

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
**FAKULTA TEXTILNÍ**



**VLIV UTRAZVUKU NA ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ  
ROZTOKU S OBSAHEM ČÁSTIC OXIDŮ KOVŮ**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

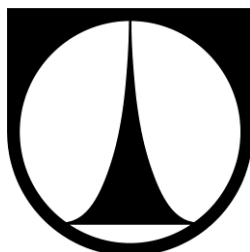
LIBEREC 2015

ROMANA GALUSZKOVÁ

# TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

## FAKULTA TEXTILNÍ

Studijní obor: 3106R004 Textilní materiálové inženýrství, zaměření netkané textilie



### VLIV UTRAZVUKU NA ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ ROZTOKU S OBSAHEM ČÁSTIC OXIDŮ KOVŮ

Influence of ultrasound on the electrostatic fiberforming of solutions with  
particles of copper oxide

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Romana Galuszková

**Vedoucí bakalářské práce:** Ing. Ganna Ungur

**Konzultant bakalářské práce:** Ing. Jakub Hrůza, PhD

**Rozsah práce:**

Počet stran textu ...45

Počet grafů .....16

Počet obrázků .....21

Počet stran příloh ..30

Počet tabulek ..... 5

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Romana Galuszková**  
Osobní číslo: **T11000182**  
Studijní program: **B3107 Textil**  
Studijní obor: **Netkané textilie**  
Název tématu: **Vliv ultrazvuku na elektrostatické zvlákňování roztoku s obsahem částic oxidů kovů**  
Zadávající katedra: **Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů**

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

1. Prostudujte teoretické základy přípravy nanovláken získaných elektrostatickým zvlákňováním, vlastnosti vybraných oxidů kovů, použití ultrazvuku a jeho vlivu na vlastnosti polymerních roztoků.
2. Prozkoumejte účinek ultrazvuku na agregaci částic oxidů kovů v roztoku polymeru při různých časových intervalech ultrazvukových vibrací, a vliv na viskozitu a vodivost roztoku.
3. Získejte nanovláknena z původního polymerního roztoku a z roztoku po aplikaci ultrazvuku. Prozkoumejte strukturu vzorků, analyzujte přítomnost částic oxidů kovů na vláknech.
4. Diskutujte závěry.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Pomogailo, A. D., Kestelman V. N.: Metallopolymer nanocomposites, Springer, 2005
2. Andradý A. L.: Science and technology of polymer nanofibers, John Wiley & Sons, USA, 2008.

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Ganna Ungur**

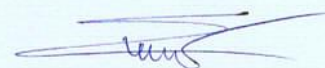
Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

Datum zadání bakalářské práce: **17. června 2014**

Termín odevzdání bakalářské práce: **14. května 2015**



Ing. Jana Drašarová, Ph.D.  
děkanka



prof. RNDr. David Lukáš, CSc.  
vedoucí katedry

V Liberci dne 17. června 2014

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že předložená bakalářská práce je původní a zpracovala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušila autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů).

Souhlasím s umístěním bakalářské práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb., o právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé bakalářské práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé bakalářské práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užití své bakalářské práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

V Liberci dne:

.....  
Podpis

## **PODĚKOVÁNÍ**

V úvodu své práce bych hlavně ráda poděkovala vedoucí mé bakalářské práce Ing. Ganně Ungur za trpělivost a pomoc, kterou mi po celou dobu práce projevovala. Dále všem, kteří mě podporovali po celou dobu studia a byli mou neocenitelnou oporou.

Děkuji

## **ANOTACE**

Tato práce je zaměřena na charakterizaci kompozitních vrstev obsahujících nanočástice oxidu mědi pro předpokládané využití těchto vzorků v oblasti antibakteriální filtrace.

Cílem této bakalářské práce bylo prozkoumat vliv ultrazvuku na viskozitu polymerních roztoků s nanočásticemi oxidu mědi a provést charakteristiku elektrostaticky vyrobených z výše uvedených roztoků kompozitních nanovlákných vzorků k posouzení struktury vláken a velikosti částic oxidu mědi.

Bylo provedeno měření viskozity vzorků, jejich příprava zvlákňováním z tyčky a následné měření průměrů vláken a plochy aglomerátů nanočástic viditelných na povrchu nanovlákných vrstev. Součástí práce jsou výsledky EDS analýzy a antibakteriálních testů.

Klíčová slova: nanovlákná, elektrostatické zvlákňování, ultrazvuk, oxid mědi.

## **ANNOTATION**

This work is focused on the characterization of composite layers containing nanoparticles of copper oxide which can find their future application as filter with antibacterial properties.

The aim of this work was to investigate an influence of ultrasound on the viscosity of polymers solutions with nanoparticles of copper oxide and to study properties of further electrospun composite nanofibers to assess the structure of fibers and size of particles of the copper oxide.

Next experiments were carried out: measurements of viscosity of modified polymer solutions, electrospinning of nanofibrous layers from the rod and measurement of the diameters and areas of visible agglomerates of nanoparticles on the surface of nanofibers. The thesis includes the results of EDS analysis and antibacterial tests.

Key words: nanofibers, electrospinning, ultrasound, copper oxide.

## Obsah

Seznam zkratk	8
Teoretická část	9
1. Úvod	9
2. Disperze nanočástic kovů a jejich oxidů	10
2.1. Vlastnosti disperzních (koloidních) soustav s obsahem kovových nanočástic	11
2.1.1. Sedimentace	13
2.1.2. Brownův pohyb	13
2.1.3. Difuze	13
2.2. Stabilita disperze nanočástic kovů a oxidů kovů (mědi)	14
2.3. Příprava koloidních systémů	16
2.3.1. Dispergační metody	16
2.3.2. Kondenzační metody	22
2.4. Způsoby studia disperzních soustav	23
2.5. Základní aplikační vlastnosti nanočástic mědi a jejich oxidů	25
3. Kompozitní nanovláknenné materiály s obsahem oxidů kovů (mědi)	26
3.1. Příprava polymerních nanovláken metodou elektrostatického zvlákňování	26
3.2. Důležité parametry při elektrostatickém zvlákňování	27
3.3. Vybavení pro přípravu nanovláken pomocí elektrostatického zvlákňování	29
3.4. Metody modifikace nanovláken pomocí oxidů kovů (mědi)	31
3.4.1. Modifikace zavedením nanočástic do roztoku polymeru	31
3.4.2. Sol-gel	32
3.5. Příklady použití nanovláken upravených oxidem mědi	35
Praktická část	36
4.1. Příprava vzorků	36
4.2. Použití ultrazvuku	36
4.3. Postup měření viskozity	37
4.4. Zvlákňování	38
4.5. Měření průměrů	38
4.6. EDS analýza	39
4.7. Antibakteriální testy	39
4.8. Zhodnocení výsledků	40
Závěr	56
Literatura	58
Seznam obrázků	63
Seznam grafů	65
Seznam tabulek	66



## Seznam zkratek

amp.	amplituda
atm	atmosféra
BC	bakteriální celuloza
°C	stupeň Celsia
CFU	kolonie tvořící jednotky
Cu	měď
CuO	oxid měďnatý
kHz, MHz	kilohertz, megahertz
ks	kusů
LBL	Layer by layer
LDV	Laserová Dopplerova velocimetrie
m/s	metr za sekundu
mV, V	milivolt, volt
Na[BH <sub>4</sub> ]	tetrahydridoboritan sodný
nm	nanometr
PALS	Phase Analysis Light Scattering
PLD	Pulsed Laser Deposition
PUR	polyuretan
UV	ultra fialové záření
UZ	ultrazvuk
W	watt

## **Teoretická část**

### **1. Úvod**

Cílem této bakalářské práce bylo provést charakteristiku elektrostaticky vyrobených nanovláknenných vzorků s obsahem nanočástic oxidu mědi při použití ultrazvuku k ovlivnění rozložení a velikosti částic. Dále ověřit antibakteriální vlastnosti kompozitních vrstev obsahujících nanočástice oxidu mědi.

V teoretické části práce řeší dvě hlavní témata. Prvním z nich jsou vlastnosti disperzních roztoků a převážně schopnost částic v roztoku agregovat. Tuto schopnost lze mimo jiné ovlivnit právě použitím ultrazvuku na polymerní roztok. Druhým hlavním tématem je elektrostatické zvlákňování, metoda a proměnné ovlivňující celý vláknotvorný proces.

V praktické části bakalářská práce popisuje přípravu roztoku polyuretanu s přídavkem různého procentuálního množství nanočástic CuO. Bylo provedeno měření viskozity roztoků, které byly po různou dobu vystaveny působení ultrazvuku. Následovala výroba vláknenné vrstvy elektrostatickým zvlákňováním z tyčky a následné měření průměrů a plochy aglomerátů nanočástic na povrchu vláken. Součástí práce jsou výsledky EDS analýzy k posouzení přítomnosti jednotlivých prvků na povrchu vláknenné vrstvy. V poslední řadě jsou zde zaznamenány výsledky antibakteriálních testů pro potvrzení předpokládaných antibakteriálních vlastností vrstev s obsahem nanočástic oxidu mědi.

V závěru práce je zhodnocení všech teoretických i praktických poznatků. Posouzení, zda vliv ultrazvuku na vrstvu vláken a agregaci částic je natolik výrazný, aby měl praktický význam pro ovlivnění vláknenných vrstev s přídavkem nanočástic oxidu mědi.

## 2. Disperze nanočástic kovů a jejich oxidů

Koloidně disperzní soustavou se nazývá soustava ze dvou nebo více fází, kde alespoň jedna fáze je tvořena velice malými částicemi. Skládají se z pevné disperzní fáze a z kapalného disperzního prostředí. Pokud jsou rozměry částic této fáze všechny stejné, jedná se o monodisperzní soustavu, v opačném případě, kdy se velikosti částic liší, mluvíme o soustavě polydisperzní. Koloidní částice s rozměry 1 až 100 nm nazýváme „nanočástice“.[21] Koloidní soustavy jsou heterogenní a kromě výjimek termodynamicky nestálé. Vlastnosti ovlivňuje vysoký stupeň disperzity, tedy velký stupeň rozptýlení částic disperzní fáze v disperzním prostředí.[20] Stupeň disperze částic podstatně ovlivňuje její činnost, většinou nelineárně, která se mění s růstem částic.[35]

Díky malé velikosti částic, jsou charakteristické jejich vysokým specifickým povrchem, tedy součtem povrchů všech částic, ovlivňujícím značně jejich vlastnosti.[20] Se strukturou a vlastnostmi nanokompozitů souvisí i adsorpce a chemisorpce makromolekul na povrchu nanočástic, generace rozhraní, a jevy povrchové vodivosti, specifické interakce v závislosti na původu a délky řetězce, jeho konformace, a složení kopolymerů.[35]

Dalším charakteristickým rysem je vylučování disperzní fáze, koagulace. Částice se spojují vlivem vysoké povrchové energie částic a následně sedimentují. Systém se tak ustaluje. Kinetickou stálost zajišťují obvykle slabé van der Waalsovy interakce, odpudivost pak síly převážně elektrostatického charakteru.[20] Rozhodujícím faktorem, který zajišťuje stupeň interakce mezi polymerem a nanočásticemi, je tvorba komplexů.[35]

### *Stabilizace nanočástic*

Stabilita nanočástic ovlivňuje stupeň disperzity, koncentrace disperzích částic, skupenství a složení disperzní fáze a podílu. U nanočástic mědi je nutné proces stabilizovat před agregací a před jejich náchylností k oxidaci. [21]

Nanočástice mědi lze před agregací, snahou částic shluknout se do energeticky výhodnějšího systému, stabilizovat například thiofenem, polypyrolem, poly(vinylpyrolidonem), polyakrylovou kyselinou a dalšími. Se snižující se velikostí disperzních částic, a klesáním jejich koncentrace v systému, roste vliv agregátní nestability. Agregaci částic můžeme zabránit vytvořením energetické bariéry. Stabilizace se provádí vytvořením elektrické dvojvrstvy, nebo stéricky.[36]

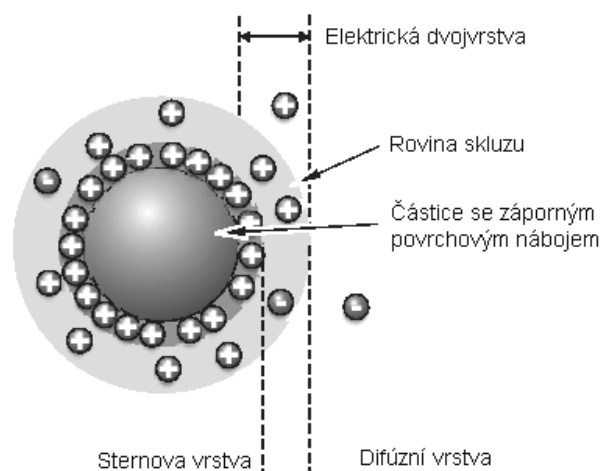
Druhou problematikou je tedy oxidace. Před oxidací lze nanočástice chránit například použitím antioxidantních činidel - kyselina askorbová, kyselina olejová,

alkanthioly. Ochranu nanočásticím mědi poskytuje již 2nm vrstva nanočástic stříbra, aniž by byly ovlivněny jejich vlastnosti.[36]

## 2.1. Vlastnosti disperzních (koloidních) soustav s obsahem kovových nanočástic

### *Potenciál zeta a elektrická dvojevrstva*

Vznik síťového náboje na povrchu koloidní částice k sobě přitahuje malé ionty opačného znaménka, tudíž na povrchu vzniká tzv. elektrická dvojevrstva, dvě nabitě vrstvy.[20] Je obklopují dvě oblasti kapaliny. Vnitřní vrstva (Sternova vrstva) se silně vázanými ionty a vnější (difúzní oblast) s menší pevností spoje, kde vzniká tzv. rovina skluzu (povrch hydrodynamického smyku). Vše je názorně zobrazeno na obrázku 2.1.1. Při pohybu částic se ionty v této rovině s částicí nepohybují. Potenciál existující na této hranici je známý jako potenciál zeta, tedy potenciálový rozdíl mezi objemem kapaliny a tenkou vrstvou protiiontů poutanou k povrchu částice.[20] Znaménko  $\zeta$ -potenciálu je opačné než znaménko iontů vnější vrstvy elektrické dvojevrstvy.[10]



Obr. 2.1.1 Schematické znázornění iontů v okolí koloidní částice [46]

Velikost potenciálu zeta charakterizuje a zároveň ovlivňuje[20] potenciální stabilitu koloidního systému. Jestliže mají velký záporný nebo kladný potenciál zeta všechny částice v suspenzi, budou mít tendence se odpuzovat. [46] V opačném případě, či při nízkých hodnotách potenciálu, nic nebrání částicím se shlukovat, je-li hodnota potenciálu zeta v intervalu  $-30$  až  $30$  mV, systém není stabilní.[16] Elektrokinetický potenciál nebývá vyšší než  $0,1$  V.[10]

Uvádět hodnotu potenciálu zeta bez uvedení pH prakticky nemá žádný smysl. Přídavkem alkálií, či kyselin, se mění hodnota potenciálu zeta na kladný, záporný nebo dojde k neutralizaci, i po přidání malých koncentrací elektrolytů. [10] Dojde ke stlačování difúzní vrstvy a stále více protiiontů se ocitne v adsorpční vrstvě. Zeta potenciál zareaguje snížením až k nulové hodnotě (izoelektrický bod), kde je systém nejméně stabilní. Zeta potenciál vzrůstá následkem ředění. [20]

Po aplikaci elektrického pole na elektricky nabitý povrch částic, budou částice vykazovat určité efekty pojmenované jako elektrokinetické jevy. Dle způsobu, jakým se pohyb indukuje, rozlišujeme čtyři rozdílné efekty: elektroforéza, elektroosmóza (pohyb kapaliny ve vztahu ke stacionárnímu nabitému povrchu), potenciál proudění (elektrické pole, generované, kapalina je přinucená proudit kolem stacionárního nabitého povrchu), sedimentační potenciál (elektrické pole, generované, nabitě částice se pohybují ve vztahu ke stacionární kapalině).[46]

### ***Rozptyl a absorpce světla elektricky vodivými částicemi***

Koloidní soustavy obecně rozptylují světlo, se zmenšováním částic rozptyl světla klesá. Tyndallův kužel, který je toho důkazem, v soustavách s velmi malými částicemi (v jednotkách nm) téměř nelze pozorovat.[20] Elektricky vodivé částice absorbované světlo částečně přemění z energie světelné vlny na energii tepelnou. Absorpce a intenzita rozptylu prochází maximem charakteristickým pro jednotlivé kovy. To závisí na druhu kovových částic, také na velikosti (s růstem se posouvá k dlouhovlnné oblasti spektra), tvaru a stupni agregace těchto částic.[21] K absorpci světla v kovech dochází na volných elektronech.

Při změně stupně disperzity se mění současně i rozptyl světla a absorpce světla. [20]

### ***Osmotický tlak $\pi$***

V koloidních dispersích je nazýván jako onkotický tlak.[26] Je definován jako tlak, který by mělo látkové množství částic rozpuštěné látky, kdyby bylo přítomno v téže objemu v podobě ideálního plynu.[30] Nebo jako přetlak, kterým je nutno působit na roztok oddělený od čistého rozpouštědla polopropustnou membránou do vyrovnání hladin. Jednotkou je pascal.[31] Osmotický tlak závisí na počtu rozpuštěných částic, na koncentraci částic bez ohledu na velikost, je tedy tzv. koligativní vlastností.[20] Velmi rychle klesá s rostoucí velikostí koloidní částice, protože koloidní roztoky makromolekulárních látek mají velkou molekulovou hmotnost při nízké látkové koncentraci.[26]

Používá se pro stanovení molekulové hmotnosti makromolekul. [20]

### 2.1.1. Sedimentace

Disperzní částice koloidních soustav jsou významně ovlivněny působením gravitační síly.[20] Pokud jsou částice o vyšší hustotě, než je hustota prostředí, klesají ke dnu (sedimentují), v opačném případě, stoupají k povrchu. [18] Tedy se výškově rozdělí, čímž dochází ke vzniku velkých rozdílů koncentrací. Po jisté době a působení určité rychlosti sedimentace, se začne v systému ustavovat tzv. sedimentační rovnováha.[18]

Nicméně odpudivé bariéry a vzdálenost mezi částicemi mohou zpomalit proces agregace tak, aby se systém ustálil téměř bez omezení (kinetická stabilita). Tyto koloidy jsou často nazývány termodynamicky metastabilní. Kineticky (sedimentačně) stabilní systémy jsou ty, kde je rychlost rozptýlených částic působením gravitačních sil tak pomalá, že ji můžeme zanedbat.[35] Jejich sedimentace by trvala řadu let.

Koloidní systémy pak tvoří přechod mezi hrubými disperzemi (sedimentačně nestálé) a pravými roztoky (sedimentačně stálé, tedy představují stabilitu soustavy vůči snížení potenciální energie částic disperzní fáze při jejich sedimentaci[21]) [20]. Zatímco u velkých částic se Brownův pohyb (difúze) prakticky neuplatňuje, u velmi malých částic disperzní fáze může účinně působit proti snaze částic sedimentovat.[20] Na sedimentaci mají vliv poměr hustot částice a disperzního prostředí, velikost a tvar částic, viskozita disperzního prostředí atd.[40] Gravitační pole Země má na sedimentaci koloidů (částice o velikosti v řádu jednotek až desítek nm[20]) velmi nízký vliv.[18]

### 2.1.2 Brownův pohyb

Brownův pohyb je náhodný pohyb koloidních částic v kapalném nebo plynném médiu [7] vyvolaný náhodnými nárazy molekul disperzního prostředí. Nárazy jsou vyvolané tepelným pohybem, tedy rychlost Brownova pohybu je úměrná teplotě systému.[7] Dále závisí jednak na velikosti částic (nad 5  $\mu\text{m}$  není pozorovatelný), na hustotě a molekulové hmotnosti disperzní fáze (intenzita Brownova pohybu kovových částic při stejných rozměrech je výrazně nižší).[20] Významně ovlivňuje difúzi látek v prostředí. Lépe tato problematika bude popsána v kapitole 2.1.3. Brownův pohyb patří spolu s viskozitou média a dalšími mezi klíčové faktory, které určují kinetickou stabilitu koloidů.[35]

### 2.1.3. Difuze

Difúze je samovolný přechod koloidních částic[3] z míst o vyšší koncentraci do míst s nižší koncentrací, tedy pronikání částic jedné látky mezi částice látky druhé. Brownův pohyb je hnací silou difúze[20], částice se v důsledku náhodného pohybu rozptýlí do okolí. Zvýší se celková entropie systému.[7]

Řídí se stejnými zákonitostmi jako difúze v pravých roztocích[20], Fickovými zákony:

$$J_i^{dif} = -D \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (2.1.3.1.) [3]$$

Kde dle prvního Fickova zákona, platného pro stacionární difúzi, je  $J_i^{dif}$  difuzní tok,  $D$  je difuzní koeficient (závislý na vlastnostech difundujících částic a prostředí),  $dc_i/dx$  koncentrační gradient (závislost koncentrace na vzdálenosti).[3]

Difúzní koeficient závisí přímo úměrně na teplotě  $T$  a nepřímo úměrně na dynamické viskozitě prostředí  $\eta$  a poloměru difundující částice  $r$ . Dle Einsteinovy rovnice lze určovat rozměr koloidní částice při znalosti její hustoty  $\rho$ , molární hmotnosti polymeru a z hodnoty difúzního koeficientu.[20] Difuze v koloidních systémech probíhá velmi pomalu pro velkou velikost částic[20], roste se stoupající teplotou.[3]

## 2.2. Stabilita disperze nanočástic kovů a oxidů kovů (mědi)

Charakteristickým rysem koloidních roztoků je jejich relativně nízká stabilita zdůvodněná velikostí částic se znatelnou povrchovou energií.[35] Stabilní disperzní soustavy jsou schopné bránit se procesům vedoucím ke změně jejich struktury, stupně disperzity, či charakteru rozdělení částic podle rozměrů.[21] Existují dva typy stability koloidní roztoků[35], sedimentační a agregátní stálost. Pro nás zajímavá je agregátní stálost představující schopnost soustavy klást odpor procesům, které vedou ke snížení povrchové energie rozhraní částic disperzní fáze s disperzním prostředím, neboli schopnost[21] zachovat stupeň polydisperzity částic.[35]

Jako procesy vedoucí ke snížení povrchové energie mezifázových rozhraní se uplatňuje:

- koalescence (srůstání částic, snížení zmenšením plochy fázového rozhraní)
- koagulace (agregace částic, v důsledku částečného nasycení nevykompenzovaných molekulárních sil na povrchu částic)
- Ostwaldovo zrání (malé částice budou mít tendenci se rozpouštět, což bude podporovat růst částic větších)

Koloidně dispergovaná látka se působením nepatrných vnějších vlivů (ohřívání, zmrazování, intenzivní míchání či přidávání elektrolytů) poměrně snadno vylučuje z roztoku.[21] Nanočástice jsou schopné vytvářet velké agregáty adsorbováním nízkomolekulárních iontů, které vede k utvoření adsorpční vrstvy. Interakce mezi molekulami a atomy dvou sousedních částic, se nazývají van der Waalovy síly. Vyskytuje se silná přitažlivost, díky velkému množství meziatomových interakcí mezi nanočásticemi. Vzestup teploty brání srážení částic, ale pomáhá jejich agregaci, také

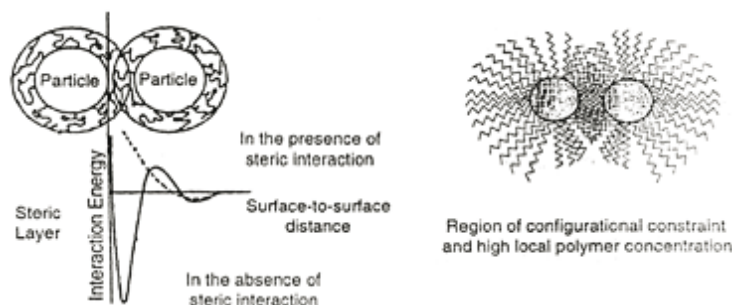
intenzivnější Brownův pohyb částic brání srážení. Stabilita těchto systémů prudce klesá, jak se zvyšuje velikost částic.[35]

Změny koloidních systémů v reakci na snížení polydisperzity z pevné fáze probíhají ve dvou fázích: šíření částic nebo koagulace a sedimentace z pevné fáze. Nenabitě částice se sráží rychle kvůli disperzní přitažlivosti.[35]

Agregace koloidních systémů se nazývá koagulace v případě tvorby hustě sbalených útvarů. Jsou-li částice odděleny disperzním médiem, nazývá se to flokulace.[35]

Pro stabilizaci nanočástic se používají vysokomolekulární sloučeniny a různé další látky[33] (deriváty celulosy, glykosidy, bílkoviny, další ochranné koloidy[21]), které na fázovém rozhraní vytvoří elektrickou dvojvrstvu okolo částic. Při dostatečně velkém elektrickém potenciálu dvojvrstvy, elektrostatická repulze zabraňuje agregaci částic. Tento způsob se nazývá elektrostatická stabilizace.[39]

V důsledku použití makromolekul, metoda nazývaná sterická stabilizace, se nanočástice ukáže být obalená v tzv. strukturně mechanické bariéře sestavené ze souvislé vrstvy dlouhých solvátových polymerních řetězců. Koloidní systém se stává absolutně stabilní, pokud jej chrání vrstva do poškození. Kovové částice získají všechny vlastnosti absorbovaných polymerních molekul.[35]



Obr. 2.2.1 Diagram stabilizace nanočástic pomocí polymerů: elektrostatická stabilizace; sterická stabilizace[35]

Zejména polymerní nanočástice pro povrchově aktivní látku musí být navrženy tak, aby zahrnovaly koordinační kovalentně vázané, a/nebo chemicky adsorbované funkční skupiny k ukotvení na povrchu nanočástic, kde jsou ligandy umístěny podél hlavního řetězce polymeru, a/nebo jako koncové skupiny.[37]

Po spuštění systému, je-li stabilní, mohou existovat samostatné jednotlivé částice disperzní fáze po dlouhou dobu (několik měsíců i let).[35]



### ***Lyofilní koloidní soustavy***

Lyofilní koloidní soustavy agregují jen při vysoké koncentraci přidávaného elektrolytu.[21] Lyofilní systémy jsou termodynamicky stabilní. Stabilita agregace těchto částic je dosažena prostřednictvím solvatace.[33]

### ***Lyofobní koloidní soustavy***

Nanočástice bez stabilizátorů představují typické lyofobní koloidy s nízkou pevností, takže účinek stabilizace je nedostatečný, zejména pro nepolární organické hmoty. Vyznačují se slabými interakcemi disperzní fáze v disperzním prostředí (takové systémy jsou nestabilní z termodynamického hlediska), kde přitažlivost mezi částicemi vede k jejich agregaci.[35] Agregaci prudce zvýší již malý přídavek elektrolytů, kritickou hodnotu koncentrace elektrolytu silně ovlivňuje hodnota jejich zeta potenciálu, koncentrace se snižuje s růstem opačně nabitých iontů, než mají koloidní částice.[21]

## **2.3. Příprava koloidních systémů**

Velikost, tvar, struktura a stabilita syntetizovaných nanočástic ovlivňují laboratorní podmínky – teplota, pH, tlak, a také použité chemikálie – redukční činidla, stabilizátory atd. Příprava je možná chemickou redukcí, sonochemickou redukcí, redukcí za využití UV záření,  $\gamma$  záření, mikrovlnného záření, laserovou ablací, termickým rozkladem. Pro zabránění oxidaci mědi při výrobě, se používají antioxidanty.[36]

Chemická redukce měďnatých iontů je jednou z nejpoužívanějších metod přípravy nanočástic mědi použitím anorganických (hydrazin, tetrahydridoboritanu sodného, tetrahydridoboritanu draselného) i organických činidel (citrát sodný, kyselina askorbová, formaldehyd). Volbou redukčního činidla lze získat nanočástice požadované morfologie a velikosti (5-60nm).[21]

Při působení ultrazvuku na vodné prostředí vznikají vodíkové a hydroxylové radikály, které následně redukují měďnaté ionty za vzniku nanočástic mědi.[36]

### **2.3.1. Dispergační metody**

Mezi mechanické degradace patří mechanické rozmělnování, rozmělnování ultrazvukem či laserem a dispergace v elektrickém oblouku.[21]

#### ***Mechanické rozmělnování***

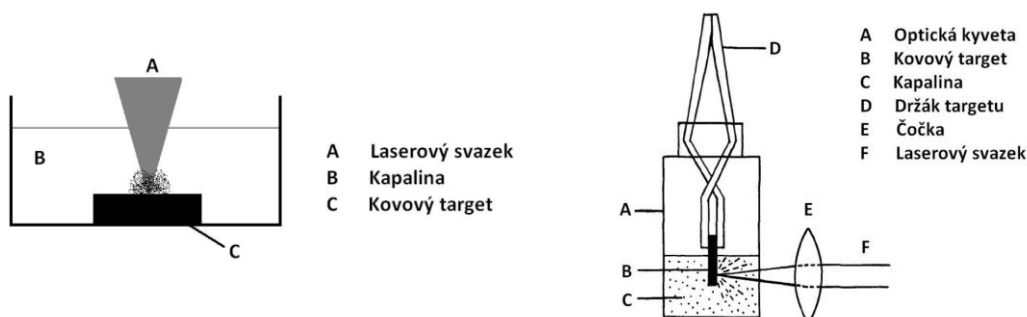
Vysokodisperzní systémy se připravují dodatečným rozmělnováním částic hrubě disperzního podílu prováděné obvykle v kapalném prostředí (tzv. mletí na mokro)[29] v kulových či koloidních mlýnech, hlavní součástí kulového mlýnu je koule, jež zabírá

asi 30–40 % objemu mlýna.[9] Zde se relativně hrubé částice drtí tlakem[21] nebo údery při přidavku pomocných látek, stabilizátorů. Vzniklé částice mají většinou průměr větší než 10 nm.[39] Nebezpečí kontaminace částic vzniká otíráním o stěny koule.[9] Vzniklá disperzní soustava je relativně stabilní a vyznačuje se vysokým stupněm disperzity.[28]

### ***Laserová ablace***

K získání nanočástic na zdrojový materiál nebo-li target, či terč, jež je v tomto případě homogenní lisovaná forma[22], v kapalném prostředí působí laserový paprsek. Ten je na povrchu materiálu fokusován a jeho vysoká energie způsobuje přehřátí.[36] Po překonání ablačního prahu, kdy dopadající záření má dostatečnou hustotu energie, se následně díky zvýšení tlaku a teploty uvolní částice.[36] Ty jsou v kapalném prostředí rychle ochlazeny a netvoří tak větší částice. Vznikají suspenze nebo koloidní roztoky s velikostmi částic 1-10 nm, při výkonnosti zařízení kolem 1 mg za hodinu. Jako kapalném prostředí se používá voda, těžká voda, aceton, alkoholy, alkyany.[22]

Vlastnosti a výsledné chování nanočástic ovlivňuje použité kapalném prostředí, v němž dochází k ablaci[36], dále závisí na tepelné vodivosti a odrazivosti terče, morfologii a vlnové délce, špičkovém výkonu (v řádech  $10^8$  W), opakovací frekvenci pulzů laserového záření. [22]



Obr. 2.3.1.1 Schéma zařízení PLD [22]

Pro téma mé práce je zajímavá práce R. M. Tilakiho a kol., která dokazuje právě vliv média na nanočástice mědi.[36] Ve vodě připravené nanočástice měly 10 krát větší velikost než nanočástice v acetonu, které dosahovaly velikosti 3 nm a byly stabilní po dobu 10 měsíců. Popsaná metoda se nazývá PLD (Pulsed Laser Deposition).[22]

### ***Dispergace v elektrickém oblouku***

Metoda představuje spojení metod dispergačních a kondenzačních[9], protože principem je vznik stejnosměrného elektrického[15] oblouku mezi elektrodami pod

hladinou vody, která obsahuje některé stabilizační činidlo (hydroxid draselný).[6] Částice jsou elektrickým obloukem oddělovány[9] jeho vysokou teplotou, odpařením. Potom kondenzují pod studenou vodou za vzniku koloidních částic.[15] Voda se udržuje studená jako v ledové lázni. Pokud je disperzním médiem organická kapalina, dochází ke značnému zuhelnatění.[6]

### ***Ultrazvuk***

Ultrazvuk je definován jako zvukové vlny s frekvencí nad 16 kHz, za horní hranici se obvykle považuje 5 MHz pro plyny a 500 MHz pro kapaliny a pevné látky. Použití ultrazvuku pro fyzikální a biologické vědy je možné rozdělit do dvou hlavních skupin:

- nízká frekvence nebo výkon ultrazvuku ( 20-100 kHz )
- vysoká frekvence nebo diagnostický ultrazvuk ( 2-10 MHz ).

Věda, která se zabývá zejména reakcemi kapalin vedoucích ke zvýšení reakčních rychlostí, produkty výnosů a erozí povrchu, se nazývá sonochemie. Jeho hlavní použití je jako alternativní metoda pro řízení rychlosti polymerace a tím určuje vlastnosti výsledného polymeru. Lze jej také použít pro snížení vysoké molekulové hmotnosti polymeru.[26]

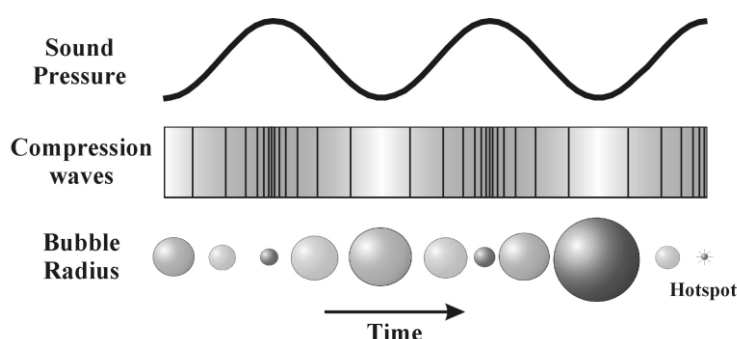
Power ultrazvuk se dále používá k čištění, ošetření ledvinových kamenů, svařování plastů.[19]

Degradace ultrazvukem je dalším způsobem mechanické degradace prováděné v roztoku, uplatňuje se kavitační efekt.[4] Zvuk prochází pružným médiem v podobě podélných vln jako řada střídajících se kompresí a refrakcí. Vlivem vln molekuly oscilují kolem své střední polohy. Během pozitivního tlaku v průběhu cyklu vzdálenost mezi molekulami klesá, zatímco během negativního tlakového období se vzdálenost zvyšuje. Při dostatečně vysoké intenzitě je překročena kritická vzdálenost mezi molekulami v období negativního tlaku a formována dutina. Tyto bubliny jsou generovány, pokud "negativní" tlak při rozředění fáze zvukové vlny je dostatečně velký k narušení kapaliny.[19]

Kavitace je tvorba malých bublinek při velmi nízkém tlaku.[26] Vzhledem k přítomnosti jader, jako jsou rozpuštěné plyny a pevné nečistoty, jsou dutiny vytvořeny za mnohem nižšího akustického tlaku, než je teoreticky předpokládáno. Po vytvoření dutiny, je třeba překonání kritického akustického tlaku, aby byl zahájen prudký růst této bubliny.[19] Tyto bubliny rostou až do dosažení stabilní velikosti v průběhu každého cyklu. Bublínky se nakonec zhroutnou a vyprodukují energii pro chemické a mechanické vlivy. Vysoký statický tlak tedy může zabránit vzniku kavitačních bublin. Pro potlačení tohoto efektu je nutný vyšší akustický tlak, což bude mít za následek větší násilné zhroucení kavitačních bublin.[19]

Kavitační bubliny jsou považovány za vysoce energetické mikroreaktory. Při zřícení mohou teploty dosáhnout až 5000°C a 200 atm[26], rychlost růstu stěn bubliny se může zvýšit až do 1500 m/s.[19]

Ultrazvuk ovlivňuje polymery uplatňováním radikálového mechanismu, při kterém se původní polymer rozpadne na radikály, jež mohou vstupovat do následných reakcí.[4] Polymerní molekuly jsou vtahovány do dutiny bubliny. Až je jeden konec polymerního řetězce vytažen, solvodynamické nůžky vytváří mechanické namáhání podél páteře polymeru.[33] V tomto nenáhodném štěpném procesu je polymer zlomen ve středu řetězce.[19] Před rozštěpením hlavního řetězce může dojít k rozštěpení oslabených vazeb mimo hlavní řetězec, které také podléhají mechanickým vlivům.[33]



Obr. 2.3.1.2 Schematické znázornění růstu bublin a kolapsu v kapalině ozářené ultrazvukem a výsledný hot-spot.[19]

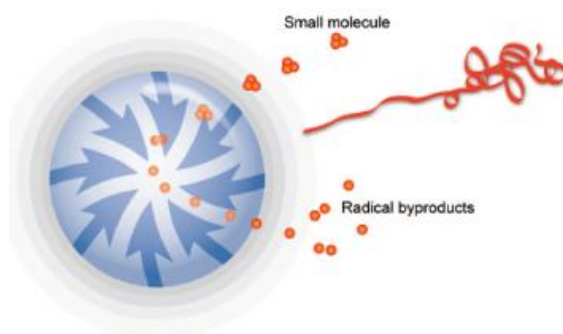
Účinky zapojené do řízení molekulové hmotnosti jsou přisuzovány především velkým smykovým přechodům a rázovým vlnám generovaných kolem hroutící se kavitační bubliny působící[26] na okolní molekuly polymeru, a tím se destrukce materiálem šíří.[4] Smykové síly, které vznikají v důsledku rychlého pohybu rozpouštědla následující kavitačnímu kolapsu, vedou k rozbití chemických vazeb v polymeru.[26]

Tato limitní molekulová hmotnost je závislá na rychlosti imploze kavitační bubliny a je tedy ovlivněna ultrazvukovými vlnami a vlastnostmi rozpouštědla.[19] Dlouhodobé působení ultrazvukových vln na molekuly vede k trvalému snížení viskozity, dokonce i po izolaci polymeru a jeho následnému rozpuštění.[26]

Při určité viskozitě, je tažná síla příliš vysoká a bublina má dostatek času k růstu na kritický radius. Není-li dosaženo tohoto poloměru, nedojde ke zhroucení. Navíc vyšší viskozita zpomaluje rozpad, díky němuž je možné, aby vzniklé teplo bylo převedeno do kapaliny.[19]

Rozklad je způsoben:

- Hydrodynamickými silami kavitace, tj. tlaková vlna uvolněné energie při implozi bubliny.
- Smykovým napětím na rozhraní pulsujících bublin.
- Spojením teploty a zvýšeného tlaku uvnitř bublin samotných.[26]

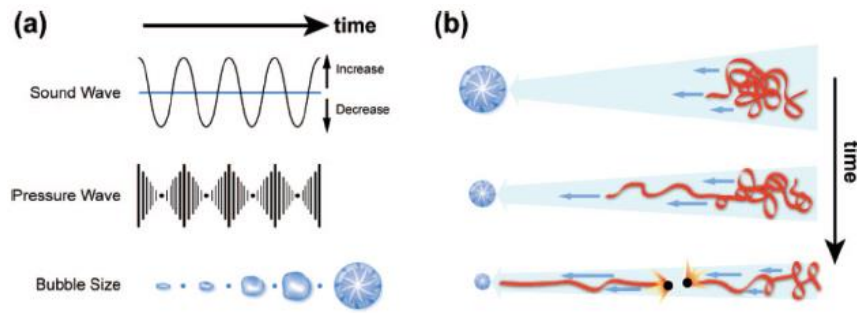


Obr. 2.3.1.3 Formování radikálových vedlejších produktů při kolapsu bubliny.[33]

Jak se zvyšuje teplota, tlak par v bublině se zvýší, což tlumí implozi dutiny. To má za následek nižší lokální teploty uvnitř dutiny při vyšších celkových teplotách. Na druhé straně vyšší tlak par může vést k snadnější tvorbě bublin. Ve většině případů však zvýšení reakční teploty bude mít za následek celkové snížení rychlosti tvorby radikálů. Z tohoto důvodu reakce indukované ultrazvukem vykazují opačné chování ve srovnání s běžnými radikálovými reakcemi. [19]

Obecně vyšší rychlost imploze vede k extrémnějším podmínkám uvnitř a vně bubliny a následně vyšší ultrazvukem indukované chemické aktivitě. Počet dutin je určen nečistotami v kapalině, statickým tlakem, intenzitou ultrazvuku a tlakem páry. To zdůrazňuje, že celková rychlost ultrazvukem indukované reakce je ovlivněna komplexně.[19]

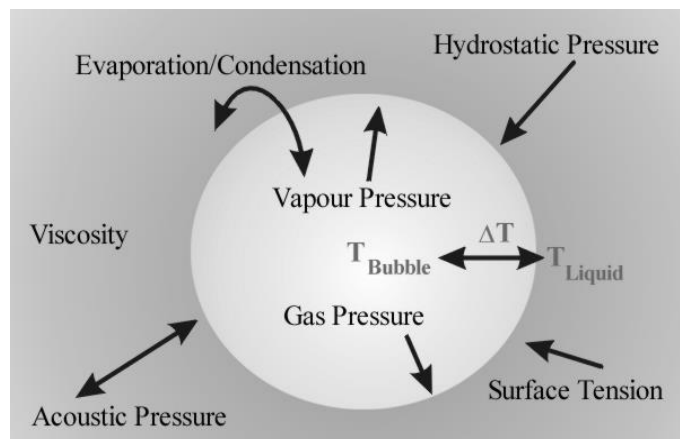
Nejdůležitějšími vlastnostmi charakterizující tlakovou vlnu, jsou frekvence ( $f$ ) a akustická amplituda ( $PA, \max$ ). S rostoucí intenzitou ultrazvuku, se zvýší rychlost tvorby bublin na maximum. To je způsobeno vyšší intenzitou kavitace na bubliny a větším počtem kavitačních bublin. Při příliš vysoké intenzitě ultrazvuku je mrak kavitačních bublin vytvořen v blízkosti zdroje ultrazvuku. [19] V důsledku toho snížením intenzity kavitace s pokračujícím nárůstem dochází k snížení tvorby radikálů. Optimální rychlosti tvorby radikálů s intenzitou ultrazvuku tak mohou být nalezeny.[19]



Obr. 2.3.1.4 Mechanismus mechanicko-chemických efektů ovlivněných ultrazvukem.[33]

(a) Změny tlaku v důsledku postupné tvorby bublin v roztoku.

(b) Hlavní řetězec polymeru získá významné napětí (až způsobí rozdělení vazby) a jeden konec je tažen směrem k rychle se hroutící bublině.



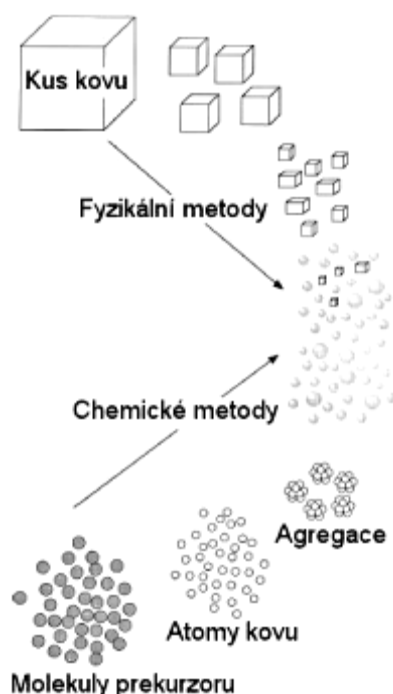
Obr. 2.3.1.5 Fyzikální vlastnosti a procesy, které určují růst bublin vlivem ultrazvuku. [19]

Ačkoli ultrazvuk se ukázal jako účinný v předchozích studiích, není bez nevýhod. Za prvé tvorba bublin je velmi specifický proces a může být ovlivněn řadou různých faktorů. Reaktivní vedlejší produkty, mohou vyústit v nežádoucí vedlejší reakce s polymerem. Dále ultrazvuk vyžaduje poměrně nízké koncentrace polymeru v roztoku a mechanické účinky se dějí ve velmi krátké vzdálenosti (řádově mikrometrů). To má za následek nepřesný časový rámec pro průběh experimentu a působení ultrazvuku se běžně provádí po dlouhou dobu, aby proběhla mechanicko-chemická reakce.[33]

### 2.3.2. Kondenzační metody

Výchozí složkou kondenzačních metod jsou homogenní soustavy v podobě roztoků či par. [20] Principem je kondenzace fyzikálními metodami nebo chemickými reakcemi za účelem vzniku vysoce dispergovaných koloidních soustav.[18] K přípravě koloidních částic či nanočástic kovů jsou hojněji využívány. Jedinou podmínkou je vznik dostatečného počtu zárodků nové fáze, aby mohly dále růst.[21] Méně často používaným způsobem, je použití fyzikálních metod, konkrétně změna rozpustnosti látek změnou prostředí (přídavek jiného rozpouštědla)[20], ochlazení par snížením teploty, u plynů změnou tlaku.[18]

Při použití vhodné chemické reakce se produktem stává látka méně rozpustná oproti reaktantu.[20] Velké uplatnění tak mají reakce srážecí, oxidačně-redukční reakce [18] jejich iontových sloučenin za přítomnosti chemických redukčních činidel či radikálů vytvářených působením UV a gamma záření či za působení ultrazvuku.[21] Při použití vhodných podmínek je možné připravit nanočástice požadovaných tvarů a velikostí.[39] Hydrolytické a polymerizační reakce k přípravě koloidů makromolekulárních látek. Těmito metodami lze připravit lyofobní koloidy z pravých roztoků.[20]



Obr. 2.3.2.1 Schéma vzniku nanočástic [39]

## 2.4. Způsoby studia disperzních soustav

Důležitými pro popis koloidních soustav jsou tyto vlastnosti:

1. Velikost částic disperzní fáze, stupeň disperzity a distribuce. U polydisperzních systémů, kde není jednotná velikost částic, je vhodná další definice distribuční křivkou.

2. Specifický povrch částic, povrchová energie a schopnost adsorbovat jiné částice (molekuly, ionty).

3. Elektrický náboj částic kvantifikovaný veličinou elektrokinetický(zeta) potenciál, popisující existenci elektricky nabitého fázového rozhraní. [20]

### *Elektroforéza*

Pohyb nabité částice v suspenzi pod vlivem aplikovaného elektrického pole během jejich přitažlivosti k elektrodě s opačným nábojem. Oproti tomu působí viskózní síly. Po vyrovnání obou sil, je rychlost pohybu částic konstantní. Elektroforetická rychlost s jakou se částice pohybují se u většiny anorganických solí pohybuje mezi 2 a  $4 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>2</sup> .V<sup>-1</sup> .s<sup>-1</sup> . Rychlost částic je závislá na síle[20] elektrického pole nebo gradientu napětí, dielektrické konstantě média, viskozitě média a potenciálu zeta.[39]

Po aplikaci Henryovy rovnice můžeme zjistit hodnotu potenciálu zeta,

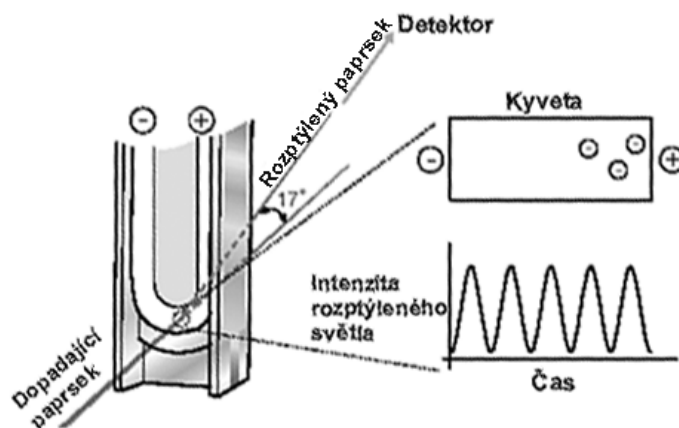
$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(ka)}{3\eta} \quad (2.4.1.) [39]$$

kde  $z$  je potenciál zeta,  $U_E$  elektroforetická pohyblivost,  $\varepsilon$  dielektrická konstanta,  $\eta$  viskozita,  $f(Ka)$  Henryova funkce (1,5 nebo 1,0). Nejčastěji se stanovení provádějí ve vodném prostředí, při nepřilíš velké koncentraci elektrolytu.[46]

### *Měření elektroforetické pohyblivosti*

**Laserová Dopplerova velocimetrie (Laser Doppler Velocimetry (LDV))** je založena na sledování rychlosti, kterou se nabité částice pohybují k opačně nabitě elektrodě.[46] Ze získané elektroforetické mobility lze při znalosti viskozity a permitivity rozpouštědla určit zeta potenciál systému. Je jednou z metod využívající k měření přístroj Zetasizer Nano.[16]





Obr. 2.4.1 Schematické znázornění metody LDV[46]

### **PALS (Phase Analysis Light Scattering)**

Fázová analýza rozptylu světla má schopnost měřit vzorky s nízkou pohyblivostí částic. Měří rychlost částic pomocí fázového posunu při pohybu částic. Ve světle rozptýleném pohybujícími se částicemi je fáze posunutá v poměru k jejich pohybu. Po srovnání posunu fáze s fází referenčního paprsku (laserový paprsek), po sečtení fázových posunů, následně dostaneme hodnoty elektroforetické pohyblivosti a potenciálu zeta. Umožňuje měření vzorků s vysokou vodivostí, aplikaci nízkých napětí pro zabránění jouleovského zahřívání.[46]

### **Optický modulátor**

System udávající jednoznačnou míru znaménka potenciálu zeta. Je založený na modulaci laserového paprsku oscilujícím zrcadlem. Velmi rychlá technika s možností pozorovat i milion částic.[46]

### **Zetasizer Nano ZS**

Jedná se o koloidní analyzátor schopný měřit velikost částic koloidní disperze, jejich molekulové hmotnosti a stabilitu.[16] Využívá k tomu tři metod: dynamický rozptyl světla, metoda nazývaná též foton korelační spektroskopie (PCS)[20], statický rozptyl světla a metodu popsanou již výše[16], Laserová Dopplerova velocimetrie.[46]

Metoda dynamického rozptylu světla (DLS) umožňuje měřit velikosti částic. Vlivem pohybu částic v kapalině, díky Brownovu pohybu, je světlo rozptýlené a mění se vzdálenost odraženého laserového paprsku o vlnové délce 633 nm od částic k detektoru.[20] Sleduje se fluktuace intenzity rozptýleného světla. Ze Stokes-Einsteinovy rovnice se při znalosti teploty měření, viskozity a difúzního koeficientu určí průměr kulových částic (hydrodynamický průměr).[16]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (2.4.2.) [20]$$

$D$  je difúzní koeficient,  $T$  teplota,  $\eta$  viskozita solventu,  $r$  poloměr částic,  $k_B$  Boltzmannova konstanta,  $\pi$  osmotický tlak.

Rozsah metody se pohybuje okolo 0,5 nm a maximální pak okolo 3  $\mu\text{m}$ , kde větší částice již nepodléhají Brownovu pohybu.[20] Dále získáme intenzitní distribuci velikostí částic, která lze dále převést na objemovou a početní.[16]

Statický rozptyl světla nastává, když vlnová délka světla  $\lambda$  je podstatně větší, než koloidní částice v soustavě (o poloměru  $r$ ). V opačném případě dochází k odrazu světla. Metoda se osvědčila pro určení molekulové hmotnosti makromolekulárních látek.[20] Po připravení koncentrační řady vzorků, která se postupně proměřuje, se detekuje rozptýlené světlo.[16] To závisí na koncentraci částic.[20] Ze sestrojeného Zimmova diagramu můžeme dále určit druhý viriální koeficient informující o interakcích disperzních částic s disperzním prostředím.[16]

$$K'c/R_{90} = 1/M + 2B'c \quad (2.4.3) [20]$$

$K$  představuje konstantu rozptylu,  $c$  koncentraci,  $R_{90}$  rozptylový úhel  $90^\circ$ ,  $M$  molekulová hmotnost,  $B'$  druhý viriální koeficient soustavy.[20]

## 2.5. Základní aplikační vlastnosti nanočástic mědi a jejích oxidů

### *Magnetické vlastnosti nanočástic mědi*

Nanočástice mědi vykazují při pokojové teplotě trvalý magnetismus s vysokými magnetickými momenty, jejich magnetismus se nemění ani při teplotách nad 300K. Jev byl zkoumán kolektivem vědců J. S. Garitaonandia zabývajících se studiem magnetických vlastností nanočástic mědi o průměrné velikosti pod 4nm.[36]

### *Antibakteriální účinky nanočástic mědi*

Antibakteriální vlastnosti (schopnost působit proti vzniku, případně dalšímu rozmnožování bakterií) kovových nanočástic jsou přičítány především jejich velikosti a velkému specifickému povrchu umožňujícím úzké propojení a interakci s mikrobiální membránou. Nanočástice mědi k bakteriím lnou díky jejich opačným elektrickým nábojům s důsledkem snížení reakcí na bakteriální buněčné stěně. Mají tedy široké uplatnění. Lze jimi potáhnout lékařské nástroje, zařízení pro zpracování potravin, čištění odpadních vod.[21] Nanočástice mědi ničí buňky penetrací přes bakteriální membránu, ničí buněčnou stěnu a cytoplazmu.[36]

V roce 2012 poskytli vědci z amerického Národního institutu pro standardy a technologie (NIST) a University of Massachusetts důkazy, že nanočástice, o velikosti od jednoho do 100 nanometrů, oxidu měďnatého mají schopnost proniknout do buněk kořenů rostlin v závislosti jak na druhu rostliny, tak na koncentraci nanočástic.[42]

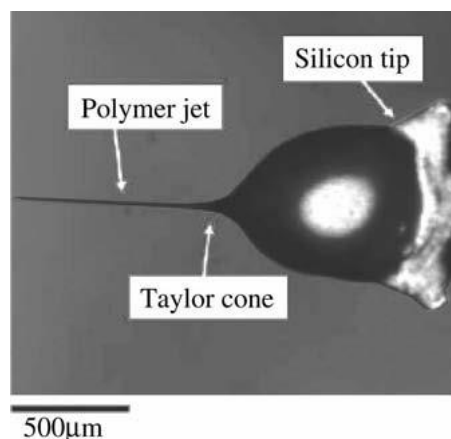
### **3. Kompozitní nanovláknenné materiály s obsahem oxidů kovů (mědi)**

Nanokompozitní materiály jsou polymerní matrice s náhodně distribuovanými nanočásticemi a klastry (souhrn přilehlých diskrétních částic formy agregátů neurčitého tvaru a velikosti). Nanočástice v takových systémech slouží jako disperzní fáze, zatímco polymerní matrice slouží jako disperzní médium.[35]

Kovové nanočástice nejsou obecně určeny pro vyztužení v polymerních nanovláknenných. Kromě níže popsaných aplikačních výhod, přítomnost kovových částic může mít vliv na morfologii nanovláken, zejména stupeň krystalinity materiálu. Nanokompozity mohou být připraveny za použití přímého elektrostatického zvláknování nanočástic ve směsi s roztokem polymeru.[2]

#### **3.1. Příprava polymerních nanovláken metodou elektrostatického zvláknování**

Polymerní kapalina se přivádí konstantní rychlostí, obvykle prostřednictvím injekční pumpy, na hrot kovové jehly nebo kapiláry.[33] V nepřítomnosti aplikovaného elektrického pole spadne kapka na konci kapiláry pod vlivem gravitace. Je-li přivedeno dostatečně vysoké napětí[2], obvykle v řádu 5-30 kV[33], je na povrchu kapaliny indukován elektrický náboj v důsledku elektrického pole mezi kapilárou a kolektorem.[38] Stabilita elektricky nabitě kapičky na konci kapiláry vyžaduje, aby dovnitř působící síly a povrchové napětí nepřekročili vnější síly.[2] S rostoucí intenzitou elektrického pole se kapka ve špičce prodlužuje do vytvoření tzv. Taylorova kužele. Dalším zvýšením napětí je dosaženo kritické hodnoty[38] a z Taylorova kužele vytryskne tenký pramínek polymeru směřující k uzemněnému kolektoru[33], který nakonec vede k elektrostatickému stříkání a odstředování za vzniku fibril. Následuje rovná část, jež stejně jako rychlost, je určena poměrem dodávky roztoku a intenzity elektrického pole.[2]



Obr. 3.1.1 Taylorův kužel [43]

V průběhu cesty ke kolektoru dochází k odpaření rozpouštědla, vlákna se ztenčí, dlouží a bičují v důsledku nestability elektrostatického ohybu.[33] Ohýbání trysky vždy zvětšuje plochu. Při elektrostatickém zvlákňování velmi zředěných roztoků dochází k perličkovému efektu, či dokonce k elektrostatickému rozprašování.[43] Tomuto jevu se říká Rayleighova nestabilita, kdy viskoelastické síly v trysce neudrží vláknennou strukturu. Obal bičujícího kužele je uspořádán symetricky kolem osy rovného segmentu.[2] Během tohoto rychlého procesu podstoupí vlákénko proces prodlužování a stane se velmi tenkým a dlouhým.[38] Prodloužení trysky je dostatečné pro tvorbu značného stupně orientace řetězce v polymeru nanovláken, neočekává se rozštěpení řetězce.[2] Nabitá vlákna míří na kovový kolektor, kde se ztuhlá uloží ve formě netkané textilie.[38]

Shromážděná vlákna obvykle obsahují jen velmi málo, pokud vůbec, rozpouštědla a můžou se lišit v závislosti na velikosti nastavených podmínek.[33] Vlákna získaná za nejlepších podmínek elektrostatického zvlákňování jsou obecně kruhového průřezu, kontinuální a bez perliček.[2]

### 3.2. Důležité parametry při elektrostatickém zvlákňování

Zvláknitelnost, schopnost polymeru formovat se do vláken, je ovlivňována souborem procesních a systémových charakteristik pro každý polymer rozdílných. Je tedy nutné pokaždé hledat ideální podmínky pro konkrétní materiál.[38]

#### *Procesní charakteristiky*

Patří mezi ně elektrická vodivost, dielektrické vlastnosti polymerního roztoku nebo taveniny, intenzita elektrického pole, elektrický proud procesu, vzdálenost kolektoru od zvlákňovací trysky nebo kapiláry a okolní parametry jako teplota, vlhkost, rychlost vzduchu. Posledně pohyb cílové plochy pohybuje-li se. Přičemž vyšší aplikované

elektrické napětí má za následek větší vláknenný průměr a vyšší plošnou hustotu koráلكových defektů. [38]

Platí, že zvýšená teplota prostředí zvyšuje uniformitu vláken. [34]

### *Systémové parametry*

Ty tvoří koncentrace polymerního roztoku, viskozita, povrchové napětí, rychlost odpařování rozpouštědla a přídavek aditiv. S vyšší polymerní koncentrací se zvětšují výsledné průměry vláken, existuje rozsah koncentrací pro zvláknitelnost polymeru, při nízké může dojít až k elektrostatickému rozprašování, s rostoucí koncentrací vzrůstá viskozita, velikost mezivláknenných pórů, posun od kruhových k plochým vláknům.[38]

Při nízkých koncentracích polymeru se dále průměrný počet trysek zvyšuje lineárně s elektrickým polem (kV/cm).[2] Viskozita roztoku závisí na povaze polymeru, jeho molekulové hmotnosti, koncentraci a teplotě. Viskozimetrie je proto vhodná experimentální metoda pro stanovení průměrné molekulové hmotnosti polymerů. Dostatečně vysoká viskozita roztoku je nezbytná k zisku kontinuálního elektrostatického zvláknování. Je obvykle dosaženo hladkého přechodu na Taylorův kužel, za určitých podmínek je možný vznik více proudů vycházejících z jedné kapky.[2] Vyšší viskozita má za následek vyšší vláknenný průměr, zároveň je méně koráلكových defektů.[38]

Naopak příliš vysokou viskozitu nemusí elektrostatické síly překonat, nemusí tak dojít ke zvláknování.[32] Polymerní roztoky obecně nespádají do kategorie newtonovské kapaliny nýbrž mezi neneutronovské[2], u rychlosti deformace není přímo úměrná napětí. Neřídí se Newtonovým zákonem, ale podle analogie[45]:

$$\tau = \eta \cdot D \quad (3.2.1) [1]$$

kde  $\eta$  je zdánlivá viskozita (závisí na rychlosti deformace nebo tečném napětí), dále je nutno znát průběh závislosti  $\eta = \eta(D)$  v širším intervalu  $D$ . [1] Při velmi vysokých smykových rychlostech se neneutronovská kapalina může vrátit k newtonovskému chování.[2]

Povrchové napětí usiluje o snížení povrchu kapky. Je ovlivnitelné druhem rozpouštědla nebo přídavkem aditiv.[34] Různá rozpouštědla mohou přispívat různým povrchovým napětím, ne vždy ovšem nižší hodnota povrchového napětí rozpouštědla je vhodnější pro elektrostatické zvláknování. Jeho redukci mohou být získána vlákna bez koráلكových defektů.[38]

Rychlost odpařování rozpouštědla se odvíjí od vzdálenosti trysky a kolektoru, mezi nimiž dochází k odpařování rozpouštědla a naopak vzdálenost je určena vlastnostmi rozpouštědla a vloženým napětím.[34] Nicméně odpařování rozpouštědla

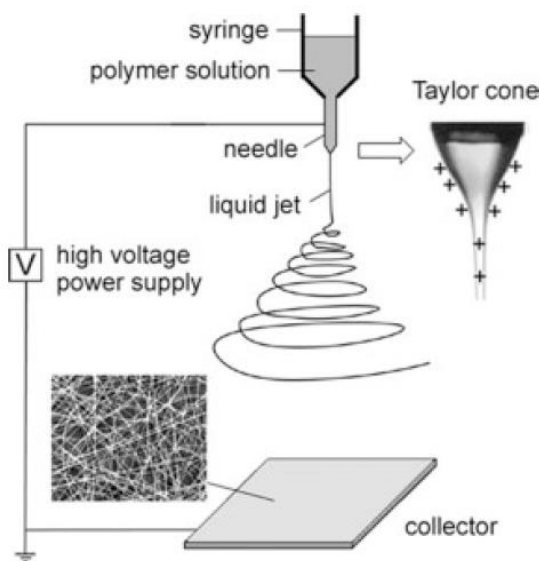
neustále zvyšuje povrchový náboj na jednotku plochy. Reguluje se prodloužením letové fáze[2], avšak příliš velká vzdálenost zvyšuje nestabilitu této zóny.[34]

Při koncentracích anorganických aditiv do 1%, nenastávají při zvlákňování potíže. Jinak může dojít k vyššímu opotřebování nebo ucpání zvlákňovacích zařízení. Vnášením určitých aditivních složek můžeme výrazně ovlivnit aplikační vlastnosti vláken.[25] Přídavek solí má pozitivní vliv na celý proces, zvyšuje povrchovou hustotu náboje, zmenšuje průměr vláken a snižuje množství jejich defektů.[34]

### 3.3. Vybavení pro přípravu nanovláken pomocí elektrostatického zvlákňování

#### *Zvlákňování z jehly*

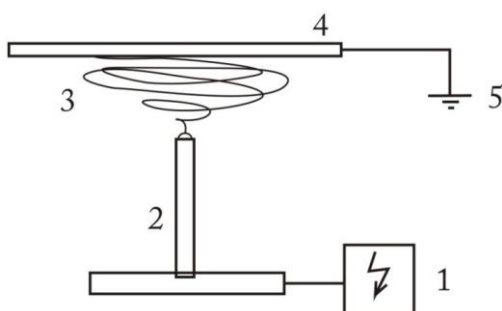
Tato metoda se řadí mezi metody jehlového zvlákňování. Zařízení dodávající polymer je kovová tryska nebo chirurgická jehla, na kterou je přiváděno vysoké napětí. Počet vytvořených Taylorových kuželů je cca 1-3 ks v závislosti na velikosti kapky, intenzitě pole a použitém polymerním roztoku. Výtěžnost je obecně malá.[14]



Obr. 3.3.1 Schematické znázornění elektrostatického zvlákňování z jehly [33]

**Zvlákňování z tyčky**

Dutá jehla jako kapilára není nezbytná pro elektrostatické zvlákňování, kapičky na pevné elektrodě se chovají podobně, jak bylo popsáno v kapitole 3.1.[2] Někdy označováno jako metoda elektrostatického zvlákňování z ocelového trnu. Vyznačuje se vyšší výrobností díky větší ploše hrotu trnu, diskontinuálním procesem zvlákňování. Polymer je nutné pravidelně po kapkách umisťovat na vrchol tyčky po jeho vyčerpání. Tyčka (2) je napojena na kladný zdroj vysokého napětí (1), kolektor (4) je uzemňován (5).[14]



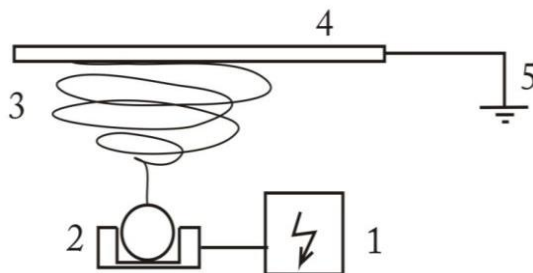
Obr. 3.3.2 Schematické znázornění elektrostatického zvlákňování z tyčky[14]

**Nanospider**

Nanospider je kontinuální průmyslová metoda pro výrobu nanovláken, komerčně pod názvem Nanospider Elmarco. Byla vynalezena O. Jirsákem na Technické univerzitě v Liberci, 2003.[44]

Technologie nanospider pracuje ve třech variantách. Nabíjí se váleček a uzemňuje kolektor, nabíjí se kolektor a uzemňuje váleček, nabíjí se váleček i kolektor, přičemž je nutné uzemňovat jak váleček, tak kolektor. Do vaničky s polymerním roztokem je částečně ponořen otočný váleček (2) nabíjený z vysokonapěťového zdroje (1). Taylorovy kužely je možné vytvořit i na tenké vrstvě polymerního roztoku. Pomocí elektrostatického pole jsou formována vlákna (3).[38]

Vláknenná vrstva je držena pohybující se podkladovou vrstvou, která překrývá uzemněný kolektor (4).



Obr. 3.3.3 Schematické znázornění technologie nanospider[14]

### 3.4. Metody modifikace nanovláken pomocí oxidů kovů (mědi)

Kovové nanočástice v polymerních nanovláknách jsou zajímavé pro své vlastnosti, které vnášejí do výsledného materiálu. Od toho se dále odvíjí způsoby a možnosti jejich využití. O vlastnostech nanočástic mědi již bylo psáno v kapitole 2.5. Nicméně, přítomnost kovové částice mohou mít ještě vliv na morfologii nanovláken, zejména na stupeň krystalinity materiálu. Nanokompozity mohou být připraveny za použití buď přímého elektrostatického zvláknování nanočástic ve směsi s roztokem polymeru nebo zvlákněním sol-gelových systémů.[2]

Vzhledem k velikosti částic v rozmezí nanometrů, je možné použít je formou sorpce ze zušlechťovacích lázní. Dochází k difúzi do hmoty vláken mezi polymerními řetězci.[25]

#### 3.4.1. Modifikace zavedením nanočástic do roztoku polymeru

Nejjednodušší cesta k přípravě polymerních kompozitů s obsahem kovových nanočástic je elektrozvláknování z roztoku, který obsahuje předem vmíchané kovové nanočástice, s jejich následným[2] zapouzdřováním po odpaření rozpouštědla v suchém nanovlákně.[38] Aditiva zůstávají dispergována ve hmotě polymerů. Jedním z problémů, je sklon částic k sedimentaci.[25] Nanočástice je dále třeba chránit před aglomerací v roztoku během procesu pomocí povrchově aktivní látky, nebo vrstvou uzavírající molekuly na jejich povrchu.[2]

Bylo prokázáno, že směs akrylových a polyesterových pryskyřic s oxidem měďnatým může zabít více jak 99,9% z širokého spektra bakterií do dvou hodin po expozici a tak činit i nadále po opakovaném znečištění a více mokrých a suchých cyklech oděru.[27]

Další izraelské výzkumy ukázaly hned dvě zajímavá zjištění, tkaniny s vrstvou mědi jsou schopné kompletní inhibice během 60 minut poté, co byly vystaveny styku s houbami. A za druhé, mateřské mléko může být podáno přes filtr z měď obsahujících



vláken, čímž se snižuje infekčnost HIV. Nenastane-li degradace základních živin v mléce, může být mléko filtrováno pro krmení kojenec, čímž se snižuje riziko přenosu HIV.[5]

Nebyly prokázány jiné toxické účinky nebo klinické příznaky vyplývající z léčby mědí impregnovanými textiliemi.[5] Kromě toho, studie na zvířatech ukázaly, že tato vlákna nemají vlastnosti senzibilizace kůže.[11]

### 3.4.2. Sol-gel

Pojmem sol se rozumí tekutý koloidní roztok připravený z hrubodisperzní suspenze zmenšením disperzních částic, nebo reakcí několika pravých roztoků.[18] Nanočástice v roztocích představují typické koloidní systémy, které sestávají z kontinuální fáze, která je tvořena rozptýleným médiem (rozpuštědlo) a rozptýlenou fází (nanočástice).[35]

Gely jsou pevné elastické látky tvořené polymerním řetězcem a kapalnou složkou umístěnou v pórech a kanálcích. Obě tyto složky mají vliv na fyzikálně-chemické vlastnosti produktu. Při sol-gelových metodách představuje sol významný meziprodukt při výrobě gelu.[18]

Všeobecný postup přípravy zahrnuje přípravu gelu, jeho sušení a jeho následné zpracování na konečný produkt.

Etapy vzniku gelů:

1. Polymerace monomerů za účelem vzniku částic,
2. růst částic,
3. spojení částic za vzniku řetězců a tvorba prostorové sítě gelu.

Vznik gelu z výchozích roztoků doprovází náhlý nárůst viskozity připomínající přeměnu kapaliny na tuhou látku. Proces tvoří velké spektrum dějů chemické i fyzikální povahy.[18] Chemické složení a struktura gelu jsou velmi závislé na pH reakční směsi, avšak při konstantním pH se chemické složení gelu se změnou složení reakční směsi příliš nemění.[8] Odstranění kapaliny v pórech vede k sušení gelu a vzniku "xerogelu".[32] K významným změnám v zastoupení strukturních jednotek v pevném gelu nedochází ani při jeho vysychání.[8] Zvláknění sol-gel systémů je druhým způsobem výroby kompozitních nanovláken.[38]

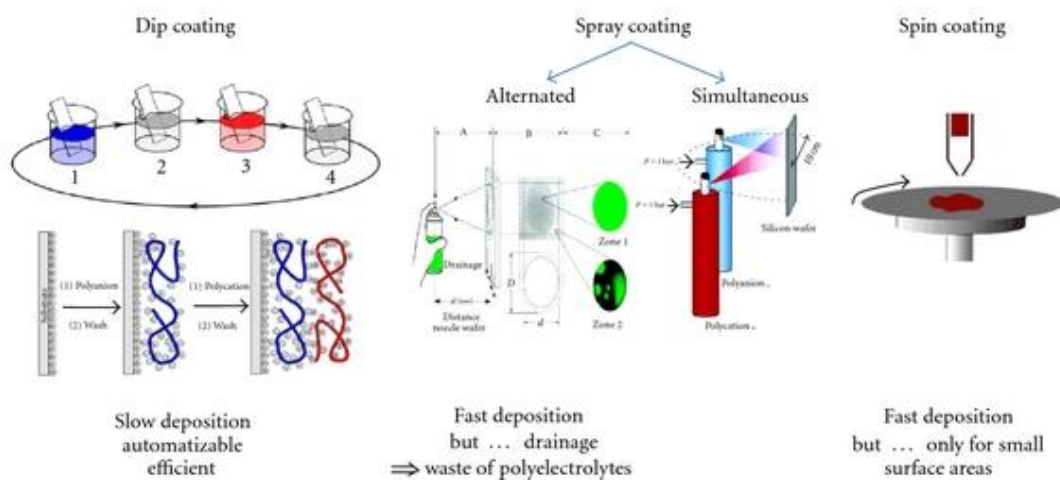
Sol-gel se vyznačuje potřebou méně zařízení, nízkými výrobními náklady. Přípravné parametry ovlivňují strukturu, morfologii a optické vlastnosti filmů. Vývoj mikrostruktury a krystalinity filmů mohou být zvýšeny s teplotou žhání.[29]

### Reaktivní rozprašování

Naprašování vrstvy je jedna z fyzikálních metod nanášení par srážením (PVD).[12] Jedná se o proces, při kterém rozprašujeme (kovový) terč za přítomnosti chemicky aktivního plynu, který reaguje jak s rozprašeným materiálem, tak i s terčem samotným.[17] Po vzniku plazmového výboje se vytvoří reaktivní molekuly plynů.[12] Ionty inertního plynu jsou nesené katodovým spádem na elektrodu.[17] Reaktivní molekuly plynu zasáhnou terč fungující jako katoda a způsobují rozprašování atomů terče do podkladu.[12]

Bylo zjištěno, že magnetické pole zvyšuje čtyřnásobně vylučovací rychlost, takže jsou magnetron rozprašovací systémy široce používány pro přípravu tenkých vrstev, včetně jejich použití při nánosu tenkých vrstev např. CuO na netkané textilie.[12] Je možné vytvořit rychle rostoucí povlak s řízenou stechiometrií a složením v průmyslovém měřítku. Výsledné povlaky mohou být vysoce čisté.[17] Čas má významný vliv na velikost zrn částic a hladkost povrchu. [12]

### LBL technika (Layer by layer)



Obr. 3.4.3.1 Ilustrace tří nejčastějších depozičních technologií vedoucích ke vzniku LBL vrstev s popisy hlavních výhod a nevýhod každé z nich. [24]

LBL technika je další metoda pro zhotovení tenké vrstvy filmu, a je založena na konceptu elektrostatického samosestavování nano vrstvy.[12] Spočívá v přenosu amfifilních molekul z rozhraní voda-vzduch, na rozhraní pevná látka-vzduch, umožňuje přenos více vrstev.[24] Proces způsobí, aby se úpravou multikompozitní molekulární sestavy dala ovládat molekulární struktura a vysoce kontrolovat tloušťka. V metodě

LBL se polyelektrolyty s opačným nábojem střídavě ukládají na povrchu tkaniny a vnořují dovnitř.[12] Tyto polymery se nazývají polyelektrolyty. Silné elektrolyty nesou hustotu povrchového náboje a jsou nezávislé na hodnotě pH vodného roztoku, zatímco ionizace slabých elektrolytů je závislá na pH.[24] Pro zvýšení tloušťky může být adsorpce opakována.[12]

Způsob LBL depozice nelze aplikovat jen na polymery, ale také na kombinaci polymerů a částic, nebo jen s vzájemně interagujícími nanočásticemi. Metoda je často používána, jelikož tyto LBL povlaky mohou být uloženy nejen na rovinných substrátech, ale i na koloidy, nanočástice a v pórech všech těchto materiálů.[24] Vzhledem k tomu, že tato finální úprava není trvalá, zejména proti mytí, nanomateriál musí být včleněn do textilie. Byly navrženy různé metody pro vložení nanočástic do polymerní matrice.[12]

### ***Nanášení ultrazvukem***

V roce 2011 na Univerzitě al-Azhar v Palestině byly během pokusu nanočástice oxidu mědi připraveny a následně uloženy na povrchu bavlněných vláken ultrazvukovým zářením. Struktura a morfologie bavlněných vláken s povrchovou úpravou byly vyšetřeny rentgenem a rastrovací elektronovou mikroskopií (energetická disperzní rentgenová analýza). Bylo zjištěno, že nanočástice z CuO jsou krystalické a odpovídají monoklinické fázi, a že tyto nanočástice jsou fyzicky adsorbovány na povrch bavlněného vlákna. Změnily se vlastnosti vláken, tkaniny vykazují zesílenou ochranu před ultrafialovým zářením.[11]

Metoda byla provedena tak, že bavlněná vlákna byla před převedením do textilu namočena do směsi síranu měďnatého a hydroxidu sodného a poté se směs podrobila působení ultrazvuku. CuO nanočástice tak byly impregnovány a uloženy na/do bavlněných vláken ultrazvukovými vibracemi. [11]

### ***Chemická redukce***

Jednoduchou metalizační metodu pro syntézu velkého množství nanočástic stříbra do nanoporézní bakteriální celulózy (BC) je prostřednictvím chemické redukce. BC nanofibrily jsou ponořeny se stříbrnými ionty (ve formě dusičnanu stříbrného) do redukčního činidla (na příklad tetrahydridoboritan sodný  $\text{Na}[\text{BH}_4]$ , neboli borohydrid sodný) v přítomnosti ochranného koloidu zabraňujícího agregaci stříbra, může být použita želatina. Její chemická struktura koordinuje se stříbrnými kationty za vzniku komplexu, který dále podporuje růst submikronové struktury. Využívá se vysoké hustoty kyslíkových iontů ve struktuře celulózy. Záporně nabitá BC nanofibrily přitahují ionty Ag přeselektrostatické interakce a ionty Ag jsou tak stabilně a rovnoměrně rozloženy na povrchu BC nanofibril. Stříbrné ionty mění funkci bakteriální buněčné membrány, impregnovaná bakteriální celulóza vykazovala silnou

antimikrobiální aktivitu proti *Escherichia coli* *Staphylococcus aureus* (výzkum proběhlý na Osacké univerzitě, stejné výsledky vykázali i v Associação Brasileira de Polímeros). [26], [27]

### **3.5. Příklady použití nanovláken upravených oxidem mědi**

Nanočástice mědi lze díky svým optickým a elektrickým vlastnostem a nízké ceně mědi využít v optických, či elektronických zařízeních a elektrických obvodech, studují se další využití jakožto katalyzátorů či maziv.[36] Během tření mazivo obsahující nanočástice mědi povrch zcela zacílí. [21]

Kompozitní nanovlákná s kovovými částicemi jsou zajímavá především pro jejich potenciál použití v katalýze, jako snímače a v elektrických zařízeních[2], dále jako paměťová média v oblasti biotechnologií a mikro elektroniky.[37]

## Praktická část

Praktická část této práce se zaměřuje na zhodnocení vlivu ultrazvuku na vlastnosti elektricky zvlákněné vrstvy polyuretanu s různou koncentrací nanočástic oxidu mědi měřením průměrů vláken a velikosti aglomerátů částic. Předpokládané antibakteriální účinky nanočástic byly podrobeny antibakteriálnímu testu.

### 4.1. Příprava vzorků

Vzorky roztoků polyuretanu byly připraveny rozpuštěním Larithanu LS 1086 (alifatický elastomer, molární koncentrace 2000 g/mol, lineární polycarbonated diol, isoforondiisokyanát a isoforondiamin) v rozpouštědle dimethylformamid v koncentraci 15% hmotnostních. Přidaný tetraethylammoniumbromid (0,87%) se používá jako přísada pro zvýšení vodivosti roztoku polyuretanu. Do vzorků byl následně přidán hmotnostní podíl CuO nanočástic. Hmotnostní podíly byly určeny na 2,5%, 5% a 7,5%. Střední průměr použitých částic je 50 nm. Získané systémy byly smíchány na magnetických míchadlech po dobu 24 hodin. Polyuretan byl získán z Larithane Company, dimethylformamid a tetraethylammoniumbromid byli zakoupeni z Penty (Česká republika) a Fluka (Nizozemsko). CuO nanoprášky byly získány od Sigma Aldrich Company (Velká Británie).

Takto připravené vzorky byly vystaveny působení ultrazvuku po dobu 15s, 30s, 60s a 120s. Poslední sada vzorků byla připravena vmícháním částic oxidu měďnatého do rozpouštědla, do směsi byla vložena sonda ultrazvuku s nastavenou amplitudou 40% po dobu 30s. Poté byl přidán larithane. Tato sada vzorků byla připravena pro ověření, zda bude distribuce částic závislá na tom, v které fázi přípravy vzorků byly přidány nanočástice mědi (před nebo po použití ultrazvuku).

### 4.2. Použití ultrazvuku

Ultrazvuk byl přiveden do vzorků pomocí sonikátoru značky Q SONICA sonicator Q500. Sonikátor je vhodný k aplikaci na nanočástice disperzí, vytváření emulze, lýzu buněk a homogenizaci. Sonda o průměru ½ " byla vložena do roztoku a skrze ni přístroj působil pulzací na vzorky. Nejprve vnášena pulzace s amplitudou 20% a 40% na roztok polyuretanu k posouzení vhodných parametrů pro experiment. První sada vzorků polyuretanu, polyuretanu s přídavkem 2,5%, 5% a 7,5% nanočástic CuO byla vystavena amplitudě 20% po dobu 15sekund. Druhá sada se stejným složením a při stejné amplitudě po dobu 30 sekund a další po dobu 60 a 120 sekund.[44]



Obr. 4.2.1 Sonikátor Q500 značky Q SONICA [44]

### 4.3. Postup měření viskozity

Pro měření viskozity vzorků byl použit rotační viskozimetr RotoVisco 1 značky HAAKE na obrázku Obr. 4.3.1, po dobu jedné minuty byl kužel otáčen rychlostí 3000 otáček za sekundu. Kapalina je nanesena na desku přístroje, do které se vnořuje otáčející kužel. Přístroj umožňuje měřit závislost tečného napětí na rychlosti deformace. Element ve tvaru kužele je ponořen do kapaliny a v průběhu jeho otáčení je měřena síla, která je potřebná k překonání odporu vůči otáčení.[53] Kromě studia viskoelastických vlastností kapalin lze na tomto přístroji měřit i jejich tokové vlastnosti, či tixotropii a deformační chování látek, dále také bod tečení vysoce viskózních materiálů.[21]



Obr. 4.3.1 Rotační viskozimetr RotoVisco 1 značky HAAKE [21]

Naměřená data byla zpracována v softwaru HAAKE RheoWin tvořeným dvěma celky. Prvním z nich je Job Manager, který je zodpovědný za řízení experimentu, ovládání přístroje a ukládání dat. Druhým je Data Manager, který je vhodný pro finální vyhodnocování experimentů.[48]

#### 4.4. Zvlákňování

Zvlákňování všech vzorků proběhlo metodou zvlákňování z tyčky, která je schematicky popsána na obrázku 3.3.2. Vzdálenost mezi tyčkou a kolektorem byla 11 cm a použité napětí bylo 27,7 kV. Zvlákňování bylo provedeno na černý papír.

#### 4.5. Měření průměrů

Vzorky vystřižené z papíru pokrytého vláknennou vrstvou byly umístěny na terčík a následně pozlacený ke zlepšení elektrické vodivosti povrchu vzorků. Po vložení terčíku do elektronového mikroskopu VEGA 3 TESCAN s wolframovou žhavenou katodou je na každé místo vzorku zaměřen úzký paprsek elektronů. Působením dopadajících elektronů na materiál vzorku vznikají různě detekovatelné složky. Jak paprsek putuje po vzorku, je pak sestavován výsledný obraz.

Skenovací elektronový mikroskop umožňuje zobrazení povrchu vzorku ve vysokém rozlišení, černobílý obraz vypovídá o textuře povrchu, ale i o chemickém složení (atomy s vyšším protonovým číslem se na fotografii zobrazí jako světlejší).[28]

Pořízené snímky se zvětšením 10000x ze skenovacího elektronového mikroskopu byly použity pro analýzu vláken a aglomerátů částic, konkrétně měření jejich průměru a plochy. Program NIS-Elements AR značky Nikon ihned určí ekvivalentní průměry ze změřené plochy, základní statistiky a tabulky či grafy. U každého měřeného vzorku vláken bylo provedeno v rozmezí dvou set až tří set měření, u měření plochy aglomerátů kolem sto padesáti měření. Zhodnotit naměřené hodnoty lze pomocí těchto charakteristik:

$$\text{Koeficient uniformity vláken: } A_w / A_n \quad (4.5.1)$$

$$\text{Aritmetický průměr: } A_n = \sum n_i d_i / \sum n_i \quad (4.5.2)$$

$$\text{Hmotnostní průměr: } A_w = \sum n_i d_i^2 / \sum n_i d_i \quad (4.5.3)$$

Kde  $n_i$  je počet vláken a  $d_i$  průměr vláken. U koeficientu uniformity platí, že čím blíže je hodnota k jedné, tím je lepší distribuce průměrů.[16]

#### 4.6. EDS analýza

Analýza slouží ke stanovení prvkového či dokonce mineralogického složení lokálně určeného na povrchu vzorku. Funguje na principu měření energie rentgenového záření, vyvolaného dopadem primárního elektronu na valenční elektron prvku. Tento elektron je vyražen a poté nahrazen elektronem z nižší elektronové vrstvy. Podle typu a množství rentgenového záření je určen typ a množství prvku ve vzorku, protože každý prvek má jinou energii rentgenového záření.[54] Ze vzorku byl vybrán čtverec dvaceti pěti bodů, které byly následně analyzovány, tyto čtverce byly pro každý vzorek analyzovány dva, bylo tedy získáno padesát hodnot z každého vzorku.

#### 4.7. Antibakteriální testy

Pro důkaz antibakteriálních vlastností měděných nanočástic byl zvolen tzv. Cornell test - ASTM E2149. Jedná se o standardní testovací metodu pro určení antimikrobiální aktivity imobilizovaných antimikrobiálních látek za dynamických kontaktních podmínek. Lze tak testovat vzorky s povrchovou antibakteriální úpravou z materiálu např.: tkaniny, textilie s nevyluhovatelými aditivami.[30]

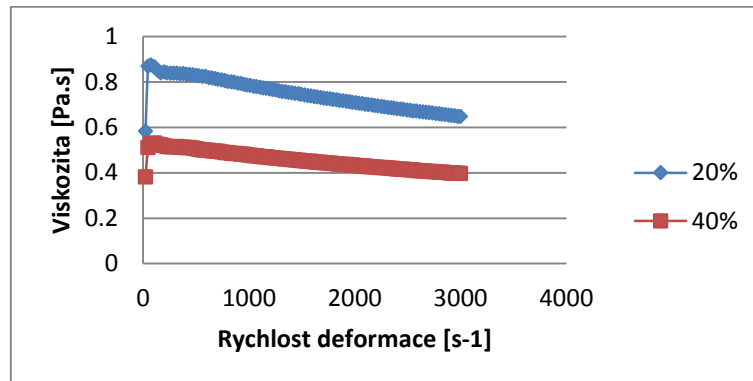
Jako finální testovací roztok bakterií (inokulum) byly použity bakteriální kmeny *Escherichia coli* CCM 7929 o koncentraci  $10^3$  CFU/ml ve fyziologickém roztoku (9 g NaCl/l destilované vody). Do Erlenmeyerových baněk s víčky se jednotlivě přidá do každé 30ml inokula. Testovací vzorky jsou před vlastním testem nejdříve sterilovány pomocí tepla během 60 minut při teplotě  $80^\circ\text{C}$  v sušárně. Ty jsou poté vhozené do baněk s inokoly. Po vyčkání 24 hodin, kdy jsou baňky umístěné na třepačce, se odebere z každé z nich  $600\mu\text{m}$  inokula a pomocí pipety jsou přeneseny jednotlivě na TS agary a inkubovány při  $37^\circ\text{C}$  po dobu 24 hodin.

Po kultivaci všech agarů je výsledek vyjádřen jako % redukce (CFU/ml) po stanovené době trvání testu (v tomto experimentu po 24 hod.). Kolonie tvořící jednotky (CFU) je jednotkou pro odhad počtu životaschopných bakterií nebo houbových buněk ve vzorku.[30]



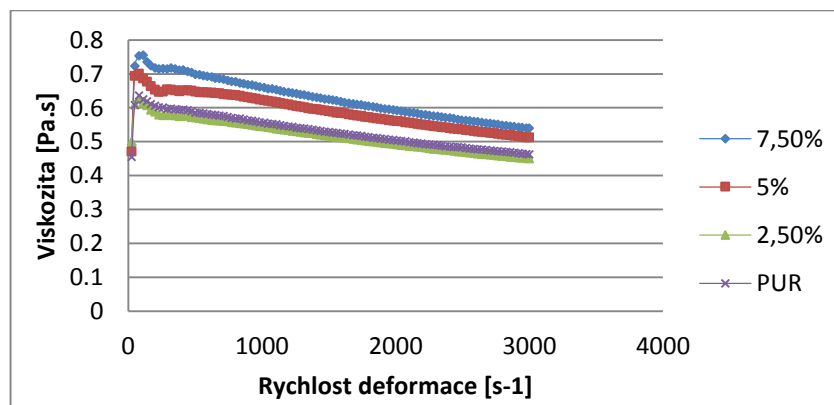
## 4.8. Zhodnocení výsledků

Na začátku praktických prací byly připraveny dva vzorky neupraveného polyuretanu a každý z nich byl vystaven různé amplitudě ultrazvuku po dobu 30s. Při pohledu na graf 4.8.1 zobrazující vliv rychlosti deformace na viskozitu neupraveného polyuretanu získaného po proměření těchto dvou vzorků lze vysledovat, že zvýšená amplituda má významný vliv na viskozitu. Viskozita je nižší. Bylo vzato v potaz, že pokud zvýšená amplituda takto ovlivňuje viskozitu, je možné předpokládat i podobně velký vliv na samotné zvlákňování. Proto se přiklonilo k použití amplitudy 20%.



Graf 4.8.1 Závislost viskozity na rychlosti deformace roztoku polyuretanu při různé amplitudě ultrazvuku (doba působení 30s)

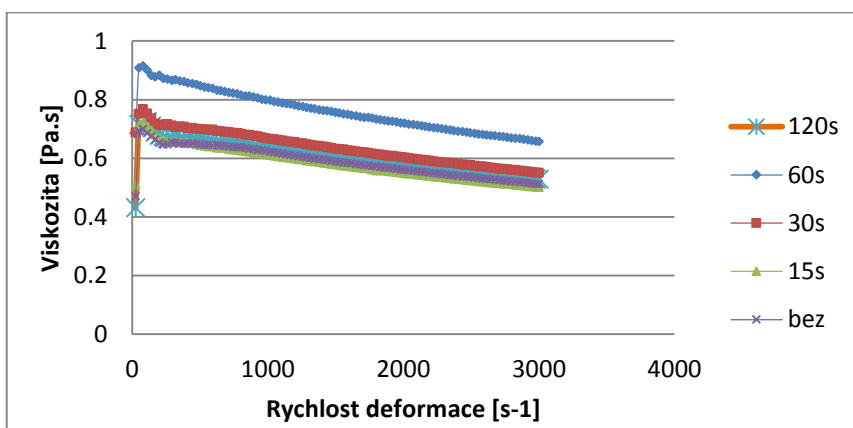
Další sady vzorků byly vždy připraveny dle popisu v kapitole 4.1 s přidavkem nanočástic mědi v hmotnostních procentech 2,5%, 5% a 7,5%. Nejprve se měřila viskozita jednotlivých vzorků bez vlivu ultrazvuku pro následné porovnání s upravenými vzorky.



Graf 4.8.2 Závislost viskozity na rychlosti deformace bez působení ultrazvuku

Z grafu 4.8.2 vyplývá, že se zvýšenou koncentrací dochází ke zvýšení viskozity. V případě koncentrace 2,5% hmotnostních CuO nm přítomnost nanočástic nijak významně neovlivňuje viskozitu, hodnota viskozity čistého roztoku je dokonce nepatrně vyšší.

Při amplitudě 20% byly takto koncentrované roztoky vystaveny různou dobu působení ultrazvuku. Zobrazené grafy mezi sebou porovnávají buď viskozity různě koncentrovaných roztoků při stejné době působení ultrazvuku, více v příloze 1, nebo viskozity stejně koncentrovaných roztoků s různou dobou vystavení ultrazvuku. V této části práce budou uvedeny pouze hodnoty pro PUR s 5% CuO nm, ostatní příloha 1. Odlišné koncentrace nevykazovaly výrazně odlišné viskozity a závěry vyplývající z nich.

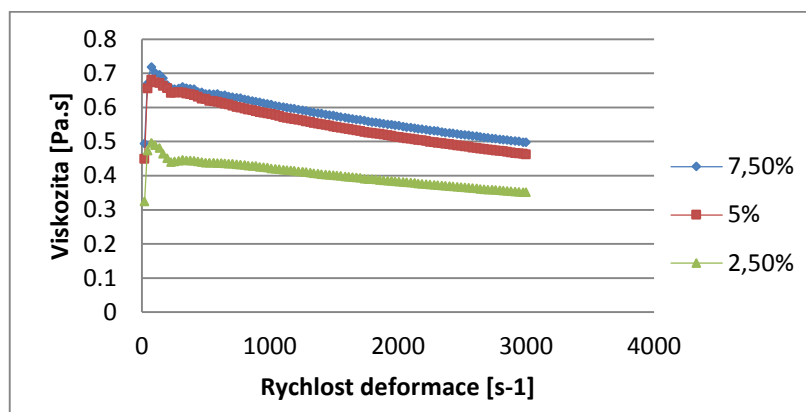


Graf 4.8.3 Závislost viskozity na rychlosti deformace při různé době působení ultrazvuku na PUR s 5% CuO nm

V případě 5% CuO nm je zjevné, jak s rostoucí dobou působení ultrazvuku roste i viskozita. Vliv ultrazvuku po dobu 15 sekund není příliš významný, viskozita roztoku je srovnatelná s viskozitou ultrazvukem neovlivněného roztoku polyuretanu. Velká změna nastává při použití ultrazvuku po dobu 120s. Z grafu je patrné snížení viskozity oproti kratším dobám působení. V porovnání s viskozitou PUR bez použití ultrazvuku však tato doba nemá výrazný vliv na viskozitu, obě hodnoty jsou téměř totožné. Totéž je možné předpokládat později i u vzhledu vláken.

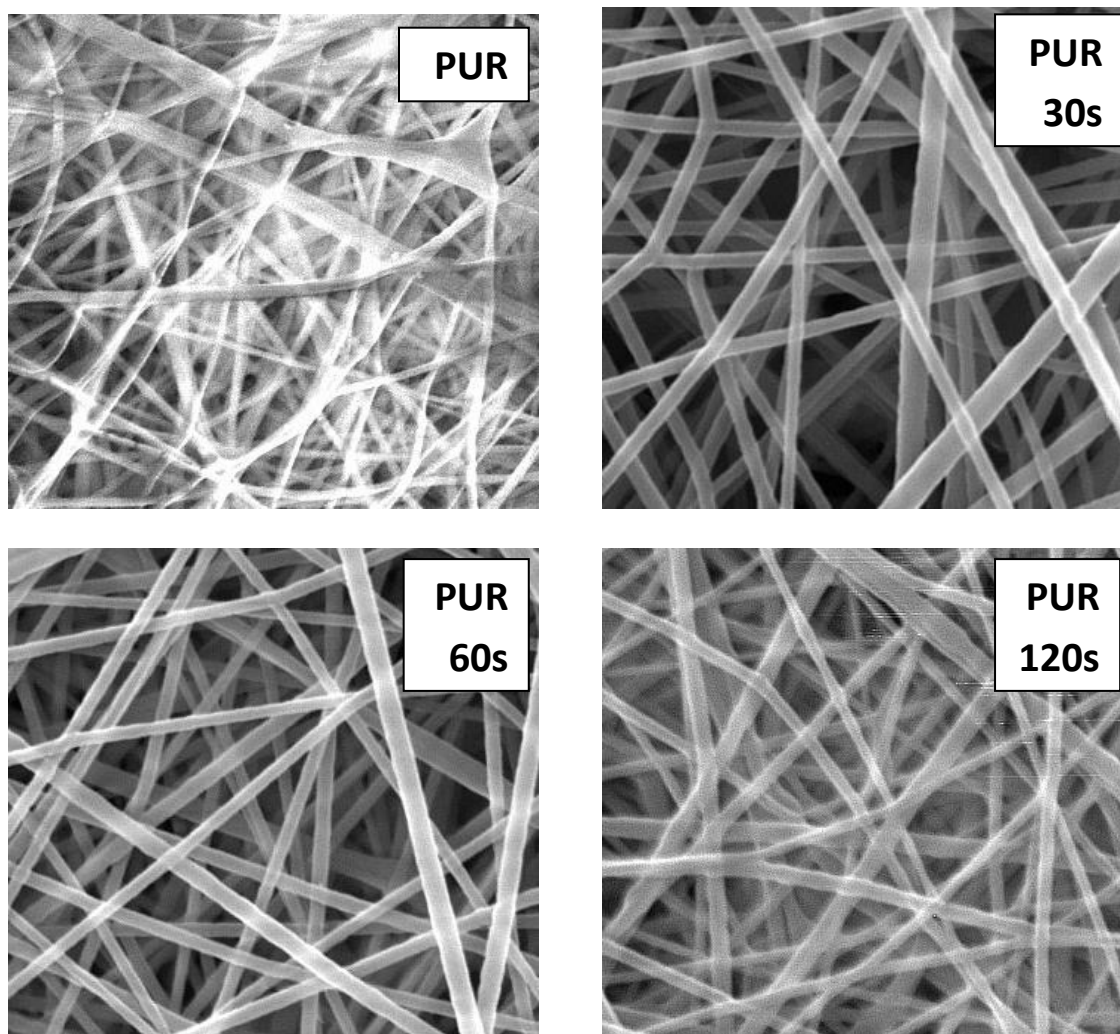
Připravit sadu vzorků určených vystavení ultrazvuku po dobu 120s bylo rozhodnuto až poté, co kratší doby působení ultrazvuku nevykazovaly žádné významné vlivy na agregaci částic, tedy nevyhovovaly cílům této práce. Toto bude popsáno později.

Poslední sada vzorků byla připravena vmícháním částic oxidu měďnatého do rozpouštědla, směs byla vystavena ultrazvuku s nastavenou amplitudou 40% po dobu 30s. Poté byl přidán larithane. Závislost viskozity na rychlosti deformace je uvedena v grafu 4.8.4. Z něj také vyplývá, že způsob přípravy vzorku nemá vliv na rozložení viskozity. Stejně jako u vzorků připravovaných běžnou cestou, i zde platí, že s rostoucí koncentrací nanočástic dochází ke zvýšení viskozity.



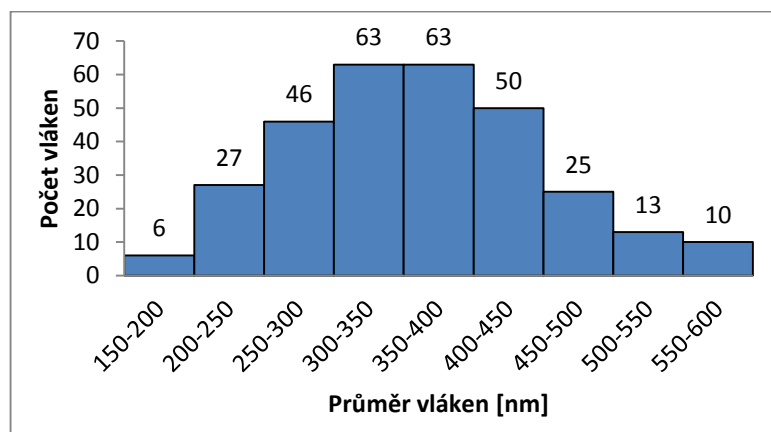
Graf 4.8.4 Závislost viskozity na rychlosti deformace při působení ultrazvuku po dobu 30s a amplitudě 40%

Všechny zmíněné vzorky byly následně zvlákněny metodou zvláknování z tyčky. Ze získaných vlákněných vrstev byly pořízeny snímky z elektronového mikroskopu.

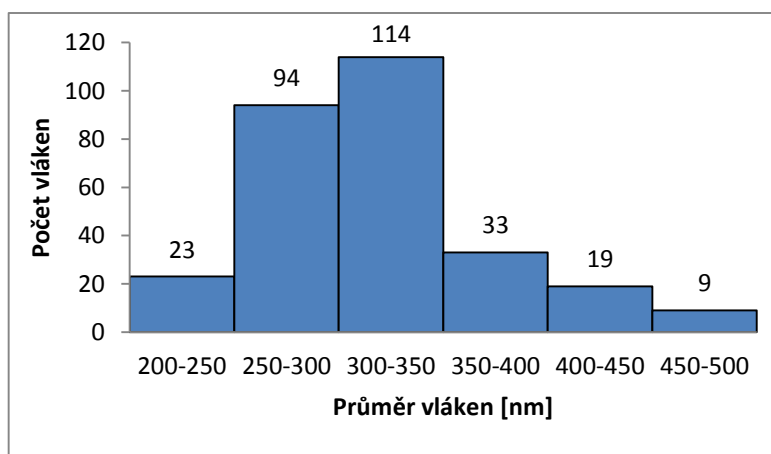


Obr. 4.8.1 Snímky vrstev PUR vystavených po různou dobu působení ultrazvuku, zvětšení snímků 10000x

Vlákněné vrstvy nijak zásadně nemění svůj vzhled při zvyšující se době působení ultrazvuku s výjimkou 120s. Samotná vlákna jsou sice jemnější, ale při pohledu na vlákněné vrstvy jsou patrné nestejnomybnosti po délce vlákna. S délkou se mění průměr a dochází k částečnému perličkovému efektu, kdy ještě nevznikají celé perličky polymeru, ale průměr kolísá v malých vzdálenostech. Předpoklad, že pokud tato doba působení nijak významně neovlivňuje viskozitu, bude totéž platit i o vzhledu vláken, byl chybný. Lepší představu o rozdílech mezi jednotlivými vzorky lze získat z měření průměrů vláken.

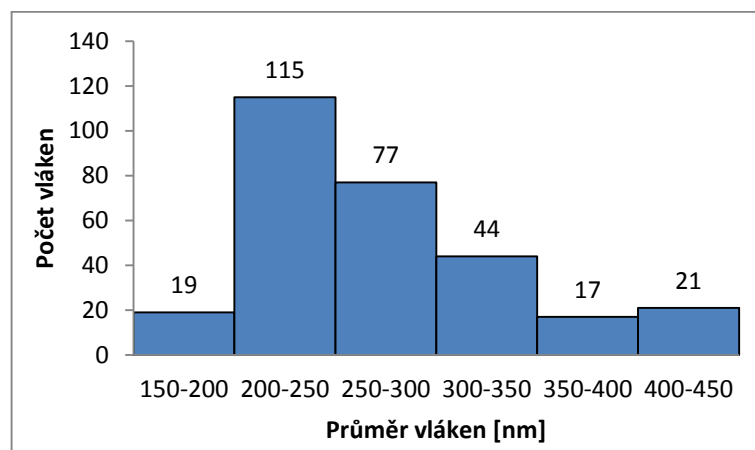


Graf 4.8.5 Histogram průměrů vláken PUR bez použití ultrazvuku



Graf 4.8.6 Histogram průměrů vláken PUR při použití ultrazvuku po dobu 30 sekund

V histogramech 4.8.5 - 4.8.7 je zjevné, jak s rostoucí dobou vystavení ultrazvuku klesá průměr vláken. Jestliže bez použití ultrazvuku se střední průměr vláken pohyboval kolem 350 nm, v druhém případě je to již v rozmezí 300-350 nm. Nejvýraznější změna je v posledním případě (graf), kdy se střední průměr pohybuje v rozmezí 200-250 nm, tedy o 100 nm niž než v předchozích případech.

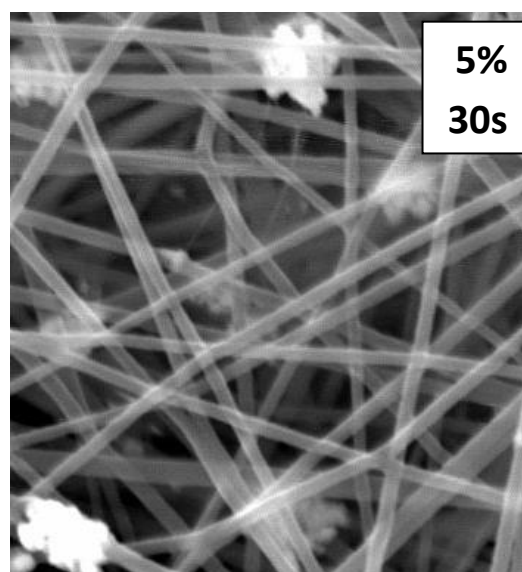
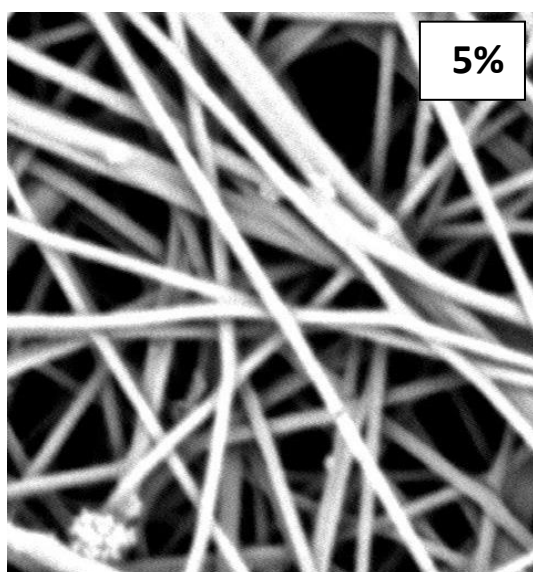


Graf 4.8.7 Histogram průměrů vláken PUR s použitím ultrazvuku po dobu 120 sekund

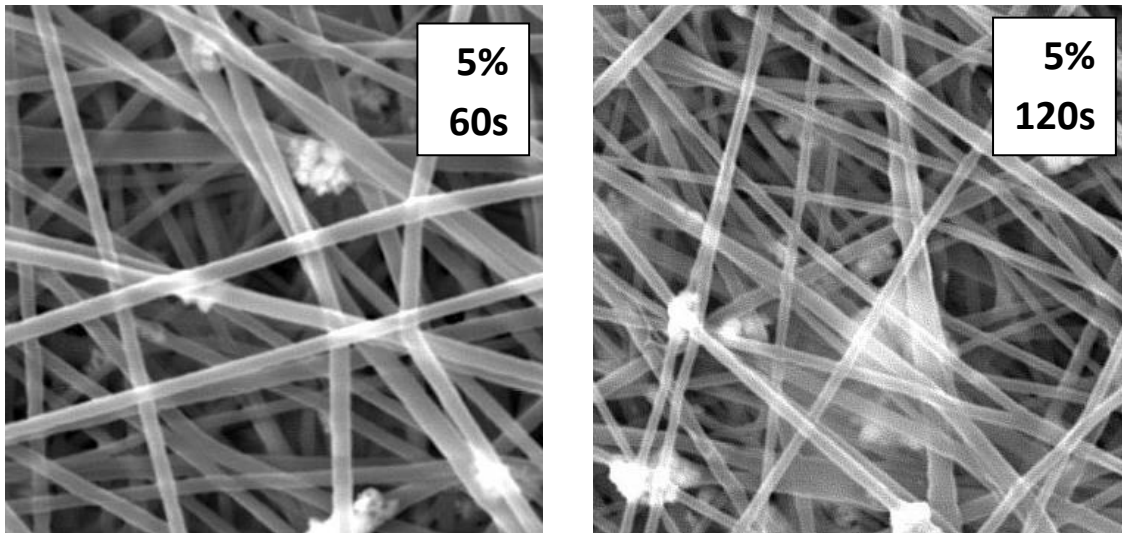
Vzorek	Aritmetický průměr [nm]	Střední odchylka	Hmotnostní průměr [nm <sup>2</sup> ]	Koeficient uniformity vláken
PUR bez ultrazvuku	364,5955	90,0878	386,7813	1,0608
PUR s ultrazvukem 15s	343,8794	75,0591	360,2078	1,0474
PUS s ultrazvukem 30s	317,3957	54,7635	326,8123	1,0296
PUR s ultrazvukem 60s	360,4418	72,6890	375,0508	1,0405
PUR s ultrazvukem 120s	271,2012	65,5663	286,9993	1,0582

Tabulka 4.8.1 – Aritmetické průměry, střední odchylky, hmotnostní průměry a koeficienty uniformity vláken. Pokud není uvedeno jinak, amplituda ultrazvuku je 20%.

Při hodnocení vrstev s případkem nanočástic CuO, bylo navíc sledováno rozložení, průměr aglomerátů a jejich umístění. Poslední zmíněné je pro tuto práci velmi důležité, protože ovlivnit průměr aglomerátů ultrazvukem je cíl této práce.

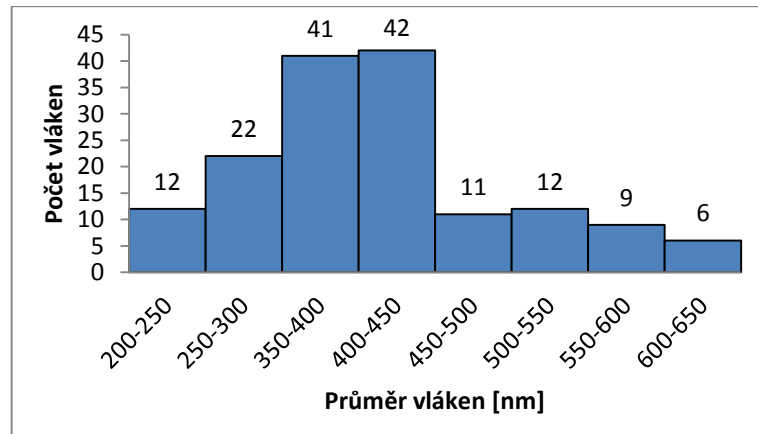




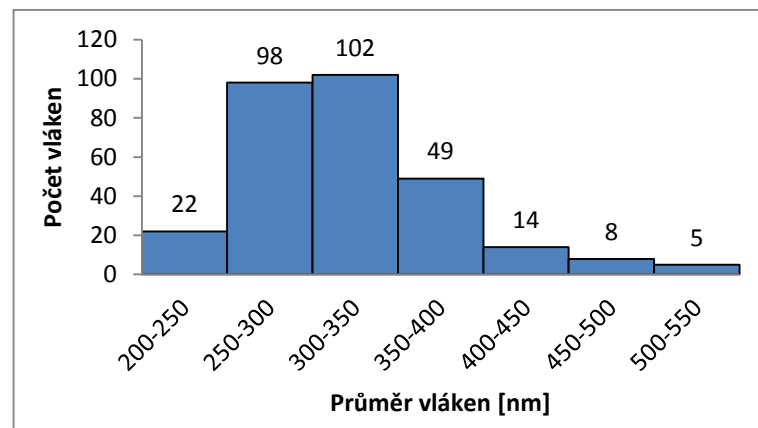


Obr. 4.8.2 Snímky vrstev polyuretanu s přidavkem 5% CuO nm vystavených po různou dobu působení ultrazvuku, zvětšení 10000 krát

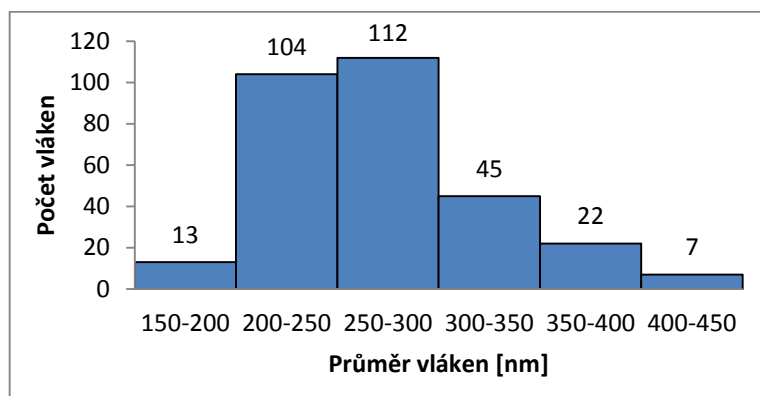
Vzhled vláken na obr. 4.8.2 je srovnatelný s vlákny PUR bez nanočástic, včetně nestejnomyšnosti vláken ve vrstvě z roztoku ovlivněného ultrazvukem podobu 120s.



Graf 4.8.8 Histogram průměrů vláken PUR s přidavkem 5% CuO nm bez použití UZ



Graf 4.8.9 Histogram průměrů vláken PUR s přidavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 30s



Graf 4.8.10 Histogram průměrů vláken PUR s přídavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 120s

I distribuce průměrů vláken se s rostoucí dobou působení ultrazvuku snižuje. Střední průměr vláken v grafu se pohybuje těsně kolem hodnoty 400nm, při použití ultrazvuku po dobu 30s je střední průměr vláken už o téměř 100nm nižší, stejný rozdíl je poté i mezi tímto vzorkem a vzorkem vystaveným ultrazvuku 120s.

V tabulce 4.8.2 jsou vypsány všechny základní charakteristiky vzorků polyuretanu s přídavkem různého procentuálního podílu CuO nanočástic. Jednotlivé histogramy pro jiné koncentrace, než je koncentrace 5%, jsou uvedeny v příloze. Již několikrát zmíněný trend snížení průměrů vláken při zvyšující se době působení ultrazvuku přetrvává i u jiných koncentrací. Ze sloupce koeficientů uniformity vláken vyplývá, že působící ultrazvuk má příznivý vliv do určité doby, zde je to 60s, hodnoty pro 120s jsou již opět vyšší. Nejhorší hodnoty koeficientu se objevují u roztoků neupravených ultrazvukem, převážně u neupraveného polyuretanu a polyuretanu s přídavkem 5% CuO nm. Zvýšené hodnoty pro 120s lze vysvětlit nesejnoměrností vláken po délce.

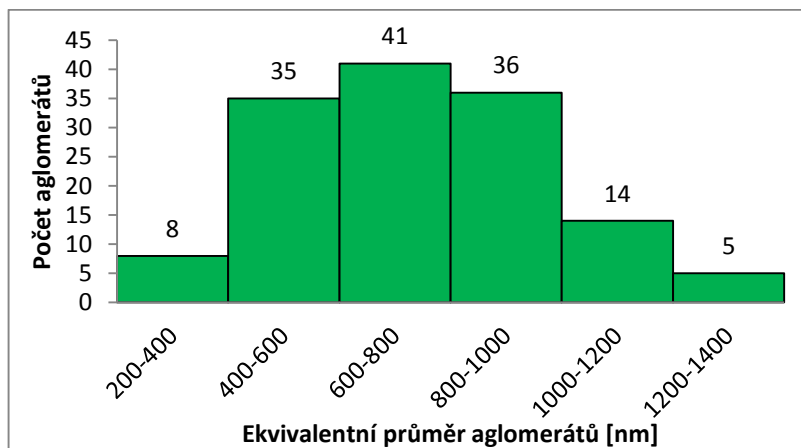
Výsledky hodnot pro vzorky připravené vmícháním částic oxidu měďnatého do rozpouštědla, dále ponecháním pod ultrazvukem s nastavenou amplitudou 40% po dobu 30s a konečně přidáním larithanu, budou zhodnoceny v části zabývající se konkrétně touto sadou vzorků. V této části budou také zhodnoceny výsledky týkající se průměrů aglomerátů a charakteristiky vypočítané z těchto průměrů.

Vzorek	Aritmetický průměr [nm]	Střední odchylka	Hmotnostní průměr [nm <sup>2</sup> ]	Koeficient uniformity vláken
PUR s 2,5% CuO nm bez UZ	383,1359	102,4547	412,2100	1,0758
PUR, 2,5% CuO nm s UZ 15s	340,4237	83,2953	360,7364	1,0596
PUR, 2,5% CuO nm s UZ 30s	318,9014	60,2462	330,2448	1,0351
PUR, 2,5% CuO nm s UZ 60s	293,4327	55,5093	303,8970	1,0356
PUR, 2,5% CuO nm s UZ 120s	257,6381	61,2909	272,1705	1,0564
PUR s 5% CuO nm bez UZ	390,9062	103,9051	418,3839	1,0702
PUR, 5% CuO nm s UZ 15s	348,3762	91,8065	363,7958	1,0442
PUR, 5% CuO nm s UZ 30s	328,2898	65,8073	340,5834	1,0374
PUR, 5% CuO nm s UZ 60s	315,3734	55,5381	316,9989	1,0051
PUR, 5% CuO nm s UZ 120s	269,6848	52,2145	279,7608	1,0373
PUR s 7,5% CuO nm bez UZ	339,2583	68,3025	352,9626	1,0404
PUR, 7,5% CuO nm s UZ 15s	332,1842	89,1327	355,7631	1,0709
PUR, 7,5% CuO nm s UZ 30s	327,6145	61,5054	339,1223	1,0355
PUR, 7,5% CuO nm s UZ 60s	332,1436	67,8828	345,9730	1,0416
PUR, 7,5% CuO nm s UZ 120s	254,3771	51,2552	264,6694	1,0404
PUR, 2,5% CuO nm, UZ 30s, amp.40%	324,0447	63,9037	336,6045	1,0387
PUR, 5% CuO nm, UZ 30s, amp.40%	321,3349	61,7017	333,1428	1,0367
PUR, 7,5% CuO nm, UZ 30s, amp.40%	349,4183	57,3279	358,7924	1,0268

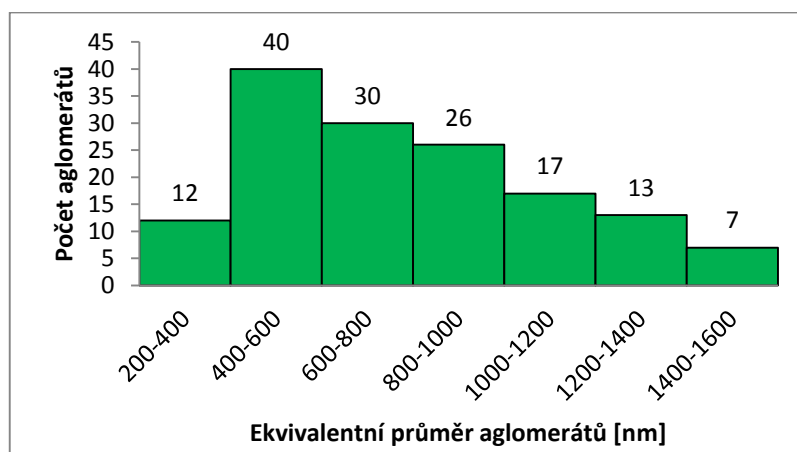
Tabulka 4.8.2 – Aritmetické průměry, střední odchylky, hmotnostní průměry a koeficienty uniformity vláken. Pokud není uvedeno jinak, amplituda ultrazvuku je 20%.

Porovnáním jednotlivých snímků v obrázku 4.8.2 lze vysledovat z pohledu doby působení ultrazvuku, že průměr agregátů nanočástic pro dobu 0 a 30 sekund je srovnatelný, v případech působení 60 sekund a pro 120s průměry klesají. Průměry jsou nižší, tak rozložení aglomerátů je hustší. Větší aglomeráty se shlukují v místech křížení vláken, malé přímo na vlákněch. Částice jsou rovnoměrněji rozmístěné. Snímky při menším zvětšení jsou přiložené v příloze, uvedené závěry z nich mohou být lépe patrné.

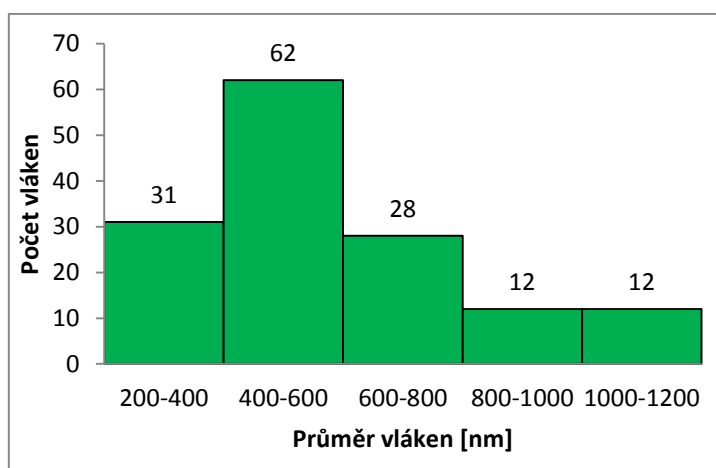




Graf 4.8.11 Histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 5% bez použití ultrazvuku



Graf 4.8.12 Histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 5% při použití ultrazvuku po dobu 30 sekund



Graf 4.8.13 Histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 5% při použití ultrazvuku po dobu 120 sekund

Histogramy jen potvrzují závěry vysledované ze snímků. Rozdíly v průměrech aglomerátů nejsou tak velké, jako tomu bylo u průměrů vláken, nejčtenějším intervalem distribuce průměrů je 400-600 nm. Počet průměrů v tomto intervalu se však s dobou zvyšuje a přispívá tak k celkově nižší hodnotě ekvivalentního průměru aglomerátů.

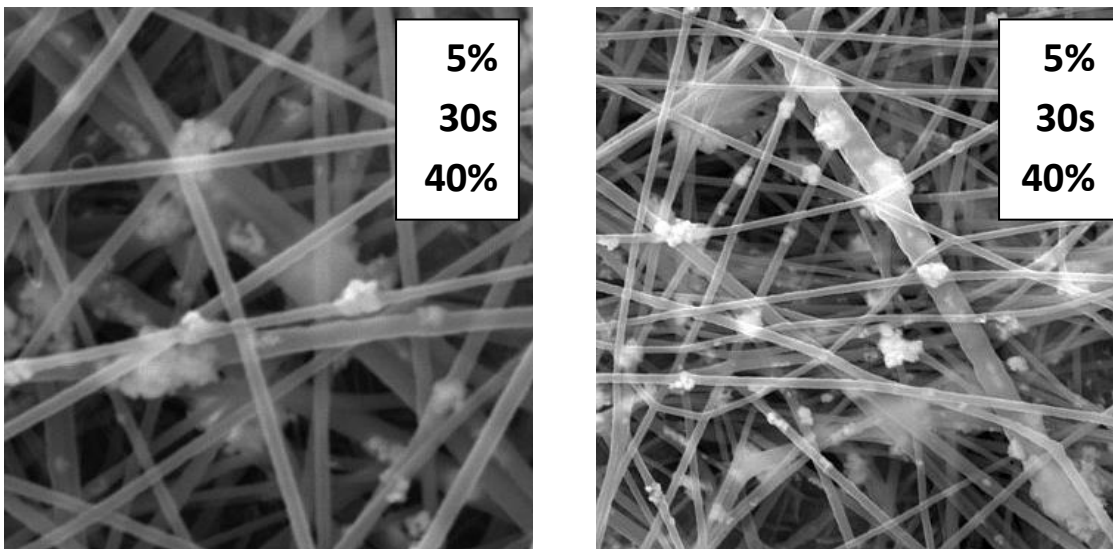
Stejný postup byl proveden i pro ostatní koncentrace roztoků, hodnoty průměrů aglomerátů spolu s dalšími charakteristikami byly zaznamenány do tabulky 4.8.3. Všechny uvedené závěry pro 5% CuO nm se shodují i pro zbylé koncentrace. Konkrétní nesrovnalosti jsou více popsány v příloze 2.

Vzorek	Aritmetický průměr [nm]	Střední odchylka	Hmotnostní průměr [nm <sup>2</sup> ]
PUR s 2,5% CuO nm bez ultrazvuku	704,3370	327,7117	855,7764
PUR, 2,5% CuO nm s ultrazvukem 15s	635,9987	305,4437	781,6719
PUR, 2,5% CuO nm s ultrazvukem 30s	768,2514	323,7489	903,7415
PUR, 2,5% CuO nm s ultrazvukem 60s	615,2617	270,9643	733,9235
PUR, 2,5% CuO nm s ultrazvukem 120s	490,6147	204,2998	575,1250
PUR s 5% CuO nm bez ultrazvuku	753,0471	266,2905	789,7201
PUR, 5% CuO nm s ultrazvukem 15s	641,3868	247,2153	735,9974
PUR, 5% CuO nm s ultrazvukem 30s	787,2685	319,8648	916,3323
PUR, 5% CuO nm s ultrazvukem 60s	728,6428	286,4263	840,4592
PUR, 5% CuO nm s ultrazvukem 120s	579,2245	219,1582	661,5744
PUR s 7,5% CuO nm bez ultrazvuku	633,9818	227,8689	710,3047
PUR, 7,5% CuO nm s ultrazvukem 15s	804,2291	321,5428	931,8813
PUR, 7,5% CuO nm s ultrazvukem 30s	839,1233	379,4046	1009,4780
PUR, 7,5% CuO nm s ultrazvukem 60s	731,8679	300,3587	854,2732
PUR, 7,5% CuO nm s ultrazvukem 120s	674,9692	263,4350	777,0815
PUR, 2,5% CuO nm, UZ 30s, amp.40%	646,8086	269,4331	758,2636
PUR, 5% CuO nm, UZ 30s, amp.40%	504,9204	198,4676	582,4008
PUR, 7,5% CuO nm, UZ 30s, amp.40%	657,5892	244,5414	747,9259

Tabulka 4.8.3 Aritmetické průměry, střední odchylky, hmotnostní průměry ekvivalentních průměrů aglomerátů nanočástic CuO. Pokud není uvedeno jinak, amplituda ultrazvuku je 20%.

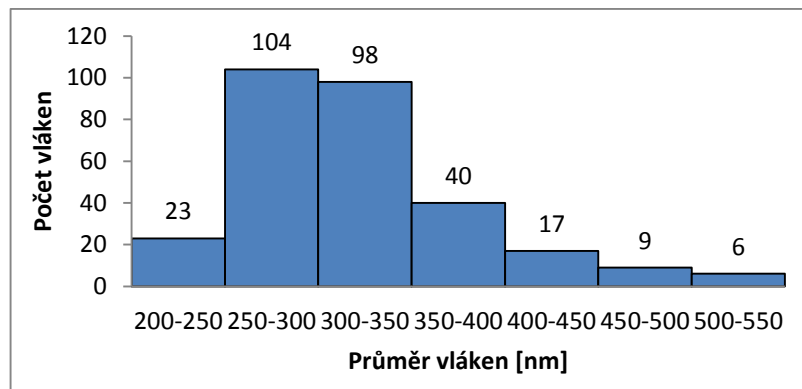
Jediný výrazný vliv na aglomeráty ve vzorcích měla až doba působení ultrazvuku 120s. Aglomeráty z roztoku polyuretanu s 2,5% CuO nm mají nejnižší průměry a s 5% jsou zhruba o 100 nm větší, totéž platí i u vzorků se 7,5%. Hodnoty jsou vůbec nejnižší ze všech testovaných vzorků. Teprve až tato doba vykázala pozitivní vliv na rozložení částic mědi.

Po nepříliš pozitivních výsledcích z měření vzorků ovlivněných ultrazvukem po dobu 15, 30 a 60 sekund s amplitudou 20%, bylo rozhodnuto zvýšit použitou amplitudu na 40% a připravit roztoky druhým způsobem.



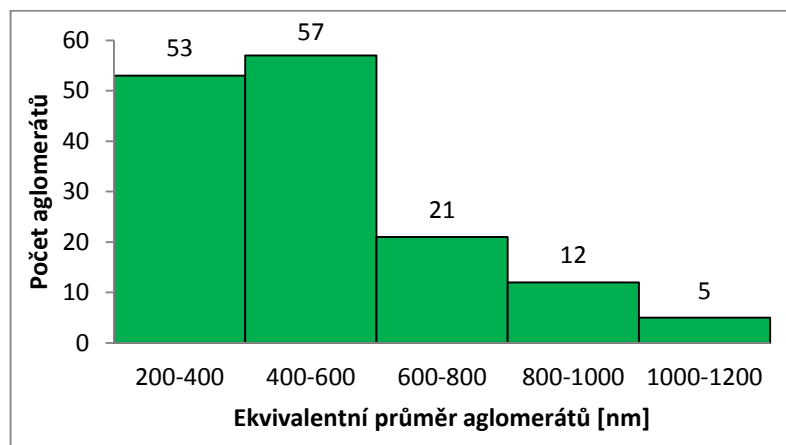
Obr. 4.8.3 Snímky vrstev polyuretanu s přidavkem 5% CuO nm s amplitudou ultrazvuku 40%. Vlevo zvětšení 10000 krát, vpravo 5000 krát.

Zatímco ve všech výše uvedených případech zvlákněná vrstva byla bez významných defektů, vrstva připravená smícháním rozpouštědla s částicemi, vystavením ultrazvuku s amplitudou 40% a následně přidáním polyuretanu a zvlákněním, se vyznačuje vlákny skroucenými do stužky. Tento postup jeví negativní vliv na strukturu vláken.



Graf 4.8.14 Histogram průměrů vláken PUR s přidavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku s amplitudou 40% po dobu 30s

Vrstva je tvořena z vláken o přibližně stejném průměru jako ostatní vrstvy (s výjimkou doby působení 120s) o stejné koncentraci CuO nanočástic. Střední hodnota průměrů je kolem 300 nm. Naopak průměry aglomerátů tohoto vzorku jsou nižší (interval 400-600 nm), dokonce i než aglomeráty z roztoku vystaveného 120s působení ultrazvuku.



Graf 4.8.15 Histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 5% při použití ultrazvuku s amplitudou 40% po dobu 30 sekund

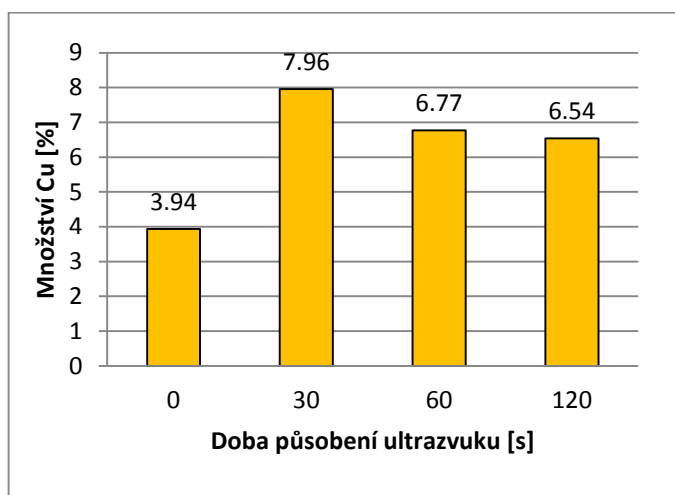
Přestože série vzorků připravená tímto způsobem vykázala nízké hodnoty průměrů aglomerátu, tedy lepší rozmístění jednotlivých částic, nelze zanedbat vzhled výsledných vrstev, jehož zápory převažují zmíněné klady.

Popis postupu EDS analýzy byl popsán v kapitole 4.6, v příloze 3 je snímek zobrazující dělení vrstvy na čtverce a jejich analýzu. Analýza byla provedena za účelem ověření přítomnosti mědi na povrchu vlákně vrstvy, dále k získání představy, kolik mědi je na povrchu vzorku v závislosti na koncentraci CuO nm v roztocích vzorků.

Vzorek	Cu [%]	Vzorek	Cu [%]
PUR, 2,5% CuO nm bez UZ	2,69	PUR, 7,5% CuO nm bez UZ	5,95
PUR, 2,5% CuO nm s UZ 30s	2,80	PUR, 7,5% CuO nm s UZ 30s	8,65
PUR, 2,5% CuO nm s UZ 60s	3,17	PUR, 7,5% CuO nm s UZ 60s	12,82
PUR, 2,5% CuO nm s UZ 120s	4,23	PUR, 7,5% CuO nm s UZ 120s	11,45
PUR, 5% CuO nm bez UZ	3,94		
PUR, 5% CuO nm s UZ 30s	7,96	PUR, 2,5% CuO nm, UZ 30s, amp.40%	4,25
PUR, 5% CuO nm s UZ 60s	6,77	PUR, 5% CuO nm, UZ 30s, amp.40%	10,40
PUR, 5% CuO nm s UZ 120s	6,54	PUR, 7,5% CuO nm, UZ 30s, amp.40%	9,40

Tabulka 4.8.4 Obsah mědi (v hmotnostních procentech) ve vzorcích

V tabulce 4.8.4 je přehled obsahu mědi na vrstvách. Vrstvy bez použití ultrazvuku na roztok vykazují hodnoty nižší, než byla hmotnostní koncentrace nanočástic v roztocích, ze kterých byly vzorky zvlákněny. Všechny naměřené hodnoty ultrazvukem ovlivněných vzorků jsou vyšší, než byl hmotnostní přírůstek CuO nm do roztoků polyuretanu. Výsledky lze vysvětlit tak, že nanočástice mědi v průběhu zvláknování vystoupaly na povrch vrstvy, v objemu vrstvy jsou tedy rozmístěny nerovnoměrně. Na povrchu zakrývají větší plochu než by tomu bylo u rovnoměrného rozmístění v objemu (zde by hmotnostní procenta mědi odpovídala hmotnostní koncentraci mědi v roztocích). Na závěr lze konstatovat, že použitím ultrazvuku došlo během zvláknování k vyzvednutí nanočástic mědi na povrch vlákně vrstvy.



Graf 4.8.16 Histogram množství mědi na povrchu vlákně vrstvy z polyuretanu s přírůstkem 5% CuO nm při různé době působení ultrazvuku

Zvýšením doby vystavení ultrazvuku klesá dle grafu 4.8.16 procentuální množství mědi vyskytující se na povrchu vlákně vrstvy. Shodný trend můžeme pozorovat i ve vrstvách s koncentrací mědi v roztoku 7.5%. Naopak vzorky, jejichž koncentrace je 2,5% CuO nm, při stoupající době působení ultrazvuku vykazují rostoucí hodnoty procenta mědi na povrchu vrstvy.

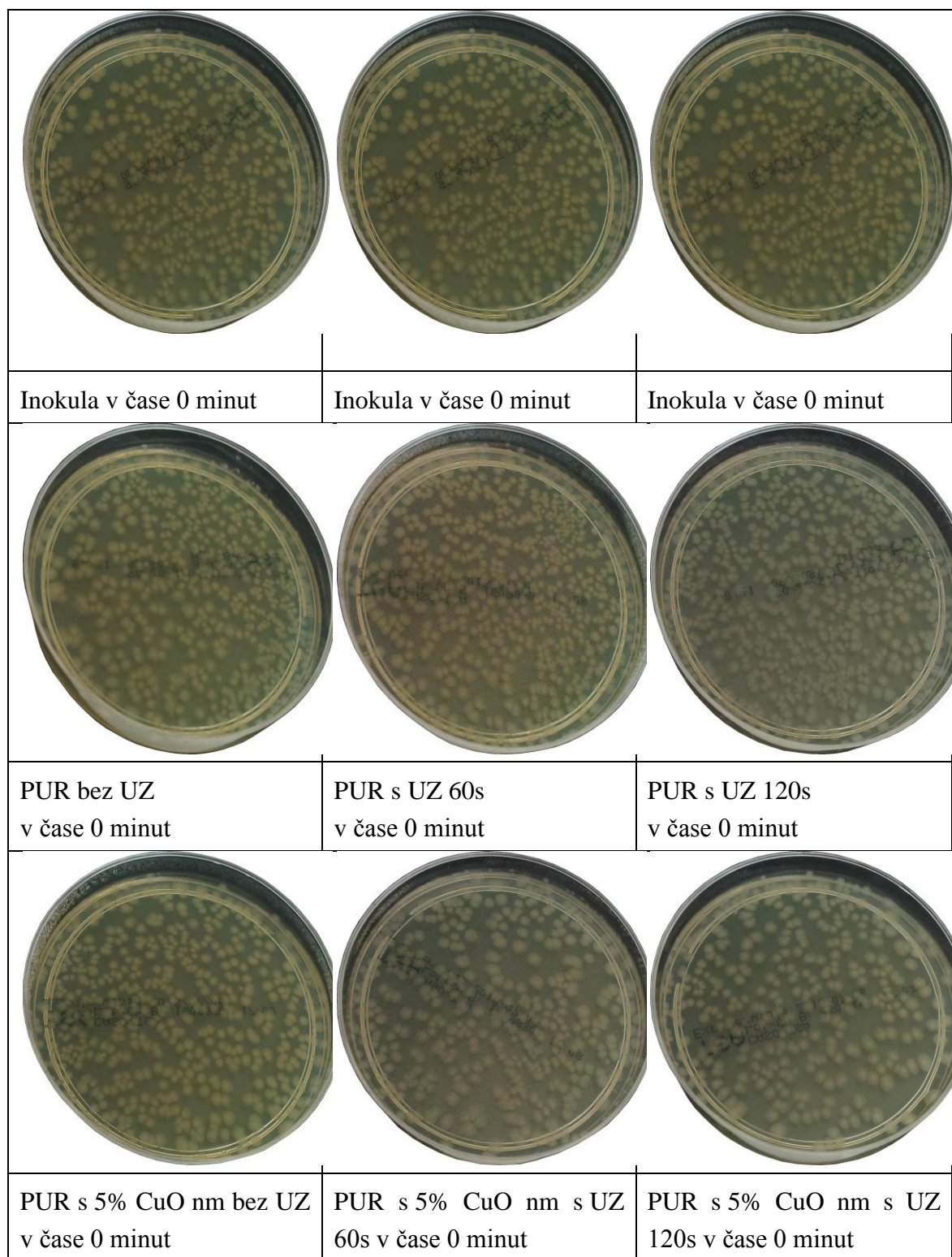
Pro důkaz antibakteriálních vlastností měděných nanočástic byl zvolen tzv. Cornell test - ASTM E2149. Lze jím testovat vzorky s povrchovou antibakteriální úpravou. Celý průběh je popsán v kapitole 4.7. Jedná se o závěrečnou část experimentu. Po kultivaci všech agarů je výsledek vyjádřen jako % redukce (CFU/ml) po stanovené době trvání testu (v tomto experimentu po 24 hod.). Kolonie tvořící jednotky (CFU) je jednotkou pro odhad počtu životaschopných bakterií nebo houbových buněk ve vzorku.

Vzorek	0 minut		24 hodin	
	Kolonie [CFU]	Účinnost [%]	Kolonie [CFU]	Účinnost [%]
<b>Inokula</b>	<b>566</b>		<b>521</b>	
PUR bez ultrazvuku	487	13,9575	555	-6,5259
PUR s ultrazvukem 60s	519	8,3038	430	17,4664
PUR s ultrazvukem 120s	542	4,2402	401	23,0326
PUR s 2,5% CuO nm bez ultrazvuku	484	14,4876	107	79,4625
PUR, 2,5% CuO nm s ultrazvukem 60s	426	24,7349	52	90,0191
PUR, 2,5% CuO nm s ultrazvukem 120s	445	21,3780	24	95,3934
PUR s 5% CuO nm bez ultrazvuku	438	22,6148	43	91,7466
PUR, 5% CuO nm s ultrazvukem 60s	329	41,8727	0	100,0000
PUR, 5% CuO nm s ultrazvukem 120s	278	50,8833	0	100,0000
PUR s 7,5% CuO nm bez ultrazvuku	385	31,9787	35	93,2821
PUR, 7,5% CuO nm s ultrazvukem 60s	307	45,7597	0	100,0000
PUR, 7,5% CuO nm s ultrazvukem 120s	269	52,4734	0	100,0000

Tabulka 4.8.5 Vyjádření účinnosti antibakteriální vrstvy jako % redukce (CFU/ml) po stanovené době trvání testu (v tomto experimentu po 24 hodinách)

Účinnost antibakteriální vrstvy se počítá jako procento podílu rozdílu inokula a testovaného vzorku a inokula. Vyšší procento znamená vyšší účinnost vrstvy. Z tabulky 4.8.5 v čase 0 minut vyplývá, že u vzorků PUR bez přídavku částic se účinnost s dobou působení ultrazvuku snižuje, zatímco u vzorků s přídavkem mědi je tento trend opačný, s rostoucí dobou působení ultrazvuku se zvyšuje účinnost vrstev, nejvyšší je v případě PUR s přídavkem 7,5% CuO nm.

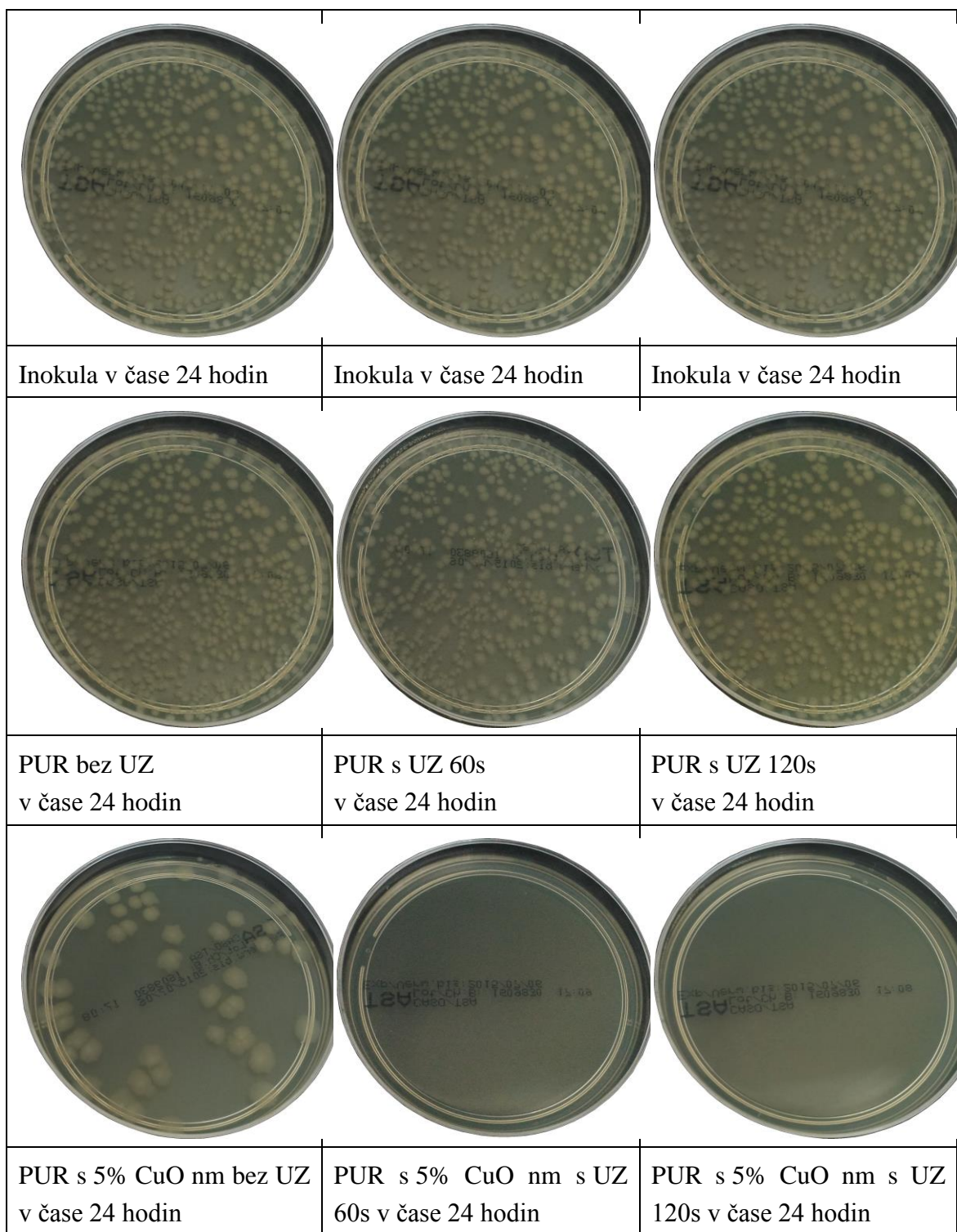
Po dvaceti čtyřech hodinách vykazují perfektní výsledky pouze PUR, 5% CuO nm s ultrazvukem 60s a 120s a PUR, 7,5% CuO nm s ultrazvukem 60s a 120s. Vzorky s nižší koncentrací a vzorky bez použití ultrazvuku vykazují viditelnou účinnost, ale ne perfektní. Je tedy dokázáno, že při jisté koncentraci a působení ultrazvuku po jistou dobu, je vlákněná vrstva s obsahem nanočástic mědi účinnou antibakteriální vrstvou.



Obr. 4.8.4 TS agary: inokula a vzorky PUR a PUR s přídatkem 5% CuO nm upravené v UZ během 0s, 60s a 120s , odběr v čase 0 minut

Obrázek 4.8.4 srovnává různou dobu vlivu ultrazvuku na čistý polyuretan a polyuretan s 5% CuO nm. U polyuretanu nejsou výsledky zjevné. Vzorky s obsahem nanočástic mědi ukazují zvyšující se účinnost s dobou působení ultrazvuku, ta je až 50%.





Obr. 4.8.5 TS agary: inokula a vzorky PUR a PUR s přidavkem 5% CuO nm upravené v UZ během 0s, 60s a 120s , odběr v čase 24 hodin

Na snímcích 4.8.5 je vidět velký úbytek bakterií, s dobou působení ultrazvuku se účinnost zvyšuje, ale účinnost vrstev bez přidavku nanočástic mědi není dostatečná pro perfektní výsledky. Vlákenná vrstva s 5% bez použití ultrazvuku vykázala účinnost 92%, zatímco účinnost upravených vzorků ultrazvukem byla perfektní (100%). Více v příloze 4.



## Závěr

V teoretické části této práce byla řešena dvě hlavní témata. Prvním z nich byly vlastnosti disperzních roztoků a převážně schopnost částic v roztoku agregovat. Práce se rozsáhle zaměřovala na popis vlivu ultrazvuku na agregaci částic a strukturu polymeru. Druhým hlavním tématem je elektrostatické zvlákňování, metody a proměnné ovlivňující celý vláknotvorný proces. Závěrečná část byla věnována metodám modifikace nanovláken přidáním oxidů kovů. Zde bylo popsáno několik metod, mezi nimiž byla pro praktickou část práce vybrána metoda modifikace zavedením nanočástic do roztoku polymeru. Vybrána byla pro svou jednoduchost, absenci drahých zařízení a nutnosti použít další chemikálie.

V praktické části bakalářská práce popisovala přípravu roztoku polyuretanu s přidáním různého procentuálního množství CuO nm. Vzorky roztoků polyuretanu byly připraveny rozpuštěním Larithanu LS 1086v rozpouštědle dimethylformamid v koncentraci 15% hmotnostních. Do vzorků s částicemi byl následně přidán hmotnostní podíl CuO nanočástic. Připravené vzorky byly vystaveny působení ultrazvuku s amplitudou 20% po dobu 15s, 30s, 60s a 120s. Poslední sada vzorků byla připravena vmícháním částic oxidu měďnatého do rozpouštědla, do směsi byla vložena sonda ultrazvuku s nastavenou amplitudou 40% po dobu 30s. Poté byl přidán larithane. Tato sada vzorků byla připravena pro zjištění, zda bude distribuce částic závislá na tom, kdy byla měď do roztoku přidána, zda před či po použití ultrazvuku.

Vliv ultrazvuku byl pozorován na viskozitě všech vzorků, pro její určení byl použit rotační viskozimetr. Vliv ultrazvuku po dobu 0-60s vykazuje rostoucí hodnoty viskozity s časem působení ultrazvuku. Velká změna nastává při použití ultrazvuku po dobu 120s. Je patrné snížení viskozity oproti kratším dobám působení. V porovnání s viskozitou PUR bez použití ultrazvuku však tato doba nemá výrazný vliv na viskozitu, obě hodnoty jsou téměř totožné.

Následovala výroba vlákenné vrstvy elektrostatickým zvlákňováním z tyčky a následné měření průměrů a plochy aglomerátů nanočástic. Vlákenné vrstvy nijak zásadně nezměnily svůj vzhled při zvyšující se době působení ultrazvuku, zachovávaly si hladký povrch bez patrných defektů a vad vrstvy, s výjimkou 120s. Samotná vlákna byla sice jemnější, ale při pohledu na vlákenné vrstvy byly na některých vláknech patrné nestejnomyšlnosti po délce vlákna.

Analýzou vlákenných vrstev bylo možné dojít k několika závěrům. Hodnoty aritmetických průměrů aglomerátů částic CuO rostou s procentem nanočástic v roztoku. Se snižující viskozitou se snižuje zřetelně i průměr vláken. Nejvyšší průměr měla vlákna bez obsahu částic.

Jediný výrazný vliv na aglomeráty ve vzorcích měla až doba působení ultrazvuku 120s. Aglomeráty z roztoku polyuretanu s 2,5% CuO nm mají nejnižší průměry, s 5% mají průměry zhruba o 100 nm větší než v předchozím vzorku, totéž platí i u vzorků se 7,5%, hodnota průměrů se opět zvýšila o přibližně 100 nm v porovnání se vzorkem s koncentrací 5% CuO nm. Hodnoty jsou vůbec nejnižší ze všech testovaných vzorků. Teprve až tato doba vykazala pozitivní vliv na rozložení částic mědi.

Vrstva připravená zvlákněním vzorku rozpouštědla s částicemi, vystaveného ultrazvuku s amplitudou 40% a s následně přidaným polyuretanem se vyznačují vlákny zkroucenými do stužky. Přesto, že došlo ke snížení průměrů aglomerátů nanočástic a hustšími rozložení na povrchu vrstvy, tento postup pro vzniklé vady struktury vláken nenáhodný pro úpravu polymerních roztoků s nanočásticemi.

Součástí práce jsou výsledky EDS analýzy ke zhodnocení množství jednotlivých prvků na povrchu vlákenné vrstvy. Pomocí EDS analýzy byla prokázána přítomnost CuO nanočástic na povrchu vláken a zvětšení jejich koncentrace v souvislosti s navýšením množství, použitého pro úpravu vzorků.

V poslední řadě byly provedeny antibakteriální testy pro potvrzení předpokládaných antibakteriálních vlastností nanočástic mědi. Pro důkaz antibakteriálních vlastností měděných nanočástic byl zvolen tzv. Cornell test - ASTM E2149. Po dvaceti čtyřech hodinách vykazaly perfektní výsledky pouze PUR s 5% CuO nm dobou vystavení ultrazvuku 60s a 120s a PUR s 7,5% CuO nm a dobou vystavení ultrazvuku 60s a 120s. Upravené vzorky s nižší koncentrací a vzorky bez použití ultrazvuku vykazují viditelnou účinnost, ale ne perfektní.

Cílem této bakalářské práce bylo provést charakteristiku elektrostaticky vyrobených nanovláknenných vzorků s obsahem nanočástic oxidu mědi při použití ultrazvuku k ovlivnění rozložení a velikosti částic. Dále ověřit antibakteriální vlastnosti kompozitních vrstev obsahující nanočástice oxidu mědi. Experimenty bylo prokázáno, že působení ultrazvuku po dobu 120s na roztok s obsahem CuO nm má pozitivní vliv na snížení agregace nanočástic při nepatrném poškození vláken. Dále pomocí antibakteriálních testů je tedy dokázáno, že při jisté koncentraci a působení ultrazvuku po jistou dobu, je vlákenná vrstva s obsahem nanočástic mědi účinnou antibakteriální vrstvou. Takové vrstvy lze v praxi použít pro různé způsoby antibakteriální filtrace.

## Literatura

- [1] AMBROŽOVÁ, Klára, Alena JURÁSKOVÁ a Eva SEDLÁČKOVÁ. Neneutronovská kapalina: Dokumentace. [online]. [cit. 2014-08-31]. Dostupné z: [http://kdf.mff.cuni.cz/tabor/2010/odborny/neneutronovska\\_kapalina.pdf](http://kdf.mff.cuni.cz/tabor/2010/odborny/neneutronovska_kapalina.pdf)
- [2] ANDRADY, Anthony L. *SCIENCE AND TECHNOLOGY OF POLYMER NANOFIBERS* [online]. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008 [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9780470229842>
- [3] BARTOVSKÁ, CSC., Doc. Ing. Lída a Doc. Ing. Marie ŠIŠKOVÁ, CSC. Difuze koloidů: diffusion of colloids. In: [online]. [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/difuze\\_koloidu.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/difuze_koloidu.html)
- [4] BOLECHOVÁ, Bc. Martina. *VYUŽITÍ SEPARAČNÍCH METOD S HMOTNOSTNÍ DETEKČÍ PRO STUDIUM DEGRADAČNÍCH PRODUKTŮ NOVÝCH POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ* [online]. Brno, 2009 [cit. 2014-08-31]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=14791](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=14791)
- [5] BORKOW, Gadi a Jeffrey GABBAY. Putting copper into action: copper-impregnated products with potent biocidal activities. *The FASEB Journal: The Journal of the Federation of American Societies for Experimental biology* [online]. 2014 [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: <http://www.fasebj.org/content/18/14/1728.full#sec-2>
- [6] Bredig's arc method. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2011 [cit. 2014-11-01]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Bredig%27s\\_arc\\_method](http://en.wikipedia.org/wiki/Bredig%27s_arc_method)
- [7] Brownův pohyb. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2014 [cit. 2014-08-31]. Dostupné z: [http://cs.wikipedia.org/wiki/Brown%C5%AFv\\_pohyb](http://cs.wikipedia.org/wiki/Brown%C5%AFv_pohyb)
- [8] BRUS, Jiří a Petr KOTLÍK. SOL-GEL POLYKONDENZACE ALKOXY-SILANU, STRUKTURA A VLASTNOSTI SILOXANOVÝCH MATERIÁLŮ. *Chemické listy* [online]. 1998 [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998\\_04\\_302-311.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998_04_302-311.pdf)
- [9] DUCHKOVÁ. *Podmínky vzniku koloidů v průběhu interakce bentonitů s vodou* [online]. Brno, 2012 [cit. 2014-11-01]. Dostupné z: [http://is.muni.cz/th/356761/prif\\_b/](http://is.muni.cz/th/356761/prif_b/)
- [10] Elektrokinetický potenciál: elektrokinetic potential. In: Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/elektrokineticky\\_potencial.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/elektrokineticky_potencial.html)
- [11] EL-NAHHAL, Issa M, Shehata M ZOURAB, Fawzi S KODEH, Mohamed SELMANE, Isabelle GENOIS a Florence BABONNEAU. Nanostructured copper oxide-cotton fibers: synthesis, characterization, and applications. *International Nano Letters* [online]. 2012 [cit. 2014-11-01]. Dostupné z: <http://www.inl-journal.com/content/2/1/14>
- [12] GASHTI, Mazeyar Parvinzadeh, Farbod ALIMOHAMMADI, Guowen SONG a Amir KIUMARSI. *Characterization of nanocomposite coatings on textiles: a brief review on Microscopic technology* [online]. FORMATEX, 2012 [cit. 2014-11-01]. Dostupné z: <http://www.formatex.info/microscopy5/book/1424-1437.pdf>

- [13] HALIN, D. S. C., I. A. TALIB, A. R. DAUD a M. A. A. HAMID. Characterizations of Cuprous Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin Coating Technique with Different Additives for the Photoelectrochemical Solar Cell. *Hindawi Publishing Corporation: International Journal of Photoenergy* [online]. 2014 [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/ijp/2014/352156/>
- [14] CHVOJKA, Jiří. *Speciální kolektory pro elektrostatické zvláknování* [online]. Liberec, 2012 [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: [http://www.ft.tul.cz/depart/knt/web/index.php?option=com\\_docman&task=doc\\_download&gid=150&Itemid=36](http://www.ft.tul.cz/depart/knt/web/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=150&Itemid=36)
- [15] JIONETTO, Francesca, Alfonso MAFFEZZOLI a Francesco MONTAGNA. Application of ultrasonic wave propagation to polymer characterization. *Materials Science and Technology: Department of Engineering for Innovation University of Salento* [online]. [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: <http://mstg.unile.it/polymers/line4.html>
- [16] JIRSÁK, O. a F. CENGIZ. 2009. The Effect of Salt on the Roller Electrospinning of Polyurethane Nanofibers. *Fibers and Polymers* [online]. (10) [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs12221-009-0177-7> [15]
- [17] KABÁTKOVÁ BC., Šárka. *Tvorba studijního materiálu pro předmět fyzikální chemie se zaměřením na disperzní soustavy a optické metody* [online]. Brno, 2011 [cit. 2014-11-01]. Dostupné z: [http://is.muni.cz/th/174037/pedf\\_m/Diplomova\\_prace\\_Kabatkova.txt](http://is.muni.cz/th/174037/pedf_m/Diplomova_prace_Kabatkova.txt)
- [18] KALINA, Michal. Využití disperzního analyzátoru Zetasizer Nano ZS pro charakterizaci disperzních soustav. In: [online]. [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/vyuziti-disperzniho-analyzatoru-zetasizer-nano-zs-pro-charakterizaci-disperznich-soustav>
- [19] KORMUNDA, Martin. *Seminář Naprašování: Reaktivní naprašování – principy* [online]. Rožnov pod Radhoštěm, 2008 [cit. 2014-11-01]. Dostupné z: <http://phymatsci.webs.com/Prednasky/Kormunda%20-%20Reaktivni%20naprasovani.pdf>
- [20] KOZÁKOVÁ, Soňa. *NANOČÁSTICE STRĚBRA PŘÍPRAVA A JEJICH APLIKACE V PRAXI* [online]. Olomouc, 2010 [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: [theses.cz/id/evj9kg/115569-815074884.doc](http://theses.cz/id/evj9kg/115569-815074884.doc)
- [21] KUBÁK, Vladimír. *Univerzita Palackého v Olomouci: Katalog přístrojů a služeb - Rotační viskozimetr RotoVisco I* [online]. 17. 10. 2013 [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: <http://www.upol.cz/struktura-up/univerzitni-zarizeni/vedeckotechnicky-park/katalog/?ctl=device&ctlid=157&idLng=cz>
- [22] KUIJPERS, Martijn Willem Anton. *Ultrasound-Induced Polymer Reaction Engineering in High-Pressure Fluids* [online]. 2004 [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: <http://alexandria.tue.nl/extra2/200412860.pdf>
- [23] KVÍTEK, Libor. *Metody studia koloidních soustav* [online]. Olomouc, 2006 [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: <http://chemikalie.upol.cz/skripta/msk/msk.pdf>
- [24] KVÍTEK, CSC., RNDr. Libor. *Studium přípravy a aplikačních možností nanočástic stříbra* [online]. Olomouc, 2008 [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: [http://www.prf.upol.cz/fileadmin/user\\_upload/PrF-dokumenty/Vedicka\\_rada/Habilitace\\_a\\_profesury/ukon\\_hab\\_prof/Prucek\\_Robert/HP-Prucek.pdf](http://www.prf.upol.cz/fileadmin/user_upload/PrF-dokumenty/Vedicka_rada/Habilitace_a_profesury/ukon_hab_prof/Prucek_Robert/HP-Prucek.pdf)

- [25] Laserové depoziční metody. [online]. [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: [http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/06\\_laserove\\_depozicni\\_metody.pdf](http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/06_laserove_depozicni_metody.pdf)
- [26] MANEERUNG, Thawatchai, Seiichi TOKURA a Ratana RUJIRAVANIT. *Impregnation of silver nanoparticles into bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing* [online]. 2007. vyd. [cit. 2015-04-12]. Dostupné z: <file:///C:/downloads/Impregnation%20of%20silver%20nanoparticles%20into%20bacterial%20cellulose.pdf>
- [27] MARIA, Luiz C. S., Ana L. C. SANTOS, Philippe C. OLIVEIRA, Aline S. S. VALLLE, Hernane S. BARUD, Younés MESSADDEQ a Sidney J. L. RIBEIRO. *Preparation and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Impregnated in Bacterial Cellulose* [online]. São Paulo, Brasil, 2010 [cit. 2015-04-12]. Dostupné z: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47013642014>
- [28] Materiálový průzkum uměleckých děl: SEM/EDS analýza. [online]. 2015 [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: <http://pruzkumumeni.cz/metody-pruzkumu/sem-eds-analyza/>
- [29] MICHEL, Marc, Valérie TONIAZZO, David RUCH a Vincent BALL. *Deposition Mechanisms in Layer-by-Layer or Step-by-Step: Deposition Methods: From Elastic and Impermeable Films to Soft Membranes with Ion Exchange Properties.* [online]. 2012 [cit. 2014-11-01]. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/701695/>
- [30] Microbe Investigations Switzerland: ASTM E2149. [online]. 2014 [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: <http://www.microbe-investigations.com/testing-methods/astm-e2149/>
- [31] MILITKÝ, CSC., Prof. Ing. Jiří a Doc. RNDr. Jiří VANÍČEK, CSC. *Vlastnosti vláken: 14. Modifikace struktury a vlastností vláken a vztah k užitným a zpracovatelským vlastnostem vláken.*
- [32] MOMAND, Haroon. *The Effect of Ultrasound on Nafion® Polymer in Proton Exchange Membrane Fuel cells (PEMFCs)* [online]. University of Birmingham [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: <http://theses.bham.ac.uk/4025/1/Momand13MRes.pdf>
- [33] MONK, Alastair B., Vikram KANMUKHLA, Ken TRINDER a Gadi BORKOW. *Potent bactericidal efficacy of copper oxide impregnated non-porous solid surfaces.* In: *BMC Microbiology* [online]. BioMed Central Ltd unless otherwise stated, 2014 [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: <http://www.biomedcentral.com/1471-2180/14/57>
- [34] NOVOTNÁ, Kateřina. *Řízená příprava nanočástic stříbra v přítomnosti polyakrylátů s různou molekulovou hmotností* [online]. Olomouc, 2010 [cit. 2014-11-01]. Dostupné z: <http://theses.cz/id/dfurwm/?furl=%2Fid%2Fdfurwm%2F;so=nx;lang=en>
- [35] NOVOTNÁ, Petra. *STUDIUM PŘÍPRAVY NANOČÁSTIC NIKLU A JEHO SLOUČENIN* [online]. Olomouc, 2013 [cit. 2014-11-01]. Dostupné z: <http://theses.cz/id/jdqps2/>
- [36] Osmotický tlak. In: *VELKÝ LÉKARSKÝ SLOVNÍK* [online]. Maxdorf, 2008 [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: <http://lekarske.slovníky.cz/pojem/osmoticky-tlak>
- [37] Osmotický tlak. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2014 [cit. 2014-08-31]. Dostupné z: [http://cs.wikipedia.org/wiki/Osmotick%C3%BD\\_tlak](http://cs.wikipedia.org/wiki/Osmotick%C3%BD_tlak)

- [38] PHALIPPOU, Jean. SOL-GEL: A LOW TEMPERATURE PROCESS FOR THE MATERIALS OF THE NEW MILLENNIUM. *The Sol-Gel Gateway* [online]. [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: <http://www.solgel.com/articles/June00/phalip/phalippou.htm>
- [39] PICKETT, AUSTIN N. *ELECTROSPINNING APPLICATIONS IN MECHANOCHEMISTRY AND MULTIFUNCTIONAL HYDROGEL MATERIALS* [online]. Urbana, Illinois, 2012 [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: [http://braungroup.beckman.illinois.edu/Pickett\\_Austin\\_thesis.pdf](http://braungroup.beckman.illinois.edu/Pickett_Austin_thesis.pdf)
- [40] POKORNÝ, Ing. Pavel. *Analýza procesu elektrostatického zvlákňování a možnosti jeho řízení* [online]. [cit. 2014-08-31]. Dostupné z: [http://www.fm.tul.cz/files/autoreferat\\_pokorny.pdf](http://www.fm.tul.cz/files/autoreferat_pokorny.pdf)
- [41] POMOGAILO, A.D. a V.N. KESTELMAN. *Metallopolymer Nanocomposites*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. Series in materials science. ISBN 978-3-540-20949-2.
- [42] PRUCEK, Robert a Martina KILIANOVÁ. *CVIČENÍ ZE ZÁKLADŮ NANOMATERIÁLOVÉ CHEMIE* [online]. Olomouc, 2013 [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: [http://aplchem.upol.cz/predmety/CZNMCSKRIPTA/skripta\\_CZNMCSfinal.pdf](http://aplchem.upol.cz/predmety/CZNMCSKRIPTA/skripta_CZNMCSfinal.pdf)
- [43] PYUN, Jeffrey. *Nanocomposite Materials from Functional Polymers and Magnetic Colloids* [online]. Taylor & Francis Group, LLC, 2007 [cit. 2014-08-30]. ISBN 1558-3724. Dostupné z: [http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15583720701271294#.VAIHifl\\_tlw](http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15583720701271294#.VAIHifl_tlw)
- [44] *Q SONICA Sonicators: Q500 Sonicator* [online]. [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: <http://www.sonicator.com/11-q500-sonicator.html>
- [45] RŮŽIČKOVÁ, Jana Ing. *ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ NANOVLÁKEN*. Liberec, 2006. ISBN 80-7372-066-3.
- [46] ŘEZANKA, Pavel. Nanočástice I. [online]. [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: <http://ksicht.natur.cuni.cz/serialy/nanocastice/1>
- [47] Sedimentace. In: *VELKÝ LÉKAŘSKÝ SLOVNÍK* [online]. Maxdorf, 2008 [cit. 2014-08-31]. Dostupné z: <http://lekarske.slovniky.cz/pojem/sedimentace>
- [48] Stanovení viskozitní funkce polymerních roztoků: Stanice viskozimetrie E430. [online]. s. 14 [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: [http://homen.vsb.cz/~vec05/PI/LabPI/navody/06-Viskozitni\\_funkce.pdf](http://homen.vsb.cz/~vec05/PI/LabPI/navody/06-Viskozitni_funkce.pdf)
- [49] ŠUTA, Miroslav. Nanotechnologie: Nanočástice oxidu měďnatého mohou poškozovat DNA zemědělských plodin. In: *BLOG.RESPEKT.CZ* [online]. 2012 [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: <http://suta.blog.respekt.ihned.cz/c1-55552960-nanotechnologie-nanocastice-oxidu-mednateho-mohou-poskozovat-dna-zemedelskych-plodin>
- [50] TEO, Wee-Eong, Teik-Cheng LIM a Zuwei MA. *Electrospinning and Nanofibers*. 2. vyd. Singapore: World Scientific Publishing, 2005. ISBN 981-256-454-3.
- [51] UNGUR, Ganna. DUAL EFFECT OF CuO PARTICLES ON ELECTROSPINNING PROCESS AND PROPERTIES OF POLYURETHANE NANOFIBERS. In: *Nanocon* [online]. Brno, 2012 [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: <http://www.nanocon.eu/files/proceedings/04/reports/766.pdf>
- [52] VALOUCHOVÁ, H. a M. RŮČKA. Nnewtonovské kapaliny. [online]. [cit. 2014-08-31]. Dostupné z: <http://fyzsem.fjfi.cvut.cz/2011-2012/Zimal1/proc/newtkap.pdf>

[53] *VECRON: společnost pro vaši laboratoř* [online]. 2015. vyd. [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: <http://www.verkon.cz/viskozimetry-rotacni-haake/>

[54] WASSERBAUER, Vladimír. CHEMPOINT Vědci pro průmysl a praxi: Není povrch jako povrch – EDS, WDS a EBSD. [online]. 13. 12. 2011 [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/neni-povrch-jako-povrch>

[55] Zeta potenciál zeta. [online]. [cit. 2014-08-30]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/zetasizer/zeta.htm>

## Seznam obrázků

Obr. 2.1.1 Schematické znázornění iontů v okolí koloidní částice [46].....	11
Obr. 2.2.1 Diagram stabilizace nanočástic pomocí polymerů: elektrostatická stabilizace; sterická stabilizace[41] .....	15
Obr. 2.3.1.1 Schéma zařízení PLD [25] .....	17
Obr. 2.3.1.2 Schematické znázornění růstu bublin a kolapsu v kapalině ozářené ultrazvukem a výsledný hot-spot. [22] .....	19
Obr. 2.3.1.3 Formování radikálových produktů při kolapsu bubliny.[39] .....	20
Obr. 2.3.1.4 Mechanismus mechanicko-chemických efektů ovlivněných ultrazvukem. [39] .....	21
Obr. 2.3.1.5 Fyzikální vlastnosti a procesy, které určují růst bublin vlivem ultrazvuku. [22] .....	21
Obr. 2.3.2.1 Schéma vzniku nanočástic [46] .....	22
Obr. 2.4.1 Schematické znázornění metody LDV[46].....	24
Obr. 3.1.1 Taylorův kužel [50] .....	27
Obr. 3.3.1 Schematické znázornění elektrostatického zvlákňování z jehly [39] .....	29
Obr. 3.3.2 Schematické znázornění elektrostatického zvlákňování z tyčky[14].....	30
Obr. 3.3.3 Schematické znázornění technologie nanospider[14].....	31
Obr. 3.4.3.1 Ilustrace tří nejčastějších depozičních technologií vedoucích ke vzniku LBL vrstev s popisy hlavních výhod a nevýhod každé z nich. [29] .....	33
Obr. 4.2.1 Sonikátor Q500 značky Q SONICA [44].....	37
Obr. 4.3.1 Rotační viskozimetr RotoVisco 1 značky HAAKE [21].....	37
Obr. 4.8.1 Snímky vrstev PUR vystavených po různou dobu působení ultrazvuku, zvětšení snímků 10000x .....	42
Obr. 4.8.2 Snímky vrstev polyuretanu s přídavkem 5% CuO nm vystavených po různou dobu působení ultrazvuku, zvětšení 10000 krát .....	45
Obr. 4.8.3 Snímky vrstev polyuretanu s přídavkem 5% CuO nm s amplitudou ultrazvuku 40%. Vlevo zvětšení 10000 krát, vpravo 5000 krát .....	50



Obr. 4.8.4 TS agary: inokula a vzorky PUR a PUR s přídavkem 5% CuO nm upravené v UZ během 0s, 60s a 120s , odběr v čase 0 minut .....54

Obr. 4.8.5 TS agary: inokula a vzorky PUR a PUR s přídavkem 5% CuO nm upravené v UZ během 0s, 60s a 120s , odběr v čase 24 hodin .....55

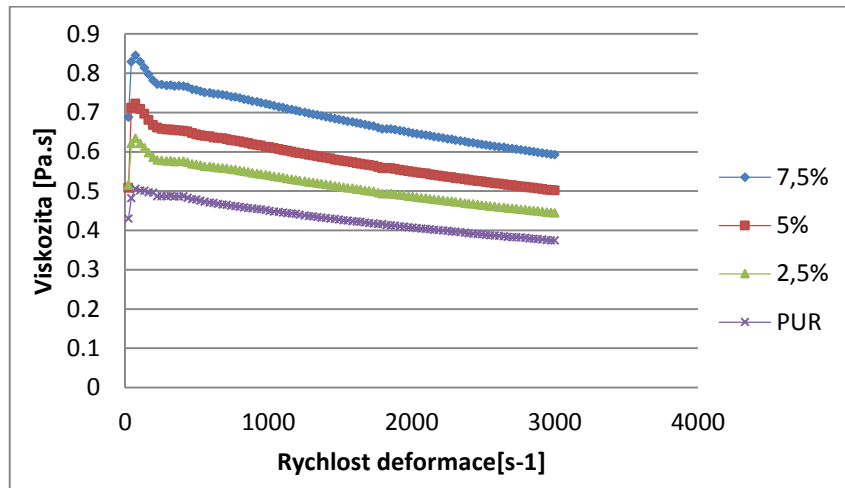
## Seznam grafů

Graf 4.8.1 Závislost viskozity na rychlosti deformace roztoku polyuretanu při různé amplitudě ultrazvuku (doba působení 30s) .....	40
Graf 4.8.2 Závislost viskozity na rychlosti deformace bez působení ultrazvuku.....	40
Graf 4.8.3 Závislost viskozity na rychlosti deformace při různé době působení ultrazvuku na PUR s 5% CuO nm.....	41
Graf 4.8.4 Závislost viskozity na rychlosti deformace při působení ultrazvuku po dobu 30s a amplitudě 40%.....	42
Graf 4.8.5 Histogram průměrů vláken PUR bez použití ultrazvuku.....	43
Graf 4.8.6 Histogram průměrů vláken PUR při použití ultrazvuku po dobu 30 sekund.	43
Graf 4.8.7 Histogram průměrů vláken PUR s použitím ultrazvuku po dobu 120s.....	44
Graf 4.8.8 Histogram průměrů vláken PUR s přídavkem 5% CuO nm bez použití UZ.	45
Graf 4.8.9 Histogram průměrů vláken PUR s přídavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 30s .....	45
Graf 4.8.10 Histogram průměrů vláken PUR s přídavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 120s.....	46
Graf 4.8.11 Histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 5% bez použití ultrazvuku.....	48
Graf 4.8.12 Histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 5% při použití ultrazvuku po dobu 30 sekund.....	48
Graf 4.8.13 Histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 5% při použití ultrazvuku po dobu 120 sekund.....	48
Graf 4.8.14 Histogram průměrů vláken PUR s přídavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku s amplitudou 40% po dobu 30s.....	50
Graf 4.8.15 Histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 5% při použití ultrazvuku s amplitudou 40% po dobu 30 sekund.....	51
Graf 4.8.16 Histogram množství mědi na povrchu vlákně z polyuretanu s přídavkem 5% CuO nm při různé době působení ultrazvuku.....	52

## Seznam tabulek

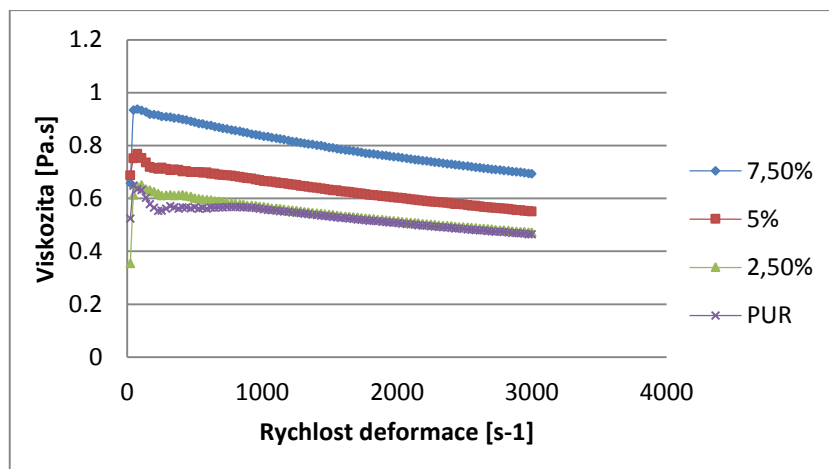
Tabulka 4.8.5 Vyjádření účinnosti antibakteriální vrstvy jako % redukce (CFU/ml) po stanovené době trvání testu (v tomto experimentu po 24 hodinách).....	44
Tabulka 4.8.4 Obsah mědi (v hmotnostních procentech) ve vzorcích .....	47
Tabulka 4.8.3 Aritmetické průměry, střední odchylky, hmotnostní průměry ekvivalentních průměrů aglomerátů nanočástic CuO. Pokud není uvedeno jinak, amplituda ultrazvuku je 20%.....	49
Tabulka 4.8.2 Aritmetické průměry, střední odchylky, hmotnostní průměry a koeficienty uniformity vláken. Není-li uvedeno jinak, amplituda ultrazvuku je 20%...51	
Tabulka 4.8.1 Aritmetické průměry, střední odchylky, hmotnostní průměry a koeficienty uniformity vláken. Není-li uvedeno jinak, amplituda ultrazvuku je 20%...53	

# **PŘÍLOHA**

**Příloha 1: Zhodnocení grafů závislosti viskozity na rychlosti deformace**

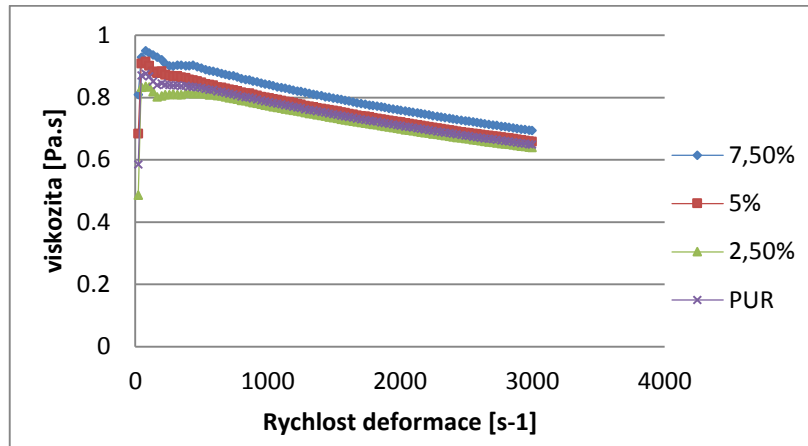
Graf – Závislost viskozity na rychlosti deformace při působení UZ po dobu 15s a amplitudě 20%

V grafu je vykresleno rozložení křivek viskozity pro různé hmotnostní koncentrace CuO nm v roztocích polyuretanu. S rostoucí koncentrací nanočástic rostou i hodnoty viskozity. Křivky mají mezi sebou téměř pravidelné odstupy, Vystavení ultrazvuku na 15s nevykázalo žádné významné změny na vlastnostech roztoků.



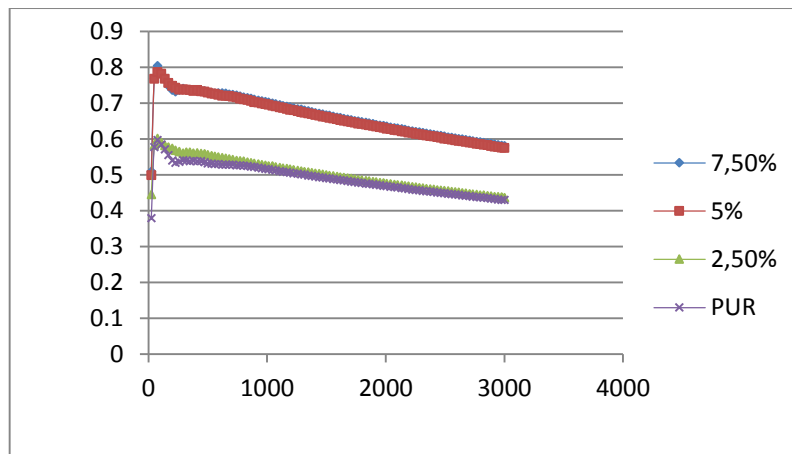
Graf – Závislost viskozity na rychlosti deformace při působení UZ po dobu 30s a amplitudě 20%

S délkou doby vystavení vzorků ultrazvuku dochází k drobným změnám, rozložení křivek viskozit přetrvává, jejich pořadí se nezměnilo. Koncentrace 2,5% CuO nm v roztoku nyní dosáhla výsledků srovnatelných s čistým polyuretanem.



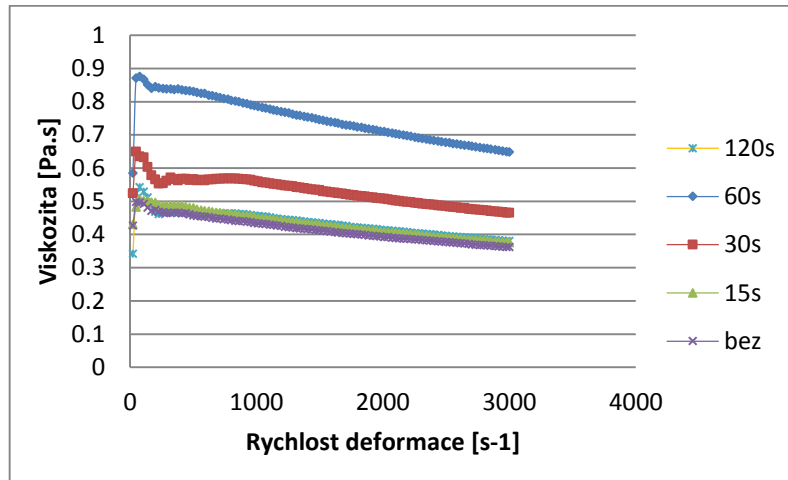
Graf – Závislost viskozity na rychlosti deformace při působení UZ po dobu 60s a amplitudě 20%

Vystavením vzorků ultrazvuku po dobu 60s došlo ke změnám viskozity takovým způsobem, že hodnoty všech měřených roztoků byly téměř stejné. Hodnoty pro koncentraci 7,5% CuO nm jsou pouze nepatrně vyšší než ostatní. Při této době působení došlo k odstranění vlivu přidaných nanočástic mědi.



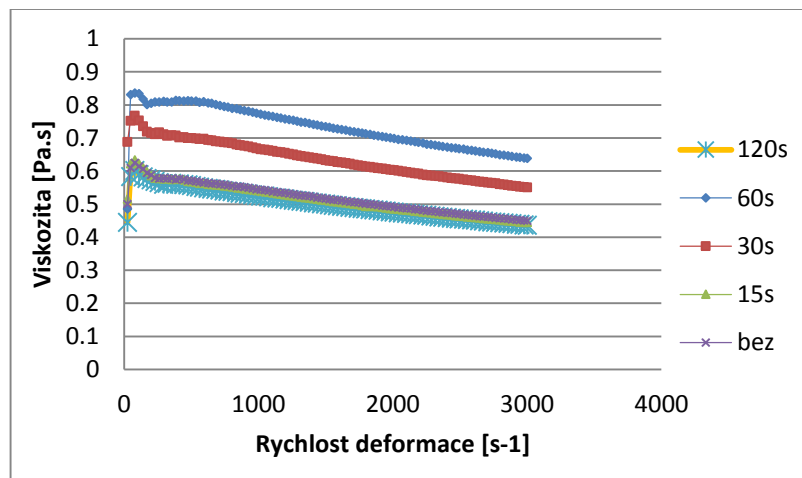
Graf – Závislost viskozity na počtu otáček při působení UZ po dobu 120s a amplitudě 20%

Při této době působení (120s) byly naměřeny vůbec nejnižší hodnoty viskozity pro všechny takto upravené vzorky. Vliv koncentrace na viskozitu se projevil zanedbáním rozdílů mezi čistým polyuretanem a polyuretanem s 2,5% CuO nm a mezi 5% a 7,5% roztoky CuO nm v polyuretanu.



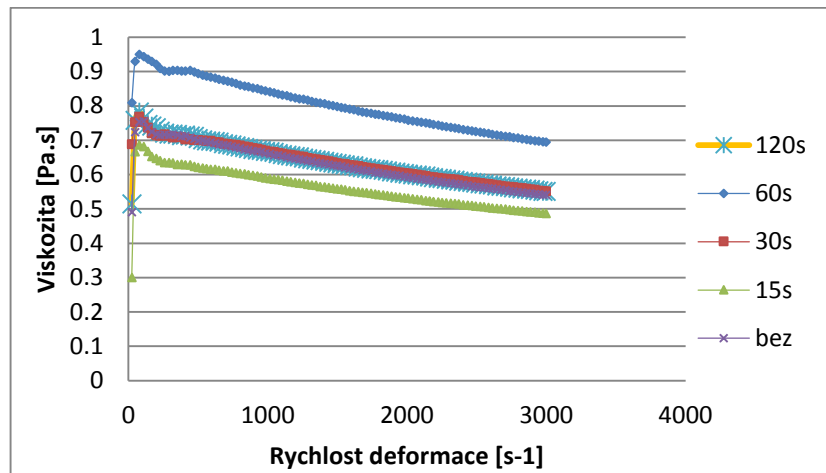
Graf – Závislost viskozity na rychlosti deformace při různé době působení ultrazvuku na PUR

Hodnoty viskozity pro čas 60s v tomto případě dosáhl nejvyšších hodnot ze všech naměřených. Rozestavení křivek viskozit v grafu je jinak stejné, jako tomu bylo pro roztok polyuretanu s přídavkem 5% CuO nm. Ultrazvuk po dobu 15s a 120s nijak neovlivnil viskozitu vzorků, je téměř totožná se vzorkem bez použití ultrazvuku.



Graf – Závislost viskozity na rychlosti deformace při různé době působení ultrazvuku na PUR s 2,5% CuO nm

V případě 2,5% CuO nm je zjevné, jak s rostoucí dobou působení ultrazvuku roste i viskozita. Vliv ultrazvuku po dobu 15 sekund není příliš významný, viskozita roztoku je srovnatelná s viskozitou bez použití ultrazvuku. Velká změna nastává při použití ultrazvuku po dobu 120s. Z grafu je patrné snížení viskozity oproti kratším dobám působení. V porovnání s viskozitou PUR s částicemi bez použití ultrazvuku však tato doba nemá výrazný vliv na viskozitu, obě hodnoty jsou téměř totožné.



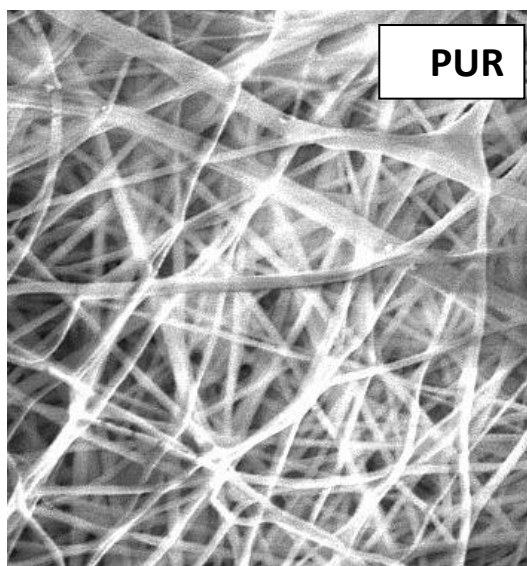
Graf – Závislost viskozity na rychlosti deformace při různé době působení ultrazvuku na PUR s 7,5% CuO nm

Z grafu je patrné, že doba působení ultrazvuku 15s ovlivnila vlastnosti vzorku, viskozita je dokonce nižší než viskozita vzorku bez použití ultrazvuku, zde naopak jsou hodnoty viskozity roztoku vystaveného ultrazvuku 30s srovnatelného s dobami 0s a 120s. Jedná se o jediný vzorek, u kterého lze dojít k tomuto pozorování. Viskozita pro 60s je standardně nejvyšší.



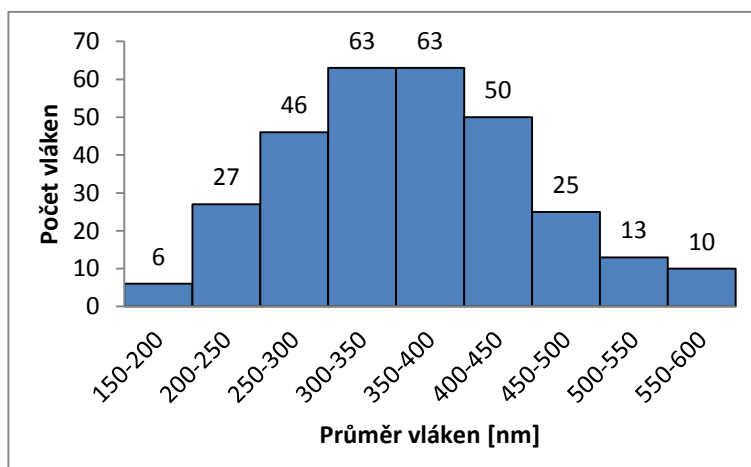
## Příloha 2: Snímky zvlákněných roztoků, měření průměrů vláken a ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm

**Vzorek: polyuretan bez použití ultrazvuku**



Obrázek – Snímek z elektronového mikroskopu vlákenné vrstvy polyuretanu, zvětšení 5000x

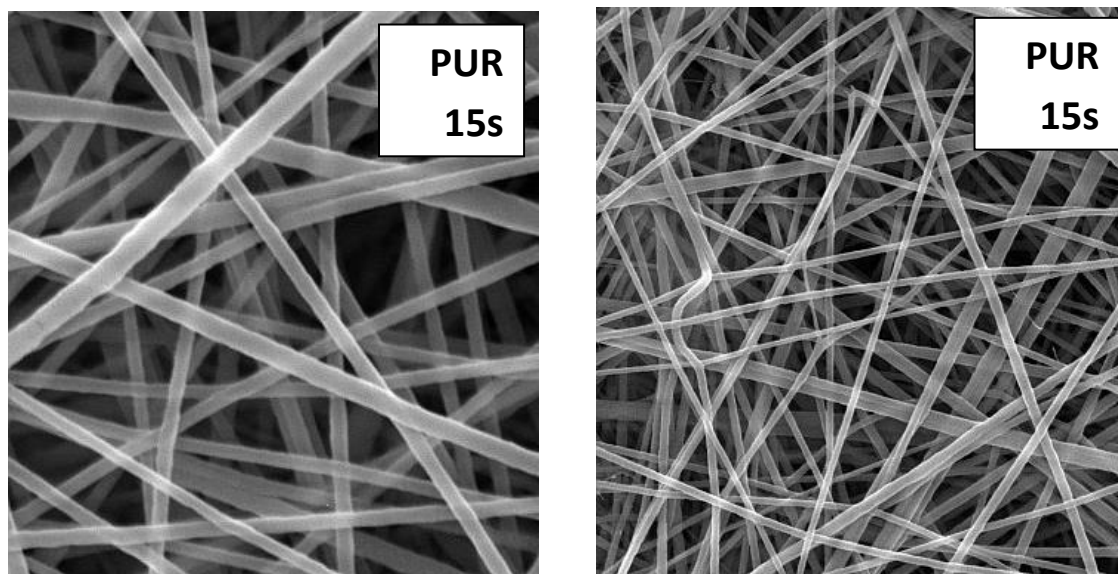
Vlákenná vrstva čistého polyuretanu bez přídavku nanočástic mědi a bez vystavení vlivu ultrazvuku nevykazuje žádné viditelné vady ve struktuře vrstvy. Vlákna jsou hladká, rovnoměrná po délce, bez defektů.



Graf – Histogram průměrů vláken PUR bez použití ultrazvuku

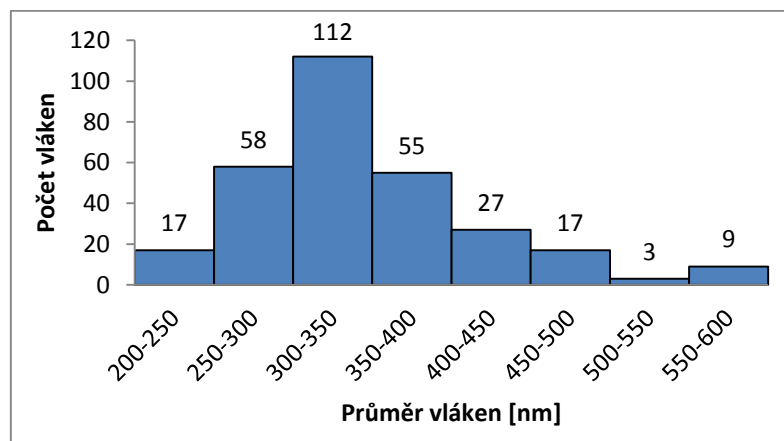
Vrstva má široký interval průměrů vláken. Dvě třetiny vláken mají průměry v intervalu od 250-450 nm, střední hodnota průměrů se pohybuje kolem 350 nm. Z tabulky 4.8.1 v praktické části této práce vyplývá, že tato hodnota je nejvyšší ze všech měřených vzorků polyuretanu bez přídavku nanočástic mědi. Také koeficient uniformity vláken je mezi těmito vzorky nejvyšší. Vlivem ultrazvuku průměr postupně klesá.

**Vzorek: polyuretan s použitím ultrazvuku po dobu 15s**



Obrázek – Snímek z elektronového mikroskopu vláknenné vrstvy polyuretanu s použitím ultrazvuku po dobu 15s, vpravo zvětšení 10000x, vlevo zvětšení 5000x

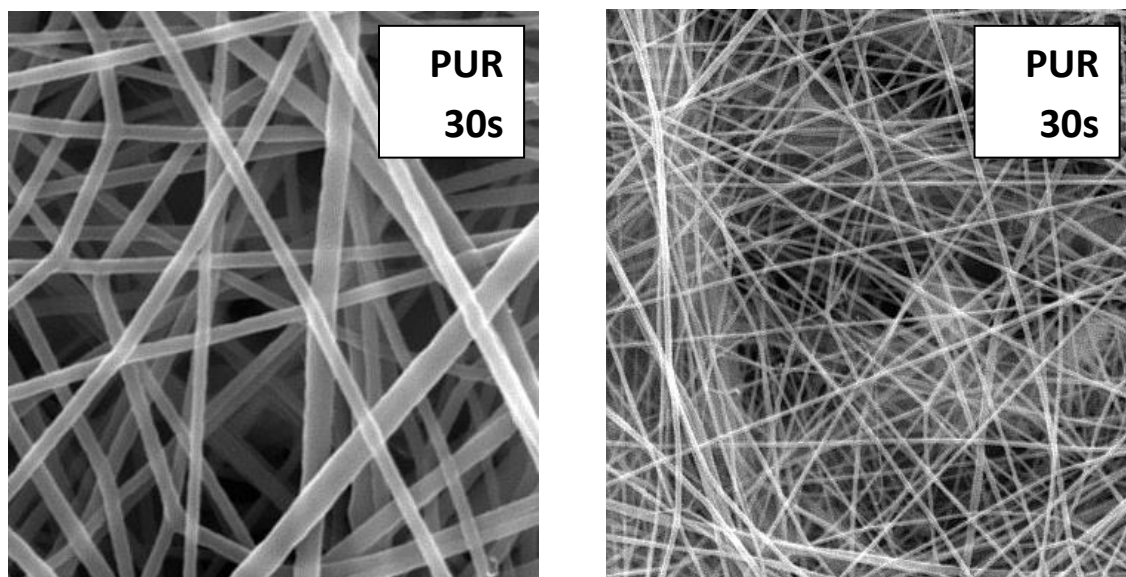
Ovlivnění ultrazvukem po dobu 15s není nijak zásadní pro vzhled vláknenné vrstvy. Vlákná jsou hladká, bez defektů a vad. Již na první pohled jsou jejich průměry stejnoměrnější.



Graf – Histogram průměrů vláken PUR při použití ultrazvuku po dobu 15 sekund

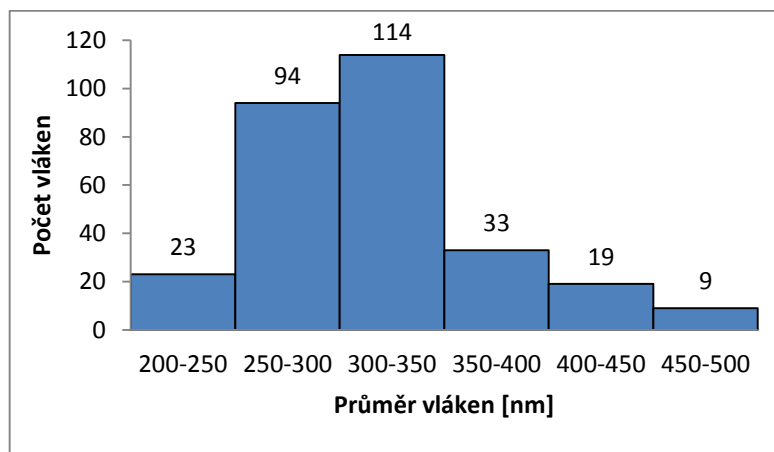
Aritmetický průměr vláken je o málo nižší, než tomu bylo u polyuretanu bez použití ultrazvuku, jeho hodnota je v intervalu 300-350 nm. Koeficient uniformity vláken je 1,0474, o dvě setiny nižší než pro zmíněný vzorek neupraveného polyuretanu, přičemž ideální hodnota koeficient je rovna jedné.

**Vzorek: polyuretan s použitím ultrazvuku po dobu 30s**



Obrázek – Snímek z elektronového mikroskopu vlákenné vrstvy polyuretanu s použitím ultrazvuku po dobu 30s, vpravo zvětšení 10000x, vlevo zvětšení 2500x

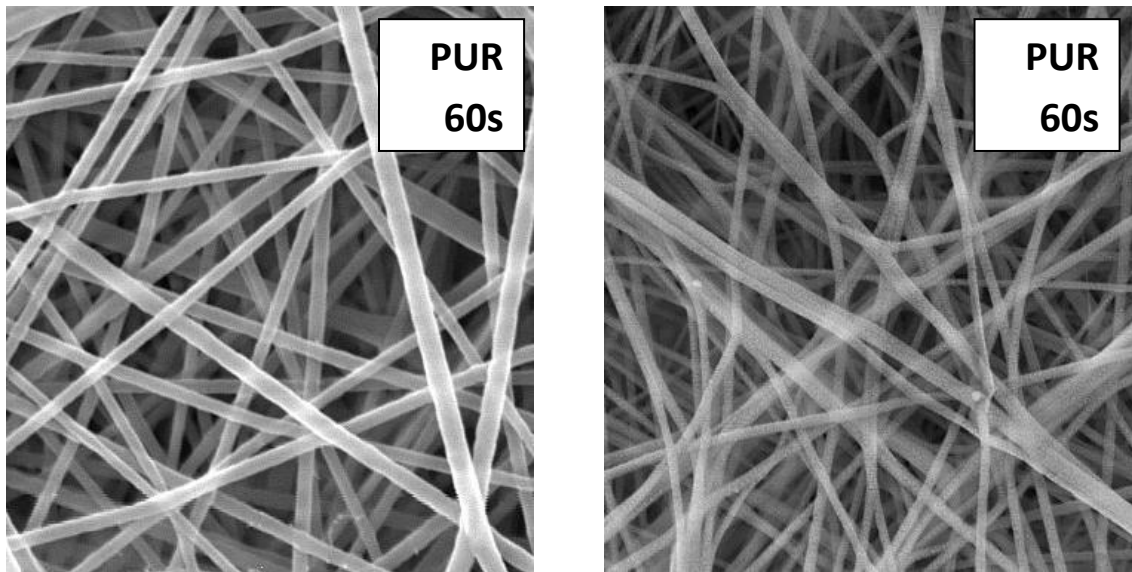
Ovlivnění ultrazvukem po dobu 30s není nijak zásadní pro vzhled vlákenné vrstvy. Vlákna jsou hladká, bez defektů a vad. Již na první pohled jsou jejich průměry stejnoměrnější, vlákna jsou nepatrně jemnější.



Graf – Histogram průměrů vláken PUR při použití ultrazvuku po dobu 30 sekund

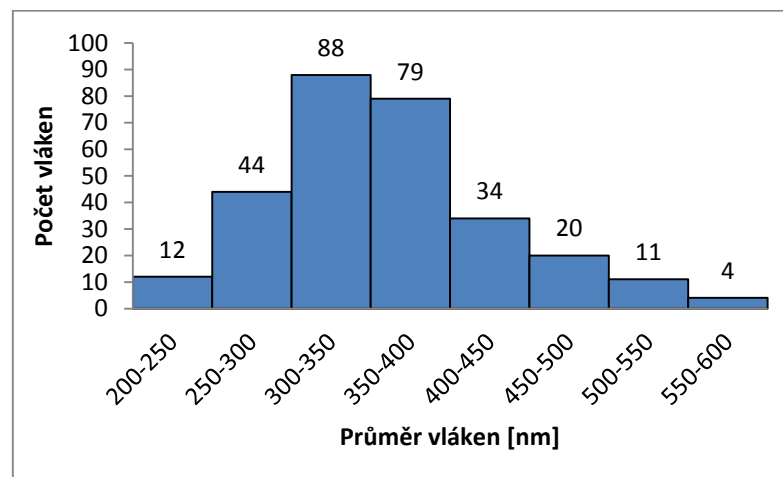
Vlákenná vrstva s koeficientem uniformity vláken 1,0296, tedy nejnižší hodnotou této charakteristiky pro vzorky polyuretanu bez přídavku CuO nm. Střední průměr vláken vrstvy dosahuje hodnoty o málo vyšší než je 300 nm, střední odchylka je také nejnižší, což jen potvrzuje hodnotu koeficientu uniformity. Konkrétní hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4.8.1.

**Vzorek: polyuretan s použitím ultrazvuku po dobu 60s**



Obrázek – Snímek z elektronového mikroskopu vlákně vrstvy polyuretanu s použitím ultrazvuku po dobu 60s, vpravo zvětšení 10000x, vlevo zvětšení 5000x

Ani tato doba vystavení ultrazvuku neměla viditelný vliv na vlákněnou vrstvě a vzhled jednotlivých vláken. Ta si zachovávají hladký a rovný povrch, bez viditelných vad. Průměry vláken již nejsou tak stejnoměrné, jako tomu bylo u vzorku polyuretanu s dobou použití ultrazvuku 30s, ale nevykazují výrazné rozdíly.

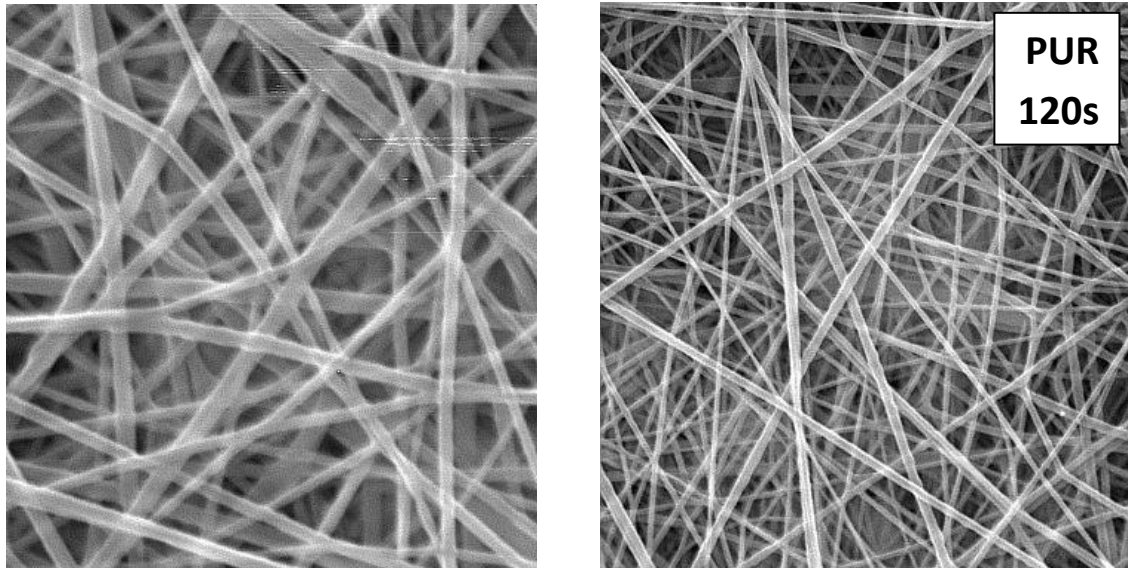


Graf – Histogram průměrů vláken PUR při použití ultrazvuku po dobu 60 sekund

S touto dobou působení ultrazvuku se nepatrně zvyšuje průměr vláken, konkrétně jeho střední hodnota, která se pohybuje nad 350 nm. Průměr je druhý nejvyšší z této série vzorků, ihned po průměru vláken neupraveného polyuretanu.

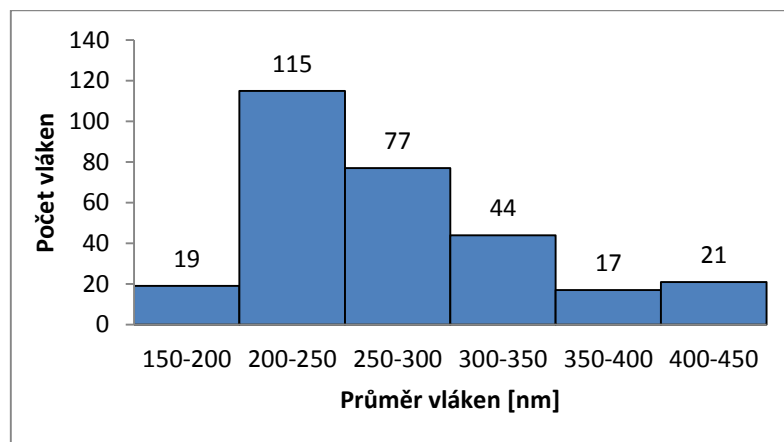


**Vzorek: polyuretan s použitím ultrazvuku po dobu 120s**



Obrázek – Snímek z elektronového mikroskopu vlákenné vrstvy polyuretanu s použitím ultrazvuku po dobu 120s, vpravo zvětšení 10000x, vlevo zvětšení 5000x

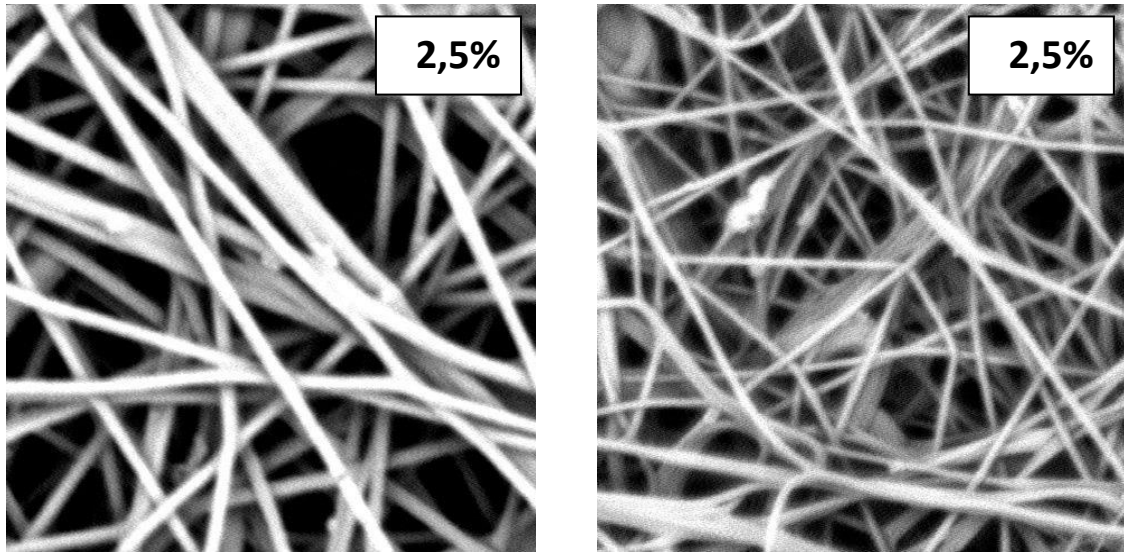
Teprve při této době působení ultrazvuku se jeho vliv projevil i na vzhledu vláken. Samotná vlákna jsou sice jemnější, ale při pohledu na vlákenné vrstvy jsou patrné nestejnomyšnosti po délce vlákna. S délkou se mění průměr a dochází k částečnému perličkovému efektu, kdy ještě nevznikají celé perličky polymeru, ale průměr kolísá v malých vzdálenostech.



Graf - Histogram průměrů vláken PUR s použitím ultrazvuku po dobu 120s

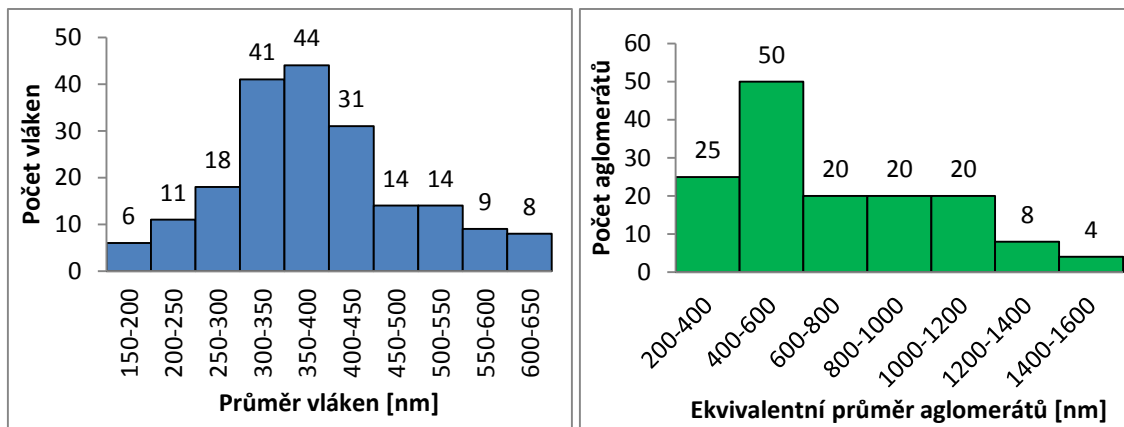
Střední průměr takto upravených vláken se pohybuje kolem hodnoty 250 nm. Jedná se o nejnižší průměry ze všech vzorků polyuretanu bez přídavku nanočástic mědi, konkrétně jsou hodnoty nižší zhruba o 100 nm. Z tabulky 4.8.1 v praktické části této práce vyplývá, že se jedná o druhé nejnižší hodnoty průměrů vláken ze všech zkoumaných vzorků.

**Vzorek: polyuretan s přídavkem 2,5% CuO nm bez použití ultrazvuku**



Obrázek – Snímek vlákenné vrstvy polyuretanu s přídavkem 2,5% CuO nm bez použití ultrazvuku, vpravo zvětšení 10000x, vlevo zvětšení 5000x

Vlákenná vrstva s přídavkem 5% CuO nm je tvořena hladkými vlákny, místy jsou patrná slepená vlákna, velká nestejnomyšnost v průměrech vláken. Aglomeráty mědi jsou povětšinou malé, umístěny spíše v místech slepení vláken.

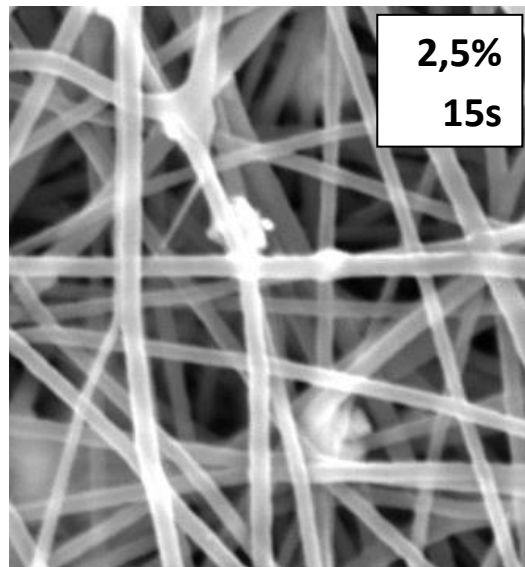


Graf - Histogram průměrů vláken PUR s přídavkem 2,5% CuO nm bez použití UZ a ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 2,5% bez použití UZ

Histogram průměrů vláken dokazuje velký interval průměrů vláken, střední hodnota je v intervalu 350-400 nm, hodnota je nejvyšší ze všech vzorků polyuretanu s přídavkem 2,5% CuO nm. Také koeficient uniformity vláken s hodnotou 1,0758 je nejvyšší ze všech vyrobených vzorků vůbec.

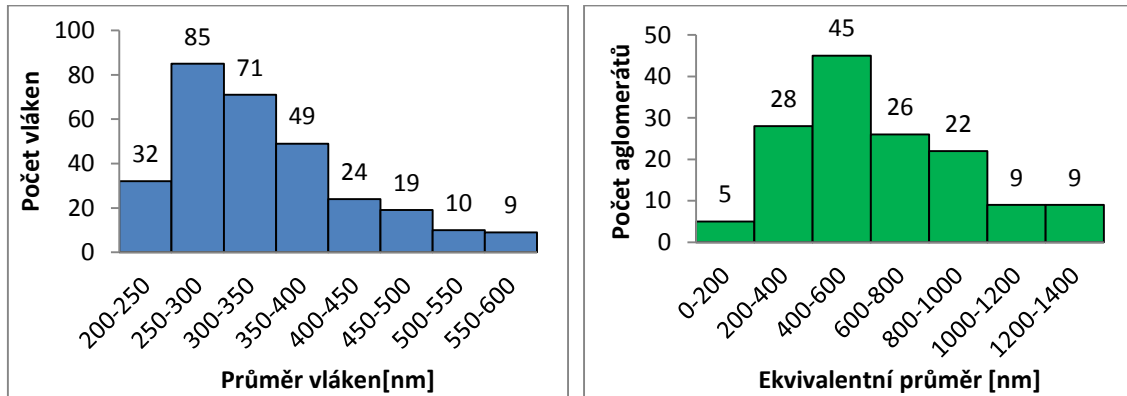
Třetina naměřených průměrů aglomerátů se vyskytuje v intervalu 400-600 nm. Přesto aritmetický průměr velikosti aglomerátů dosahuje hodnoty 700 nm, vyšší hodnotu má pouze vzorek vystavený ultrazvuku 60s.

**Vzorek: polyuretan s přídavkem 2,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 15s**



Obrázek – Snímek vlákenné vrstvy polyuretanu s přídavkem 2,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 15s, zvětšení 10000x

Ultrazvuk s dobou působení 15s nezpůsobil patrné ovlivnění vrstvy. Vlákná opět neobsahují zjevné vady, aglomeráty nanočástic jsou spíše malé, větší z nich se vyskytují v místech křížení vláken.

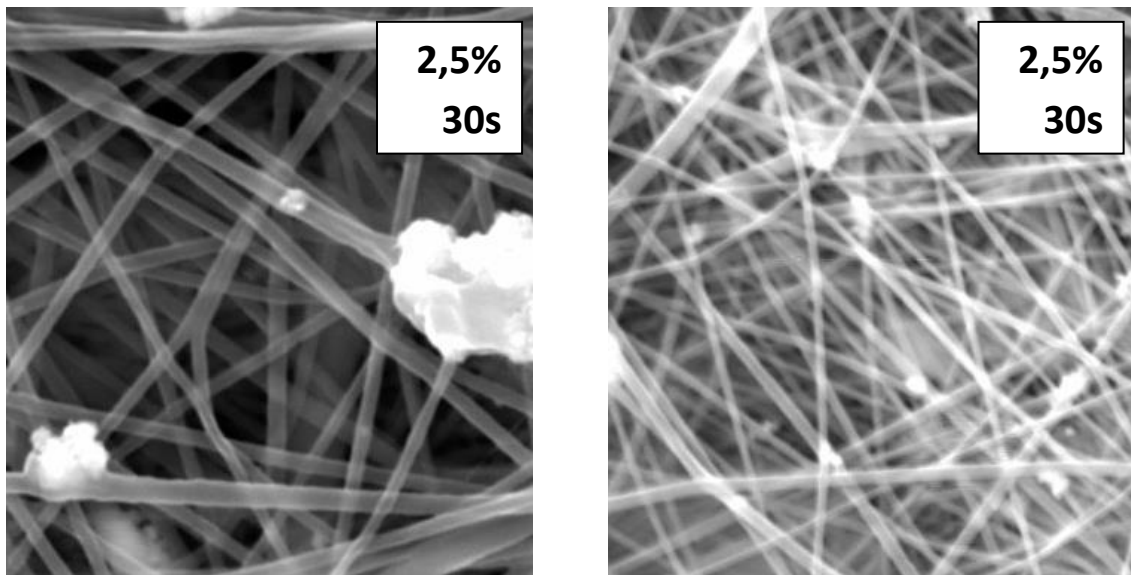


Graf - Histogram průměrů vláken PUR s přídavkem 2,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 15s, histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 2,5% při použití ultrazvuku po dobu 15 sekund

Vlivem ultrazvuku došlo k nepatrnému snížení průměrů vláken, střední hodnota se pohybuje kolem 350 nm. Hodnota je druhou nejvyšší ihned po předchozím vzorku.

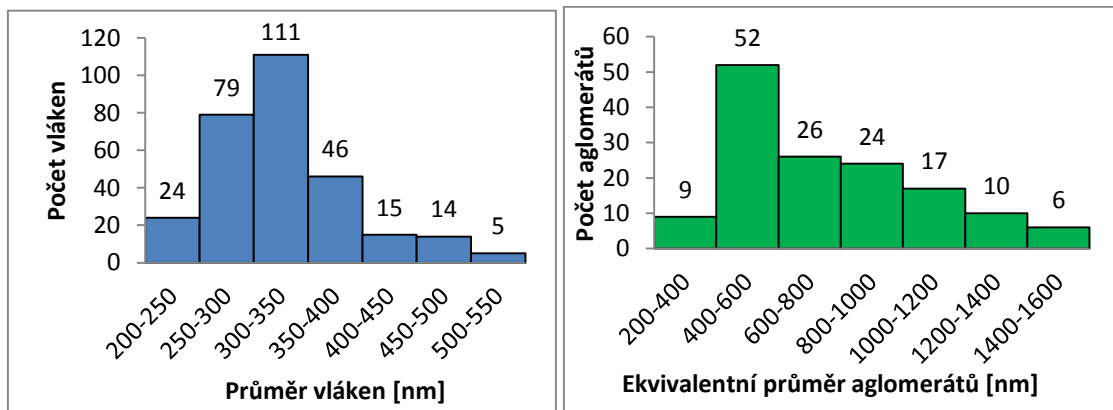
Aritmetický průměr ekvivalentních průměrů vláken je v okolí 600 nm, Hodnota je výrazně nižší v porovnání s neupraveným vzorkem ultrazvukem. Dle tabulky 4.8.3 v praktické části této bakalářské práce konkrétně o 70 nm.

**Vzorek: polyuretan s přidavkem 2,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 30s**



Obrázek – Snímek vlákenné vrstvy polyuretanu s přidavkem 2,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 30s, vlevo zvětšení 10000x, vpravo 5000x

30s působení ultrazvuku nestačilo k výrazným vlivům na vlákna ve vrstvě. Stále si udržují svůj hladký povrch bez vad a defektů. Místně se nově vyskytují i poměrně velké aglomeráty v místech křížení vláken.



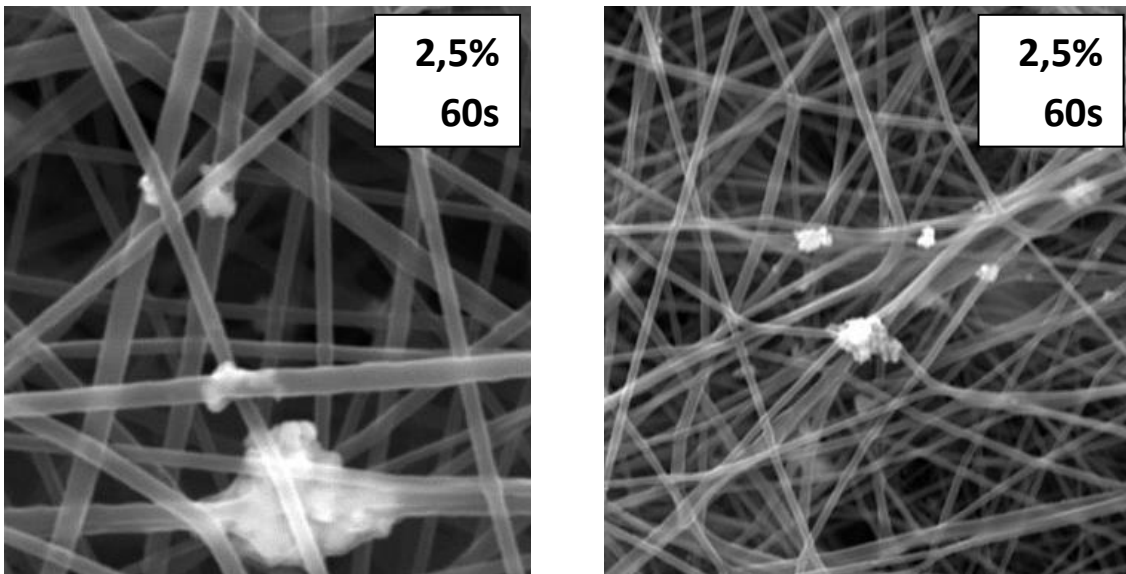
Graf - Histogram průměrů vláken PUR s přidavkem 2,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 30s, histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 2,5% při použití ultrazvuku po dobu 30 sekund

Pro tuto sérii vzorků platí snižující se hodnoty průměrů vláken s dobou vystavení ultrazvukovým vlnám, zde je tato hodnota nad 300 nm. V intervalu 300-350 nm byla celá třetina naměřených hodnot. Zároveň koeficient uniformity vláken 1,03 je z této sady vzorků nejnižší, vlákna jsou z pohledu jejich průměrů nestejnější.

Aglomeráty tohoto vzorku mají nejvyšší průměr ze všech vzorků s obsahem 2,5% CuO nm, konkrétně 768,2514 nm.

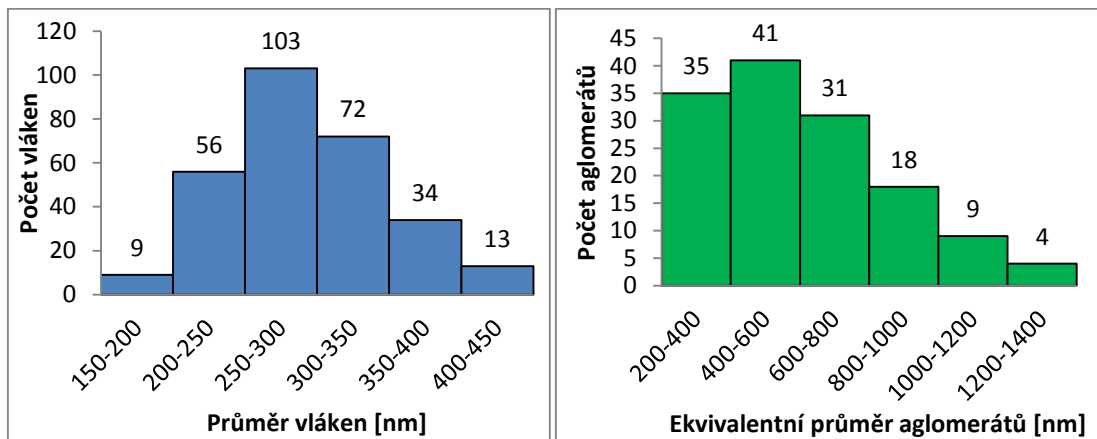


**Vzorek: polyuretan s přidavkem 2,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 60s**



Obrázek – Snímek vlákenné vrstvy polyuretanu s přidavkem 2,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 60s, vlevo zvětšení 10000x, vpravo 5000x

Ani tato doba vystavení ultrazvuku neměla viditelný vliv na vlákennou vrstvu a vzhled jednotlivých vláken. Ta si zachovávají hladký a rovný povrch, bez viditelných vad. Místně se opět vyskytují i poměrně velké aglomeráty v místech křížení vláken.

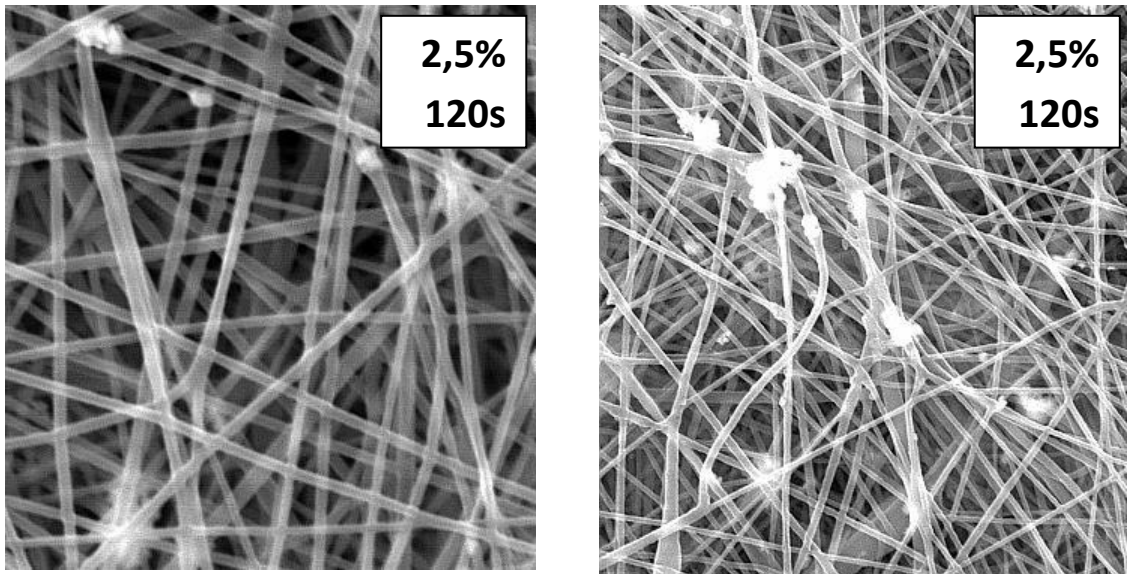


Graf - Histogram průměrů vláken PUR s přidavkem 2,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 60s, histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 2,5% při použití ultrazvuku po dobu 60 sekund

Hodnota aritmetického průměru vláken se poprvé dostala pod hodnotu 300 nm. Koeficient uniformity vláken je opět slabě nad hodnotou 1,03.

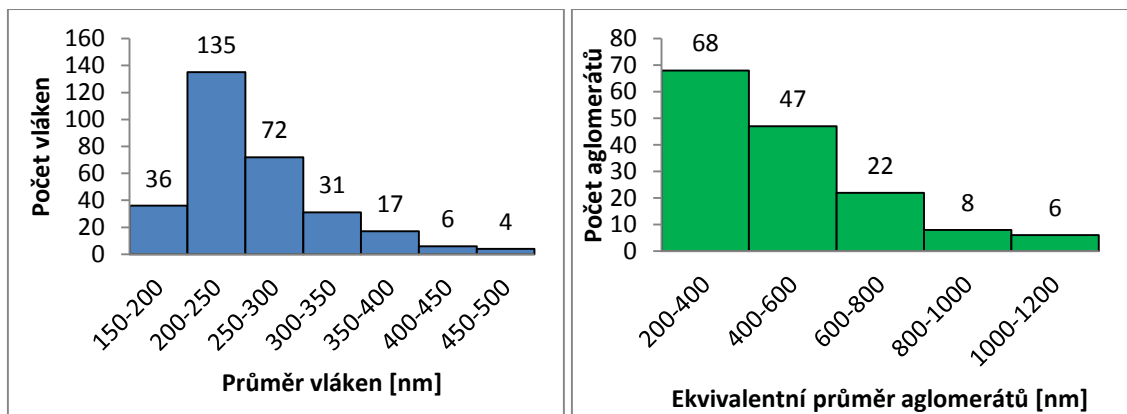
Při pohledu na rozložení velikostí aglomerátů je patrné velké množství aglomerátů v intervalu 200-400 nm, což dříve nebylo zvykem. Průměrná hodnota průměrů tak výrazně klesla na hodnotu 600 nm, oproti předchozímu vzorku o více než 100 nm. Vliv ultrazvuku se začíná projevovat.

**Vzorek: polyuretan s přídavkem 2,5% CuO nm, použití ultrazvuku po dobu 120s**



Obrázek – Snímek vlákenné vrstvy polyuretanu s přídavkem 2,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 120s, vlevo zvětšení 10000x, vpravo 5000x

Až s touto dobou působení ultrazvuku se jeho vliv projevil i na vzhledu vláken. Samotná vlákna jsou znatelně jemnější, při pohledu na vlákenné vrstvy jsou však patrné nestejnomyšernosti po délce vlákna. S délkou se mění průměr a dochází k částečnému perličkovému efektu, kde průměr některých vláken kolísá v malých vzdálenostech.

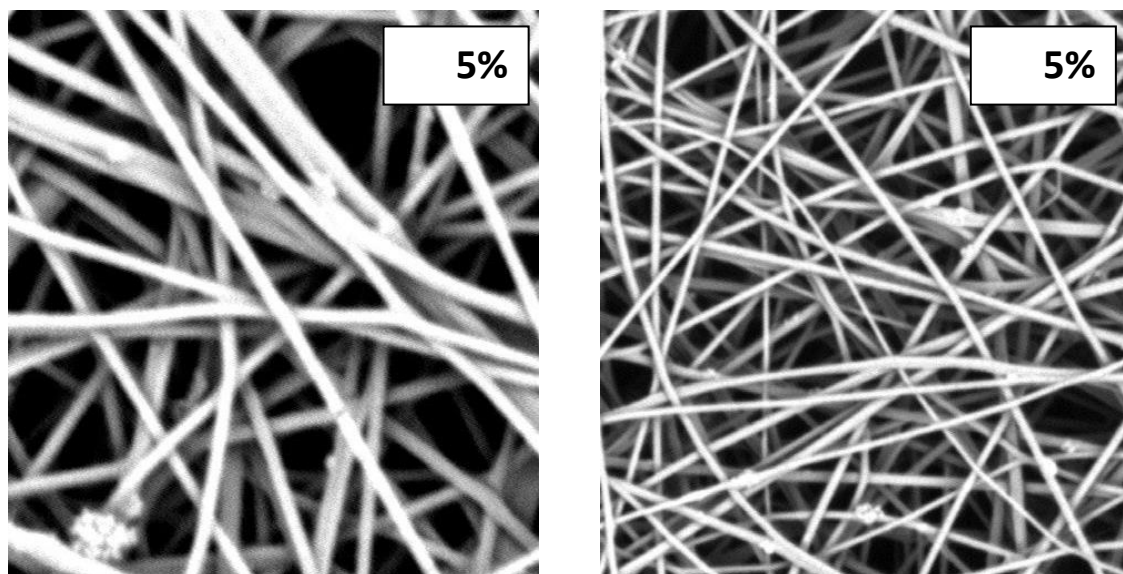


Graf - Histogram průměrů vláken PUR s přídavkem 2,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 120s, histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 2,5% při použití ultrazvuku po dobu 120 sekund

Střední hodnota průměrů vláken ještě klesla přibližně na hodnotu 250 nm. Z této série vzorků jde o nejnižší hodnotu, při ne příliš příznivé hodnotě koeficientu uniformity 1,05, kde ideální hodnota je rovna jedné.

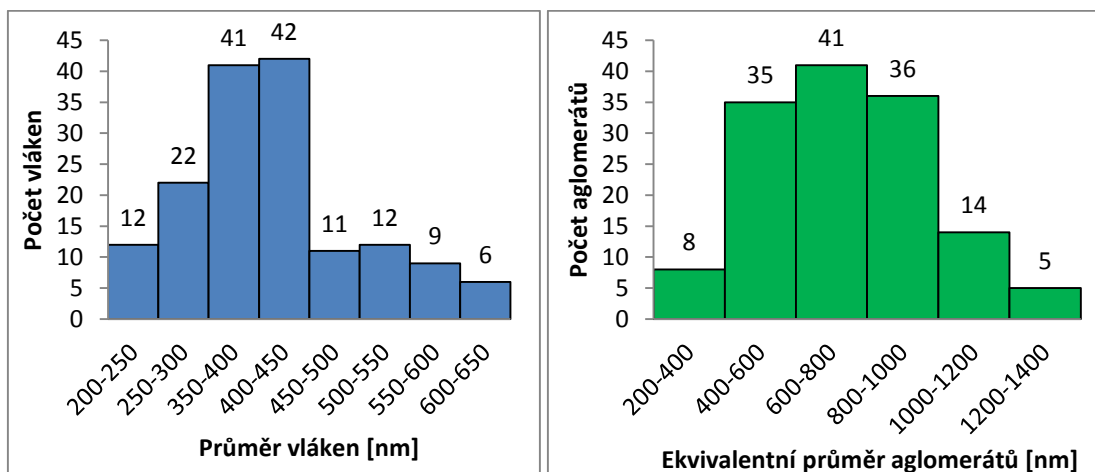
Poprvé nejvyšší četnosti dosáhly aglomeráty o velikosti 200-400 nm. Jejich průměrná hodnota je nižší než 500 nm a je nejnižší ze všech vyrobených vzorků vůbec. Aglomeráty jsou menší a hustěji rozmístěné.

**Vzorek: polyuretan s přidavkem 5% CuO nm bez použití ultrazvuku**



Obrázek – Snímek vlákenné vrstvy polyuretanu s přidavkem 5% CuO nm bez použití ultrazvuku, vpravo zvětšení 10000x, vlevo zvětšení 5000x

Zvýšení koncentrace nanočástic mědi nemá vliv na vzhled vlákenné vrstvy. Vlákna si ponechávají svůj charakteristický rovný, hladký povrch s místními slepenými vlákny. Drobné aglomeráty se nalézají v místech slepení, větší v místech křížení vláken.

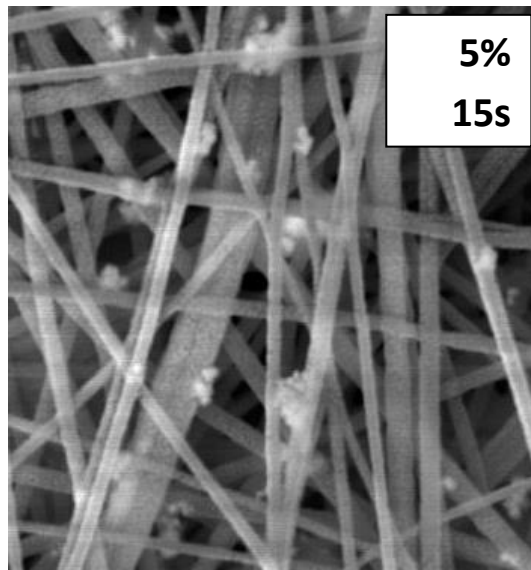


Graf - Histogram průměrů vláken PUR s přidavkem 5% CuO nm bez použití ultrazvuku, histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 5% bez použití ultrazvuku

Průměry vláken, jejich střední hodnota, jsou nejvyšší ze sady vzorků s obsahem nanočástic mědi 5%, téměř 400 nm. Také koeficient uniformity vláken (1,0702) je z nich nejvyšší.

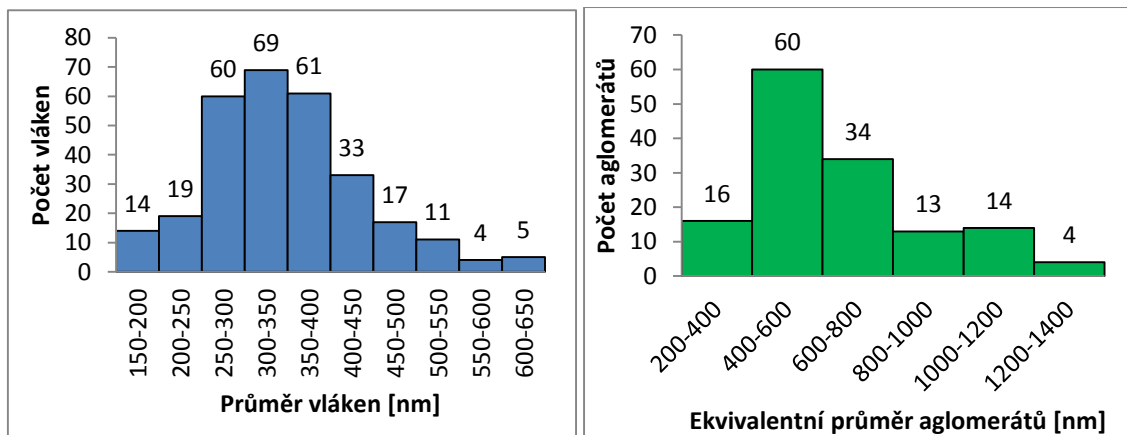
Průměr aglomerátů je z této sady vzorků druhý nejvyšší, přesahuje hodnotu 750 nm. Vrstva obsahuje malé množství velmi malých a velmi velkých aglomerátů.

**Vzorek: polyuretan s přidavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 15s**



Obrázek – Snímek vlákněné vrstvy polyuretanu s přidavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 15s, zvětšení 10000x

I tato vlákněná vrstva je bez významných vad, či chyb. Vlákná jsou hladká, místy spleaná. Přítomné aglomeráty jsou spíše malého průměru s velkou hustotou rozmístění.



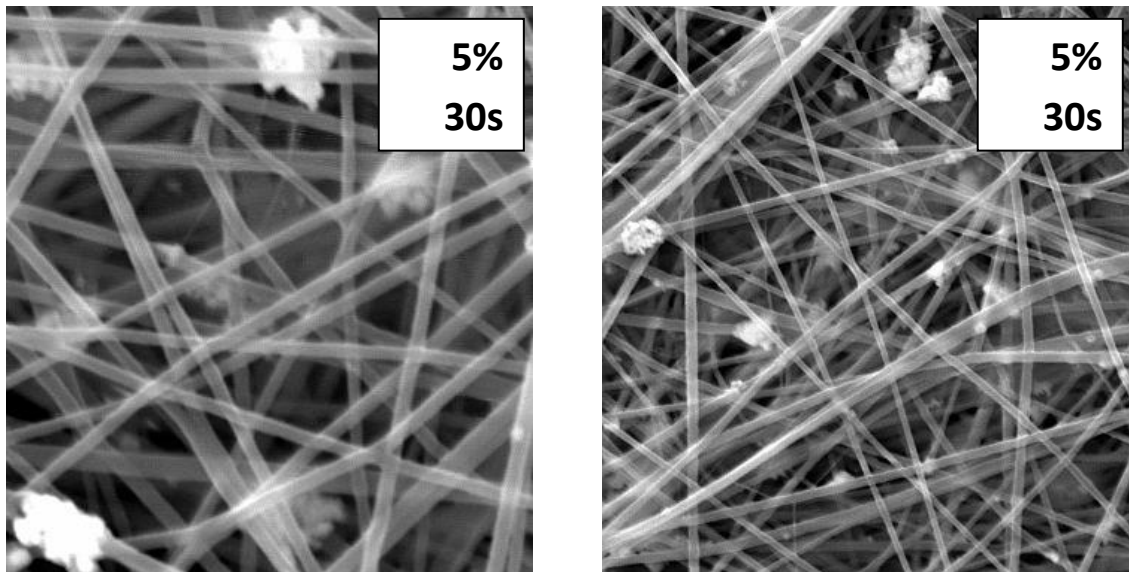
Graf - Histogram průměrů vláken PUR s přidavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 15s, histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 5% při použití ultrazvuku po dobu 15 sekund

Dvě třetiny naměřených hodnot se vyskytují v intervalu 250-400 nm. Průměrná hodnota je necelých 350 nm, tedy nižší než hodnota průměru pro vzorek nevystavený účinku ultrazvuku.

Aritmetický průměr průměrů aglomerátů pro tento vzorek (přibližně 650 nm) je nejnižší ze sady vzorků s hmotnostním procentem 5% CuO nm, vyjma vzorku z roztoku vystaveného ultrazvuku po 120s. Hodnota je zaokrouhleně o 100 nm nižší než zbylé.

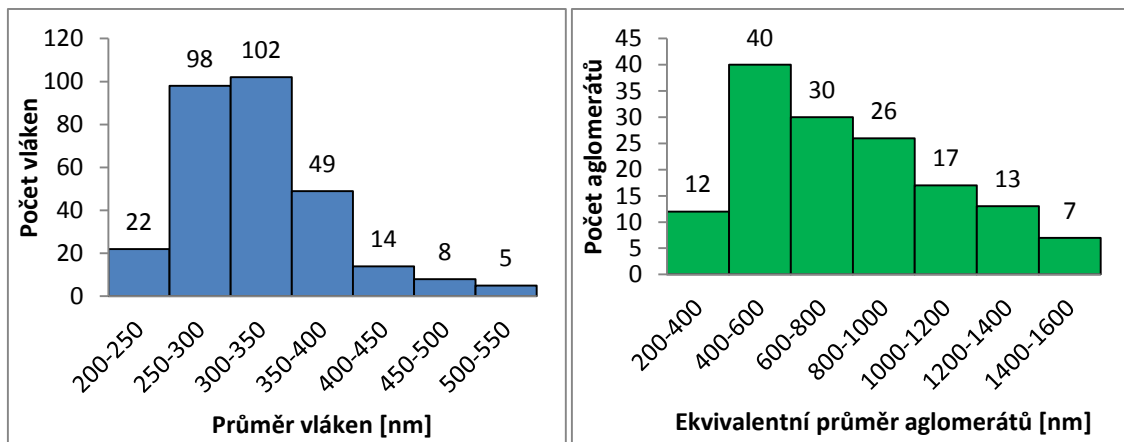


**Vzorek: polyuretan s přídavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 30s**



Obrázek – Snímek vlákenné vrstvy polyuretanu s přídavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 30s, vlevo zvětšení 10000x, vpravo zvětšení 5000x

30s působení ultrazvuku nestačilo k výrazným vlivům na vlákna ve vrstvě. Stále si udržují svůj hladký povrch bez vad a defektů. Místně se nově vyskytují i poměrně velké aglomeráty v místech křížení vláken.

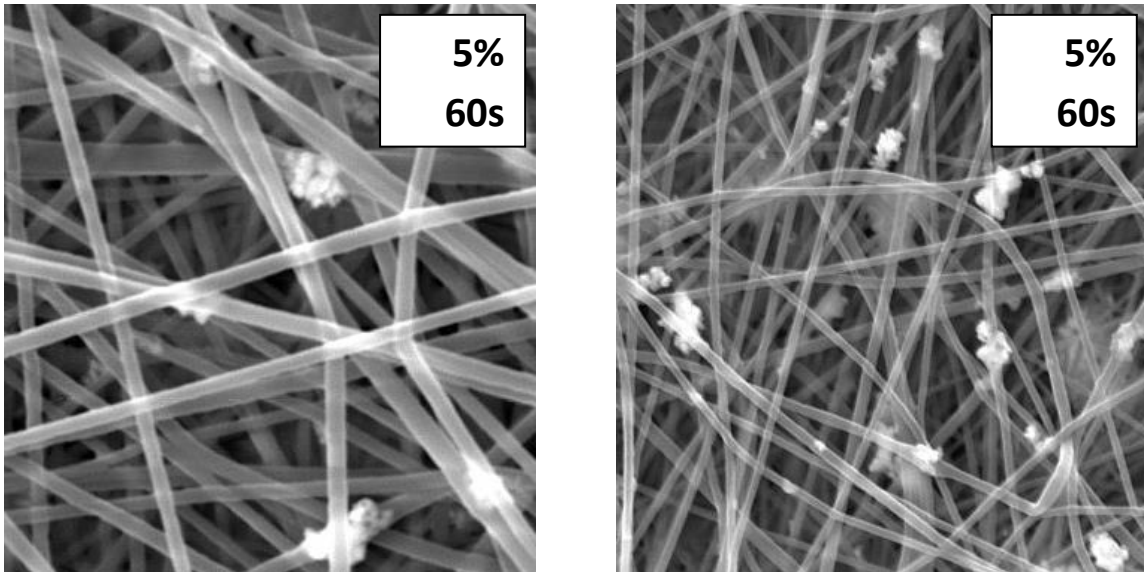


Graf - Histogram průměrů vláken PUR s přídavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 30s, histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 5% při použití ultrazvuku po dobu 30 sekund

Průměrná hodnota průměrů vláken opět klesla, byť ne příliš znatelně. V tabulce 2 je uvedena konkrétní hodnota, 328 nm. Koeficient uniformity vláken (1,0374) je shodný s koeficientem pro vrstvu z roztoku vystaveného ultrazvuku na 120s.

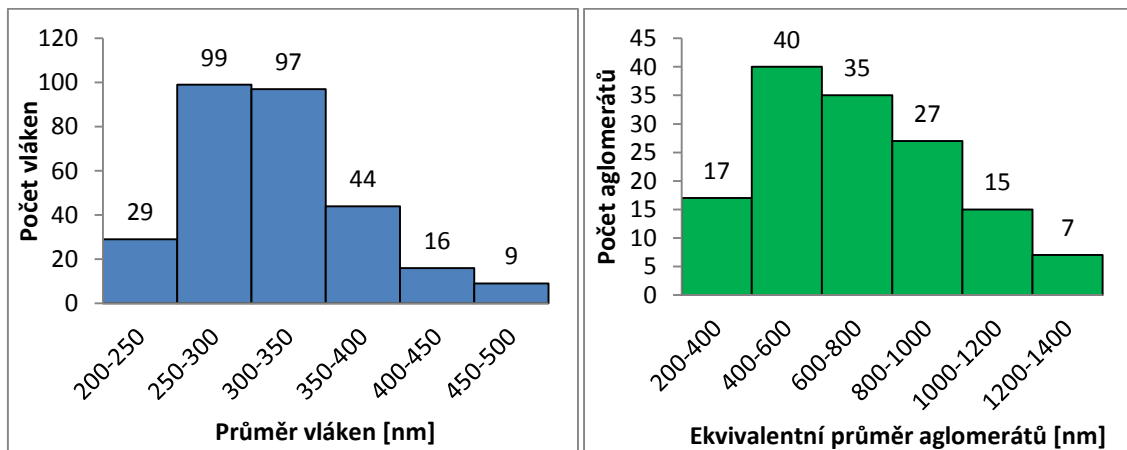
Oproti vzorku polyuretanu s přídavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 15s vzrost průměr aglomerátů o více než 140 nm. Velikost aglomerátů je nejvyšší ze série vzorků s obsahem 5% CuO nm.

**Vzorek: polyuretan s přidavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 60s**



Obrázek – Snímek vlákenné vrstvy polyuretanu s přidavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 60s, vlevo zvětšení 10000x, vpravo zvětšení 5000x

60s působení ultrazvuku nestačilo k výrazným vlivům na vlákna ve vrstvě. Stále si udržují svůj hladký povrch bez vad a defektů. Vyskytují se jak velmi malé, tak velmi velké aglomeráty.

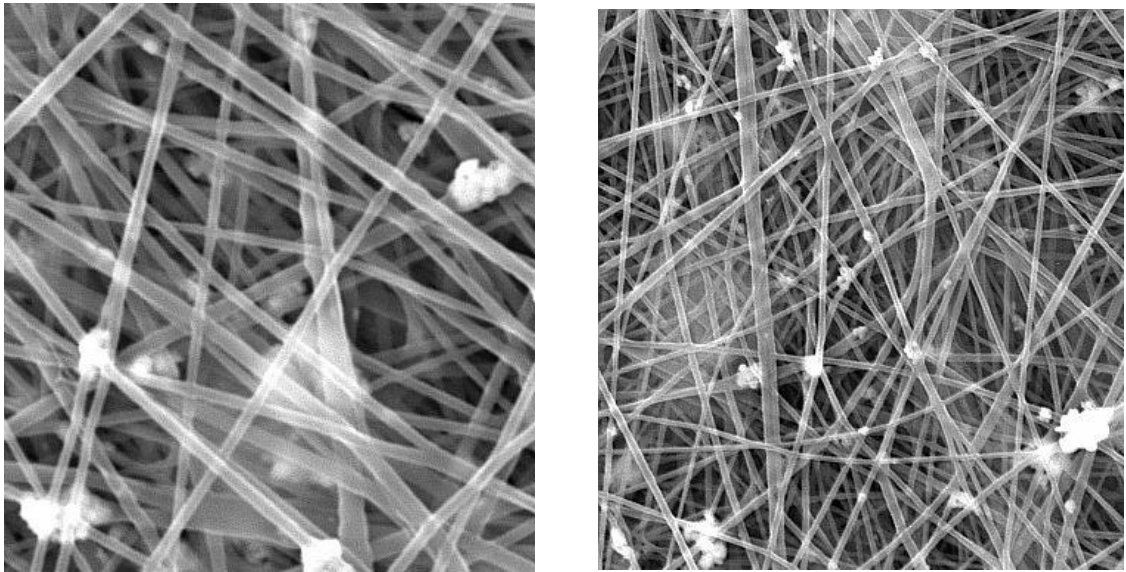


Graf 15 - Histogram průměrů vláken PUR s přidavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 60s, histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 5% při použití ultrazvuku po dobu 60 sekund

Průměr vláken se blíží hodnotě 300 nm, vlákna dosahují velké stejnoměrnosti z pohledu jejich průměrů. Koeficient uniformity se velmi blíží ideální hodnotě (1,0051), je vůbec nejnižší ze všech vyrobených vzorků

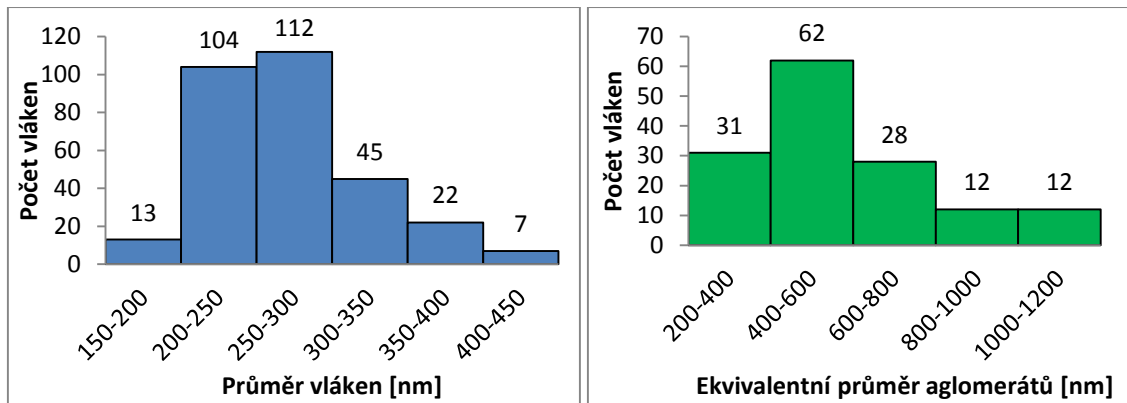
Střední hodnota ekvivalentních průměrů vláken pro tento vzorek je přes 700nm, nejvyšší četnosti dosáhly průměry v intervalu 400-600 nm.

**Vzorek: polyuretan s přidavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 120s**



Obrázek – Snímek vlákenné vrstvy polyuretanu s přidavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 120s, vlevo zvětšení 10000x, vpravo zvětšení 5000x

Až s touto dobou působení ultrazvuku se jeho vliv projevil i na vzhledu vláken. Samotná vlákna jsou znatelně jemnější, s délkou se mění průměr a ten u některých vláken kolísá ve velmi malých vzdálenostech. Aglomeráty jsou obecně menší s hustším rozložením.

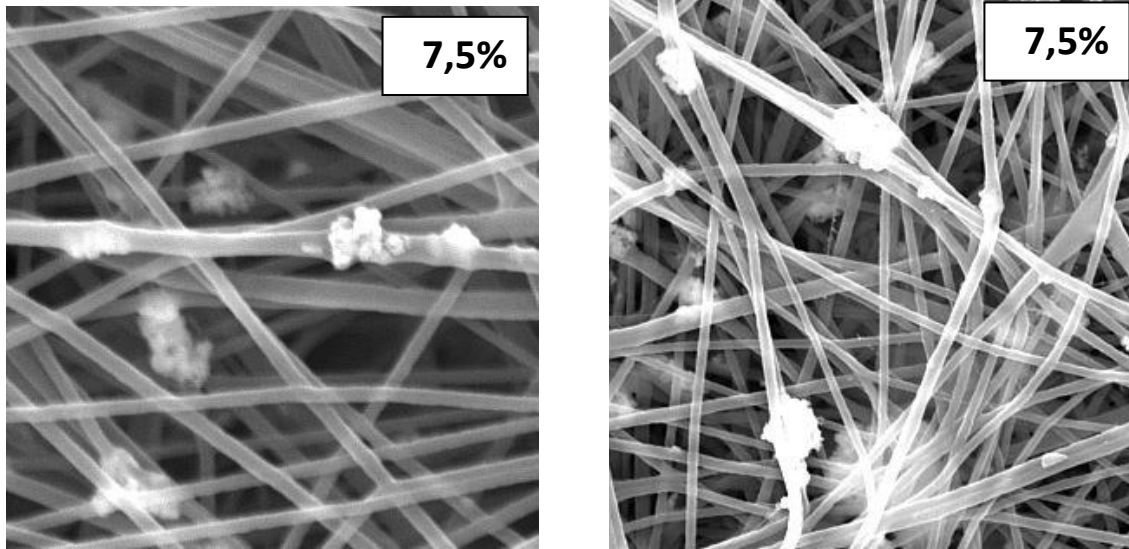


Graf - Histogram průměrů vláken PUR s přidavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 120s, histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 5% při použití ultrazvuku po dobu 120 sekund

Průměr vláken při této době působení je nejnižší ze všech vzorků o této koncentraci nanočástic mědi. Aritmetický průměr se pohybuje kolem hodnoty 250 nm. Samotné dvě třetiny měřených průměrů se nachází v intervalu 200-300 nm.

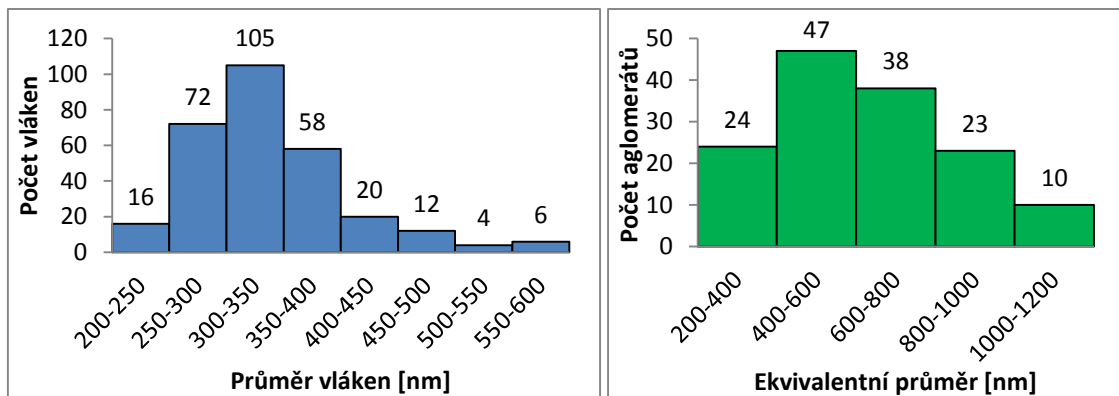
Aglomeráty vykazují velmi nízké průměry, z tabulky 3 hodnotu 579,2245 nm. Ze všech vyrobených vzorků je tato hodnota nejnižší, vrstva nejlépe odpovídá požadavkům na rozložení nanočástic mědi ve vlákenné vrstvě.

**Vzorek: polyuretan s přídavkem 7,5% CuO nm bez použití ultrazvuku**



Obrázek – Snímek vlákenné vrstvy polyuretanu s přídavkem 5% CuO nm bez použití ultrazvuku, vpravo zvětšení 10000x, vlevo zvětšení 5000x

Na vlákenné vrstvě nejsou patrné vady či defekty vzniklé v průběhu zvlákňování. Vlákna si udržují rovný, hladký charakter. Větší aglomeráty nanočástic se nevyskytují pouze v místech křížení vláken, ale i na samotných vláknech.



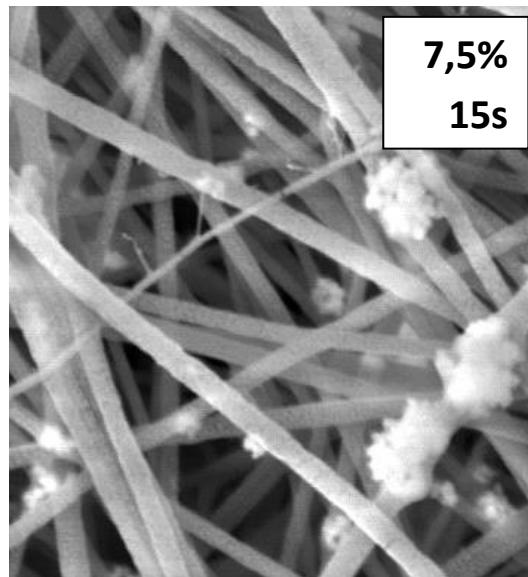
Graf - Histogram průměrů vláken PUR s přídavkem 7,5% CuO nm bez použití ultrazvuku, histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 7,5% bez použití ultrazvuku

V intervalu nejvyšší četnosti průměrů vláken tohoto vzorku, 300-350 nm, se vyskytuje i jejich střední hodnota. Ta je nejvyšší ze všech vzorků s touto koncentrací nanočástic CuO. Koeficient uniformity vláken má totožnou hodnotu se vzorkem o stejné koncentraci však s dobou vystavení ultrazvuku 120s.

Průměrná hodnota ekvivalentních průměrů aglomerátů je pro vzorky o koncentraci 7,5% nejnižší, přesahuje hodnotu 600 nm. Přesné údaje jsou uvedené v tabulce 4.8.3 v praktické části této bakalářské práce.

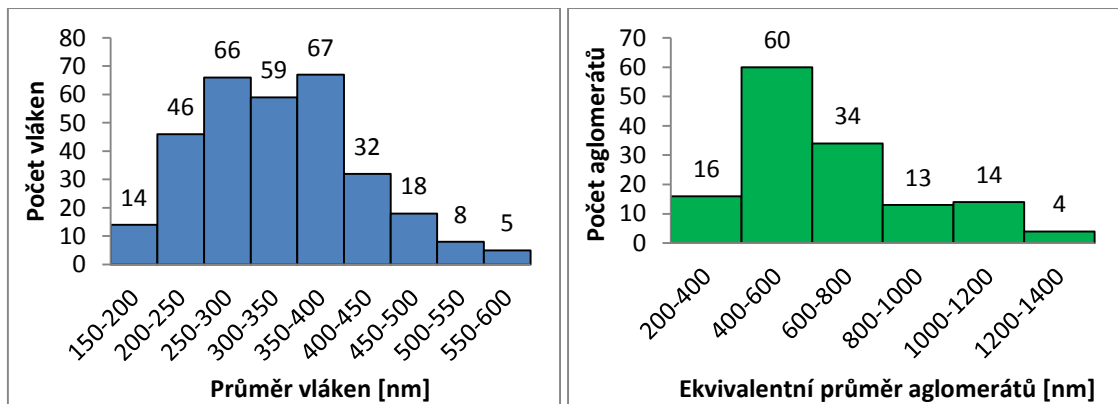


**Vzorek: polyuretan s přídavkem 7,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 15s**



Obrázek – Snímek vlákně vrstvy polyuretanu s přídavkem 7,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 15s, zvětšení 10000x

Již na první pohled jsou zjevné nerovnoměrnosti v průměrech vláken. Ve vrstvě se vyskytují velmi jemná vláčkénka, která dosud nebyla viděná. Aglomeráty nanočástic se nevyskytují již pouze v místech křížení vláken, ale i na samotných vláknech.

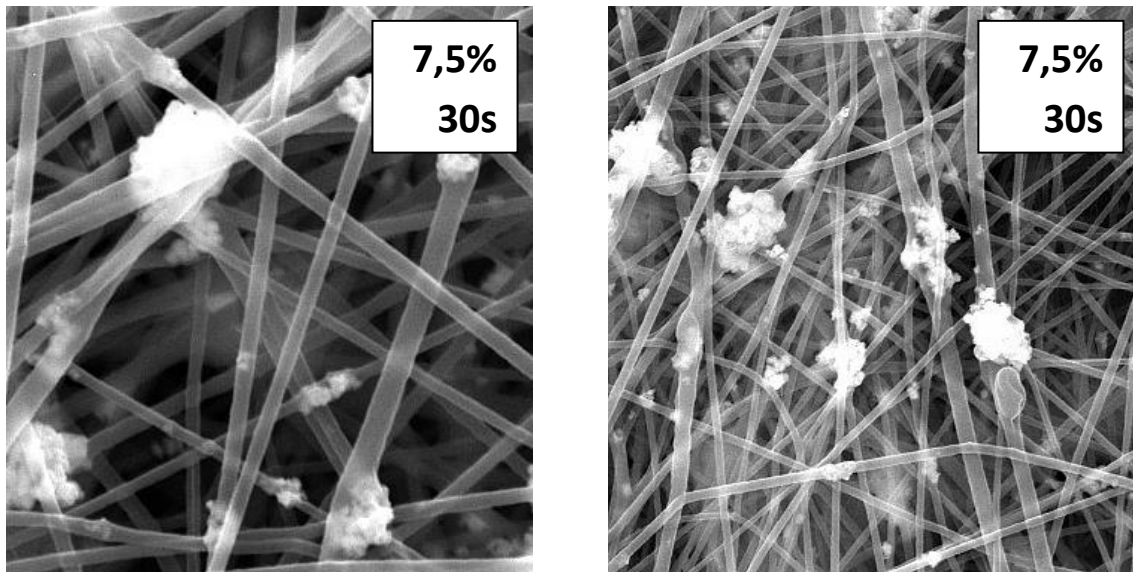


Graf - Histogram průměrů vláken PUR s přídavkem 7,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 15s, histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 5% při použití ultrazvuku po dobu 15 sekund

Koeficient uniformity vláken pro tuto vrstvu zaznamenal nejvyšší hodnotu z měřených vzorků s obsahem 7% CuO nm. Poprvé dosahují nejvyšších četností hned dva intervaly od sebe vzdálené, konkrétně interval 250-300 nm a interval 350-400 nm.

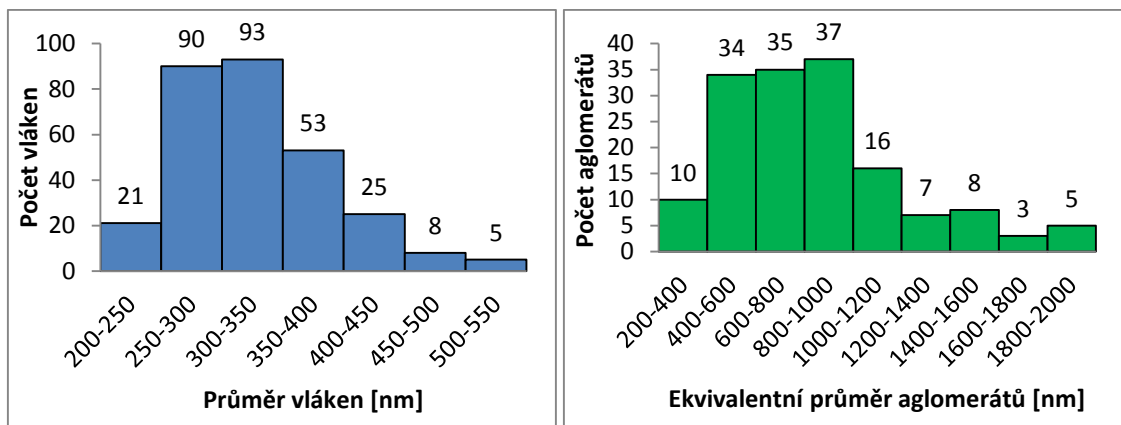
V případě velikosti aglomerátů došlo k rapidnímu zvětšení průměrů, střední hodnota přesáhla hranici 800 nm, v porovnání s předchozím vzorkem je to o 150 nm více. Tato hodnota je druhá nejvyšší ze všech naměřených vzorků.

**Vzorek: polyuretan s přídavkem 7,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 30s**



Obrázek – Snímek vlákněné vrstvy polyuretanu s přídavkem 7,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 30s, vlevo zvětšení 10000x, vpravo zvětšení 5000x

Na vlákněné vrstvě nejsou patrné vlivy použitého ultrazvuku. Vlákná zůstávají hladká, bez vad. Často se vyskytují velké aglomeráty nanočástic mědi.

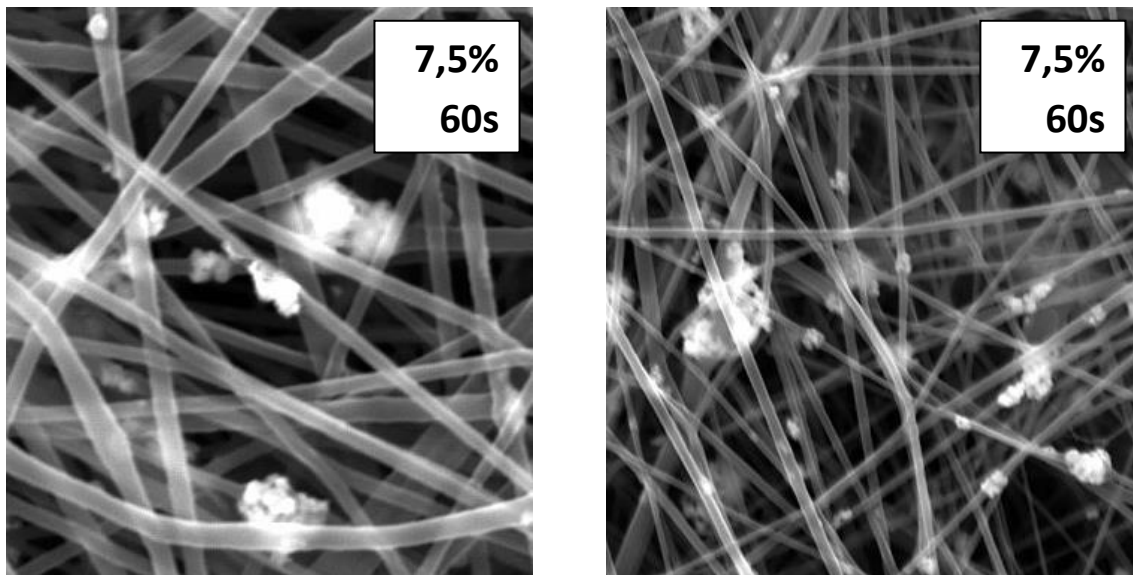


Graf - Histogram průměrů vláken PUR s přídavkem 7,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 30s, histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 7,5% při použití ultrazvuku po dobu 30 sekund

V případě průměrů vláken střední hodnota s dobou působení ultrazvuku až potud klesá. Rozdíly jsou však nepatrné a je možné je zanedbat. Koeficient uniformity vláken je pro tuto sérii vzorků nejnižší (1,03), vlákna jsou z pohledu průměrů nesteromnější.

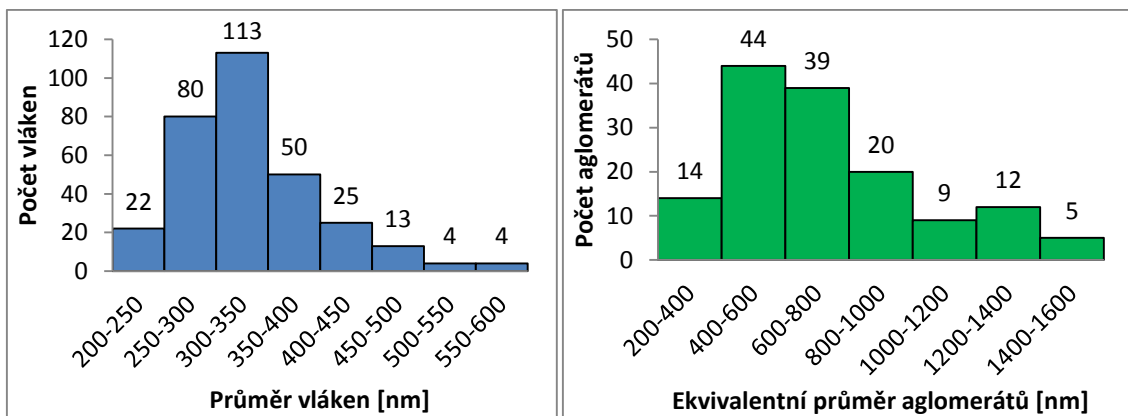
Agglomeráty ve vzorku se vyznačují velmi širokým intervalem průměrů. Průměrná hodnota přesahuje 800 nm a tato hodnota je nejvyšší ze série vzorků s přídavkem 7,5% CuO nm, dokonce ze všech připravených vzorků vůbec.

**Vzorek: polyuretan s přídavkem 7,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 60s**



Obrázek – Snímek vlákenné vrstvy polyuretanu s přídavkem 7,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 60s, vlevo zvětšení 10000x, vpravo zvětšení 5000x

Při bližším pohledu na vrstvu se při dob působení ultrazvuku 60s začínají objevovat drobné defekty. Hrany vláken jsou místy vlnité, ztrácejí hladký charakter. Větší aglomeráty nanočástic se nevyskytují pouze v místech křížení vláken, ale i na samotných vlákních.

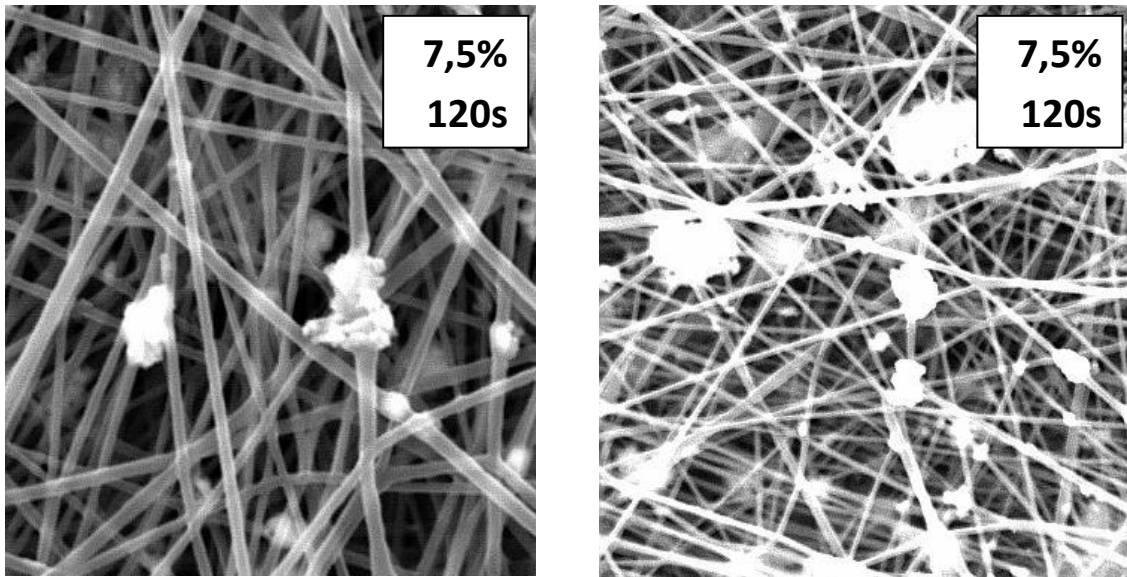


Graf - Histogram průměrů vláken PUR s přídavkem 7,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 60s, histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 7,5% při použití ultrazvuku po dobu 60 sekund

Průměr vláken oproti předchozímu vzorku mírně stoupl, stále se však pohybuje vprostřed intervalu 300-350 nm. Mírně se zvedla i hodnota koeficientu uniformity vláken.

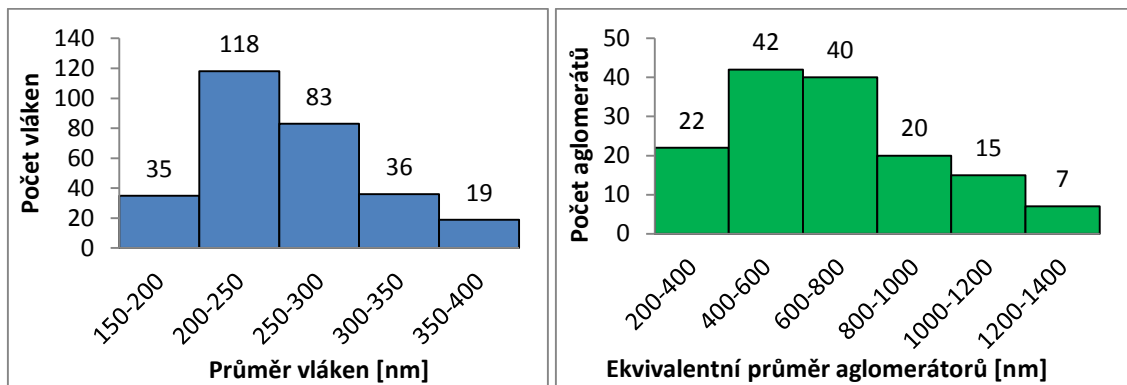
Průměrná hodnota průměrů aglomerátů oproti předchozí době působení se snížila o 100 nm. Nyní dosahuje čísla 731 nm.

**Vzorek: polyuretan s přidavkem 7,5% CuO nm s ultrazvukem po dobu 120s**



Obrázek – Snímek vlákenné vrstvy polyuretanu s přidavkem 7,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 120s, vlevo zvětšení 10000x, vpravo zvětšení 5000x

Vliv ultrazvuku na vliv vláken se projevil až s dobou 120s. Vlákná jsou znatelně jemnější, s délkou se mění průměr a ten u některých vláken kolísá ve velmi malých vzdálenostech. Aglomeráty jsou menší s hustším rozložením.



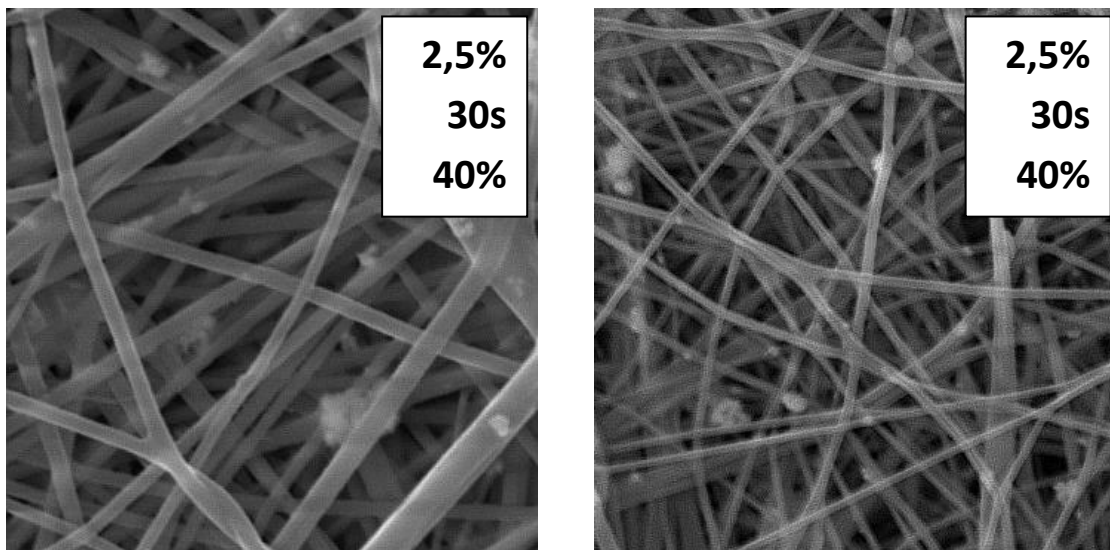
Graf - Histogram průměrů vláken PUR s přidavkem 7,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 120s, histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 7,5% při použití ultrazvuku po dobu 120 sekund

Zvýšením doby působení ultrazvuku se průměr vláken snížil v průměru o 80 nm. Více jak třetina měřených průměrů je v intervalu 200-250 nm. Ze vzorků vystavených ultrazvuku na 120s dosahuje tento vzorek nejnižších hodnot.

Zdvojnásobením doby působení ultrazvuku klesl i průměr aglomerátů zaokrouhleně o 60 nm. Rozdíl není tak velký jako u jinak koncentrovaných roztoků s přidavkem mědi, je však důkazem, že vyšší doba působení ultrazvuku má pozitivní vliv na snížení agregace částic a zlepšení jejich rozložení ve vlákenné vrstvě PUR.

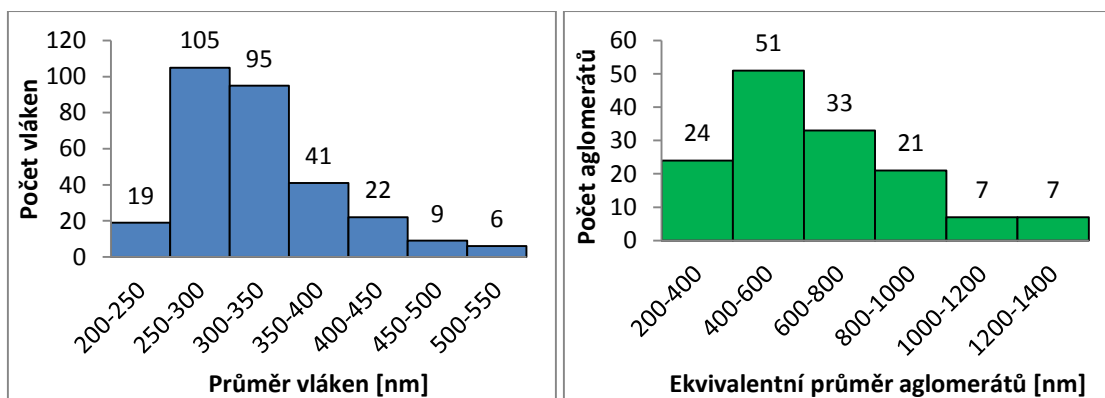


**Vzorek: polyuretan s přidavkem 2,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 30s s amplitudou 40%**



Obrázek – Snímek vlákněné vrstvy polyuretanu s přidavkem 2,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 60s s amp. 40%, vlevo zvětšení 10000x, vpravo zvětšení 5000x

Vrstva připravená zvlákněním rozpouštědla s částicemi, vystavená ultrazvuku s amplitudou 40% a následně přidáním polyuretanu. Vrstva se vyznačuje splenými částmi, vlákny skroucenými do stužky. Tento postup nejeví žádný pozitivní vliv.

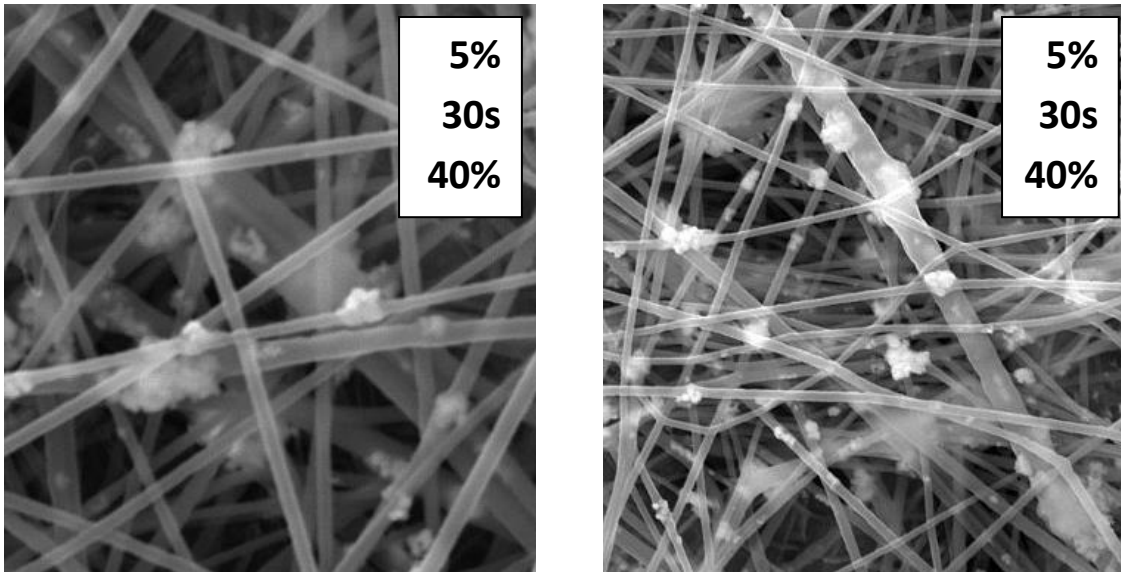


Graf - Histogram průměrů vláken PUR s přidavkem 2,5% CuO nm s použitím ultrazvuku s amplitudou 40% po dobu 30s, histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 2,5% při použití UZ s amplitudou 40% po dobu 30s

Vlákna takto připravených roztoků nevykazují významné změny v jejich průměrech, hodnoty lze řadit mezi nižší, ale nemohou se rovnat vzorkům s dobou působení ultrazvuku 120s. I koeficienty uniformity vláken dosahují středních hodnot.

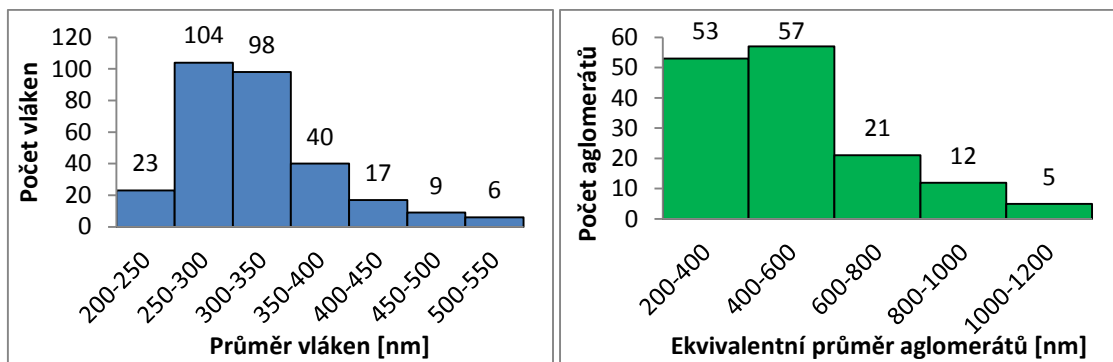
Průměr aglomerátů v tomto vzorku je nejnižší mezi takto připravenými vzorky, obecně jeho hodnota se řadí mezi nejnižší hodnoty průměrů vůbec. Konkrétní hodnota je 647 nm.

**Vzorek: polyuretan s přidavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 30s s amplitudou 40%**



Obrázek – Snímek vlákněné vrstvy polyuretanu s přidavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 60s s amp. 40%, vlevo zvětšení 10000x, vpravo zvětšení 5000x

Vrstva je připravená zvlákněním rozpouštědla s částicemi, vystavená ultrazvuku s amplitudou 40% a následně přidáním polyuretanu. Vrstva se vyznačuje splenými částmi, velmi silnými vlákny. Tento postup nejeví žádný pozitivní vliv.

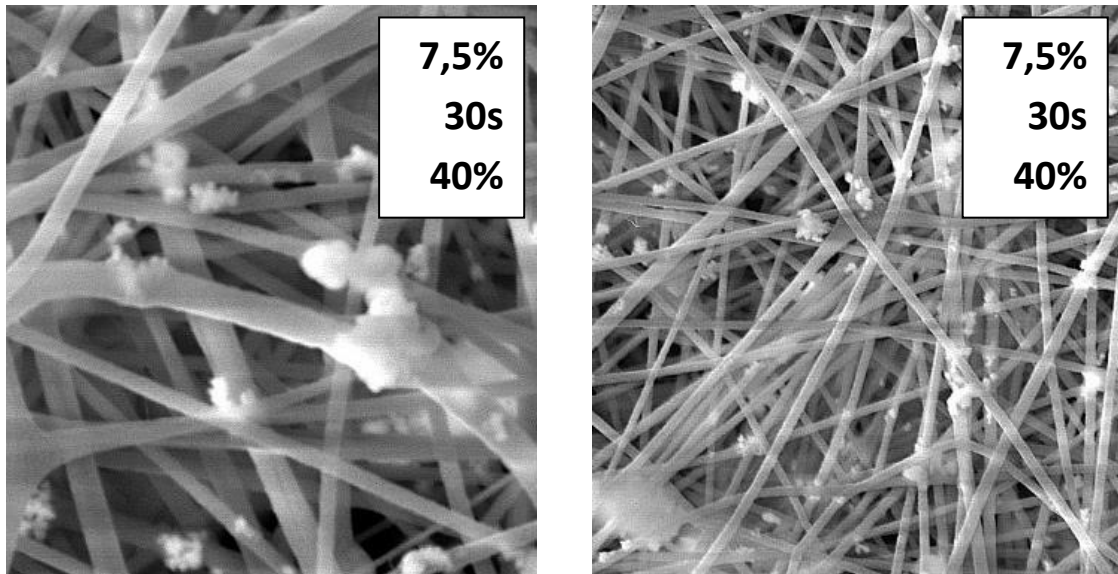


Graf - Histogram průměrů vláken PUR s přidavkem 5% CuO nm s použitím ultrazvuku s amplitudou 40% po dobu 30s, histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 5% při použití ultrazvuku s amplitudou 40% po dobu 30 sekund

Vzorek s koncentrací 5% CuO nm dosahuje nejnižší hodnoty průměrů vláken ve vrstvě. Dvě třetiny změřených průměrů vláken se nachází v intervalu 250-350 nm.

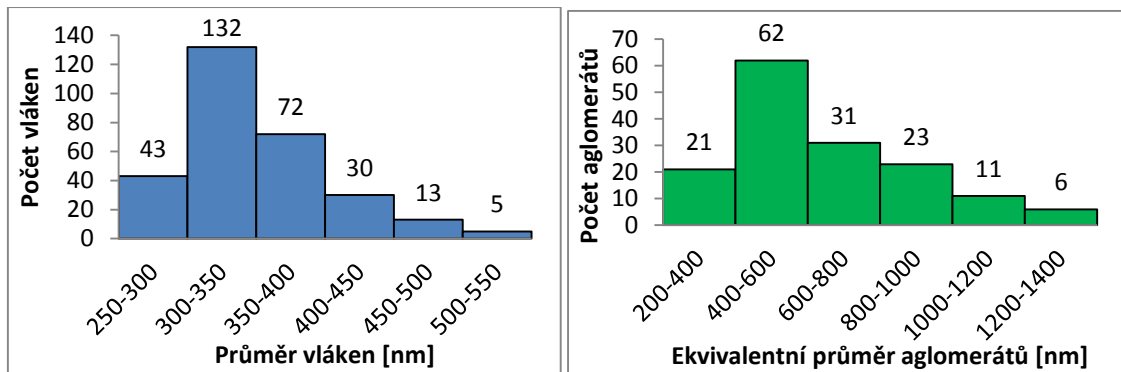
Vzorek obsahuje velké množství malých aglomerátů. V nejnižším intervalu (200-400 nm) se nachází třetina naměřených hodnot. Průměrná hodnota ekvivalentních průměrů aglomerátů je mírně nad 500 nm. Tato hodnota je nejnižší ze všech takto připravených vzorků, dokonce nejnižší ze všech vzorků, které byly vyrobeny.

**Vzorek: polyuretan s přidavkem 7,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 30s s amplitudou 40%**



Obrázek – Snímek vlákněné vrstvy polyuretanu s přidavkem 7,5% CuO nm s použitím ultrazvuku po dobu 60s s amp. 40%, vlevo zvětšení 10000x, vpravo zvětšení 5000x

Vrstva připravená zvlákněním rozpouštědla s částicemi, vystavená ultrazvuku s amplitudou 40% a následně přidáním polyuretanu. Vrstva se vyznačuje častými vadami. Tento postup nejeví žádný pozitivní vliv.

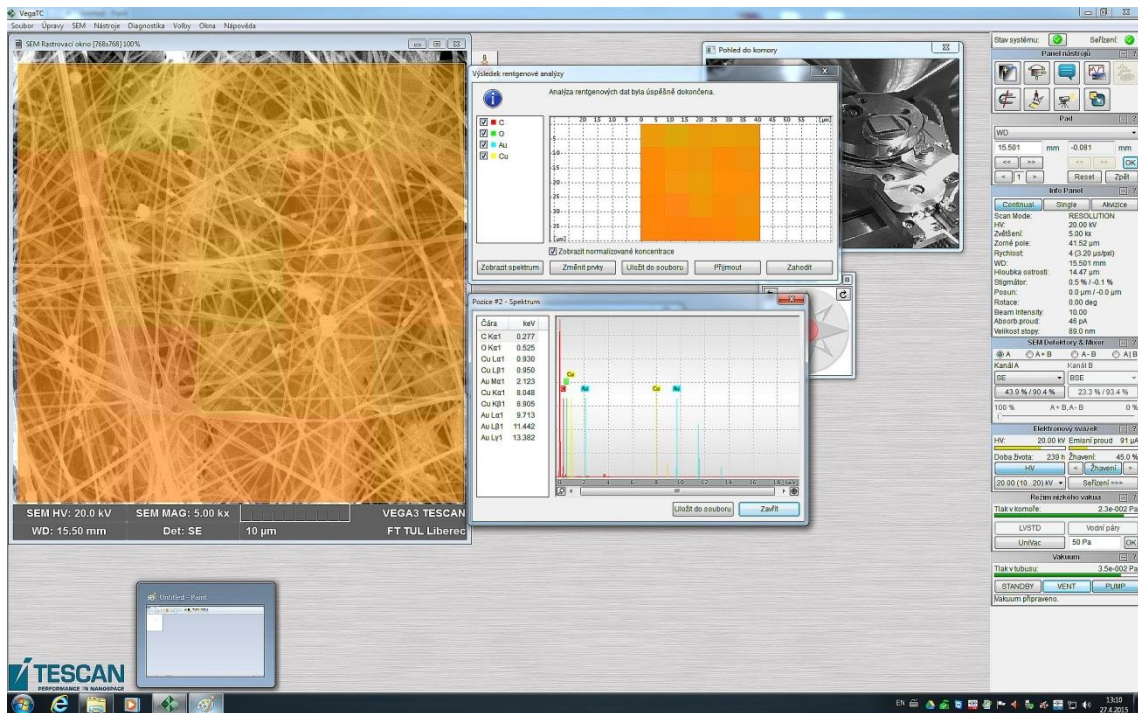


Graf - Histogram průměrů vláken PUR s přidavkem 7,5% CuO nm s použitím ultrazvuku s amplitudou 40% po dobu 30s, histogram ekvivalentních průměrů aglomerátů CuO nm, koncentrace 7,5% při použití ultrazvuku s amplitudou 40% po dobu 30 sekund

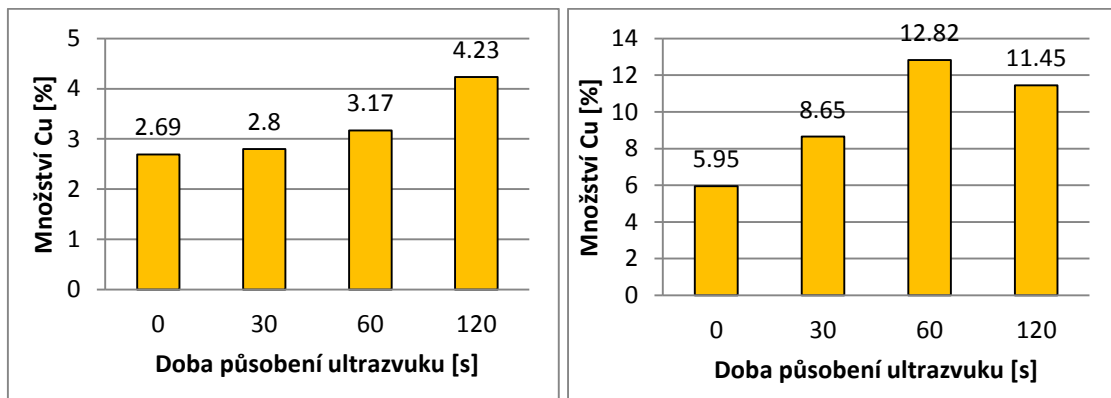
Mezi takto ultrazvukem ovlivněnými vzorky dosahuje tento nejvyšších hodnot průměrů, ale nejnižšího koeficientu uniformity vláken. Z celkového pohledu koeficient 1,02 je druhý nejnižší ze všech vyrobených vzorků v rámci experimentální části.

Průměrná hodnota průměrů aglomerátů je mírně nad 650 nm. V porovnání s ostatními vzorky je možno říci, že tato hodnota patří mezi ty nižší. S malou velikostí aglomerátů nutně souvisí i jejich lepší rozmístění ve vrstvě, jejich hustší rozložení.

## Příloha 3: EDS analýza



Snímek z EDS analýzy. Vlevo snímek vlákněné vrstvy polyuretanu s přidavkem 5% CuO nm vystavené vlivu ultrazvuku po dobu 30s. Snímek je rozdělený na dvacet pět čtverců, okno pojmenované pohled do komory zobrazuje pohled na přístroj v průběhu analýzy.




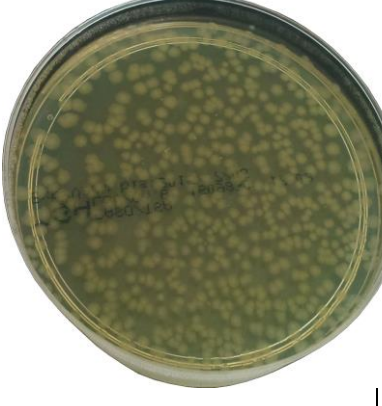

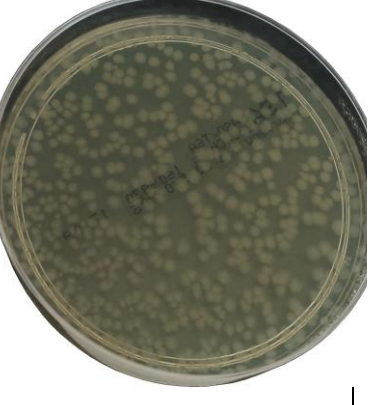
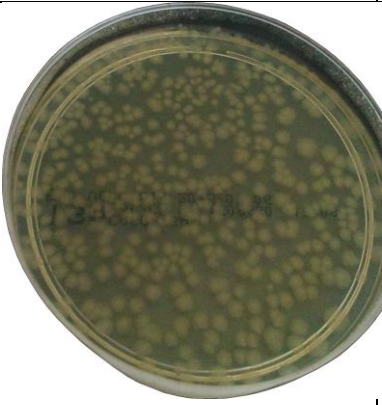




Graf - Histogram množství mědi na povrchu vlákněné vrstvy z polyuretanu s přidavkem 2,5% CuO nm při různé době působení ultrazvuku, histogram množství mědi na povrchu vlákněné vrstvy z polyuretanu s přidavkem 7,5% CuO nm při různé době působení ultrazvuku

Použitím ultrazvuku došlo během zvláknění k vyzvednutí nanočástic mědi na povrch vlákněné vrstvy. Zvýšením doby vystavení ultrazvuku klesá procentuální množství mědi vyskytující se na povrchu vlákněné vrstvy s koncentrací mědi v roztoku 7.5%. Naopak vzorky, jejichž koncentrace je 2,5% CuO nm, při stoupající době působení ultrazvuku vykazují rostoucí hodnoty procenta mědi na povrchu vrstvy.

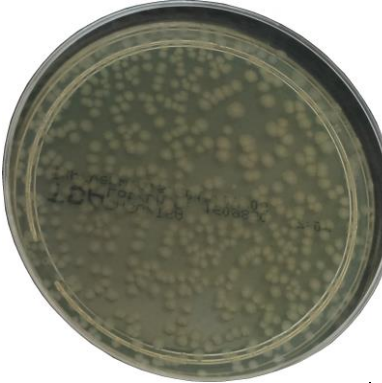










**Příloha 4: Antibakteriální testy**

		
Inokula v čase 0 minut	Inokula v čase 0 minut	Inokula v čase 0 minut
		
PUR s 2,5% CuO nm bez UZ v čase 0 minut	PUR s 2,5% CuO nm s UZ 60s v čase 0 minut	PUR s 2,5% CuO nm s UZ 120s v čase 0 minut
		
PUR s 7,5% CuO nm bez UZ v čase 0 minut	PUR s 7,5% CuO nm s UZ 60s v čase 0 minut	PUR s 7,5% CuO nm s UZ 120s v čase 0 minut

Obr. - TS agary: inokula a vzorky PUR s přidavkem 2,5% a 7,5% CuO nm upravené v UZ během 0s, 60s a 120s , odběr v čase 0 minut

Přítomnost 2,5% CuO nm ve vlákenné vrstvě v čase nula dosáhla maximální účinnosti 24%, zatímco 7,5% CuO nm zvýšilo účinnost až na 50%.

		
Inokula v čase 24 hodin	Inokula v čase 24 hodin	Inokula v čase 24 hodin
		
PUR s 2,5% CuO nm bez UZ v čase 24 hodin	PUR s 2,5% CuO nm s UZ 60s v čase 24 hodin	PUR s 2,5% CuO nm s UZ 120s v čase 24 hodin
		
PUR s 7,5% CuO nm bez UZ v čase 24 hodin	PUR s 7,5% CuO nm s UZ 60s v čase 24 hodin	PUR s 7,5% CuO nm s UZ 120s v čase 24 hodin

Obr. - TS agary: inokula a vzorky PUR s přidavkem 2,5% a 7,5% CuO nm upravené v ultrazvuku během 0s, 60s a 120s , odběr v čase 24 hodin

Na snímcích je vidět velký úbytek bakterií, s dobou působení ultrazvuku se účinnost zvyšuje, však koncentrace 2,5% není dostatečná pro perfektní výsledky. Vlákenná vrstva se 7,5% bez použití ultrazvuku vykazala účinnost 93%, zatímco účinnost upravených vzorků ultrazvukem byla perfektní (100%).