

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Pedagogická fakulta
Katedra aplikované fyziky a techniky

**Povrchová funkcionalizace materiálů
s využitím plazmových technologií**

Surface functionalization of the materials
by plasma technologies

Autor:

Bc. František Troup

Vedoucí práce:

Ing. Marta Horáková, Ph.D.

2014

Prohlášení

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě fakultou elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

Datum a místo:

Podpis studenta

V Českých Budějovicích dne:

.....

Bc. František Troup

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval lidem, kteří mě jak akademicky, tak psychicky podporovali a v době psaní této práce chápali a trpěli moje výstřelky, či nedostatek času. Toto se týká hlavně rodiny a blízkých přátel, kterým patří moje uznání. Dále bych rád poděkoval vedoucí mé práce za trpělivost a ochotu, kterou projevovala v průběhu školního roku, kdy jsem pozapomněl na některá důležitá data, a pomohla mi. A největší dík patří člověku, který mi nejvíce pomohl při psaní této diplomové práce dodáváním různých materiálů, zdrojů a nápadů, při experimentech, kdy mi pomohl s ovládním aparatury, plánem experimentů a jejich vyhodnocováním.

Velice všem děkuji.

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá problematikou plazmové funkcionalizace nanovlákných materiálů pro biomedicínské použití. Nanovlákná z SiO₂ a PCL byla funkcionalizována pomocí mikrovlnného plazmového výboje za účelem navázání aminových funkčních skupin. V práci jsou zahrnuty teoretické předpoklady výběru těchto materiálů, jejich vlastnosti a dosavadní použití s důrazem na oblast biomedicínských aplikací. V práci jsou rovněž představeny teoretické základy plazmových technologií, jejich principy i praktické využití. Experimentální část práce obsahuje optimalizaci procesních parametrů pro jednotlivé nanovlákné materiály, přezkum hydrofilizace povrchu a degradace materiálu prostřednictvím SEM a vlastní funkcionalizaci. V závěru jsou nastíněny návrhy dalšího postupu experimentů nad rámec této práce.

Klíčová slova

Plazma, nanovlákná, funkcionalizace, plazmová aparatura, mikrovlnný plazmový výboj, SEM analýza

Abstract

This thesis deals with the plasma functionalization of nanofiber materials for biomedical applications. Nanofibers of SiO₂ and PCL was functionalized using a microwave plasma in order to establish amine functional groups. The work includes theoretical assumptions selection of these materials, their properties and current use with emphasis on biomedical applications. The paper also presents the theoretical foundations of plasma technology, their principles and practical applications. The experimental part of the work includes the optimization of process parameters for each nanofiber materials, review hydrophilisation surface and material degradation through SEM and private functionalization. In conclusion outlines proposals for further action beyond the experiments of this work.

Keywords

Plasma, nanofibers, functionalization, plasma apparatus, microwave plasma discharge, SEM analysis, plasma

Obsah

Prohlášení.....	2
Poděkování.....	3
Abstrakt.....	4
Klíčová slova	4
Úvod.....	7
Teoretická část	9
1. Kapitola – Nanovláknenné materiály.....	9
1.1. Vymezení pojmu „nanovláknno“	9
1.2. Výroba nanovláken	10
1.3. Použití nanovláken.....	13
1.4. Druhy nanovláken a jejich využití v biomedicině.....	18
2. Kapitola – Plazmové technologie.....	23
2.1. Plazma	23
2.2. Plazmové výboje	26
2.3. Interakce plazmatu s povrchem.....	28
3. Kapitola - Nízkotlaká plazmová aparatura CX22	33
3.1. Popis aparatury.....	33
Experimentální část.....	39
4. Kapitola – Optimalizace procesních parametrů pro nanovláknna SiO ₂	39
4.1. Příprava vzorků	39
4.2. Hledání optimálních procesních parametrů.....	40
4.3. Orientační přezkum smáčivosti.....	42
4.4. Diskuze výsledků pokusů s SiO ₂ nanovláknny	46
5. Kapitola – Optimalizace procesních parametrů pro nanovláknna PCL	47
5.1. Příprava vzorků a plán pokusů.....	47
5.2. Orientační přezkum smáčivosti.....	51
5.3. SEM analýza degradace nanovláken PCL	57
5.4. Diskuze výsledků optimalizace procesních parametrů	65
6. Kapitola – Předběžné testy funkcionalizace.....	67

6.1.	Doporučený postup při práci se čpavkovou vodou	67
6.2.	Potřebné vybavení.....	67
6.3.	Funkcionalizace nanovláken PCL.....	67
6.4.	Diskuze dalšího postupu	68
Závěr		70
Použitá literatura		71
Elektronické přílohy.....		76

Úvod

Moderní doba klade na materiály stále vyšší nároky, bez kterých by nemohly být použity pro náročné a specifické aplikace. Jedním ze způsobů, jak získat materiál vyhovující nárokům plánovaného použití, je upravit jeho povrchové vlastnosti vhodným způsobem. Vedle konvenčních metod úpravy povrchových vlastností materiálů, které často zahrnují neefektivní, neekologické i nešetrné postupy se stále více do popředí dostávají nekonvenční moderní postupy založené na odlišných fyzikálních i chemických principech. Jednou z takových technologií úpravy povrchových vlastností materiálů je plazmová modifikace. V principu je plazmová modifikace založena na skutečnosti, že částice v plazmatu interagují s povrchem materiálu, což má za následek mechanické, fyzikální i chemické změny povrchu. Oblast plazmových modifikací zabývající se právě cílenými změnami chemického složení ošetřených povrchů se nazývá plazmovou funkcionalizací a je ústředním tématem této práce.

Mezi požadovanými vlastnostmi, které musejí moderní materiály splňovat, jsou nejen požadavky technologické, ale i požadavky ekologické a environmentální. Vzhledem ke skutečnosti, že plazmové technologie, včetně plazmové funkcionalizace, jsou velmi často šetrnější k životnímu prostředí než běžně používané metody, těší se v posledních několika dekádách velkého zájmu vědců, inženýrů i investorů z celého světa.

Bylo by však značnou chybou nezmínit některé neméně důležité přednosti plazmových technologií, které v závislosti na zvolené aplikaci i způsobu komparace lze nezdědky kdy pozorovat u plazmových technologických procesů. Vedle šetrnosti vůči životnímu prostředí se k nim řadí také vysoká efektivita, široké možnosti modifikace procesních podmínek, trvanlivost i nízká degradace ošetřených materiálů.

Na výsluní mezi materiály se v posledních letech dostaly materiály ve formě nanovláken, které mají specifické vlastnosti, jež je předurčují pro využití v neméně specifických aplikacích. Za nanovláknem lze považovat vlákna s průměry při nejmenším pod 1000 nm. Tato vlákna mají často velký měrný povrch, velkou pórovitost a malé velikosti mezivláknenných prostorů [1], [2].

Avšak ani výše zmíněné vlastnosti, které nabízejí moderní nanovláknenné materiály, nemusí tyto materiály samy o sobě splňovat požadavky náročných aplikací jak z oblasti průmyslu, tak například i z oblasti biomedicínských aplikací, na které je tato práce zaměřena.

Změna chemického složení povrchu v důsledku plazmové funkcionalizace, která bude v rámci této práce studována, může být cestou k dosažení řady výhodných povrchových vlastností, mezi které mimo jiné patří navýšení povrchové energie, navýšení biokompatibility, biocidního účinku a růstu buněk a tkání, nebo například imobilizace

některých biomolekul s odkazem na možné použití materiálu pro řízené uvolňování léčiv.

Práce si klade za cíl přinést v teoretické části ucelený přehled problematiky plazmové funkcionalizace a moderních materiálů na bázi nanovláken. V rámci experimentální části je cílem provést řadu experimentů směřující k plazmové funkcionalizaci vybraných nanovláken s důrazem na použití takto upravených vláken v biomedicínské oblasti. To spočívá především v navázání vhodných chemických funkčních skupin na povrch funkcionalizovaných nanovláken. V případě této práce byly zvoleny aminové funkční skupiny. V rámci experimentů bude provedena řada předběžných testů včetně optimalizace procesních parametrů pro vlastní provedení funkcionalizace a bude studována degradace nanovláken po ošetření v plazmovém reaktoru.

Teoretická část

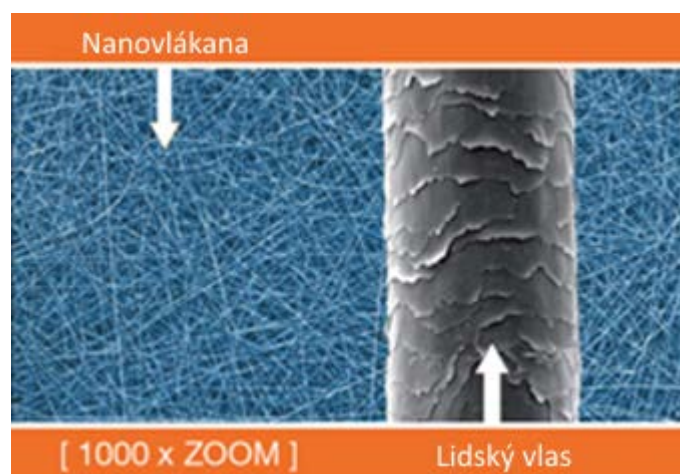
1. Kapitola – Nanovláknenné materiály

1.1. Vymezení pojmu „nanovláknno“

Předpona „nano“ ve slově nanovláknno pochází z řeckého *vavoc*, což znamená trpaslík. Nano, které zastupuje symbol „n“, znamená mocninu 10^{-9} , čili miliardtinu. Jeden nanometr, je miliardtina metru a vlákna, jejichž průměr je řádově jen desetkrát až stokrát vyšší, získávají díky svým fyzickým rozměrům specifické vlastnosti uplatňující se často právě na rozhraní mikro a nanosvěta, v němž je možné se setkat například s malými částicemi hmoty, či mikroorganismy.

Hlavními rysy nanovláken jsou tedy jejich rozměry, které musí odpovídat fyzickým parametrům, ke kterým jsou přiznávána. Různé zdroje uvádí různou klasifikaci vláken podle jejich průměru, avšak shodují se v tom, že průměr nanovláknna musí být pod hranicí jednoho mikrometru a jeho délka musí být zpravidla o více jak dva řády vyšší. Střetávají se tak zde dva světy, na jedné straně svět nanorozměrů a na druhé straně svět celků, které mají rozměry mikrometrů [3].

Zjednodušeně lze konstatovat, že nanovláknno je charakteristický útvar, u kterého jeden rozměr (délka) významně převyšuje průměr vlákna. Ramakrishna a kol. ve svém článku o nanovláknnech vyrobených elektrosinningem například uvádějí, že průměr nanovláken se musí pohybovat v rozmezí 100 – 1000 nanometrů [4].

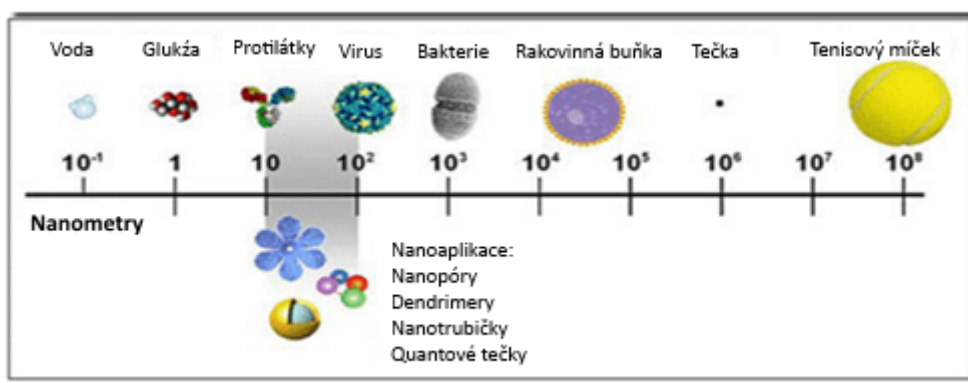


Obrázek 1: Porovnání velikosti nanovláknna a lidského vlasu [5].

Jiné zdroje však často uvádí poněkud odlišné dělení vláken. Například na Technické univerzitě v Liberci se užívá následujícího rozdělení vláken [6]:

- do průměru 100 nm – nanovlákna,
- 0,1 až 1 μm – mikrovlákna – whiskery (jemná),
- 1 až 10 μm – střední vlákna – uhlíková, skleněná, textilní,
- nad 10 μm – hrubá vlákna.

Na obrázku 2 je pro představu uvedeno jednoduché velikostní schéma korespondující s posledním uvedeným rozdělením vláken [7].

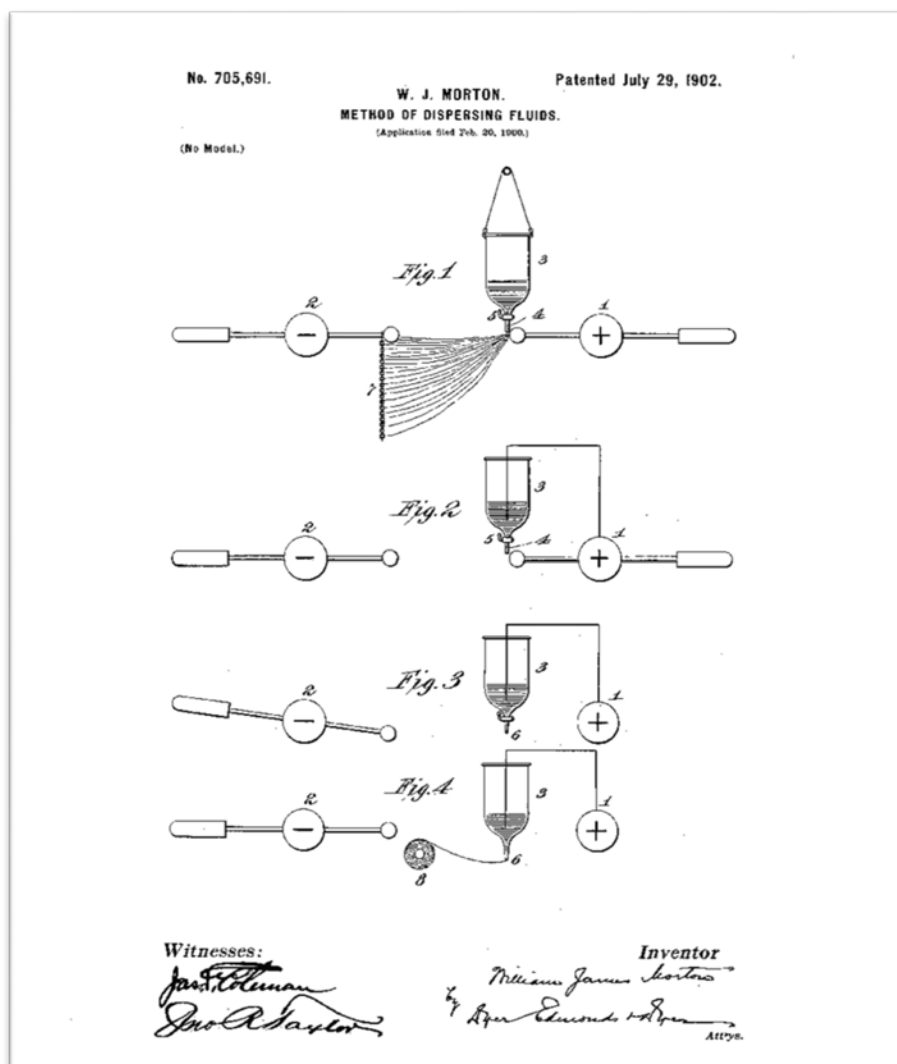


Obrázek 2: Srovnání velikostí od nanosvěta k makrosvětu [7].

Jak je patrné z obrázku 2, nanovlákna spadají do oblasti od 10^0 do 10^2 nanometrů, což je ona šedě vyznačená část na schématu. Tyto malé a pouhým okem neviditelné rozměry dodávají nanomateriálům široké možnosti užití. Materiály s takto malými rozměry ve své struktuře mohou najít uplatnění všude tam, kde lze konstruktivně a smysluplně využít jejich specifické vlastnosti.

1.2. Výroba nanovláken

O výrobu co nejjemnějších vláken se lidstvo pokouší už od dob starého Egypta, ale větší zájem a výzkum se datuje na konec 19. století, kdy Američan Morton podal svojí patentovou přihlášku, která se věnuje „Metodám rozptylování kapalin pomocí vysokého napětí“. V roce 1902 byla tato přihláška přijata [8]. Na tento postup v průběhu let navazovali další vědci s novými myšlenkami a vylepšeními a díky tomu vznikly moderní výrobní postupy pro výrobu nanovláken. Výrobní postup navržený Mortonem je naznačen na dobovém obrázku 3.



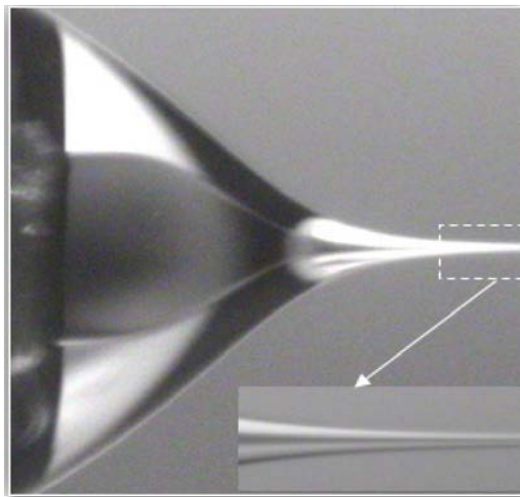
Obrázek 3: Výrobní postup navržený Mortonem (Method of dispersing fluids, US 705691 A.) [8].

1.2.1. Elektrostatické zvlákňování

Jedna z nejpoužívanějších současných metod na výrobu nanovláken je tzv. elektrostatické zvlákňování, také známé jako elektrospinning. Tato metoda využívá přípravy extrémně jemných vláken z roztoků polymerů za pomoci elektrostatického pole a elektrostatických sil.

Polymerový roztok je připojen k vysokému elektrickému napětí (až 50 kV) a prochází zvlákňovací tryskou. Vlivem vysokého napětí vzniká mezi špičkou kapiláry a uzemněným kolektorem tzv. Taylorův kužel, který je důsledkem relaxace indukova-

ného náboje k volnému povrchu kapaliny na výstupu ze zvlákňovací trysky. Z Taylorova kužele jsou produkována nanovlákná. Po vyprchání rozpouštědel vlákna ztuhnou a vytvoří vrstvu s vlákennou vazbou na povrchu kolektoru. Mezi druhy elektrostatického zvlákňování se řadí elektrostatické zvlákňování „z trysky“, „z tyčky“ a „z válečku“ [9].



Obrázek 4: Taylorův kužel [10].

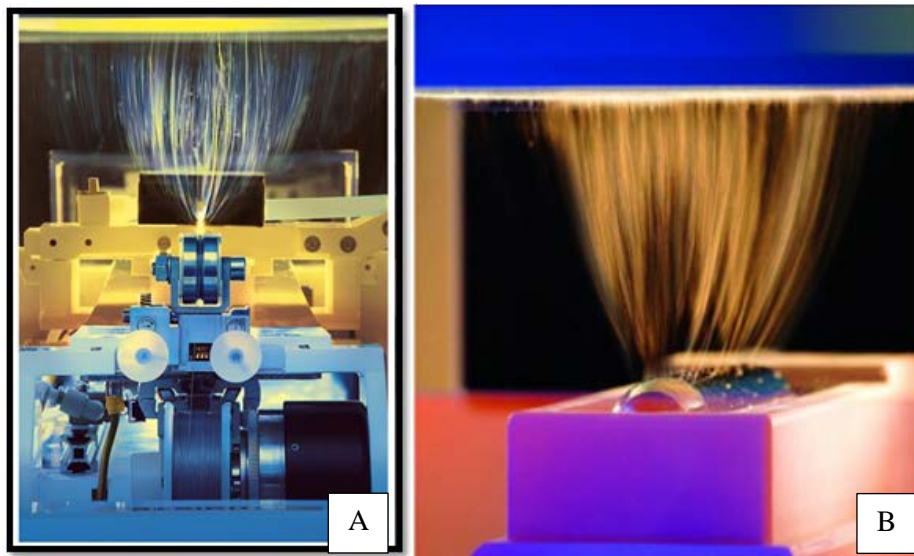
1.2.1.1. Elektrostatické zvlákňování - Nanospider™

Technologie Nanospider™, která je registrovaná a patentovaná technologie, byla vyvíjena na Technické univerzitě v Liberci prof. Oldřichem Jirsákem ve spolupráci s firmou Elmarco, která jako jedna z mála nabízí průmyslová, nebo laboratorní zařízení [11].

Nanospider™ dokáže produkovat nanovlákná o průměru v rozmezí 50 nm až 500 nm. Tato technologie dokáže produkovat až desetkrát více nanovláken než předchozí technologie, které zvlákňovaly z kapky polymeru.

Výroba nanovláken pomocí Nanospideru™ využívá poznatek, že Taylorovy kužele lze vytvořit i na tenké vrstvě polymerního roztoku, čili k formování vláken není třeba žádné trysky a kapiláry. Taylorovy kužele vystupují přímo z roztoku a ukládají se na podklad, kterému se říká kolektor. Je to v podstatě modifikovaná metoda elektrostatického zvlákňování [9], [11], [12].

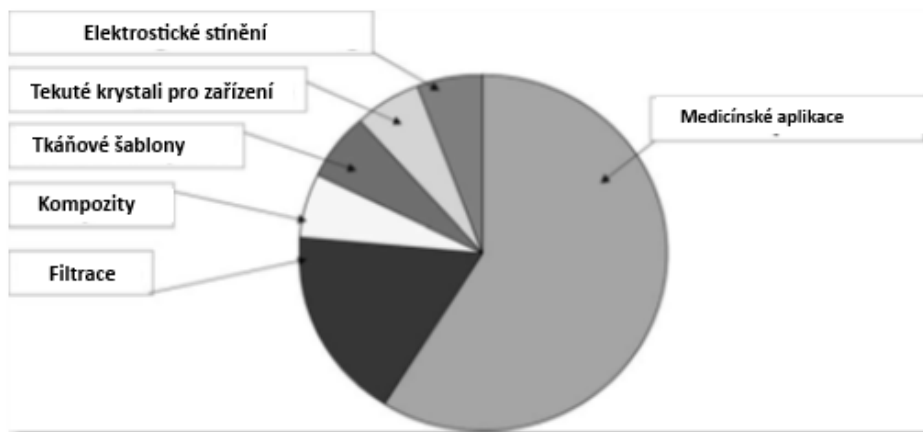
Jako elektroda působí zpola ponořený váleček, který se otáčí. Díky tomu na něm ulpívá tenká vrstva polymerního roztoku, ze kterého díky velkému elektrostatickému poli vystupují v nejbližším místě ke kolektoru (vrchní ploška válcové elektrody) a ukládají se na kolektor. To je znázorněno na obrázku 5.



Obrázek 5: Vytváření Taylorových kuželů (a), tažení a ukládání nanovláken beztržiskovou metodou (b) [11].

Přednosti technologie Nanospider™ spočívají ve vysoké kvalitě nanovláčenného materiálu, snadné obsluze, čištění a údržbě, energeticky efektivní výrobě a vysoké produkční kapacitě. Dále Nanospider™ umožňuje použití širokého spektra polymerů, vytvoření materiálů s různými vrstvami obsahující nanovláčka o různých parametrech a celkově odlišných vlastnostech, vytvoření vrstvy s nanovláčky s různými plošnými a objemovými hustotami a také použití různých podkladových materiálů [11], [12].

1.3. Použití nanovláken



Obrázek 6: Použití nanovláken v odvětvích dle přihlašování US patentů [13].

Vzhledem k výše zmíněným specifickým vlastnostem nanovláken nacházejí tyto materiály uplatnění v širokém spektru aplikací a oborů, jak je uvedeno na obrázku 6. Graf z roku 2002 znázorňuje množství patentů přihlášených v USA, ve kterých nějakým způsobem figurují nanovlákná.

1.3.1. Použití nanovláken v medicíně a lékařství

Z předchozího grafu plyne, že největší zastoupení nacházejí nanovlákná v lékařství. To je dáno novými vlastnostmi a možnostmi nanovláken. Hodně velkou roli v tomto uplatnění také hraje fakt, že nanovláknenné textilie mají podobnou strukturu, jako mezibuněčná hmota lidské tkáně, a to umožňuje její široké využití v medicíně.

Hledat použití nanovláken v medicínském prostředí, pokud bychom ho rozdělili do několika hlavních skupin, bychom mohli například ve tkáňovém inženýrství, dále pak jako krycí, či obvazový materiál, ve filtračních systémech, bariérových materiálech, u hygienických potřeb, ve farmacii, či kosmetice [12].

Použití nanovláken ve tkáňovém inženýrství lze vysvětlit především jejich specifickou strukturou, která je velmi podobná stavbě mezibuněčné hmotě, a tak nanovlákná mohou sloužit jako tzv. scaffoldy – substráty pro růst buněk a tkání [9], [14].

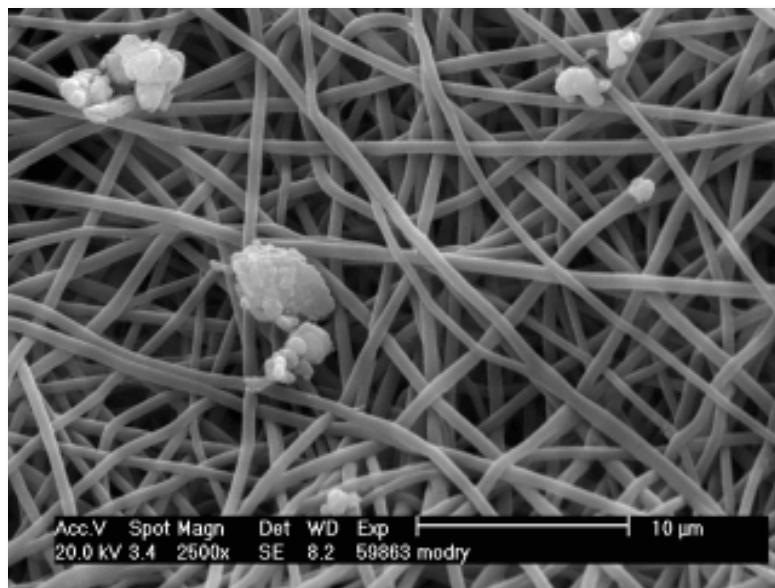
Avšak pro použití v těchto biomedicínských oblastech musejí nanovlákná splňovat určité požadavky, mezi které patří:

- biokompatibilita a biodegradabilita,
- netoxičnost,
- existence možnosti modifikovat vnitřní povrch scaffoldů,
- mechanická odolnost a přizpůsobivost,
- sterilizovanost [12].

Tyto požadavky velmi ztěžují výběr vhodných polymerů pro takový druh nanovláken [9], [12], [13], [15], [16].

Další oblastí je použití nanovláken jako krycí a obvazový materiál. Použití nanovláken v této oblasti má výhody díky tomu, že nanovlákná nebrání průniku kyslíku a odtoku exsudátu a současně brání bakteriím a virům vniknout do rány. Zároveň na krycí textilie mohou být navázány podpůrné látky, jako jsou například antimikrobiální a hemostatická léčiva, či léčiva urychlující léčbu a hojení [12], [13].

Můžeme je najít ve filtračních systémech operačních sálů, jako inteligentní filtry s antibakteriální schopností, či možností navázání protilátek viz obrázek 7 [12], [13].



Obrázek 7: Bakterie *Escherichia coli* zachycena na nanotextilii z PUR (zvětšeno 2500x) [17].

Mohou být také použity jako bariérové materiály, které mají ochránit pacienta a personál před infekcí a prosáknutím tělních tekutin. Tyto materiály nesmí uvolňovat částice. Nanomateriály jsou porézní, čili přes ně může procházet vzduch. Přesto díky malým rozměrům otvorů mezi vlákny nepropustí bakterie, nebo dokonce viry (většina bakterií má velikost mezi 0,5 μm a 12 μm) [12], [19]. V této oblasti se podařilo na Technické univerzitě v Liberci docentce Šlamborové vyvinout ochrannou vrstvu s příměsí stříbra, která dokáže ničit bakterie a viry [20]. Separátory lze také najít u oblečení. Do povědomí se dostaly v souvislosti se sportovním a outdoorovým oblečením, a sice pod pojmem ochranné membrány, které nepustí vodu do oblečení, ale jsou natolik prodyšné, že vodní páru propustí z oblečení ven [12], [19].

V oblasti hygieny lze najít například jako ubrousky, utěrky, pleny, atd. Mohou být ošetřeny tak, aby byly hydrofobní (odpuzovaly vodu), či hydrofilní (vstřebávaly vodu). Také na ně mohou být navázány antibakteriální činidla [12]. Využívá se zde opět velkého měrného povrchu nanomateriálů.

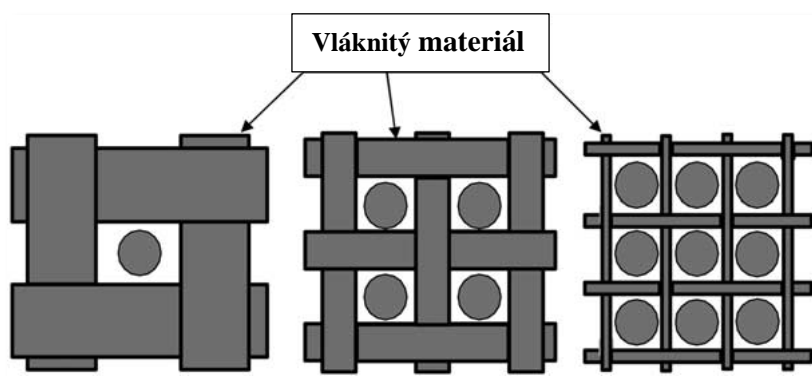
Další zajímavé použití nanovláken je ve farmacii, kde jsou nanovláčka, jako materiál blízký lidskému organismu použita jako cílený distributor léčiv. Nanesením léčiv na textilii z nanovláken usnadňuje jejich aplikaci a vstřebávání. Opět se zde využívá jejich velký měrný povrch a přidává se k tomu i struktura textilie, která je blízká stavebním prvkům organismu [12], [13].

Použití nanovláken a nanomateriálů lze ještě najít v kosmetice, kde nanomateriály pomáhají při komplexní péči o pleť. V tomto případě jde o výrobky s čistícími, či ho-

jivými účinky, kde nanovlákná a nanočástice pomáhají s pronikáním potřebných látek hlouběji a rychleji do pleti. Patří sem i různé kapesníčky a utěrky, které nesou hojivé emulze, nebo odličovače [12], [13].

1.3.2. Aplikace ve filtraci

V dnešní době, kdy je voda stále žádanější komodita a její znečištění se stále zvyšuje, stoupají i požadavky na její čištění a filtraci. S příchodem nanovláken a nanovlákných filtrů a membrán došlo k zefektivnění filtračních řešení. Odvětví filtrace je velmi perspektivní i z hlediska nové platné legislativy, s níž rostou nároky na průmyslové provozy.



Obrázek 8: Porovnání efektivity vláknenných materiálů [13].

Při výrobě nanofiltrů a membrán se vědci snaží o dosažení jednotného průměru a stejné orientace nanovláken. Velká plocha nanovláken nabízí nebývale velkou kapacitu k absorpci nečistot a také dočasnému přichycení funkčních skupin, iontů, nebo biochemických skupin. Tato plocha jde ještě zvětšit výrobou porézních nanovláken, která nabízí možnost výroby materiálu se specifickým povrchem [13], [15], [18].

Díky vlastnostem jako je velký měrný povrch, pórovitost a velmi malé rozměry pórů v řádu od několika do desítek nanometrů, které jsou menší než bakterie, viry, mikroorganismy, či mikročástice, a také velmi nízkého tlakového spádu, jsou tyto filtry velmi účinné. Používají se jako filtry vzduchu u provozů, které mají vysoké nároky na čistotu ovzduší, jako jsou operační sály, laboratoře, výrobní provozy přesných součástek, ale i u běžných spalovacích motorů, turbogenerátorů klimatizací. Dále se používají jako výstupní filtry znečištěných plynů a vzduchu u průmyslových objektů a jaderných elektráren [12].

Dále díky novým membránám lze účinně čistit a odsolovat vodu, a také díky menšímu potřebnému tlaku pro průchod kapaliny, za nižší náklady, vyrobit více pitné vody [15].

1.3.3. Aplikace v elektrotechnice

Nanomateriály se také v uplatnily elektrotechnice, která je využívá například ve fotovoltaice, bateriích, vodičích, izolantech apod.

V dnešní době, kdy se stále více používají elektronická zařízení, která jsou napájena z baterií, které přestávají svou kapacitou stačit, probíhá velký výzkum jak zlepšit výkon a výdrž baterií a přitom zkrátit jejich dobu nabíjení. Mezi zkoumané materiály patří i zde nanomateriály.

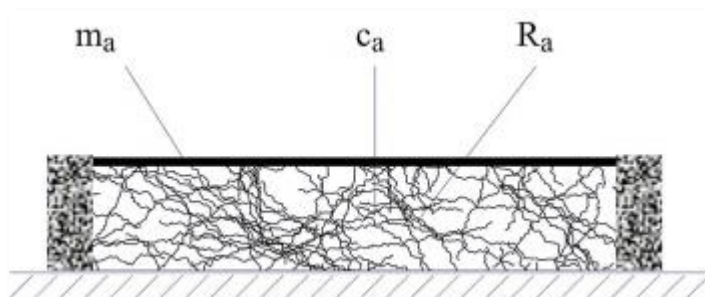
Nanotechnologii v elektrotechnice lze najít také u palivových článků, kde tvoří membránu, či membrány na kterých probíhají chemické a katalytické reakce.

Především díky jejich vodivosti a reakcí v elektrickém poli patří mezi další možnosti použití nanovláken a nanomateriálů senzory, elektrostatické stínění, či ochrana různých povrchů [13].

1.3.4. Aplikace ve stavebnictví a akustice

Dalším užitím nanovláken je při vytváření tlumících materiálů, které pohlcují vibrace a tím tlumí okolní zvuk, nebo zvuk, u kterého není žádoucí, aby procházel ven.

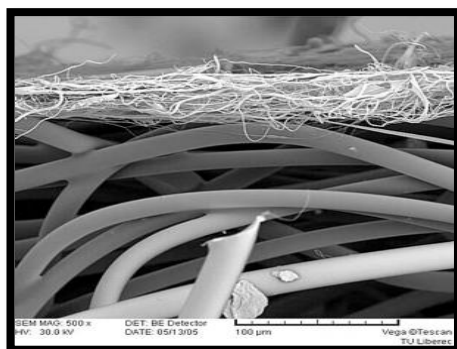
Unikátní vlastnosti nanovláken v oblasti akustiky jsou dány specifickým povrchem nanovláken, na kterém může docházet k viskózním ztrátám a schopností nanovláken rezonovat na vlastní frekvenci [21].



Obrázek 9: Rezonanční soustava, kde nanovláknenná vrstva představuje akustickou hmotnost m_a a vláknenná textilie akustickou poddajnost c_a a akustický odpor R_a [21].

Princip fungování tohoto materiálu je, že zvukové vlny dopadnou na nanovláknena, která se rozvíjejí, tím začnou hromadit zvukovou energii, kterou následně přemění na teplo. Nanovláknenná vrstva tedy funguje jako jakási membrána, která rezonuje na nízké frekvenci, což je dáno rozměrem nanovláken. Dopadne-li na membránu zvukové vlnění, které uvede membránu do nucených kmitů, jejichž amplituda je maximální

v případě rezonance. Stavba materiálu pak zajišťuje dostatečný útlum rezonátoru (rezonující membrány) a přeměnu zvukové energie na tepelnou [12], [21]. Další možnosti použití nanovláken je jejich použití jako příměsí do různých materiálů a kompozitů, kterým zlepšují mechanické a technologické vlastnosti.



Obrázek 10: Snímek zvukově pohltivého materiálu z nanovláknenné vrstvy nanosené na vláknennou netkanou textilií [21].

1.4. Druhy nanovláken a jejich využití v biomedicíně

1.4.1. Nanovlákná z biopolymerů

Biopolymery jsou polymerní látky, které mají svůj původ v živé přírodě. Mezi takové látky, z nichž se vyrábí nanovlákná, patří například kolagen, celulóza, nebo chitosan.

Kolagen je febrilní bílkovina tvořící pojivovou tkáň například v chrupavkách, šlachách, kostech a kůži. Je nerozpustná ve vodě a má vynikající mechanické vlastnosti. Z kolagenu se vyrábí želatina a má perspektivu v regenerativní medicíně [9]. Celulóza je polysacharid, který tvoří podstatnou část buněčných stěn rostlin, a proto je to také jeden z nejrozšířenějších biopolymerů na Zemi. Celulóza má v biomedicíně perspektivu pro krytí ran, a to jak pro vnější použití, tak i pro ošetření vnitřních ran po chirurgickém zákroku [9], [23]. Chitosan je stejně jako celulóza polysacharid, který se vyrábí deacetylací chitinu, jenž je také jedním z nejrozšířenějších polysacharidů na Zemi. Ten se nachází ve vnějších kostrách korýšů. Chitosan v kombinaci s jinými polymery má velmi dobré antibakteriální vlastnosti [9], [24].

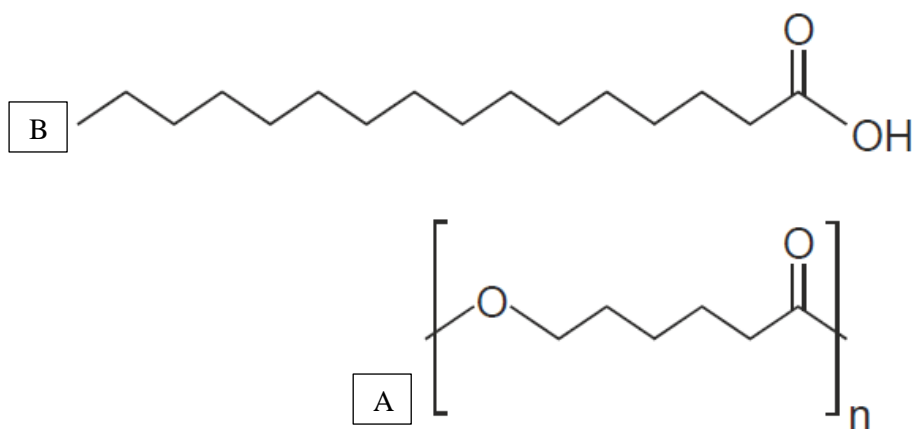
1.4.2. Nanovlákná ze syntetických biopolymerů

Za syntetické biopolymery se označují látky, které mají svůj původ v přírodě, avšak vyráběna jsou uměle. Patří sem látky jako PLA (kyselina polymléčná), PGA (kyselina polyglykolová) a PCL (polykaprolakton). Nanovlákná z těchto polymerů jsou vhodná pro použití v lékařství jako nosiče tělních implantátů, krytí ran, nebo řízené uvolňování léčiv [9].

PLA se vyrábí z čistého dichlormethanu, nebo tetrachlormethanu, a to metodou elektrostatického zvlákňování, a to jak metodou z roztoku, tak i z taveniny [25]. PGA se zvlákňuje obdobným způsobem, čili elektrostaticky z látek, jako je dimethylformamid, nebo tetrahydrofuran, či z jejich směsí [24]. Oba materiály mají velmi dobré mechanické vlastnosti, zvýšenou odolnost vůči působení vnějšího prostředí a jsou biokompatibilní. Vhodnou volbou rozpouštědel lze vytvořit velmi porézní nanovlákná, což vede ke zvýšení měrného povrchu [25].

1.4.2.1. PCL nanovlákná

PCL – poly(ϵ -caprolactone), neboli polykaprolakton je biodegradabilní polyester s nízkým bodem tání. Tento bod se nachází kolem 60°C a teplotou skelného přechodu -60°C [31].



Obrázek 11: Srovnání chemické struktury PCL (a) a kyseliny palmitové (b).

Polykaprolakton byl jedním z prvních polymerů syntetizovaných v raných 30. letech 20. století. PCL je bez předchozího ošetření silně hydrofobní, částečně krystalický polymer, jehož krystalinita má tendenci s rostoucí molekulovou hmotností klesat. Dobrá rozpustnost PCL a výjimečná kompatibilita podnítila rozsáhlý biomedicínský výzkum mezi lety 1970 – 1980. To vedlo k objevům materiálů vhodných pro doručo-

vání léčiv, či pro snadné tvarování a snadnost výroby jako podpůrné matrice pro tkáň [32].

I když PCL pochází ze surovin petrochemického průmyslu a ne z čistě přírodních zdrojů, může být vstřebán a rozložen různými druhy mikroorganismů, jako jsou bakterie, plísně, kvasinky, či houby, které se vyskytují v přírodě. Biodegradace tohoto umělého materiálu je možná, protože má velice podobnou chemickou strukturu jako tuky a oleje, takže běžných surovin, kterými se tyto malé organizmy živí [33].

„PCL je ester, který je typicky připravován katalytickou polymerizací s otevřením kruhu ϵ -kaprolaktonu. PCL je plně biologicky degradovatelný a rozkládá se hydrolyzou esterové vazby při fyziologických podmínkách. Z tohoto důvodu je možné tento polymer využít mimo jiné v implantační technice, jako nosič léčiv, jako materiál pro vnitřní šití a implantáty, které jsou po uzdravení tkáň organismem vstřebány.

Nanovlákná PCL připravená metodou elektrostatického zvlákňování mají řadu vlastností využívaných v mnoha oborech. Jednou z mimořádných vlastností těchto nanovláken je jejich velký měrný povrch. Při dodržení určitých podmínek je možné touto technologií vyrobit vlákna jak hladká, tak i porézní. Porézní nanovlákná mohou mít rozmanité využití v řadě aplikací, neboť vykazují zvětšený měrný povrch oproti vláknům hladkým. Zvětšený měrný povrch může být dobře využit v oblasti filtrace, nebo proliferace buněk na nanovlákných vrstvách ve tkáňovém inženýrství [34].

1.4.3. Nanovlákná z organických polymerů

Tato nanovlákná mají široké využití jako vysoce účinné filtry, separační membrány, výtuhy pro kompozitní materiály apod. Význačným zástupcem těchto nanovláken jsou nanovlákná na bázi PVA (polyvinylalkoholu), která jsou v současné době zkoumána pro použití při řízeném uvolňování léčiv. Navíc bylo zjištěno, že s příměsí nanočástic stříbra vykazují antibakteriální účinky [9].

1.4.4. Nanovlákná z anorganických látek

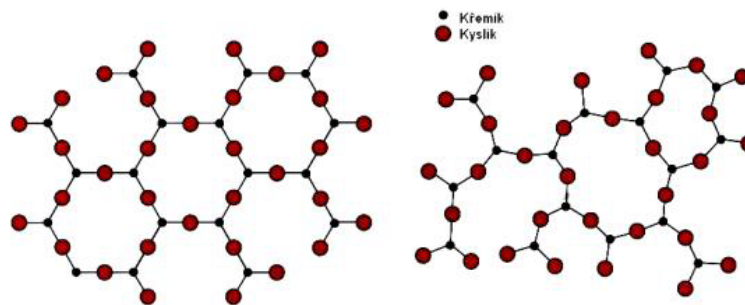
Anorganická nanovlákná vznikají až po tepelné kalcinaci, když se odstraní pomocný organický polymer, který je spojen s anorganickou složkou. Tato nanovlákná mají široké použití díky svým vlastnostem, které vyplývají z anorganického původu těchto vláken.

Například nanovlákná z TiO_2 (oxid titaničitý) díky vysoké absorpci UV záření nacházejí uplatnění v kosmetice, či fotovoltaické technice. Nanovlákná z SiO_2 (oxid křemičitý) s příměsí stříbra mají antibakteriální účinky. Nanovlákná z Al_2O_3 (oxid hlinitý) se používají v tkáňovém inženýrství, mikroelektronice a optice. Nanovlákná z ZrO_2 (oxid zirkoničitý) nachází uplatnění v kompozitech, kyslíkových senzorech,

nebo palivových člancích. Díky nanovláken z $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (litium titanát) mohou mít baterie vyšší kapacitu a lze je rychleji nabít [9], [26], [27].

1.4.4.1. SiO_2 nanovláčna

SiO_2 nanovláčna, neboli skelná nanovláčna, jsou anorganický materiál, jehož vlastnosti jsou velice podobné vlastnostem oxidu křemičitého, z něhož jsou vyrobena [9]. Oxid křemičitý je jedna z nejrozšířenějších sloučenin na zemi. Našla uplatnění v elektronice, sklářství, povrchovém inženýrství a mnoha dalších rozličných oborech [28].



Obrázek 12: Schéma krystalové mřížky SiO_2 [29].

Oxid křemičitý se používá v různých odvětvích pro svou odolnost proti oděru, vysokou tepelnou stabilitu, či elektrické izolaci. Oxid křemičitý je multifunkční keramický materiál, který se používá v různých průmyslových odvětvích [30].

Struktura	amorfní (non-krystalický)
Bod tání	1,665 ° C
Tepelná vodivost	1,3 Wm-1K-1
Elektrická vodivost	<10-18 Sm-1
Tvrdość	3/5-5/6 (Mohs)
Průměr vlákna	100 - 120 nm (ave.)
Délka vlákna	> 5 um
Index lomu	1,4585 ($\lambda = 587,6$ um)
Další	vysoká odolnost proti tepelným šokům, průhlednost UV (v závislosti na vlnové délce), nerozpustný ve vodě, velmi nízká elektrická vodivost

Tabulka 1.1: Vlastnosti SiO_2 nanovláken [28].

SiO_2 je k dispozici v široké škále užitečných vlastností. Může být jak hydrofobní (vodu odpuzující), tak i hydrofilní (vodu pohlcující) [30]. Další vlastnosti nanovláken dle MemPro Materials jsou v předchozí tabulce. Dostupnost literatury o vlastnostech SiO_2 nanovláken je silně omezená. V době psaní této práce se podařilo dohledat pouze jeden literární zdroj, který by mohl poskytnout širší přehled o vlastnostech tohoto materiálu. Bohužel byl jen obtížně fyzicky dostupný a v elektronické podobě ho nebylo možné získat.

2. Kapitola – Plazmové technologie

2.1. Plazma

Plazma, vedle skupenství pevného, kapalného a plynného, bývá popisováno jako čtvrté skupenství hmoty. Toto skupenství bylo objeveno ve výbojové (či také Crookesově) trubici a popsáno Williamem Crookesem v roce 1879, který tento stav nazval „zářící hmotou“. Tato hmota dostala jméno plazma až od Irvinga Langmuira v roce 1928, nejspíše podle krevní plazmy, kterou mu „zářící hmota“ připomínala [35].



Obrázek 13: Polární záře - příklad plazmatu v přírodě [36].

Vznik plazmatu je přitom možný pouze dvěma základními mechanismy. V rámci prvního mechanismu je to jednak zahříváním, které je možné chemicky (oxidací, čili hořením, nebo termojadernou syntézou), nebo stlačováním objektu (gravitací, nebo elektromagnetickým polem, pokud je plynné prostředí dostatečně vodivé). Druhou možností jsou potom nejrůznější elektrické výboje. V tomto případě reagují částice na přítomnost elektrického pole, které jim dodává energii, jež je přeměněna do energie kinetické. To je mechanismus vzniku elektrického výboje a i plazmatu jako takového [36], [37].

2.1.1. Výskyt plazmatu v přírodě

Odhaduje se, že ve vesmíru je přibližně 99 % hmoty ve formě plazmatu. Zdá se, že žijeme v onom 1 % vesmíru, kde se plazma přirozeně nevyskytuje. Proč to tak je, ozřejmuje rovnice 2.1 [38]. Jedná se o Sahovu rovnici, která udává přibližný stupeň ionizace plynu v tepelné rovnováze. Tato rovnice má tvar

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2,4 \times 10^{21} \frac{T^{3/2}}{n_i} e^{-U_i/KT},$$

Sahova rovnice (2.1)

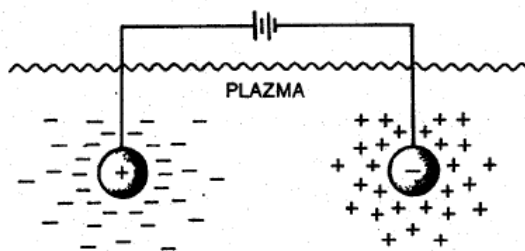
kde n_i a n_n jsou koncentrace ionizovaných, resp. neutrálních atomů, T je teplota plynu v K, K je Boltzmannova konstanta a U_i je ionizační energie plynu, čili energie potřebná na odtržení elektronu z elektronového obalu.

Jsou-li do této rovnice dosazeny hodnoty běžné v našem prostředí jako $n_n \approx 3 \cdot 10 \text{ m}^{-3}$, $T \approx 300 \text{ K}$ a $U_i = 14,5 \text{ eV}$ (pro dusík), kde $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Stupeň ionizace daný Sahoovými rovnicemi je vyjádřen následujícím zlomkem:

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 10^{-122}.$$

Počet ionizovaných atomů je v tomto případě zanedbatelný ve srovnání s počtem atomů neutrálních. Zvyšuje-li se teplota, stupeň ionizace zůstává nízký, dokud se U_i nestane pouze nevelkým násobkem KT . Potom (n_i/n_n) strmě roste a plyn se dostává do plazmatického stavu. Dalším růstem teploty se n_n stává menším, než n_i a plazma se stává plně ionizované. Proto plazma běžně existuje v kosmických tělesech s teplotou až miliony stupňů Celsia, zatímco na Zemi se vyskytuje jen zřídkakdy, například ve formě blesku.

Ve fyzikální definici plazmatu figuruje několik pojmů, přičemž prvním z nich je tzv. Debyeova délka, nebo Debyeova stínící délka. Debyeova délka je mírou stínící vzdálenosti neboli tloušťkou tzv. stěnové vrstvy. Debyeovo stínění vyjadřuje schopnost plazmatu odstínit elektrické potenciály do něho vložené. Pro výklad se často využívá představa dvou koulí vložených do plazmatu. Tyto koule jsou spojeny s baterií tak, že vytváří elektrické pole. Koule tudíž přitahují částice s opačným elektrickým nábojem. Kdyby plazma bylo studené, bez tepelných pohybů, bylo by v oblaku právě tolik nábojů, co na kouli. Odstínění by bylo dokonalé a vně oblaku by v plazmatu elektrické pole nebylo. Je-li však teplota taková, že k tepelným pohybům částic v plazmatu dochází, mají tyto částice, jež jsou na okrajích oblaku, kde je elektrické pole slabé, dostatek energie k tomu, aby unikly z elektrostatické potenciálové jámy. Jako okraj se pak jeví poloměr, na němž se potenciální energie přibližně rovná KT částic a stínění není úplné. Potenciály velikosti KT/e pak mohou pronikat do plazmatu a způsobovat v něm vznik elektrického pole [38].



Obrázek 14: Debyeovo stínění [33].

Rovnice Debyeovy stínící délky vypadá následovně:

$$\lambda_D \equiv \left(\frac{\varepsilon_0 K T_e}{n e^2} \right)^{1/2},$$

Debyeova stínící délka (2.2)

Rovnici lze číst tak, že vzrůstá-li hustota nabitých částic, tak se λ_D zmenšuje, neboť v každé vrstvě plazmatu vzrůstá počet elektronů, naopak λ_D vzrůstá se vzrůstající $K T_e$.

Rovnice 2.2 má pak ještě další užitečné tvary, jako například:

$$\lambda_D = 69 \left(\frac{T}{n} \right)^{1/2} m,$$

Debyeova stínící délka, T v K (2.3)

$$\lambda_D = 7,4 \times 10^3 \left(\frac{K T}{n} \right)^{1/2} m.$$

Debyeova stínící délka, KT v eV (2.4)

Dalším důležitým pojmem je tzv. plazmatický parametr. Předchozí mechanismus Debyeova stínění platí pouze, pokud je v nábojovém oblaku dostatek částic. Jsou-li v oblasti jenom jedna, či dvě částice, nemůže být pojem Debyeova stínění platný.

Plazmatický parametr se značí N_D a představuje počet částic v „Debyově sféře“. Pro plazma musí být tento parametr N_D mnohem větší než jedna ($N_D \gg 1$).

Z následujícího vztahu je možné vypočítat počet částic v „Debyeově sféře“, tzv. plazmatický parametr [38]:

$$N_D = n \cdot \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 = 1,38 \times 10^6 T^{3/2} / n^{1/2}.$$

Plazmatický parametr, T v K (2.5)

2.1.2. Definice plazmatu

Plazma je kvazineutrální ionizovaný plyn jehož částice vykazují kolektivní chování.

“Ionizovaný” přitom znamená, že při nejmenším jeden elektron byl odloučen z elektronového obalu přítomných atomů. Volné elektrické náboje dělají plazma elektricky vodivým, a vytvářejí v něm elektromagnetické pole, které ho odlišuje od neutrálního plynu.

Kolektivní chování označuje chování celku, který svými projevy dokáže vytvářet elektrická, nebo magnetická pole a na takováto pole také reagovat.

Kvazineutralita je makroskopickou vlastností plazmatu, kterou je míněno, že počet záporných i kladných částic by měl být stejný, tak aby plazma bylo jako celek elektricky neutrální.

Dalším důležitou fyzikální veličinou u plazmatu je vedle teploty také koncentrace N , která udává počet částic (iontů, či elektronů) stejného elektrického náboje v jednotce objemu, přičemž o počtu neutrální částic nic neříká. [35], [38], [39].

2.2. Plazmové výboje

Plazmové výboje je možné rozdělit na dvě základní skupiny. Toto rozdělení je určeno tlakem, za kterého probíhá samotný výboj. Tyto základní skupiny rozdělují výboje na výboje probíhající za atmosférického tlaku a tzv. nízkotlaké výboje.

Atmosférické výboje probíhají v prostředí, kde se tlak neupravuje, proto jsou aparatury mnohem jednodušší a také levnější. Některé z těchto výbojů lze pozorovat i v přírodě (například blesk).

Nízkotlaké výboje se odehrávají v prostředí, kde je nižší tlak, než je hodnota atmosférického tlaku. Bohužel takováto prostředí mají nevýhodu, že se musí navozovat uměle pomocí vakuových systémů, které jsou obvykle velmi drahé. Odčerpáním částic pracovního prostoru dojde ke snížení koncentrace a tím pádem k výraznému snížení počtu srážek mezi částicemi. To má za následek zvýšení střední volné dráhy částic z řádově mikrometrů na řádově centimetry až desítky centimetrů. Střední volná dráha nositelů náboje je přitom jednou z hlavních fyzikálních veličin charakterizující výboj [39].

V plazmatu dochází také ke srážkám nabitých částic. Charakter srážek i jejich mechanismus je odlišný od srážek neutrálních částic. Při srážce neutrálních částic dochází k prudkým změnám směru pohybu, v plazmatu jsou změny směru, způsobené většinou elektrickým polem, méně náhlé [41].

Elektrická vodivost plazmatu je dána charakterem srážek. Vodivost závisí především na teplotě a také na koncentraci částic v plazmatu. Průchodu elektrického proudu

brání při nízkých koncentracích malý počet nosičů náboje, při vysokých koncentracích velký počet srážek. S rostoucí teplotou vodivost plazmatu roste (u kovů je tomu naopak), protože účinný průřez srážek klesá [42].

Optická tloušťka plazmatu souvisí se střední volnou dráhou fotonů v plazmatu. Za opticky řídké se označuje plazma takových rozměrů, které je srovnatelné se střední volnou dráhou elektromagnetického záření, které plazmatem prochází. Opticky husté je takové plazma, jehož rozměry jsou mnohem větší, než je střední volná dráha fotonů a záření intenzivně interaguje s plazmatem [42].

2.2.1. Mikrovlnný plazmový výboj

Tento výboj vzniká působením elektromagnetického pole o frekvenci, která je vyšší než elektronová plazmová frekvence daná rovnicí:

$$\omega_{p,e}^2 = \frac{n \cdot q_e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_e},$$

elektronová plazmová frekvence $\omega_{p,e}^2$ (2.6)

kde $\omega_{p,e}^2$ je elektronová frekvence, n je koncentrace daných částic, q_e je náboj elektronu, ε_0 je permitivita vakua a m_e je hmotnost elektronu.

Jedná se o frekvence nad 100 MHz a obvykle se užívá budící frekvence v rozsahu 300 MHz až 10 GHz. Při těchto frekvencích elektromagnetického pole již na změny elektromagnetického budícího pole nestíhají reagovat ani elektrony.

Srážková frekvence elektronů v s neutrálními atomy, je v tomto případě nižší než frekvence budícího elektromagnetického pole ω . Z hlediska tvaru rozdělení energie elektronů ve výboji je důležitý poměr v/ω . Čím více se tento poměr blíží k nule, tím více se tvar rozdělení energie elektronů blíží Maxwellovu rozdělení. Naopak je-li tento poměr větší než 1, je toto rozdělení ne-Maxwellovo a výboj obsahuje větší množství nízkoenergetických elektronů než vysokoenergetických. Mikrovlnné plazma tedy obsahuje větší množství vysokoenergetických elektronů, které se projevuje vyšší excitační a ionizační efektivitou a teplotou tohoto výboje. Měrný výkon připadající na jeden elektron při jednotkovém tlaku pro udržení stabilního výboje klesá s rostoucí budící frekvencí ω .

Mikrovlnný výboj může být realizován za širokého rozmezí podmínek. Tlak může být od hodnot menších než 0,1 Pa až po hodnoty blízké hodnotě atmosférického tlaku. Výkon může být od několika W do několika stovek kW a může být užito inertních i molekulových plynů. Nejčastěji se užívá tlaků v rozmezí od 20 do 200 Pa a výkonů v řádů stovek W [39], [40].

2.2.2. Další plazmové výboje

Mikrovlnný plazmový výboj není jediný plazmový výboj, který probíhá za nízkého tlaku. Za nízkého tlaku probíhá ještě „nízkotlaký stejnosměrný doutnavý výboj (DC)“, který využívá k „zapálení“ výboje stejnosměrného proudu. Nevýhodou je, že obě elektrody musejí být vodivé a umístěné v pracovním plynu.

Jiným nízkotlakým výbojem je i nízkotlaký radiofrekvenční výboj. Frekvence buďícího napětí už podle názvu leží v radiofrekvenčním rozsahu, čili mezi 1 kHz a 10^3 MHz. Obvykle tato frekvence bývá kolem 13,56 MHz, aby nedocházelo k interferencím s komunikačními technologiemi.

Dalším nízkotlakým výbojem je výboj doutnavý. Tento typ výboje je mezistupeň mezi stejnosměrnými výboji a výboji generovanými střídavým elektrickým polem. Energie je plazmatu předána skrze krátkých pulzů stejnosměrného napětí.

Korónový výboj vzniká za atmosférického tlaku na ostrých hranách. V přírodě ho můžeme pozorovat před bouřkou na hranách hromosvodů a střech jako tzv. Eliášův oheň, nebo na sloupech vysokého napětí, kde se projevuje jako sršení. Je to nízkenergetický bodový výboj, při němž je většina energie uvolněna ve velmi malém objemu v okolí hrany, nebo špičky, kde je díky malému poloměru křivosti vytvářeno silné magnetické pole.

Na rozdíl od ostatních typů výbojů, je u dielektrického bariérového výboje jedna z elektrod pokryta dielektrikem, které svými vlastnostmi ovlivňuje množství energie ve výboji. Jako dielektrikum může být použito různých polymerů, skla, křemíku, nebo keramických materiálů. Dielektrický bariérový výboj je nejčastěji používán jako atmosférický doutnavý výboj (APGD), nebo jako tzv. filamentární dielektrický doutnavý výboj (FDBD). Výhodou výboje APGD je jeho homogenita, vyšší hustota energie, ale nevýhodou jsou problémy s jeho stabilizací.

Naproti tomu výboje FDBD se dají realizovat na jednodušších zařízeních, což je dáno jednodušší stabilizací výboje. Nevýhodou pak je nerovnoměrné pokrytí povrchu a paměťový efekt, který je dán trsovým charakterem výboje [39], [43], [44], [45].

2.3. Interakce plazmatu s povrchem

V plazmatu jsou přítomny aktivní částice (ionty, elektrony, excitované atomy, atd.). Tyto aktivní částice mohou interagovat s povrchem vytvářením vrstev, vyvoláváním chemických reakcí, či se jich přímo účastnit. Velmi často se interakce plazmatu s povrchy používá ke zvýšení povrchové energie materiálu za účelem zlepšení některých vlastností, například smáčivosti, adheze, barvitelnosti, tvrdosti, chemické odolnosti, tření, či biokompatibility.

Plazmovým ošetřením lze zvýšit povrchovou energii ošetřeného materiálu, čímž může dojít k navýšení smáčivosti, barvitelnosti, adheze a vzlínivosti. Mohou být pozměněny i mechanické vlastnosti, jako je tvrdost a hrubost povrchu. Změněny mohou být i chemické vlastnosti, díky nimž může být navýšena reaktivita povrchu, či zahájeno síťování polymerů. Dále pak mohou být pozměněny elektromagnetické vlastnosti, jako je průrazné napětí, permitivita, permeabilita a elektrická vodivost materiálu. V neposlední řadě může být interakcí povrchu s aktivními částicemi výboje modifikována barva, index lomu, navozena zdravotní (ne)závadnost [9], [39].

2.3.1. Plazmová funkcionalizace

Při plazmové funkcionalizaci nereagují částice mezi sebou, ale přímo s povrchem materiálu, čímž umožňují do povrchu začlenit nové funkční chemické skupiny. Ke změnám v tomto případě dochází pouze v tenké vrstvě povrchu (řádově nm až desítky nm) vystavenému plazmovému výboji.

„Plazma inertního plynu (například argonu) způsobuje prostřednictvím přímého a radiačního přenosu energie čistě fyzikální modifikaci povrchu (odprašování, větvení, zesíťování), ale nevytváří nové funkční skupiny. Dochází pouze ke štěpení chemických vazeb (například C-H, C-C, C=C), a na povrchu nebo v jeho blízkosti se generují volné radikály, které spolu reagují, přičemž nastává proces zesíťování, větvení, odstranění nízkomolekulárního materiálu, nebo jeho konverze na vysokomolekulární. Výsledkem může být zvýšení povrchové tvrdosti, zlepšení adhezivní síly rozhraní, změna volné povrchové energie i drsnosti povrchu.

Plazma obsahující reaktivní plyny, jako je kyslík, dusík, nebo fluor, způsobuje kromě předchozích procesů chemické reakce na povrchu (leptání a vznik nových funkčních skupin, je to tzv. očkování).

Plazma obsahující kyslík (O_2 , H_2O , CO_2 aj.) může prostřednictvím kyslíku reagovat se širokou škálou polymerů. Reakcí atomárního kyslíku s povrchovými uhlíkovými radikály může dojít k leptání, nebo se mohou vytvářet nové funkční skupiny (například C-O, C=O, O-C=O, C-O-O, CO_3 , OH). Výsledkem může být hydrofilizace povrchu, či změna drsnosti. Atomární kyslík má rozhodující vliv na vzrůst povrchové energie. Při jeho přítomnosti dojde k výraznému zvýšení povrchové energie ve velmi krátkém časovém intervalu. Při rekombinaci O za vzniku O_2 dochází k uvolnění energie, která dostačuje k rozštěpení všech přítomných vazeb.

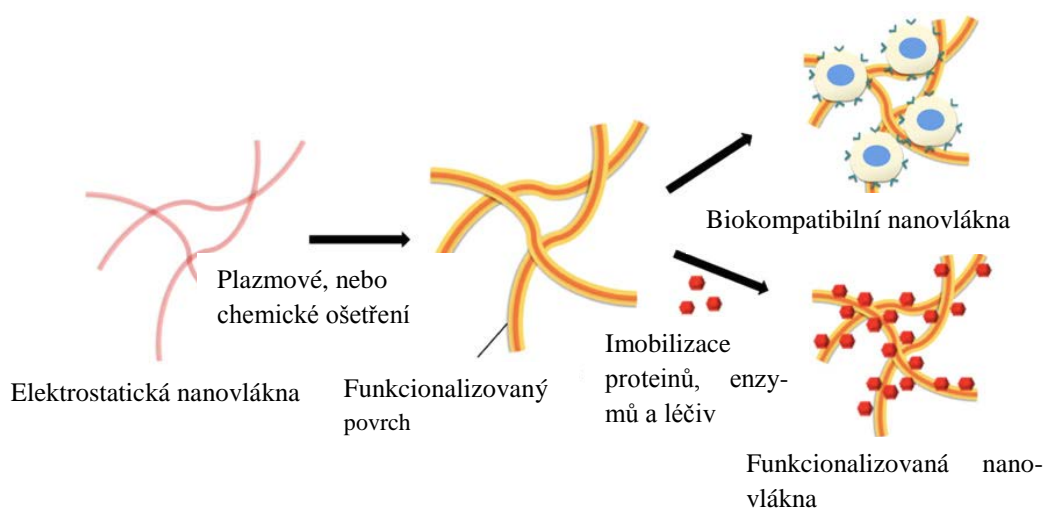
V plazmatu obsahujícím dusík (N_2 , NH_3 aj.) dochází k reakci dusíku s polymerem. Tato reakce vytváří nové funkční skupiny jako amin (N-C), imin (N=C), či nitril ($N\equiv C$), a amid (N-C=O). Dále může docházet k inkorporaci kyslíku a jeho funkčních skupin a očkování aminových skupin $-NH_2$. Výsledkem může být hydrofilizace povrchu, zvýšení jeho biokompatibility, či způsobení imobilizace některých biomolekul na tomto povrchu.“

V plazmatu obsahující fluor (SF_6 , CF_4 , C_2F_6 aj.) reagují fluorové radikály a radikály CF_x s povrchem a dochází ke konkurenčním procesům leptání a depozice s očkováním. Výsledkem tak může být hydrofilizace povrchu, či změna drsnosti [9], [39].

2.3.1.1. Navázání NH skupin

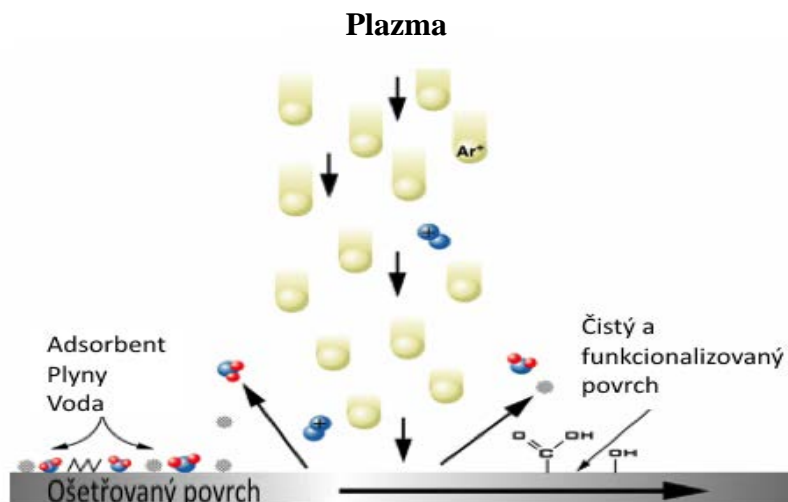
K navázání funkčních aminových skupin se nejčastěji používají plazmové funkcionizace s amoniakem, nebo plazmové polymerace alylaminových monomerů. V oblasti funkcionizace povrchu NH_2 skupinami se také používají různé směsi s amoniakem, například: NH_3 a H_2 , NH_3 a C_2H_4 , nebo samostatný N_2 [9].

Na následujícím obrázku je znázorněno využití funkcionizace povrchu nanovláken. Nanovlákná se plazmově, nebo chemicky ošetří, v našem případě se nanovlákná ošetří plazmovým výbojem s argonem a čpavkem, tím se povrch funkcionizuje, čili se vytvoří nové funkční skupiny. Díky tomu se nanovlákná stanou biokompatibilní, nebo na ně půjde lépe navázat léčiva.



Obrázek 15: Využití funkcionizace povrchu nanovláken [46].

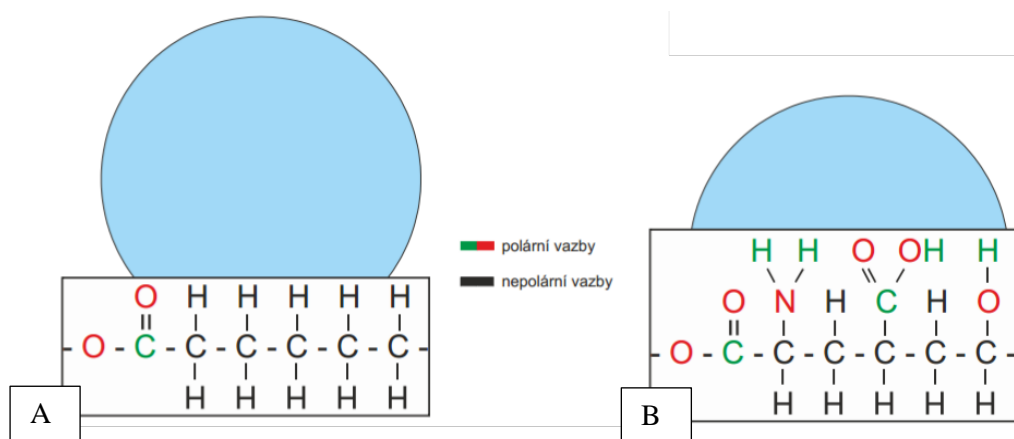
Chemické navázání bioaktivních molekul je v tkáňovém inženýrství upřednostňováno před fyzickou imobilizací z důvodů navázání kovalentních vazeb, které se snadno vyplaví z povrchově upravených nanovláken při inkubaci a uvolňují navázané léčiva, či jiné funkční struktury po delší dobu [47].



Obrázek 16: Princip plazmové modifikace a funkcionalizace [39].

Z obrázku je patrné, jak plazmová funkcionalizace probíhá. Při plazmovém ošetření plazma čistí a narušuje povrch, přičemž netečný plyn zabraňuje, aby byl povrch kontaminován, a pomáhá navázat funkční skupiny, které jsou přinášeny reaktivním plynem.

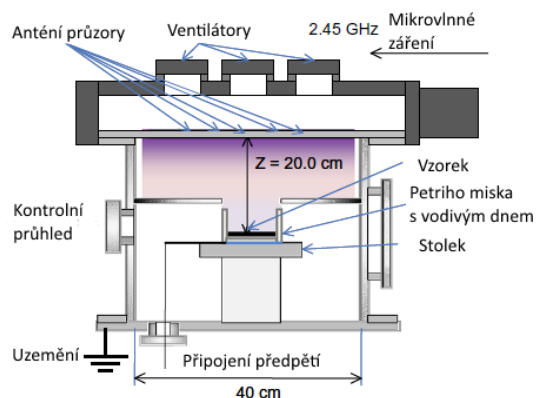
Následujícího obrázek znázorňuje zjednodušenou představu, čím je na chemické úrovni způsoben nárůst smáčivosti funkcionalizovaného povrchu.



Obrázek 17: Neošetřený vzorek PCL (a), ošetřený a funkcionalizovaný PCL (b).

2.3.1.2. Vliv předpětí pod vzorkem

Určitou modifikací plánovaných experimentů je připojení předpětí pod ošetřovaný vzorek, přesněji k vodivému podkladu, na kterém vzorek leží. Nákres vzorového zapojení, ze kterého bylo vycházeno je na obrázku 18.



Obrázek 18: Schéma připojení předpětí a vnitřní uspořádání reaktoru [48].

Toto uspořádání bylo úspěšně využito pro navýšení efektivity při navázání funkčních skupin. K realizaci bude v případě experimentů uvedených v této práci použito stejnosměrné napětí, jehož velikost je regulovatelná (jedná se o regulovatelný stejnosměrný zdroj).

Princip tohoto zařízení je následující. Stěna vakuové komory je uzemněna a připojena na kladný pól. K ošetřovanému vzorku, nebo pokud není vodivý tak k vodivé podložce ošetřovaného vzorku je připojen záporný pól. Mezi kovový stolek a podklad vzorku musí být vložen izolující materiál, aby nedošlo ke zkratu. Při připojeném předpětí bude komora, na které je kladné napětí, přitahovat částice se záporným nábojem a vzorek, či podložka pod vzorkem, bude přitahovat těžké kladné ionty z výboje, které budou „bombardovat“ povrch vzorku a tím zvýší účinnost ošetření.

3. Kapitola - Nízkotlaká plazmová aparatura CX22

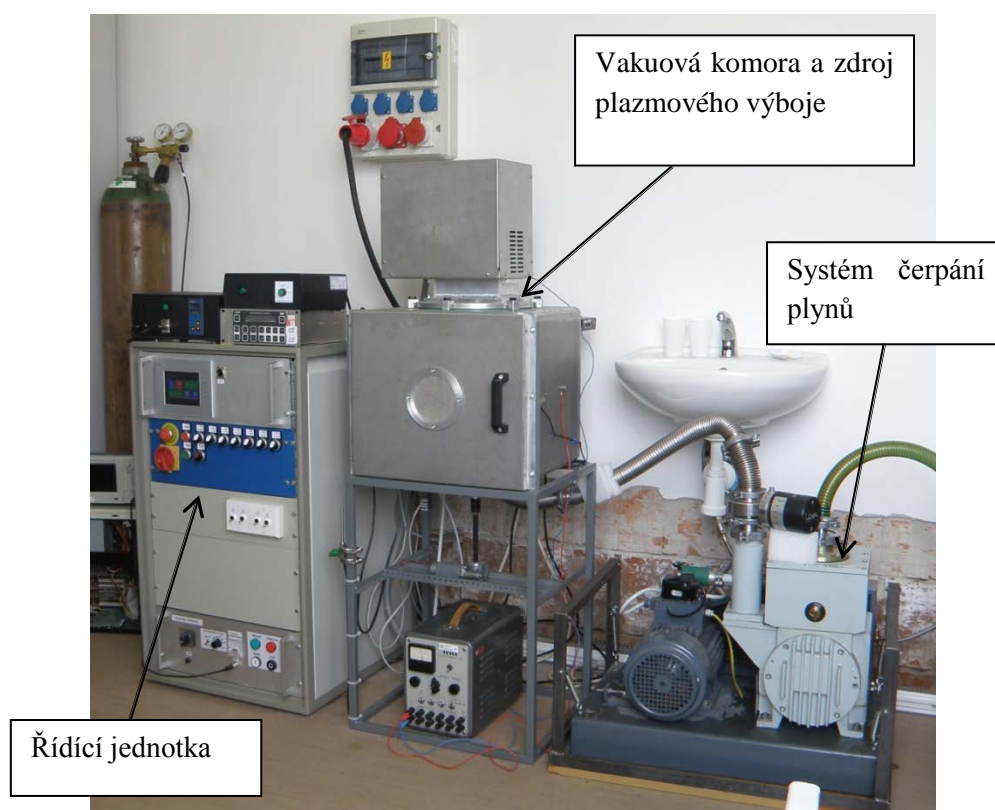
Všechny experimenty uvedené v této práci byly prováděny na aparatuře CX22, kterou sestrojil Mgr. Pavel Černý.

Aparatura funguje na systému vybuzení mikrovlnného plazmového výboje, který probíhá v pracovním plynu/plynech, a ty pak působí na ošetřovaný vzorek.

3.1. Popis aparatury

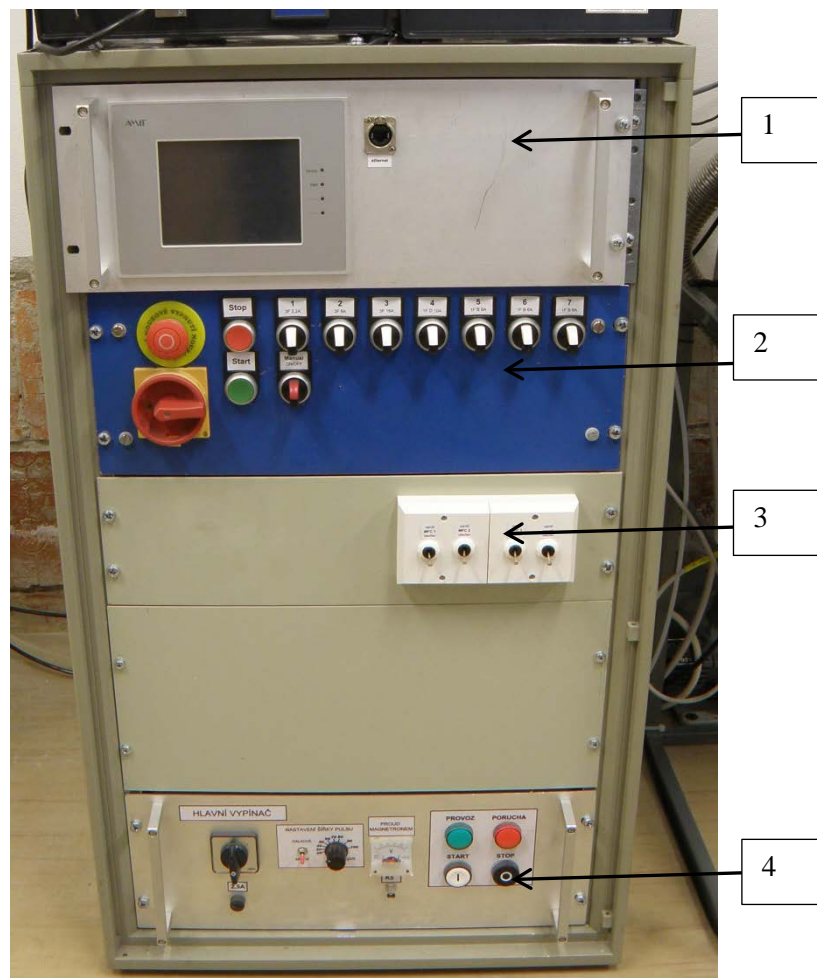
Základní aparatura se skládá ze tří základních částí:

- řídicí jednotky,
- vakuové komory a mikrovlnného zdroje plazmatu,
- systému čerpání plynů.



Obrázek 19: Nízkotlaká plazmová aparatura CX22.

3.1.1.1. Řídicí jednotka

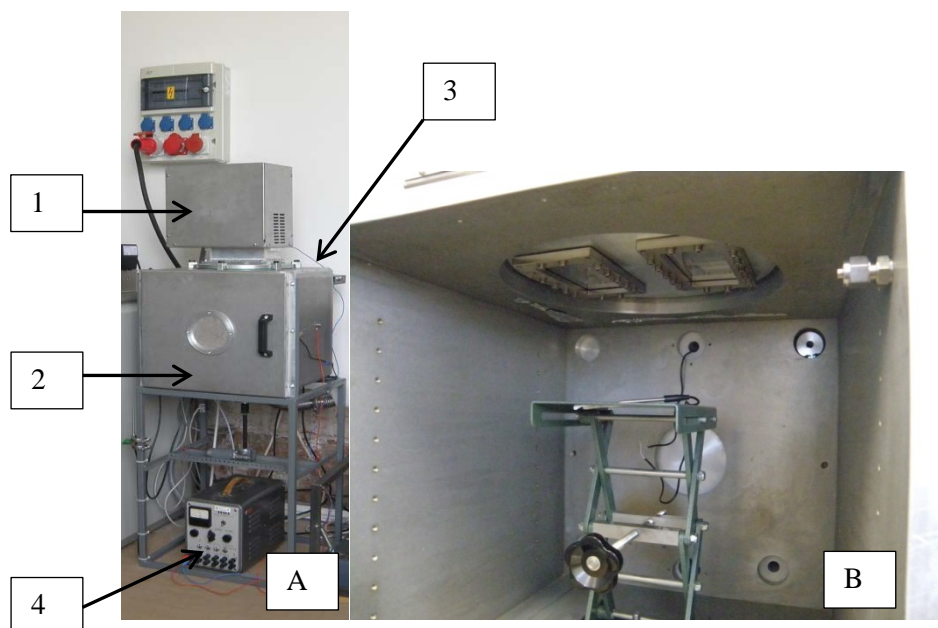


Obrázek 20: Řídicí jednotka aparatury CX22.

Řídicí jednotka obsahuje čtyři základní části:

- 1 Řídicí počítač – tento počítač řídí vstupní průtok plynů, zapíná a vypíná jednotlivé napájecí větve (pro různé pumpy, ventily a příslušenství). Dále umožňuje sledování tlaku uvnitř vakuové komory a měří dobu ošetření.
- 2 Silnoproudá jednotka – obsahuje manuální ovládání napájecích větví a slouží jako hlavní napájecí zdroj celé aparatury. Jedná se vlastně o spínaný elektrický rozvaděč.
- 3 Manuální ovládání ventilů za hmotnostními průtokometry – zajišťuje ovládání ventilů, přes které jsou do vakuové komory zavedeny pracovní plyny.
- 4 Ovládání mikrovlnného zdroje – tato část slouží k regulaci výkonu mikrovlnného zdroje.

3.1.1.2. Vakuová komora a mikrovlnný zdroj



Obrázek 21: Vakuová komora s budícím zdrojem (a), detail vakuové komory (b).

Tato část aparatury se skládá z následujících částí:

- 1 Mikrovlnný zdroj – zdroj o mikrovlnném výkonu 1,5 kW a frekvenci mikrovlnného záření 2,45 GHz,
- 2 Vakuová komora – samotná nízkotlaká nádoba, do které se umisťují vzorky. Její vnitřní detail je na obrázku 21,
- 3 Výparník kapalných prekurzorů – tato část není na obrázku vidět a bude popsána v další podkapitole,
- 4 Zdroj SS napětí – tento zdroj je používán k pokusům s předpětím a jeho vlivem na vzorek.

3.1.1.3. Systém čerpání plynů

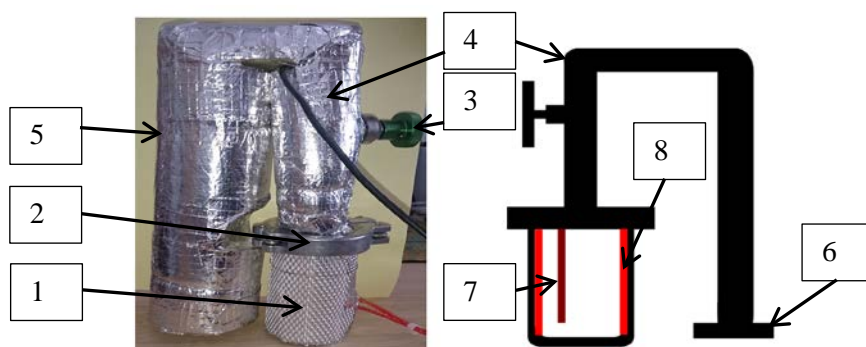


Obrázek 22: Systém čerpání plynů.

Systém čerpání plynů má tyto části:

- 1 Elektromotor – pohání vývěvu
- 2 Vývěva – je spojená vlnovcem s nízkotlakou nádobou, ze které odčerpává plyn, tato vývěva dokáže vytvořit tlak pouze desítky pascalů
- 3 Řídící ventil – tento ventil řídí průtok plynů do vývěvy a tím dokáže ustálit proudění plynů, které zajistí konstantní sací výkon pro kontrolu stability tlaku v nízkotlaké části

3.1.2. Systém odpařování kapalných prekuzorů



Obrázek 23: Systém na odpařování kapalných prekuzorů.

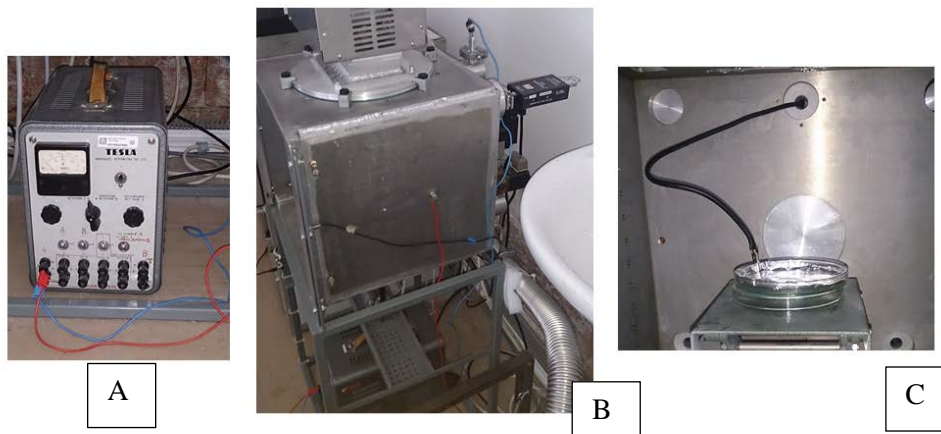
1. nádoba na kapaliny,
2. rychlospojka na rozebírání nádoby od plynovodu,
3. jehlový ventil k regulaci průtoku plynu a uzavírání plynovodu,
4. plynovod,
5. izolace plynovodu,
6. příruba,
7. čidlo teploty,
8. topné těleso.



Obrázek 24: Řídící jednotka výparníku.

1. vypínač zařízení,
2. konektor pro připojení čidla teploměru,
3. kontrolka činnosti topného tělesa,
4. konektor pro připojení topného tělesa,
5. kontrolní display aktuální teploty,
6. kontrolní display nastavené teploty,
7. ovládací prvky.

3.1.3. Realizace předpětí pod vzorkem



Obrázek 25: Sada obrázků znázorňující zapojení předpětí (BIAS) k aparatuře.

Obrázek 25a ukazuje regulovatelný zdroj stejnosměrného napětí, obrázek 25b potom připojení zdroje k vakuové komoře (kladný pól ke komoře a záporný je zaveden přes vakuovou průchodku do komory). Obrázek 25c ukazuje připojení záporného pólu k alobalu v Petriho misce na skleněné podložce tak, aby nedošlo ke kontaktu s kovovým stolcem, a tím ke zkratu.

Experimentální část

4. Kapitola – Optimalizace procesních parametrů pro nanovlákná SiO_2

4.1. Příprava vzorků

Vzhledem k tomu, že v době provádění popisovaných experimentů bylo k dispozici omezené množství nanovláken SiO_2 s omezenou kvalitou, byl zvolen následující postup experimentální činnosti:

- I. Vytvoření dostatečného počtu testovacích vzorků
- II. Ošetření tří skupin vzorků po třech vzorcích pro:
 - II.A. prohlédnutí pouhým okem
 - II.B. prohlédnutí pod optickým mikroskopem
 - II.C. přezkum smáčivosti

K dispozici byl pouze zbytkový kus nanovláken (obrázek 26), který byl rozdělen na vzorky, které měly rozměry cca 1,5 cm x 1,5 cm (Obrázek 27).



Obrázek 26: Nanovlákná SiO_2 pro prvotní testy.



Obrázek 27: Vzorky SiO₂ nanovláken.

4.2. Hledání optimálních procesních parametrů

Po návrhu postupu a vytvoření vzorků byla na řadě experimentální část, ve které byly hledány optimální procesní parametry použitelné pro ošetření vzorků tak, aby vzorky nebyly degradovány. Cílem takových experimentů nebylo zajistit funkcionalizaci vzorků, nýbrž najít takové procesní parametry, při nichž bude možné vlastní funkcionalizaci úspěšně provést a zároveň bude materiál nepoškozen působením plazmového výboje.

Předně byly hledány mezní procesní parametry, při nichž již ošetřený materiál vykazuje známky viditelného poškození. Variabilní procesní parametry, tedy hlavně doba ošetření, vzdálenost vzorku od zdroje a výkon plazmového zdroje byly nastaveny tak, aby jejich hodnoty byly blízké maximálním přijatelným hodnotám ve smyslu co nejúčinnějšího plazmového ošetření. Doba ošetření byla tedy nastavena na co nejvyšší (v rámci přijatelného rozmezí), vzdálenost vzorku od zdroje na co nejnižší, které bylo možno nastavit na stavitelném stolku na vzorku a výkon plazmového zdroje na co nejvyšší, jak to umožňovala jeho vlastní regulace. Potvrdila-li by se přítomnost viditelné degradace vzorků při takto zvolených parametrech, další postup by zahrnoval postupné zkracování doby ošetření, snižování výkonu plazmového zdroje a navyšování vzdálenosti vzorku od zdroje.

Pro tyto experimenty postačilo použití vzduchu jako pracovního plynu, který je sám o sobě reaktivnější než směsice plánovaných pracovních plynů (argon + amoniak) pro vlastní funkcionalizaci. Existuje zde totiž oprávněný předpoklad, že vzorky ošet-

řené ve vzduchu budou více degradovány v porovnání s pracovními plyny obsahujícími převážně argon, který je chemicky netečný. Vzhledem k tomu, že vzduch je všudypřítomný a je zdarma, snižuje tento postup zároveň celkové náklady na experimenty.

4.2.1. Procesní parametry plazmového ošetření

Na všechny experimenty byly použity nanovlákna SiO₂ ze stejného „plátka“, stejného materiálu a stejného stáří. Tento materiál je vyobrazen na předcházejících obrázcích (Obrázek 26, Obrázek 27).

U všech vzorků byly sledovány tyto procesní parametry:

- doba ošetření [s]
- druh pracovního plynu
- průtok pracovního plynu [sccm]
- pracovní tlak [Pa]
- vzdálenost vzorku od zdroje [mm]
- šířka pulsu [μm] (výkon zdroje [W])

Pro všechny následující experimenty byla pevně nastavena vzdálenost vzorku od budícího zdroje, pracovní tlak a výkon budícího zdroje. Vzhledem k předpokladu, že degradaci ovlivní z výše zmíněných procesních parametrů nejvíce variace doby ošetření a výkonu plazmového zdroje, bylo pro následující experimenty zvažováno provedení časové a výkonové řady. Z nich byla vybrána řada časová, kterou lze vidět i v následující tabulce.

čas [min]	pracovní plyn	průtok plynu [sccm]	pracovní tlak [Pa]	vzdálenost od zdroje [mm]	šířka pulsu [μs]	výkon zdroje [W]	výsledek oční kontroly
15	vzduch	30	50	120	60	500	bez viditelného poškození
10	vzduch	30	50	120	60	500	bez viditelného poškození
5	vzduch	30	50	120	60	500	bez viditelného poškození

Tabulka 4.1: Tabulka pracovních parametrů a výsledků.

4.3. Orientační přezkum smáčivosti

Orientační přezkum smáčivosti slouží ke zhodnocení aktivace povrchu po plazmovém ošetření. Když se po ošetření změní chemické složení povrchu, změní se často i jeho povrchová energie, a díky tomu lze jednoduše zhodnotit, zda plazmové ošetření způsobilo funkcionalizaci povrchu.

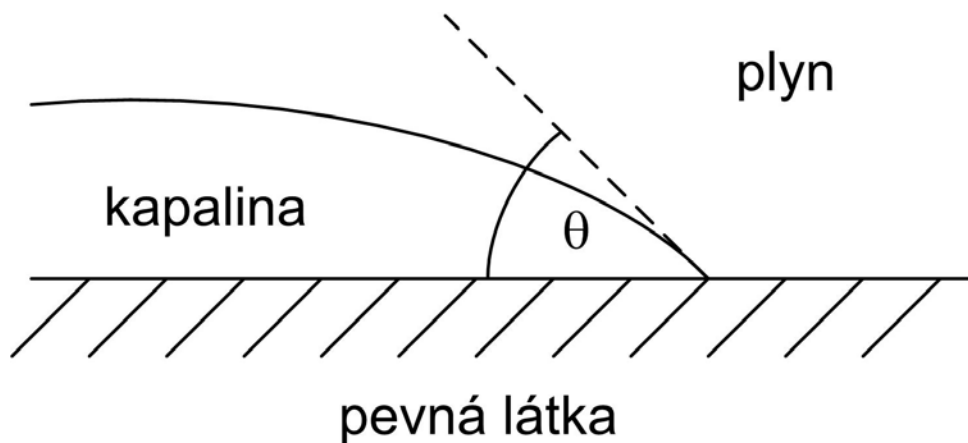
4.3.1. Metoda sedící kapky

Nejjednodušší metodou pro přezkum smáčivosti je metoda „sedící kapky“, ve které se nanáší malá kapka stejného objemu na povrch nanovláken a po stanoveném časovém úseku se změří kontaktní úhel sedící kapky a podkladu, na který byla nanesena [9].

Stejný objem kapky a její nanesení se provede cejchovanou pipetou, tím se zajistí jednotný objem kapky a její přesné nanesení na povrch nanovláken. Obrázek 28 ukazuje, na čem je metoda postavena.



Obrázek 28: Neaktivovaný povrch (a), povrch s vyšší povrchovou energií (b).



Obrázek 29: Nákres změření kontaktního úhlu kapaliny vzhledem k pevné podložce [49].

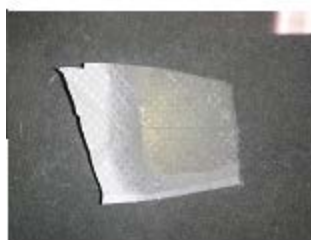
Na vyhodnocení kontaktního úhlu je možné použít optický SEE System (Surface Energy Evaluation Systém), který slouží nejen k měření kontaktního úhlu, ale i k vyhodnocení povrchové energie. Systém se skládá z barevné CCD kamery

s rozlišením 1280 x 960 px a kovové konstrukce. Měření samotného kontaktního úhlu není jednoduchou záležitostí, protože povrch nanovláken není homogenní, a to ovlivňuje postavení kapky. Proto pro zpřesnění měření je nezbytné toto měření opakovat a výsledky statisticky vyhodnotit [49].



Obrázek 30: SEE System (Surface Energy Evaluation System).

Po nanesení testovací kapky na povrch SiO_2 nanovláken došlo k okamžitému vsáknutí kapky do povrchu materiálu. Potvrdil se tak předpoklad o vysoké hydrofilnosti těchto nanovláken i pro neošetřený stav. Tento předpoklad do té doby nebylo vzhledem k nedostupnosti informací o tomto materiálu možné potvrdit již před těmito experimenty. Neošetřené i ošetřené vzorky se z hlediska vsakování nanosené kapaliny chovaly velice podobně.



Obrázek 31: Výsledek přezkumu smáčivosti pomocí kapkové metody.

4.3.2. Metoda hmotnostního přírůstku

Po neprůkazném měření povrchové energie pomocí metody „sedící kapky“ byly studovány další alternativní metody měření smáčivosti použitelné i pro tak speciální povrchy, jakým je povrch nanovláknenného materiálu.

První alternativní metodou byla metoda „hmotnostního přírůstku“. Tato metoda staví na vlastnosti ošetřeného materiálu, v našem případě nanovláken, udržet na svém povrchu díky vyšší povrchové energii větší množství kapaliny, v našem případě vody [49].

Postup metody zahrnuje velmi přesné zvážení kusu materiálu, který se následně ponoří do kapaliny. Po ponoření se materiál nechá v nádobě nasáknout kapalinou. Poté se materiál opět opatrně vyjme z nádoby a kapalina se nechá odkapat. Namočený materiál se opětovně velmi přesně zváží. Z rozdílu hmotností suché a namočené tkaniny lze následně usuzovat na povrchovou energii materiálu.

Teoreticky by na neošetřeném kusu tkaniny mělo ulpět menší množství kapaliny, než na ošetřeném kusu tkaniny za předpokladu, že ošetřený povrch vykazuje vyšší povrchovou energii ve srovnání s povrchem neošetřeným.

V rámci této metodiky byly použity velmi přesné analytické váhy Kern 770, které měří hmotnost s přesností 0,1mg v rozsahu teplot od 10° do 30° C.



Obrázek 32: Kern 770 - Analytické váhy.

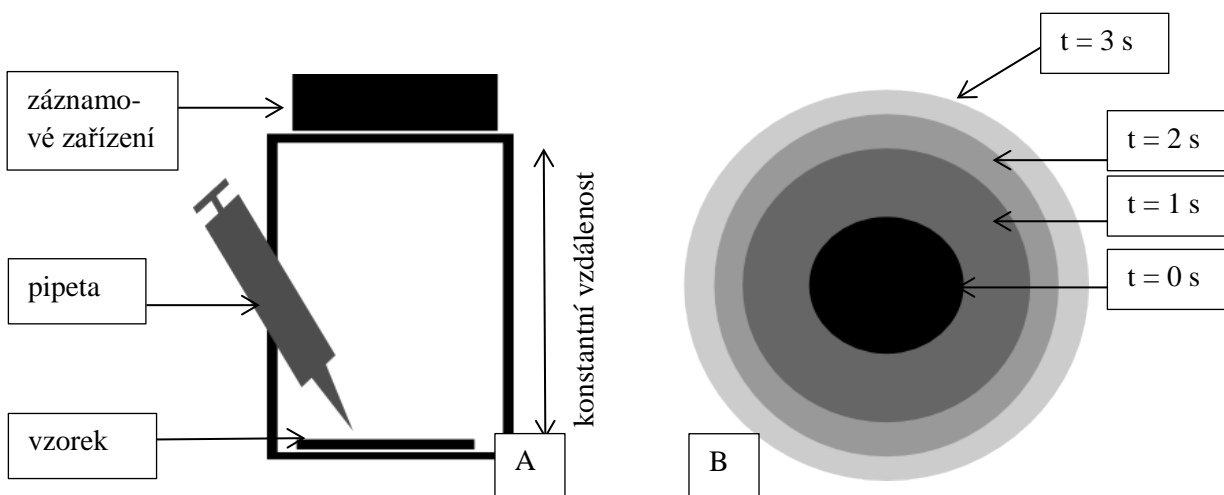
Vážení probíhalo následovně. Pro první vážení byl vybrán neošetřený vzorek SiO_2 nanovláken. Poté byl vzorek ponořen do kapaliny a ponechán při opatrné manipulaci deset sekund okapán. Poté byl vzorek opět převážen. Tento postup byl totožný se všemi dalšími zkoumanými vzorky.

Protože není možné zajistit, aby všechny vzorky měly stejné rozměry, tloušťku a strukturu, bylo vhodnější přejít k procentuálním úbytkům a příbytkům hmotnosti namočených vzorků ve srovnání se vzorky suchými.

I přes precizní provedení se tato metoda ukázala jako zcela nepoužitelná pro přezkum povrchové energie vzorků typu a velikosti, které byly použity v popisovaných experimentech.

4.3.3. Metoda měření rychlosti vsakování kapaliny

Tato metoda byla navržena jako modifikace metody „sedící kapky“ pro hydrofilní materiály, u nichž se kapka vsakuje ihned po jejím položení na povrch materiálu.



Obrázek 33: Návrh měřicího zařízení (a), časové znázornění šíření vsáknuté kapaliny (b).

Princip metody spočívá v měření rychlosti šíření vsáknuté kapaliny po povrchu materiálu. K tomu lze použít kameru a poté ze záznamu určit rychlost vsakování kapaliny a následně usuzovat na velikost povrchové energie materiálu.

4.4. Diskuze výsledků pokusů s SiO₂ nanovlákný

Experimenty s SiO₂ nanovlákný byly jen obtížně vyhodnotitelné, a to hned z několika důvodů.

Jednak šlo o zjevně vysokou odolnost těchto vláken vůči působení plazmového výboje. Ani po patnáctiminutovém ošetření při vysokém výkonu plazmového zdroje a malé vzdálenosti vzorku od zdroje nevykazovaly nanovlákná žádnou degradaci.

Na základě těchto poznatků lze konstatovat, že SiO₂ nanovlákná jsou velmi pravděpodobně vhodná pro plazmové procesy s dlouhými procesními časy a vysokými budoucími výkony. Námětem pro další experimenty s těmito vlákný může být depozice tenkých vrstev v tzv. PVD aparaturách, které se provádějí při dlouhých procesních časech a vzorky bývají vystaveny velkému tepelnému zatížení. Dále je tato nanovlákná možné doporučit pro experimenty s atmosférickou plazmovou tryskou, při nichž rovněž dochází k velkému tepelnému zatížení ošetřovaných vzorků.

Dále byla pozorována vysoká hydrofilnost těchto nanovláken. Z toho patrně pochází i vhodnost těchto vláken pro použití v některých biomedicínských aplikacích, při nichž dochází k jejich postupnému rozpouštění v tělních tekutinách. Přezkum funkcionalizace těchto nanovláken se nepodařilo provést pomocí rychlých jednoduchých metod bezprostředně po plazmovém ošetření. V tomto případě je nezbytné funkcionalizaci posoudit až na základě chemické analýzy povrchu, jako je XPS (ESCA).

Jistý handicap v tomto případě představoval také nedostatek kvalitního materiálu pro přípravu vzorků. Pro provedení experimentů lze doporučit použití středové části „plátna“ nanovláknenného materiálu, kde je vrstva nanovláken nejsilnější a materiál má téměř homogenní strukturu.

Přesnější výsledky by bylo možné získat, pokud by bylo k dispozici větší množství vzorku. To by umožnilo pracovat s dostatečným množstvím hodnot pro jejich statistické vyhodnocení.

5. Kapitola – Optimalizace procesních parametrů pro nanovlákná PCL

5.1. Příprava vzorků a plán pokusů

PCL vzorky byly na rozdíl od vzorků SiO₂ nanovláken vytvořeny z kvalitního výchozího materiálu. Vytvořeno bylo 48 vzorků o rozměrech přibližně 1 x 3 cm.



Obrázek 34: Plátno, ze které byly vytvořeny testovací vzorky.



Obrázek 35: Ukázka vzorků PCL nanovláken.

5.1.1. Předběžné experimenty

Díky velkému množství kvalitních vzorků bylo možné udělat první jednoduché experimenty pro stanovení optimalizovaných procesních parametrů pro PCL nanovlákná. Ze závěrů uvedených v diplomové práci Ing. Aleše Petráně plyne, že PCL nanovlákná podléhají rychle degradaci s delším časem ošetření. Proto bylo cílem nejdříve stanovit, jaký je u naší aparatury mezní čas ošetření potřebný k vyvolání viditelné degradace PCL nanovláken [9].

K vizuálně zjistitelné degradaci PCL nanovláken došlo po zhruba sedmi minutách vystavení plazmovému výboji při výkonu plazmového zdroje 500 W. Jako pracovní plyn byl použit vzduch, při němž bylo počítání s vyšší degradací, než v případě argonového pracovního plynu, s nímž se počítalo pro další experimenty. Ostatní procesní parametry zůstaly zachovány, jako v případě experimentů s SiO₂ nanovlákná.



Obrázek 36: Degradovaná PCL nanovlákná.

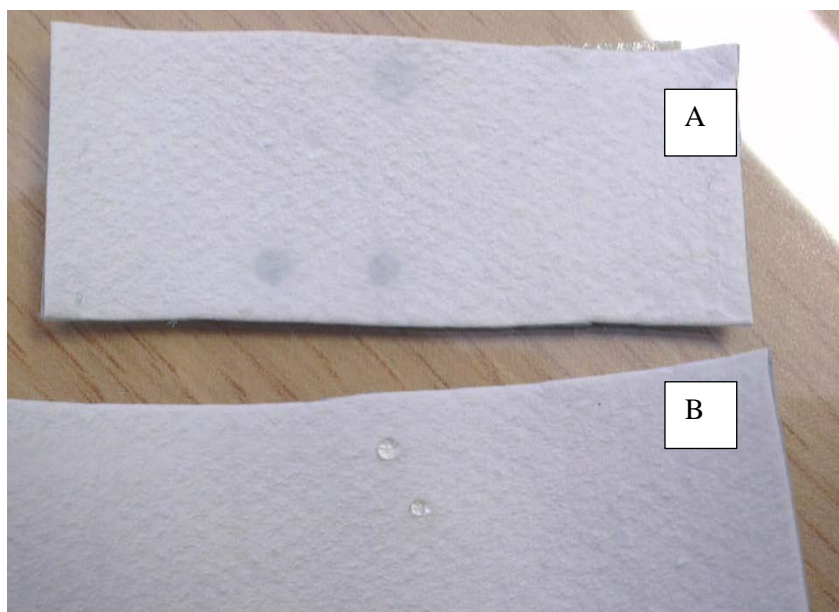
Díky tomuto prvotnímu experimentu byla pro další výzkum stanovena maximální doba ošetření pro tato nanovlákná pět minut při zachování ostatním procesních parametrů.



Obrázek 37: PCL nanovlákná po pěti-minutovém ošetření.

Na předchozím obrázku je vyobrazen stav nanovláken PCL po pěti-minutovém ošetření. Jak je patrné, nanovlákná nevykazují při vizuální kontrole výraznější degradaci. Zároveň lze předpokládat pro tuto dobu ošetření vysokou účinnost funkcionalizace. Skutečnou míru degradace nanovláken však bylo možné posoudit až po detailním prozkoumání stavu nanovláken na elektronovém skenovacím mikroskopu.

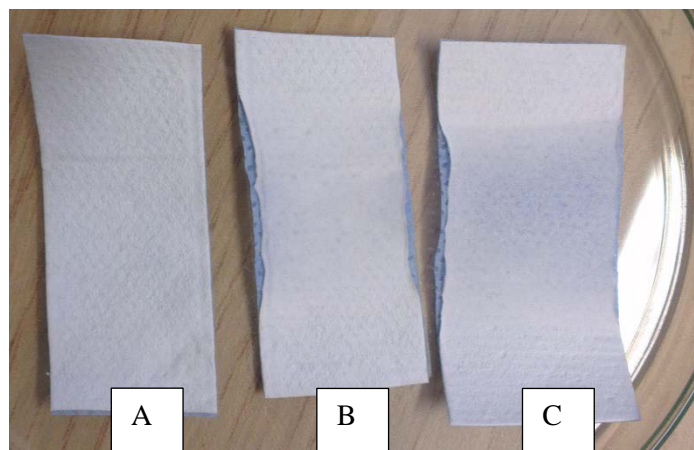
Pro první experiment byla zvolena doba ošetření na jednu minutu. Při orientačním přezkumu smáčivosti se kapka ihned vsákla do ošetřeného vzorku, na rozdíl od vzorku neošetřeného, na kterém zůstaly kapky vody i po několika minutách „sedět“. Z toho bylo možné předpokládat, že pro znatelnou funkcionalizaci povrchu postačí i kratší doba ošetření, než byla stanovená maximální doba ošetření (pět minut).



Obrázek 38: Zkouška kapkovou metodou ošetřeného vzorku pro dobu ošetření jedné minuty (a) a neošetřeného vzorku (b).

Vyjma doby ošetření, kterou se na základě předchozích předběžných experimentů podařilo přibližně určit, bylo potřeba rovněž stanovit, jaký vliv na degradaci vzorků bude mít zařazení stejnosměrného předpětí do pracovního procesu. Pod vzorek tak bylo přivedeno záporné stejnosměrné napětí různých hodnot a byla sledována degradace podobně, jako v předchozích případech.

Aby byl vliv i funkčnost stejnosměrného předpětí co nejvíce patrný, byla pro první experiment se stejnosměrným předpětím stanovena doba ošetření na maximální přípustnou dobu, tedy na pět minut.



Obrázek 39: Porovnání vlivu předpětí na vzorek ošetřený 5 min ve vzduchu. Bez předpětí (a), se 100 V přepětím (b) a s 200 V předpětím (c).

Na obrázku 39 lze vidět, že již předpětí 100 V má vliv na vzorek. Podle očekávání byla patrná nejvýraznější degradace pro vyšší předpětí 200 V.

Pro následnou detailní SEM analýzu degradace nanovláken PCL byly stanoveny tyto časy ošetření: 15 s, 30 s, jedna minuta, dvě minuty, pět minut, jedna minuta + 100 V BIAS (předpětí). Ošetření nanovláken bylo provedeno pro uvedené časy a paralelně pro vzduch a argon jako pracovní plyn.

Když byly zvoleny délky jednotlivých časových intervalů pro ošetření vzorků, bylo nutné zvolit pracovní postup, který zahrnoval tyto kroky:

- I. oční kontrola degradace vzorku
- II. přezkum smáčivosti pomocí kapkové metody
- III. přezkum degradace nanovláken pomocí elektronového skenovacího mikroskopu

Vzhledem k tomu, že při přezkumu smáčivosti dochází ke znehodnocení vzorku pro další analýzy, bylo vždy nutné získat pro stejné procesní parametry dva vzorky.

5.1.1.1. Procesní parametry plazmového ošetření

čas [s]	pracovní plyn	Průtok plynu [sccm]	pracovní tlak [Pa]	vzdálenost od zdroje [mm]	šířka pulsu [μ s]	výkon zdroje [W]	BIAS [V]	výsledek
15	vzduch	300	100	200	60	500	0	bez viditelného poškození
15	argon	300	100	200	60	500	0	bez viditelného poškození
30	vzduch	300	100	200	60	500	0	bez viditelného poškození
30	argon	300	100	200	60	500	0	bez viditelného poškození
60	vzduch	300	100	200	60	500	0	bez viditelného poškození
60	argon	300	100	200	60	500	0	bez viditelného poškození
120	vzduch	300	100	200	60	500	0	bez viditelného poškození
120	argon	300	100	200	60	500	0	bez viditelného poškození
300	vzduch	300	100	200	60	500	0	bez viditelného poškození
300	argon	300	100	200	60	500	0	bez viditelného poškození
60	vzduch	300	100	200	60	500	100	bez viditelného poškození
60	argon	300	100	200	60	500	100	bez viditelného poškození

Tabulka 5.1: Procesní parametry ošetření nanovláken PCL pro SEM analýzu.

5.2. Orientační přezkum smáčivosti

Orientační přezkum smáčivosti stejně jako u SiO₂ nanovláken slouží ke zjištění, zda funkcionizace povrchu plazmovým výbojem proběhla a povrch nanovláken má větší povrchovou energii. Přezkum smáčivosti byl proveden pomocí kapkové metody.

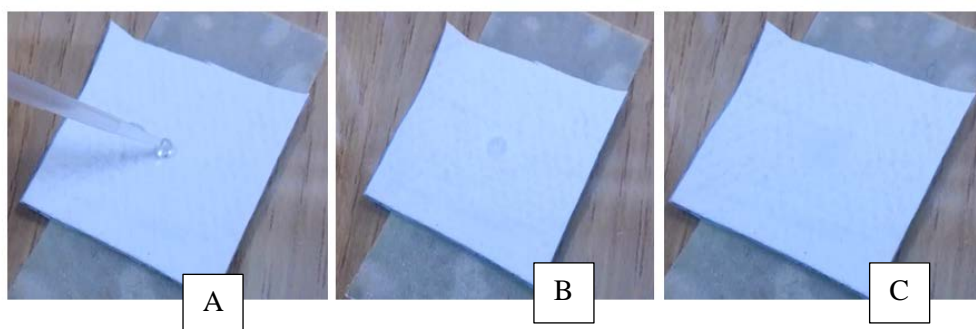
5.2.1. Smáčivost neošetřeného vzorku (Zero Sample)



Obrázek 40: Zkouška smáčivosti neošetřeného vzorku.

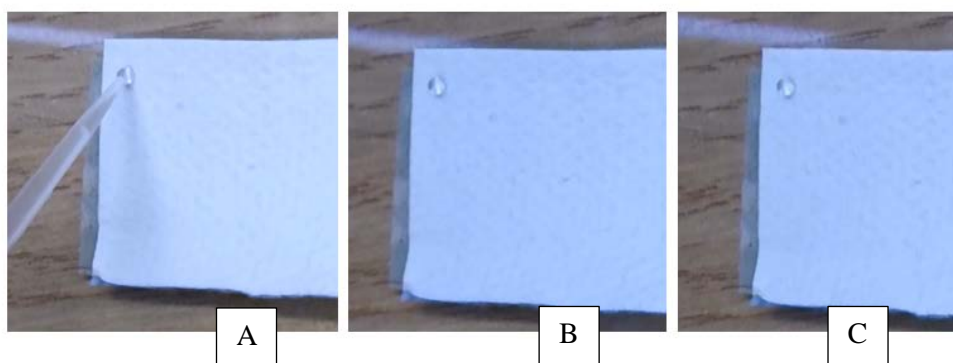
Na obrázku 40 lze pozorovat, že se kapka do neošetřeného vzorku nevsákla. To bylo pozorováno po dobu 30 minut, kdy byl test prováděn. Bylo potvrzeno, že nanovlákná PCL mají velmi hydrofobní charakter.

5.2.2. Smáčivost vzorku (15 s ošetření)



Obrázek 41: Průběh vsakování kapky do PCL nanovláken (pracovní plyn: vzduch, 15 s). Usazení kapky (a), stav po 5 s (b) a plné vsáknutí po 10 s (c).

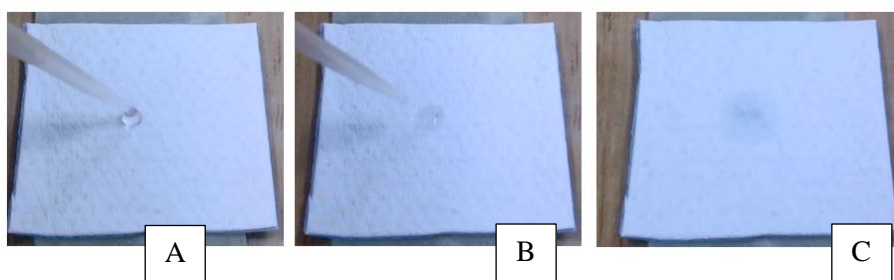
Ze sady obrázků lze pozorovat, že kapka se postupně vsákla po deseti sekundách od usazení kapky.



Obrázek 42: Průběh vsakování kapky do PCL nanovláken (pracovní plyn: argon, 15 s).
Usazení kapky (a), stav po 5 s (b) a stav po 10 s (c).

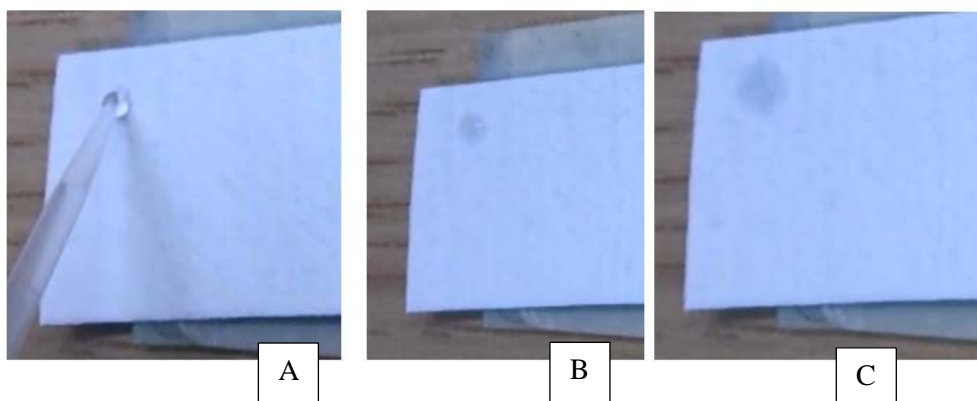
Naproti tomu u vzorku ošetřeného v argonu nedošlo ani po 15ti sekundovém ošetření k navýšení smáčivosti.

5.2.3. Smáčivost vzorku (30 s ošetření)



Obrázek 43: Průběh vsakování kapky do PCL nanovláken (pracovní plyn: vzduch, 30 s).
Usazení kapky (a), stav po 1 s (b) a plné vsáknutí po 3 s (c).

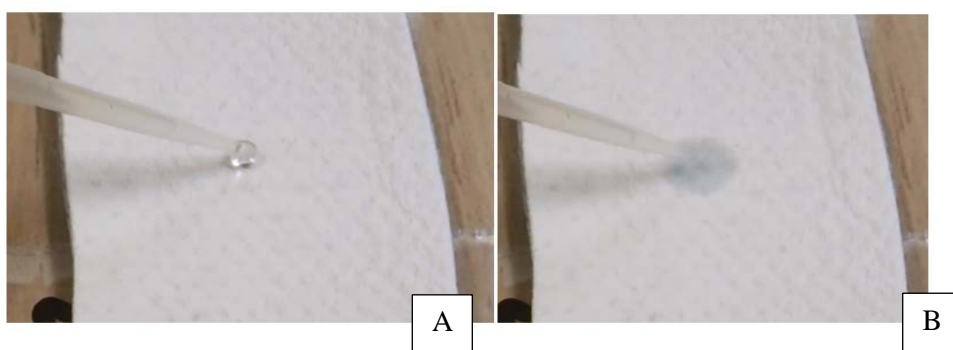
Lze pozorovat, že došlo k aktivaci povrchu a kapka se vsakuje mnohem rychleji, než v předchozím případě za použití vzduchu jako pracovního plynu.



Obrázek 44: Průběh vsakování kapky do PCL nanovláken (pracovní plyn: argon, 30 s). Usazení kapky (a), stav po 5 s (b) a plné vsáknutí po 8 s (c).

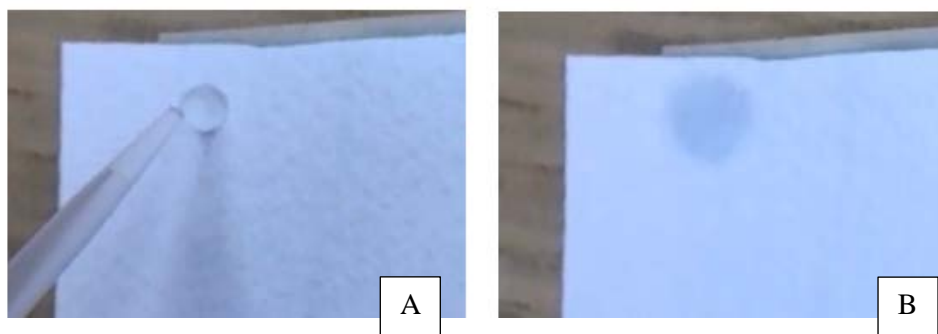
Po prodloužení času ošetření se i v argonovém plynu projevilo zvýšení smáčivosti vzorku, avšak ne tak výrazně, jako u vzduchu.

5.2.4. Smáčivost vzorku (1 min ošetření)



Obrázek 45: Průběh vsakování kapky do PCL nanovláken (pracovní plyn: vzduch, 1 min). Usazení kapky (a) a okamžik (méně než 1 s) – plné vsáknutí (b).

Prodloužení doby ošetření vzorku o dalších 30 s způsobilo, že se kapka vsákla ihned po dotyku se vzorkem.

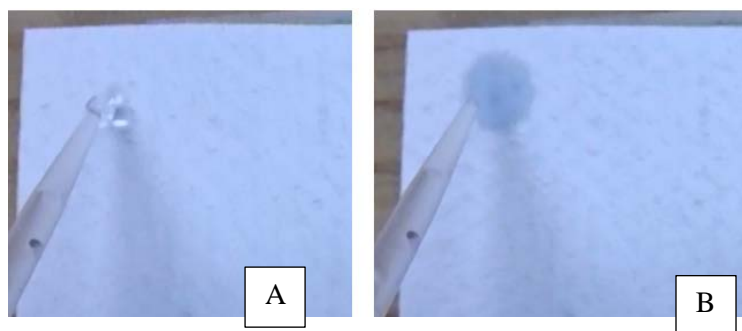


Obrázek 46: Průběh vsakování kapky do PCL nanovláken (pracovní plyn: argon, 1 min)
Usazení kapky (a) a po 2 s plné vsáknutí (b).

I u ošetření, které trvalo jednu minutu a bylo provedeno v argonu, došlo k výraznému navýšení povrchové energie. Opět v tomto případě ale nebyl nárůst tak výrazný, jako u ošetření ve vzduchu (kapka vody se vsákla okamžitě, zatímco u tohoto vzorku vsakování trvalo cca dvě sekundy).

5.2.5. Smáčivost vzorku po dvouminutovém ošetření

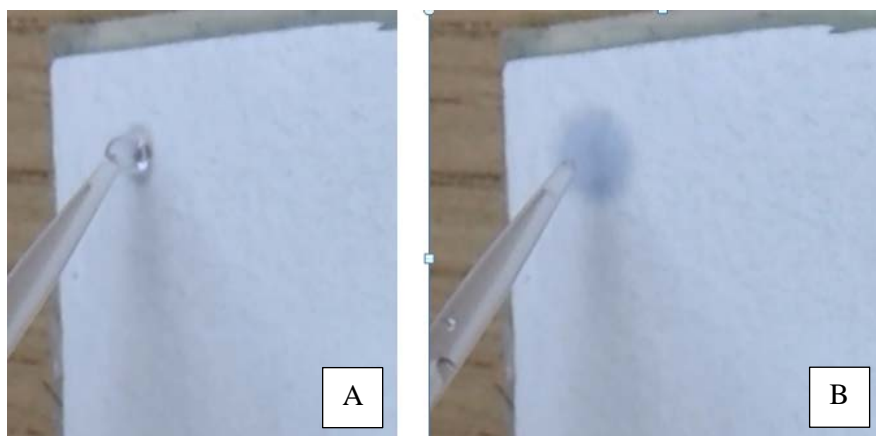
Smáčivost u vzorku, který byl ošetřen ve vzduchové atmosféře, už nebylo nutné zkoušet, protože předchozí pokus jasně ukázal, že se smáčivost zvýšila natolik, že se kapka vsákla okamžitě při umístění na textilii.



Obrázek 47: Průběh vsakování kapky do PCL nanovláken (pracovní plyn: argon, 2 min)
Usazení kapky (a) a po 1 s plné vsáknutí (b).

Smáčivost vzorku se opět zvýšila, ale vsáknutí kapky stále nebylo tak rychlé jako u vzorku, který byl ošetřován vzduchem. Byla pozorována jistá prodleva mezi usazením a vsakováním kapky do textilie, přičemž vsakování trvalo přibližně jednu sekundu.

5.2.6. Smáčivost vzorku po pětiminutovém ošetření



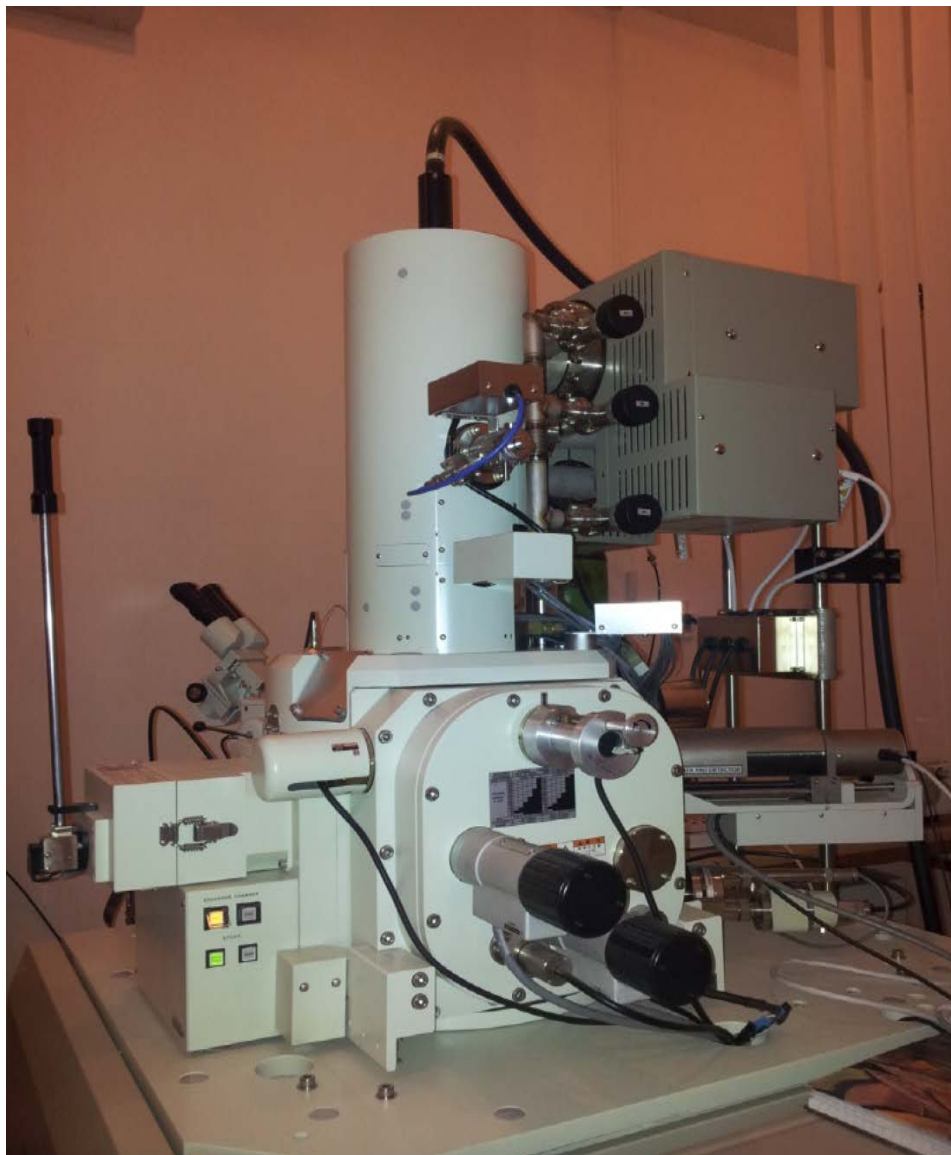
Obrázek 48: Průběh vsakování kapky do PCL nanovláken (pracovní plyn: argon, 5 min)
Usazení kapky (a) a stav po méně než 1 s – plné vsáknutí (b).

U vzorku, který byl ošetřován po dobu pěti minut se smáčivost vyrovnala vzorku, který byl ošetřován jednu minutu ve vzduchu, přičemž vsáknutí kapky bylo okamžité.

5.3. SEM analýza degradace nanovláken PCL

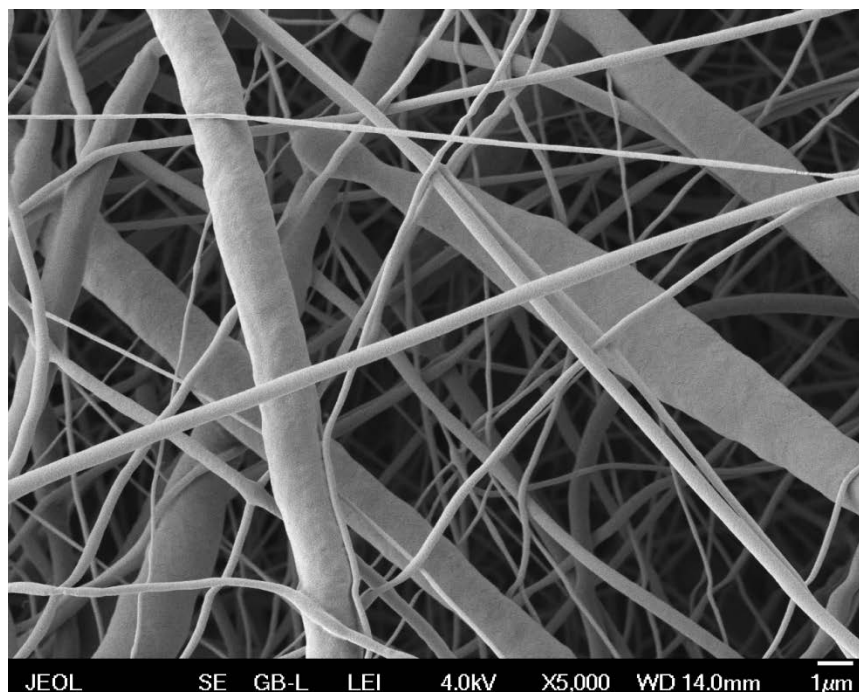
5.3.1. Skenovací elektronový mikroskop

SEM analýza degradace nanovláken PCL probíhala na přístroji JEOL 7401F (obrázek 49) v Českých Budějovicích. Tato analýza proběhla za účelem detailního přezkoumání degradace povrchu nanovláken.



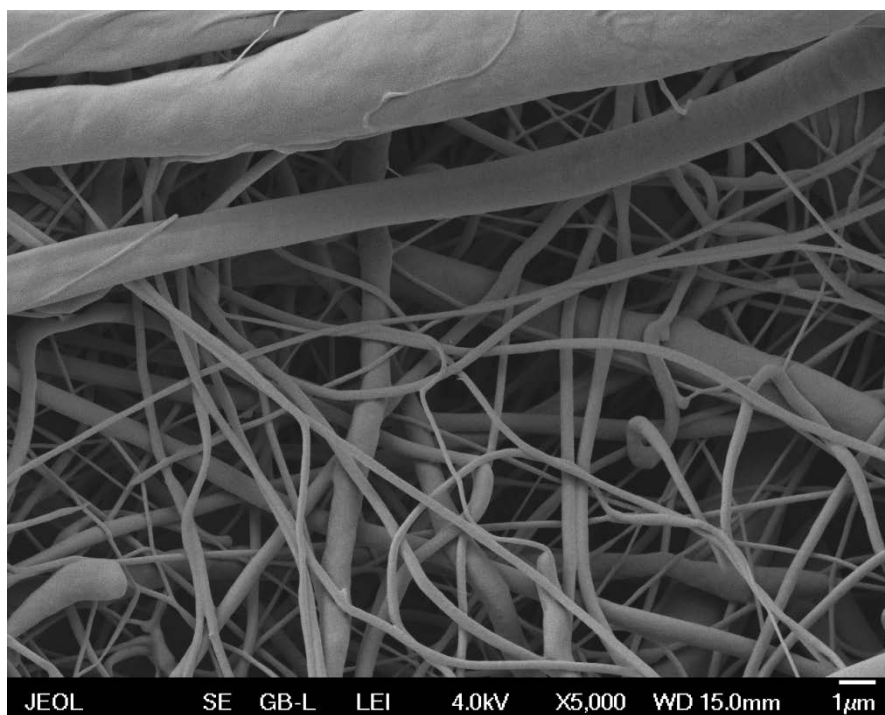
Obrázek 49: JEOL 7401F – Skenovací elektronový mikroskop v Českých Budějovicích.

5.3.2. Výsledky SEM analýzy pro jednotlivé časy ošetření

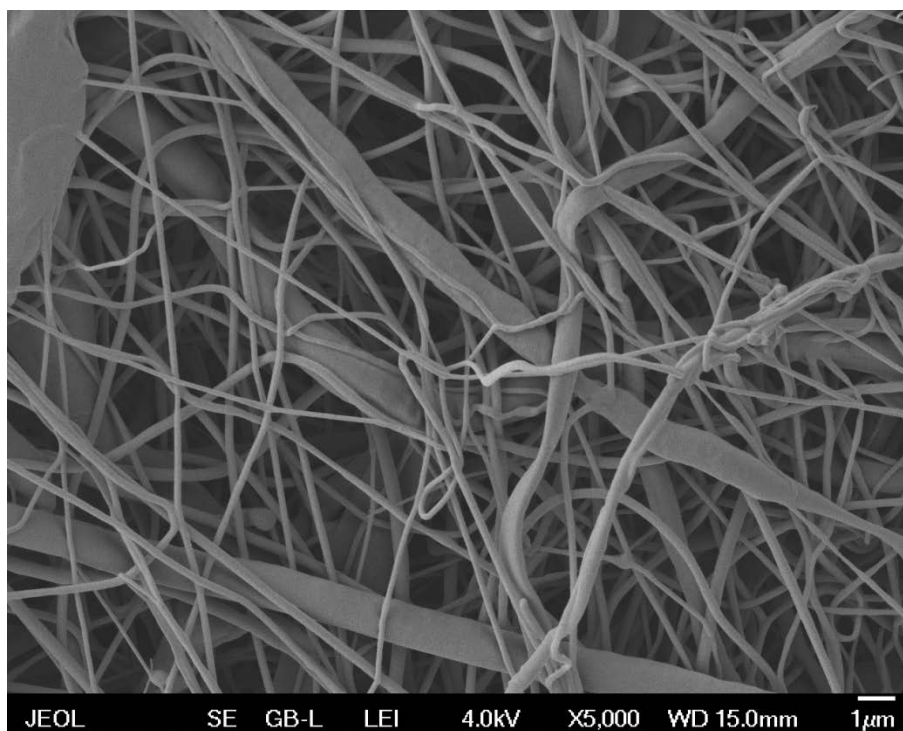


Obrázek 50: Nemodifikovaná nanovlákná PCL – Zero Sample.

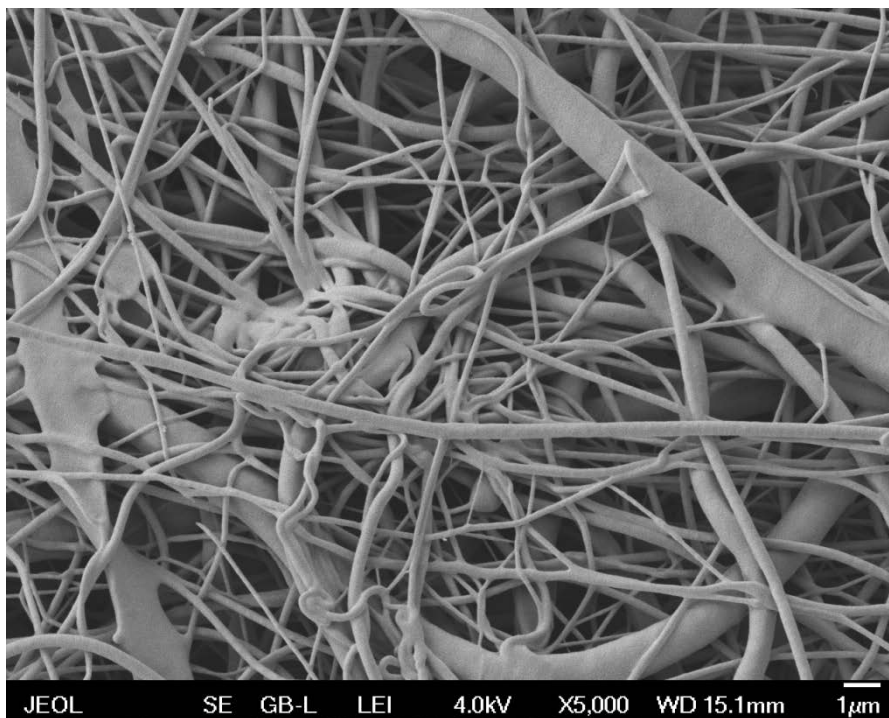
Takto vypadá snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu neošetřeného vzorku nanovláken PCL, která jsou 2500x zvětšena. Vlákna nejsou poškozená, přerušená, otřepená ani spečená. Pakliže by ošetřený vzorek nebyl nijak degradován, vypadaly by vlákna na snímku v podstatě stejně.



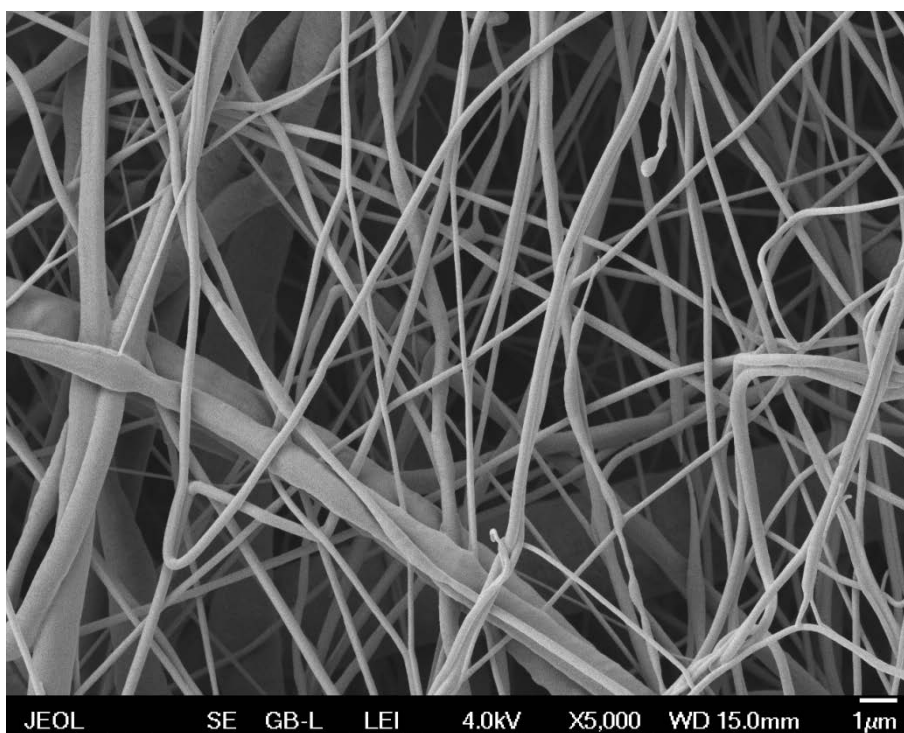
Obrázek 51: Modifikovaná nanovláknna PCL – vzduch, 15 s.



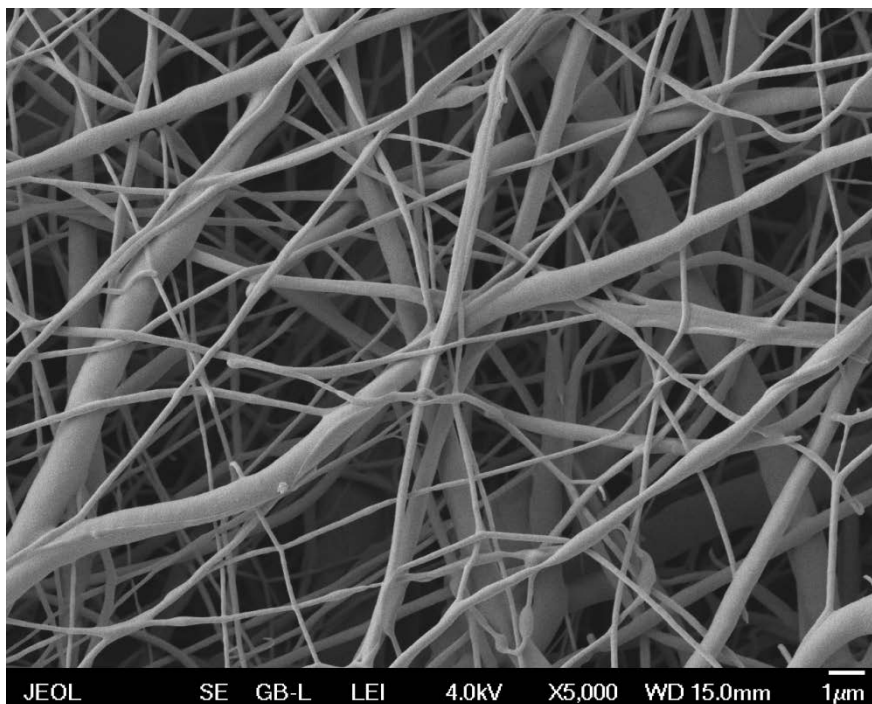
Obrázek 52: Modifikovaná nanovláknna PCL – argon, 15 s.



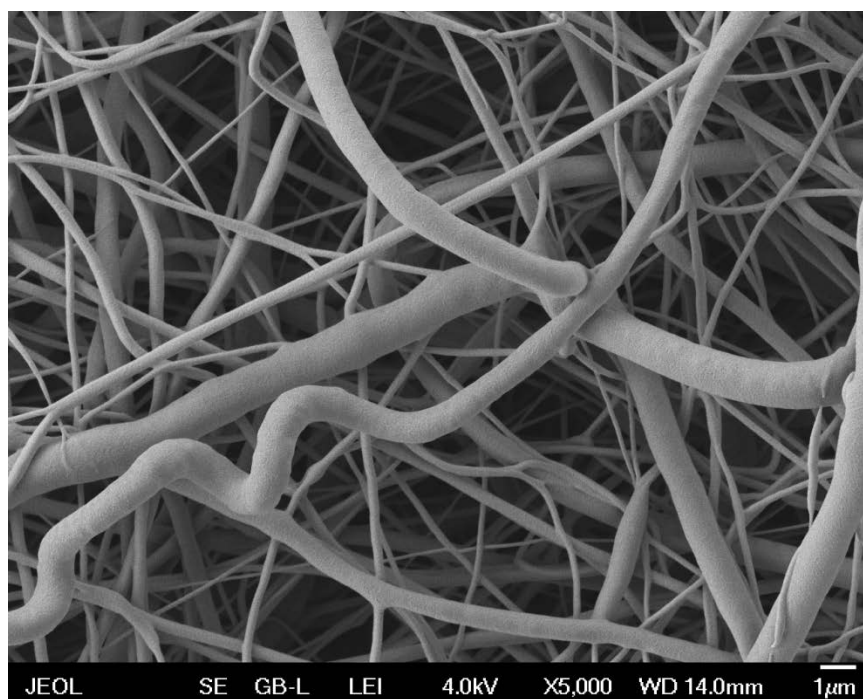
Obrázek 53: Modifikovaná nanovláknna PCL – vzduch, 30 s.



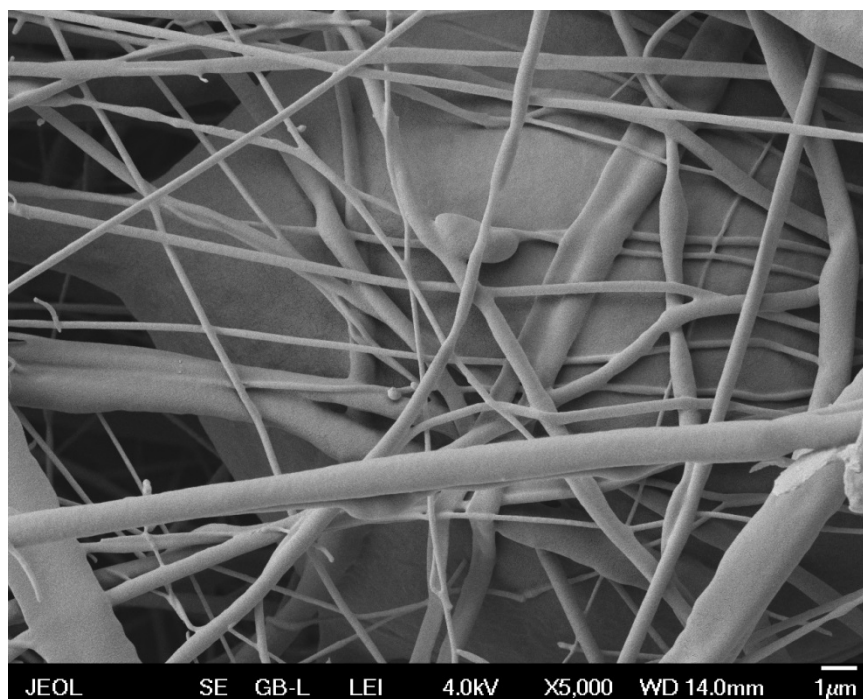
Obrázek 54: Modifikovaná nanovláknna PCL – argon, 30 s.



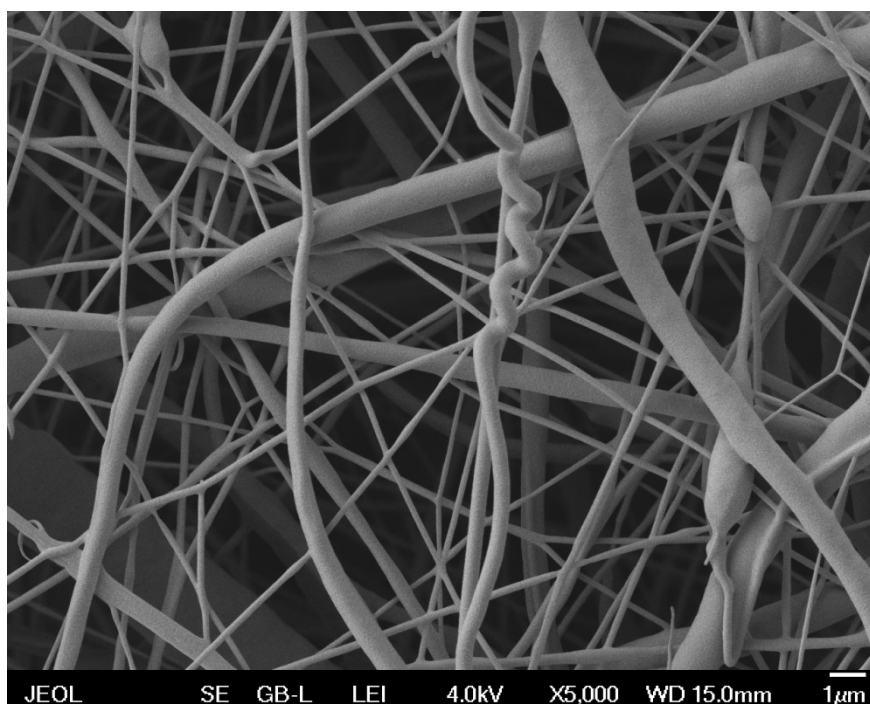
Obrázek 55: Modifikovaná nanovláknna PCL – vzduch, 60 s.



Obrázek 56: Modifikovaná nanovláknna PCL – argon, 60 s.



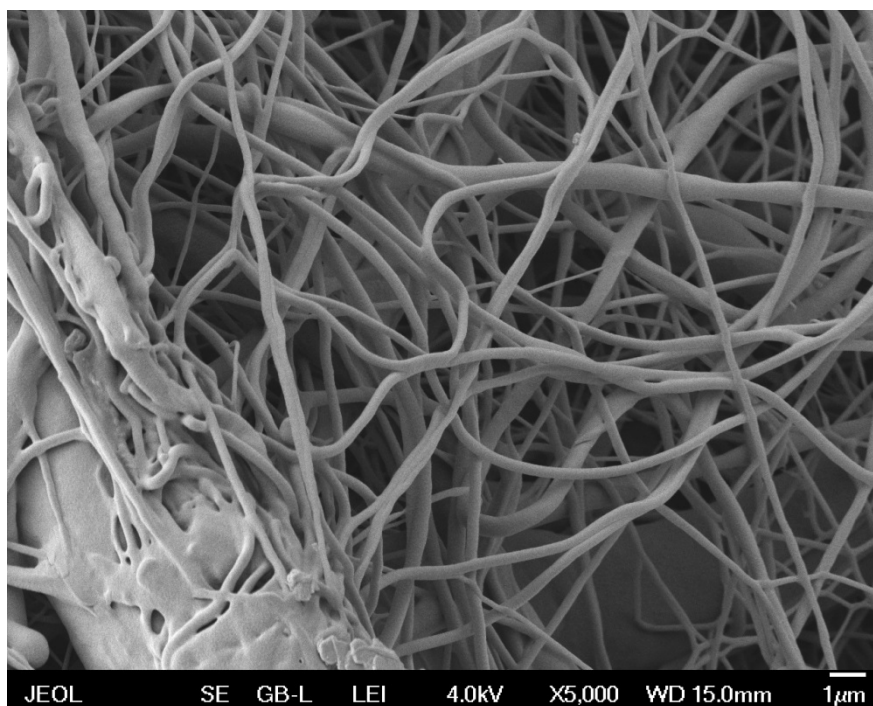
Obrázek 57: Modifikovaná nanovláčna PCL – vzduch, 2 min.



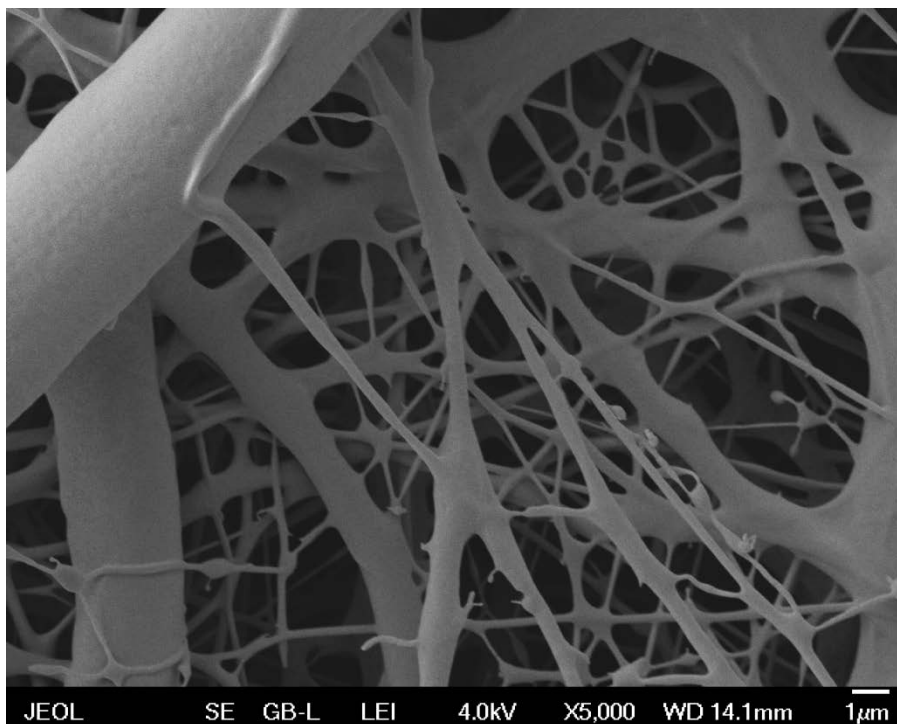
Obrázek 58: Modifikovaná nanovláčna PCL – argon, 2 min.



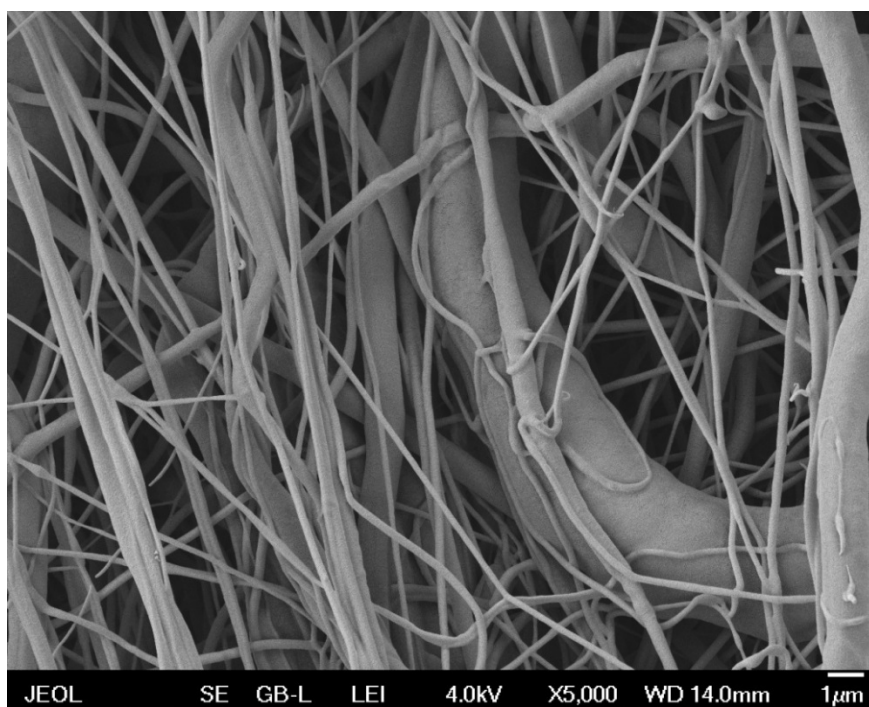
Obrázek 59: Modifikovaná nanovlákná PCL – vzduch, 5 min – degradovaný.



Obrázek 60: Modifikovaná nanovlákná PCL – argon, 5 min.



Obrázek 61: Modifikovaná nanovláknna PCL – vzduch, 60 s + BIAS 100 V – degradovaný.



Obrázek 62: Modifikovaná nanovláknna PCL – argon, 60 s + BIAS 100 V.

5.4. Diskuze výsledků optimalizace procesních parametrů

Po prvotních experimentech, které sloužili ke zjištění mezního času ošetření, při kterém nanovlákná PCL již očividně degradují, byly tyto vzorky podrobeny SEM analýze, kterou je možné odhalit degradaci na úrovni nanovláken.

Na snímcích je patrné, že žádný vzorek podrobený funkcionalizaci v argonu, není degradovaný. Argon je inertní plyn, který chemicky prakticky nereaguje. Je však nutné uvést, že není technicky možné docílit toho, aby ve vakuové komoře byl pouze pracovní plyn vpuštěný z tlakové nádoby. Je to z důvodu existence netěsností ve vakuovém systému, díky nimž do systému vniká vždy určité množství vzduchu z okolního prostředí.

Poměr množství plynu přiváděného z tlakové nádoby a množství vzduchu pronikajícího netěsnostmi závisí na průtoku pracovního plynu přívodem přes hmotnostní průtokometry do vakuové komory. Čím větší průtok plynu z tlakové nádoby je do vakuové komory přiváděn, tím se poměr zvyšuje ve prospěch plynu přiváděného z tlakové nádoby. Jak je uvedeno v tabulce procesních parametrů, průtok argonu do vakuové komory byl ve všech jednotlivých experimentech 300 sccm. Při tomto průtoku je ve vakuové komoře přibližně 96% argonu a jen 4% vzduchu vniklého do pracovního prostoru skrze netěsnosti.

Ve vakuové komoře je tak vždy určité množství vzduchu, který obsahuje reaktivní plyny. Pro snížení případné degradace při použití argonu jako pracovního plynu lze doporučit navýšení průtoku argonu do vakuové komory s cílem o vyšší procentuální zastoupení argonu ve vakuové komoře. I přestože degradace vzorků podrobených ošetření v argonu nebyla pozorována, k funkcionalizaci zjevně došlo, což potvrzuje navýšení povrchové energie, kterou bylo možné pozorovat při kapkovém testu.

SEM analýza potvrdila předpoklad o nízké degradaci nanovláken při použití argonu jako pracovního plynu. Proto je možné konstatovat, že argon je vhodný nosný plyn pro vlastní plazmovou funkcionalizaci v kombinaci s vhodným prekurzorem žádoucích chemických skupin.

U vzorků ošetřených ve vzduchu již byla pomocí SEM analýzy odhalena degradace nanovláken. V prvním případě se jednalo o vzorek s nejdelší dobou ošetření, a to 300 s (5 minut), který je na obrázku 59. Nanovlákná jsou zde viditelně poškozena. V tomto případě by bylo vhodné doporučit zkrácení doby ošetření, nebo snížení výkonu budícího zdroje.

V druhém případě byla degradace pozorována u vzorku, který byl ošetřován 60s s předpětím zavedeným pod vzorek (obrázek 61). Záporné stejnosměrné napětí pod

vzorkem patrně přitahuje z plazmového výboje těžké kladné ionty. Došlo tak s největší pravděpodobností k tzv. iontovému bombardu, který způsobil degradaci povrchu, která byla opět viditelná a zjištělná až po SEM analýze. U tohoto vzorku by mohlo být řešením použití nižšího napětí, či opět zkrácení doby ošetření a snížení výkonu budícího zdroje.

Vzduch jako pracovní plyn se z hlediska náchylnosti ošetřovaných nanovláken PCL k degradaci nejeví jako zcela vhodný. Nanovlákná PCL při ošetření ve vzduchu degradují znatelně více, než v případě druhého testovaného pracovního plynu, kterým byl argon.

6. Kapitola – Předběžné testy funkcionalizace

6.1. Doporučený postup při práci se čpavkovou vodou

Amoniak je žíravá látka se zásaditými vlastnostmi, která při kontaktu poškozuje oči, kůži a trávicí trakt. Amoniak je nebezpečný také z důvodu, že pokud unikne, tak může zamořit prostor svými výpary, které dráždí dýchací cesty a ve vysokých koncentracích mohou způsobit poškození zraku, dýchacích cest, či otok hrtanu. Ten může vést k udušení, nebo otoku plic, který může vést k zástavě dechu.

Amoniak má nízký bod varu, proto se ředí s vodou, která zvyšuje jeho bod varu, který při 35% koncentraci je kolem 20°C, proto se neprodává koncentrace vyšší než 30%. Běžně dostupná čpavková voda s koncentrací 25% má bod varu přibližně 40°C.

Amoniak se likviduje dle platných zákonů uvedených. V technickém listu se tyto informace nachází v kapitole 13, podkapitole 13.3. Tento technický list, který obsahuje zbytek důležitých informací, je možné nalézt v příloze.

6.2. Potřebné vybavení

V předešlé kapitole byly popsány nebezpečné aspekty amoniaku a nebezpečí při práci s ním, a proto je důležité se správně chránit.

Ke správné výbavě patří ochranné brýle, pracovní oblek, nepromokavá zástěra, uzavřená obuv, gumové rukavice a v neposledním dýchací maska, či rouška.

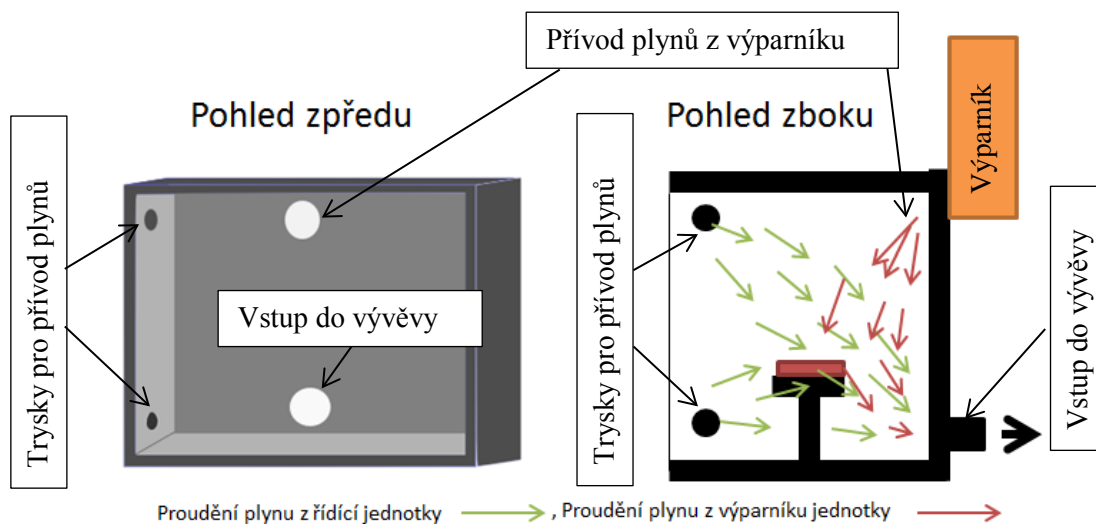
6.3. Funkcionalizace nanovláken PCL

Před samotnou funkcionalizací proběhl test odpařování amoniaku. Amoniak se začal ve výparníku odpařovat těsně nad 40° C, jak udávají dostupné materiály. Naměřená teplota odpařování byla 41°C.

Funkcionalizace PCL nanovláken v argonu a amoniaku (Ar+NH₃) proběhla, ale její další vyhodnocení bude předmětem dalšího výzkumu.

6.4. Diskuze dalšího postupu

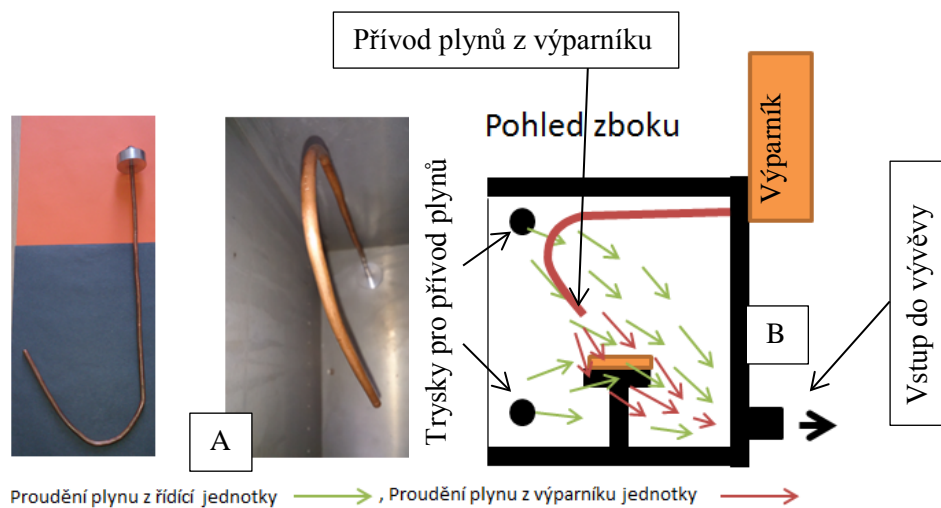
Z hlediska uspořádání aparatury lze pro následnou vlastní funkcionalizaci nanovláken doporučit jisté úpravy v oblasti dopravy prekursoru aminových skupin z výparníku do vakuové komory. Odpařené prekursory jsou do vakuové komory zavedeny skrze vlastní vstup, který je umístěn na zadní stěně vakuové komory a je mimo hlavní proudění plynů recipientem. Triviální představa o proudění plynů může vypadat tak, jak je znázorněno na následujícím obrázku.



Obrázek 63: Triviální schéma teoretického proudění plynů.

Z nákresu proudění plynů ve vakuové komoře, je patrné, že odpařené prekursory z výparníku nemusí přijít do styku s povrchem vzorku v dostatečné míře dříve, než jsou odsáty čerpající vývěvou. Předmětem následující úvahy proto je, jak zvýšit efektivitu funkcionalizace právě konstrukčními změnami v oblasti dopravy odpařených prekursorů do oblasti vzorku. V rámci prvotních pokusů byla vyrobena speciální přechodka, do které byla umístěna trubička. Tato trubička měla za úkol přivést odpařené prekursory z výparníku blíže k povrchu vzorku.

Následující nákres představuje pouze intuitivní představu autora práce o proudění plynů ve vakuové komoře, která se může od skutečnosti lišit. Je nutné zjistit, zda úprava toku plynu byla efektivní a přispěla k lepšímu ošetření vzorku, nebo naopak účinná nebyla. Přesné závěry a doporučení by mohlo přinést počítačové modelování. To je schopno přesně simulovat proudění plynů ve vakuové komoře na základě známých fyzikálních zákonitostí.



Obrázek 64: Přechodka s trubičkou (a), nákres modifikace proudění plynů ve vakuové komoře (b).

Závěr

- SiO₂ nanovlákná byla plazmově ošetřena za účelem nalezení optimálních procesních parametrů pro jejich vlastní plazmovou funkcionalizaci.
- SiO₂ nanovlákná nevykazovala vizuální kontrolou žádnou míru degradace pro všechny testované experimentální podmínky, včetně doby ošetření nad 5 min.
- Efektivitu plazmové funkcionalizace nelze u SiO₂ nanovláken předběžně testovat kapkovou metodou na zjištění nárůstu povrchové energie. Tato nanovlákná vykazují vysokou smáčivost i v neošetřeném stavu – kapka se okamžitě vsakuje a nelze pozorovat žádné rozdíly mezi vsakováním kapky do ošetřeného a neošetřeného materiálu.
- SiO₂ nanovlákná jsou díky své vysoké odolnosti vůči degradaci vhodná pro testování v odlišných aparaturách s vyšším tepelným namáháním vzorku, jako je PVD a atmosférická tryska.
- PCL nanovlákná byla plazmově ošetřena ve vzduchu a argonu za účelem nalezení optimálních parametrů pracovního procesu pro jejich vlastní plazmovou funkcionalizaci.
- Předběžná efektivita plazmové funkcionalizace byla u PCL nanovláken testována pomocí kapkové metody umožňující posoudit nárůst povrchové energie.
- Byl potvrzen předpoklad o vysoké hydrofobnosti povrchu neošetřených PCL nanovláken. Kapka usazená na povrch materiálu se nevsakuje ani po 30 minutách.
- Ošetřená PCL nanovlákná vykazovala nárůst smáčivosti již po 30 sekundovém ošetření ve vzduchu, či argonu. S dalším prodlužováním doby ošetření byl pozorován postupný nárůst smáčivosti.
- Ošetřená PCL nanovlákná vykazovala pro stejné doby ošetření vyšší nárůst smáčivosti pro vzorky ošetřené ve vzduchu.
- Vizuální kontrolou ošetřených PCL nanovláken ve vzduchu byla v některých případech zjištěna degradace materiálu. Jednalo se o vzorky ošetřené ve vzduchu při dlouhých procesních časech (nad 5 min) a při zařazení předpětí do pracovního procesu (např. 1 min. + 100 V). SEM analýza potvrdila předpoklady vizuální kontroly u těchto vzorků. Na snímcích lze pozorovat otřepy a slinutá vlákna.
- Funkčnost zařízení pro realizaci předpětí na vzorku a vliv tohoto předpětí byly experimentálně potvrzeny.
- PCL nanovlákná ošetřená v argonu degradaci nevykazovala, a to při žádných experimentálních podmínkách (včetně experimentů s dlouhými časy ošetření a zařazeným předpětím). SEM analýza prokázala, že takto ošetřená nanovlákná nejsou nijak odlišná od nanovláken na snímku neošetřeného vzorku.
- Vzhledem ke skutečnosti, že při procesech v argonu, jakožto pracovním plynu, nebyla pozorována degradace materiálu, lze argon považovat za vhodný nosný plyn pro experimenty vlastní plazmové funkcionalizace.

Použitá literatura

- [1] STUDNIČKOVÁ, Jarmila; EXNAR, Petr; CHALOUPEK, Jiří. Silicon Oxide Nanofibers. In: *13th International Conference Strutex*. 2006.
- [2] BRÁZDA, Lukáš, et al. SIMULACE ROZPOUŠTĚNÍ NANOVLÁKEN SiO₂ V PLICNÍM PROSTŘEDÍ.
- [3] PETRÁŠ, David, et al. Bezpečná nanovlákná. *Chem. Listy*, 2009, 103: 1009-1016.
- [4] RAMAKRISHNA S., FUJIHARA K, TEO W.: An Introduction to Electro-spinning and Nanofibers, Word Scientific Publishing 2005, pp. 3, ISBN 981-256-415-2
- [5] HemCon medical technologies Inc. [online] [cit 2014-07-01] Dostupné z: „<http://hemcon.com/Technologies/NanofiberSpinningTechnology.aspx>“
- [6] DAŘOUREK, Karel. *Druhy vláken: Kompozitní materiály*, 5. MI [online]. 2008 [cit. 2014-07-01]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KM/Kompozity%20Dad/05_vlakna.pdf
- [7] Nanotechnologie. *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava* [online]. 2007 [cit. 2014-07-01]. Dostupné z: <http://nanotechnologie.vsb.cz/>
- [8] Morton W.J.: Method of Dispersing Fluids, US Patent No. 705 691, 1902
- [9] PETRÁŇ, Aleš. *Využití plazmových výbojů v biologii a lékařství*. Liberec, 2012. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Marta Horáková.
- [10] Technology flow. [online]. [cit. 2014-07]. Dostupné z: <http://www.yflow.com/?q=node/3>
- [11] Technologie Nanospider™. ELMARCO.CZ. [Http://www.elmarco.cz/](http://www.elmarco.cz/) [online]. 2004-2013 [cit. 2014-07-04]. Dostupné z: <http://www.elmarco.cz/technologie/technologie/>
- [12] LINHARTOVÁ, Beáta. *NANOVLÁKNA NA BÁZI HYALURONANU*. Brno, 2008. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce MILOSLAV PEKAŘ.

- [13] Zheng-Ming Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna: A review on polymer nanofibres by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 2003, 63, 2223-2253
- [14] BŘEZÍKOVÁ, J. *Vývoj scaffoldu na bázi biodegradabilních pěn*. Liberec, 2010. SVOČ. Technická univerzita v Liberci
- [15] VACL, Jiří. *Polymerní vlákna, jejich aplikace, výroba a vlastnosti*. Zlín, 2012. Dostupné z: http://dspace.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/22115/vacl_2012_bp.pdf. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Jiří Kalous.
- [16] PARKÁN, M. *Syntetické polymery pro využití v biomedicínských aplikacích – využití při léčbě chronických ran*. Zlín, 2011. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [17] Filtrace vody nanotextilií. LEV, Ing. Jaroslav, Ing. Libor KALHOTKA, Michal ČERNÝ, MZLU V BRNĚ. *Technická zařízení budov: tzb-info.cz* [online]. 15.3.2010 [cit. 2014-07-08]. Dostupné z: <http://voda.tzb-info.cz/vlastnosti-a-zdroje-vody/6311-filtrace-vody-nanotextilii>
- [18] JAAFAR, Saja; SARBATLY, Rosalam. Geothermal water desalination by using nanofiber membrane. In: *Proceedings of International Conference on Chemical, Environmental and Biological Sciences*. 2012.
- [19] Bateriové separátory. *Elmarco.cz* [online]. 2004-2013 [cit. 2014-07-08]. Dostupné z: <http://www.elmarco.cz/aplikace/bateriove-separatory/>
- [20] ŠLAMBOROVÁ, Irena, et al. New type of protective hybrid and nanocomposite hybrid coatings containing silver and copper with an excellent antibacterial effect especially against MRSA. *Materials Science and Engineering: C*, 2013, 33.1: 265-273.
- [21] Nanovlákna v prostorové akustice II. [cit. 2014-07] [online] Dostupné z [www: http://www.imaterialy.cz/Materialy/Nanovlakna-vnbspprostorove-akustice-II.html](http://www.imaterialy.cz/Materialy/Nanovlakna-vnbspprostorove-akustice-II.html)
- [22] Nanotechnologie. *Nano.tul.cz: Malé rozměry s velkými možnostmi* [online]. 2009-2014 [cit. 2014-07-08]. Dostupné z: <http://nano.tul.cz/nanotechnologie>
- [23] *Discovery of Cellulose as a Smart Material* Jaehwan Kim and Sungryul Yun *Macromolecules*, 2006, 4202-4206, DOI:10.1021/ma060261e

- [24] VAŘÍKOVÁ, EVA; VINŠOVÁ, JARMILA. Chitosan a jeho farmaceutické aplikace. *Chem. listy*, 2009, 103: 56-65.
- [25] PETRÁŠ, D., D. KIMMER, K. SOUKUP a P. KLUSOŇ. Bezpečná nanovlákná. In: [online]. 2009 [cit. 2014-07]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_12_1009-1016.pdf
- [26] Applications of TiO₂ nanofibers produced by Nanospider™ technology. [online]. [cit. 2012-04]. Dostupné z: <http://www.elmarco.cz/upload/soubory/dokumenty/82-1-applications-of-tio2-nanofibers-produced-by-nanospider-technology.pdf>
- [27] Anorganický materiál. ELMARCO.CZ. *Elmarco* [online]. 2004-2013 [cit. 2014-07-07]. Dostupné z: <http://www.elmarco.cz/aplikace/anorganicky-material/>
- [28] Silicon Dioxide Nanofiber Materials. *MemPro Ceramics* [online]. 2012 [cit. 2014-07-31]. Dostupné z: <http://mempro.com/products/ceramic-nanofiber-materials/silicon-dioxide-nanofiber-material/>
- [29] Fyzikální základy vědy o materiálu. *Pedagogická fakulta Masarikovy univerzity* [online]. 2009-2014 [cit. 2014-07-31]. Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/>
- [30] Ultrasonic Dispersing of Silica (SiO₂). *Hielscher Ultrasonics* [online]. 1999-2014 [cit. 2014-07-31]. Dostupné z: http://www.hielscher.com/size_reduction_silica_01.htm
- [31] VALDEZ, Benito Eduardo Valarezo. *Innovative processes for the production of new nanocomposite materials by electrospinning technique*. SALERNO, 2013. Ph.D. Course in Chemical Engineering. UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO. Vedoucí práce Prof. Vittoria Vittoria.
- [32] WOODRUFF, Maria Ann; HUTMACHER, Dietmar Werner. The return of a forgotten polymer—polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35.10: 1217-1256.
- [33] Polykaprolakton-biodegradabilní polyester. *ChemPoint - Vědci pro průmysl a praxi* [online]. 28. 03. 2012 [cit. 2014-07-31]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/polykaprolakton-biodegradabilni-polyester>
- [34] LUBASOVÁ, Daniela; MARTINOVÁ, Lenka. Mechanismus tvorby porézních nanovláken z polykaprolaktonu připravených elektrostatickým zvlákňováním. *Rožnov pod Radhoštěm: Nanocon*, 2009, s 6.

- [35] ROZSÍVALOVÁ, Zdeňka. Fyzikálně chemická charakterizace vlastností tenkých reflexních vrstev na křemíkových podložkách. Brno, 2009. 63 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [36] BMBF, German Federal Ministry of Education and Research. *Plasma Technology: Process Diversity and Sustainability*. Bonn, 2001.
- [37] KRČMA, František. Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace. *Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace (F. Krčma) 2*, 2006, 2.
- [38] CHEN, Francis F. *Úvod do fyziky plazmatu*. Praha: Academia, 1984. ISBN neuvedeno
- [39] ČERNÝ, Pavel. *Plazmová modifikace práškových materiálů*. České Budějovice, 2011. Diplomová práce. Jihočeská univerzita. Vedoucí práce Petr Bartoš.
- [40] HOUSER, František. *Plazmatický výboj generovaný surfatronem s frekvencí 2,45 GHz*. České Budějovice, 2007. 72 s. Diplomová práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích.
- [41] *Aldebaran* [online]. [cit. 2014-07-17]. Co je to plazma? Dostupné z WWW: <http://www.aldebaran.cz/astrofyzika/plazma/basics.html>
- [42] Co je to plazma?. *Aldebaran* [online]. neuvedeno [cit. 2014-07-10]. Dostupné z: <http://www.aldebaran.cz/astrofyzika/plazma/basics.html>
- [43] BOGAERTS, Annemie; NEYTS, Erik; GIJBELS, Renaat; MULLEN, Joost van der. Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochimica Acta*. 2002, Part B 57, s. 609-658.
- [44] BARTOŠ, Petr. *Využití plazmových procesů v oblasti úpravy povrchu materiálů*. Praha, 2011. Habilitační práce. České vysoké učení technické.
- [45] *Aldebaran* [online]. 2011 [cit. 2014-07-17]. Aldebaran Glossary. Dostupné z WWW: <http://www.aldebaran.cz/glossary/print.php?id=718>.
- [46] SIOW, Kim Shyong, et al. Plasma Methods for the Generation of Chemically Reactive Surfaces for Biomolecule Immobilization and Cell Colonization-A Review. *Plasma processes and polymers*, 2006, 3.6-7: 392-418.
- [47] YOO, Hyuk Sang; KIM, Taek Gyoung; PARK, Tae Gwan. Surface-functionalized electrospun nanofibers for tissue engineering and drug delivery. *Advanced drug delivery reviews*, 2009, 61.12: 1033-1042.

- [48] CHEN, Changlun, et al. Amino group introduction onto multiwall carbon nanotubes by NH₃/Ar plasma treatment. *Carbon*, 2010, 48.4: 939-948
- [49] FIALOVÁ, Monika. *Zvýšení adheze polypropylenových výstužných vláken k betonu pomocí nízkoteplotního plazmatu*. Praha, 2011. Diplomová práce. MASARYKOVA UNIVERZITA. Vedoucí práce Pavel Sťahel.
- [50] Smáčivost povrchu 3-D objektů: Zjišťování povrchového napětí - fixy a inkousty. SURFACETREAT, a.s. [Http://www.surface-treat.com/](http://www.surface-treat.com/): *Vývoj moderních technologií povrchových úprav* [online]. 2012 [cit. 2014-07-28]. Dostupné z: <http://www.surface-treat.com/?q=smacivost-3d-objekty>
- [51] SELVAKUMAR, N.; AZHAGURAJAN, A. Flame-retardant fabric systems based on electrospun polyamide/boric acid nanocomposite fibers. *Journal of applied polymer science*. 4/2012. DOI: 10.1002/app.36640
- [52] METAXA, Z. S.; KONSTA-GDOUTOS, M. S. Mechanical Properties and Nanostructure of Cement-Based Materials Reinforced with Carbon Nanofibers and Polyvinyl Alcohol (PVA) Microfibers.

Elektronické přílohy

I. CD

- a. PDF Diplomové práce
- b. Technický list (Specifikace a zásady práce s 25% roztokem NH_3)
- c. Fotografie
 - i. Aparatura CX22
 - ii. SiO_2 nanovlákna
 1. příprava
 2. testování smáčivosti
 - iii. PCL nanovlákna
 1. příprava
 2. testování smáčivosti
 - a. videa
 - b. fotografie
 3. SEM snímky povrchové struktury
- d. další materiály