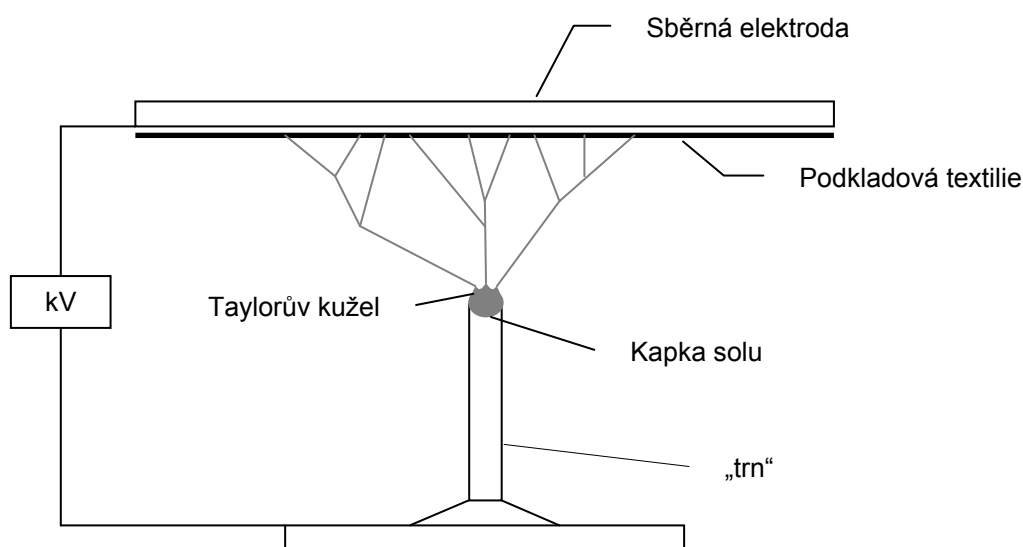
3.3 Příprava nanovláknenné vrstvy elektrostatickým zvlákňováním

Pro zjištění schopnosti solu zvlákňovat v laboratorním měřítku bylo použito zvlákňovacího zařízení, které je určeno pouze pro malé množství solu ve formě kapky (kap. 3.3.1). Sol byl nanášen v podobě kapek na vrchol „trnu“, který je součástí zvlákňovacího zařízení. Probíhá-li toto zvlákňování úspěšně, lze po přípravě dostatečného

množství solu provést zvlákňování poloprovozně, tj. dle patentu KNT TUL [1]. Toto zařízení umožňuje kontinuální tvorbu nanovláknenné vrstvy, která vzniká v pracovní šíři cca 30 cm.

3.3.1 Zvlákňování „z kapky“

Soly byly pokusně zvlákňovány na laboratorním zařízení pro elektrostatické zvlákňování, které se skládá z „trnu“, na který byla nanesena kapka solu, a uzemněné horní elektrody. Schéma tohoto zařízení je uvedeno na obr. 65. Sol byl nabitý a vlivem elektrostatických sil docházelo ke tvorbě nanovláken, které byly zachytávány na horní elektrodě s upevněnou podkladovou textilií.



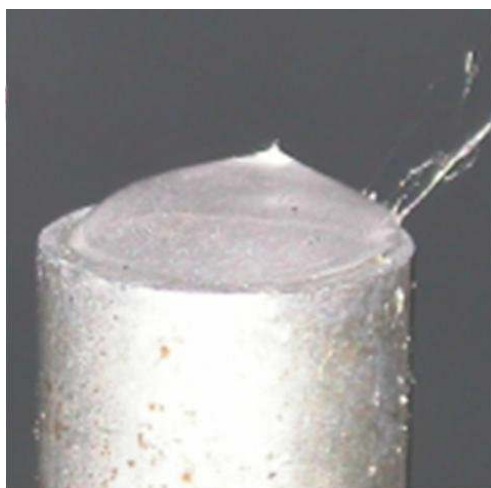
Obrázek 65 - Konfigurace zvlákňovacího zařízení – zvlákňování „z kapky“.

Pro zvlákňování solu byly používány vzorky odebrané v průběhu destilace. Sol byl nanášen skleněnou tyčinkou do prohlubně na vrcholu „trnu“ (obr. 66) a toto množství solu bylo následně elektrostaticky zvlákňováno. Nanovláknenná vrstva se tvořila na podkladovém polypropylenovém materiálu umístěném na protější sběrné elektrodě. Zvlákňovací zařízení bylo po dobu experimentu umístěno v digestoři.

Parametry zvlákňování „z kapky“:

napětí: 40 kV

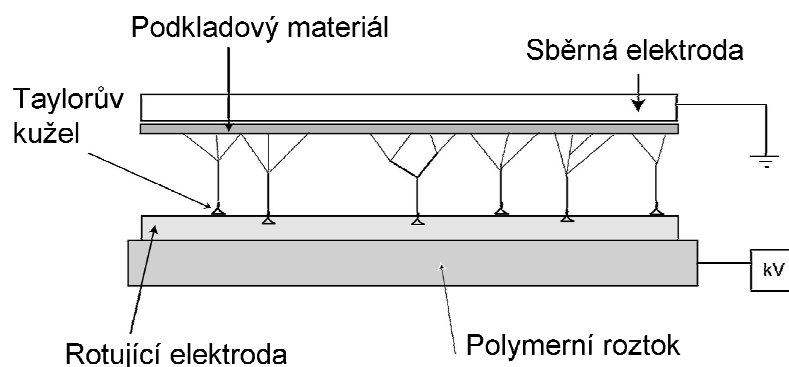
vzdálenost vrcholu „trnu“ od sběrné elektrody: 18 cm.



Obrázek 66 - Detail vrcholu „trnu“ a nasedající kapky polymerního roztoku. [45]

3.3.2 Zvlákňování na poloprovozním zařízení

Soly, které se podařilo úspěšně připravit a zvláknit „z kapky“, byly následně připraveny ve větším objemu a zvlákněny na poloprovozním zařízení (obr. 67), které pracuje na principu patentované technologie KNT TUL [1]. Taylorovy kužely jsou v případě tohoto zařízení tvořeny z tenké vrstvy solu na povrchu rotujícího válce, který je částečně ponořený do solu. Taylorovy kužely jsou na tomto válci vytvářeny blízko vedle sebe po celé délce válce, proto toto uspořádání dosahuje vysoké výrobní kapacity při zvlákňování. Proudění solu při pohybu ke sběrné elektrodě poté odpařením rozpouštědla a reakcí s vlhkostí zgelovatí a formují se na podkladovou textilií procházející pod sběrnou elektrodou, na kterou dopadají v podobě nanovláknenné vrstvy. Podkladová textilie s nanovláknennou vrstvou je následně kontinuálně odváděna a navíjena. Pro nejefektivnější tvorbu nanovláknenné vrstvy ze solů připravených metodou sol-gel byl při procesu elektrostatického zvlákňování použit speciálně upravený tzv. „hrotový“ váleček s výčnělky na povrchu.



Obrázek 67 - Čelní pohled na zvlákňovací zařízení dle patentu KNT TUL. [199]

V průběhu procesu elektrostatického zvlákňování byly měněny parametry zvlákňovacího zařízení (napětí, odtahová rychlost, vzdálenost elektrod). Při prvním úspěšném zvlákňení solu J11/II po jeho zahuštění (oddestilováno 56 % objemu výchozího roztoku) byly experimentálně optimalizovány parametry nastavení zařízení.

Nejlepší výsledky byly dosaženy s těmito parametry:

napětí: 60 až 70 kV

odtah: 0,1 až 0,4 m.min⁻¹

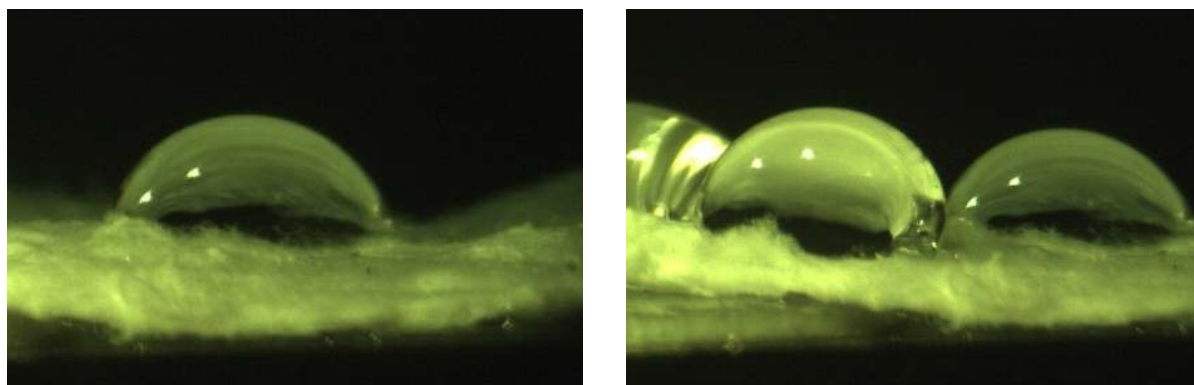
vzdálenost elektrod: 205 až 235 mm.

Obdobně byly zvlákňeny i soly J18 a (se specifickými podmínkami nastavení) i J19. Výsledné nanovlákněné vrstvy jsou zdokumentovány v kap. 4.2.2.

3.4 Dodatečné úpravy nanovláken

3.4.1 Dočištění povrchu nanovlákněné vrstvy extrakcí.

Jak bylo zjištěno při úvodních experimentech s namáčením nanovlákněné vrstvy (kap. 3.4.3), byla nanovlákněná vrstva nepravidelně kontaminována naadsorbovanými organickými látkami, jejichž přítomnost se projevovala lokálními rozdíly v úhlu smáčení nanovlákněné vrstvy vodou tj. hydrofobitou a hydrofilitou (obr. 68). Byl proměřen původní, nestabilizovaný vzorek nanovlákněné vrstvy J18 IR spektrofotometrií (kap. 4.3.1). Pro odstranění nežádoucích zbytků organických látek bylo vyzkoušeno tepelné zpracování nanovlákněné vrstvy a dále byla provedena extrakce nanovlákněné vrstvy v organickém rozpouštědle (hexanu) na Soxhletově přístroji (4 extrakční cykly) a nanovlákněná vrstva byla následně ponechána volně na vzduchu při laboratorní teplotě k odpaření zbytků rozpouštědla. Pro potvrzení předpokládaného odstranění zbytků naadsorbovaných organických látek z nanovlákněné vrstvy byla následně použita IR spektrofotometrie.



Obrázek 68 - Lokální hydrofilita a hydrofobita nanovlákněné vrstvy ze solu J18.

3.4.2 Tepelná stabilizace vyrobené nanovlákněné vrstvy

Původní, tj. právě vyrobený, nanovlákněný materiál je ve fázi gelu a nemá ještě stabilizovanou strukturu. Vzájemné propojení koloidních částic z původního solu ještě není dokončeno a materiál není dehydratován. Při ponechání právě vyrobené nanovlákněné vrstvy volně položené při teplotě a vlhkosti okolního prostředí dochází k určitému „vysychání“ nanovlákněné vrstvy v čase a k vizuálním změnám (obr. 69).



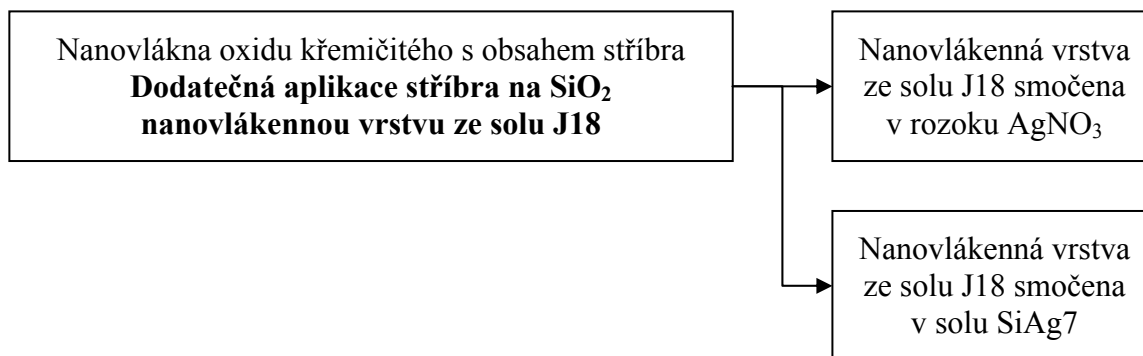
Obrázek 69 - „Vysychání“ nanovlákněné vrstvy oxidu křemičitého. Digitální fotoaparát, skutečná velikost.

Tyto samovolné změny nanovlákněné vrstvy se projevují vznikem „trhlin“ a „popraskaných“ míst v ploše této vrstvy. Pro další použití tohoto materiálu je nutné jeho strukturu stabilizovat.

Pro stabilizaci a dehydrataci nanovlákněné vrstvy byly zvoleny podmínky vycházející z aktivace silikagelu pro adsorpční chromatografii (160 až 180 °C, 18 až 24 hodin) [200], pouze doba tepelného zpracování byla vzhledem k průměru nanovláken a tím výrazně zkrácené doby potřebné k difúzi vodních par póry snížena na 2 hodiny.

3.4.3 Dodatečná aplikace vrstev s obsahem stříbra na nanovlákněnou vrstvu

Pro srovnání a hledání méně obtížného způsobu aplikace stříbra do nanovlákněné vrstvy (kap. 3.2.3) byly vyzkoušeny i jiné způsoby jeho nanášení (obr. 70). Stříbro bylo na nanovlákněnou vrstvu z čistého oxidu křemičitého vyrobenou zvlákněním solu J18 aplikováno dodatečně následným smočením vyrobené vrstvy v roztoku AgNO_3 nebo nanosením tenké vrstvy (desítky μm) solu SiAg7 (kap. 3.2.3).



Obrázek 70 - Způsoby dodatečné aplikace stříbra na nanovláknennou vrstvu oxidu křemičitého.

Namáčení nanovláknenné vrstvy ze solu J18 bylo provedeno vložením do roztoku AgNO_3 o koncentraci $0,1932 \text{ g AgNO}_3/100 \text{ ml}$. Části nanovláknenné vrstvy byly v roztoku AgNO_3 ponechány cca 10 minut a poté byly vyjmuty a ponechány k samovolnému usušení při laboratorní teplotě.

Nanesení tenké vrstvy SiAg7 (15 % hmotn. Ag : 85 % hmotn. SiO_2) na nanovláknennou vrstvu ze solu J18 bylo dosaženo prostým namočením této vrstvy do solu SiAg7 na dobu cca 10 minut, vyjmutím a ponecháním v laboratorním prostředí do druhého dne k dokončení hydrolyzačních a polykondenzačních reakcí a k vysušení. Následující den byla vrstva tepelně zpracována při $180 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 hod.

3.5 Vlastnosti připravené nanovláknenné vrstvy

3.5.1 Elektronová mikroskopie a obrazová analýza

Pro charakterizaci nanovláken je velmi důležitý jejich průměr. K vyhodnocení průměrů nanovláken byly použity snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu (Vega Tescan, Brno na KTM FT TUL, příloha č. 10 [201]). Po jejich vyhodnocení pomocí obrazové analýzy Lucia G byla získaná data (viz. příloha č. 5), ze kterých byly sestaveny pro jednotlivé sledované nanovláknenné vrstvy histogramy průměrů nanovláken (kap. 4.4.1).

Ke statistickému zpracování naměřených dat byl použit statistický program QC ExpertTM, (verze 2.7). Z tohoto programu byl využit modul Pravděpodobnostní modely. Tímto modulem byl metodou maximální věrohodnosti hledán statistický model (rozdělení), který nejlépe popisuje data (k dispozici je celkem 11 jednorozměrných rozdělání). Testovány byly celkem tři skupiny dat (označení: J11/II, J18 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ a J18 nest.), které obsahují průměry

nanovláken, získané vyhodnocením SEM snímků nanovláčenných vrstev pomocí obrazové analýzy LUCIA G. Kompletní výsledky testů jsou uvedeny v příloze (viz. přílohy č. 5 a 6).

3.5.2 Termická analýza

Důležitou vlastností nanovláken oxidu křemičitého je jejich chování při zahřívání. Pro tyto zkoušky byla použita nanovláčna ze solu J18 bez tepelné stabilizace. Byla sledována závislost jejich termomechanických vlastností na teplotě pomocí přístroje pro termomechanickou analýzu TMA CX04R. Tento přístroj registruje rozměrové změny materiálu (v našem případě tloušťku vrstvy nanovláken při konstantním přítlaku 500 mN) v závislosti na teplotě při konstantní rychlosti ohřevu.

Pro objasnění dějů probíhajících v oblastech teplot, při kterých byly pomocí TMA registrovány změny, byla použita termogravimetrická analýza. Měření TGA bylo provedeno ve společné laboratoři chemie pevných látek UMCh AV ČR a UPa [202] na přístroji DMA DX047 firmy R.M.I. Byla použita nestabilizovaná nanovláčenná vrstva ze solu J18 při čtyřech rychlostech ohřevu mezi 1 až 10 °C/min.

3.5.3 IR spektrofotometrie

Měření reflexních IR spekter vzorků nanovláken bylo provedeno na přístroji FTIR Spectrometer Spectrum-One (Perkin-Elmer, USA) [203]. Měření bylo provedeno reflexní technikou pomocí ATR nástavce na krystalu ze ZnSe.

Byla proměřena spektra vzorku původních nanovláken ze solu J18, vzorku nanovláken ze solu J18 tepelně zpracovaných při 180 °C po dobu 2 hodiny a vzorku nanovláken ze solu J18 tepelně zpracovaných při 550 °C po dobu 2 hodiny (kap. 4.3.1).

3.5.4 Stanovení měrného povrchu

Měrný povrch tepelně stabilizovaných (180 °C, 2 hod) nanovláken ze solu J18 po extrakci hexanem byl stanoven na přístroji ASAP 2020 (ÚFCH AV ČR Praha [204]). Vyhodnocení bylo provedeno firemním programem firmy Micromeritics, USA.

3.5.5 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Pro charakterizaci povrchu vzorků nanovláken modifikovaných stříbrem byla použita rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS). Vlastní měření a základní vyhodnocení bylo provedeno v Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR v Praze [205]. Měření fotoelektronových spekter byla provedena na spektrometru ESCA3 MkII (VG Scientific,

Anglie) ve vakuu 2×10^{-9} mbar. K excitaci elektronů bylo použito záření $Al K\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV). Hemisférický analyzátor elektronů byl provozován v režimu FAT (fixed analyzer transmission).

Vedle nanovláken ze solu J19 s obsahem stříbra a nanovláken ze solu J18 modifikovaných vrstvou SiAg7 byly pro srovnání proměřeny i vlastnosti nanovláken ze solu J18 bez vrstvy (pouze tepelně zpracovaných při 180 °C po dobu 2 hodin) a dále nanovláken ze solu J18 namočených do vodného roztoku $AgNO_3$ a znovu tepelně zpracovaných při 180 °C po dobu 2 hodin. Pro srovnání byla nanosená vrstva obdobného složení jako SiAg7 i na vlákna viskózy a opět tepelně zpracována při 180 °C po dobu 2 hodin. Byly proměřeny i vlastnosti čisté viskózy.

3.5.6 Testy zdravotní nezávadnosti

Testy byly prováděny na Ústavu skla a keramiky VŠCHT v Praze [206]. Vyrobená nanovláčenná vrstva byla z důvodu ověření její zdravotní nezávadnosti (výroba, použití a manipulace s materiálem) podrobena testům simulujícím rozpouštění nanovláken v plicním prostředí.

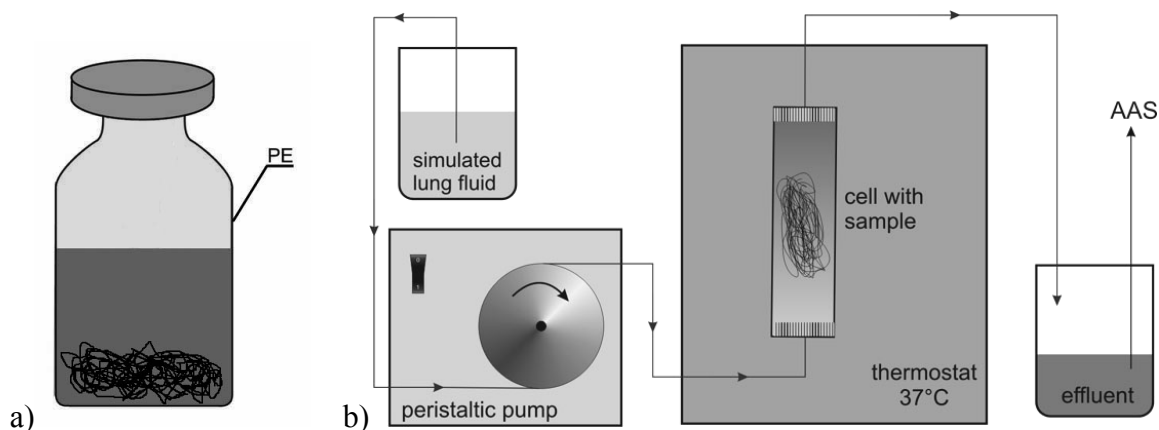
Testovaný materiál:

- Nanovláčenná vrstva ze solu J11/II sejmutá z podkladové netkané textilie podrobena stabilizaci (180 °C, 2 hod).
- Nanovláčenná vrstva po extrakci v hexanu na Soxhletově extraktoru (4 cykly) po tepelné stabilizaci (180 °C, 2 hod).

Měrný povrch nanovláken ze solu J11/II byl orientačně změřen metodou BET na VŠCHT Praha. Celkový měrný povrch vláken činil $83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Vzorek však obsahoval dle SEM snímků (kap. 4.2.2) částice z korálového efektu, které jsou pravděpodobně porézní. Vzhledem k tomu, že daný materiál byl (alespoň z části) porézní, byl pro porovnání rychlosti rozpouštění s neporézními skelnými a keramickými vlákny použit pouze povrch geometrický o hodnotě $6,06 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (vypočítaný ze střední hodnoty průměru nanovláken).

Za účelem sledování rozpustnosti byla nanovláčena podrobena testům v destilované vodě s pH upraveným pomocí TRIS (tris(hydroxymethyl)aminomethan) a HCl na hodnotu 7,4. Tento korozní roztok může v prvním přiblížení simulovat prostředí extracelulární plicní tekutiny. Pro měření rychlosti rozpouštění bylo použito dvou uspořádání testu (obr. 71). Při statickém testu bylo předem zvážené množství nanovláken vloženo do polyetylenové

lahve a zalito korozním roztokem. V druhém případě bylo použito dynamické uspořádání testu, kdy stále čerstvý korozní roztok proudí kolem testovaného materiálu v průtočné cele a simuluje tak průtok tělních tekutin v lidském organismu. Toto uspořádání tak eliminuje možné nevýhody statického testu.



Obrázek 71 - Schématické uspořádání a) statického a b) dynamického testu. [185]

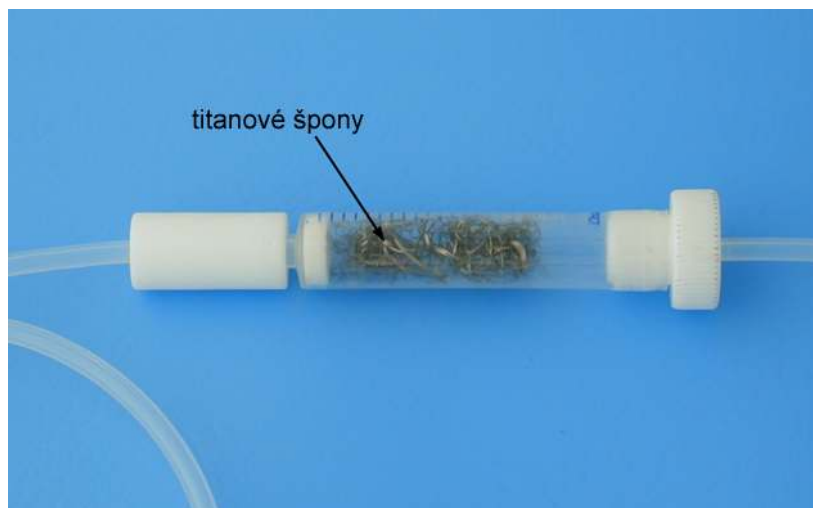
Simulated lung fluid – simulovaná plicní tekutina, peristaltic pump – peristaltické čerpadlo, cell with sample – cela se vzorkem, thermostat – termostat, effluent – odtok.

Statický test

Nanovlákná byla vložena do třech polyethylenových baněk a zalita korozním roztokem. Lahvičky se vzorky byly umístěny v biologickém termostatu nastaveném na 37 °C. Celková doba testu byla 48 hodin, resp. 7 dní.

Dynamický test

Nanovlákná byla vložena do třech polyethylenových průtočných cel. Kolem vláken v celách protékal po dobu testu (48 hodin) rychlostí přibližně 120 ml.den⁻¹ korozní roztok. Výluhy po interakci s vlákny byly jímány do zásobních lahví a poté analyzovány (byl stanoven obsah sloučenin křemíku ve vyjádření jako SiO₂). Cely se vzorky byly umístěny ve vodní lázni o teplotě 37 °C. Celkové uspořádání testu dokumentují obr. 71. a obr. 72. Časový průběh koncentrace je průměrem z jednotlivých měření.



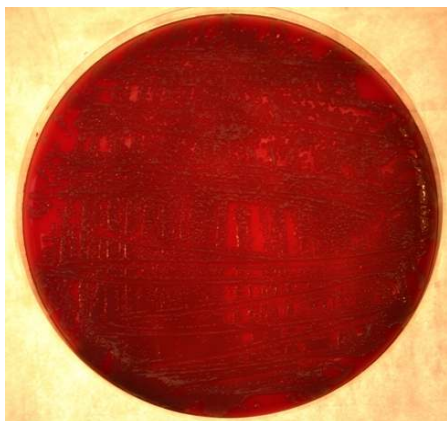
Obrázek 72 - Detail korozní cely.

3.5.7 Antibakteriální testy

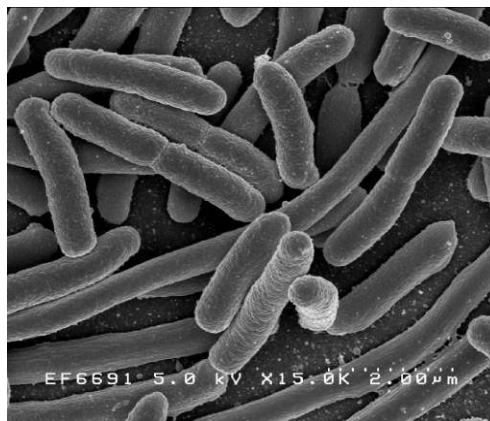
Antibakteriální testy vyrobených nanovláken byly prováděny na několika vybraných bakteriálních kmenech na KCH FP TUL [207]. Byly testovány tyčkovité a kulovité bakterie, jednalo se zejména o patogenní kmeny, které způsobují velké problémy při léčbě kožních ran:

- *Acinetobacter baumannii*
- *Klebsiella pneumoniae*
- *Stafylococcus aureus*
- *Pseudomonas aeruginosa*
- *Escherichia coli*.

K určení baktericidních účinků testovaných vzorků nanovláken oxidu křemičitého s obsahem stříbra byla jako základ použita norma pro testování textilních materiálů AATCC 147 [208]. Tato norma byla přizpůsobena námi testovaným vzorkům a účelům, pro které jsou tyto vzorky určeny. Norma byla rozšířena o metodu tzv. dvojí inkubace. Tato metoda byla vyvinuta na pracovišti KCH FP TUL a je vhodná jako doplnění k normě základní. Jde o zjištění antibakteriálních efektů nejrůznějších textilních substrátů včetně nanovláken. Při pokusech byla naředěná bakteriální kultura vyočkována na krevní agar při ředění 10^4 . Bakterie byly nanášeny pomocí mikropipety a standardizované kličky. Kapka roztoku naředěné bakteriální kultury byla umístěna do středu misky, odkud byla roztírána pomocí kličky. Snahou bylo dosáhnout co největšího a rovnoměrného rozmístění bakterie na povrchu agaru. Na takto připravené Petriho misky s koloniemi bakterií (obr. 73, obr. 74) byly vloženy vzorky nanovláken (pro srovnání společně s jiným textilním materiálem: viskóza, bavlna). Petriho misky byly inkubovány v termostatu 24 hod při 33 °C.



Obrázek 73 - Petriho miska s bakteriální kulturou *Escherichia coli*.



Obrázek 74 - *Escherichia coli*. [209]

Po 24 hodinové inkubaci byly vzorky vyhodnoceny a vyfotografovány. Jako první výsledek bylo hodnocení velikosti tzv. „hallo zóny“ (jedná se o zábranu růstu bakterií po obvodu studovaného materiálu) a počet kolonií v „hallo zóně“. Následně byl proveden stěr spodiny testovaného materiálu a byla sledována inhibice růstu těchto přeočkovaných bakterií (za stejných podmínek časových i teplotních). Po odstranění tkanin byly provedeny stěry ze středu místa a stěr byl nanesen na čisté Petriho misky s agarem. Tímto způsobem bylo zjišťováno, zda testovaný materiál bakterie nacházející se pod ním úplně inhibuje, omezí jejich růst nebo nemá na jejich inhibici žádný vliv. Takto odebrané vzorky se s Petriho miskami umístily do inkubátoru. Po 24 hodinách byly vyhodnoceny a vyfotografovány výsledky.

Antibakteriální testy nanovláken oxidu křemičitého s obsahem stříbra

První skupina testů byla provedena s nanovláknennou vrstvou připravenou ze solu J19 (1 % hmotn. Ag : 99 % hmotn. SiO₂), stabilizovanou při 180 °C 2 hod. Souběžně byl testován i srovnávací materiál.

Srovnávací materiál:

- bavlna, viskóza, oba povrstvené solem obdobným SiAg7 s obsahem 10 % hmotn. Ag : 90 % hmotn. SiO₂.

Použité bakterie:

- *Acinetobacter baumannii*, *Klebsiella pneumoniae*, *Stafylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*.

Ve druhé skupině testů byl použit nanovláknový materiál ze solu J18 povrstvený solem SiAg7 s obsahem 15 % hmotn. Ag : 85 % hmotn. SiO₂ a dále roztokem AgNO₃ (kapitola 3.4.3). Souběžně byl testován i srovnávací materiál.

Srovnávací materiál:

- bavlna, viskóza, oba povrstvené solem SiAg7 s obsahem 15 % hmotn. Ag : 85 % hmotn. SiO₂.

Použité bakterie:

- *Escherichia coli* a *Staphylococcus aureus*.

4 Výsledky a diskuse

4.1 Příprava solů metodou sol-gel

Optimalizace volby složení výchozích roztoků, volba vhodného rozpouštědla a stupeň jejich zahuštění s ohledem na jejich zvláknitelnost a stabilitu solu v čase jsou uvedeny v kap. 4.1.1, 4.1.2 a příloze č. 3.

4.1.1 Volba složení výchozích roztoků

Aby bylo možné vytvořit ze solu procesem elektrostatického zvláknování nanovláknou, je nezbytné připravit sol s odpovídajícími vlastnostmi. Z rozboru požadavků na zvláknitelnost solů a ze zákonitostí sol-gel procesů vyplynulo, že pro přípravu výchozích roztoků je třeba při výpočtech složení (kap. 3.2.3) preferovat hodnotu parametru molárního poměru $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ v rozmezí 2 až 2,5 [7] společně s podmínkou kyselé katalýzy. Roztoky s hodnotou $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ vyšší než cca 2,5 a roztoky zásaditě katalyzované nejsou zvláknitelné. V roztocích s hodnotou $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ výrazně menší než 2 probíhají polykondenzační reakce pomalu, výsledné makromolekuly mají malou molekulovou hmotnost a mohou nastat problémy se zvláknitelností. Koncentrace primárního pravého roztoku systému tetraethoxysilan + voda + izopropylalkohol je omezena vzájemnou nemísitelností složek voda + tetraethoxysilan, proto je v modelových výpočtech tohoto složení nutný relativně vysoký obsah alkoholu, který snižuje přepočtenou koncentraci oxidu křemičitého v roztoku na max. množství 16 g $\text{SiO}_2/100$ g roztoku. Dle údajů uváděných v literatuře (rešerše kap. 2.4.1) je tato situace řešena přidavkem dalšího polymeru (např. PVP-polyvinylpyrrolidonu, kap. 2.4.2), kdy ale dochází ke vzniku vláken s vysokým obsahem organických složek. Je zde nutný proces kalcinace, který ve svém výsledku poskytuje vlákna čistě anorganického složení, ale s menší vzájemnou soudržností takto připraveného materiálu (křehká, vysoce porézní nanovlákná). Vzhledem k teplotám, kterým je materiál během kalcinace vystaven (cca 700 °C), dochází na jeho povrchu k odstranění –OH skupin, materiál se stává nerozpustný a inertní. Je zde proto výrazně vyšší pravděpodobnost potenciální zdravotní nebezpečnosti. Při výpočtech výchozího složení solu byly zohledňovány meze nemísitelnosti tetraethoxysilanu s ethanolem (obr. 3, obr. 63), který byl jako rozpouštědlo použit ve výpočtech solu J9. Použití izopropylalkoholu bylo testováno na základě zkušeností s ethanolem, jehož užití bylo podloženo literárními údaji (rešerše kap. 2.2.2). Vzhledem k vyšší pořizovací ceně ethanolu, relativně vysokému obsahu vody v běžných preparátech

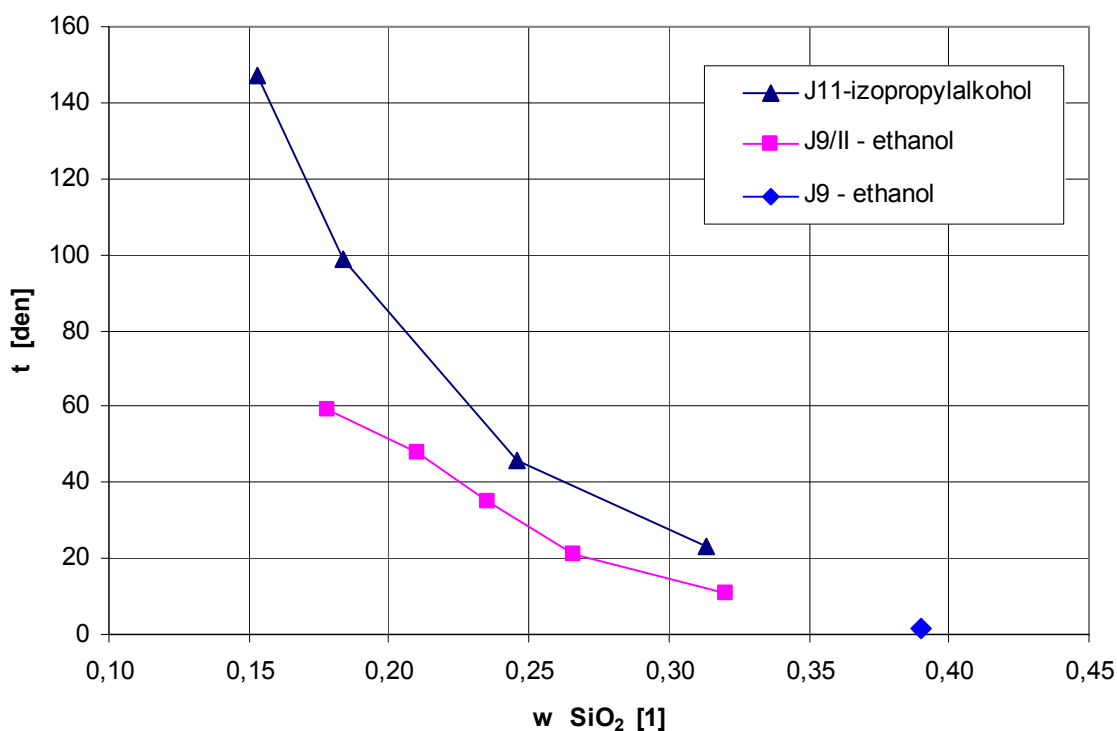
(přes 4 obj. %) a zpravidla neznalosti přesného obsahu vody pro korekci složení výchozího solu se jevil izopropylalkohol s garantovaným obsahem do 0,1 obj. % vody výhodnější. Hlavním kritériem při výběru rozpouštědla však byla vyšší stabilita solu v čase, která byla lepší u izopropylalkoholu (kap. 4.1.2).

4.1.2 Roztoky pro přípravu nanovláken na bázi oxidu křemičitého

Sol s označením J9 nevykazoval po smísení složek a proběhnutí hydrolyzy a polykondenzace schopnost zvláknovat „z kapky“, proto bylo následně provedeno jeho zahuštění ve dvou stupních s cílem zvýšení viskozity oddestilováním rozpouštědla. Celkem bylo oddestilováno 54 % hmotn. rozpouštědla a byl získán zahuštěný sol s 39 % hmotn. SiO₂. Takto upravený sol byl poté ihned po zahuštění úspěšně zvlákněn „z kapky“ a byla tak vytvořena první anorganická nanovláknina na TUL. Po cca 20 hodinách od jeho zahuštění bylo zvláknování úspěšně zopakováno. Teprve po 33 hodinách od jeho zahuštění došlo k přeměně zahuštěného solu J9 na gel.

Pro zjištění minimálního potřebného zahuštění solu k dosažení jeho zvláknitelnosti, zjištění doby použitelnosti zahuštěného solu a vlivu druhu použitého alkoholu jako rozpouštědla (ethanol, izopropylalkohol) na stabilitu solu byl proveden pokus se soly J9/II (opakování výchozího složení J9, ethanol) a J11 (obdoba J9 s izopropylalkoholem). Oba soly byly postupně zahušťovány oddestilováním rozpouštědla a průběžně byly odebírány vzorky, u kterých byla sledována schopnost zvláknění „z kapky“ a doba jejich stability do gelace. Získané výsledky jsou shrnuty v tab. 1 v příloze č. 3, v příloze č. 4 a grafu 1, kde je uvedena i hodnota pro sol J9. Jak ukazují tyto výsledky, sol obsahující jako rozpouštědlo izopropylalkohol (J11) dosahuje prokazatelně vyšší stability v čase při odpovídajícím stupni zahuštění.

Závislost zvláknitelnosti „z kapky“ na stupni zahuštění solu ukazuje tab. 2 uvedená v příloze č. 3. Oba použité alkoholy vedou k přípravě zvláknování schopného solu po zahuštění minimálně na cca 29 % hmotn. SiO₂. Po tomto zahuštění se projevil významný rozdíl ve stabilitě připravených solů. Sol J11 s izopropylalkoholem byl použitelný cca 23 dní, naproti tomu sol J9 s obsahem ethanolu pouze cca 11 dní. Protože i z hlediska stability solů se jeví použití izopropylalkoholu pro další přípravu solů jako výhodnější, při dalších pokusech byl používán již pouze izopropylalkohol.



Graf 1 – Závislost doby do okamžiku gelace solů na jejich konečném zahuštění. Obsah SiO_2 v solu označený w je vyjádřen jako hmotnostní zlomek.

Na základě výše uvedených poznatků byl sol s označením J11/II (stupeň zahuštění 31,7 % hmotn. SiO_2) poprvé zvlákněn v poloprovodním měřítku. Po obdržení výsledků předběžných testů zdravotní nezávadnosti takto připravené nanovlákněné vrstvy byl připraven zahuštěný sol J18 (29,8 % hmotn. SiO_2) ve větším měřítku a po jeho úspěšném poloprovodním zvláknění vzniklo dostatečné množství nanovlákněného materiálu pro další testy a analýzy.

V průběhu přípravy polymerního roztoku s přidávkou AgNO_3 bylo zjištěno, že zvýšené obsahy AgNO_3 ve výchozím solu (10 resp. 5 % hmotn. Ag v sušině Ag + SiO_2) vedly během přípravy k opětovnému vysrážení krystalického AgNO_3 v solu před jeho zvlákněním nebo ke tvorbě šedostříbrného zákalu vzniklého po smíchání všech komponent při přípravě solu. Uvedené problémy se nepodařilo odstranit a sol tak nemohl být zvlákněn. Úspěšné elektrostatické zvláknění bylo dosaženo až se solem J19 s obsahem 1 % Ag : 99 % SiO_2 po zahuštění na 29,1 % hmotn. sušiny (Ag + SiO_2). Stupeň zahuštění solů nutný pro jejich úspěšné zvláknění je uveden v tab. 8.

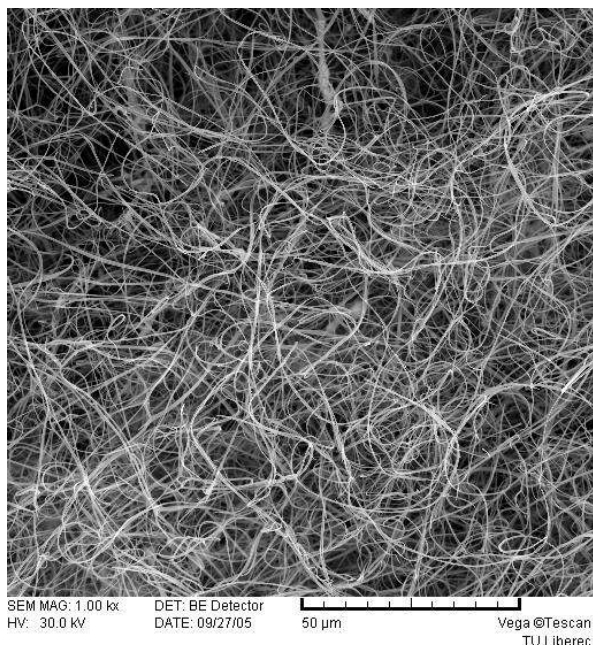
Tabulka 8 – Závislost zvláknitelnosti „z kapky“ na stupni zahuštění solů.

označení	w (SiO ₂) [% hmotn.]
J9	39,0
J9/II	32,1
J11	31,3
J11/II	31,7
J18	29,8
J19	29,1

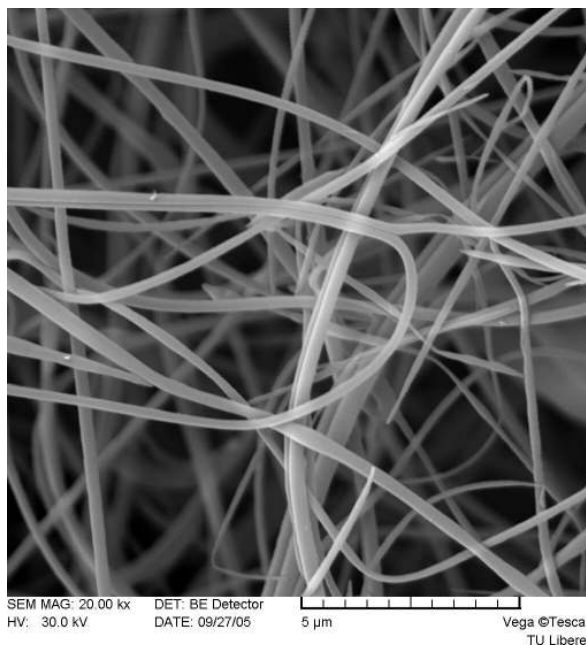
4.2 Příprava nanovláken pomocí elektrostatického zvlákňování

4.2.1 Zvlákňování „z kapky“

Anorganická nanovláknenná vrstva vznikla elektrostatickým zvlákňováním zahuštěného solu J9. Snímky z elektronové rastrovací mikroskopie (obr. 75 a obr. 76) prokázaly, že vzniklý materiál je tvořen nanovláknky.



Obrázek 75 - Nanovláknenná vrstva ze solu J9, zvlákňování „z kapky“.



Obrázek 76 - Nanovláknenná vrstva ze solu J9, zvlákňování „z kapky“ (detail).

Způsob elektrostatického zvlákňování „z kapky“ byl dále pro svoji snadnou realizovatelnost využíván pro rychlé testování zvláknitelnosti vzorků všech následně připravovaných solů odebíraných po jednotlivých krocích destilace.

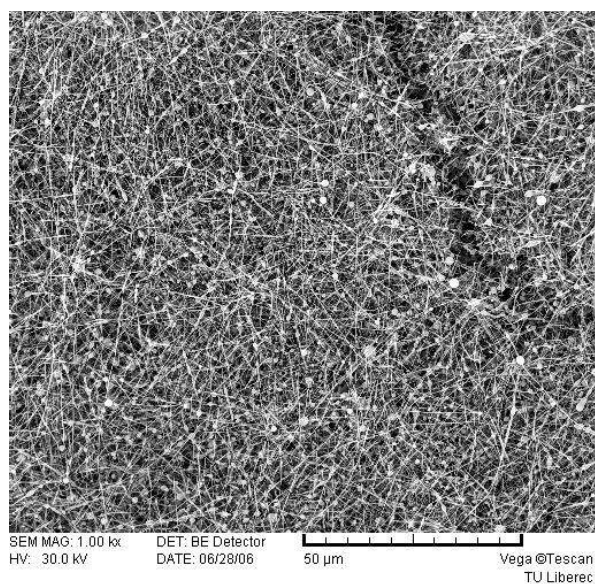
4.2.2 Zvlákňování na poloprovozním zařízení

Zvlákňování solu J11/II byla první poloprovozní příprava anorganického nanovláknenného materiálu na TUL. V průběhu procesu elektrostatického zvlákňování byly měněny parametry zvlákňovacího zařízení (napětí, odtahová rychlost, vzdálenost elektrod). Odstříhy odebrané z různých míst vyrobeného vzorku (obr. 77) byly předány na snímkování rastrovací elektronovou mikroskopií. Vybrané snímky jsou uvedeny na obr. 78 až 83.

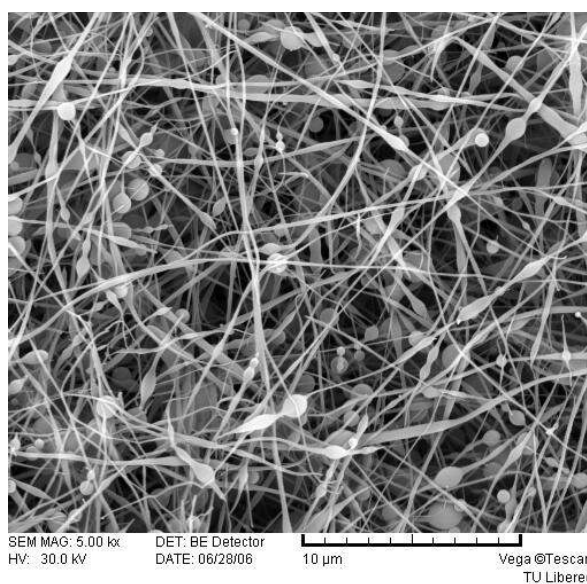


Obrázek 77 - Vzhled nanovláknenné vrstvy ze solu J11/II, poloprovozní zvlákňování při rozdílných výrobních podmínkách. Digitální fotoaparát, skutečná velikost.

Na počátku elektrostatického zvlákňování byla vytvořena nanovláknenná vrstva, ve které je dle SEM snímků (obr. 78 a 79) znatelně patrný výskyt koráلكového efektu (odtah podkladového materiálu: 0,4 m.min⁻¹, napětí 70 kV, vzdálenost elektrod 205 mm).

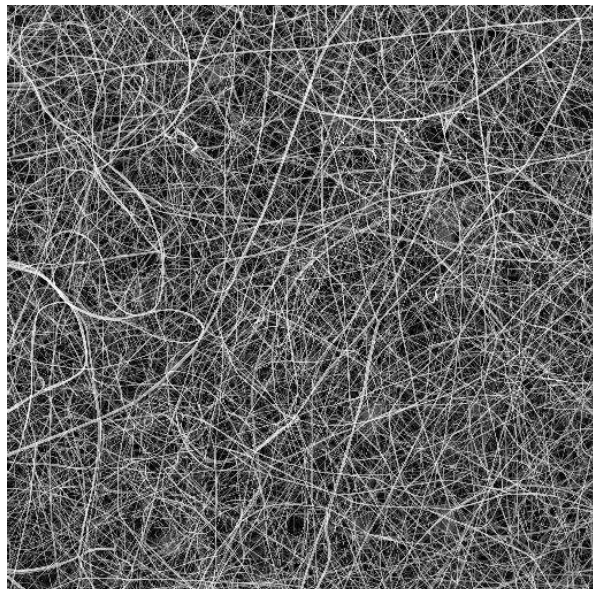


Obrázek 78 - Nanovláknenná vrstva ze solu J11/II, poloprovozní zvlákňování. (0,4 m.min⁻¹, 70 kV, 205 mm)

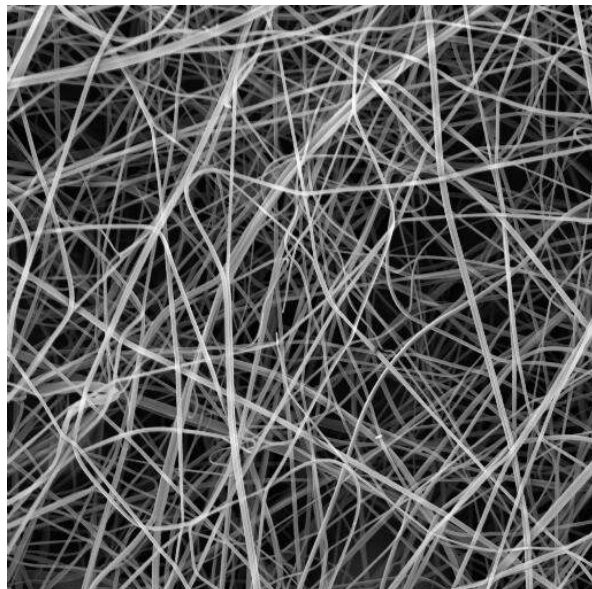


Obrázek 79 - Nanovláknenná vrstva ze solu J11/II, poloprovozní zvlákňování. (0,4 m.min⁻¹, 70 kV, 205 mm)

V dalším průběhu elektrostatického zvlákňování byla po změně podmínek zvlákňování (odtah podkladového materiálu: $0,4 \text{ m.min}^{-1}$, napětí 60 kV, vzdálenost elektrod 205 mm) vytvořena nanovláknenná vrstva, ve které není již výskyt korálového efektu patrný (obr. 80 a 81).

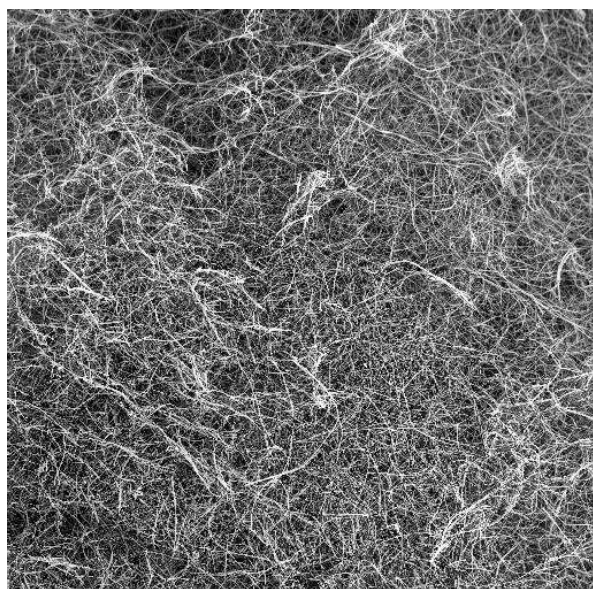


Obrázek 80 - Nanovláknenná vrstva ze solu J11/II, poloprovozní zvlákňování. ($0,4 \text{ m.min}^{-1}$, 60 kV, 205 mm)

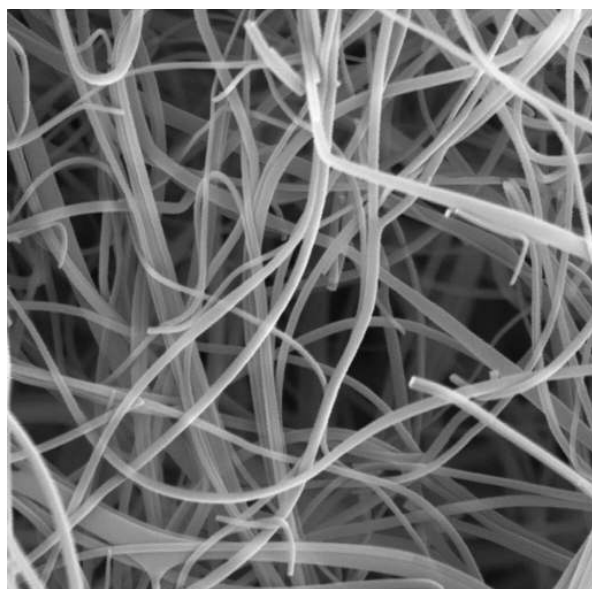


Obrázek 81 -Nanovláknenná vrstva ze solu J11/II, poloprovozní zvlákňování. ($0,4 \text{ m.min}^{-1}$, 60 kV, 205 mm)

Snížením odtahové rychlosti podkladového materiálu ($0,1 \text{ m.min}^{-1}$) byla vytvořena nanovláknenná vrstva o vyšší plošné hmotnosti (obr. 82 a 83).



Obrázek 82 - Nanovláknenná vrstva ze solu J11/II, poloprovozní zvlákňování. ($0,1 \text{ m.min}^{-1}$, 60 kV, 205 mm)



Obrázek 83 - Nanovláknenná vrstva ze solu J11/II, poloprovozní zvlákňování. ($0,1 \text{ m.min}^{-1}$, 60 kV, 205 mm)

Dle analýzy SEM snímků je patrné, že počáteční nastavení zvlákňovacího zařízení vedlo ke vzniku nanovláknenné vrstvy s výskytem koráلكového efektu, který je pravděpodobně způsoben příliš silným elektrostatickým polem. Po snížení napětí vznikla následně nanovláknenná vrstva, ve které se koráلكový efekt již nevyskytoval. Tyto výsledky shodně potvrzují předpoklad, že napětí má vliv na výskyt koráلكového efektu, jak uvádí Dietzel a kol. [74]. Změna odtahové rychlosti podkladového materiálu vede pouze ke vzniku nanovláknenné vrstvy s odlišnou plošnou hmotností. Vzhled získané nanovláknenné vrstvy (po oddělení od podkladové netkané textilie) je patrný na obr. 84. Poznatky získané v průběhu elektrostatického zvlákňování solu J11/II byly využity při následném elektrostatickém zvlákňování solu J18.

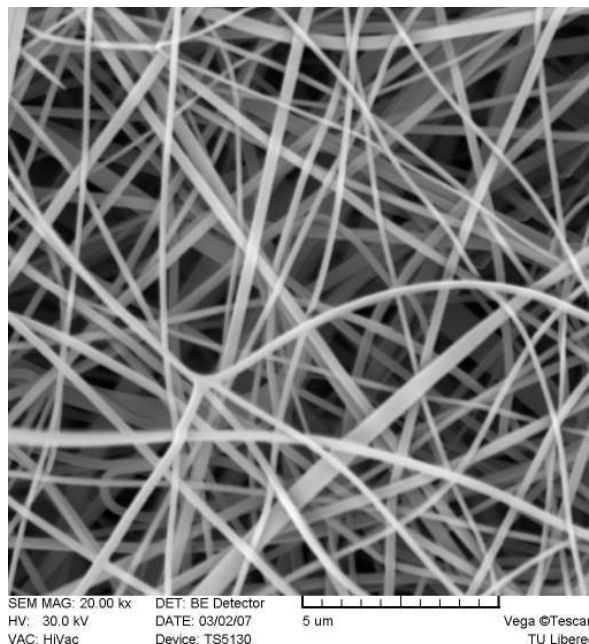


Obrázek 84 - Nanovláknenná vrstva ze solu J11/II, poloprovozní zvlákňování, vzhled po oddělení od podkladové textilie.

Po obdržení kladných předběžných výsledků zdravotní nezávadnosti byl k poloprovozní přípravě nanovláknenného materiálu připraven zahuštěný sol J18 (29,8 % hmotn. SiO₂). Při nastavení parametrů zvlákňovacího zařízení (odtah podkladového materiálu: 0,1 m.min⁻¹, napětí 60 kV, vzdálenost elektrod 205 mm) bylo připraveno dostatečné množství nanovláknenného materiálu (obr. 85 a obr. 86) určeného pro další testování (kap. 3.5).

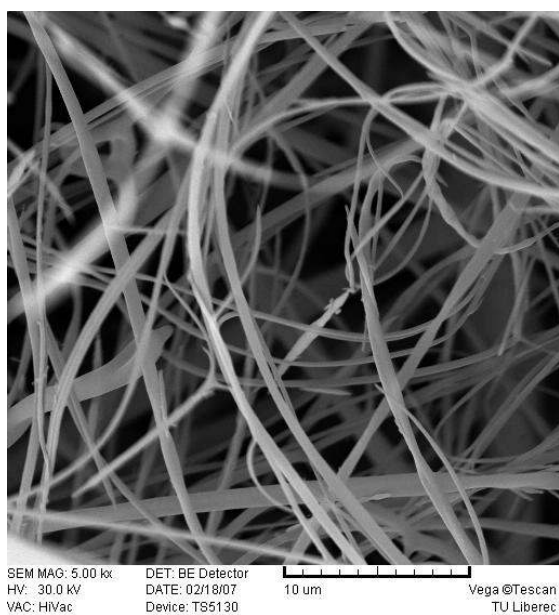


Obrázek 85 - Nanovláknenná vrstva ze solu J18, poloprovozní zvlákňování. Digitální fotoaparát, skutečná velikost.

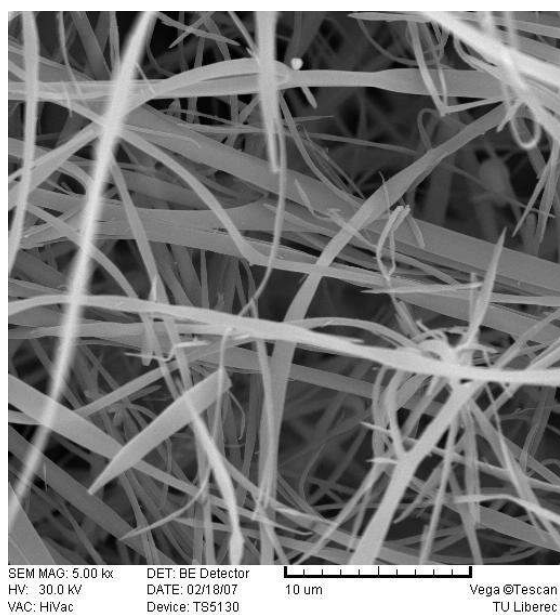


Obrázek 86 - Nanovláknenná vrstva ze solu J18, poloprovozní zvlákňování.

Elektrostatické zvlákňování solu J19 probíhalo s nízkou produktivitou tvorby nanovláknenné vrstvy. Přítomnost AgNO_3 v solu pravděpodobně ovlivnila jeho vodivost, proto chování tohoto solu nebylo shodné se soly bez přítomnosti AgNO_3 , které byly při stejném stupni zahuštění s J19 v předchozích experimentech úspěšně zvlákňeny. Výsledná nanovláknenná vrstva (obr. 87 a 88) má morfologii odlišnou od nanovláknenné vrstvy SiO_2 bez přídavku stříbra.

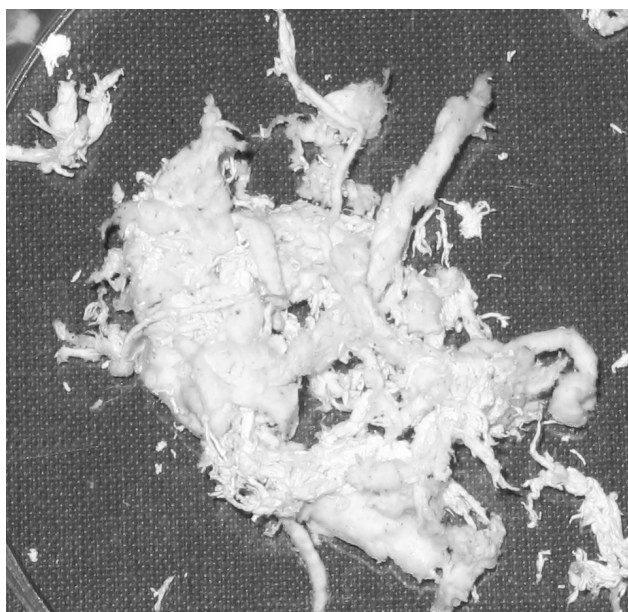


Obrázek 87 - Nanovláknenná vrstva ze solu J19, poloprovozní zvlákňování, nestabilizovaná.



Obrázek 88 - Nanovláknenná vrstva ze solu J19, poloprovozní zvlákňování, stabilizovaná (180°C 2 hod).

Nanovlákna jsou kratší a pravděpodobně nemají všechna kruhový průřez, v nanovlákenné vrstvě se vyskytují i nanovlákna ve formě pásků. Připravená nanovlákenná vrstva byla po jejím vyrobení a sejmutí z podkladu (obr. 89) stabilizována (180 °C, 2 hod) obr. 88 a připravena na testování antibakteriálních účinků.

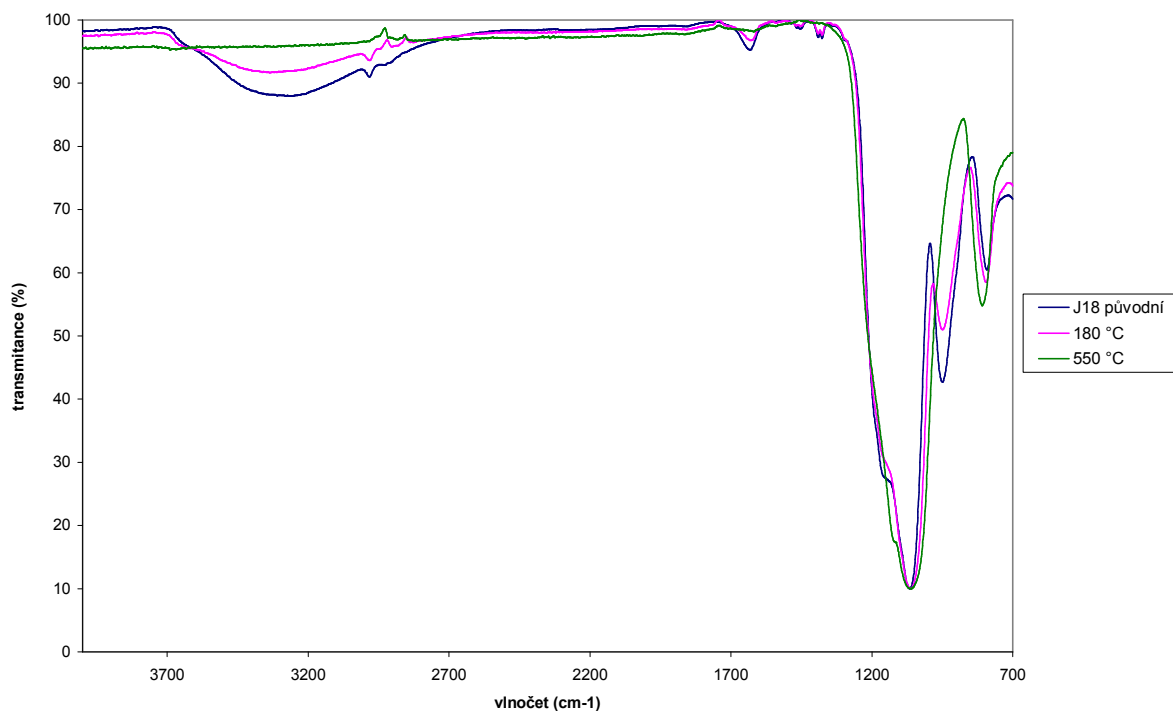


Obrázek 89 - Nanovlákenná vrstva ze solu J19, poloprovozní zvlákňování, vzhled po oddělení od podkladové textilie. Digitální fotoparát, skutečná velikost.

4.3 Dodatečné úpravy nanovláken

4.3.1 Dočištění povrchu nanovlákenné vrstvy extrakcí.

Byla porovnána IR spektra původní nanovlákenné vrstvy ze solu J18, spektrum této vrstvy po tepelné stabilizaci (180 °C, 2 hod) a spektrum této vrstvy po tepelné úpravě (550 °C, 30 min) (graf 2). V IR spektrech analyzovaného nanovlákenného materiálu (graf 2, tab. 9) jsou dobře patrné pásy odpovídající zbytkům organických sloučenin (2975 cm^{-1} a 1470 až 1380 cm^{-1}), vibračním vazby O-H (1630 cm^{-1} a široký pás kolem 3300 cm^{-1}) a valenční vibraci Si-O ze skupiny Si-OH (945 cm^{-1}). Ostatní přítomné pásy patří valenčním vibracím Si-O-Si. Dočištění povrchu nanovlákenné vrstvy bylo provedeno extrakcí v hexanu.

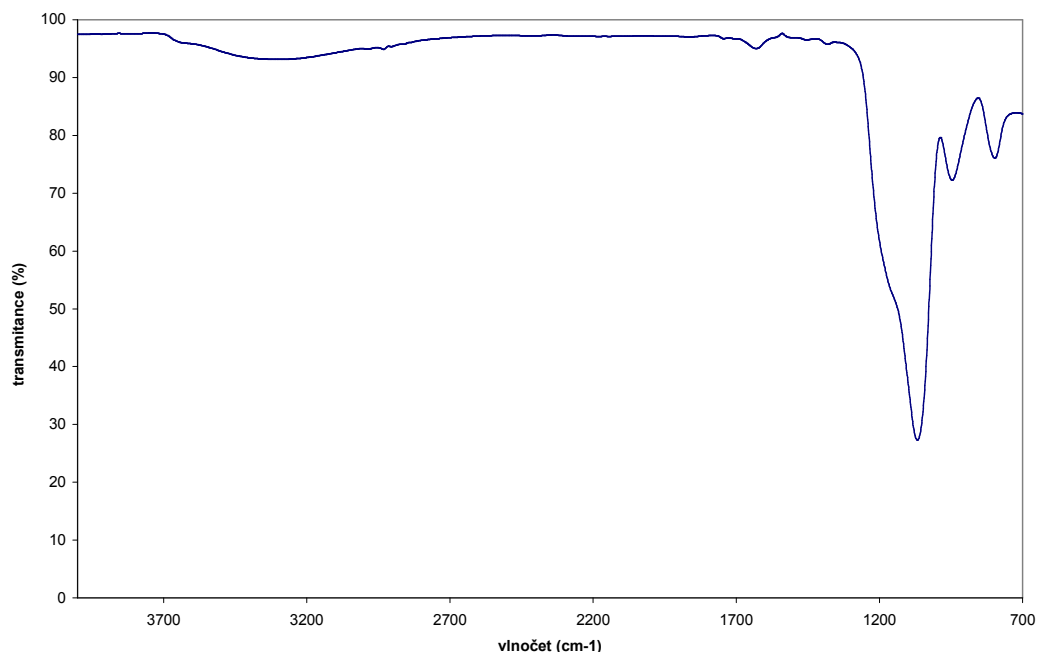


Graf 2 - IR spektrum nanovlákněné vrstvy ze solu J18, původní – neextrahovaná, nestabilizovaná, 180 °C – neextrahovaná, stabilizovaná 180°C 2 hod, 550 °C – neextrahovaná, tepelná úprava 550 °C 30 min. Reflexní technika, ATR nástavec.

Tabulka 9 - Popis IR spektra nanovlákněné vrstvy J18 (graf 2).

Vlnocet [cm^{-1}]	Komentář
3300	valenční vibrace vazby O-H
2975	malý pás – valenční vibrace vazby C-H z org. nečistot
1630	deformační vibrace vazby O-H
1467 + 1454 + 1390 + 1380	deformační vibrace vazby C-H z org. nečistot
1070	valenční vibrace vazby Si-O ze skupiny Si-O-Si (několik pásů)
945	valenční vibrace vazby Si-O ze skupiny Si-OH
800	valenční vibrace symetrická vazby Si-O-Si

Nežádoucí organické látky (způsobující lokální hydrofobitu a hydrofilitu nanovlákněného materiálu (obr. 68), lze z nanovlákněného materiálu úspěšně odstranit extrakcí v organických rozpouštědlech, jak dokladuje graf. 3, tab. 10. Po tepelném zpracování při 550 °C i po extrakci v organickém rozpouštědle nejsou v IR spektru již přítomny žádné jiné pásy než pásy odpovídající amorfnímu SiO_2 .



Graf 3 - IR spektrum nanovláknenného materiálu ze solu J18 po extrakci. Reflexní technika, ATR nástavec.

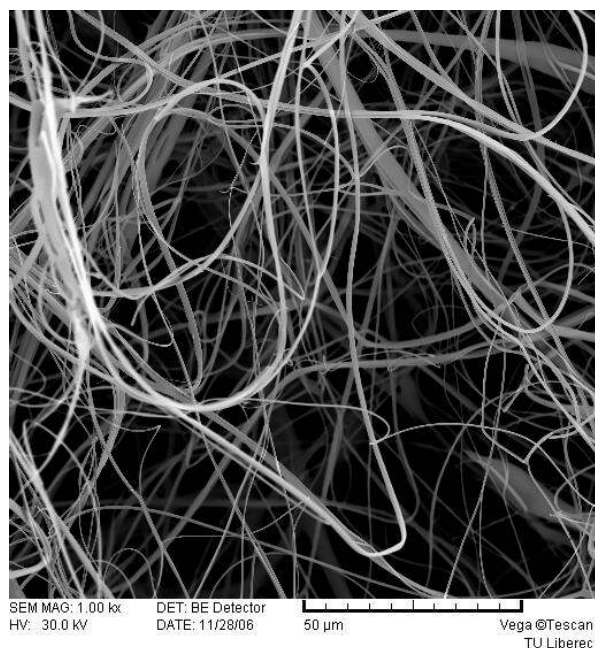
Tabulka 10 - Popis IR spektra čistého amorfního oxidu křemičitého.

Vlnoččet [cm ⁻¹]	Komentář
3270	valenční vibrace vazby O-H
1631	deformační vibrace vazby O-H
1070	valenční vibrace vazby Si-O ze skupiny Si-O-Si (několik pásů)
945	valenční vibrace vazby Si-O ze skupiny Si-OH
800	valenční vibrace symetrická vazby Si-O-Si

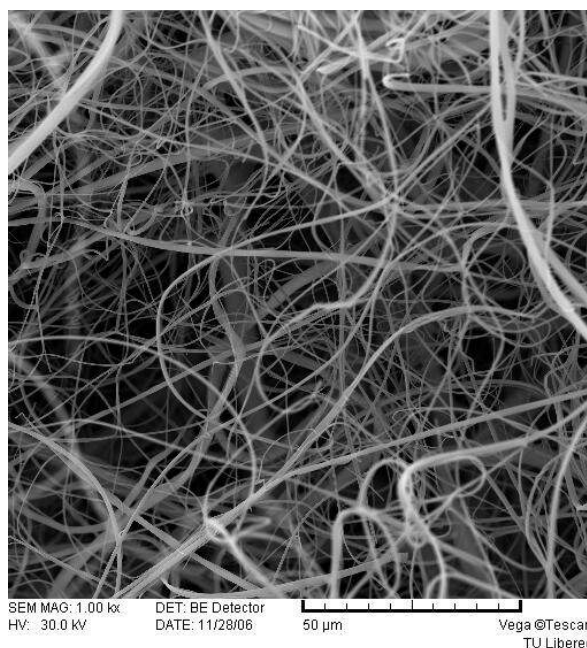
4.3.2 Tepelná stabilizace vyrobené nanovláknenné vrstvy

Vystavení nanovláknenného materiálu teplotě 180 °C je spojeno se změnou struktury materiálu a jeho „zhuťněním“. Ze snímků z elektronového mikroskopu (SEM) není rozdíl charakteru nanovláknenné nestabilizované a stabilizované vrstvy patrný viz. obr. 90 a 91, ale ze zpracování SEM snímků pomocí obrazové analýzy a následným statistickým vyhodnocením získaných dat (kap. 4.4.1) je patrné, že došlo ke zmenšení průměru nanovláken o cca 23 nm resp. 13 %. Z výsledků IR spektrofotometrie (kap. 4.4.2) je patrné, že došlo i ke změnám ve skeletu Si-O-Si a zvýšení jeho pevnosti (posuv symetrické valenční vibrace Si-O-Si v oblasti 800 cm⁻¹ k vyšším energiím), což odpovídá zhuťnění tohoto skeletu. Na hydroxylových skupinách Si-OH na povrchu nanovláken oxidu křemičitého jsou v několika vrstvách naadsorbovány molekuly vody, případně další polární molekuly. První

vrstvu tvoří pevněji vázané chemisorbované molekuly vody, další vrstvy molekul vody jsou adsorbovány fyzikálně (kap. 2.5). Při teplotě 180 °C po době 2 hod by na povrchu neměla být žádná fyzikálně vázaná voda a zůstat by měla pouze monomolekulová vrstva chemisorbovaných molekul vody (viz. výsledky IR spektroskopie, kap. 4.4.2). Vliv tepelné stabilizace byl dále zjišťován kvantitativním měřením adsorbovaného množství vlhkosti za definovaných podmínek. Bylo sledováno chování nestabilizované nanovláknenné vrstvy ze solu J18 a tepelně stabilizované vrstvy ze solu J18 180 °C (stabilizace 2 hodiny při 180 °C) ve dvou prostředích o definované konstantní relativní vlhkosti. V případě silikagelu s hodnotou $(0,2 \pm 0,1)$ % RH byl použit čerstvě vysušený silikagel (180 °C, 24 hodin) [200], u síranu draselného s hodnotou $(97,3 \pm 0,5)$ % RH [210] byly podmínky zajištěny přítomností nasyceného vodného roztoku soli s přebytkem nerozpuštěné soli. Oba nanovláknenné materiály byly ponechány v exsikátoru nad médiem zajišťujícím konstantní relativní vlhkost do dosažení konstantní hmotnosti a byl vypočítán procentuální přírůstek hmotnosti obou materiálů. Nad silikagelem byly nanovláknenné materiály ponechány 48 hodin, nad síranem draselným cca 5 dní.



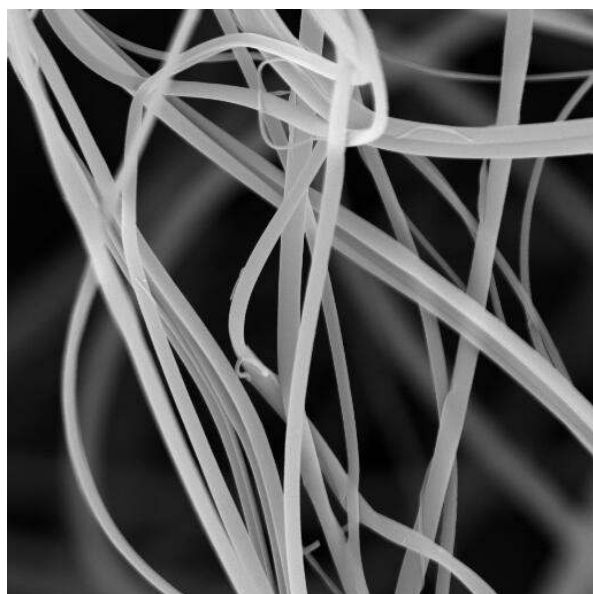
Obrázek 90 - Nanovláknenná vrstva ze solu J18, poloprovozní zvlákňování, nestabilizovaná.



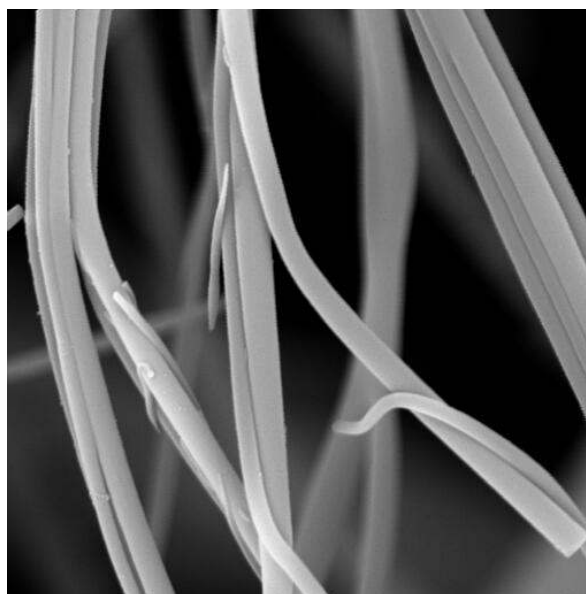
Obrázek 91 - Nanovláknenná vrstva ze solu J18, poloprovozní zvlákňování, stabilizovaná, 180 °C, 2 hod.

Pro nestabilizovaný materiál ze solu J18 činila hodnota procentuálního přírůstku hmotnosti mezi hmotností nad silikagelem a nad síranem draselným 9,85 %, pro tepelně stabilizovaný materiál ze solu J18 180 °C tato hodnota byla pouze 7,03 %. Ze získaných

výsledků lze usuzovat, že vystavením materiálu teplotě 180 °C po dobu 2 hodin (tj. tepelné stabilizaci) došlo jak ke ztuhnutí vnitřní struktury nanovláken a zmenšení jejich průměru, tak ke stabilizaci jejich povrchu, která se projevila finálním nižším přírůstkem hmotnosti po vystavení prostředí s definovanou relativní vlhkostí.



Obrázek 92 - Nanovláknenná vrstva ze solu J18, poloprovozní zvlákňování, tepelné zpracování 750 °C, 30 minut (detail A).



Obrázek 93 - Nanovláknenná vrstva ze solu J18, poloprovozní zvlákňování, tepelné zpracování 750 °C, 30 minut (detail B).

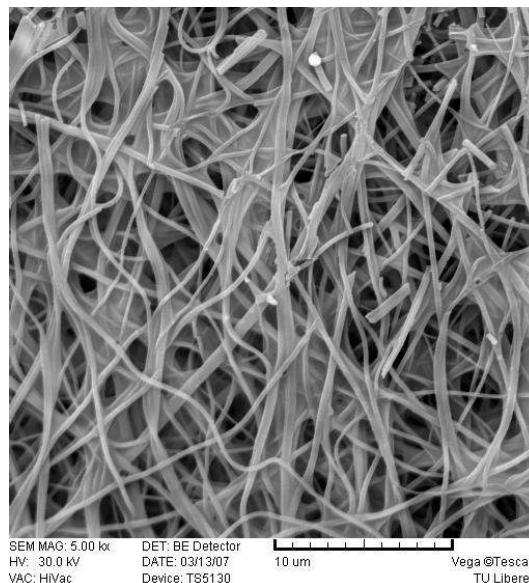
Dále byla nanovláknenná vrstva vystavena tepelnému zpracování při 750 °C po dobu 30 minut. Ze snímků SEM (obr. 92 a 93) je patrné, že morfologie nanovláken zůstala téměř zachována, začal se však projevovat počátek slinování, které je lépe patrné z obr. 93. Z tohoto výsledku lze předpokládat odolnost tohoto nanovláknenného materiálu v prostředí s teplotami až do 800 °C, která je ovšem spojena s daleko vyšším rizikem případné zdravotní nebezpečnosti v případě inhalace nanovláken.

4.3.3 Dodatečná aplikace vrstev s obsahem stříbra na nanovláknennou vrstvu

Nanovláknenná vrstva ze solu J18 (konkrétní popis přípravy viz. kapitola 3.4.3) po aplikaci stříbra byla podrobena bakteriologickému testování. Vzhled připravených materiálů je patrný z obr. 94 až 97.

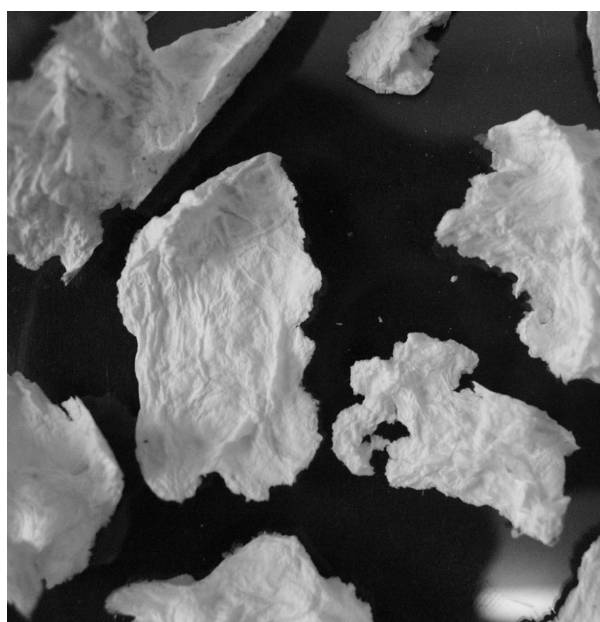


Obrázek 94 – Nanovláknenná vrstva ze solu J18, poloprovozní zvlákňování, smočena v solu SiAg7. Digitální fotoaparát, skutečná velikost.

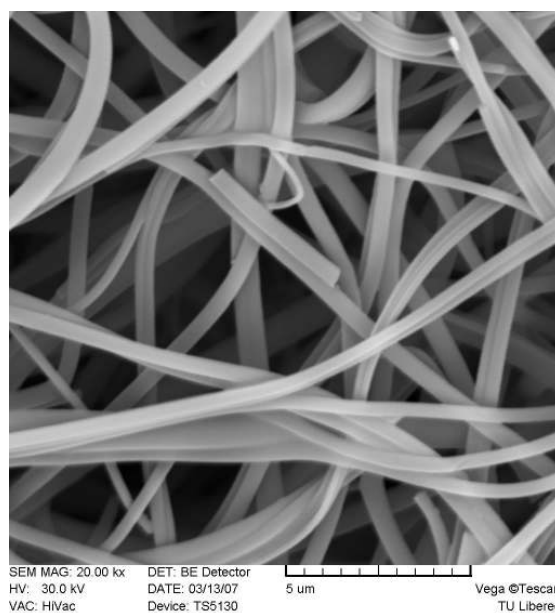


Obrázek 95 - Nanovláknenná vrstva ze solu J18, poloprovozní zvlákňování, smočena v solu SiAg7.

Sol SiAg7 byl nanesen na nanovláknennou vrstvu ze solu J18 (obr. 94). Na SEM snímku (obr. 95) je zdokumentováno, že po smočení nanovláknenné vrstvy dochází ke slepení nanovláken nanoseným solem SiAg7. Smočení nanovláknenné vrstvy do roztoku AgNO_3 (obr. 96) se na SEM snímku (obr. 97) neprojeví, vizuálně se však materiál po smočení a následném usušení zbarvil do šeda.



Obrázek 96 – Nanovláknenná vrstva ze solu J18, poloprovozní zvlákňování, smočena do roztoku AgNO_3 . Digitální fotoaparát, skutečná velikost.

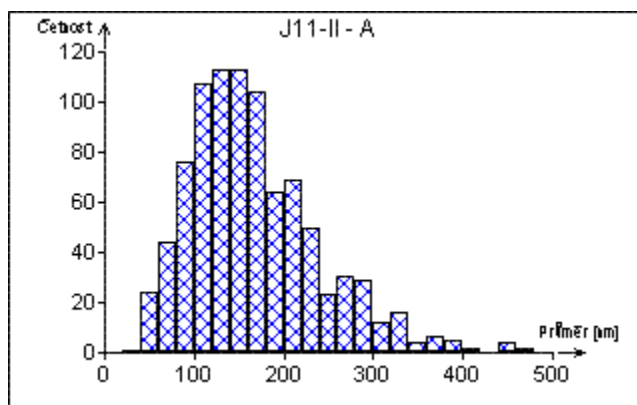


Obrázek 97 – Nanovláknenná vrstva ze solu J18, poloprovozní zvlákňování, smočena do roztoku AgNO_3 .

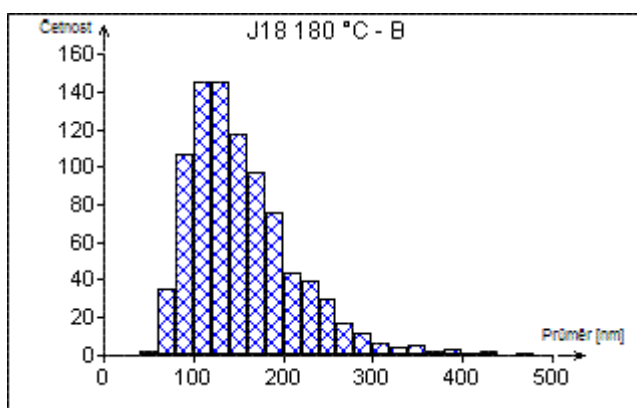
4.4 Vlastnosti připravené nanovláčkové vrstvy

4.4.1 Analýza průměrů nanovláček

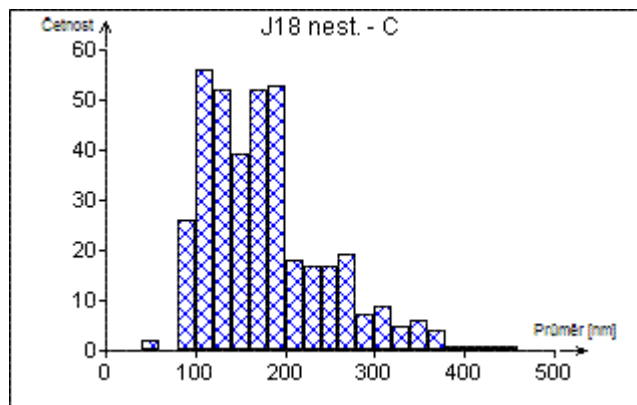
Vyhodnocením SEM snímků nanovláčkové vrstvy pomocí obrazové analýzy Lucia G byla získána data (viz. příloha č. 5), ze kterých byly sestaveny pro jednotlivé sledované nanovláčkové vrstvy (J11/II, J18 180 °C, J18 nest.) histogramy (obr. 98 až 100). Je patrné, že data jsou asymetrická a nevyhovují modelu normálního rozdělení.



Obrázek 98 - Histogram průměrů nanovláček zjištěných zpracováním SEM snímků nanovláčkové vrstvy ze solu J11/II pomocí obrazové analýzy Lucia G, (osa x – průměr [nm], osa y – četnost [-]).



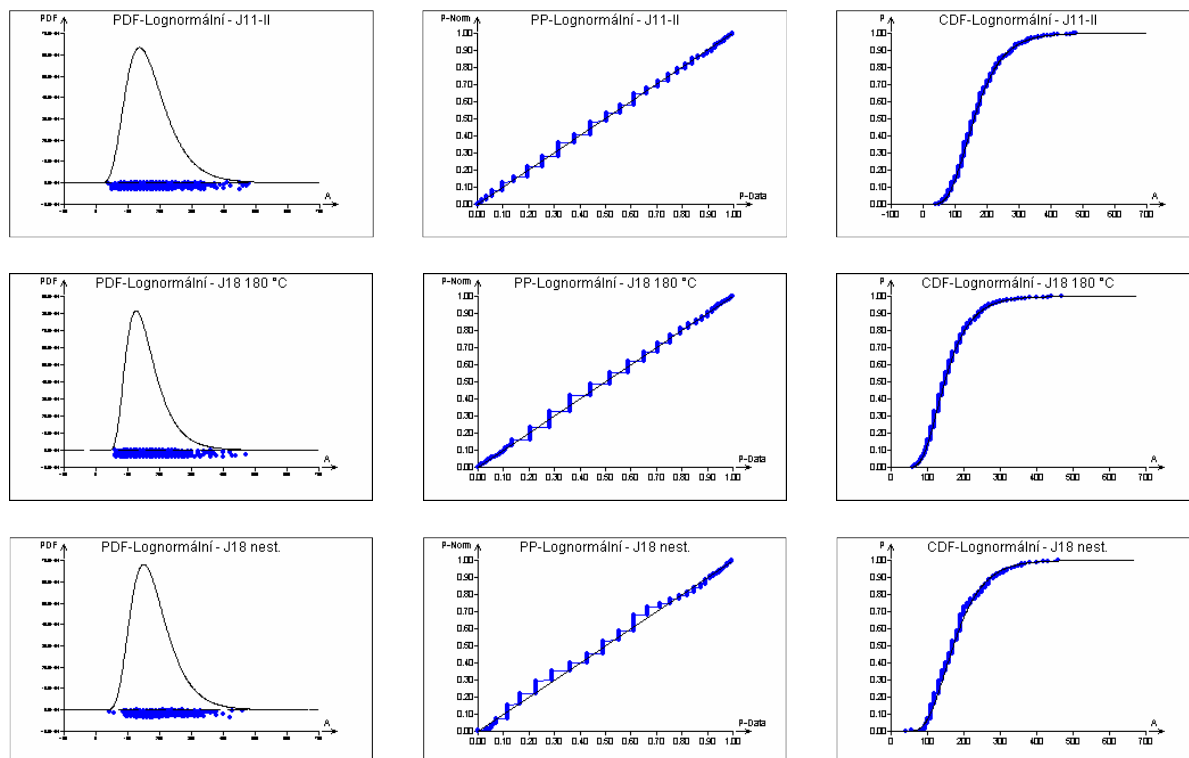
Obrázek 99 - Histogram průměrů nanovláček zjištěných zpracováním SEM snímků nanovláčkové vrstvy ze solu J18 po stabilizaci (180 °C, 2 hod) pomocí obrazové analýzy Lucia G, (osa x – průměr [nm], osa y – četnost [-]).



Obrázek 100 - Histogram průměrů nanovláken zjištěných zpracováním SEM snímků nanovláčkové vrstvy ze solu J18 nestabilizované, pomocí obrazové analýzy Lucia G, (osa x – průměr [nm], osa y – četnost [-]).

Z výsledků hodnot průměrů nanovláken (viz. příloha č. 5) můžeme po jejich statistickém vyhodnocení (kap. 1.1.1) konstatovat, že pro testovaná data bylo (pro všechny tři testované skupiny) jako optimální statistický model nalezeno logaritmo normální rozdělení (tab. 11, příloha č. 6). Odhady střední hodnoty průměrů a další statistické charakteristiky jsou uvedeny v tab. 12.

Tabulka 11 – Praděpodobnostní modely (QC Expert) – logaritmo normální rozdělení – grafy.

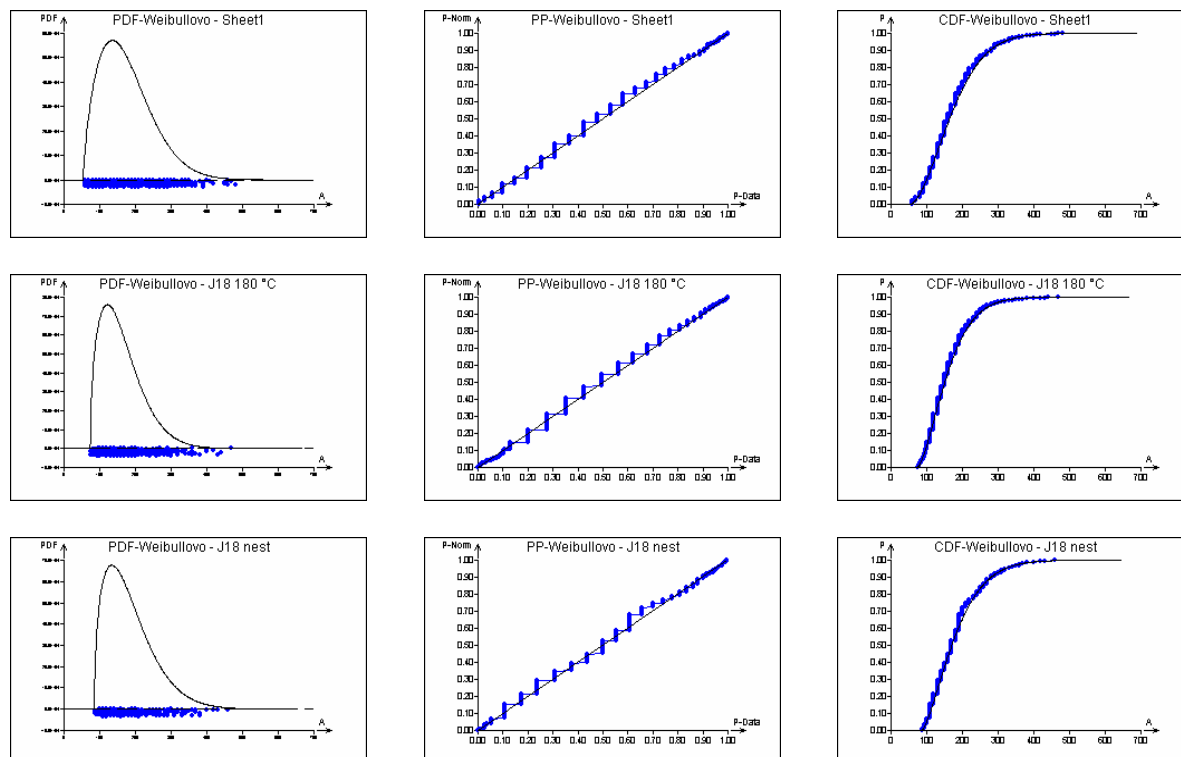


Tabulka 12 - Statistické zpracování hodnot průměrů nanovláken (QC Expert).

Pravděpodobnostní modely, Metoda maximální věrohodnosti (MLE), logaritmicke normální rozdělení			
	J11-II	J 18. nest.	J 18 180 °C
Počet hodnot n [-]	898	386	890
Odhad střední hodnoty průměru [nm]	172	182	159
Výběrový rozptyl [nm ²]	5612	4788	3811
Kvant(0,01) [nm]	54	72	68
Kvant(0,99) [nm]	409	400	362
Parametr A [nm]	-21,643	-0,925	22,826
Parametr B [nm]	5,199	5,148	4,825
Parametr C [-]	0,372	0,364	0,430

Po úpravě dat (odečtení hodnoty posunu počátku od jednotlivých průměrů nanovláken viz. příloha č. 6) můžeme z výsledků po jejich statistickém vyhodnocení (kap. 1.1.1) konstatovat, že pro testovaná data bylo (pro všechny tři testované skupiny) jako optimální statistický model vyhodnoceno Weibullovo rozdělení (tab. 13) s odhady střední hodnoty průměrů uvedených v tab. 14.

Tabulka 13 – Praděpodobnostní modely (QC Expert) – Weibullovo rozdělení – grafy.

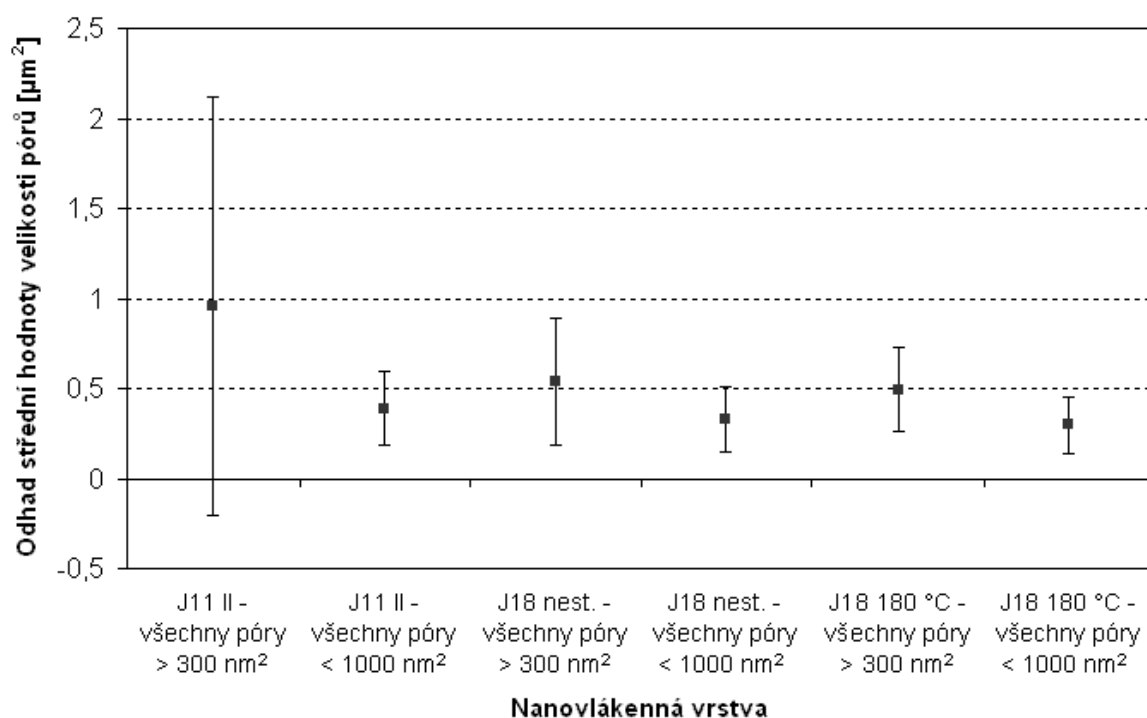


Tabulka 14 – Statistické zpracování hodnot průměrů nanovláken (QC Expert).

Pravděpodobnostní modely, Metoda maximální věrohodnosti (MLE), Weibullovo rozdělení			
	J11-II	J 18. nest.	J 18 180 °C
Počet hodnot n [-]	890	384	872
Odhad střední hodnoty průměru [nm]	176	184	162
Výběrový rozptyl [nm²]	5469	4854	3574
Kvant(0,01) [nm]	63	90	78
Kvant(0,99) [nm]	390	400	344
Parametr A [nm]	53,699	85,554	73,689
Parametr B [nm]	136,918	109,225	98,054
Parametr C [-]	1,700	1,444	1,507

Pomocí obrazové analýzy Lucia G byly vyhodnocovány SEM snímky nanovlákněné vrstvy J11/II, J18 nest. a J18 180 °C. Byla měřena plocha tzv. mezivlákněných pórů, tj. volné plochy mezi jednotlivými vlákny v nanovlákněné vrstvě. Naměřené hodnoty velikostí ploch pórů jsou uvedeny v příloze č. 7, další statistické charakteristiky v příloze č. 6. Graf 4 znázorňuje naměřené velikosti mezivlákněných pórů pro testované nanovlákněné vrstvy.

Graf 4 – Střední hodnoty velikosti pórů pro nanovlákněné vrstvy J11/II, J18 nest. a J18 180 °C.



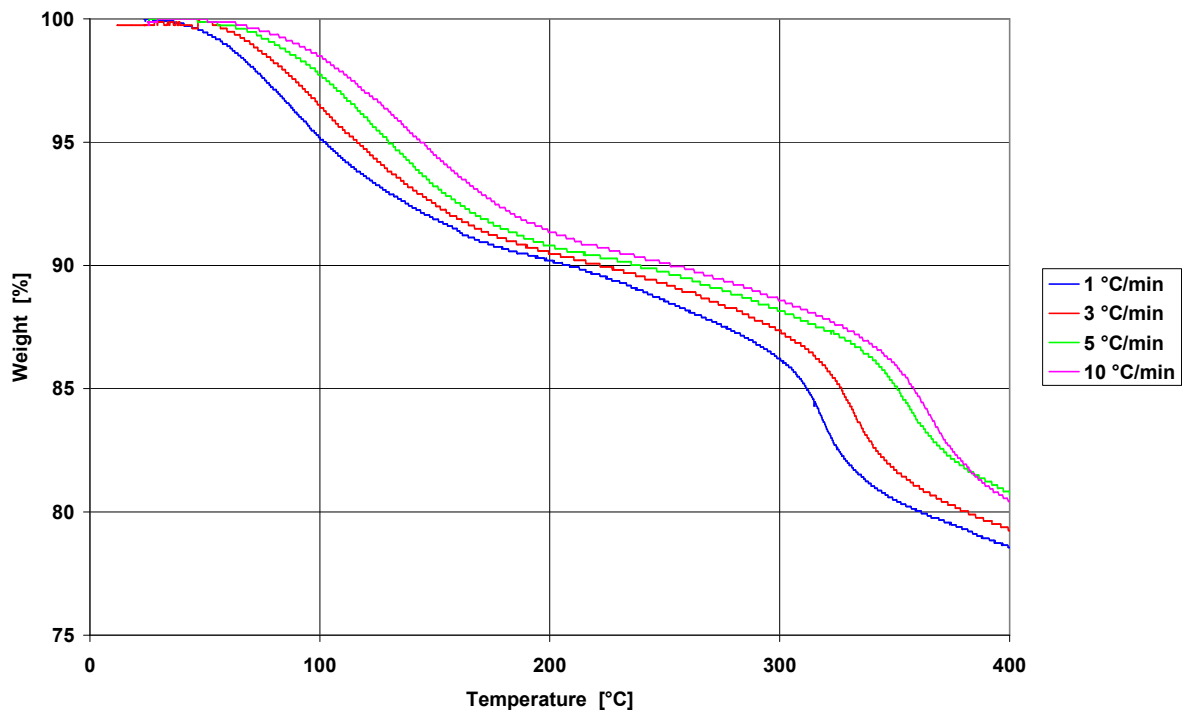
Tabulka 15 – Souhrn výsledných středních hodnot průměrů nanovláken a velikostí ploch pórů pro nanovlákněné vrstvy J11/II, J 18 nest. a J18 180 °C.

	J11-II	J 18. nest.	J 18 180 °C
Odhad střední hodnoty průměru nanovláken [nm] (Lognorm. rozdělení)	172	182	159
Odhad střední hodnoty průměru nanovláken [nm] (Weibull. rozdělení)	176	184	162
Odhad střední hodnoty plochy všech pórů > 300 [nm²] (vč. extrémů)	960	540	490
Odhad střední hodnoty plochy pórů < 1000 [nm²]	390	330	300

Z výsledků statistického zpracování průměrů nanovláken (tab. 12 a 14) a naměřených hodnot velikostí mezivlákných pórů (graf 4) je patrné, že získané hodnoty odpovídají charakteru jednotlivých nanovlákných vrstev. Soubor J11/II obsahuje data získaná souhrnným vyhodnocením SEM snímků z různých míst nanovlákné vrstvy vytvořené při odlišných výrobních podmínkách během prvního poloprovozního zvlákňování. Soubor J18 nest. (nestabilizováno) obsahuje data získaná vyhodnocením SEM snímků nanovlákné vrstvy vytvořené při optimálních výrobních podmínkách bez tepelné stabilizace a soubor J18 180 °C vyhodnocením snímků nanovlákné vrstvy vytvořené při optimálních výrobních podmínkách tepelně stabilizované (180 °C, 2 hod). Vliv tepelné stabilizace nanovlákné vrstvy J18 180°C se projevuje jak sníženými hodnotami střední hodnoty průměrů nanovláken, tak i menšími plochami mezivlákných pórů (tab. 15), což potvrzuje předpoklad celkového zhutnění nanovlákné vrstvy po tepelné stabilizaci, které je uváděno v kap. 4.3.2, ve které jsou celkově výsledky tepelné stabilizace nanovlákného materiálu shrnuty.

4.4.2 Tepelné vlastnosti nanovlákné vrstvy

Z výsledků termogravimetrické analýzy TGA vyplývá, že při zahřívání připravených nanovláken dochází k uvolňování plynných látek ve dvou oblastech teplot shodných s oblastmi teplot odpovídajícími změnám pozorovaným při termomechanické analýze (kolem teploty 100 °C a kolem teploty 350 °C, (graf 5). V první oblasti změn dochází podle IR spektrofotometrie (kap. 3.4.1) pouze k uvolnění fyzikálně vázané vody. V druhé oblasti změn se uvolňuje voda vázaná jako skupiny Si-OH a také zbytky organických látek (kap. 4.3.1).



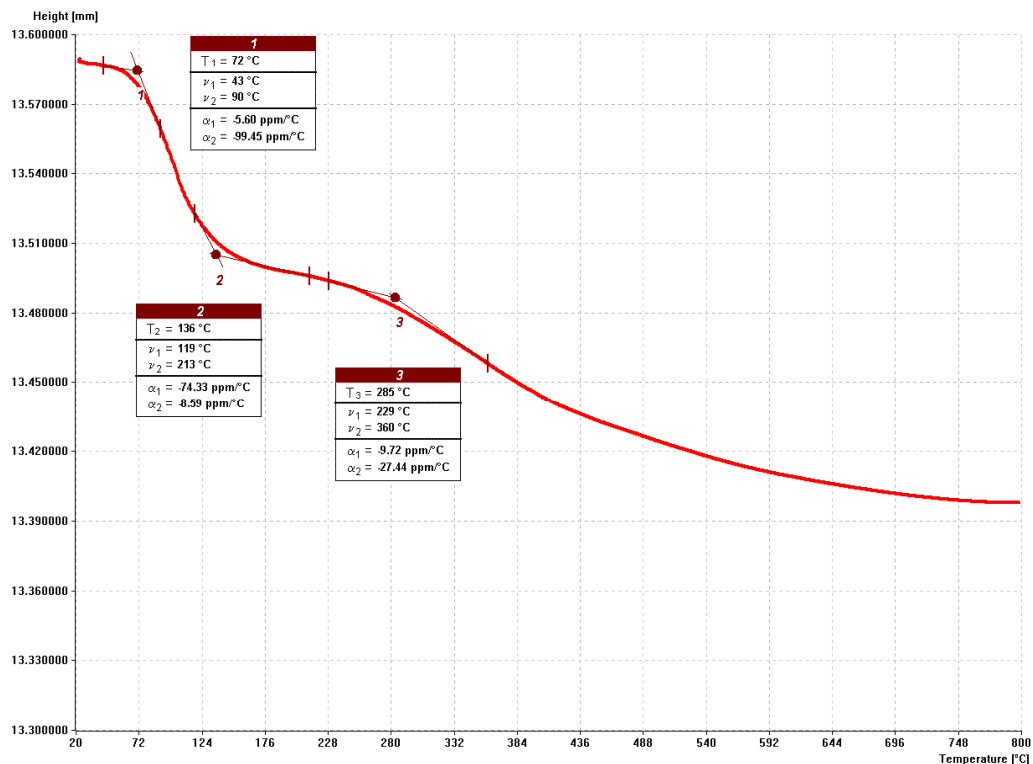
Graf 5 - Termogravimetrická analýza nanovláknenného materiálu ze solu J18, rychlost ohřevu 1, 3, 5, 10 °C/min.

Ze závislosti (graf 6) je dobře patrné, že rozměrové změny testovaného materiálu nastávají ve dvou dobře odlišených teplotních oblastech kolem teploty 100 °C a kolem teploty 350 °C. Počátky a konce těchto oblastí pro rychlost ohřevu 1 °C.min⁻¹ jsou uvedeny v tab. 16.

Tabulka 16 - Začátky a konce oblastí změn tloušťky nanovláknenné vrstvy ze solu J18 stanovené TMA pro rychlost ohřevu 1 °C.min⁻¹ (začátky a konce oblastí jsou určeny průsečíky tečen ke křivce stanovené softwarem analyzátoru).

	t [°C]
začátek 1. oblasti (bod 1)	72
konec 1. oblasti (bod 2)	136
začátek 2. oblasti (bod 3)	285

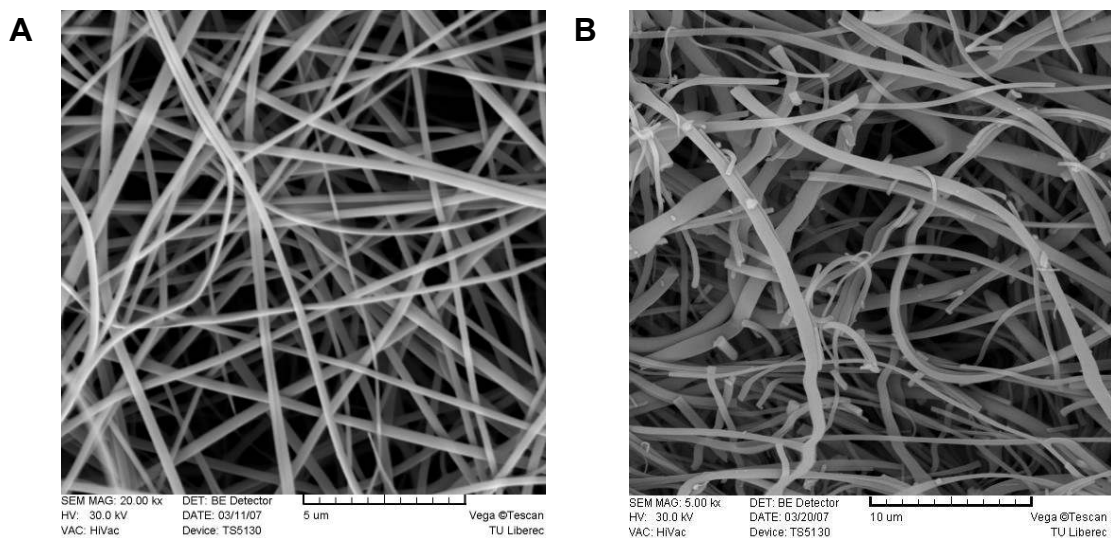
Tyto změny jsou spojeny s uvolňováním plynných látek, jak bylo potvrzeno metodou TGA viz. výše.



Graf 6 - Termomechanická analýza nanovláknenné vrstvy oxidu křemičitého ze solu J18 nestabilizované, (ohřev do 800 °C, rychlost ohřevu 1 °C/ min).

Měření teplotních vlastností nanovláken pomocí DTA resp. DSC bylo neúspěšné, protože se nepodařilo získat reprodukovatelné výsledky. Problémy při těchto měřeních lze jednoznačně připsat velmi nízké teplotní vodivosti vrstvy nanovláken.

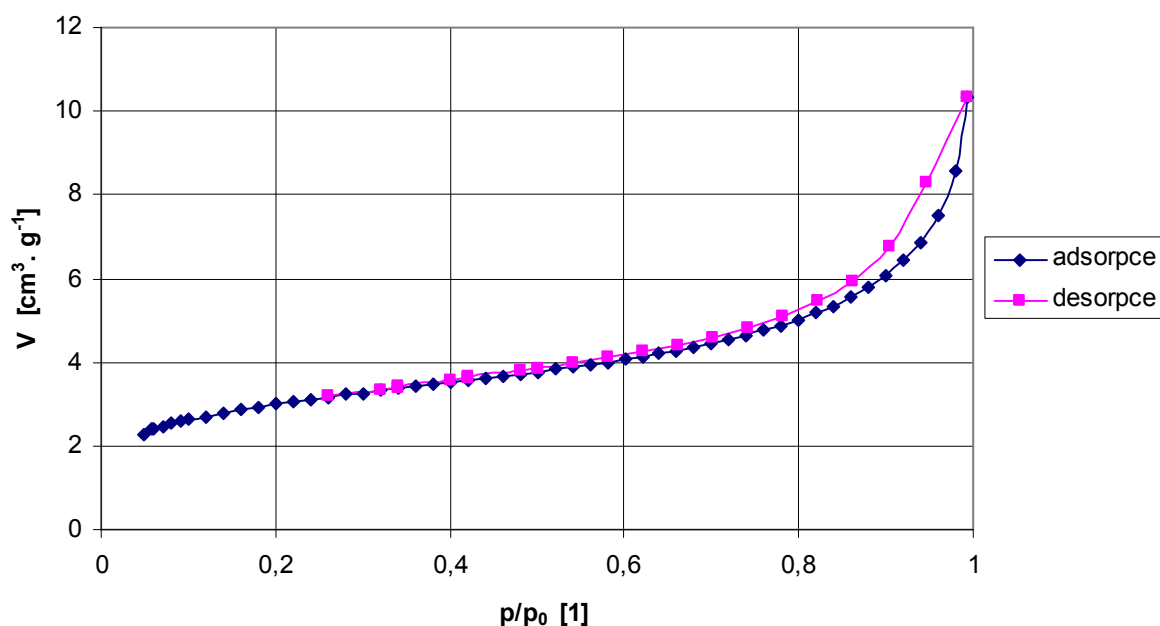
Charakter nanovláken je při ohřevu až do teploty 800 °C téměř zachován (obr. 101), nanovláknna jsou však mírně zdeformována, místy podrcena a mírně zpevněna slinováním.



Obrázek 101 - A - nanovláknenná vrstva ze solu J18 před termomechanickou analýzou, B - nanovláknenná vrstva ze solu J18 po termomechanické analýze (ohřev na 800 °C).

4.4.3 Vlastnosti povrchu nanovláken

Na vzorku nanovlákněné vrstvy ze solu J18 po extrakci hexanem byl stanoven metodou dusíkové adsorpce měrný povrch nanovláken na $10,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a objem pórů pod 25 nm byl zanedbatelný. Tyto výsledky korespondují s teoretickým výpočtem měrného povrchu pro neporézní nanovlákná s průměrem 160 nm, kterým byla vypočtena hodnota $11,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Adsorpčně desorpční izoterma je uvedena viz. graf 7. Na základě těchto výsledků lze připravená nanovlákná J18 považovat za neporézní.



Graf 7 - Dusíková adsorpce, adsorpčně desorpční izoterma nanovláken oxidu křemičitého ze solu J18, p/p_0 – relativní tlak adsorbátu, p_0 – tlak nasycených par adsorbátu při teplotě měření.

Charakterizace povrchu vzorků nanovláken oxidu křemičitého s obsahem stříbra byla provedena metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS). Jako první byly analyzovány vzorky nanovlákněné vrstvy s dodatečnou aplikací stříbra na nanovlákněnou vrstvu oxidu křemičitého ze solu J18.

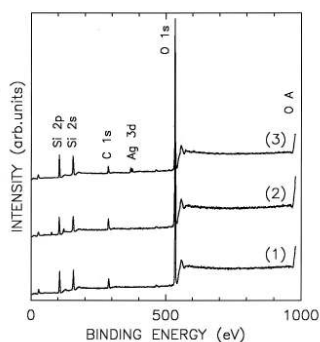
V režimu vysokého rozlišení byly změřeny linie Si 2p, C 1s, O 1s a Ag 3d fotoelektronů a z jejich integrálních intenzit vypočteny za předpokladu homogenního vzorku celkové povrchové koncentrace přítomných prvků (v atomárních %), které jsou společně s hodnotami vazebných energií E_B ($\pm 0,2 \text{ eV}$) shrnuty v tab. 17.

Tabulka 17 - Energie E_B vybraných linií a z nich vypočtená koncentrace prvků v povrchové vrstvě vzorků.

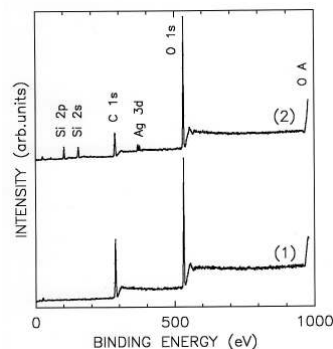
vzorek	E_B [eV]				c [at %]			
	Si 2p	O 1s	C 1s	Ag 3d _{5/2}	Si	O	C	Ag
Nanovlákná J18 čistá	103,4	532,7	284,7	-	28,4	59,8	11,8	0
Nanovlákná J18 + AgNO ₃	103,4	530,4 532,5	284,9 289,1	368,6	25,0	61,0	13,9	0,073
Nanovlákná J18 + SiAg 7	103,4	532,6	284,7 286,8 289,3	368,6	29,5	60,9	9,1	0,55
Viskóza čistá		530,6 532,7	284,8 286,5	-	0	63,5	36,5	0
Viskóza + SiAg	103,4	530,5 532,8	285,0 286,8	368,2	14,3	48,5	36,5	0,67

Na obr. 102 a 103 jsou uvedena fotoelektronová spektra vzorků, změřená v oboru vazebných energií 0 až 1000 eV. Tato spektra dokumentují skutečnost, že v povrchové vrstvě o tloušťce několika atomů nejsou (v mezích citlivosti metody) kromě výše uvedených prvků přítomny žádné další prvky a je z nich i kvalitativně patrný rozdíl v povrchových koncentracích stříbra.

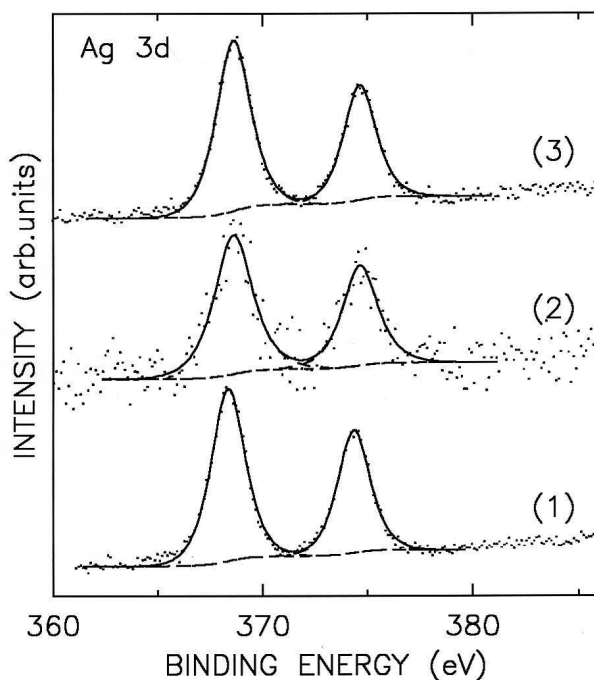
Vzorky nanovlákná J18 + AgNO₃ a nanovlákná J18 + SiAg7 se liší významně v povrchové koncentraci stříbra (tab. 17). Na obr. 104 jsou uvedena spektra Ag 3d fotoelektronů. Hodnota vazebné energie Ag 3d_{5/2} elektronů u vzorku viskóza + SiAg (368,2 eV) souhlasí s hodnotou uváděnou v literatuře pro kovové stříbro [211]. U vzorků nanovlákná J18 + AgNO₃ a nanovlákná J18 + SiAg7 je tato hodnota o 0,4 eV vyšší, což lze nejspíše vysvětlit vyšší disperzitou Ag, t.j. menším rozměrem částic Ag (s klesajícím rozměrem částic Ag roste vazebná energie Ag 3d elektronů, viz. [212] nebo přítomností iontů Ag. Z výše uvedených výsledků je patrné, že forma stříbra na nanovlákněch oxidu křemičitého jak ve vrstvě SiAg7, tak vzniklé rozkladem AgNO₃, se výrazně liší od formy stříbra na povrchu viskózy, i když je stříbro obsaženo ve vrstvě obdobné SiAg7.



Obrázek 102 - Fotoelektronová spektra vzorků (1) nanovlákná čistá, (2) nanovlákná + AgNO₃ a (3) nanovlákná + SiAg 7 změřená v oboru vazebných energií 0 až 1000 eV.



Obrázek 103 - Fotoelektronová spektra vzorků (1) viskóza čistá a (2) viskóza + SiAg změřená v oboru vazebných energií 0 až 1000 eV.



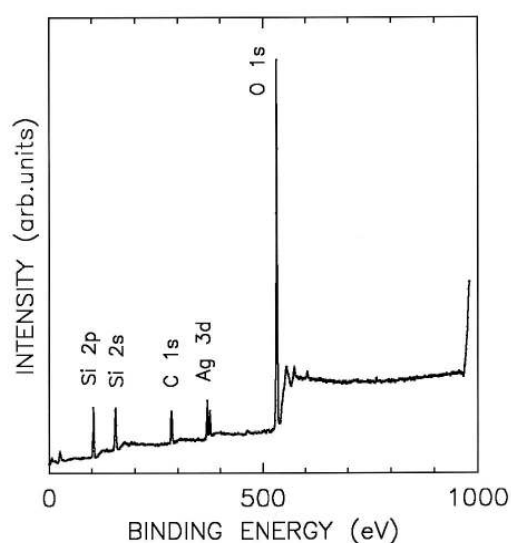
Obrázek 104 - Spektra Ag 3d fotoelektronů vzorků, (1) vzorek viskóza SiAg, (2) nanovlákná AgNO₃ a (3) nanovlákná SiAg 7. Spektra jsou normována na stejnou výšku.

Dále byla testována nanovlákná vrstva ze solu J19 s přidavkem stříbra ve výchozím roztoku. V režimu vysokého rozlišení byly změřeny linie Si 2p, C 1s, O 1s a Ag 3d fotoelektronů a z jejich integrálních intenzit vypočteny za předpokladu homogenního vzorku celkové povrchové koncentrace přítomných prvků (v atomárních %), které jsou společně s hodnotami vazebných energií, $E_B (\pm 0,2 \text{ eV})$ shrnuty v tab. 18.

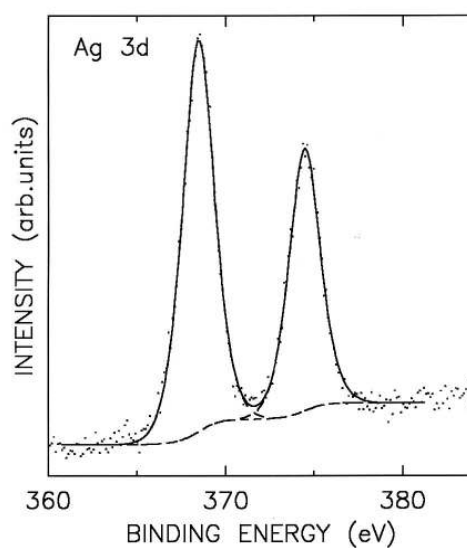
Tabulka 18 - Energie E_B vybraných linií a z nich vypočtená koncentrace prvků v povrchové vrstvě vzorků.

vzorek	E_B [eV]				AP 3d _{5/2} -M ₅ N ₄₅ N ₄₅ 3d _{5/2} -M ₄ N ₄₅ N ₄₅	c [at %]			
	Si 2p	O 1s	C 1s	Ag 3d _{5/2}		Si	O	C	Ag
J19	103,4	532,8	284,8 286,7	368,5	718,2 724,1	25,30	56,35	16,9	1,45

Obrázek 105 znázorňuje fotoelektronové spektrum vzorku změřené v oboru vazebných energií 0 až 1000 eV. Toto spektrum ukazuje, že v povrchových vrstvách vzorku nejsou (v mezích citlivosti použité metody) přítomny kromě výše uvedených prvků žádné další prvky. Obrázek 106 zachycuje spektrum Ag 3d fotoelektronů.



Obrázek 105 - Fotoelektronové spektrum vzorku J19, změřené v oboru vazebných energií 0 – 1000 eV.



Obrázek 106 - Spektrum Ag 3d fotoelektronů vzorku J19.

Z hodnot v tab. 18 změřená hodnota vazebné energie Ag 3d_{5/2} elektronů (368,5 eV), souhlasí v mezích experimentální chyby s hodnotami uváděnými v literatuře pro kovové stříbro i pro oxidy stříbra a nedovoluje proto jednoznačnou identifikaci oxidačního stavu přítomného Ag. Proto bylo změřeno též spektrum Augerových parametrů (AP) a tyto hodnoty porovnány s hodnotami publikovanými. Toto porovnání dovoluje vyloučit přítomnost kovového Ag ve vzorku, stříbro je v tomto vzorku přítomno jako kationt stříbrný avšak neumožňuje jednoznačně rozhodnout mezi Ag⁺ a Ag²⁺. Přítomnost iontů Ag²⁺ je však velmi nepravděpodobná vzhledem ke způsobu přípravy vzorků (Ag²⁺ vzniká pouze za extrémních oxidačních podmínek). Vysoký obsah uhlíku na povrchu nanovláken je pravděpodobně důsledkem velmi intenzivní adsorpce organických látek na povrchu.

4.4.4 Testy zdravotní nezávadnosti

V této kapitole jsou shrnuty výsledky simulace rozpouštění nanovláken oxidu křemičitého v plicním prostředí. Vážením na analytických vahách byly sledovány změny hmotnosti vláken před a po expozici v korozním roztoku jak při statickém, tak při dynamickém uspořádání testu. Před samotným vážením byly nerozpuštěné zbytky vláken vysušeny při teplotě 60 °C po dobu 4 hodin. Výsledky jsou shrnuty v tab. 19.

Tabulka 19 - Hmotnosti nanovláken před a po expozici v korozním roztoku, Δm úbytek hmotnosti vzorku [mg]. Použité symboly viz. Seznam použitých zkratk a symbolů.

vzorek	Dynamický test			Statický test – 48 hodin			Statický test – 7 dní		
	1	2	3	A	B	C	D	E	F
m ₀ [mg]	120,6	114,8	124,9	114,4	110,7	130,1	130,6	117,6	110,5
m _{48h} [mg]	109,9	101,8	113,3	84,3	83,7	102,2			
m _{7d} [mg]							70,4	57	53,5
Δm [mg]	-10,7	-13,0	-11,6	-30,1	-27,0	-27,9	-60,2	-60,6	-57,0
Δm [%]	-8,9	-11,3	-9,3	-26,3	-24,4	-21,4	-46,1	-51,5	-51,6

S využitím metody AAS (Centrální laboratoře VŠCHT Praha) byly sledovány změny koncentrace Si v korozním roztoku. U statických testů byly měřeny koncentrace pouze po 48 hodinách. U dynamických testů byly analyzovány výluhy po 2, 8, 24 a 48 hodinách. Rychlost rozpouštění byla vyhodnocena jak pro statický, tak pro dynamický test dvěma způsoby. Jako základní byla zvolena metoda gravimetrická, tj. měření hmotnostního úbytku vláken po expozici. Alternativní způsob využil měření koncentrace SiO₂ v roztoku.

Výsledky rychlosti rozpouštění nanovláken oxidu křemičitého v simulované plicní tekutině jsou shrnuty v tab. 20.

Tabulka 20 - Rychlosti rozpouštění nanovláken vláken oxidu křemičitého. (Byla sledována rychlost rozpouštění nanovláken R_m [$\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$] (gravimetrická metoda), R_c [$\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$] (měření koncentrace SiO_2 v roztoku)).

	R_m [$\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]				R_c [$\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]			
	1	2	3	střední hodnota	1	2	3	střední hodnota
vzorek								
dynamický test	30,5	38,9	31,9	33,8	12,7	18,7	12,5	14,6
vzorek	A	B	C	střední hodnota	A	B	C	střední hodnota
statický test	90,5	83,8	73,7	82,7	35,0	35,7	32,3	34,4

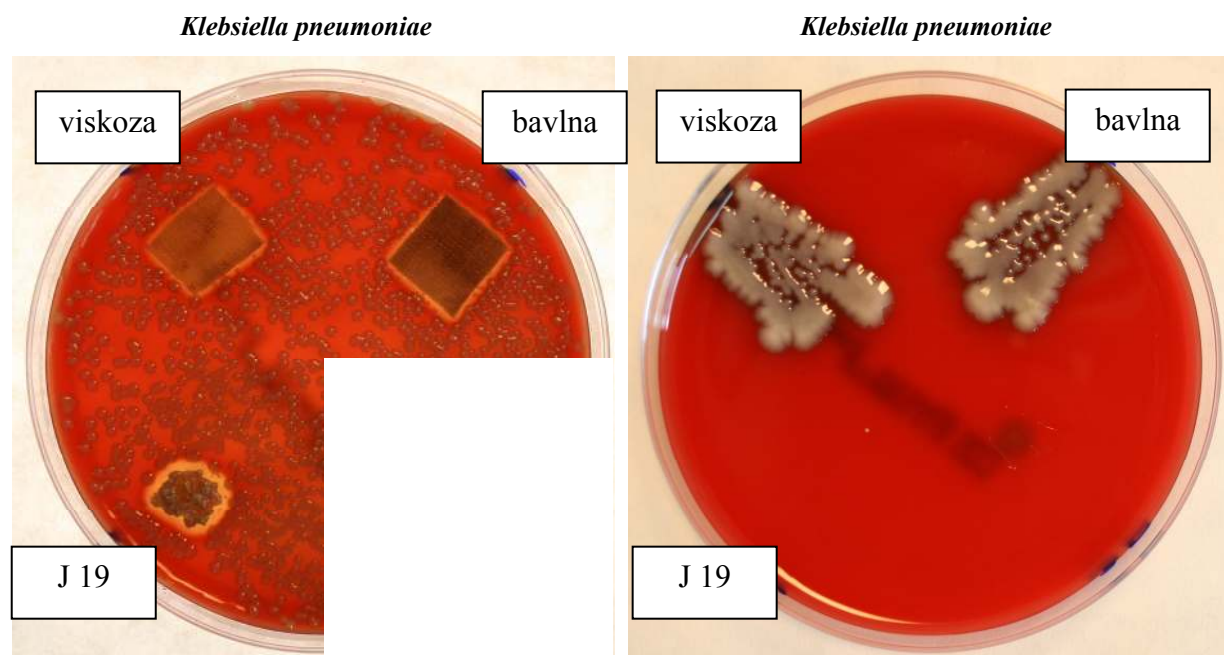
Rychlosti rozpouštění neextrahovaných nanovláken oxidu křemičitého se pohybují na spodní hranici nutné pro jejich rychlé odbourávání v plicních tekutinách. V případě vláken zbavených znečištění organickými látkami extrakcí a testovaných nikoliv ve formě smotků, ale tenké vrstvy, dochází naopak k jejich úplnému rozpuštění již po sedmi dnech v simulované tělní tekutině. Protože se v případě statického testu korozní roztok neobměňuje, může docházet k jeho postupnému sycení korozními produkty a tím ke zpomalení rychlosti rozpouštění. Menší hodnoty rychlosti rozpouštění R_c v porovnání s hodnotami R_m jsou pravděpodobně způsobeny zpětnou precipitací oxidu křemičitého. Jak vyplývá z vyhodnocených rychlostí rozpouštění a z jejich porovnání s tab. 3, nacházejí se vlákna připravená ze sledovaného materiálu blízko spodní hranice bezpečných rychlostí rozpouštění. K úplnému vyloučení zdravotních rizik by tedy bylo nutné ověřit jejich biopersistenci i pomocí testů „in vivo“.

4.4.5 Antibakteriální testy

Tato kapitola shrnuje výsledky antibakteriálních testů nanovláken oxidu křemičitého s obsahem stříbra připravených ze solu J19 (kap. 3.2.3) nebo dodatečnou aplikací stříbra na nanovláknennou vrstvu (kap. 3.4.3). Nanovláknenný materiál byl testován v přítomnosti vybraných, často se vyskytujících a v případě výskytu v lidském organismu značně léčbu znepříjemňujících bakterií. Jako srovnávací materiál byly voleny vzorky z bavlny a viskozy (specifikace viz. kap. 3.5.7), tj. materiálů, které jsou ve zdravotnictví běžně používány (především běžný obvazový materiál, absorpční krytí pro sekretující rány a další). V dalším textu jsou dokumentovány pouze vybrané příklady a výsledky. Podrobnosti jsou uvedeny v příloze č. 8.

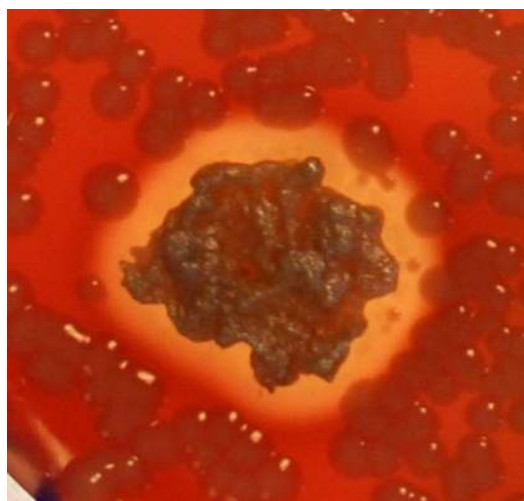
Nanovláknenná vrstva ze solu J19 byla testována v přítomnosti bakterií *Acinetobacter baumannii*, *Klebsiella pneumoniae*, *Stafylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*.

Na obr. 107 až 110 jsou dokumentovány výsledky antibakteriální účinnosti nanovlákněné vrstvy ze solu J19 v přítomnosti bakterie *Klebsiella pneumoniae*. Pro ostatní bakterie byly výsledky obdobné (viz. příloha č. 8).



Obrázek 107 - Nanovlákněný materiál ze solu J19, 180 °C 2 hod a další srovnávací vzorky v přítomnosti bakterie *Klebsiella pneumoniae*.

Obrázek 108 - Nanovlákněný materiál ze solu J19, 180 °C 2 hod a další srovnávací vzorky, stěry spodiny (*Klebsiella pneumoniae*).



Obrázek 109 - Nanovlákněný materiál ze solu J19, 180 °C 2 hod v přítomnosti bakterie, *Klebsiella pneumoniae* („halo zóna“ detail).



Obrázek 110 - *Klebsiella pneumoniae*. [213]

Jak je patrné z obr. 107 až 109 a z obr. v příloze č. 8 a 9, nanovlákněná vrstva ze solu J19 má výraznější antibakteriální účinek než srovnávací materiály. V okolí testovaného vzorku je zřejmá výraznější „halo zóna“ a inhibice růstu bakterií je výrazně potlačena. V případě bakterií *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae* a *Acinetobacter baumannii* je inhibice růstu 100 % a bakterie jsou zcela usmrceny.

Antibakteriální účinky materiálu s dodatečnou aplikací stříbra na nanovláčennou vrstvu byly testovány v přítomnosti bakterií *Escherichia coli* a *Staphylococcus aureus*. Kompletní výsledky bakteriologických testů jsou podrobně uvedeny v tabulkách v příloze č. 9.

Nanovláčenná vrstva s dodatečnou aplikací stříbra na již vyrobenou nanovláčennou vrstvu vykazuje v porovnání se srovnávacími vzorky bavlny a viskozy výraznější antibakteriální účinek. V okolí testovaného materiálu je znatelná výraznější „hallo zóna“ a výrazný inhibiční účinek, v porovnání s J19 je však účinek výrazně nižší.

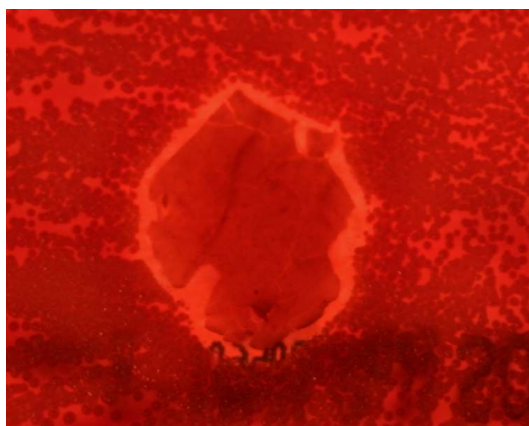
Při vzájemném srovnání antibakteriálního účinku nanovláček s přidavkem stříbra do solu (J19) a nanovláček s dodatečnou aplikací stříbra na nanovláčennou vrstvu (J18 + SiAg7 resp. AgNO_3) (tab. 21) lze konstatovat, že antibakteriální účinnost nanovláčenné vrstvy ze solu J19 je výrazně vyšší.

Při souhrnném porovnání antibakteriálního účinku všech testovaných materiálů (nanovláček s přidavkem stříbra do solu (J19), nanovláček s dodatečnou aplikací stříbra na nanovláčennou vrstvu a doprovodného antibakteriálně upraveného materiálu (viskoza, bavlna)) ze všech testovaných vzorků výrazně nejvyšší antibakteriální účinek vykazují (i přes obtížnost jeho přípravy) vzorky z nanovláčenné vrstvy ze solu J19.

Tabulka 21 – Srovnávací tabulka výsledků antibakteriálních testů (dodatečná aplikace stříbra na nanovláčennou vrstvu a přidavek stříbra do polymerního roztoku), porovnání velikostí „hallo zóny“ a inhibičního efektu.



***Staphylococcus aureus* - dodatečná aplikace stříbra na nanovláknennou vrstvu**

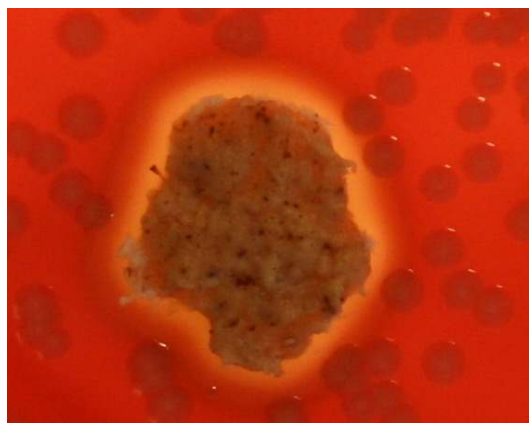


Dodatečná aplikace stříbra na nanovláknennou vrstvu ze solu J18 + SiAg7 - „hallo zóna“.

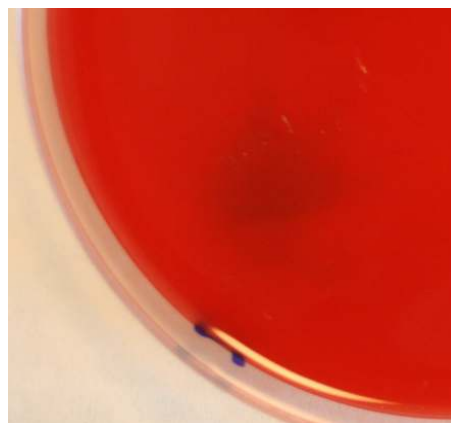


Dodatečná aplikace stříbra na nanovláknennou vrstvu ze solu J18 + SiAg7 - stěr spodiny - inhibice růstu.

***Escherichia coli* - přídavek stříbra do solu (J19)**



Přídavek stříbra do solu (J19) - „hallo zóna“.



Přídavek stříbra do solu (J19) - stěr spodiny - 100% inhibice růstu – bakterie usmrceny.

***Staphylococcus aureus* – přídavek stříbra do solu (J19)**



Přídavek stříbra do solu (J19) - „hallo zóna“.



Přídavek stříbra do solu (J19) - stěr spodiny - Poměrně výrazná inhibice růstu.

Dle výsledků bakteriologických testů lze konstatovat, že forma stříbra (atomy stříbra, nanočástice stříbra, kationt stříbrný) má úzký vztah k bakteriostatické aktivitě výše uvedených vzorků. Srovnáním výsledků studia morfologické a strukturální změny bakterií *Escherichia coli* a *Staphylococcus aureus* po aplikaci iontů stříbra autory Fengem a kol. [192], jak byly popsány kapitole 2.7, můžeme shodně konstatovat, že po aplikaci iontů stříbra dochází pravděpodobně ke změnám ve vnitřní struktuře buněk bakterií a tím k zamezení dalšího dělení buněk a zborcení buněčné stěny, které byly bakteriologickými testy potvrzeny. Bakteriostatický efekt můžeme na rozdíl od [192] dále rozšířit (především v případě testování vzorků nanovláken s přídavkem stříbra do solu, kap. 3.2.3) na další druhy bakterií, které byly součástí bakteriologických testů uváděných v této dizertační práci (tj. *Acinetobacter baumannii*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, kap. 4.4.5). Celkově se dle výsledků z Augerovy elektronové spektroskopie (rozlišení skupenství stříbra přítomného na nanovlákněch, kap. 4.4.3) jako výrazně vyšší antibakteriálně účinné projevilo stříbro ve formě kationtů.

5 Závěr

Dizertační práce se zabývá problematikou anorganických nanovláken na bázi čistého oxidu křemičitého. Pozornost je věnována dvěma typům nanovláčenného materiálu vytvořeným na bázi čistého oxidu křemičitého elektrostatickým zvlákňováním solu připraveného pomocí metody sol-gel:

- Anorganická nanovláčka na bázi čistého oxidu křemičitého.
- Anorganická nanovláčka na bázi oxidu křemičitého s přídavkem stříbra.

Z rozboru požadavků na složení výchozích polymerních roztoků, které vycházejí ze zákonitostí sol-gel procesů, vyplynulo, že pro přípravu solů je třeba při sestavení výchozích složení zajistit, aby hodnota parametru molárního poměru $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ výrazně nepřevyšovala hodnotu 2 a současně splnit podmínky kyselé katalýzy.

Sol s nejvyšším přímo připravitelným obsahem oxidu křemičitého, který je limitován přibližně 16 g $\text{SiO}_2/100$ ml roztoku z důvodu relativně nízkého obsahu křemíku v alkoxydu a nutností přídavku alkoholu jako rozpouštědla, není pro přípravu nanovláken vhodný. Zvýšení viskozity polymerních roztoků přídavkem různých polymerů lišících se vedle chemického složení i průměrnou molekulovou hmotností nebylo úspěšné.

Příprava zvlákňování schopného solu byla provedena tímto způsobem:

- Příprava roztoku smícháním jednotlivých komponent.
- Ponechání připravené směsi při laboratorní teplotě min. 5 dní nebo var reakční směsi pod zpětným chladičem.
- Zahuštění směsi oddestilováním směsi alkoholů na cca 30 % hmotn. SiO_2 .
- Elektrostatické zvlákňování takto připraveného solu.

První elektrostaticky úspěšně zvlákněný sol obsahoval v přepočtu 39 % hmotn. SiO_2 a jeho stabilita v čase byla však pouze 1,375 dne.

Příprava zvlákňování schopného solu s vyšší stabilitou v čase (cca 23 dní) závisí na vhodné volbě použitého rozpouštědla (izopropylalkohol) a na vhodném zahuštění solu vyjádřeném v % hmotn. SiO_2 , jehož optimální hodnota činí cca 30 % hmotn.

Jako optimální výchozí složení pro elektrostatické zvlákňování nanovláken s obsahem stříbra byl použit sol J19 s hmotnostním poměrem 1 % Ag : 99 % SiO₂, který po zahuštění obsahoval 29,1 % hmotn. SiO₂.

Pro poloprovodní zvlákňování je nutné použít „hrotový“ váleček, zvlákňování z „hladkého“ válečku je neúspěšné. Bylo nalezeno optimální nastavení parametrů zvlákňovacího zařízení:

- odtah podkladového materiálu 0,1 m.min⁻¹,
- napětí 60 kV,
- vzdálenost elektrod 205 mm.

Velikost napětí má při ostatních konstantních parametrech vliv na výskyt korálkového efektu. Vyšší napětí zvyšuje výskyt tohoto efektu.

Nanovlákná vrstva byla podrobena teplotní stabilizaci (180 °C, 2 hodiny), během níž se materiál zbavil přebytku vody a zhutnil se, což je potvrzeno analýzou průměrů nanovláken po tepelné stabilizaci, kdy dochází k jeho zmenšení v průměru o 23 %.

Při aplikačních pokusech bylo zjištěno, že nežádoucí přítomné organické látky je možné odstranit extrakcí hexanem respektive chloridem uhličitým.

Ze statistického zpracování SEM snímků vyplynulo, že rozložení průměrů nanovláken J11/II i J18 odpovídá logaritmickonormálnímu rozdělení. Odhad střední hodnoty průměru nanovláken J18 po tepelné stabilizaci je cca 160 nm.

Pomocí TGA a IR spektroskopie bylo zjištěno, že v oblasti kolem 100 °C nejdříve nanovlákná uvolňují fyzikálně vázanou vodu a později kolem 350 °C vodu vázanou chemicky jako skupiny Si-OH a zbytky organických skupin. Až do teploty 800 °C nedochází k výrazné změně v morfologii nanovláken.

Metodou dusíkové adsorpce byl stanoven měrný povrch nanovláken J18 na 10,6 m².g⁻¹ a objem pórů pod 25 nm byl zanedbatelný. Na základě těchto výsledků lze připravená nanovlákná J18 považovat za neporézní.

Pro testy antibakteriálních vlastností byla připravena nanovláčna oxidu křemičitého s obsahem stříbra dvěma postupy:

- dávkováním stříbra přímo do polymerního roztoku při jeho přípravě před jeho zvlákňováním (J19),
- dodatečným nanesením na povrch v podobě roztoku AgNO_3 respektive solu SiAg_7 připraveného metodou sol-gel.

K určení baktericidních účinků testovaných vzorků nanovláken SiO_2 s obsahem stříbra byla jako základ použita norma pro testování textilních materiálů AATCC 147 rozšířená o metodu tzv. dvojí inkubace.

Příprava nanovláken ze solu J19 byla velmi obtížná a podařilo se připravit pouze malé množství nanovláčenného materiálu. Dodatečné nanášení vrstev s obsahem stříbra lze realizovat bez problémů, je však méně účinné. Výsledky bakteriologických testů prokazují, že nanovláčna J19 vykazují výrazně lepší antibakteriální vlastnosti než nanovláčna s dodatečně naneseným stříbrem a antibakteriálně upravené srovnávací materiály (bavlněná a viskozová tkania). Pomocí energie Augerových elektronů stříbra se podařilo upřesnit formu stříbra v nanovláčkách J19. Stříbro bylo prokázáno ve formě kationtu Ag^+ .

Při dynamickém a statickém testu rozpouštění nanovláken v simulované plicní tekutině se rychlost rozpouštění pohybovala v rozmezí 43 až $104 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Těmito hodnotami se nanovláčna blíží materiálu HT Stonewool, který je považován za bezpečný.

Vzhledem k tomu, že se jedná o nový materiál a dosud zjištěné rychlosti rozpouštění jsou blízko spodní hranice rychlostí, považovaných za bezpečné, bude vhodné ověřit reprodukovatelnost testů dalšími testy „in vitro“, případně vyloučit jejich nebezpečnost testy „in vivo“.

Na základě výsledků získaných v této dizertační práci lze pro navazující práce doporučit další oblasti pro experimentální práci např. sledování schopnosti polymerního roztoku připraveného metodou sol-gel zvlákňovat v závislosti na jeho viskozitě, rozšíření možností přípravy nanovláčenné vrstvy oxidu křemičitého s obsahem stříbra (přídavek stříbra do polymerního roztoku před jeho zvlákňováním), příprava anorganických nanovláken na bázi TiO_2 a jiných anorganických materiálů a příprava anorganicko-organických nanovláken.

6 Doporučení pro aplikaci ve zdravotnictví

V nanovlákně vrstvě ze solu J19 je stříbro přítomno ve formě kationtu (kap. 4.4.3). V organických materiálech je redukováno na kovové stříbro, které se dál může shlukovat na nanočástice. Dle získaných výsledků (prokázaná přítomnost Ag^+) materiál ze solu J19 vykazuje slibné antibakteriální účinky, proto lze v budoucnosti uvažovat i o jeho případném možném konkrétním využití především ve zdravotnictví, zejména kožním lékařství při léčbě těžce se hojících kožních ran, např. bércových vředů, dekubitů a dalších hnisavých kožních ložisek. Nanovlákná s přídavkem stříbra by bylo možné využít v první fázi léčení těchto ran, kdy je inhibice množení bakterií žádoucí. Takto ošetřená rána, zbavená bakteriální infekce, je dále připravena k dalším dvěma fázím, tj. granulační a epitelizační fázi, které vedou k vlastnímu úspěšnému hojení.

Další velice složitou oblastí léčby je ošetřování popálenin. Na takto defektní kůži nasedají patogeny, které jsou nežádoucí a jejich přítomnost může podstatně komplikovat proces hojení. Na rozdíl od v současnosti používaných materiálů lze předpokládat, že by nanovlákněný materiál měl být pro pacienta příjemnější, neměl by bolestivou ránu zatěžovat. Tento materiál by mohl být schopen tzv. kopírování povrchu rány, což může být pokládáno za velice příznivé, neboť materiál nikde neodstává a je schopen dobře se přizpůsobit povrchu místa, které je tímto způsobem léčeno.

Další oblastí potenciální aplikace jsou nanovlákná z čistého oxidu křemičitého pro filtraci, jako nosič katalyzátorů a biochemických látek a také jako součást kompozitních materiálů.

7 Seznam použité literatury

- [1] Jirsák, O., Sanetník, F., Lukáš, D., Kotek, V., Martinová, L., Chaloupek, J.: Patent CZ 294 274, 14.09.2004, WO/2005/024101, 17.03.2005.
- [2] Plško, A., Exnar, P.: Silikáty **33**, 1989, s. 69-81.
- [3] Mauritz, K.: *Mauritz – Sol-Gel Research* [online]. [cit. 2007-03-09]. <<http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html>>.
- [4] Brinker, C. J., Scherer, G. W.: *Sol-Gel Sci.: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. New York: Academic Press, 1990. ISBN 0-12-134970-5.
- [5] Chemat Technology, *Sol Gel Technology* [online]. 1998 [cit. 2007-04-13]. <<http://www.chemat.com/html/solgel.html>>.
- [6] Matoušek, J., Hradecká, H., Novotný, M.: *Ústav skla a keramiky – Koroze skel v myčkách* [online]. Poslední revize 3.2.2004 [cit. 2007-04-13]. <<http://www.vscht.cz/sil/chemtech/vyzkum/sol-gel/sol-gel.htm>>.
- [7] Sakka, S.: Formation of glass and amorphous oxide fibers from solution. In: *Better Ceramics Through Chemistry*. Ed. Brinker, C. J., Clark, D. E., Ullrich, D. R. New York: Elsevier, 1984. s. 91-99.
- [8] Rahaman, M.N.: *Ceramic Processing and Sintering*. 2nd edition. New York: Marcel Dekker, 2003. ISBN 0-8247-0988-8.
- [9] Sakka, S., Kamiya, K.: J. Non-Cryst. Solids **48**, 1982, s. 31-46.
- [10] Ströber, W., Fink, A., Bohn, E.: J. Colloid Interface Sci. **26**, 1968, s. 62-69.
- [11] Artaki, I., Zerda, T. W., Jonas, J.: J. Non-Cryst. Solids **81**, 1986, s. 381-395.
- [12] Brinker, C. J.: J. Non-Cryst. Solids **100**, 1988, s. 31-50.
- [13] Šefčík, J., McCormick, A. V.: Catalysis Today **35**, 1997, s. 205-223.
- [14] Aelion, R., Loebel, A., Eirich, F.: J. Am. Chem. Soc. **72**, 1950, s. 5705-5712.
- [15] Pouxviel J. C. a kol.: J. Non-Cryst. Solids **89**, 1987, s. 345-360.
- [16] Assink, R. A., Kay, B. D.: J. Non-Cryst. Solids **99**, 1988, s. 359-370.
- [17] Engelhardt, V.G. a kol.: Anorg. Allg. Chem. **418**, 1977, s. 43-48.
- [18] Exnar, P.: Metoda sol-gel. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2006. ISBN 80-7372-063-9.
- [19] *Sol Gel Process* [online]. [cit. 2007-04-10]. <<http://optoweb.fis.uniroma2.it/opto/solgel/index.html>>.
- [20] Ondarcuhu, T., Joachim, C.: Europhys. Lett. **42**, 1998, s. 215-220.
- [21] Feng, L. a kol.: Angew. Chem. Int. Ed. **41**, 2002, s. 1221-1223.
- [22] Martin, C. R.: Chem. Mater. **8**, 1996, s. 1739-1746.
- [23] Ma, P. X., Zhang, R.: J. Biomed. Mat. Res. **46**, 1999, s. 60-72.
- [24] Liu, G. J. a kol.: Chem.-A European J. **5**, 1999, s. 2740-2749.
- [25] Reneker, D. H., Chun, I.: Nanotechnology **7**, 1996, s. 216-23.
- [26] Formhals, A.: US patent, 1 975 504, 1934.
- [27] Formhals, A.: US patent, 2 160 962, 1939.
- [28] Formhals, A.: US patent, 2 187 306, 1940.
- [29] Formhals, A.: US patent, 2 323 025, 1943.
- [30] Formhals, A.: US patent, 2 349 950, 1944.
- [31] Simons, H. L.: US patent, 3 280 229, 1966.
- [32] Ramakrishna, S., a kol.: Mater. Today **9**, 2006, s. 40-50.
- [33] Li, D., Xia, Y.: Adv. Mater **16**, 2004, s. 1151-1170.
- [34] Frenot, A., Chronakis, I. S.: Current Opinion in Colloid & Interface Science **8**, 2003, s. 64-75.

- [35] Kessick, R., Fenn, J., Tepper, G.: *Polymer* **45**, 2004, s. 2981-2984.
- [36] Huang, Z. M. a kol.: *Compos. Sci. Tech.* **63**, 2003, s. 2223-2253.
- [37] Larsen, G. A. a kol.: *J. Amer. Chem. Soc.* **125**, 2003, s. 1154-1155.
- [38] Reneker, D. H. a kol.: *J. Appl. Phys.* **87**, 2000, s. 4531-4547.
- [39] Shin, Y. M. a kol.: *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2001, s. 1149-1151.
- [40] Yarin, A. L., Koombhongse, S., Reneker, D. H.: *J. Appl. Phys.* **90**, 2001, s. 4836-4846.
- [41] Shin, Y. M. a kol.: *Polymer* **42**, 2001, s. 9955-9967.
- [42] Hohman, M. M. a kol.: *Phys. Fluids* **13**, 2001, s. 2201-2220.
- [43] Hohman, M. M. a kol.: *Phys. Fluids* **13**, 2001, s. 2221-2236.
- [44] Fridrikh, S. V. a kol.: *Phys. Rev. Lett.* **90**, 2003, s. 144502.
- [45] Lukáš, D.: *Elektrokolovrat: „ruční“ výroba nanovláken* [online]. [cit. 2007-03-15]. <http://www.ft.vslib.cz/depart/knt/nove/dokumenty/katedra/download/nabidka_elektrokolovrat_cz.pdf>.
- [46] Koombhongse, S., Liu, W. X., Reneker, D. H.: *J. Polymer Sci. Part B. Polymer Phys.* **39**, 2001, s. 2598-2606.
- [47] MacDiarmid, A. G. a kol.: *Synthetic Met.* **119**, 2001, s. 27-30.
- [48] Bognitzki, M. a kol.: *Adv. Mater.* **12**, 2000, s. 637-640.
- [49] Bognitzki, M. a kol.: *Polym. Eng. Sci.* **41**, 2001, s. 982-989.
- [50] *Electrospinning* [online]. [cit. 2007-02-11]. <<http://www.che.vt.edu/Faculty/Wilkes/GLW/electrospinning/electrospinning.html>>.
- [51] Angadjivand, S.A. a kol.: US patent, 6 375 886, 2002.
- [52] Gibson P.W., Schreuder-Gibson, H.L., Riven, D.: *AIChE J.* **45**, 1999, s. 190-195.
- [53] Fertala, A., Han, W. B., Ko, F. K.: *J. Biomed. Mater. Res.* **57**, 2001, s. 48-58.
- [54] Buchko, C. J. a kol.: *Polymer* **40**, 1999, s. 7397-7407.
- [55] Boland, E. D. a kol.: *J. Macromol. Sci. Pur. Appl. Chem.* **A38**, 2001, s. 1231-1243.
- [56] Matthews, J. A. a kol.: *Biomacromolecules* **3**, 2002, s. 232-238.
- [57] Kim, J. S., Reneker, D. H.: *Polym. Eng. & Sci.* **39**, 1999, s. 849-854.
- [58] Kameoka, J., Craighead, H. G.: *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2003, s. 371-373.
- [59] Theron, A., Zussman, E., Yarin, A. L.: *Nanotechnology* **12**, 2001, s. 384-390.
- [60] Zussman, E., Theron, A., Yarin, A. L.: *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2003, s. 973-975.
- [61] Xu, C. Y. a kol.: *Biomaterials* **25**, 2004, s. 877-886.
- [62] Zarkoob, S.: US patent, 6 110 590, 2000.
- [63] Gibson, P., Schreuder-Gibson, H.: *Int. Nonwovens J.* **13**, 2004, s. 34-41.
- [64] Li, D., Wang, Y., Xia, Y.: *Adv. Mater.* **16**, 2004, s. 361-366.
- [65] Li, D., Wang, Y., Xia, Y.: *Nano Letters* **3**, 2003, s. 1167-1171.
- [66] Li, D., Herricks, T., Xia, Y.: *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2003, s. 4586-4588.
- [67] Li, D., Xia, Y.: *Nano Letters* **4**, 2004, s. 933-938.
- [68] Dersch, R. a kol.: *J. Polymer Sci. Part A. Polymer Chem.* **41**, 2003, s. 545-553.
- [69] Fong, H. a kol.: *Polymer* **43**, 2002, s. 775-780.
- [70] Bornat, A.: US patent, 4 689 186, 1987.
- [71] Berry, J. P.: US patent, 4 965 110, 1990.
- [72] Deitzel, J. M. a kol.: *Polymer* **42**, 2001, s. 8163-8170.
- [73] Kuchibhalla, S. V. a kol.: *Prog. Mater. Sci.* 2006, <doi:10.1016/j.pmatsci.2006.08.001>.
- [74] Deitzel, J. M. a kol.: *Polymer* **42**, 2001, s. 261-272.
- [75] Li, D., Xia, Y.: *Nano Letters* **3**, 2003, s. 555-560.

- [76] Waththanaarun, J., Pavarajarn, V., Supaphol, P.: *Sci. Tech. Adv. Mater.* **6**, 2005, s. 240-245.
- [77] Doshi, J., Reneker, D. H.: *J. Electrostatics* **35**, 1995, s. 151-160.
- [78] Bergshoef, M. M., Vancso, G. J.: *Adv. Mater.* **11**, 1999, s. 1362-1365.
- [79] Demir, M. M. a kol.: *Polymer* **43**, 2002, s. 3303-3309.
- [80] Liu, H., Hsieh, Y.-L.: *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **40**, 2002, s. 2119-2129.
- [81] Fong, H., Chun, I., Reneker, D. H.: *Polymer* **40**, 1999, s. 4585-4592.
- [82] Koski, A., Yim, K., Shivkumar, S.: *Mater. Lett.* **58**, 2004, s. 493-497.
- [83] Ramakrishna, S. a kol.: *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. Singapore: World Scientific Publishing, 2005. ISBN 981-256-415-2.
- [84] Pan, Z. W., Dai, Z. R., Wang, Z. L.: *Science* **291**, 2001, s. 1947-1949.
- [85] Huang, M. H., Weber, E., Yang, P.: *Adv. Mater.* **13**, 2001, s. 113-116.
- [86] Zhang, H. Z. a kol.: *Solid State Comm.* **109**, 1999, s. 677-682.
- [87] Dai, Z. R., Pan, Z. W., Wang, Z. L.: *Solid State Comm.* **118**, 2001, s. 351-354.
- [88] Choi, S.-S. a kol.: *J. Mater. Sci. Lett.* **39**, 2004, s. 1511-1513.
- [89] Choi, S.-S. a kol.: *J. Mater. Sci. Lett.* **22**, 2003, s. 891-893.
- [90] Guan, H. a kol.: *Inorg. Chem. Comm.* **6**, 2003, s. 1302-1303.
- [91] Viswanathamurthi, P. a kol.: *Chem. Phys. Lett.* **374**, 2003, s. 79-84.
- [92] Kotani, Y. a kol.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19**, 2000, s. 585-588.
- [93] Viswanathamurthi, P. a kol.: *Scripta Materialia* **49**, 2003, s. 577-581.
- [94] Ding, B. a kol.: *Nanotechnology* **14**, 2003, s. 532-537.
- [95] Dai, H. a kol.: *Nanotechnology* **13**, 2002, s. 674-677.
- [96] Shao, C. a kol.: *Nanotechnology* **13**, 2002, s. 635-637.
- [97] Viswanathamurthi, P. a kol.: *Inorg. Chem. Comm.* **7**, 2004, s. 679-682.
- [98] Yuan, X.-C. a kol.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 2002, s. L81-L84.
- [99] Guan, H. a kol.: *Solid State Comm.* **131**, 2004, s. 107-109.
- [100] Wang, Y., Santiago-Aviles, J. J.: *Nanotechnology* **15**, 2004, s. 32-36.
- [101] Dharmaraj, N. a kol.: *Mater. Chem. Phys.* **87**, 2004, s. 5-9.
- [102] Choi, S.-S. a kol.: *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **30**, 2004, s. 215-221.
- [103] Subbiah, T. a kol.: *J. Appl. Polym. Sci.* **96**, 2005, s. 557-569.
- [104] Li, D. a kol.: *J. Amer. Ceram. Soc.* **89**, 2006, s. 1861-1869.
- [105] Wang, Y. a kol.: *Appl. Phys. A* **78**, 2004, s. 1043-1047.
- [106] Zhang, G. a kol.: *Mater. Sci. Eng. B* **116**, 2005, s. 353-358.
- [107] Azad, M., Matthews, T., Swary, J.: *Mater. Sci. Engin. B*, **123**, 2005, s. 252-258.
- [108] Azad, M.: *Mater. Lett.* **60**, 2006, s. 67-72.
- [109] Fu, Z. W., Ma, J., Qin, Q. Z.: *Solid State Ionics* **176**, 2005, s. 1635-1640.
- [110] Madhugiri, S. a kol.: *Micropor. Mesopor. Mater.* **63**, 2003, s. 75-84.
- [111] Madhugiri, S. a kol.: *Micropor. Mesopor. Mater.* **69**, 2004, s. 77-83.
- [112] Macias, M. a kol.: *Micropor. Mesopor. Mater.* **86**, 2005, s. 1-13.
- [113] Megelski, S. a kol.: *Macromolecules* **35**, 2002, s. 8456-8466.
- [114] Welna, D. T. a kol.: *Adv. Mater.* **17**, 2005, s. 859-862.
- [115] Peltola, T. a kol.: *Biomaterials* **22**, 2001, s. 589-598.
- [116] Xu, Y. a kol.: *J. Mater. Process. Tech.* **101**, 2000, s. 44-46.
- [117] Kursawe, M., Glaubitt, W., Thierauf, A.: *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **13**, 1998, s. 267-271.
- [118] Rodrigo, L. a kol.: *J. Biomed. Mater. Res.* **55**, 2001, s. 460-467.
- [119] Zhang, M. a kol.: *J. Mater. Sci. Lett.* **18**, 1999, s. 1911-1913.
- [120] Srinivasan, D., Rao, R., Zribi, A.: *J. Electron. Mater.* **35**, 2006, s. 504-509.
- [121] Bach, U. a kol.: *Nature* **395**, 1998, s. 583-585.

- [122] Wold, A.: Chem. Mater. **5**, 1993, s. 280-283.
- [123] Hayakawa, I. a kol.: Sensors Actuators **B 62**, 2000, s. 55-60.
- [124] Šesták, J.: *Heat, thermal analysis and society*. Hradec Králové: Nucleus HK, 2004, s. 308. ISBN 80-86225-54-2.
- [125] Kwon, C.H. a kol.: Mater. Chem. Phys. **86**, 2004, s. 78-82.
- [126] Kumar, P. M., Badrinarayanan, S., Sastry, M.: Thin Solid Films **358**, 2000, s. 122-130.
- [127] Kim, S. J. a kol.: J. Amer. Ceram. Soc. **82**, 1999, s. 927-932.
- [128] Ding, Z. a kol.: Langmuir **16**, 2000, s. 6216-6222.
- [129] Yang, J., Mei, S., Ferreira, J.M.F.: J. Amer. Ceram. Soc. **84**, 2001, s. 1696-1702.
- [130] Jung, K.Y., Park, S. B.: Appl. Catal. B: Environ. **25**, 2000, s. 249-256.
- [131] Zhang, M., Bando, Y., Wada, K.: J. Mater. Sci. Lett. **20**, 2001, s. 167-170.
- [132] Caruso, R. A., Schattka, J. H., Greiner, A.: Adv. Mater. **13**, 2001, s. 1577-1579.
- [133] Lakshmi, B. B., Dorhout, P. K., Martin, C. R.: Chem. Mater. **9**, 1997, s. 857-862.
- [134] Saadoun, L. a kol.: Mater. Res. Bull. **35**, 2000, s. 193-202.
- [135] Bender, E. T. a kol.: Surf. Interface Anal. **38**, 2006, s. 1252-1256.
- [136] Lee, S.W., Tekmen, C., Sigmund, W. M.: Mater. Sci. Eng. **A 398**, 2005, s. 77-81.
- [137] Lee, S. W. a kol.: Mater. Lett. **61**, 2007, s. 889-893.
- [138] Jung, K.Y., Park, S. B.: J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **127**, 1999, s. 117-122.
- [139] Iwamoto, S. a kol.: J. Mater. Sci. Lett. **19**, 2000, s. 1439-1443.
- [140] Lee, J. E., Oh, S. M., Park, D. W.: Thin Solid Films **457**, 2004, s. 230-234.
- [141] Hirano, M., Ota, K.: J. Amer. Ceram. Soc. **87**, 2004, s. 1567-1570.
- [142] Viswanath, R. N., Ramasamy, S.: Colloid. Surface. A: Physicochem. Eng. Aspects **133**, 1998, s. 49-56.
- [143] Wang, A. a kol.: Polymer **45**, 2004, s. 5505-5514.
- [144] Zhan, S. a kol.: J. Colloid. Interface Sci., 2006, <doi: 10.1016/j.jcis.2006.12.026>.
- [145] Dharmaraj, N. a kol.: Mater. Res. Bull. **41**, 2006, s. 612-619.
- [146] Guan, H. Y. a kol.: Mater. Chem. Phys. **82**, 2003, s. 1002-1006.
- [147] Zhang, H. B., Edirisinghew, M. J.: J. Amer. Ceram. Soc. **89**, 2006, s. 1870-1875.
- [148] Jing, N., Wang, M., Kameoka, J.: J. Photopolymer Sci. Technol. **18**, 2005, s. 503-506.
- [149] Shao, C. L. a kol.: J. Cryst. Growth **267**, 2004, s. 380-384.
- [150] Wang, Y. a kol.: J. Amer. Ceram. Soc. **88**, 2005, s. 2059-2063.
- [151] Wang, Y. a kol.: Semicond. Sci. Technol. **19**, 2004, s. 1057-1060.
- [152] Dharmaraj, N. a kol.: Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros. **64**, 2006, s. 136-140.
- [153] Yang, X. G. a kol.: Thin Solid Films **478**, 2005, s. 228-231.
- [154] Viswanathamurthi, P. a kol.: J. Chem. Phys. **121**, 2004, s. 441-445.
- [155] Siddheswaran, R. a kol.: Cryst. Res. Technol. **41**, 2006, s. 446-449.
- [156] Yuh, J., Nino, J. C., Sigmund, W. M.: Mater. Lett. **59**, 2005, s. 3645-3647.
- [157] McCann, J. T. a kol.: Chem. Phys. Lett. **424**, 2006, s. 162-166.
- [158] Dharmaraj, N. a kol.: Inorg. Chem. Commun. **7**, 2004, s. 431-433.
- [159] Ko, J.B. a kol.: J. Porous Mater. **13**, 2006, s. 325-330.

- [160] Shao, Ch. a kol.: J. Mater. Sci. **41**, 2006, s. 3821-3824.
- [161] Guan, H. a kol.: Inorg. Chem. Commun. **6**, 2003, s. 1409-1411.
- [162] Shao, C. L. a kol.: Inorg. Chem. Commun. **7**, 2004, s. 625-627.
- [163] Yu, N. a kol.: J. Colloid Interf. Sci. **285**, 2005, s. 163-166.
- [164] Shao, C. L. a kol.: J. Solid State Chem. **177**, 2004, s. 2628-2631.
- [165] Li, S. a kol.: J. Phys. Chem. Solids **67**, 2006, s. 1869-1872.
- [166] Shao, Ch. a kol.: J. Phys. Chem. Solids **67**, 2006, s. 1423-1426.
- [167] Azad, M. A.: Mater. Sci. Eng.. **A 435–436**, 2006, s. 468-473.
- [168] Li, J.Y. a kol.: Mater. Sci. Eng. **B 133**, 2006, s. 209-212.
- [169] Zhang, Y. a kol.: Scripta Materialia **56**, 2007, s. 409-412.
- [170] Kim, H. W., Kim, H. E.: J Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater. **77B**, 2006, s. 323-328.
- [171] Ptáček, P.: *Disperzní systémy na bázi SiO₂* [Disertační práce]. Brno: VUT Brno, Fakulta chemická, 2004. 134 s.
- [172] Branda, M. M., Montani, R. A., Castellani, N. J.: Surf. Sci. **446**, 2000, s. L89-L94.
- [173] Branda, M. M., Castellani, N. J.: Surf. Sci. **393**, 1997, s. 171-178.
- [174] Nawrocki, J.: J. Chrom. **A 779**, 1997, s. 29-71.
- [175] Zhuravlev, L. T.: Pure Appl. Chem. **61**, 1989, s. 1969-1972.
- [176] Iler, R. K.: *Chemistry of Silica*. Wiley, New York, 1979.
- [177] De Farias, R. F., Airolđi, C.: J. Therm. Anal. Cal. **53**, 1998, s. 751-756.
- [178] Taylor, J. A. G., Jockey, J. A.: J. Phys. Chem. **70**, 1966, s. 2169-2173.
- [179] Hesterberg, T. W. a kol.: Fund. Appl. Toxicol. **20**, 1993, s. 464-476.
- [180] Hesterberg, T. W., Hart, G. A.: Crit. Rev. Toxicol. **31**, 2001, s. 1-53.
- [181] Helebrant, A., Strnadová, M., Šlemín, P.: In: *6th Seminar Preparation of Ceramic Materials, Herl'any 2005*. Košice: Technical University of Košice, 2005, s. 174-177.
- [182] Zeidler-Erdely, P. C. a kol.: Particle Fibre Toxicology **3**, 2006, <doi:10.1186/1743-8977-3-5>.
- [183] Maxim, L. D. a kol.: Regul. Toxicol. Pharmacol. **35**, 2002, s. 357-378.
- [184] Hesterberg, T.W., Hart, G.A.: In: *Battery Conference on Applications and Advances*. Long Beach: CA, USA, 2000, s. 135-140. ISBN 0-7803-5924-0.
- [185] Brázda, L. a kol.: In *7th International conference Preparation of Ceramic Materials, Herl'any, 18th-20th June 2007*. Košice: Technical University of Košice, 2007, s. 139-143. ISBN 978-80-8073-806-8.
- [186] Hesterberg, T. W. a kol.: Toxicol. Appl. Pharmacol. **151**, 1998, s. 262-275.
- [187] Hesterberg, T. W. a kol.: Environ. Health Perspect. **102**, 1994, s.133-137.
- [188] Mattson, S. M.: Environ. Health Perspect. **102**, 1994, s. 87-90.
- [189] Kenawya, E. a kol.: J. Contr. Release **81**, 2002, s. 57-64.
- [190] Kim, J.Y., a kol.: J. Korean. Soc. Environ. Eng. **27**, 2005, vol., s. 771.
- [191] Hong, K. H.: Polymer Engin. & Sci. **47**, 2007, s. 43-49.
- [192] Feng, Q. L. a kol.: J. Biomed. Mater. Res. **52**, 2000, s. 662-668.
- [193] Yang, Q. B. a kol.: Synthetic Met. **137**, 2003, s. 973-974.
- [194] Son, W. K. a kol.: Macromol. Rapid Comm. **25**, 2004, s. 1632-1637.
- [195] Jin, W. J. a kol.: Macromol. Rapid Comm. **26**, 2005, s. 1903-1907.
- [196] Hong, K. H. a kol.: J. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys. **44**, 2006, s. 2468-2474.
- [197] KS K 0693:2001 Test method for the antibacterial activity of textiles. 2001.
- [198] Heyduková, E.: *Netradiční povrchové úpravy polymeru*. [Diplomová práce.] Liberec: Technická univerzita v Liberci, Textilní fakulta, 2005.

- [199] Studničková J., Exnar P., Chaloupek J.: In: *13th International Conference STRUTEX (Structure and Structural Mechanics of Textile Fabrics), Liberec, November 2006*. Liberec: Technická univerzita v Liberci 2006, s. 173-178. ISBN 80-7372-135-X.
- [200] Keil B. a kol.: *Laboratorní technika organické chemie*. Praha: CAV, 1963. s. 443-444, 705.
- [201] Grábmüllerová, J.: laboratorní protokol. Technická univerzita v Liberci, 2007.
- [202] Černošková, E.: laboratorní protokol. Společná laboratoř chemie pevných látek UMCh AV ČR a UPa, Pardubice 2007.
- [203] Müllerová, J.: laboratorní protokol. Technická univerzita v Liberci, 2007.
- [204] Zukal, A.: laboratorní protokol. Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR v Praze 2007.
- [205] Bastl, Z.: laboratorní protokol. Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR v Praze 2007.
- [206] Helebrant, A., Brázda, L.: laboratorní protokol. Ústav skla a keramiky VŠCHT v Praze, 2007.
- [207] Horská, I.: laboratorní protokol. Technická univerzita v Liberci, 2007.
- [208] AATCC Test Method 147-2004. Antibacterial Activity Assessment of Textile Materials: Parallel Streak Method. 2004.
- [209] Escherichia coli - Wikipedia, the free encyclopedia [online]. [cit. 2007-04-02]. <http://en.wikipedia.org/wiki/Escherichia_coli>.
- [210] ASTM E104-02. Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions. 2002.
- [211] *NIST XPS Database, Compound Search Results* [online]. [cit 2007-06-23]. <http://srdata.nist.gov/xps/query_chem_name_detail.asp?ID1=138>.
- [212] Ptáček, P., Bastl, Z.: *Appl. Surface Sci.* **45**, 1990, s. 319-323.
- [213] Klebsiella pneumoniae - Wikipedia, the free encyclopedia [online]. [cit. 2007-04-02]. <http://en.wikipedia.org/wiki/Klebsiella_pneumoniae>.