



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta textilní



Nanocelulózové systémy pro textilní aplikace

Diplomová práce

Studijní program: N3957 – Průmyslové inženýrství
Studijní obor: 3901T073 – Produktové inženýrství

Autor práce: **Josef Škvarka**
Vedoucí práce: Ing. Jana Šašková, Ph.D.



Nanocellulose Systems for Textile Applications

Master thesis

Study programme: N3957 – Industrial Engineering
Study branch: 3901T073 – Product Engineering

Author: **Josef Škvarka**
Supervisor: Ing. Jana Šašková, Ph.D.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Josef Škvarka**
Osobní číslo: **T16000108**
Studijní program: **N3957 Průmyslové inženýrství**
Studijní obor: **Produktové inženýrství**
Název tématu: **Nanocelulózové systémy pro textilní aplikace**
Zadávací katedra: **Katedra hodnocení textilií**

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

1. Vypracujte řešerši k dané problematice
2. Laboratorně připravte celulókové nanočástice
3. Navrhněte postup pro značkování nanočástic celulózy pomocí reaktivních barviv včetně metody kvantifikace množství barviva v nanocelulóze
4. Nanočástice celulózy použijte jako výztuž v kompozitu, značkové nanočástice použijte ke kontrole rovnoměrnosti složení kompozitu
5. Výsledky vyhodnoťte a diskutujte možnost praktického využití

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy: **50 - 60 stran**

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

Seznam odborné literatury:

Mondal, Ibrahim H.: Nanocellulose, cellulose nanofibres and cellulose nanocomposites, New York: Nova Publishers, 2016

Clark, M.: Handbook of textile and industrial dyeing, Cambridge: Elsevier, 2011

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jana Šašková, Ph.D.**

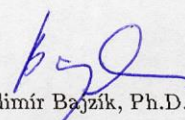
Katedra materiálového inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **29. března 2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **4. května 2018**



Ing. Jana Drašarová, Ph.D.
děkanka



doc. Ing. Vladimír Bajžik, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 21. listopadu 2017

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Poděkování

Děkuji Ing. Janě Šaškové, Ph.D. a prof. Ing. Jakubu Wienerovi, Ph.D. za všestrannou a obětavou pomoc, cenné rady a připomínky při zpracování diplomové práce.

ANOTACE

Cílem této diplomové práce je připravit obarvené nanočástice celulózy a navrhnout postup pro jejich barvení. Obarvené nanočástice jsou lépe viditelné, jedná se o inovativní postup. Takto připravené nanočástice použít jako výztuž v kompozitu a vyhodnotit rovnoměrnost nanosených částic. Dále navrhnout praktické aplikace takto připravených nanočástic.

Práce je rozdělena do teoretické a experimentální části. V teoretické části je popsána celulóza, její struktura, vlastnosti a poznatky o přípravě nanočástic celulózy. Dále jsou zde popisována reaktivní barviva, která slouží k barvení nanočástic, a to jejich vlastnosti, aplikace a vliv na barvitelnost jednotlivých druhů vláken a základní mechanismy tvorby vazby mezi reaktivním barvivem a celulóзовým materiálem. Dále je popsána metoda UV-VIS spektrofotometrie, použitá k vyhodnocení množství fixovaného barviva na materiálu.

Experimentální část popisuje samotnou přípravu nanočástic celulózy a navržený postup jejich značení. Dále popisuje postup aplikace značených nanočástic celulózy do kompozitu a využití takto připraveného materiálu v praktické aplikaci.

Poznatky z experimentální části jsou shrnuty v kapitole výsledky a diskuze.

KLÍČOVÁ SLOVA

- nanočástice
- celulóza
- reaktivní barviva
- kompozit
- kyselina sírová

ANNOTATION

The aim of this Diploma thesis is to prepare dyed cellulose nanoparticles and to propose a procedure for dyeing cellulose nanoparticles. Dyed nanoparticles are more readily visible, which makes this approach innovative. It equally deals with the use of the nanoparticles prepared this way as a support in a composite, with evaluating the uniformity of deposited particles, and with suggesting practical applications of nanoparticles prepared with this method.

The dissertation is divided into a theoretical and a practical part. The theoretical part describes cellulose, its structure, properties and knowledge concerning the preparation of nanoparticles of cellulose. Further on, there is the description of reactive dyes used for marking of nanoparticles of cellulose, mainly their properties, application and influence on dyeability of different types of fibres, basic mechanism of bond formation between a reactive dye and cellulose material. Finally, there is the description of UV-VIS method of spectrophotometry used for evaluation of the amount of dye fixed on the material.

The experimental part of dissertation describes the preparation of nanoparticles of cellulose and the suggested method of their marking. Further on, there is the description of application of marked nanoparticles of cellulose into composite materials and the use of these composite materials in practical application.

The scientific knowledge from the experimental part is summarized in the chapter dealing with results and discussion.

KEY WORDS

- nanoparticles
- cellulose
- reactive dyes
- composite material
- sulfuric acid

Obsah

Seznam symbolů a zkratk	11
Úvod.....	12
1. Celulózová vlákna	13
1.1 Celulóza a její vlastnosti	13
1.2 Nanočástice celulózy.....	16
1.3 Celulózová nanovlákna	17
1.4 Celulózové nanokrystaly.....	18
1.5 Příprava nanokrystalů celulózy kyselou cestou	18
2. Reaktivní barviva.....	19
2.1 Vývoj reaktivních barviv.....	20
2.2 Struktura reaktivních barviv.....	21
2.3 Vlastnosti reaktivních barviv	21
2.4 Syntéza reaktivních barviv	25
3. Aplikace reaktivních barviv	25
3.1 Nukleofilní substituce	26
3.2 Nukleofilní adice.....	28
3.3 Polyfunkční reaktivní barviva	29
3.4 Barvivo na vlákne	30
3.5 Vliv struktury vlákna na barvitelnost.....	31
3.6 Obecný postup barvení reaktivními barvivami	32
4. Metodika použitá k vyhodnocení	33
4.1 UV - VIS spektrometrie	33
4.2 Kvantitativní stanovení v UV – VIS spektrometrii.....	35
5. Stanovení pevnosti v tahu.....	36
5.1 Faktory ovlivňující pevnost v tahu.....	36
5.2 Metodika měření pevnosti v tahu.....	37

6.	Metodika zpracování a vyhodnocení dat	37
6.1	Míry centrální tendence.....	37
6.2	Analýza malých výběrů.....	38
	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
7.	Příprava barevných nanočástic celulózy	40
7.1	Charakteristika vstupních materiálů.....	40
7.2	Postup přípravy barevných nanočástic celulózy	40
7.3	Velikost barevných nanocelulózových částic	43
7.4	Množství nezreagovaného barviva při barvicím procesu.....	45
7.5	Množství uvolněného barviva při kyselé hydrolýze	51
8.	Příprava kompozitu s nanočásticemi celulózy	56
9.	Aplikace – antibakteriální účinky.....	59
9.1	Příprava kompozitního materiálu s antibakteriálními účinky	59
9.2	Test antibakteriálních účinků	61
10.	Výsledky a diskuze	63
11.	Závěr	69
12.	Citovaná literatura.....	71
13.	Seznam obrázků.....	73
14.	Seznam tabulek	74

Seznam symbolů a zkratk

atd.	a tak dále
c	koncentrace
cm	centimetr
g, mg	gram, miligram
g/cm ³	gram na centimetr krychlový
g/m ²	gram na metr čtverečný
g/l	gram na liter
IS	interval spolehlivosti
K1, K2, K3	vzorek kompozitu 1, vzorek kompozitu 2, vzorek kompozitu 3
ml	mililitr
N	newton
nm	nanometr
pH	vodíkový exponent
P _L	pivotová polosuma
R _L	pivotové rozpětí
s	sekunda
T	transmitance
UV	ultrafialové
VZ1 – VZ5	vzorek 1 – vzorek 5
%	procento
°C	stupně Celsia
Φ ₀	dopadající zářivý tok
Φ	prošlý zářivý tok

Úvod

Celulózová vlákna jsou přírodní vlákna získávaná z bavlny, lnu, juty, konopí a obdobných rostlin. Jedná se o surovinu známou a využívanou již mnoho století. Základní rostliny jako bavlník rostou v přírodě a získání suroviny z těchto rostlin není náročné na technologii. Přírodní vlákna jsou preferována koncovými uživateli pro jejich vlastnosti, jsou příjemná na omak.

Nanočástice celulózy jsou známy již několik desítek let, ale zatím nejsou prakticky využívány v průmyslovém měřítku. Jejich potenciál spočívá ve snadné modifikovatelnosti jejich vlastností reaktivně vázanými systémy, které jsou nositeli těchto vlastností. Aplikace takto modifikovaných nanočástic může dodat materiálu, na který tyto nanočástice jsou aplikovány, nové vlastnosti.

Tématem diplomové práce jsou textilní aplikace nanočástic celulózy. Diplomová práce je zaměřena na přípravu nanočástic celulózy a bude zkoumáno, jakým způsobem lze dosáhnout obarvení těchto částic. Na připravených obarvených nanočásticích celulózy bude hodnoceno množství barviva fixovaného na tyto nanočástice. Tyto nanočástice budou využity jako výztuž kompozitního materiálu a bude provedena kontrola rovnoměrnosti vybarvení materiálu. Na základě výsledků experimentu budou diskutovány možnosti praktického využití takto připravených nanočástic celulózy.

Pro přípravu nanočástic byla použita metoda využívající působení kyseliny sírové na celulózový materiál. Jako celulózového materiálu bylo použito viskózní tkaniny, která byla degradována kyselinou sírovou, nadbytečná kyselina byla odstraněna promytím destilovanou vodou a takto vzniklá suspenze částic byla podrobena působení ultrazvuku. Pro značení nanočástic celulózy bylo využito reaktivních barviv. Postup pro barvení nanočástic dosud nebyl popsán o odborné literatuře, jeho návrh a ověření účinnosti je součástí této práce. Barvení nanočástic bylo úspěšně otestováno, takto připravené nanočástice byly změřeny přístrojem Horiba 920 a tím bylo ověřeno, že připravené částice splňují parametry pro nanočástice.

Takto připravené nanočástice byly naneseny jako součást kompozitního materiálu na bavlněnou tkaninu plátňové vazby. Jako pojiva v kompozitním materiálu bylo použito polyvinylakoholu, a to v hmotnostním poměru 1:1. Částice byly naneseny zátěrováním.

Vzniklý kompozit byl podroben zkoušce pevnosti v tahu, bylo prokázáno, že pevnost v tahu se nanesením zátěru významně nezměnila.

Kompozit, který obsahoval modifikované částice celulózy, byl podroben kvantitativnímu hodnocení antibakteriálního účinku. Hodnocení proběhlo metodou AATCC Method 100 – An American Standard 1993. Výsledek hodnocení byl úspěšný, kompozit obsahující modifikované nanočástice vykazoval 100% inhibici na gramnegativní bakterie a 98% inhibici na grampozitivní bakterie.

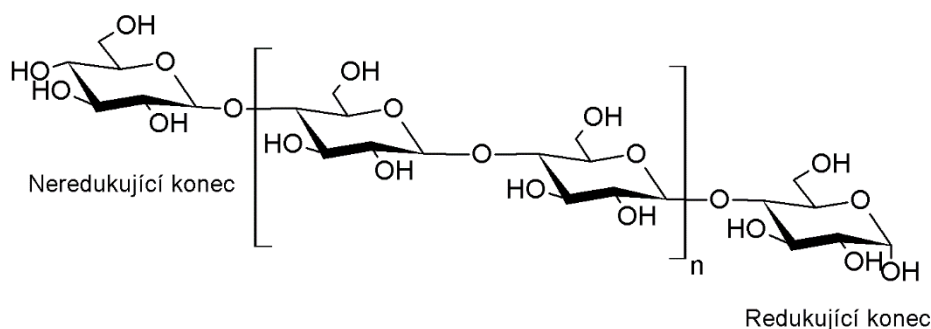
Diplomová práce splnila všechny očekávané cíle, podařilo se v laboratorních podmínkách připravit nanočástice celulózy. Přínosem práce je navržení postupu barvení nanočástic celulózy s kvantifikací množství barviva na výsledném produktu. Pozitivní byl i výsledek antibakteriálních testů na kompozit obsahující modifikované nanočástice celulózy, který potvrdil možnost využití nanočástic celulózy jako nosiče funkčních vlastností.

1. Celulózová vlákna

Celulózová vlákna se skládají z polysacharidů přírodního původu a pocházejí z rostlinných zdrojů. Jedněmi z nejvýznamnějších vláken používaných v textilním průmyslu jsou vlákna bavlněná, dalšími méně významnými zástupci této skupiny vláken jsou například: len, juta, konopí, bambus a kopřivy [1]. Zdrojem těchto vláken je zemědělství, zvláště rostlina bavlník. Celulóza je nejčastěji se vyskytující biopolymer v přírodě, tvoří hlavní složku buněčných stěn rostlin. Kromě rostlin se vyskytuje celulóza také u řas a bakterií.

1.1 Celulóza a její vlastnosti

Celulóza je polysacharid skládající se z dlouhých řetězců opakujících se jednotek glukózy spojených 1,4- β -glykosidickou vazbou (obrázek 1).



Obrázek 1. Celulóza [1]

Makromolekula celulózy se skládá přibližně z 1300 glukózových jednotek, má lineární strukturu a je dobře přístupná pro stericky objemné molekuly reaktivních barviv. Glukózové jednotky jsou spojeny β -1,4-glykosidickou vazbou, pokud jsou spojeny pouze dvě jednotky, tvoří celobinózu, což je nejmenší opakující se sekvence polymeru celulózy. Celulóza je biopolymer, tedy polymer biologického původu, stupeň polymerace není konstantní, a proto délka polymerního řetězce je různá oproti synteticky připraveným polymerům. Polymerní stupeň celulózy může být až deset tisíc polymerních jednotek, toto nastává zejména v surovém dřevě. Glukózová jednotka obsahuje hydroxylové skupiny, které celé makromolekule propůjčují polární charakter. [2] Tato vlastnost umožňuje absorpci značného množství vodné barvicí lázně do vlákna.

Molekula celulózy se skládá ze 3 strukturních elementů:

- redukovaný konec
- glukóza
- neredukovaný konec

Redukovaný konec je tvořen volným hemiacetalem nebo aldehydem na poloze C1. Největší část molekuly tvoří interní glukózové cykly, tyto cykly převažují vzhledem k délce řetězce. Každý interní glukózový cyklus má tři volné hydroxylové skupiny, a to v polohách 2,3,6. Hydroxylovou skupinu navázanou v poloze 6 glukózové jednotky lze považovat za primární alkohol a hydroxylové skupiny navázané v polohách 2 a 3 lze považovat za sekundární alkoholy. [3] Tyto hydroxylové skupiny jsou částmi makromolekuly celulózy, kde lze tuto makromolekulu modifikovat, a umožňují vznik vodíkových můstků mezi jednotlivými makromolekulami celulózy. Díky těmto vodíkovým můstkům mohou makromolekuly celulózy tvořit krystalické struktury, které jsou stabilizovány právě těmito vodíkovými můstky. Tyto krystalické oblasti pak určují

mechanické vlastnosti celulóзовých vláken, způsobují její nerozpustnost ve vodě a standardních organických rozpouštědlech.

Chemickou modifikací celulóзовých vláken lze připravit deriváty celulóзы, a to étery a estery celulóзы. [4] Takto modifikovaný materiál lze využívat v dalších oborech, jako je například farmaceutický průmysl, materiály pro stavebnictví, povlakové a filmtvorné látky.

Viskóзовá vlákna se vyrábějí z celulóзы jako nekonečná vlákna nebo jako střiž. Tato vlákna jsou významným zástupcem chemických vláken. Mohou být lesklá i matovaná. Základní surovinou pro výrobu viskóзовých vláken je alkaliceleulóза, která se získává smáčením celulóзы v 17% roztoku hydroxidu sodného při teplotě 20°C po dobu 60 minut. Následuje zrání roztoku alkaliceleulóзы, kdy se snižuje polymerační stupeň na 250 až 300 polymerních jednotek v řetězci. Xantogenace je proces, při kterém alkaliceleulóза bobtná a ztrácí svoji vláknitou strukturu. V tomto kroku působí na alkaliceleulóзу sirouhlík. Proces xantogenace není ve všech částech molekuly stejný, v krystalických oblastech probíhá pomaleji. Připravený xantogenát je rozpustný v alkáliích (rozpuští se v 4% roztoku hydroxidu sodného). Roztok xantogenátu se nechá zrát, při procesu zrání dochází k odštěpování sirouhlíku z xantogenátu, ale k úplnému odštěpení sirouhlíku ze všech hydroxylových skupin xantogenátu nedojde. V tomto kroku se do viskóзы mohou přidávat matovací prostředky a barviva. Samotné viskóзовé vlákno vzniká zvlákňováním přes trysku, které probíhá v kyselé lázni, kde dochází ke koagulaci a regeneraci celulóзы. Průřez vlákna závisí na průřezu použité trysky. Viskóзовá vlákna mají pevnost v tahu vyšší v suchém stavu než v mokřém stavu, mezi další vlastnosti těchto vláken patří dobrá sorpce vlhkosti a dobrá barvitelnost. [5]

Barvení reaktivními barvivy je založeno na chemické reakci molekuly barviva s hydroxylovými skupinami makromolekuly celulóзы, zatímco jiné způsoby barvení, jako je přímé barvení, je založeno na nevazebných interakcích, jako jsou vodíkové můstky. Reakcí barviva s makromolekulou celulóзы vzniká mezi barvivem a makromolekulou celulóзы kovalentní vazba. [1] Celulóзовá vlákna mohou být barvena kromě reaktivních barviv také jinými druhy barviv, jako jsou azobarviva, přímá barviva, kypová barviva.

1.2 Nanočástice celulózy

Nanočástice celulózy jsou částice široké 2–30 nanometrů a mohou být dlouhé až stovky nanometrů. Při kyselé hydrolýze dochází k příčnému štěpení celulóзовého řetězce do krátkých monokrystalů [3]. Nanocelulózu je možno vyrobit ve dvou modifikacích, a to jako nanocelulóзовé vlákno nebo jako celulóзовé nanokrystalu.

Jako nanočástice jsou označovány částice, které mají alespoň jeden rozměr ve velikosti nanometru. Při přípravě nanokrystalů celulózy se amorfni části celulóзовého vlákna hydrolyzují a zbylé krystalické oblasti již mají vlastnosti nanočástic. [3] Mezi takto vzniklými nanočásticemi se ihned tvoří vodíkové můstky, které tyto nanočástice agregují na útvary velikosti mikrometrů.

Kyselá hydrolýza celulóзовého materiálu není jediným postupem, jak lze získat nanočástice celulózy. Mondal uvádí čtyři základní metody přípravy nanocelulózy:

- Mechanické metody
- Fyzikální metody
- Chemické metody
- Biologické metody

Mechanické metody jsou nejjednodušší metody, jak lze získat nanočástice celulózy. Jednou z těchto metod je homogenizační metoda, která využívá suspenzi celulóзовého materiálu. Tato suspenze je pod tlakem protlačována tryskami v pravidelných intervalech, síla tlaku a četnost pulzů určuje velikost výsledných nanočástic. Jiným způsobem přípravy nanočástic je metoda cryo-crashing, kdy je mokrá celulóza podrobena působení kapalného dusíku. [6] Po rozmrazení vznikne suspenze fragmentované celulózy ve vodném roztoku. Všechny mechanické metody jsou energeticky náročné.

Fyzikální metody zahrnují působení ultrazvuku, mikrovln a gama záření. Působení ultrazvuku se obvykle používá v kombinaci s hydrolýzou, použití samotného ultrazvuku je energeticky náročné. Mikrovlny rozkmitají molekulární fragmenty, čímž dojde k vzniku rozpadu celulóзовých vláken až na nanočástice. [6] Nevýhodou této metody je, že destrukce je značná.

Biologická metoda je založena na působení enzymů, které způsobují degradaci celulóзовého substrátu. Využitím této metody vznikají nanočástice s vysokým krystalickým podílem, dobrou tepelnou stálostí a velkým množstvím hydroxylových

skupin. Výtěžnost lze zvýšit přidáním vody a mikrovlnným ohřevem. Takto připravené nanočástice vykazují lepší mechanické vlastnosti než vlákna připravená ostatními metodami.

Chemické metody přípravy nanočástic celulózy zahrnují postupy:

- Kyselá hydrolýza
- Alkalická hydrolýza
- Využití organických rozpouštědel
- Využití iontových kapalin

Kyselá hydrolýza je popsána detailně v kapitole 1.5 Příprava nanokrystalů. Alkalická hydrolýza je analogická ke kyselé hydrolýze s tím rozdílem, že místo kyseliny sírové se používá roztoku hydroxidu sodného. Pokud je koncentrace hydroxidu sodného menší než 10 %, je nutné roztok hydroxidu sodného s celulózou zahřát. Postup pro přípravu nanočástic celulózy za využití organických rozpouštědel je založen na působení organických látek (N,N-dimetylacetamid) na celulóзовý materiál. Vzhledem k toxicitě rozpouštědel není tento postup příliš rozšířený. [6] Obdobným postupem je využití hydrofilních iontových kapalin (organická sůl v kapalném stavu), jediným rozdílem je záměna toxických organických rozpouštědel za hydrofilní iontovou kapalinu.

V současné době není nanocelulóza využívána průmyslově, ale jsou oblasti, kde se její využití jeví jako výhodné, zejména ve zdravotnictví, papírenském průmyslu, v barvení materiálů [3]. Materiály na bázi nanocelulózy by bylo možno využívat jako plniva do polymerních matric, výrobky z těchto materiálů jsou biologicky odbouratelné stejně jako výrobky z celulózy. Již několik let existuje pilotní projekt výroby nanocelulózy jako suroviny pro papírenský průmysl, tento projekt je realizován v Kanadě a Finsku.

Využití nanocelulózy začíná nabývat většího významu, jedná se o biologicky odbouratelný materiál s výborným poměrem povrchu k objemu, vysoké pevnosti v tahu a s dobrými izolačními vlastnostmi. Na druhou stranu není ověřen její vliv na zdraví, zda nanočástice, byť přírodního původu, nebudou zdraví škodlivé, výzkumy v této oblasti teprve začínají.

1.3 Celulóзовá nanovlákná

Celulóзовá nanovlákná jsou dlouhé vláknité svazky molekul celulózy, které jsou stabilizovány vodíkovými můstky. Průměr těchto vláken je v řádu nanometrů a délka

nanovláken může dosahovat až několika mikrometrů. Nanovlákná se obvykle vyrábí elektrostatickým zvlákňováním z roztoku celulózy. V praxi se aplikují jako výztuž v polymerních matricích. Při přípravě nanovláken celulózy lze využít mechanického postupu, kdy je roztok celulóзовého materiálu podroben vysokotlakému homogenizačnímu procesu, jehož výsledkem jsou celulózová nanovlákná. Roztok pro zvlákňování celulózy je připraven podchlazením mokré celulózy kapalným dusíkem, při kterém dojde k narušení struktury celulózy ledovými krystaly. Po ohřátí na běžnou teplotu dojde ke vzniku fragmentů celulóзовého materiálu ve vodném prostředí. [3] Příprava roztoku pro zvlákňování celulózy podchlazením je energeticky náročná z důvodu použití kapalného dusíku.

1.4 Celulózové nanokrystaly

Částice, které mají rozměry 2–30 nm a vznikají kyselou hydrolyzou celulózy, se nazývají celulózové nanokrystaly. Při kyselé hydrolyze celulóзовého materiálu dochází primárně k degradaci amorfních částí, které jsou strukturními defekty. Tyto amorfni oblasti způsobují příčné štěpení mikrofibril na nanokrystaly. Jak již bylo řečeno, při kyselé hydrolyze nejprve dochází k difúzi kyseliny do amorfních částí fibril a následné hydrolyze glykosidické vazby. Pokud bude kyselá hydrolyza probíhat dostatečně dlouhou dobu, vznikají nanokrystaly. Při tomto procesu se nejprve hydrolyzují snadno dostupné glykosidické vazby uvnitř makromolekuly, v závěrečné fázi hydrolyzy dochází k napadání redukované koncové skupiny a ke tvorbě poruch v nanokrystalech. [3] Napadání redukované koncové skupiny způsobuje vytvoření náboje na povrchu nanokrystalu, konkrétně navázání sulfátové skupiny na molekulu do polohy 6 glukózové jednotky, takto nabitý je pouze 0,5 %–2 % nanokrystalů.

Celulózové nanokrystaly byly již připraveny z různých surovin obsahujících celulózu, z pšeničné slámy, rýžové slámy, sisalu, bavlny a dřeva. [2]

1.5 Příprava nanokrystalů celulózy kyselou cestou

Při přípravě nanokrystalů celulózy kyselou cestou jsou zpracovávána celulózová vlákna v přítomnosti kyseliny sírové za určité teploty a reakčního času. Teplota, čas a koncentrace kyseliny jsou nejdůležitější parametry, na kterých závisí průběh reakce a kvalita produktů. V případě, že reakční doba je příliš dlouhá, dochází k totální hydrolyze celulóзовého vlákna a vlákno je rozpuštěno až na základní glukózové

jednotky, tedy na cukry. Pokud je reakční doba příliš krátká, nedojde k zániku dostatečného množství glykosidických vazeb a tím nedojde k rozštěpení na nanočástice. Dalším faktorem, který významně ovlivňuje hydrolýzu celulózy je teplota, při příliš vysokých teplotách a použití 64% kyseliny sírové může dojít ke karbonizaci celulóзовého materiálu. [3] Hmotnostní poměr kyseliny a celulóзовého materiálu je dalším faktorem, který ovlivňuje výsledný produkt a průběh reakce.

Takto získaný produkt je nutné přelit destilovanou vodou a pH vzniklé suspenze musí být upraveno na neutrální. Získaný produkt má tendenci zpět se agregovat, proto se podrobí účinkům ultrazvuku a vzniká gel nanočástic. Stejný účinek jako působení ultrazvuku má působení mikrovln, gama záření a ultrafialové záření.

Velikost připravených částic závisí na reakčních podmínkách. Čím vyšší je teplota a koncentrace kyseliny, tím vznikají menší částice, je třeba brát v úvahu skutečnost, že může dojít až ke karbonizaci materiálu, tedy k jeho zuhelnatění. Kromě kyseliny sírové lze hydrolýzu celulóзовých vláken provádět také za přítomnosti jiných kyselin, jako jsou kyselina chlorovodíková, kyselina bromovodíková a kyselina fosforečná. [3] V případě využití těchto kyselin se na nanokrystalech nebude tvořit náboj.

V průběhu kyselé hydrolýzy dochází k vedlejším reakcím, jako jsou dehydratace (odštěpení vody z organické sloučeniny) a oxidace (částice odevzdává své přebytečné elektrony). Dehydratace, při které se odštěpí veškeré vodíky, se nazývá karbonizací. Výsledné produkty mohou být ovlivněny i nečistotami ve výchozích celulóзовých vláknech, jako jsou pektiny a hemicelulózy. Tyto nečistoty jsou přítomny vždy, i když pouze ve stopových množstvích.

2. Reaktivní barviva

Reaktivní barviva jsou chemické sloučeniny, které ve své molekule obsahují chromofor, reaktivní systém a sulfoskupinu. První reaktivní barviva byla uvedena na trh v padesátých letech dvacátého století ve Velké Británii [7]. Tato barviva se stala využívanými pro barvení a potiskování vláken na bázi celulózy, která tvoří s vlákny kovalentní vazbu. Výsledkem barvení těmito barvivy jsou zářivé barevné odstíny s velmi dobrou stálobarevností [2]. Charakteristickým znakem reaktivních barviv je jejich schopnost tvořit kovalentní vazbu se substrátem [8] (celulóзовé vlákno).

2.1 Vývoj reaktivních barviv

Reaktivní barviva patří mezi syntetická barviva, jsou relativně rozšířena díky široké paletě svých odstínů a flexibilitě své aplikace. Jak bylo výše zmíněno, počátky vývoje reaktivních barviv sahají do druhé poloviny padesátých let dvacátého století. Prvními reaktivními systémy, které byly použity při syntéze reaktivních barviv, byly triaziny. Následovalo použití dalších látek, jako je pyrimidin, který je stericky objemnější než triaziny, a je lepším aktivátorem nukleofilních substitucí. Barviva, u kterých je jako reaktivní systém použit pyrimidin, se fixují na celulóзовé substráty při použití vytahovacího způsobu barvení při nižších teplotách a barvení je tedy energeticky méně náročné. Právě tato vlastnost určitých reaktivních systémů a snadná aplikace je využívána při průmyslovém barvení textilií až do současnosti.

Dalšími využívanými reaktivními systémy jsou reaktivní systémy na bázi vinylsulfonové skupiny [9]. Tato reaktivní barviva byla původně určena na barvení vlny, postupně se začala využívat i pro barvení ostatních materiálů (celulózy).

Polyfunkční reaktivní barviva byla vyvíjena z důvodu vyšší fixace barviva na vlákno, která u těchto barviv činí až 90 %. Jedná se o barviva s více než jedním reaktivním systémem. Nejprve byla vyvinuta barviva s několika identickými vaznými systémy, dále byla vyvinuta reaktivní barviva s několika různými vaznými systémy v jedné molekule barviva. Tato barviva byla uvedena na trh počátkem osmdesátých let minulého století, v praktické aplikaci se používají převážně bifunkční reaktivní barviva, která jsou aplikovatelná za nižších teplot (65–80°C) v alkalickém prostředí. [9] Koncept heterobifunkčních barviv byl i nadále rozvíjen, snahou bylo, aby oba reaktivní systémy měly podobnou reaktivitu.

Dále byla testována trifunkční barviva, jejich vlastnosti nepředčily vlastnosti bifunkčních barviv, přitom jejich příprava byla podstatně náročnější.

Reaktivní barviva se začala průmyslově využívat téměř okamžitě po jejich syntéze, využívají se i v současnosti. Zpřísnování limitů životního prostředí pro odpadní vody však posunuje jejich praktické využití, upouští se od barvení monofunkčními barviv, která se fixují pouze ze 70 % a zbylých 30 % odchází do odpadních vod a ty musí být čištěny. Z tohoto důvodu se upřednostňují bifunkční reaktivní barviva, která se fixují na substrát z 90 %.

2.2 Struktura reaktivních barviv

Reaktivní barviva jsou aniontová barviva rozpustná ve vodě, což je významné pro praktické aplikace ve výrobních procesech [2]. Molekula reaktivního barviva je složena ze tří základních částí:

- Chromofor
- Reaktivní systém
- Sulfoskupina

Chromofor je část molekuly, která zajišťuje její barevnost, je z chemického pohledu nejčastěji azosloučeninou, méně často konjugovaný antrachinonový systém. Většina reaktivních barviv, která poskytují žluté až červené odstíny, obsahují azosloučeniny jako chromofory. Chromofory pro modré odstíny jsou na bázi antrachinonů, chromofory pro zelené odstíny jsou na bázi komplexů ftalocianinu.

Reaktivní systém je část molekuly barviva a zajišťuje vznik vazby mezi molekulou barviva a vláknem a fixuje barvivo na vlákno.

Reaktivitu barviv připravených na bázi kyanurchloridu ovlivňuje počet substituovaných pozic na aromatickém kruhu. Pokud chromofor obsahuje aminoskupinu, při kondenzaci s kyanurchloridem vzniká vysoce reaktivní barvivo, a to z toho důvodu, že je substituován pouze jeden atom chlóru. Tato barviva jsou snadno hydrolyzovatelná a výsledný produkt stabilizovatelný puftrem. Pokud jsou substituovány dva atomy chlóru, první je substituován chromoforem a druhý například aminoskupinou, reaktivita výsledného barviva klesá a tato barviva reagují s vláknem při teplotách přibližně okolo 80 °C. Reaktivitu těchto barviv lze zvýšit, pokud je atom chlóru nahrazen atomem fluóru [8]. Při nahrazení třetího atomu chlóru terciálním aminem dostáváme barvivo vysoce rozpustné ve vodě.

2.3 Vlastnosti reaktivních barviv

Reaktivní barviva se obvykle dodávají v pevném skupenství ve formě prášku, případně granulí, výjimečně se mohou vyskytovat ve formě vysoce koncentrovaných roztoků. V praxi toto usnadňuje manipulaci s nimi.

Reaktivní barviva monofunkční se obvykle fixují na vlákno ze 70 %, zatímco reaktivní barviva bifunkční se fixují na vlákno až z 98 % [10]. Reaktivní barviva monofunkční mají

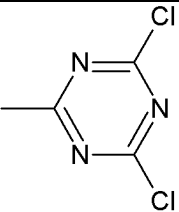
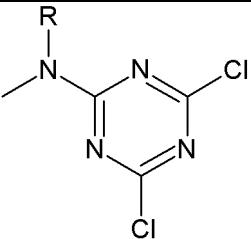
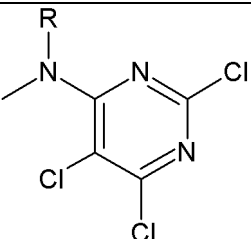
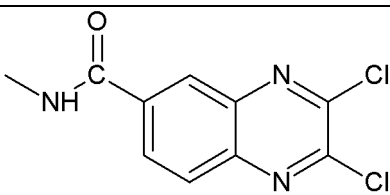
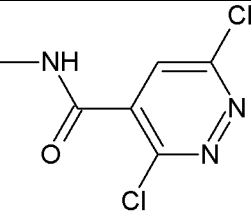
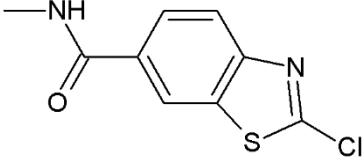
pouze jeden reaktivní systém, bifunkční barviva mají v molekule barviva dva reaktivní systémy. Barvicí lázeň po ukončení barvení v případě monofunkčních barviv obsahuje ještě 30 % barviva, které je společně s barvicí lázní vypouštěno do odpadních vod. V současné době se zpřísnujícími se limity pro odpadní vody je výhodnější používat bifunkční barviva, kde po ukončení barvení zbývají v barvicí lázni pouze jednotky procent nezreagovaného barviva.

Reaktivní systém je část molekuly, která zajišťuje schopnost molekuly vytvářet kovalentní vazbu s celulózovým substrátem. Prvním významným reaktivním systémem pro reaktivní barviva byl reaktivní systém založený na kyanurchloridu. Tento systém byl v průběhu vývoje modifikován v monofluorotriazinový systém.

Monofluorotriazinová barviva jsou komerčně využívána od konce 70. let 20. století, experimentálně byla ověřována od počátku 60. let, kdy byla připravována z kyanorfluoridu, příprava kyanurfluoridu je technologicky náročná vzhledem k tomu, že vznikají vedlejší produkty hydrolytickými reakcemi.

Přehled vybraných reaktivních systémů je uveden v tabulce 1.

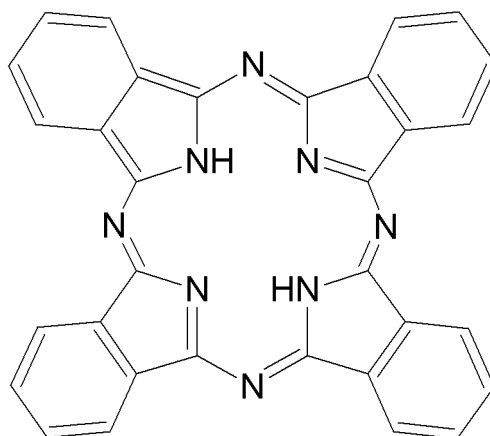
Tabulka 1 Vybrané reaktivní systémy

Název reaktivního systému	Vzorec reaktivního systému
Kyanurchloridový systém	
Dihalogenotriazinový systém	
Trihalogenopyrimidinový systém	
2,3-chinoxalinový systém	
Dichloropyridazinový systém	
Chlorobenzothiazolový systém	

Z uvedených reakčních systémů byl nejrozšířenější 2,4,5-trichlorpyrimidinový systém. Barviva na bázi tohoto systému byla určena pro barvení celulóзовých vláken za využití mechanismu nukleofilní substituce a to buď substitucí chlóru v poloze 2, nebo v poloze 4. [11] Jinak je mechanismus obdobný jako při použití reaktivního systému odvozeného od kyanurchloridu.

Reaktivní systém lze využít jako nosič úprav. Na reaktivní systémy nemusí být nutně navázán pouze chromofor, mohou zde být navázány i jiné chemické struktury, jako jsou látky snižující hořlavost, antibakteriální látky apod. Tyto látky se na substrát váží stejnými mechanismy jako reaktivní barviva s tím rozdílem, že po aplikaci těchto látek nedojde k obarvení materiálu, ale k úpravě jeho vlastností [12]. Obvykle se pro snížení hořlavosti využívají organické sloučeniny fosforu, které jsou navázány na reaktivní systém. Takto aplikovaná nehořlavá úprava bude mít delší životnost než dočasná nehořlavá úprava, právě pro vznik kovalentních vazeb mezi reaktivním systémem obohacným o fosfor a vláknem.

Existují reaktivní barviva, jejichž chromofor má již sám o sobě zajímavé vlastnosti. Jedná se například o ftalocyaniny, které jsou schopny uvolňovat singletový kyslík. Je to atom kyslíku v excitovaném stavu, do kterého se dostane přijetím energie z okolí, obvykle přijetím energie z UV nebo viditelného záření. Singletový kyslík poškozuje buněčné struktury, čímž způsobí smrt živých jednobuněčných organismů. Ftalocyaniny jsou tetrabenzo-kondenzované-5,10,15,20-tetraazaporfiriny. Jde o biologicky odbouratelné látky, které mají schopnost generovat singletový kyslík a za vhodných podmínek generují i další druhy reaktivního kyslíku. Generace reaktivního kyslíku ftalocyaniny je podmíněna interakcí se světlem o vhodných vlnových délkách. Ftalocyaniny se svou molekulovou strukturou podobají porfyrinům a methylové modři. Singletový kyslík a ostatní druhy generovaných kyslíkových radikálů mají silné biocidní účinky na bakterie, kvasinky, houby a řasy. Ftalocyaninový skelet díky jeho sterické objemnosti je možno poměrně snadno modifikovat na jeho periferiích substitučními reakcemi. Takto zavedené substituenty mohou významným způsobem ovlivňovat vlastnosti ftalocyaninu v jejich interakci s buňkami a tkáněmi živých organismů [13]. V současné době jsou ftalocyaniny průmyslově aplikované sloučeniny především v medicíně, kde se využívá jejich baktericidních vlastností. Dále se využívají jako inhibitory vývoje zelených řas ve vodním prostředí. Ne všechny molekuly, které obsahují ftalocyaninový skelet, jsou ve vodě rozpustné, vodorozpustnost záleží na struktuře a substituentech umístěných v periferních částech molekuly.



Obrázek 2: Ftalocyaninový skelet [1]

Ftalocyaninový skelet (obrázek 2) používaný v textilních aplikacích obsahuje obvykle atom kovu, nejčastěji měď. Tyto sloučeniny mají tyrkysovou barvu a používají se jako barviva, častěji však jako pigmenty. Atom mědi určuje barevný odstín, a zároveň působí antibakteriálně, samotný atom mědi má antibakteriální vlastnosti. V současnosti probíhá ve světě vývoj modifikace vlastností ftalocyaninů, která má zajistit jejich lepší rozpustnost ve vodě a zároveň snížit jejich agregaci. Budoucnost využití takto modifikovaných ftalocyaninů je zejména v aplikacích pro zdravotnictví, které potřebují tyto sloučeniny ve vodě rozpustné formě bez nežádoucího jevu agregace [14].

2.4 Syntéza reaktivních barviv

Při syntéze reaktivních barviv se často vychází z ostatních tříd barviv, jako jsou azobarviva, antrachinonová barviva a ftalocyaninová barviva. Do molekul těchto barviv je zaveden reaktivní systém, který zajišťuje vznik kovalentní vazby mezi barvivem a substrátem. Postup používaný pro zavedení reaktivního systému zahrnuje sekvenční nukleofilní substituci chloridových atomů následovanou reakcí s primárními aminy. [1]

3. Aplikace reaktivních barviv

Aplikace reaktivních barviv na celulósová vlákna se provádí ve vodném prostředí s přídavkem alkálie, teplota barvicí lázně závisí na použitém barvivu. Vysoká substantivita barviva působí při barvení zvýšení koncentrace barviva více na povrchu vlákna než ve vlastní barvicí lázni, tím se zvyšuje rychlost reakce barviva s reaktivními skupinami na vlákne. Během barvení část barviva hydrolyzuje za vzniku produktů, které

nejsou schopny reagovat s vláknem. [15] Produkty vzniklé hydrolyzou barviva a nezreagované barvivo se odstraňují z vláken praním, které následuje po barvení.

Při samotném procesu barvení reaktivními barvivy, která v molekule obsahují jednu nebo dvě reaktivní skupiny ($-\text{SO}_3\text{H}$), případně atomy (Cl, F), reagují reaktivní skupiny s hydroxylovými skupinami celulózy. Nejběžnější reaktivní systémy jsou založeny na heterocyklických sloučeninách, obzvláště kyanurchloridu (2,4,6-trichlór-1,3,5-triazin), popřípadě pyrimidinu a chinoxylinu [16]. V triazinovém cyklu atomy dusíku silně polarizují vazbu C-N, tím se na uhlíkových atomech nesoucích reaktivní atom halogenu (chlór, fluór) vytváří kladný náboj, tedy místo s nízkou elektronovou hustotou v molekule. Do tohoto místa probíhá nukleofilní atak elektronového páru pocházejícího z kyslíku hydroxylové skupiny celulózy, kdy celá tato reakce se odehrává v alkalickém prostředí. Pro urychlení reakce se celulóza modifikuje za působení hydroxidu sodného na natrium-celulózu, která je silnějším nukleofilním činidlem než samotná celulóza [16]. Tato reakce probíhá mechanismem nukleofilní substituce. Kromě mechanismu nukleofilní substituce může probíhat i mechanismem nukleofilní adice na dvojnou vazbu [10]. Pro průběh nukleofilní adice je vhodné, pokud je dvojná vazba aktivovaná, obvykle sulfoskupinou ($-\text{SO}_3\text{H}$).

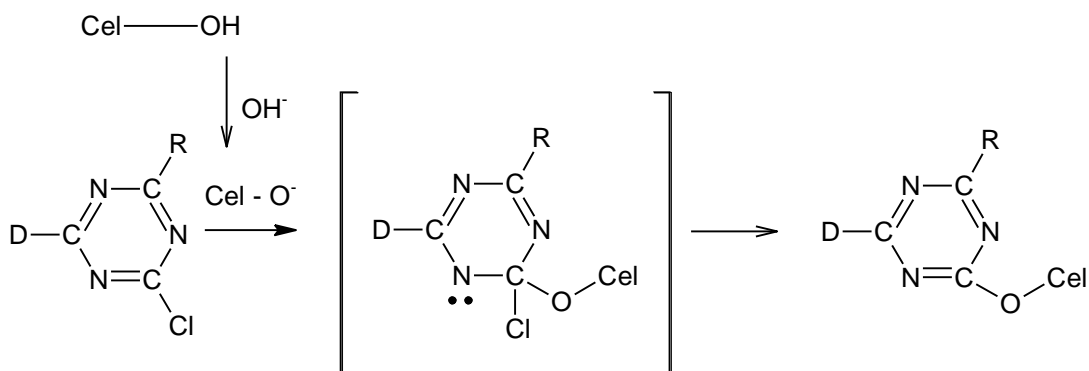
3.1 Nukleofilní substituce

Substituční reakce jsou založeny na substituci jedné skupiny za skupinu jinou. Těmito reakcemi lze připravit velké množství sloučenin, jsou to běžně využívané syntetické reakce. Rychlost nukleofilní substituce je přímo závislá na koncentracích reaktantů, a proto s rostoucí koncentrací reaktantů roste i rychlost reakce. Reakce, jejichž rychlost je přímo závislá na koncentraci reaktantů, nazýváme reakcemi druhého řádu. Nukleofilní substituce probíhá v závislosti na struktuře substrátu dvěma možnými mechanismy:

- Substituce nukleofilní monomolekulární $\text{S}_{\text{N}}1$
- Substituce nukleofilní bimolekulární $\text{S}_{\text{N}}2$

Mononukleární nukleofilní substituce $\text{S}_{\text{N}}1$ probíhá přes intermediární karbokation a její sterický průběh se liší od reakce $\text{S}_{\text{N}}2$. Vzhledem k tomu, že karbokation je achirální a nukleofil může přistupovat z obou stran, vzniká racemát, což je směs enantiomerů v poměru 1:1 [4].

Nukleofilní substituce S_N2 je charakteristická tím, že probíhá v jednom kroku bez tvorby meziproductů. Přistupující nukleofil napadá substrát z opačného směru, než je umístěna odstupující skupina (obrázek 3).



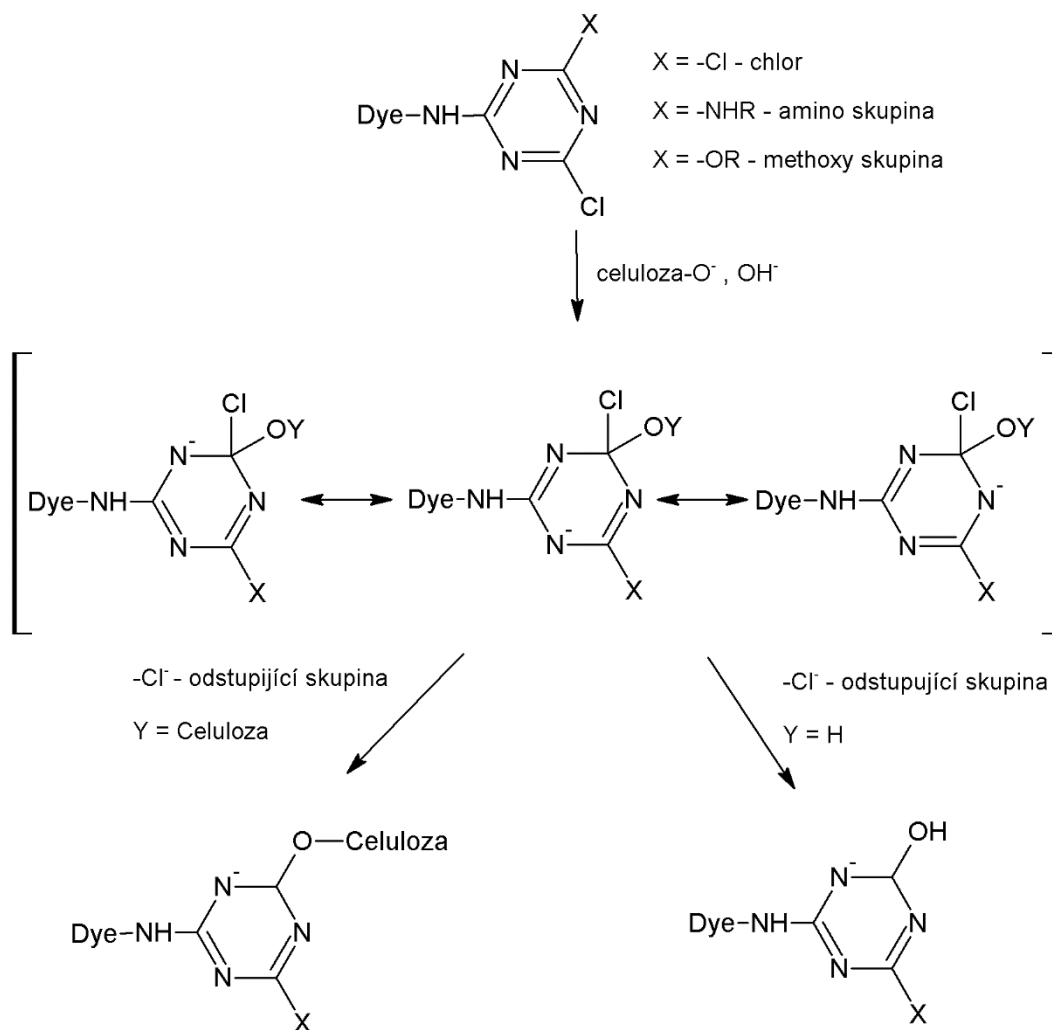
Obrázek 3. S_N2 nukleofilní substituce na monochlorotriazinu [10]

Typickou vlastností aromatických systémů je jejich sklon podléhat substitučním reakcím, při kterých není porušen konjugovaný systém π -elektronů. Vzhledem k přítomnosti tohoto systému je nejčastější reakcí elektrofilní substituce. Méně často tento systém reaguje nukleofilní substitucí, která probíhá za přítomnosti skupin snižujících elektronovou hustotu na aromatickém kruhu, a tím usnadňujících nukleofilní atak. Tyto reakce se využívají při výrobě nitrodifenylových barviv.

Většina vláken reaguje s reaktivními barvivy mechanismem nukleofilní substituce, kdy tato barviva obsahují šestičlenné dusíkaté heterocykly. Mezi nejčastěji využívané dusíkaté heterocykly, které jsou v těchto barvivech dodnes používány, je 1,3,5-triazenylový kruh. V této struktuře se pravidelně střídají atomy uhlíku a dusíku. Na tomto heterocyklickém kruhu je navázán alespoň jeden chloridový nebo fluoridový substituent a aminoskupina (-NH-). Aminová skupina zde zajišťuje navázání chromoforu na dusíkatý heterocyklus. Takto připravené barvivo reaguje s celulózovým aniontem a vytváří kovalentní vazbu mezi barvívem a celulózovým substrátem. [1] V prvním kroku vzniku kovalentní vazby dochází k odebrání elektronů atomům dusíku a v menší míře jsou elektrony odebrány i chloridovému substituentu, tím se sníží hustota elektronů v aromatickém kruhu a ten je aktivován pro nukleofilní substituci.

Význačnou vlastností této reakce je rozsáhlá rezonanční stabilizace meziproductu, ve kterém je přítomen delokalizovaný negativní náboj. V posledním kroku nukleofilní substituce dojde k odstoupení chloridového iontu jako dobré odstupující skupiny.

Současně vzniká kovalentní vazba mezi atomem uhlíku barviva a atomem kyslíku celulózy (obrázek 4).

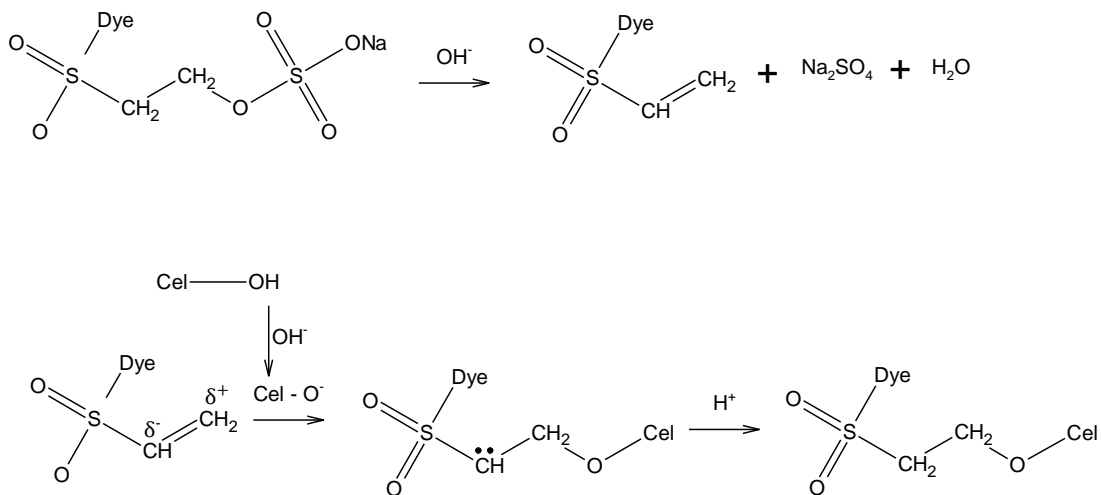


Obrázek 4. Reakce barviva s celulórou [1]

3.2 Nukleofilní adice

Při nukleofilní adici nukleofil aduje na elektrofilní atom uhlíku dvojně vazby. Nová vazba mezi atomem uhlíku a nukleofilem je tvořena elektronovým párem pocházejícím od nukleofilu. Proto se dvojice elektronů původní dvojně vazby mezi $C=C$ musí přesunout k druhému atomu uhlíku, na němž tedy vznikne záporný náboj. Takto vzniklý meziprodukt se může transformovat dvěma způsoby. První z nich je odstoupení hydroxylové skupiny a vznik dvojně vazby mezi nukleofilem a atomem uhlíku. Druhý způsob je pouhá protonace vodíkem [4]. Nukleofilní adicí reagují převážně reaktivní barviva vinylního typu [10], která obsahují sulfoxyethylsulfonovou skupinu

($-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$), která se v průběhu reakce přemění na vinylovou skupinu, na které proběhne adice (obrázek 5).



Obrázek 5. Nukleofilní adice [10]

3.3 Polyfunkční reaktivní barviva

Polyfunkční reaktivní barviva jsou výsledkem snahy o zlepšení fixace reaktivních barviv na vlákno. Hlavním charakteristickým rysem polyfunkčních barviv je přítomnost více než jednoho reaktivního systému v molekule barviva. Nejčastějšími zástupci polyfunkčních reaktivních barviv jsou barviva bifunkční, která mohou obsahovat dva identické reaktivní systémy nebo dva odlišné reaktivní systémy. Dle toho potom reagují se substrátem. Barviva, která mají dva různé reaktivní systémy, se nazývají heterobifunkčními barvivy. Jednou z možností kombinací reaktivních systémů je kombinace monochlorotriazynilového systému s β -sulfátoethylsulfonovou skupinou. Touto kombinací reaktivních systémů s rozdílnými vlastnostmi můžeme dosahovat lepších podmínek pro aplikaci barviva, jako je například zvýšení fixace barviva na vlákno za mírnějších podmínek. [1] Přidáním vhodné kombinace dalších reaktivních systémů můžeme ovlivňovat průběh barvicího procesu, ale zavedením dalších reaktivních systémů dochází ke zhoršení migrace barviva na vláknech a tím se zhoršuje kvalita vybarvení (stejnomořnost vybarvení).

Zvyšováním množství reaktivních systémů do molekuly barviva neúměrně zvyšuje jeho molekulovou hmotnost, nabízí lepší stupeň fixace, tedy více ekonomické využití barviva, ale ani u těchto barviv nelze zamezit hydrolýze barviva v barvicí lázni.

Bifunkční skupiny reagují s dvěma nukleofilními skupinami vlákna, tím dochází k zasítování barviva. Nejprve probíhá eliminační reakce, při které se eliminuje brom za vzniku násobné vazby, na kterou se následně adičně naváže aminoskupina z bílkovinného vlákna. Tato reakce je významná pro barvení přírodních bílkovinných vláken, typicky vlny. Další možností je tvorba fosfátů, při které se využívá reaktivních barviv na bázi fosfonových kyselin.

3.4 Barvivo na vlákně

Při ponoření vlákna do barvicí lázně dochází k adsorpci barviva na vlákno. Barvivo adsorbované na vlákno se může zachovat čtyřmi způsoby:

- difúze dovnitř vlákna
- difúze do povrchu vlákna
- tvorba agregátů na povrchu vlákna
- desorpce z povrchu vlákna

Všechny výše zmíněné děje probíhají při barvicím procesu současně, kdy difúze na povrchu vlákna je děj nežádoucí. Děj, který je prakticky žádaný, je difúze molekul barviva dovnitř vlákna. Tento děj zlepšuje stálost vybarvení a probarvení vlastního materiálu. Difúzi lze rovněž popsat za pomoci Fickových zákonů a difúzního koeficientu. Difúzní koeficient závisí na směru difúze, koncentraci barviva a na chemické a fyzikální struktuře vlákna [17]. Při barvicím procesu se barvivo adsorbuje na povrch vlákna, dochází k nerovnoměrné adsorpci barviva na povrchu vlákna a tím vznikají místa, kde se naadsorbuje přílišné množství molekul barviva. Tím by docházelo k nerovnoměrnému vybarvení vlákna. K eliminaci tohoto nepříznivého jevu se využívá desorpce z povrchu vlákna. Proces desorpce z povrchu vlákna při vhodných technologických podmínkách probíhá nejvíce v místech nejvyšší povrchové koncentrace barviva. Molekuly barviva z těchto oblastí se desorbují a migrují do barvicí lázně a následně se adsorbují na místa o nižší povrchové koncentraci barviva. Tímto způsobem lze dosahovat rovnoměrného vybarvení materiálu.

Barvicí proces je heterogenním procesem, který probíhá na fázovém rozhraní barvicí lázně a povrchu vlákna. Za určitých podmínek probíhá proces vybarvování vlákna až do nasycení vlákna barvivem, tedy do rovnovážného stavu. Jedná se o dosažení termodynamické rovnováhy, jejíž zjištění je obtížné vzhledem k tomu, že se jedná o děj probíhající na fázovém rozhraní mezi kapalnou fází a fází pevnou [17]. Rovnovážného stavu mezi barvivem na povrchu vlákna a barvivem v nejbližším okolí roztoku je dosaženo poměrně rychle, ale k dosažení rovnovážného stavu mezi barvivem na povrchu vlákna a barvivem uvnitř vlákna je třeba delšího času, v extrémních případech až několika dní [17]. Rychlost difúze barviva do vlákna závisí na mnoha faktorech, nejdůležitější a nejsnáze ovlivnitelný faktor je teplota barvicí lázně. Čím je vyšší teplota barvicí lázně, tím je rychlost reakce vyšší. O rovnovážném vybarvení lze mluvit až tehdy, když je vlákno celé stejnoměrně probarveno.

Barvicí proces v případě reaktivního barvení nedosahuje rovnovážného stavu, protože tohoto stavu nelze dosáhnout za běžných technologických podmínek pro dlouhou dobu trvání. Dalším důvodem je hydrolyza barviva, zejména pokud se barví při vyšších teplotách.

Při nižších teplotách se rovnovážný stav posunuje ve prospěch barviva adsorbovaného na vlákne, ovšem při nižších teplotách se doba pro dosažení rovnovážného stavu zvyšuje.

3.5 Vliv struktury vlákna na barvitelnost

Chování různých textilních vláken v barvicích lázních je rozdílné. Některá vlákna lze barvit snadno několika druhy barviv s dobrými výsledky jejich vybarvení. Chemická a fyzikální struktura vláken určuje jejich schopnost přijímat barviva. Z fyzikálního pohledu není struktura vlákna homogenní, ve vláknu se vyskytuje krystalický a amorfni podíl. Struktura povrchu u většiny vláken je odlišná od struktury jádra vlákna. Pokožka vláken je u některých silnější, u jiných je velice tenká. Výrazně se to projevuje u bavlny, jejíž pokožka je velice tenká a bývá nazývána kutikula. Kutikula bavlněného vlákna je tvořena pektiny, tuky, fosfatidy a vosky a její tloušťka se mění se zralostí vlákna. Pro barvicí proces je důležité, zda kutikula vlákna je chemicky, případně fyzikálně rozrušena. [17]

Barvitelnost vlákna je také ovlivněna jeho geometrickým tvarem a rozměry. Geometrický tvar průřezu vlákna ovlivňuje i velikost jeho povrchu, který je schopen adsorbovat barvivo. Čím větší je povrch vlákna, tím větší je plocha umožňující adsorpci barviva do

materiálu [17]. Kruhové průřezy vláken typické pro syntetické materiály znesnadňují přístup barvicí lázně k materiálu vzhledem k tomu, že jednotlivá vlákna ve vložce jsou v těsnějším uspořádání a z tohoto důvodu probíhá adsorpce obtížněji.

3.6 Obecný postup barvení reaktivními barvivy

Pro barvení reaktivními barvivy se nejčastěji používá barvení láznovým (vytahovacím) způsobem. Textilie je ponořena do barvicí lázně, kde barvicí lázeň vlivem své afinity k celulózovým vláknům proniká do vlákna. Pro podpoření tohoto procesu se přidávají do lázně pomocné látky (alkálie, sole a smáčedla), případně se lázeň zahřívá, čímž se urychlí celý proces barvení. V počáteční fázi barvení musí být rychlost adsorpcí barviva na vlákno velmi malá, aby nedocházelo ke vzniku neegálnosti (nestejneměrnosti). Pro zajištění stejnoměrnosti se začíná barvit při 50 °C, kdy se v lázni smáčí materiál, dále se přidávají po 10 minutách pomocné látky (alkálie) a zvyšuje se teplota barvicí lázně až na 90 °C [16]. Při teplotě 60–90 °C textilie v barvicí lázni setrvává 30–60 minut [10]. Díky tomuto postupu vzniká kovalentní vazba mezi molekulou barviva a celulózovým vláknem, tato kovalentní vazba je stálejší než například vazba tvořící se při barvení přímými barvivy, kde se barvivo fixuje na vlákno pouze van der Waalsovými silami a vodíkovými můstky. Následuje praní obarvené textilie ve vodě, kde se textilie zbavuje hydrolyzovaného podílu barviva, iontů alkalických kovů, které by mohly způsobit rozštěpení kovalentní vazby mezi vláknem a molekulou barviva. Pokud je požadavek na zkrácení doby barvení, lze využít barvení za zvýšeného tlaku.

Tento barvicí proces lze rozdělit do dvou základních fází, první z nich je adsorpční a difúzní a druhá je fixační fáze, která je podmíněna přidavkem alkálie. Adsorpční a difúzní fázi lze ovlivňovat teplotou barvicí lázně a dobou setrvání barvené textilie v této lázni, případně množstvím přidaných solí a pomocných látek. Fixační fáze je ovlivňována pH barvicí lázně [10]. Pokud v barvicí lázni budou vysoké koncentrace solí, zvýší se rychlost barvicího procesu z důvodu zamezení vzniku elektrostatických dvojvrstev.

V adsorpční a difúzní fázi se molekuly reaktivního barviva adsorbují na povrchu celulózového vlákna a teprve následně difundují do matrice celulózového vlákna. V tento okamžik jsou molekuly barviva v rovnováze mezi vláknem a barvicí lázní, a jakákoliv úprava barvicí lázně má za následek změnu chování barviva.

Vzhledem k tomu, že celulóza v čisté vodě nese záporný náboj a anion barviva je také záporně nabitý, tyto dvě molekuly se odpuzují. Proto se do barvicí lázně přidává

elektrolyt, nejčastěji chlorid sodný nebo síran sodný. Přídavkem elektrolytu se umožní lepší interakce mezi barvivem a vláknem. Koeficient difúze barviva do vlákna je závislý jak na vlastním barvivu, tak na koncentraci elektrolytu [10].

4. Metodika použitá k vyhodnocení

Pro vyhodnocení množství barviva, které se nefixovalo na vlákno, respektive zhydrolyzovalo, se nejčastěji využívá fotometrie. Fotometrie je metoda založená na absorpci ultrafialového a viditelného záření (200–800 nm), kdy je měřena absorbance záření procházejícího roztokem vzorku.

Vztah mezi absorbancí a koncentrací absorbující látky a tloušťkou absorbující vrstvy vyjadřuje Lambertův–Beerův zákon (rovnice 1).

$$A = \varepsilon_{\lambda} * c * l \quad (\text{Rovnice 1})$$

Kde:

ε_{λ} ... molární absorpční koeficient [$\text{dm}^3 * \text{mol}^{-1} * \text{cm}^{-1}$]

c ... látková koncentrace [$\text{mol} * \text{dm}^{-3}$]

l ... tloušťka absorbující vrstvy [cm]

A ... absorbance

Lambert-Beerův zákon platí pouze pro zředěné roztoky, přibližně pro koncentrace do $0,01 \text{ mol} * \text{dm}^{-3}$. Jedná se o empiricky zjištěný vztah mezi intenzitou prošlého záření, tloušťkou absorbující vrstvy a látkovou koncentrací vzorku. Pokud je ve vzorku přítomno více látek, výsledná absorbance je rovna součtu všech dílčích absorbancí jednotlivých látek.

4.1 UV - VIS spektrometrie

UV – VIS spektrometrie je metoda využívající oblasti ultrafialového a viditelného záření (200–800 nm). Touto metodou se měří zředěné roztoky látek, kdy při průchodu elektromagnetického zářivého toku vzorkem dochází k úbytku intenzity zářivého toku. Na základě velikosti dopadajícího zářivého toku a prošlého zářivého toku se stanovuje transmitance T (rovnice 2). Transmitance udává podíl prošlého záření.

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (\text{Rovnice 2})$$

Kde:

Φ_0 ... dopadající zářivý tok

Φ ... prošlý zářivý tok

T ... transmittance

Absorbance A je záporným dekadickým logaritmem transmittance T , s rostoucí absorpcí záření roste i absorbance (rovnice 3).

$$A = -\log T = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} \quad (\text{Rovnice 3})$$

Kde:

Φ_0 ... dopadající zářivý tok

Φ ... prošlý zářivý tok

T ... transmittance

Při běžném měření nepřekračuje hodnota absorbance hodnotu 1. [18] Pokud je hodnota absorpce záření nulová, je hodnota absorbance rovna nule.

K absorpci světla při průchodu vzorkem dochází pouze tehdy, když mají fotony vhodnou vlnovou délku, která odpovídá rozdílu energií jednotlivých energetických hladin molekuly. Množství absorbovaného světla v závislosti na vlnové délce se nazývá absorpční spektrum. [19] Teoreticky by měly být v absorpčním spektru přítomny jednotlivé čáry označující jednotlivé absorpce na dané vlnové délce. Ve skutečnosti však tyto jednotlivé čáry splývají a vytvářejí absorpční pásy, které po vyhodnocení udávají absorpční maxima.

Absorpcí viditelného a ultrafialového světla je molekule dodána energie a v extrémních případech dochází k štěpení chemických vazeb a na tomto principu probíhají fotochemické reakce. Dále absorpce záření, jak viditelného, tak ultrafialového, způsobuje excitaci elektronů. Molekuly, které jsou excitovány, se dostávají do vyšších vibračních stavů, tedy do stavu s vyšší frekvencí pohybu molekul, mění se délka vazby mezi jednotlivými atomy. [19] Každá molekula má svoji vnitřní energii, tato energie se skládá ze tří dílčích energií: elektronové, vibrační a rotační. Molekula se za běžných podmínek

nachází v základní vibrační hladině a její elektrony nejsou excitovány. Pokud molekula přijme foton, který nese určité množství energie, dochází k přechodu na excitovanou hladinu a molekula přechází ze základní vibrační hladiny na hladinu vibračně-rotační.

Absorbance je ovlivňována efekty substituentů, a to na základě skutečnosti, zda jsou substituenty elektron-donorové nebo elektron-akceptorové. V přítomnosti elektron-donorového substituentu (například hydroxylová skupina, aminoskupina, alkoxy skupina) dochází k posunu k větším vlnovým délkám. Elektron-akceptorové substituenty mají efekt opačný, způsobují posun absorpčního maxima ke kratším vlnovým délkám. V případě přítomnosti kationtu nebo aniontu v molekule barviva hodnoty absorbance jsou posunuty k vyšším vlnovým délkám.

4.2 Kvantitativní stanovení v UV – VIS spektrometrii

Metoda stanovení koncentrace sledované látky ve vzorku je založena na sestrojení takzvané kalibrační řady roztoků, kdy tato kalibrační řada musí svými koncentracemi pokrýt celou předpokládanou škálu možných koncentrací u stanovovaného vzorku. Kromě kalibrační řady vzorků je nutné připravit slepý vzorek (čisté rozpouštědlo), jehož absorbance by měla být co možná nejbližší nule. Dále se provede spektrofotometrické stanovení všech roztoků v kalibrační řadě a na základě absorbancí těchto roztoků o známé koncentraci je sestavena kalibrační přímka, která v ideálním případě vyjadřuje lineární závislost mezi koncentrací a absorbancí.

Vlastní stanovení koncentrace neznámého vzorku je provedeno stanovením jeho absorbance a následným dosazením této absorbance do rovnice kalibrační přímky [20].

Aby výše uvedená metodika poskytovala co možná nejpřesnější výsledky, je třeba provádět tato stanovení při takové vlnové délce, při které daná látka vykazuje nejvyšší hodnotu absorbance. Tato maxima se stanovují na základě série fotometrických stanovení absorbance přes oblast celého viditelného spektra. Výsledek měření je závislý na čistotě kyvety a na homogenitě vzorku. Pokud vzorek obsahuje koloidně rozptýlené nečistoty, případně vykazuje znaky opalescence, měření je nepřesné a je nutné jej opakovat s novým vzorkem.

5. Stanovení pevnosti v tahu

Pevnost v tahu je jednou ze základních mechanických charakteristik textilních materiálů a tato mechanická vlastnost je důležitá pro zpracovatele textilií, výrobce konečných výrobků a konečného spotřebitele. Principem stanovení pevnosti v tahu je podrobení vzorku materiálu tahovému namáhání, při kterém je zaznamenávána velikost síly, při které dojde k přetrhu vzorku. Mechanická zkouška pevnosti v tahu je prováděna na speciálním zařízení, takzvaném dynamometru. Výsledky této zkoušky jsou závislé na geometrii zkušební vzorku, struktuře a uspořádání vláken.

Pro netkané textilie je zkouška pevnosti v tahu prováděna v podélném a příčném směru, aby bylo možné popsat chování textilie v obou těchto směrech. [21] Pevnost v podélném a příčném směru se může lišit, závisí na struktuře textilie a orientaci materiálu.

5.1 Faktory ovlivňující pevnost v tahu

Pevnost v tahu může ovlivňovat větší množství faktorů. Mezi tyto faktory lze zařadit:

- počet zkoušených vzorků
- upínací délka vzorku
- rychlost posuvu příčnicku
- typ použitých čelistí
- porušení vzorku v čelisti

Jako u jakékoliv jiné zkušební metody, počet vzorků ovlivňuje přesnost výsledku. Čím více měření je provedeno, tím je chyba výsledku menší.

Při zkoušce pevnosti v tahu je vzorek určité délky upínán mezi čelisti dynamometru. Velikost upínací délky ovlivňuje velikost počátečního modulu, a to tak, že se vzrůstající počáteční upínací délkou se snižuje velikost počátečního modulu pevnosti v tahu. [21] Z tohoto důvodu musí být pro měření, která mají být mezi sebou porovnávána, počáteční upínací délka všech vzorků stejná.

Rychlost posuvu příčnicku ovlivňuje prodloužení vzorku a sílu při přetrhu vzorku. Aby byly jednotlivé zkoušky mezi sebou porovnatelné, je nutné dodržovat stejnou rychlost posuvu příčnicku. Podle pevnostních modulů pro různé textilie se volí různé rychlosti posuvu příčnicku.

Dalším faktorem ovlivňujícím výsledek zkoušky je typ použitých čelistí. Použité čelisti by měly být schopné udržet zkušební vzorek, aniž by došlo k prokluzu vzorku v čelistech, a zároveň by neměly poškodit vlastní vzorek. Pokud nastane jeden z výše uvedených případů, a to prokluzu nebo poškození vzorku, musí být měření opakováno s novým vzorkem. Pro upínání se obvykle používají hladké čelisti, případně čelisti s vyrytou mřížkou. [21] Pokud materiál v čelistech prokluzuje nebo je náchylný k mechanickému poškození, pak ho lze v čelistech obalit jiným materiálem tak, aby se zabránilo prokluzu nebo poškození při upínání vzorku do čelistí.

Pokud dojde k přetrhu v čelisti, resp. do pěti milimetrů od čelisti, tak daný vzorek musí být vyřazen a zkouška musí být opakována.

5.2 Metodika měření pevnosti v tahu

Pevnost v tahu se měří dvěma způsoby:

- do úplného přetrhu
- do částečného přetrhu

Metoda úplného přetrhu je charakteristická náhlým poklesem zatížení při přetrhu. Při této metodě dochází k úplnému přetrhu, v tomto okamžiku je dynamometr zastaven a zkouška ukončena.

Při metodě částečného přetrhu dochází k natržení vzorku, a to ve chvíli, kdy je působící síla na maximum. Dále je síla snížena na 95 % maxima a zkouška je ukončena.

6. Metodika zpracování a vyhodnocení dat

Data naměřená metodami uvedenými v předchozím textu budou popsána a charakterizována statistickými mírami centrální tendence a rozptýlenosti. Statistické vyhodnocení napomáhá vyznat se v rozsáhlých datových souborech a umožňuje graficky znázorňovat data, která jsou pak dále charakterizována a popisována.

6.1 Míry centrální tendence

Míry centrální tendence vyjadřují popisné charakteristiky, které se snaží nalézt typickou hodnotu datového souboru. Vzhledem k tomu, že jejich získání je snadné, jsou často využívány v praxi. Nejčastěji se vyskytující míry centrální tendence jsou:

- aritmetický průměr
- medián
- modus

Aritmetický průměr je definován jako podíl sumy všech hodnot datového souboru a jejich počtu. Pokud se v datovém souboru vyskytnou odlehlé hodnoty, dochází k posunutí hodnoty aritmetického průměru. Tento jev se ve statistice označuje jako nerobustnost aritmetického průměru vůči odlehlým hodnotám. [22] Z fyzikálního pohledu lze aritmetický průměr vyjádřit jako těžiště dat.

Mediánem je nazývána prostřední hodnota z uspořádaného souboru dat. Medián dělí soubor dat vzestupně seřazených na dvě stejně velké poloviny. Hlavní výhodou této statistické veličiny je její robustnost vůči odlehlým hodnotám obsaženým v datovém souboru. Medián minimalizuje sumu absolutních odchylek měření od zvolené hodnoty.

Modus je hodnota, která se vyskytuje v daném datovém souboru s nejvyšší četností (nejčastěji se vyskytující hodnota statistického znaku v souboru).

6.2 Analýza malých výběrů

V případech, kdy není možné z jakýchkoliv důvodů zajistit počet vzorků větší než 30, nejsou výše uvedené metody statistického zpracování dat spolehlivé.

Pro výběry, kde počet prvků ve výběru se pohybuje v intervalu $\langle 4; 20 \rangle$, byl zaveden tzv. Hornův postup, který je založen na určení hloubky pivotů. Tyto pivoty odpovídají kvartilům výběrů, kde počet prvků je větší než 30. Pivoty jsou vždy dva, horní a dolní pivot, a jsou to vždy celá čísla. Na základě pivotů se provádí odhady parametrů daného výběru [23].

U výběrů s počtem prvků větším než 30 je počítán průměr, u výběrů s počtem prvků v intervalu $\langle 4; 20 \rangle$ je odhadem parametru polohy pivotová polosuma (rovnice 4).

$$P_L = \frac{x_D + x_H}{2} \quad (\text{Rovnice 4})$$

Kde:

x_D ... dolní pivot

x_H ... horní pivot

P_L ... pivotová polosuma (odhad parametru polohy)

Odhadem parametru rozptýlení je pivotové rozpětí (rovnice 5).

$$R_L = x_H - x_D \quad (\text{Rovnice 5})$$

Kde:

x_D ... dolní pivot

x_H ... horní pivot

R_L ... pivotové rozpětí (odhad parametru rozptýlení)

95% interval spolehlivosti pro střední hodnotu (rovnice 6) je vyjádřen statistikou pivotu vztahem:

$$P_L - R_L t_{L;1-\alpha}(n) \leq \mu \leq P_L + R_L t_{L;1-\alpha}(n) \quad (\text{Rovnice 6})$$

Kde:

P_L ... pivotová polosuma

R_L ... pivotové rozpětí

$t_{L;1-\alpha}(n)$... Hornův kvantil pro rozdělení t_L

Analogickým způsobem lze provést testování hypotéz pro malé výběry, kdy statistiky pivotů poskytují spolehlivější výsledky než metody používané pro velké výběry.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7. Příprava barevných nanočástic celulózy

Příprava nanočástic celulózy v laboratorních podmínkách byla provedena na základě kyselé hydrolyzy celulóзовých řetězců 60% kyselinou sírovou. Celulóзовé řetězce vstupují do hydrolyzy ve formě viskóзовé tkaniny, která byla podrobena působení 60% kyseliny sírové po dobu 48 hodin.

7.1 Charakteristika vstupních materiálů

V experimentu byla použita pro přípravu nanočástic celulózy viskóзовá tkanina plátnové vazby. Plošná hmotnost dané tkaniny je 118,09 g/m², dostava v útku 20 nití na centimetr a dostava v osnově 28 nití na centimetr. Pro vlastní rozpouštění byla použita kyselina sírová H₂SO₄ o koncentraci 60 % hmotnostních a hustotě 1,498 g/cm³.

7.2 Postup přípravy barevných nanočástic celulózy

Byl odvážen 1 g suché viskóзовé tkaniny, který byl následně obarven reaktivním barvivem Ostazinová červeň V-RB. Množství reaktivního barviva bylo zvoleno tak, aby výsledné vybarvení bylo 5%. Reaktivní barvivo bylo aplikováno z lázně 1:50, ve které byla koncentrace barviva 1g/l. Koncentrace pomocných látek byla 15g/l uhličitanu sodného (Na₂CO₃) a 50 g/l chloridu sodného (NaCl).

Na přípravu 250 ml barvicí lázně pro pět vzorků bylo odváženo:

- 3,75 g Na₂CO₃
- 12,5 g NaCl
- 0,25 g Ostazinová červeň V-RB

Veškeré tyto komponenty barvicí lázně byly rozpuštěny v destilované vodě a doplněny na objem 250 ml.

Experiment byl proveden na pěti vzorcích na sobě nezávislých o následujících parametrech uvedených v tabulce 2.

Tabulka 2 Hmotnosti výchozích vzorků pro kvantifikaci barvicího procesu

<i>Označení vzorku</i>	<i>Hmotnost vzorku [g]</i>
<i>Vzorek VZ 1</i>	0,997
<i>vzorek VZ 2</i>	0,987
<i>vzorek VZ 3</i>	0,977
<i>vzorek VZ 4</i>	0,992
<i>vzorek VZ 5</i>	0,989

Vlastní barvicí proces byl uskutečněn v barvicím aparátu Ahiba (obrázek 6). Jak již bylo uvedeno výše, barvicí poměr byl 1:50, do kontejneru barvicího aparátu Ahiba byl vždy umístěn přibližně jeden gram suché viskózní tkaniny (tabulka 2) do 50 ml barvicí lázně. Vlastní barvicí proces probíhal při teplotě 80°C po dobu jedné hodiny. Takto bylo nezávisle na sobě nabarveno pět vzorků, nabarvené vzorky byly ponechány volně vyschnout.

Po ukončení barvicího procesu byly jednotlivé vzorky vyjmuty z kontejnerů barvicího aparátu Ahiba a byly čtyřikrát vyprány ve 100 ml vroucí vody. Veškerá zbytková lázeň po barvicím procesu (barvicí lázeň z aparátu Ahiba společně s pracími vodami po jednotlivých praních) byla doplněna na objem 500 ml v odměrné baňce. Takto připravená lázeň byla podrobena fotometrickému stanovení koncentrace nefixovaného podílu reaktivního barviva.



Obrázek 6. Barvicí aparát Ahiba

Vysušené a nabarvené vzorky byly následně umístěny do plastových kelímků, ve kterých byly přelity 5 g 60% kyseliny sírové o hustotě 1,498 g/cm³. Takto připravený vzorek byl ponechán v plastovém kelímku po dobu 48 hodin při laboratorní teplotě.

Po 48 hodinách byla vzniklá směs degradované celulózy přelita 100 ml vody a převedena do 250 ml odměrného válce, kde byla doplněna na objem 200 ml. V dalším kroku proběhla sedimentace koloidně rozptýlených částic celulózy a po 15 minutách byla sedimentace ukončena a bylo slito 150–180 ml matečného roztoku. Tento postup byl opakován dvakrát a při třetím promývání byl místo vody použit roztok uhličitanu sodného Na₂CO₃ o koncentraci c = 10 g/l. Přidáním uhličitanu sodného bylo upraveno pH z kyselé oblasti na hodnotu přibližně pH 8–9, dále byl vzorek opět promyt vodou tak, aby výsledné pH produktu bylo mírně alkalické (pH 7–7,5).

Veškeré matečné roztoky z promývání degradované celulózy byly uchovávány a doplněny na objem 1000 ml v odměrné baňce. Takto připravený roztok matečných louhů byl podroben spektrofotometrickému stanovení koncentrace barviva, které se uvolnilo v důsledku kyselé hydrolýzy celulóзовých řetězců.

Vzorek degradované celulózy byl podroben působení ultrazvuku po dobu 30 sekund, čímž bylo dosaženo vzniku nanočástic celulózy (obrázek 7).



Obrázek 7. obarvené nanočástice celulózy ve formě gelu

Vzniklé nanočástice ze vzorků VZ 1 – VZ 5 byly zvaženy po vysušení do konstantní hmotnosti. Byla vyhodnocena výtěžnost nanočástic celulózy ve vztahu k množství

výchozího materiálu. Hmotnost výchozí látky, produktu a výtěžnost jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3 Výtěžnost nanočástic celulózy z výchozího materiálu

<i>Označení vzorku</i>	<i>Hmotnost výchozího materiálu [g]</i>	<i>Hmotnost produktu [g]</i>	<i>Výtěžnost [%]</i>
<i>Vzorek VZ 1</i>	0,997	0,5784	58,01
<i>vzorek VZ 2</i>	0,987	0,4957	50,22
<i>vzorek VZ 3</i>	0,977	0,5332	54,58
<i>vzorek VZ 4</i>	0,992	0,5079	51,20
<i>vzorek VZ 5</i>	0,989	0,4878	49,32

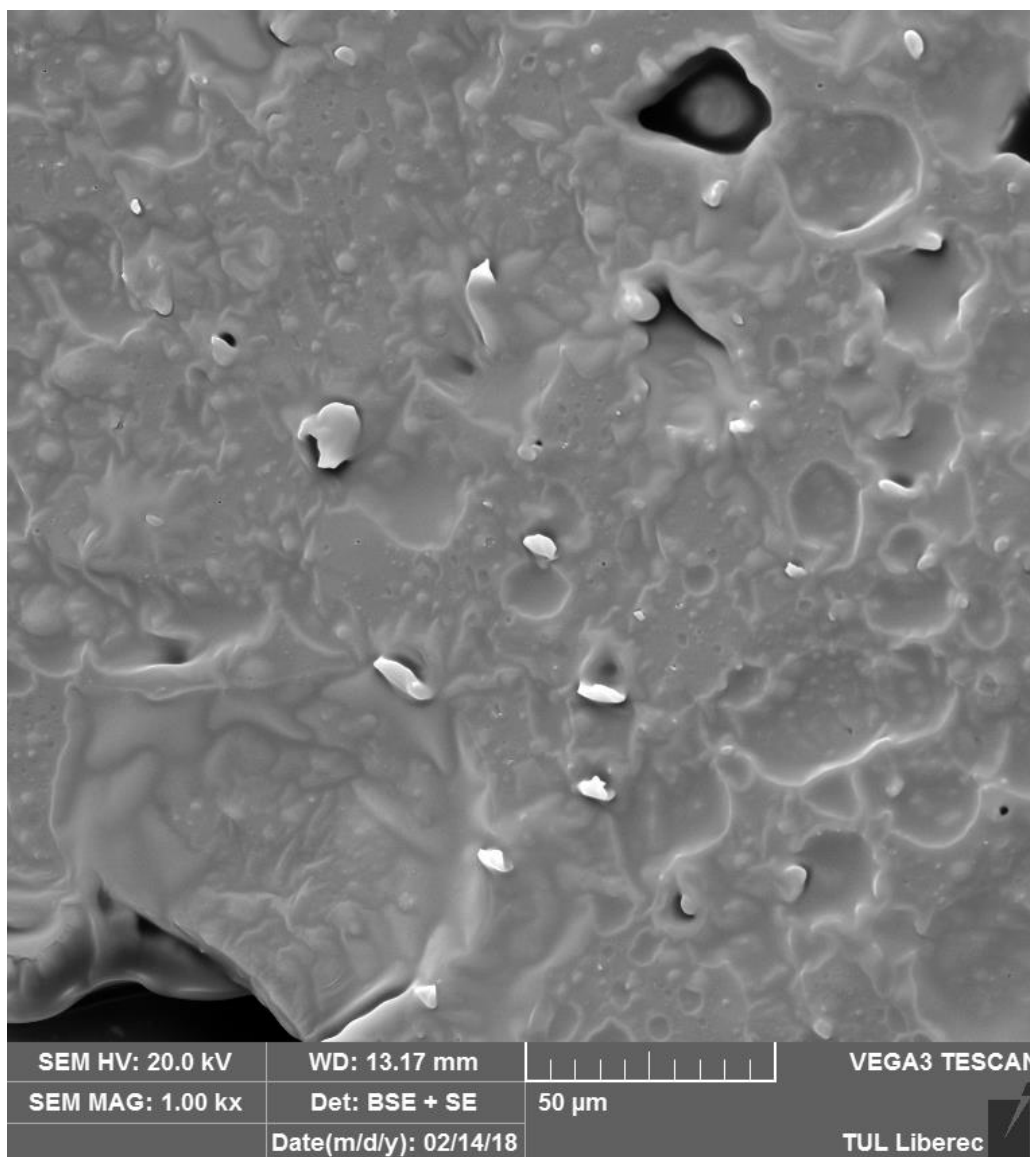
7.3 Velikost barevných nanocelulózových částic

Velikost barevných nanocelulózových částic, které byly připraveny na základě kyselé hydrolyzy viskózní tkaniny, byla zjišťována pomocí elektronového mikroskopu. Jako vzorek byly použity nanočástice celulózy. Připravený roztok nanočástic celulózy byl sražen v absolutním etanolu. Vzniklá sraženina byla podrobena dekantaci dalším podílem absolutního etanolu a sražené nanočástice celulózy, které v této chvíli vytvořily film na dně nádoby, byly přemístěny na terčík pro elektronovou mikroskopii.

Vlastní srážení nanočástic celulózy a jejich následná dekantace byly provedeny podle následujícího postupu:

1 ml vodného roztoku nanočástic celulózy byl přelit 20 ml absolutního etanolu. Následně byl takto vzniklý roztok nanočástic celulózy ponechán po dobu 15 minut v klidu odstát tak, aby vznikl film vysrážených nanočástic celulózy. Nadbytečné množství etanolu bylo dekantováno na objem 5 ml. K tomuto množství dekantovaného roztoku nanočástic celulózy byl přidán další podíl absolutního etanolu o objemu 10 ml. Po této operaci byl film nanočástic celulózy ponechán k volnému odpaření nadbytečného rozpouštědla po dobu 24 hodin.

Jak již bylo uvedeno výše, při srážení nanočástic celulózy v etanolu byl pozorován vznik filmu na dně nádoby, ve které bylo toto srážení prováděno. Tento jev byl potvrzen snímkem z elektronové mikroskopie (obrázek 8), kde je zřejmé, že tyto nanočástice celulózy se opravdu chovají jako filmotvorná látka.

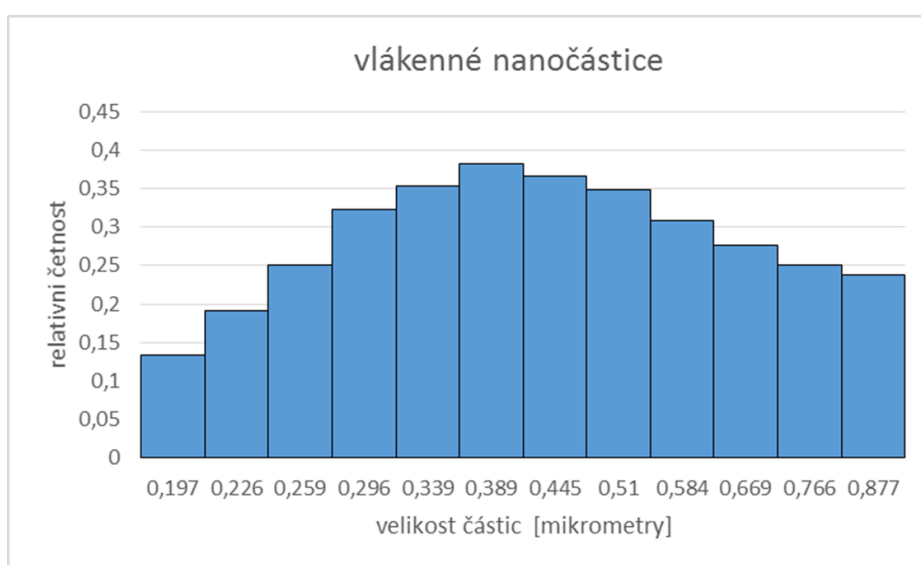


Obrázek 8. Fotografie filmu nanočástic celulózy vysráženého v absolutním etanolu z přefiltrovaného roztoku nanočástic celulózy

Použití absolutního etanolu jako srážedla nanočástic celulózy bylo výhodné z hlediska jeho neomezené mísitelnosti s vodou a zároveň jeho ochotou smáčet celulózové nanočástice. Dalším důvodem, proč byl zvolen absolutní etanol jako optimální srážedlo, bylo, že není schopen rozpouštět nanočástice celulózy. Se zvyšujícím se podílem etanolu ve vodném roztoku nanočástic celulózy dochází k jejich vylučování ve formě filmu na dně nádoby, ve které srážení probíhá. Důvody vzniku filmu nanočástic celulózy lze vysvětlit jevem Ostwaldova zrání, [24] kdy dochází k agregaci drobnějších částic na již vzniklé útvary, které mají větší rozměry. Mimo jiné agregaci nanočástic celulózy podporovala také skutečnost, že tyto nanočástice jsou schopny tvořit vodíkové můstky, a proto mají tendenci se shlukovat a zasíťovat za pomoci vodíkových můstků.

Po vysušení a vysrážení materiálu se vytvořil kompaktní film, ve kterém nelze identifikovat jednotlivé nanocelulózové částice. Podobný jev popisuje Mondal, přičemž v jeho práci byl vzniklý film zkoumán pomocí transmisní elektronové mikroskopie, která ukázala, že skládá z vlákněných úvarů, které mají poměr průměru a délky 1:100. [6]

Na základě tohoto zjištění bylo přistoupeno k identifikaci nanočástic celulózy pomocí analyzátoru velikosti částic Horiba 920. Tento přístroj měří velikost částic na základě rozptylu světla, které prochází roztokem měřených částic, je schopen měřit částice v rozmezí od 50 nm do 2000 nm. Změřením částic na tomto přístroji bylo zjištěno, že připravené nanočástice celulózy mají průměry v rozmezí 197 až 877 nm (obrázek 9).



Obrázek 9. Graf naměřených hodnot velikosti nanočástic

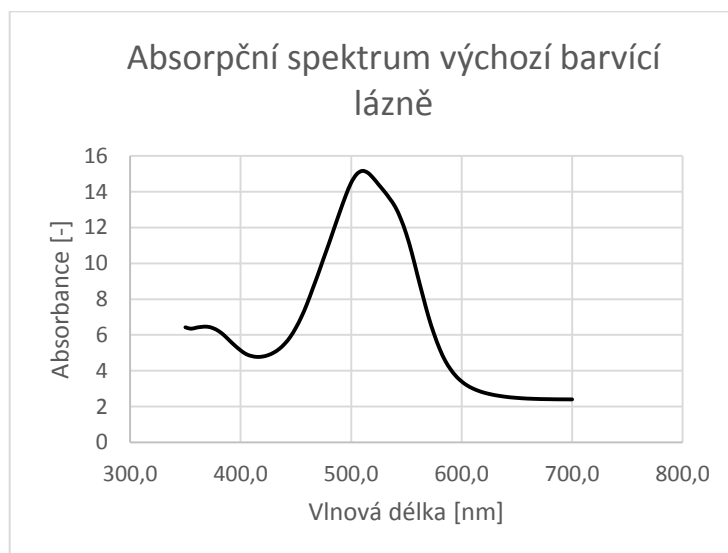
7.4 Množství nezreagovaného barviva při barvicím procesu

Nejprve byla spektrofotometricky stanovena koncentrace výchozí barvicí lázně na přístroji VWR (obrázek 10), která byla použita k obarvení viskózní tkaniny, ze které byly následně připraveny nanočástice celulózy. Pro toto stanovení před započítáním barvení byly odebrány 2 ml původní barvicí lázně, které byly zředěny 1:25, a to tak, že 2 ml výchozí barvicí lázně byly převedeny do 50 ml odměrné baňky a doplněny po rysku destilovanou vodou. Toto zředění bylo provedeno z toho důvodu, aby bylo možno tento vzorek na spektrofotometru změřit vzhledem k tomu, že barvicí roztok byl koncentrovaný.



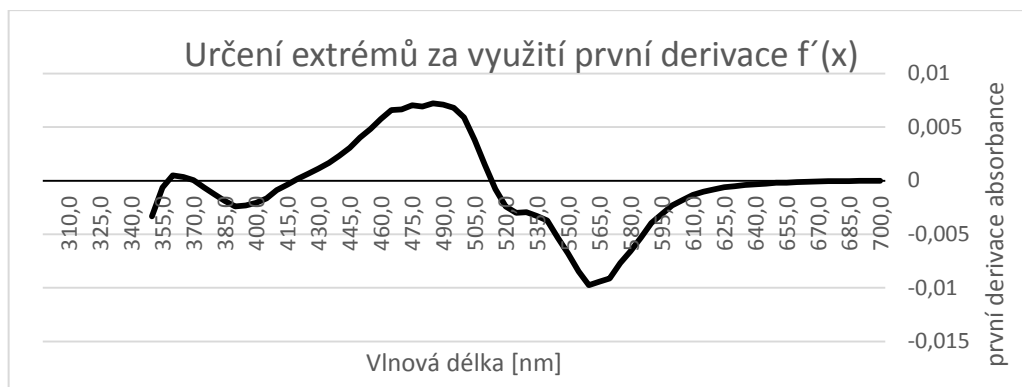
Obrázek 10. Spektrofotometr VWR

Následně bylo provedeno změření spektra takto připraveného vzorku. Toto spektrum zobrazuje obrázek 11.



Obrázek 11. Absorbční spektrum výchozí barvicí lázně

Absorbční maximum výchozí barvicí lázně lze odhadovat na základě absorpčního spektra přibližně 520 nm. Absorbční maximum lze určit numerickou derivací, kdy v extrému funkce (možném absorbčním maximu) první derivace protíná nulovou osu (obrázek 12).



Obrázek 12. stanovení absorbního maxima výchozí barvicí lázně

Jak je patrné z obrázku 12, numerická první derivace protíná nulovou osu na hodnotě 515 nm. Tím byl zpřesněn odhad z předchozího grafu (obrázek 11).

Vlnová délka 515 nm představuje vlnovou délku, při které má roztok barvicí lázně maximální hodnotu absorbance, tedy při této vlnové délce budou rozdíly absorbancí jednotlivých vzorků nejvýraznější.

Na základě známých údajů o výchozí barvicí lázni bylo možno určit koncentraci barvicí lázně před barvením, kdy bylo rozpuštěno 0,25 g barviva ve 250 ml lázně. Z těchto údajů bylo stanoveno, že koncentrace barviva v lázni je 1 g/l (rovnice 7).

$$c = \frac{m}{V} = \frac{0,25}{0,25} = 1 \text{ g/l} \quad (\text{Rovnice 7})$$

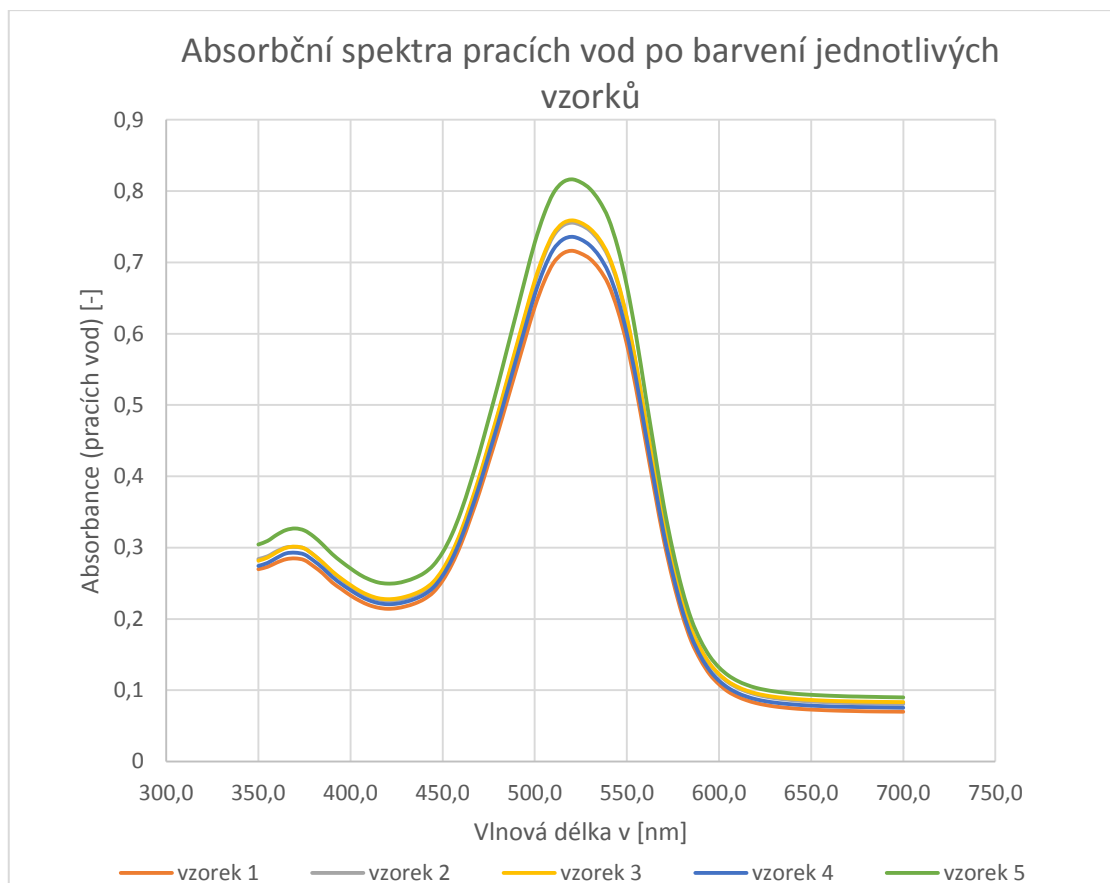
Kde:

c ... koncentrace [g/l]

m ... hmotnost rozpuštěného barviva [g]

V ... objem výchozí barvicí lázně [l]

Množství barviva, které nezreagovalo v průběhu barvicího procesu, bylo stanoveno spektrofotometrickou cestou, kdy byla vyčerpaná barvicí lázeň a jednotlivé práci vody sebrány do odměrné baňky o objemu 500 ml, která byla doplněna po rysku destilovanou vodou. Následně bylo u takto připraveného vzorku změřeno jeho absorbanční spektrum. Absorbanční spektra pro jednotlivé barvené vzorky jsou zobrazena na obrázku 13.



Obrázek 13. Absorbční spektra pracích vod jednotlivých barvených vzorků

Na základě grafu zobrazeného na obrázku 13 lze konstatovat, že jednotlivé vzorky jsou ve velmi dobré shodě. Rozdíly mezi křivkami absorbčních spekter jednotlivých vzorků jsou důsledkem nepřesností vzniklých v průběhu barvicího procesu.

Na základě takto získaných dat bylo určeno procento barviva, které nebylo fixováno na materiál. Výpočet byl proveden podle rovnice 8.

$$L = \frac{A_X \cdot Z_X}{A_0 \cdot Z_0} \quad (\text{Rovnice 8})$$

Kde:

L ... množství nefixovaného barviva [-]

A_X ... absorbance prací vody

Z_X ... zředění prací vody

A_0 ... absorbance výchozí barvicí lázně

Z_0 ... zředění původní barvicí lázně

Dále bylo stanoveno množství barviva fixovaného na materiálu a dle rovnice 9:

$$E = 1 - L \quad (\text{Rovnice 9})$$

Kde:

L ... množství nefixovaného barviva [-]

E ... množství barviva fixovaného na materiálu [-]

Na základě těchto výpočtů byla pro jednotlivé vzorky určena procenta barviva fixovaného na materiálu a procenta barviva v pracích lázních. Tyto hodnoty zobrazuje následující tabulka 4.

Tabulka 4 Výpočet podílu barviva fixovaného na materiál (E) a podílu barviva, které na materiál fixováno nebylo (L)

	vzorek 1	vzorek 2	vzorek 3	vzorek 4	vzorek 5
A_X	0,712118	0,751200	0,754403	0,731591	0,811986
A_0	0,602416	0,602416	0,602416	0,602416	0,602416
Z_X	1	1	1	1	1
Z_0	25	25	25	25	25
$L[\%]$	4,7284	4,9879	5,0092	4,8577	5,3915
$E[\%]$	95,2716	95,0121	94,9908	95,1423	94,6085

Procento nezreagovaného barviva L se pohybovalo v hodnotách 4,72 %–5,39 %. Procento fixovaného barviva se pohybovalo v hodnotách 94,61 %–95,27%, tyto hodnoty odpovídají teoretickému procentu fixace bifunkčního reaktivního barviva, které je udáváno až 97 %.

V dalším kroku byly pro procento fixovaného podílu barviva na materiálu vypočteny statistické charakteristiky. Vzhledem k tomu, že barvicí proces byl souběžně aplikován pouze na pět vzorcích, vyhodnocení bylo provedeno Hornovým postupem pro malé výběry. Byly vypočteny následující charakteristiky tohoto souboru hodnot.

Pivotová polosuma (rovnice 10)

$$P_L = \frac{x_D + x_H}{2} = \frac{94,6085 + 95,0121}{2} = 94,8103\% \quad (\text{Rovnice 10})$$

Kde:

x_D ... dolní pivot

x_H ... horní pivot

P_L ... pivotová polosuma (odhad parametru polohy)

Odhadem parametru rozptýlení je pivotové rozpětí (rovnice 11).

$$R_L = x_H - x_D = 95,0121 - 94,6085 = 0,4036 \% \quad (\text{Rovnice 11})$$

Kde:

x_D ... dolní pivot

x_H ... horní pivot

R_L ... pivotové rozpětí (odhad parametru rozptýlení)

95% interval spolehlivosti pro střední hodnotu je vyjádřen statistikou pivotu (rovnice 12):

$$P_L - R_L t_{L;1-\alpha}(n) \leq \mu \leq P_L + R_L t_{L;1-\alpha}(n) \quad (\text{Rovnice 12})$$

$$94,8103 - 0,4036 \cdot 2,094 \leq \mu \leq 94,8103 + 0,4036 \cdot 2,094$$

$$93,9652 \% \leq \mu \leq 95,6564 \%$$

Kde:

P_L ... pivotová polosuma

R_L ... pivotové rozpětí

$t_{L;1-\alpha}(n)$... Hornův kvantil pro rozdělení t_L

Odhadem parametru polohy je hodnota pivotové polosumy, která je 94,81 %. Pro další statistické zpracování je nutno stanovit parametr rozptýlení Pivotové rozpětí, které je v tomto konkrétním případě 0,4036 %. Na základě těchto parametrů můžeme konstatovat, že interval spolehlivosti je (93,9652; 95,6564) %. Interval spolehlivosti pokrývá všechny naměřené hodnoty procenta fixovaného barviva na materiálu, v souboru nejsou přítomny odlehlé hodnoty.

7.5 Množství uvolněného barviva při kyselé hydrolýze

Množství barviva, které se uvolnilo při kyselé hydrolýze nabarveného celulóзовého materiálu, bylo kvantifikováno na základě spektrofotometrické analýzy matečných roztoků po degradaci celulózy 60% kyselinou sírovou (H_2SO_4). Všechny promývací roztoky degradované celulózy byly slity do litrové odměrné baňky a doplněny po rysku destilovanou vodou. Takto připravené vzorky byly ponechány 48 hodin odstát. Čerstvě slité matečné roztoky mají opalizující tendence. Z důvodu odstranění opalizujících vlastností těchto roztoků, které by jinak zkreslovaly spektrofotometrické stanovení absorbance, bylo přikročeno k tomu, že budou po dobu 48 hodin ponechány odstát.

Bylo připraveno pět vzorků, které byly rozpouštěny výše popsáním postupem. Kromě těchto pěti vzorků byl připraven ještě takzvaný slepý vzorek. Tento slepý vzorek byl připraven rozpuštěním nebarveného výchozího materiálu. Způsob jeho přípravy byl identický k ostatním vzorkům.

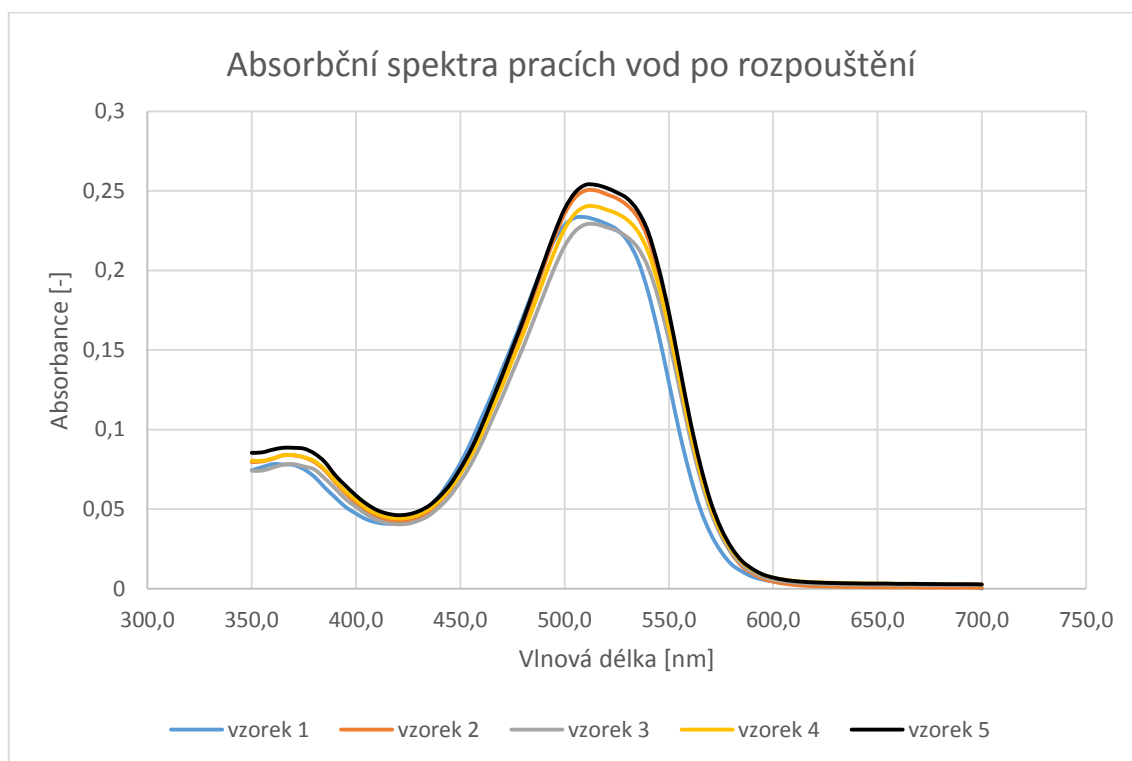
Zařazení slepého vzorku do tohoto experimentu bylo zvoleno z toho důvodu, že při promývání degradovaného celulóзовého materiálu bylo použito 100 ml roztoku hydrogenuhličitanu sodného o koncentraci $c = 1 \text{ g/l}$ za účelem konečné úpravy pH vzorku. Absorbční spektrum slepého vzorku je zobrazeno na obrázku číslo 14.



Obrázek 14. Absorbance slepého vzorku pracích vod degradované celulózy

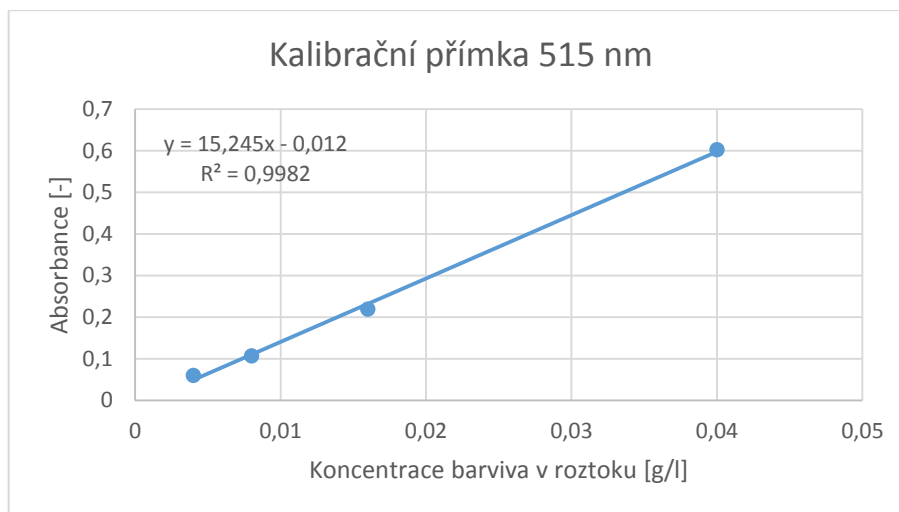
Z důvodu relevantnosti měření byly od všech hodnot naměřených absorbancí odečteny hodnoty slepého vzorku, čímž se vyloučil vliv roztoku uhličitanu sodného, který sloužil k úpravě pH výsledného produktu, a degradované celulózy. Z naměřených hodnot

absorpčního spektra slepého vzorku je patrné, že tento roztok zvyšoval absorbanci vzorků v oblasti celého spektra. Z důvodu odstranění vlivu tohoto faktoru (roztoku uhličitanu sodného) byl slepý vzorek odečten od všech ostatních vzorků (vzorek číslo 1–5). Spektra pracích vod po odečtení absorbance slepého vzorku jsou zobrazeny na obrázku 15.



Obrázek 15. Absorbční spektra matečných roztoků jednotlivých vzorků

Dalším krokem pro kvantifikaci množství barviva v matečných roztocích po rozpouštění vzorků 1–5 bylo sestavení kalibrační přímky, na základě které bylo kvantifikováno množství uvolněného barviva v matečných roztocích jednotlivých vzorků. Kalibrační přímka byla sestavena metodou postupného ředění zásobního roztoku. Jako výchozího roztoku bylo použito roztoku barviva Ostazinová červeň V-RB o koncentraci $c = 0,04 \text{ g/l}$, z něhož byly metodou postupného ředění připraveny roztoky o koncentracích $c = 0,016 \text{ g/l}$; $c = 0,008 \text{ g/l}$ a $c = 0,004 \text{ g/l}$. Z těchto roztoků byla sestavena kalibrační řada, která umožňuje kvantifikovat množství barviva v matečných roztocích jednotlivých rozpouštěných vzorků. Kalibrační přímka je zobrazena na obrázku 16.



Obrázek 16. Kalibrační přímka pro stanovení množství barviva v matečných roztocích po rozpouštění

Na základě takto sestavené kalibrační přímky lze stanovit koncentrace barviva v matečných roztocích rozpouštěných vzorků, a to na základě regresní rovnice, která je uvedena v grafu na obrázku 16. Regresní rovnici po vyjádření koeficientu x dostáváme ve tvaru (rovnice 13):

$$x = \frac{y+0,012}{15,245} \quad (\text{Rovnice 13})$$

Po formální substituci (z důvodu sjednocení značení) $x = c$ a $y = A$ dostaneme rovnici 14:

$$c = \frac{A+0,012}{15,245} \quad (\text{Rovnice 14})$$

kde:

c ... koncentrace barviva v matečném roztoku v [g/l]

A ... absorbance matečného roztoku při 515 nm po odečtení absorbance slepého vzorku při 515 nm

Po dosazení hodnot absorbancí matečných roztoků vzorků 1–5 snížených o hodnotu absorbance slepého roztoku při 515 nm dostáváme koncentraci barviva v těchto matečných roztocích.

Tabulka 5 Koncentrace barviva v matečných roztocích jednotlivých vzorků

	vzorek 1	vzorek 2	vzorek 3	vzorek 4	vzorek 5
<i>absorbance vzorku</i>	0,243632	0,260413	0,239245	0,250356	0,263894
<i>absorbance slepého vzorku</i>	0,010177	0,010177	0,010177	0,010177	0,010177
<i>absorbance vzorku - absorbance slepého vzorku</i>	0,233455	0,250236	0,229068	0,240179	0,253717
<i>c [g/l]</i>	0,016101	0,017201	0,015813	0,016542	0,01743

Tabulka č. 5 zobrazuje absorbance jednotlivých vzorků matečných roztoků po rozpouštění celulózového materiálu kyselinou sírovou. Vzhledem k tomu, že k promývání byl použit roztok uhličitanu sodného, bylo nutno připravit a změřit absorbanci slepého vzorku a tuto odečíst od absorbancí jednotlivých vzorků. Na základě takto upravené absorbance byly vypočteny koncentrace barviva uvolněného do matečného roztoku z rozpouštěného materiálu při procesu degradace obarvené viskózní tkaniny. Hodnoty koncentrací uvolněného barviva do matečných roztoků jednotlivých vzorků se pohybují v rozmezí od 0,015 g/l do 0,017 g/l.

Na základě výše uvedených spektrofotometrických měření byly vypočteny podíly fixovaného barviva u jednotlivých vzorků, a to jak množství fixovaného barviva po vlastním barvení, tak i množství barviva po degradaci obarveného celulózového materiálu 60% kyselinou sírovou. Celkovou bilanci fixovaného podílu barviva u jednotlivých vzorků shrnuje následující tabulka 6.

Tabulka 6 Množství barviva fixovaného na materiálu po degradaci kyselinou sírovou

	VZ1	VZ2	VZ3	VZ4	VZ5
<i>nezreagované barvivo – barvení [%]</i>	4,8 %	5,0 %	5,0 %	4,8 %	5,4 %
<i>nezreagované barvivo – barvení [g]</i>	0,0024	0,0025	0,0025	0,0024	0,0027
<i>uvolněné barvivo při degradaci [%]</i>	32,2 %	34,4 %	31,6 %	33,0 %	34,8 %
<i>uvolněné barvivo při degradaci [g]</i>	0,0161	0,0172	0,0158	0,0165	0,0174
<i>Fixované barvivo na finálním produktu [%]</i>	63,0 %	60,6 %	63,4 %	62,0 %	59,8 %
<i>Fixované barvivo na finálním produktu [g]</i>	0,0315	0,0303	0,0317	0,0310	0,0299

Množství barviva fixovaného na finálním produktu, tedy na nanočásticích celulózy, se pohybuje v rozmezí 59,8 % - 63,4 %. Ztráta barviva při degradaci viskózního

materiálu kyselinou sírovou se pohybuje v rozmezí 31,6 %–34,8 %, podíl nezreagovaného barviva při barvicím procesu činí 4,8%–5,4%.

Následně bylo statisticky vyhodnoceno množství fixovaného barviva na finálním produktu v procentech. Vzhledem k nízkému počtu vzorků bylo vyhodnocení opětovně provedeno Hornovým postupem.

Pivotová polosuma (rovnice 15)

$$P_L = \frac{x_D + x_H}{2} = \frac{60,6 + 63,0}{2} = 61,8 \% \quad (\text{Rovnice 15})$$

Kde:

x_D ... dolní pivot

x_H ... horní pivot

P_L ... pivotová polosuma (odhad parametru polohy)

Odhadem parametru rozptýlení je pivotové rozpětí (rovnice 16).

$$R_L = x_H - x_D = 63,0 - 60,6 = 2,4 \% \quad (\text{Rovnice 16})$$

Kde:

x_D ... dolní pivot

x_H ... horní pivot

R_L ... pivotové rozpětí (odhad parametru rozptýlení)

95% interval spolehlivosti pro střední hodnotu je vyjádřen statistikou pivotu (rovnice 17):

$$P_L - R_L t_{L;1-\alpha}(n) \leq \mu \leq P_L + R_L t_{L;1-\alpha}(n) \quad (\text{Rovnice 17})$$

$$61,8 - 2,4 \cdot 2,094 \leq \mu \leq 61,8 + 2,4 \cdot 2,094$$

$$56,77 \leq \mu \leq 66,83$$

Kde:

P_L ... pivotová polosuma

R_L ... pivotové rozpětí

$t_{L;1-\alpha}(n)$... Hornův kvantil pro rozdělení t_L

Pivotová polosuma pro podíl fixovaného barviva na finálním produktu je 61,8 %. Pro další statistické zpracování je nutno stanovit parametr rozptýlení Pivotové rozpětí, které je v tomto konkrétním případě 2,4 %. Na základě těchto parametrů můžeme konstatovat, že interval spolehlivosti je (56,77; 66,83) %. Interval spolehlivosti pokrývá všechny naměřené hodnoty procenta fixovaného barviva na materiálu, v souboru nejsou přítomny odlehlé hodnoty.

8. Příprava kompozitu s nanočásticemi celulózy

Při přípravě kompozitu byla zvolena jako nosná vrstva bavlněná tkanina plátňové vazby, jejíž plošná hmotnost byla 90 g/m², dostava osnovy byla 26 nití/cm a dostava útku byla 17 nití/cm.

Na tuto tkaninu, která v kompozitu plní funkci plniva, byl jako matrice nanesen roztok nanocelulózy v polyvinylalkoholu v různých poměrech. Pro experimentální ověření fyzikálních vlastností kompozitu bylo přistoupeno k přípravě tří vzorků. První z připravených vzorků K1 byl zatřen pouze 15% polyvinylalkoholem bez dalších příměsí. Vzorek K2 byl zatřen 1% roztokem nanočástic celulózy v 15% polyvinylalkoholu a třetí vzorek, K3, byl zatřen 50% roztokem nanočástic celulózy v 15% polyvinylalkoholu.

Tyto vzorky byly připraveny tak, aby mokrá přivažek, ať 15% polyvinylalkoholu, nebo jeho roztoku s nanočásticemi celulózy, byl vždy konstantní. Zatíraný roztok polyvinylalkoholu byl na tkaninu aplikován rovnoměrným nalitím a následným rozetřením v celé ploše tkaniny. Vzorek s takto naaplikovaným roztokem nanocelulózy v 15% polyvinylalkoholu byl následně zvážen. V dalším kroku byl vysušen v elektrické sušárně na teplotu 80°C po dobu 20 minut. Vysušený vzorek byl opětovně zvážen. Na vysušený a zvážený vzorek byla aplikována druhá vrstva nánosů roztoku nanocelulózy v 15% polyvinylalkoholu. Množství aplikovaného roztoku nanocelulózy v 15% polyvinylalkoholu hmotnostně odpovídalo množství tohoto roztoku, který byl aplikován v prvním kroku. Po nanesení byl vzorek zvážen za mokra (nanesené dvě vrstvy), opětovně sušen v elektrické sušárně na teplotu 80°C po dobu 20 minut a po vysušení zvážen (tabulka 7).

Tabulka 7 Tabulka hmotností výchozích vzorků před aplikací roztoku nanočástic celulózy v PVA a celkových hmotností takto upravených vzorků

<i>Číslo vzorku</i>	<i>K1</i>	<i>K2</i>	<i>K3</i>
<i>Hmotnost neupraveného vzorku [g]</i>	3,41	3,52	3,46
<i>Mokrý přivažek po prvním zátěru [g]</i>	11,87	7,86	10,15
<i>Suchý přivažek po prvním zátěru [g]</i>	2,45	2,97	2,46
<i>Mokrý přivažek po druhém zátěru [g]</i>	10,93	10,11	9,98
<i>Suchý přivažek po druhém zátěru [g]</i>	1,44	1,33	1,31
<i>Celková hmotnost vzorku [g]</i>	7,30	7,82	7,23

V následujícím kroku byla provedena charakterizace takto připraveného kompozitního materiálu, a to zkouškou pevnosti v tahu. Pevnost v tahu byla stanovována na vzorcích šíře 1 cm a upínací délky 5 cm, přičemž celková délka vzorku byla 10 cm. Zkoušky pevnosti v tahu byly provedeny na přístroji Labortech. Od každého kompozitu K1–K3 bylo testováno vždy 8 vzorků v osnovním směru výchozí tkaniny a 8 vzorků v útkovém směru výchozí tkaniny. Naměřené výsledky zobrazuje tabulka číslo 8.

Tabulka 8 Zobrazení dat naměřených při zkoušce kompozitů K1–K3 v tahu a neupraveného výchozího materiálu; všechny pevnosti jakou uvedeny v [N]

<i>označení</i>	<i>pevnost [N] neupraveny</i>		<i>pevnost [N] K1</i>		<i>pevnost [N] K2</i>		<i>pevnost [N] K3</i>	
	<i>osnova</i>	<i>útek</i>	<i>osnova</i>	<i>útek</i>	<i>osnova</i>	<i>útek</i>	<i>osnova</i>	<i>útek</i>
<i>číslo trhu</i>								
1	68,13	44,18	88,19	71,87	99,23	67,07	92,93	52,38
2	70,18	44,76	97,44	72,83	99,29	67,74	95,27	52,96
3	71,9	46,55	98,88	75,84	99,35	70,66	96,65	55,09
4	74,37	46,99	99,02	76,89	99,36	73,17	96,82	55,24
5	80,19	48,18	99,32	78,99	99,47	74,08	99,04	56,38
6	81,48	49,02	99,34	79,25	99,52	74,13	99,55	56,82
7	82,83	49,34	99,34	79,94	99,52	74,45	99,55	58,07
8	83,23	49,55	99,35	79,99	99,55	74,6	99,64	58,23

Počet vzorků v každém směru byl stanoven na osm z důvodu náročnosti přípravy vzorků. Zkouška pevnosti v tahu prokázala, že aplikováním nanočástic celulózy v polyvinylalkoholu se pevnost nesnížila, naopak lze prokázat, že došlo k určitému zlepšení pevnosti. Hlavní podíl na zvýšení pevnosti měla přítomnost polyvinylalkoholu jako prostředku pro fixaci nanočástic celulózy na výchozí tkanině. Výsledky zkoušky pevnosti v tahu jsou uvedeny v tabulce 8.

Měření jsou vyhodnocena pomocí Hornova postupu pro malé výběry. Pro každý vzorek byl vypočítán interval spolehlivosti dle následujícího postupu (postup výpočtu je demonstrativní a je uveden pouze pro neupravený vzorek v osnovním směru).

Pivotová polosuma (rovnice 18)

$$P_L = \frac{x_D + x_H}{2} = \frac{70,18 + 82,83}{2} = 76,505 \text{ N} \quad (\text{Rovnice 18})$$

Kde:

x_D ... dolní pivot

x_H ... horní pivot

P_L ... pivotová polosuma (odhad parametru polohy)

Odhadem parametru rozptýlení je pivotové rozpětí (rovnice 19).

$$R_L = x_H - x_D = 82,83 - 70,18 = 12,65 \text{ N} \quad (\text{Rovnice 19})$$

Kde:

x_D ... dolní pivot

x_H ... horní pivot

R_L ... pivotové rozpětí (odhad parametru rozptýlení)

95% interval spolehlivosti pro střední hodnotu je vyjádřen statistikou pivotu (rovnice 20):

$$P_L - R_L t_{L;1-\alpha}(n) \leq \mu \leq P_L + R_L t_{L;1-\alpha}(n) \quad (\text{Rovnice 20})$$

$$76,505 - 12,65 \cdot 0,469 \leq \mu \leq 76,505 + 12,65 \cdot 0,469$$

$$70,23 \leq \mu \leq 82,78$$

Kde:

P_L ... pivotová polosuma

R_L ... pivotové rozpětí

$t_{L;1-\alpha}(n)$... Hornův kvantil pro rozdělení t_L

Tabulka 9 Statistické vyhodnocení dat

označení vzorku	neupraveny		K1		K2		K3	
	osnova	útek	osnova	útek	osnova	útek	osnova	útek
$P_L [N]$	76,51	47,05	98,39	76,39	99,41	71,10	97,41	55,52
$R_L [N]$	12,65	4,58	1,90	7,11	0,23	6,71	4,28	5,11
95% IS [N]	5,93	2,15	0,89	3,33	0,11	3,15	2,01	2,40
dolní mez IS [N]	70,57	44,90	97,50	73,05	99,30	67,95	95,40	53,12
horní mez IS [N]	82,44	49,20	99,28	79,72	99,51	74,24	99,42	57,91

Pro vzorky K1 a K2 se intervaly spolehlivosti překrývají a mezi těmito vzorky není statisticky významný rozdíl. Vzorek K3 je statisticky odlišný ve směru útku od vzorků K1 a K2, ve směru osnovy není statisticky významný rozdíl mezi vzorky K1, K2 a K3. Statistické zpracování dat zkoušky pevnosti v tahu je uvedeno v tabulce 9.

9. Aplikace – antibakteriální účinky

Pro aplikaci nanočástic celulózy jsou nejperspektivnější tyto oblasti [25]:

- polymerní kompozity
- gely a hydrogely
- biologické aplikace

Na základě těchto zjištění bylo přistoupeno k aplikaci polyfunkčního reaktivního barviva, které jako chromofor využívá strukturu obsahující ftalocyaninový skelet. Ten je znám jako struktura, která uvolňuje tzv. aktivní kyslík (singletový kyslík), který má silné baktericidní vlastnosti. Bylo přistoupeno k přípravě nanočástic celulózy, na kterých by byl kovalentní vazbou navázán právě ftalocyaninový skelet. Ftalocyaninový skelet byl vázán ve formě polyfunkčního ftalocyaninového barviva. Vzhledem k tomu, že molekuly ftalocyaninu jako většina stericky objemnějších organických molekul jsou citlivé na teploty převyšující 100°C, byla vlastní aplikace polyfunkčního ftalocyaninového barviva prováděna při 80°C po dobu jedné hodiny.

9.1 Příprava kompozitního materiálu s antibakteriálními účinky

V rámci tohoto experimentu byly barveny 2,02 g výchozí viskózní tkaniny. Vybarvení bylo stanoveno analogicky jako v předchozím pokusu na hodnotu 5 %. Barvicí lázeň byla připravena dle následujícího barvicího předpisu:

Na přípravu 100 ml barvicí lázně bylo odváženo:

- 1,5 g Na_2CO_3
- 15 g NaCl
- 0,1201 g polyfunkčního ftalocyaninového reaktivního barviva

Veškeré tyto komponenty barvicí lázně byly rozpuštěny v destilované vodě a doplněny na objem 100 ml.



Obrázek 17. Viskózová tkanina nabarvená ftalocyaninovým barvivem

Takto připravená barvicí lázeň byla přelita do kontejneru barvicího automatu Ahiba, kde proběhlo vlastní obarvení materiálu. Po jedné hodině byl obarvený materiál vyjmut z kontejneru barvicího automatu Ahiba a byl čtyřikrát vyprán ve 100 ml vroucí vody. Praní bylo ukončeno v okamžiku, kdy se z nabarveného materiálu nevolňovalo žádné barvivo do prací lázně. Nabarvený vzorek materiálu byl vysušen v horkovzdušné sušárně při teplotě 80°C po dobu 30 minut (obrázek 17). Vysušený vzorek byl následně přenesen do plastového kelímku, ve kterém byl přelit příslušným množstvím 60% kyseliny sírové (na 1 g rozpouštěného materiálu bylo aplikováno 3,34 ml 60% kyseliny sírové). Vzorky obarveného materiálu přelitého příslušným množstvím 60% kyseliny sírové byly ponechány při laboratorní teplotě po dobu 48 hodin. Po uplynutí 48 hodin byly vzorky přelity nadbytkem vody a bylo upraveno jejich pH do mírně alkalické oblasti v rozmezí hodnot pH 7 až pH 8. Takto zpracované vzorky degradovaného obarveného viskózového materiálu byly podrobeny působení ultrazvuku po dobu 5 minut.

Takto připravené nanočástice celulózy byly aplikovány na bavlněnou tkaninu plátňové vazby, jejíž plošná hmotnost byla 90 g/m², dostava osnovy 26 nití/cm a dostava útku

17 nití/cm. Po aplikaci nanočástic celulózy byl vzorek sušen při teplotě 80°C po dobu 20 minut. Takto připravený vzorek byl podroben testu antibakteriálních účinků.

9.2 Test antibakteriálních účinků

Test antibakteriálních účinků byl proveden metodou AATCC Method 100 – An American Standard 1993. Jedná se o kvantitativní hodnocení antibakteriálních účinků. Test byl proveden doc. Mgr. Irenou Lovětinskou-Šlamborovou, Ph.D., z Technické univerzity Liberec. K testům byly použity dva bakteriální kmeny:

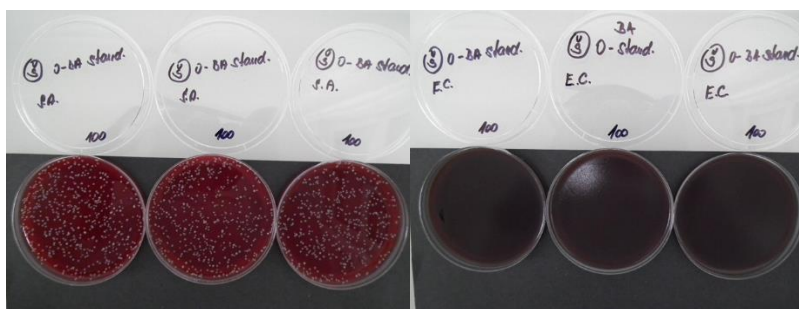
- Escherichia coli – grampozitivní kokovitá bakterie
- Staphylococcus aureus – gramnegativní kokovitá bakterie

Použité bakteriální kmeny pocházejí z referenčních kultur mikroorganismů z České sbírky mikroorganismů Masarykovy univerzity v Brně.

Test byl proveden na vzorcích o rozměrech 18 x 18 mm, které byly sterilizovány po dobu 20 minut na teplotě 90°C. Vysterilizované vzorky byly umístěny do sterilních kontejnerů a naočkovány suspenzí bakterií a média. Kontejnery byly umístěny do termostatu a kultivovány po dobu 24 hodin při teplotě 37°C. Po uplynutí 24 hodin bylo do kontejneru přidáno 10 ml fyziologického roztoku a z každého kontejneru byl odebrán 1 ml bakteriologického média, které bylo naočkováno na Petriho misku se živným agarem. Takto naočkované vzorky byly umístěny do termostatu po dobu 24 hodin při teplotě 37°C.

Testy byly provedeny se dvěma vzorky kompozitu a s neupravenou bavlněnou tkaninou. První vzorek kompozitu byl zatřen neznačenými nanočásticemi celulózy, druhý vzorek byl zatřen nanočásticemi celulózy barvenými ftalocyanovým barvivem.

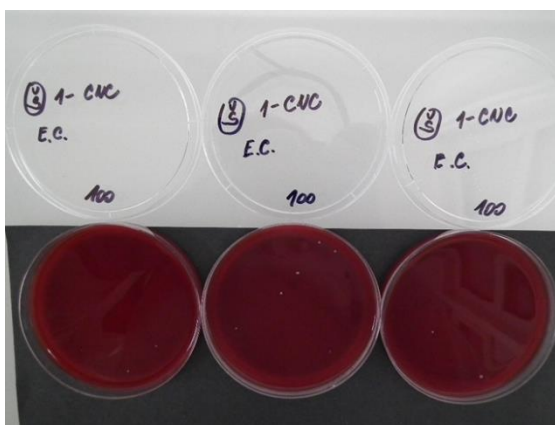
Test na bavlněné tkanině byl proveden z důvodu možnosti srovnání počtu kolonií vyskytujících se na živném médiu za optimálních podmínek.



Obrázek 18 Slepý vzorek

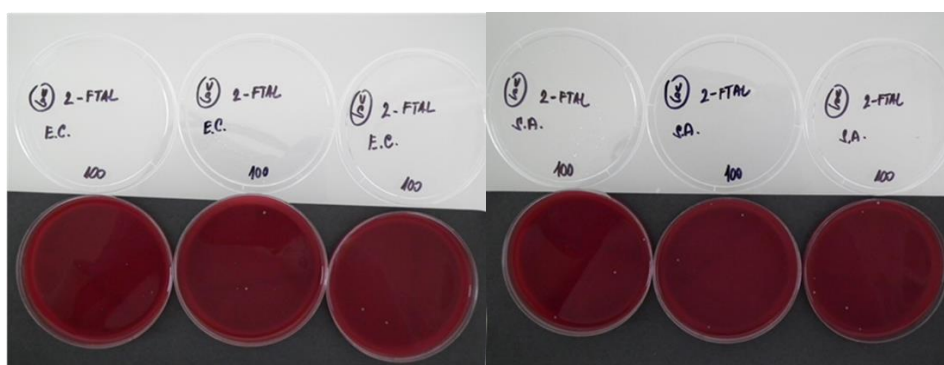
Obrázek 18 ukazuje výsledek kultivace slepého vzorku kmenem *Escherichia coli* a *Staphylococcus aureus*. Kmen *Escherichia coli* vytvořil kompaktní výsev, kmen *Staphylococcus aureus* vytvořil 310 kolonií na vzorku.

Kompozit obsahující nebarvené nanočástice celulózy vykazuje velmi dobré výsledky, a to pro oba bakteriální kmene. Počet narostlých kolonií pro bakteriální kmen *Escherichia coli* je 4 kolonie na vzorku a pro bakteriální kmen *Staphylococcus aureus* je 48 kolonií na vzorek (obrázek 19).



Obrázek 19 Kompozit obsahující nebarvené nanočástice celulózy

Kompozit obsahující nanočástice celulózy barvené ftalocyaninovým barvivem vykazuje velmi dobré výsledky pro oba bakteriální kmene. Pro kmen *Escherichia coli* byl výsledkem testu dvě kolonie na vzorku, pro kmen *Staphylococcus aureus* to bylo 6 kolonií na vzorku (obrázek 20).



Obrázek 20 Kompozit obsahující nanočástice celulózy barvené ftalocyaninovým barvivem

Vzorky kompozitu vykazují vysoké procento inhibice, pro bakteriální kmen *Escherichia coli* se jedná o 99,9% pro kompozit s nebarvenými nanočásticemi a 100% inhibice pro kompozit s nanočásticemi barvenými ftalocyaninovým barvivem. Bakteriální kmen

Staphylococcus aureus vykazuje inhibice 85% pro kompozit s nebarvenými nanočásticemi a 98 % inhibice pro kompozit s nanočásticemi barvenými ftalocyaninovým barvivem.

10. Výsledky a diskuze

Vývoj v oblasti přípravy a využití nanočástic polysacharidů zažívá v současné době nebývalý rozvoj. Polysacharidy a tím i celulóza, která je nejrozšířenějším polysacharidem na zemi, jsou dostupným a poměrně levným zdrojem surovin. Vývoj hledá veškeré oblasti, ve kterých by bylo možno využít vlastností polysacharidů, a jednou z těchto cest je právě využití nanočástic celulózy jako nositele nových vlastností nebo jako prvku zlepšujícího stávající vlastnosti.

Příprava nanočástic celulózy je vědecky i experimentálně otestována a již se okrajově využívá v praxi. Otázkou bylo barvení nanočástic celulózy, které dosud v dostupných zdrojích nikde nebylo uvedeno. V rámci experimentu bylo testováno, jakým způsobem a ve kterém okamžiku technologického procesu má být barvení provedeno. Prvotní pokus značit již vyrobené nanočástice celulózy nevedl k očekávaným výsledkům, barvivo vůbec nebylo fixováno na nanočástice. Proto bylo přistoupeno k barvení výchozího materiálu pro přípravu nanočástic celulózy.

V prvním kroku bylo provedeno obarvení viskózní tkaniny reaktivním barvivem láznovým způsobem. Zároveň bylo sledováno množství nefixovaného barviva na viskózní tkanině. Nejprve byla spektrofotometricky stanovena absorbance výchozí barvicí lázně, na základě které bylo určeno absorpční maximum na hodnotě 515 nm. Spektrofotometrickému stanovení byly dále podrobeny zbytky barvicích lázní a pracích vod jednotlivých vzorků, u kterých byly stanoveny hodnoty absorbance při vlnové délce 515 nm. Experiment byl proveden na pěti vzorcích. Hodnoty absorbancí pro prací vody se pohybovaly v rozmezí 0,71–0,81. Z těchto hodnot bylo vypočteno procento barviva, které se nefixovalo na viskózní tkaninu, tedy barviva obsaženého v pracích vodách a zbytku barvicí lázně. Hodnoty se pohybovaly v rozmezí 4,72 %–5,39%, dle Hornova postupu pro malé výběry bylo potvrzeno, že naměřené hodnoty neobsahují odlehlá data.

Připravené vzorky obarvené viskózní tkaniny byly dále zpracovávány tak, aby byly připraveny barevné nanočástice celulózy. Bylo postupováno standardním způsobem, tedy viskózní tkanina byla podrobena působení 60% kyseliny sírové a po dobu 48 hodin

ponechána při laboratorní teplotě. Dále byla takto připravená směs vyprána a vystavena působení ultrazvuku.

Při přípravě nanočástic celulózy bylo uvolněno barvivo do matečných vod. Množství takto uvolněného barviva bylo spektrofotometricky kvantifikováno. V prvním kroku byla sestavena kalibrační přímka z roztoků příslušného barviva o známých koncentracích. Byly změřeny absorbance matečných vod jednotlivých vzorků a na základě kalibrační přímky byly dopočítány koncentrace barviva v g/l pro jednotlivé vzorky. Absorbance matečných vod se pohybovala v rozmezí 0,23–0,25. Koncentrace uvolněného barviva v těchto vodách se pohybovaly v rozmezí 33,0 %–34,8 %.

Samotné nanočástice celulózy obsahovaly 59,8 %–63,4 % barviva (vztaženo k výchozímu množství barviva v barvicí lázni). Při vlastním barvení nezreagovalo 4,8 %–5,4 % množství výchozího barviva, při rozpouštění celulózy na nanočástice se uvolnilo 31,6 %–34,8 % výchozího barviva. Pokud chceme připravit označené nanočástice, musíme počítat s celkovým množstvím nezreagovaného a uvolněného barviva v hodnotě 36,4 %–40,2 %. Pro kvantifikaci množství barviva fixovaného na nanočásticích celulózy byla použita metoda UV-VIS spektrofotometrie, to znamená, že množství fixovaného barviva na nanočásticích bylo stanoveno nepřímou na základě spektrofotometrické analýzy pracích vod po barvení a matečných roztoků po rozpouštění celulózy.

Připravené nanočástice celulózy byly vyfotografovány elektronovým mikroskopem, fotografie zobrazila kompaktní fólii, což vylučuje přítomnost mikročástic a větších částic výchozího materiálu. Tím bylo dokázáno, že takto připravený materiál skutečně obsahuje nanočástice, ovšem tyto nanočástice nejsou v izotropní formě, ale nacházejí se v anizotropní fázi, ve formě gelu.

Připravené nanočástice celulózy byly použity jako výztuž v kompozitu. Byly připraveny tři vzorky, čtvrtý vzorek byl neupravený materiál (bavlněná tkanina). Jako matrice byl použit 15% polyvinylalkohol, první ze tří vzorků K1 byl zatřen pouze 15% vodným roztokem polyvinylalkoholu, druhý vzorek K2 byl zatřen 1% roztokem nanočástic celulózy v 15% vodném roztoku polyvinylalkoholu. Třetí vzorek K3 byl zatřen 50% roztokem nanočástic celulózy v 15% polyvinylalkoholu. Po aplikaci zátěrů byly vzorky sušeny při teplotě 50°C po dobu 20 min. Vzorky byly podrobeny zkoušce pevnosti v tahu, a to jak ve směru po útku, tak ve směru po osnově.

Aplikace samotného 15% vodného roztoku polyvinylalkoholu zlepšila vlastnost pevnosti v tahu, a to jak ve směru po útku, tak ve směru po osnově. Polyvinylalkohol se zde chová jako pojivo, proto zlepšení pevnosti v tahu bylo očekávaným výsledkem. Pevnost v tahu u vzorku K2 byla prakticky identická s pevností v tahu vzorku K1. Jednalo se o kompozit obsahující pouze 1% roztok nanočástic celulózy v 15% polyvinylalkoholu. Pevnost v tahu u vzorku K3, na který byl aplikován 50% roztok nanočástic celulózy v 15% roztoku polyvinylalkoholu, byla v osnovním směru srovnatelná se vzorky K1 a K2, v útkovém směru byla pevnost v tahu nižší. Při porovnání s neupraveným materiálem ale pevnost v tahu ve směru útku neklesla pod hodnoty, které vykazoval tento neupravený materiál. Přítomnost nanočástic celulózy v kompozitu ve vyšších koncentracích vede ke snížení pevnosti v tahu, na druhou stranu přítomnost pojiva do jisté míry tento negativní jev kompenzuje.

Výroba nanočástic celulózy je technologicky možná, negativním jevem je její ekologická zátěž. Pro výrobu nanocelulózy je třeba značné množství kyseliny sírové, která se dále vymývá z rozpuštěné nanocelulózy ve formě silně kyselých matečných roztoků, které navíc obsahují rozpuštěný podíl polysacharidů. Matečné roztoky jsou problematické z hlediska jejich likvidace, kyselost lze odstranit neutralizací, větším problémem je přítomnost rozpuštěných polysacharidů, které je nutno odstraňovat biologickým čištěním, které je v tomto případě zdlouhavé a finančně náročné. Při biologickém čištění vzniká velké množství odpadního kalu, který musí být likvidován dle příslušné legislativy. Problém by mohl zmírnit návrh na vhodný technologický postup, který by separoval polysacharidy a mechanické nečistoty a který by monitoroval koncentraci kyseliny sírové, jež by byla vracena do výrobního procesu.

Na druhou stranu přítomnost nanočástic celulózy v kompozitních materiálech otevírá možnosti snadné aplikace dalších vlastností, které by bez přítomnosti nanočástic nebylo možné do daného kompozitu implementovat. Jedná se o úpravy snižující hořlavost, antibakteriální vlastnosti, antifungicidní vlastnosti.

Nanočástice celulózy mohou být nosičem baktericidní úpravy, díky tomu, že se na nanočástice celulózy naváže vhodný prostředek, a to jak ve formě barviva, tak ve formě jiných speciálně připravených látek. Těto vlastnosti lze využít pro aplikace, ve kterých je požadováno zamezení množení bakterií na takto upravené textilii. Jedná se zejména o technické tkaniny využívané jako obalové materiály pro transport a skladování

nejrůznějších komodit, které vyžadují zamezení růstu bakteriálních kolonií. V současné době je většina obalových materiálů vyrobena z ropných derivátů, jejichž likvidace je problematická. Byly prováděny pokusy s biopolymery, ty však nevyhovovaly technickými vlastnostmi. Použití nanočástic celulózy v kompozitu s těmito biopolymery by zlepšilo technické vlastnosti biopolymerů, zároveň však snižuje propustnost vodních par a snižuje propustnost kyslíku. [6] Přítomnost nanočástic celulózy v tomto kompozitu inhibuje růst bakteriálních kolonií.

Antifungicifní vlastnost textilií je požadována na materiálech určených pro stavebnictví, jako jsou například sádkartonové desky, kde takto upravená textilie by mohla být jednou z vrstev výztuže. Obdobné vlastnosti by byly výhodné i pro další textilie využívané ve stavebnictví, jako jsou izolační materiály, podstřešní fólie, nebo armovací sítě do fasád. Další možností využití je aplikace nanočástic celulózy jako součást nátěrů stěn sanitárních místností, kde dochází za vysoké vlhkosti k množení bakteriálních kmenů.

Textilní materiály jsou využívány i při výrobě obuvi. Právě v této oblasti by bylo možno uplatnit kombinaci baktericidní a antifungicidní úpravy. Problém bakterií kolonizujících obuv se řeší již dlouhou dobu, jedním z řešení je přidání stříbra do materiálů, ze kterých jsou vyráběny ponožky. Modifikované nanočástice celulózy s baktericidní a antifungicidní úpravou by mohly nahradit stříbro používané pro tyto účely v současnosti. Navíc textilie obsahující takto upravené nanočástice budou mít více vlastností a podle požadavků zákazníka lze tyto vlastnosti libovolně kombinovat. Materiály se stříbrem jsou nyní zpracovávány pouze do výrobku ponožek. Textilie upravená o nanočástice celulózy by mohla být zpracována i jako vnitřní část obuvi nebo jako vložka do obuvi.

Textilní materiál opatřený modifikovanými nanočásticemi celulózy, které mají antibakteriální účinky, by byl vhodným materiálem pro textilie pro zdravotnictví. Konkrétně jsou zde myšleny oděvy pro zdravotnický personál, u kterých je požadována sterilita a návleky na instrumentační stolky, kde je požadována sterilita také. Zároveň by se dala namodelovat taková kombinace požadovaných vlastností, jako je antibakteriálnost nebo antifungicidnost.

Jiný pohled je na nanočástice celulózy jako plnivo, které částečně nahradí původní materiál. Jedná se například o plastové výrobky, ve kterých by nanočástice celulózy

mohly nahradit určitý podíl dnes využívaných polymerů, jako jsou např. polyetylen, polypropylen apod. Část polymerů by byla nahrazena nanočásticemi celulózy, které by se v tavenině polymeru suspendovaly a tím by byla vytvořena směs rozptýlených nanočástic celulózy v polymeru, ze kterého by byly vyráběny plastové díly. Vyrobený plastový díl by měl menší hmotnost a část materiálu by byla biologicky odbouratelná.

Větší využití nanočástic celulózy lze předpokládat u biologicky odbouratelných plastů, které jsou založeny na kyselině polymléčné, termoplastických škrobech a polyhydroxybutyrátu. Výše uvedené materiály jsou finančně náročné, proto se zvažuje využití nanočástic celulózy jako plniva do těchto materiálů. Přítomnost nanočástic zlepšuje mechanické vlastnosti těchto materiálů, nanočástice mají velký povrch a je zde velká povrchová plocha pro interakci jednotlivých komponent. [25] Zatímco celulózové nanočástice jsou polární a hydrofilní, většina polymerů je hydrofobních a nepolárních. Tento problém lze vyřešit povrchovou modifikací celulózových nanočástic, a to jejich chemickou modifikací. Na hydroxylové skupiny celulózových jednotek jsou navázány takové substituenty, které jsou strukturně podobné hydrofobním polymerům, a díky tomu se částice navenek chová jako hydrofobní. Při mísení polymeru ve formě taveniny s přidanými nanočásticemi celulózy dochází samovolně k jejich shlukování ve formě gelu. Z tohoto důvodu je nutné roztok nanočástic v tavenině polymeru homogenizovat, a to mechanicky mícháním. [25] Tento problém lze odstranit technikou polymerace in situ nebo metodikou postpolymerace za podmínky rozpustnosti daného polymeru ve vodě.

Nanočástice celulózy lze zkoumat i z hlediska jejich optických vlastností, a to především v podobě tenkých filmů, které se získávají volným odpařováním koloidní suspenze nanočástic celulózy ve vodě. Výzkum se zaměřuje na optické vlastnosti takto vzniklých filmů při průchodu polarizovaného světla. [25] Tento výzkum je teprve v počátku a aplikace zatím nejsou publikovány.

Celulózové nanočástice jsou testovány jako nosiče léčiv v biomedicíně a ve farmaceutickém průmyslu. Jejich využití se zdá výhodné, celulóza se vyznačuje svojí inertností a biokompatibilitou. Základní myšlenka je založena na nabitých nanočásticích, na které jsou navázány molekuly léčiv. Povrch nanočástice je značný a má záporný náboj, proto je možné na tyto nanočástice navázat vysoké množství léčiva. Dle experimentů prováděných ve farmaceutickém průmyslu lze na 2 mg celulózových nanočástic navázat

přibližně 0,5 mg léčiva. Jedná se o nejrůznější druhy léčiv, jsou uváděny výzkumy s léky proti nádorovým onemocněním nebo virovými inhibitory. Účinnost virových inhibitorů se zvyšuje konjugací specifických funkčních skupin na povrchu celulóзовých nanočástic. Bylo prokázáno, že celulóзовé nanočástice mají zanedbatelný vliv na životaschopnost lidských buněk, jsou prakticky netoxické, a pokud nejsou vdechovány ve formě prachu, jsou pro lidský organismus prakticky neškodné. [25]

Zjištění neškodnosti nanočástic celulóзы bylo využito i při vývoji odpuzujících prostředků proti hmyzu, a to zejména pro oblasti výskytu epidemických afrovirů. [25] Na nanočástice celulóзы je kovalentně navázána látka odpuzující hmyz, čímž dosáhneme stabilního a nízkonákladového repelentního prostředku.

Toxicita nanočástic celulóзы závisí na dávce a na formě, ve které s touto látkou přijde do kontaktu člověk. Jediné nebezpečí spočívá ve vdechování nanočástic celulóзы ve vysokých koncentracích a frekvencích. Při manipulaci s vysušenými nanočásticemi celulóзы může docházet k jejich uvolnění a rozptýlení do okolí, prakticky k tomuto ale nedochází, protože po vysušení dochází za přítomnosti vzdušné vlhkosti k agregaci nanočástic do větších útvarů.

11. Závěr

Diplomová práce se zabývala přípravou barvených nanočástic celulózy, jejich aplikací v kompozitu a možnostmi využití v praxi.

Nanočástice celulózy se podařilo úspěšně připravit za laboratorních podmínek, a to kyselou hydrolýzou celulóзовého materiálu (viskóзовé tkaniny). Byl navržen technologický postup pro barvení nanočástic celulózy. Technologický postup pro barvení nanočástic dosud nebyl popsán v odborné literatuře, navržený postup je výsledkem experimentu prováděného v rámci diplomové práce.

V původních experimentech byla snaha obarvit již připravené nanočástice. Tento postup se ukázal jako neefektivní, a proto byl navržen postup přípravy nanočástic z již obarveného materiálu, který je popsán v práci. U obarvených nanočástic celulózy bylo stanoveno množství barviva fixovaného na nanočásticích. K největší ztrátě barviva došlo při degradaci obarveného celulóзовého materiálu, tedy při kyselé hydrolýze, kdy množství uvolněného barviva bylo 31,6 %–34,8 %. Pozitivní poznatek je, že většina barviva (přes 50 %) na materiálu zůstává. Nanočástice byly zkoumány elektronovým mikroskopem, a na základě porovnání snímků z elektronového mikroskopu a snímků nanočástic celulózy dostupných v literatuře se lze domnívat, že se jedná o nanočástice. Tento závěr potvrzuje i měření na analyzátoru částic Horiba 920, kde byly naměřeny velikosti částic v rozmezí 197 nm – 877 nm.

Připravené nanočástice celulózy byly využity jako výztuž kompozitu a bylo vyhodnoceno, jakým způsobem nanočástice celulózy ovlivnily pevnost kompozitu v tahu. Výsledkem je zjištění, že nanočástice celulózy aplikované na tkaninu významným způsobem neovlivňují pevnost v tahu, jsou stabilně fixovány a nedochází k jejich uvolňování.

Kompozit byl podroben kvantitativnímu hodnocení antibakteriálního účinku. Výsledky testu byly velice příznivé, kompozit obsahující nanočástice celulózy neznačené i značené ftalocyaninovým barvivem vykazuje vysoké procento inhibice, a to jak pro grampozitivní tak pro gramnegativní bakteriální kmeny. Inhibice pro kompozit s nebarvenými nanočásticemi dosáhla pro gramnegativní tyčinkovou bakterii hodnoty 99,9 %. Inhibice pro grampozitivní kokovitou bakterii dosáhla hodnoty 85 %. Ještě lepších výsledků bylo dosaženo pro kompozit s barvenými nanočásticemi celulózy ftalocyaninovým barvivem.

Inhibice pro gramnegativní tyčinkovou bakterii dosáhla hodnoty 100 % a inhibice pro grampozitivní kokovitou bakterii dosáhla hodnoty 98%. Kompozitní materiál podrobený zkoušce je tedy zcela odolný vůči působení bakterií. Výsledek testu otevírá širokou možnost dalšího rozvoje modifikací celulóзовých nanočástic jako nosiče nových vlastností.

Na základě těchto poznatků lze diskutovat využití takto připravených a funkcionalizovaných nanočástic v různých oborech. Lze říci, že nanočástice celulózy budou zajímavým řešením pro mnoho oblastí, nejen v textilním průmyslu a stavebnictví, ale také například v biochemii a farmaceutickém průmyslu.

Poznatky vycházející z mé diplomové práce by mohly být využity zejména v textilním průmyslu, a to všude tam, kde je u konečného výrobku požadována jakákoliv specifická vlastnost. Největší využití se jeví pro textilie pro obuvnický průmysl, kde textilie pro vnitřní části obuvi by mohly vykazovat antimykotické a antibakteriální účinky. Byl by to přínos pro konečného uživatele, kdy tyto vlastnosti nejsou běžně nabízeny v konečném výrobku obuvi, ale jsou doplňovány různými postřiky. V této souvislosti je možnost opatření touto vlastností i takových výrobků, jako jsou vložky do obuvi, a to zejména do pracovní obuvi. Mnoho zaměstnanců je dnes povinno z hlediska bezpečnosti práce nosit uzavřenou obuv po celou pracovní směnu. V těchto případech by vložky do obuvi opatřené kombinací antimykotických a antibakteriálních úprav byly průlomem.

Diplomová práce přinesla nový pohled na nanočástice celulózy. Samotná příprava nanočástic celulózy v laboratorních podmínkách bez speciálního vybavení je úspěchem, největším přínosem je však navržení postupu barvení nanočástic celulózy. Procesem barvení, tedy označení nanočástic bylo prokázáno, že nanočástice celulózy lze využít jako nosiče dalších sloučenin, které jsou schopny navázat se na nanočástice celulózy kovalentní vazbou. Tyto nosiče mění vlastnosti v závislosti na povaze navázané látky. Kombinací takto navázaných látek lze dosáhnout různých efektů, tyto efekty dosud nebyly zkoumány. Uvedené poznatky jsou pouze počátkem pro další zkoumání modifikací nanočástic celulózy i s ohledem na skutečnost, že se jedná o biologicky odbouratelný materiál. Lze předpokládat, že pomocí reaktivních systémů lze modifikovat nanočástice celulózy i složitějšími substancemi, než jsou reaktivní barviva. Zkoumání těchto možností modifikace nanočástic celulózy lze doporučit jako témata pro další práce.

12. Citovaná literatura

- [1] **Christie, R. M.** *Colour Chemistry 2nd edition*. Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2015. ISBN 978-1-84973-328-1.
- [2] **Clark, M.** *Handbook of textile and industrial dyeing Volume 1*. Cambridge : Elsevier, 2011. ISBN 978-1-84569-695-5.
- [3] **Poletto, M. a Ornaghi, H. L.** *Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends*. Rijeka : InTech, 2015. ISBN 978-953-51-2229-6.
- [4] **McMurry, J.** *Organická chemie*. Brno : VUTIUM, 2007. ISBN 978-80-7080-637-1.
- [5] **Hladík, V.** *Textilní vlákna*. Praha : SNTL, 1970.
- [6] **Mondal, I. H.** *Nanocellulose, Cellulose Nanofibers and Cellulose Nanocomposites*. New York : Nova Publishers, 2016. ISBN 1634838602.
- [7] **Borodkin, V. F.** *Chemie organických barviv*. Praha : SNTL, 1987. Typové číslo L16-B3-IV-41f/62140.
- [8] **Hunger, K.** *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. Weinheim : John Wiley & Sons, 2003. ISBN 3-527-30426-6.
- [9] **Lewis, D. M.** Developments in the chemistry of reactive dyes and their application processes. *Coloration Technology*. 2014, Sv. 105, 6, stránky 382-412.
- [10] **Clark, M.** *Handbook of textile and industrial dyeing Volume 2*. Cambridge : Elsevier, 2011. ISBN 978-1-84569-696-2.
- [11] **Zollinger, H.** *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. Weinheim : Wiley-VCH, 2003. ISBN 3-906390-23-3.
- [12] **Wilkie, Ch. A. a Morgan, A. B.** *Fire retardancy of polymeric materials*. Boca Raton : CRC Press, 2010. ISBN 978-1-4200-8399-6.
- [13] **Agirtas, M. S., a další.** Metallo and metal free phthalocyanines bearing (4-(1(4-phenoxyphenyl)-1-phenylethyl)phenol substituents: Synthesis, characterization, aggregation behavior, electronic, antioxidant and antibacterial properties. *Synthetic Metals*. 2014, Sv. 195, 1.

- [14] **Medyouni, R., a další.** One-pot three-component Biginelli-type reaction to synthesize 3,4-dihydropyrimidine-2-(1H)-ones catalyzed by Co phthalocyanines: Synthesis, characterization, aggregation behavior and antibacterial activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016, Sv. 167, 1, stránky 165 - 174.
- [15] **Arient, J.** *Přehled barviv*. Praha : SNTL, 1968. L16-B2-IV-41/6631/XII.
- [16] **Kryštůfek, J., a další.** *Technologie zušlechťování*. Liberec : Technická univerzita v Liberci, 2002. ISBN 55-094-01.
- [17] **Hladík, V.** *Základy teorie barvení*. Praha : SNTL, 1968. L21-C3-IV-41/8700/VI.
- [18] **Klouda, P.** *Moderní analytické metody*. Ostrava : Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- [19] **Cram, D. J. a Hammond, G. S.** *Organická chemie*. Praha : Academica, 1969.
- [20] **Günzler, H. a Williams, A.** *Handbook of analytical techniques*. New York : Wiley-VCH, 2001. ISBN 3527301658.
- [21] **Hu, J.** *Fabric testing*. Cambridge : Woodhead Publishing, 2008. ISBN 978-1-84569-297-1.
- [22] **Hendl, J.** *Přehled statistických metod*. Praha : Portál, s.r.o., 2009. ISBN 978-80-7367-482-3.
- [23] **Meloun, M., a další.** Analysis of Large and Small Samples of Biochemical and Clinical Data. *Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*. 2001, Sv. 39, 1.
- [24] **Chin, S. F., Pang, S. C. a Tan, C. H.** Green synthesis of magnetite nanoparticles (via Thermal Decomposition Method) with controllable size and shape. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2011, Sv. 2, 3.
- [25] **Hamad, W. Y.** *Cellulose Nanocrystals: Properties, Production, and Applications*. Chichester : John Wiley & Sons Inc, 2017. ISBN 9781119968160.

13. Seznam obrázků

Obrázek 1. Celulóza [1]	14
Obrázek 2: Ftalocyaninový skelet [1]	25
Obrázek 3. S _N 2 nukleofilní substituce na monochlortriazinu [10]	27
Obrázek 4. Reakce barviva s celulóзой [1]	28
Obrázek 5. Nukleofilní adice [10]	29
Obrázek 6. Barvicí aparát Ahiba.....	41
Obrázek 7. obarvené nanočástice celulózy ve formě gelu.....	42
Obrázek 8. Fotografie filmu nanočástic celulózy vysráženého v absolutním etanolu z přefiltrovaného roztoku nanočástic celulózy	44
Obrázek 9. Graf naměřených hodnot velikosti nanočástic	45
Obrázek 10. Spektrofotometr VWR	46
Obrázek 11. Absorbční spektrum výchozí barvicí lázně	46
Obrázek 12. stanovení absorbčního maxima výchozí barvicí lázně.....	47
Obrázek 13. Absorpční spektra pracích vod jednotlivých barvených vzorků	48
Obrázek 14. Absorbance slepého vzorku pracích vod degradované celulózy.....	51
Obrázek 15. Absorbční spektra matečných roztoků jednotlivých vzorků	52
Obrázek 16. Kalibrační přímka pro stanovení množství barviva v matečných roztocích po rozpouštění.....	53
Obrázek 17. Viskózní tkanina nabarvená ftalocyaninovým barvivem	60
Obrázek 18 Slepý vzorek.....	61
Obrázek 19 Kompozit obsahující nebarvené nanočástice celulózy.....	62
Obrázek 20 Kompozit obsahující nanočástice celulózy barvené ftalocyaninovým barvivem	62

14. Seznam tabulek

Tabulka 1 Vybrané reaktivní systémy	23
Tabulka 2 Hmotnosti výchozích vzorků pro kvantifikaci barvicího procesu.....	41
Tabulka 3 Výťažnost nanočástic celulózy z výchozího materiálu	43
Tabulka 4 Výpočet podílu barviva fixovaného na materiál (E) a podílu barviva, které na materiál fixováno nebylo (L)	49
Tabulka 5 Koncentrace barviva v matečných roztocích jednotlivých vzorků.....	54
Tabulka 6 Množství barviva fixovaného na materiálu po degradaci kyselinou sírovou	54
Tabulka 7 Tabulka hmotností výchozích vzorků před aplikací roztoku nanočástic celulózy v PVA a celkových hmotností takto upravených vzorků	57
Tabulka 8 Zobrazení dat naměřených při zkoušce kompozitů K1–K3 v tahu a neupraveného výchozího materiálu; všechny pevnosti jakou uvedeny v [N].....	57
Tabulka 9 Statistické vyhodnocení dat	59

Příloha 1 – Naměřené hodnoty absorpance na spektrofotometru

<i>Vlnová délka</i> <i>nm</i>	<i>Výchozí barvicí lázeň</i> <i>c = 0,04g/l</i>	<i>20 do 50</i> <i>c = 0,016g/l</i>	<i>10 do 50</i> <i>c = 0,008g/l</i>	<i>5 do 50</i> <i>c = 0,004g/l</i>
700	0,096063	0,029296	0,010963	0,005983
695	0,096163	0,029365	0,011019	0,00604
690	0,096209	0,02933	0,011112	0,006065
685	0,096304	0,029542	0,01121	0,006105
680	0,09651	0,029681	0,011422	0,006124
675	0,096695	0,029785	0,011393	0,006159
670	0,096938	0,0298	0,011495	0,006119
665	0,097375	0,029795	0,011511	0,006143
660	0,097862	0,029905	0,011571	0,006227
655	0,098541	0,029981	0,011532	0,006298
650	0,099478	0,030081	0,011593	0,006365
645	0,100488	0,03031	0,011758	0,00648
640	0,101871	0,030621	0,011925	0,006579
635	0,103622	0,031073	0,012222	0,006774
630	0,105635	0,031636	0,012504	0,006904
625	0,108253	0,032395	0,01292	0,007178
620	0,111366	0,033281	0,013377	0,00743
615	0,115495	0,034575	0,014121	0,007803
610	0,120678	0,036254	0,015014	0,008345
605	0,127262	0,038447	0,016104	0,008894
600	0,136248	0,04147	0,017657	0,009823
595	0,147751	0,045332	0,019679	0,010863
590	0,163371	0,05083	0,022517	0,012596
585	0,183123	0,058013	0,026115	0,014287
580	0,209678	0,067805	0,031072	0,017203
575	0,242611	0,080001	0,037353	0,020862
570	0,281107	0,094567	0,044803	0,024795
565	0,326785	0,112373	0,053828	0,029853
560	0,37398	0,131238	0,063453	0,034959

<i>Vlnová délka</i> <i>nm</i>	<i>Výchozí barvicí lázeň</i> <i>c = 0,04g/l</i>	<i>20 do 50</i> <i>c = 0,016g/l</i>	<i>10 do 50</i> <i>c = 0,008g/l</i>	<i>5 do 50</i> <i>c = 0,004g/l</i>
555	0,422709	0,151297	0,073876	0,040799
550	0,465057	0,169133	0,083148	0,045938
545	0,499054	0,183652	0,090745	0,050311
540	0,525686	0,194726	0,096482	0,053854
535	0,54428	0,202072	0,10016	0,055935
530	0,560754	0,207855	0,102807	0,05787
525	0,575461	0,212245	0,10477	0,05882
520	0,590474	0,216387	0,106219	0,059919
515	0,602416	0,219028	0,107003	0,060181
510	0,606363	0,218875	0,106363	0,059793
505	0,598891	0,214278	0,103537	0,058461
500	0,579864	0,205743	0,098936	0,056108
495	0,550398	0,193606	0,092609	0,052757
490	0,51638	0,180259	0,085815	0,049179
485	0,480927	0,166387	0,078817	0,045361
480	0,444886	0,152954	0,071993	0,041609
475	0,410356	0,139931	0,065481	0,037923
470	0,375146	0,126936	0,059139	0,03438
465	0,341939	0,114789	0,053206	0,031077
460	0,309036	0,102938	0,047171	0,027529
455	0,280284	0,09281	0,042603	0,025122
450	0,256074	0,08424	0,038373	0,022515
445	0,235921	0,077825	0,035507	0,021073
440	0,220616	0,072936	0,033158	0,019649
435	0,208976	0,069171	0,031497	0,018708
430	0,200655	0,066995	0,030565	0,018234
425	0,195058	0,065762	0,030172	0,018086
420	0,191817	0,06536	0,030176	0,018047
415	0,190938	0,06577	0,030522	0,018428
410	0,192846	0,067099	0,03156	0,019146
405	0,197209	0,069288	0,032835	0,02014

<i>Vlnová délka</i> <i>nm</i>	<i>Výchozí barvicí lázeň</i> <i>c = 0,04g/l</i>	<i>20 do 50</i> <i>c = 0,016g/l</i>	<i>10 do 50</i> <i>c = 0,008g/l</i>	<i>5 do 50</i> <i>c = 0,004g/l</i>
400	0,205495	0,072744	0,034894	0,021273
395	0,215856	0,076797	0,037181	0,023395
390	0,227353	0,081354	0,039662	0,02458
385	0,239312	0,085558	0,042045	0,026376
380	0,248838	0,088871	0,043523	0,027075
375	0,255149	0,091797	0,04609	0,02893
370	0,258379	0,093213	0,04702	0,028784
365	0,258114	0,093407	0,048093	0,029738
360	0,256361	0,093351	0,048768	0,030651
355	0,253926	0,092734	0,04911	0,030977
350	0,257093	0,093821	0,049873	0,031442
345	0,273772	0,099846	0,05405	0,034208
340	0,310143	0,113431	0,060081	0,038119
335	0,367064	0,134662	0,071679	0,04474
330	0,418174	0,154952	0,082344	0,050581
325	0,451169	0,167834	0,089111	0,054765
320	0,474291	0,176963	0,093919	0,058268
315	0,496841	0,185348	0,098371	0,06123
310	0,517258	0,192692	0,102636	0,064752
305	0,55323	0,204774	0,108744	0,068853
300	0,624697	0,230526	0,121768	0,076605

Příloha 2 – Absorbance pracích vod po barvení

<i>Vlnová délka nm</i>	<i>Výchozí barvicí lázeň</i>	<i>Praní VZ 1</i>	<i>Praní VZ 2</i>	<i>Praní VZ 3</i>	<i>Praní VZ 4</i>	<i>Praní VZ 5</i>
700	2,401575	0,069852	0,0809	0,083375	0,075519	0,089937
695	2,404075	0,070032	0,0810	0,083499	0,075685	0,090159
690	2,405225	0,070112	0,0812	0,083647	0,075892	0,090343
685	2,4076	0,070275	0,0814	0,083776	0,076101	0,090642
680	2,41275	0,070413	0,0816	0,084014	0,076295	0,090886
675	2,417375	0,070769	0,0818	0,084175	0,076463	0,091162
670	2,42345	0,070995	0,0822	0,084531	0,076725	0,09139
665	2,434375	0,071338	0,0825	0,084767	0,076942	0,091883
660	2,44655	0,071759	0,0831	0,085173	0,077343	0,09234
655	2,463525	0,072295	0,0836	0,08571	0,077865	0,092925
650	2,48695	0,072871	0,0843	0,086382	0,078465	0,093583
645	2,5122	0,073615	0,0850	0,087125	0,079179	0,094408
640	2,546775	0,07461	0,0861	0,088093	0,080129	0,095399
635	2,59055	0,075844	0,0874	0,089287	0,081317	0,096779
630	2,640875	0,077335	0,0890	0,09079	0,082762	0,098384
625	2,706325	0,07943	0,0912	0,092848	0,084743	0,100566
620	2,78415	0,082129	0,0941	0,095584	0,087393	0,103409
615	2,887375	0,085937	0,0981	0,099484	0,091163	0,107601
610	3,01695	0,091058	0,1036	0,104822	0,096225	0,113159
605	3,18155	0,098032	0,1110	0,112161	0,103355	0,120925
600	3,4062	0,108377	0,1218	0,122791	0,113481	0,132006
595	3,693775	0,122216	0,1363	0,13732	0,127695	0,147491
590	4,084275	0,142348	0,1573	0,158158	0,147698	0,169684
585	4,578075	0,168679	0,1846	0,18566	0,175132	0,199397
580	5,24195	0,206389	0,2243	0,225208	0,212935	0,241562
575	6,065275	0,254105	0,2743	0,275308	0,261967	0,295314
570	7,027675	0,311467	0,3340	0,334819	0,319970	0,359358
565	8,169625	0,379873	0,4060	0,407541	0,390382	0,436474
560	9,3495	0,451112	0,4805	0,482009	0,462833	0,515964

<i>Vlnová délka nm</i>	<i>Výchozí barvicí lázeň</i>	<i>Praní VZ 1</i>	<i>Praní VZ 2</i>	<i>Praní VZ 3</i>	<i>Praní VZ 4</i>	<i>Praní VZ 5</i>
555	10,56773	0,523048	0,5555	0,55760	0,536667	0,597295
550	11,62643	0,585448	0,6207	0,622513	0,599764	0,666861
545	12,47635	0,633502	0,6710	0,673431	0,649802	0,721612
540	13,14215	0,669051	0,7076	0,709988	0,685865	0,761603
535	13,607	0,690723	0,7299	0,732901	0,708778	0,786371
530	14,01885	0,70493	0,7445	0,747312	0,723747	0,803111
525	14,38653	0,712494	0,7524	0,755589	0,732235	0,812335
520	14,76185	0,716312	0,7557	0,758942	0,735914	0,816494
515	15,0604	0,712118	0,7512	0,754403	0,731591	0,811986
510	15,15908	0,698571	0,7366	0,739509	0,717657	0,796624
505	14,97228	0,672533	0,7086	0,711500	0,690847	0,76709
500	14,4966	0,637487	0,6713	0,674421	0,65486	0,727683
495	13,75995	0,594691	0,6259	0,628832	0,610604	0,67904
490	12,9095	0,550128	0,579	0,582015	0,565075	0,628452
485	12,02318	0,505762	0,5321	0,534837	0,519338	0,578271
480	11,12215	0,461556	0,4855	0,488040	0,473689	0,527928
475	10,2589	0,419601	0,4412	0,443730	0,430397	0,480266
470	9,37865	0,377865	0,3975	0,399764	0,387559	0,433175
465	8,548475	0,34028	0,3579	0,359883	0,348804	0,390337
460	7,7259	0,305193	0,3209	0,323019	0,312906	0,350802
455	7,0071	0,276339	0,2906	0,292698	0,283429	0,318241
450	6,40185	0,25386	0,267	0,269144	0,260724	0,293304
445	5,898025	0,237531	0,2498	0,252089	0,244176	0,275432
440	5,5154	0,227904	0,2397	0,241960	0,234286	0,264426
435	5,2244	0,22179	0,2334	0,235594	0,228139	0,257686
430	5,016375	0,217742	0,2292	0,231303	0,223999	0,253133
425	4,87645	0,215058	0,2264	0,228532	0,221413	0,250206
420	4,795425	0,214232	0,2256	0,227700	0,220702	0,249585
415	4,77345	0,215793	0,2274	0,229109	0,222302	0,251197
410	4,82115	0,219457	0,2315	0,233203	0,22623	0,255601

<i>Vlnová délka nm</i>	<i>Výchozí barvicí lázeň</i>	<i>Praní VZ 1</i>	<i>Praní VZ 2</i>	<i>Praní VZ 3</i>	<i>Praní VZ 4</i>	<i>Praní VZ 5</i>
405	4,930225	0,22542	0,2378	0,239366	0,232399	0,262171
400	5,137375	0,232968	0,2458	0,247564	0,240375	0,270924
395	5,3964	0,24202	0,2558	0,256626	0,249108	0,280466
390	5,683825	0,251301	0,2659	0,266903	0,259157	0,291146
385	5,9828	0,263788	0,2785	0,279004	0,271264	0,304051
380	6,22095	0,273828	0,2899	0,289751	0,281725	0,315609
375	6,378725	0,282449	0,2989	0,298810	0,290356	0,324037
370	6,459475	0,284874	0,301	0,301391	0,292888	0,326871
365	6,45285	0,28376	0,3003	0,299665	0,291863	0,324672
360	6,409025	0,27911	0,295	0,293681	0,285737	0,318054
355	6,34815	0,27313	0,2879	0,286101	0,278588	0,30945
350	6,427325	0,269737	0,284	0,281684	0,274364	0,304415
345	6,8443	0,277802	0,2926	0,289721	0,281909	0,311505
340	7,753575	0,307835	0,3234	0,320239	0,311446	0,344595
335	9,1766	0,372495	0,3908	0,388026	0,376842	0,415473
330	10,45435	0,450282	0,4714	0,46903	0,456203	0,502464
325	11,27923	0,513551	0,5374	0,535208	0,520975	0,573728
320	11,85728	0,553098	0,5794	0,577095	0,561394	0,61812
315	12,42103	0,582007	0,6094	0,606827	0,591092	0,651113
310	12,93145	0,592883	0,6214	0,618802	0,602963	0,663312
305	13,83075	0,603344	0,6326	0,62843	0,613034	0,674762
300	15,61743	0,648012	0,6818	0,676911	0,659746	0,726045

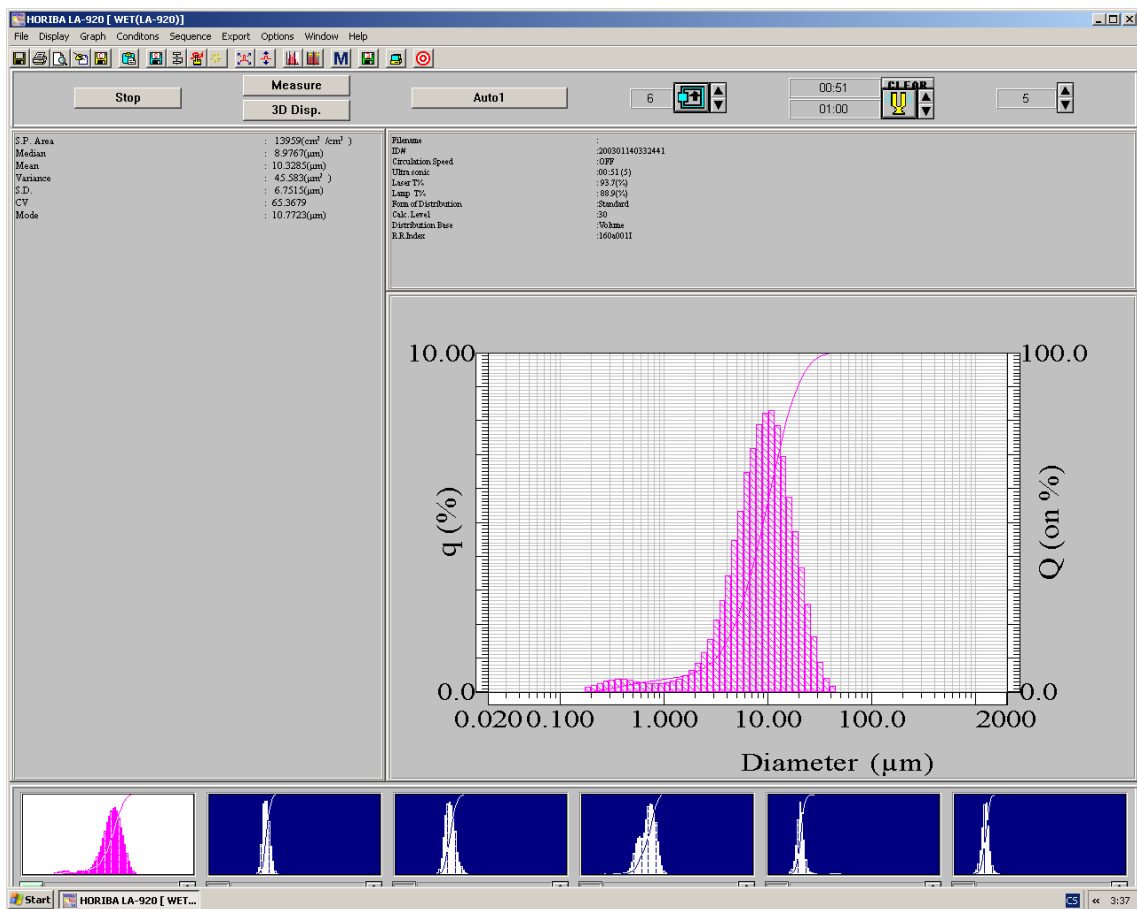
Příloha 3 – Absorbance matečných roztoku po přípravě nanočástic celulózy bez odečteného slepého vzorku

<i>Vlnová délka nm</i>	<i>Slepý vzorek</i>	<i>Neutr VZ1</i>	<i>Neutr VZ2</i>	<i>Neutr VZ3</i>	<i>Neutr VZ4</i>	<i>Neutr VZ5</i>
700	0,00648	0,00842	0,006991	0,008614	0,009106	0,009124
695	0,006559	0,008547	0,007107	0,008753	0,009329	0,009333
690	0,006652	0,008635	0,00723	0,008848	0,009421	0,009442
685	0,006782	0,008742	0,007283	0,008940	0,009576	0,009584
680	0,006796	0,008819	0,007436	0,009069	0,009629	0,009647
675	0,006904	0,008955	0,007483	0,009133	0,009787	0,009814
670	0,006894	0,009004	0,007595	0,009204	0,009854	0,009845
665	0,006985	0,009114	0,007762	0,009347	0,010033	0,010013
660	0,007139	0,009258	0,007891	0,009438	0,010169	0,010124
655	0,007169	0,009407	0,007973	0,009553	0,010328	0,010312
650	0,007279	0,009524	0,008132	0,009698	0,010525	0,010423
645	0,007364	0,009626	0,008266	0,009838	0,010674	0,010531
640	0,007412	0,009808	0,008402	0,009984	0,010846	0,010675
635	0,007531	0,009957	0,008597	0,010209	0,011054	0,010895
630	0,007566	0,010085	0,008743	0,010299	0,011215	0,01104
625	0,007657	0,010333	0,009005	0,010565	0,01147	0,0113
620	0,007688	0,010596	0,009243	0,010805	0,01176	0,011583
615	0,007812	0,010974	0,009655	0,011201	0,012185	0,012031
610	0,007869	0,011553	0,010246	0,011758	0,012765	0,012642
605	0,007868	0,012308	0,011032	0,012486	0,013596	0,013476
600	0,007988	0,013684	0,012399	0,013742	0,014856	0,014935
595	0,008088	0,015613	0,01431	0,015598	0,016902	0,01699
590	0,008065	0,018861	0,017609	0,018615	0,019983	0,020484
585	0,008211	0,023489	0,022318	0,023362	0,024989	0,025605
580	0,008346	0,031624	0,030578	0,030969	0,032773	0,034099
575	0,008753	0,043237	0,042659	0,041994	0,044288	0,04655
570	0,008704	0,058888	0,059086	0,057206	0,059974	0,063325
565	0,008974	0,081009	0,082476	0,078666	0,082281	0,087035

<i>Vlnová délka nm</i>	<i>Slepý vzorek</i>	<i>Neutr VZ1</i>	<i>Neutr VZ2</i>	<i>Neutr VZ3</i>	<i>Neutr VZ4</i>	<i>Neutr VZ5</i>
560	0,008849	0,107485	0,110859	0,104489	0,109131	0,115643
555	0,009086	0,138647	0,144617	0,135191	0,141204	0,149471
550	0,009184	0,169341	0,177937	0,16514	0,172671	0,182755
545	0,009282	0,195869	0,206979	0,191454	0,199973	0,211185
540	0,009567	0,216236	0,229519	0,211572	0,221406	0,233883
535	0,009433	0,22829	0,242956	0,223781	0,234138	0,247088
530	0,009972	0,23573	0,250899	0,230916	0,241795	0,255207
525	0,009758	0,239009	0,25506	0,234654	0,245526	0,25873
520	0,010093	0,241877	0,257981	0,237246	0,248279	0,261971
515	0,010177	0,243632	0,260413	0,239245	0,250356	0,263894
510	0,010338	0,24346	0,260551	0,239198	0,250435	0,264087
505	0,010339	0,238829	0,256064	0,234943	0,246056	0,259232
500	0,010632	0,229529	0,246209	0,225905	0,236642	0,249269
495	0,010717	0,215081	0,230872	0,211892	0,222081	0,233772
490	0,011027	0,198694	0,213184	0,195837	0,205368	0,216026
485	0,011026	0,181528	0,19466	0,179084	0,187875	0,197575
480	0,011208	0,164832	0,176494	0,162649	0,170815	0,179452
475	0,011261	0,149037	0,159428	0,147167	0,154695	0,162408
470	0,011505	0,133223	0,142315	0,131646	0,138597	0,14528
465	0,011422	0,118233	0,126063	0,116956	0,123252	0,128963
460	0,011668	0,103448	0,1099	0,102474	0,108171	0,113034
455	0,011969	0,090797	0,096273	0,089931	0,095012	0,099114
450	0,01203	0,080045	0,084394	0,07942	0,084128	0,087427
445	0,012631	0,07112	0,07452	0,070716	0,075263	0,077966
440	0,012642	0,064434	0,067294	0,064007	0,067954	0,070489
435	0,013012	0,05934	0,061476	0,058963	0,062918	0,065136
430	0,013103	0,056237	0,058068	0,055874	0,059551	0,061712
425	0,013391	0,054705	0,056093	0,054245	0,057925	0,060059
420	0,013589	0,054325	0,055598	0,054004	0,057677	0,059758
415	0,013625	0,055186	0,056496	0,054796	0,058567	0,060757

<i>Vlnová délka nm</i>	<i>Slepý vzorek</i>	<i>Neutr VZ1</i>	<i>Neutr VZ2</i>	<i>Neutr VZ3</i>	<i>Neutr VZ4</i>	<i>Neutr VZ5</i>
410	0,013921	0,057452	0,058719	0,057092	0,06099	0,063304
405	0,014139	0,061276	0,062989	0,060784	0,064522	0,067432
400	0,014416	0,065761	0,068335	0,065815	0,07005	0,072921
395	0,015097	0,072426	0,074996	0,071386	0,076121	0,079777
390	0,01499	0,078554	0,081948	0,077971	0,082739	0,086328
385	0,015189	0,085525	0,089586	0,084506	0,090174	0,094831
380	0,014856	0,089899	0,094501	0,089765	0,095115	0,099858
375	0,015866	0,093604	0,098353	0,092631	0,098466	0,103856
370	0,015571	0,093615	0,099317	0,093824	0,099483	0,104069
365	0,01678	0,095035	0,100575	0,094656	0,100479	0,105291
360	0,018181	0,094556	0,099743	0,094205	0,099987	0,105509
355	0,019061	0,093459	0,098995	0,093239	0,099397	0,104694
350	0,019757	0,093472	0,099319	0,093867	0,100144	0,105103
345	0,021683	0,098994	0,105072	0,098684	0,105464	0,110997
340	0,022155	0,109222	0,116415	0,109769	0,116724	0,122318
335	0,024377	0,12882	0,13706	0,128467	0,136397	0,144109
330	0,026387	0,149524	0,158469	0,148734	0,157275	0,166156
325	0,027721	0,163108	0,172666	0,162121	0,171303	0,180738
320	0,030226	0,173131	0,183241	0,171732	0,181385	0,191419
315	0,032161	0,186594	0,197533	0,185348	0,195655	0,206347
310	0,034871	0,199214	0,211696	0,197917	0,208952	0,219873
305	0,037252	0,207402	0,220467	0,206215	0,217944	0,229128
300	0,040651	0,225103	0,239272	0,223621	0,235736	0,247734

Příloha 4 – Otisk obrazovky z analyzátoru velikosti částic Horiba 920



Příloha 5 – kvantitativní hodnocení antibakteriálního účinku metodou AATCC Method 100 – An American Standard 1993

Výsledky testů

K testům byly použity patogenní bakteriální kmeny, které jsou referenčními kulturami mikroorganismů (dle ALE-G18, ČSNI), zakoupené z České sbírky mikroorganismů Masarykovy univerzity v Brně.

1. *Escherichia coli* (E.C.) - CCM 2024 (ATCC 9637), jedná se o gramnegativní tyčinkovitou bakterii.

2. *Staphylococcus aureus* (S.A.) - CCM 2260 (ATCC 1260), jedná se o grampozitivní kokovitou bakterii.

Inkubace byla provedena na sterilním krevním agaru (Columbia agar) – zakoupeno od firmy BIO-RAD.

TESTOVACÍ NORMA – kvantitativní hodnocení antibakteriálního účinku

Metoda AATCC Method 100 – An American Standard 1993

POSTUP TESTOVÁNÍ:

1. Vzorky o rozměrech 18x18 mm jsou sterilizovány ve sterilizátoru 20 minut při teplotě 90 °C. Vysterilizované vzorky jsou umístěny do sterilních kontejnerů a zaočkovány bakteriálním inokulem v koncentraci 10⁵CFU/ ml v objemu 0,1 ml bakteriálního inokula (je nutné, aby byl smočen celý vzorek). Kontejnery jsou umístěny do termostatu a kultivovány při teplotě 37 °C po dobu 24 hodin.
2. Po 24 hodinách kultivace je do kontejnerů přidáno 10 ml fyziologického roztoku.
3. Kontejnery jsou vortexovány po dobu 5 minut.
4. Z každého kontejneru je odebrán 1 ml bakteriologického média, které je vyočkováno na Petriho misku s příslušným živným agarem (odebíráno 3x - tripletly).
5. Misky jsou umístěny do termostatu a inkubovány po dobu 24 hodin při teplotě 37 °C.
6. Výsledky jsou vyfoceny, zhodnoceny.
7. Testy jsou provedeny s upraveným i neupraveným vzorkem a % redukce (R) je vypočítáno dle následujícího vzorce:

$$R = 100 \times (B - A) / B, \text{ kde}$$

A = počet CFU na upraveném vzorku, B = počet CFU na standardu

VÝSLEDEK:

	Vzorek standard	Vzorek	Vzorek
Bakteriální kmen	0 – A	1 - NC	2 - FTAL
<i>Escherichia coli</i>	kompaktní výsev	4	2
<i>Staphylococcus aureus</i>	310	48	6

V tabulce jsou uvedeny počty narostlých bakteriálních kolonií

	Vzorek	Vzorek
Bakteriální kmen	1 - NC	2 - FTAL
<i>Escherichia coli</i>	99,9% inhibice	100% inhibice
<i>Staphylococcus aureus</i>	85% inhibice	98% inhibice

ZÁVĚR:

U obou testovaných vzorků bylo zjištěno vysoké % inhibice. Pouze u vzorku 1-NC na bakteriální kmen *Staphylococcus aureus*, byla prokázána nižší inhibice (v porovnání s ostatními vzorky).