



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta mechatroniky, informatiky  
a mezioborových studií



# PŘÍPRAVA NANOVLÁKEN $\text{SiO}_2$ S FUNKČNÍMI SKUPINAMI PRO IMOBILIZACI ORGANICKÝCH AGENS

Diplomová práce

Studijní program: N3942 – Nanotechnologie  
Studijní obor: 3942T002 – Nanomateriály  
Autor práce: **Bc. Filip Jelinek**  
Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Exnar, CSc.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC  
Faculty of Mechatronics, Informatics  
and Interdisciplinary Studies ■

# PREPARATION OF $\text{SiO}_2$ NANOFIBERS WITH FUNCTIONAL GROUPS FOR IMMOBILISATION OF ORGANIC AGENTS

Diploma thesis

*Study programme:* N3942 – Nanotechnology  
*Study branch:* 3942T002 – Nanomaterials  
*Author:* **Bc. Filip Jelinek**  
*Supervisor:* doc. Ing. Petr Exnar, CSc.



## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Filip Jelínek**  
Osobní číslo: **M12000276**  
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**  
Studijní obor: **Nanomateriály**  
Název tématu: **Příprava nanovláken SiO<sub>2</sub> s funkčními skupinami pro imobilizaci organických agens**  
Zadávací katedra: **Katedra chemie**

### Zásady pro vypracování:

1. Proveďte literární rešerši o přípravě anorganických nanovláken a způsobech funkcionizace anorganických povrchů pro imobilizaci organických agens.
2. Připravte nanovlákná SiO<sub>2</sub> s funkčními skupinami pro imobilizaci organických agens jak přímo zvlákněním solí s obsahem vhodných alkylalkoxysilanů, tak dodatečnou silylací nanovláken čistého SiO<sub>2</sub> a porovnání vhodnosti připravených nanovláknenných materiálů pro imobilizaci vybraných typů organických agens.



Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Exnar P.: Metoda sol-gel. Liberec, Liberec, Technická univerzita v Liberci, 2006.
2. Studničková J.: Anorganická nanovláknna na bázi oxidu křemičitého (Dizertační práce). Fakulta textilní, Technická univerzita v Liberci, 2008.
3. Šlamborová I., Exnar, P. a Zajícová V. Possibilities of immobilisation of selected bioactive compounds on nanofibers. In: Pazourek, A. a Prokopčáková, P., eds. Book of Extended Abstracts, PANMS (Potential and Application of Nanotreatment of Medical Surfaces), Liberec, 5.-7. September 2011. Liberec: Technical University of Liberec, 2011, s. 24-27. ISBN 978-80-7372-756-7.

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Petr Exnar, CSc.

Katedra chemie

Konzultant diplomové práce:

Ing. Ondřej Kolek, Ph.D.

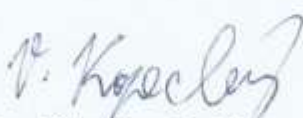
Ústav nových technologií a aplikované informatiky

Datum zadání diplomové práce:

8. října 2014

Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2015



prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.  
děkan



prof. Ing. Josef Sedlbauer, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Liberci dne 8. října 2014

## PROHLÁŠENÍ

### Prohlášení

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

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

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

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

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

Datum: 15.5.2015

Podpis:



# PODĚKOVÁNÍ

Rád bych vyjádřil svůj velký dík vedoucímu práce panu doc. Ing. Petru Exnarovi, CSc. za jeho odborné vedení, rady a značnou míru projevené trpělivosti a který mi byl nápomocen při vypracovávání této práce.

Dále bych chtěl poděkovat školiteli specialistovi Ing. Ondřeji Kolkovi, Ph.D. za konzultace a umožnění dokončení práce v laboratoři CXI. Také bych rád poděkoval doc. Mgr. Ireně Lovětinské-Šlamborové, Ph.D., Soně Rothové, Bc. Filipovi Sanetrníkovi, Ing. Michalovi Komárkovi, Ph.D. a všem dalším pracovníkům KCH, kteří mi pomohli ve všech případech, kdy jsem potřeboval jejich odbornou konzultaci.

Nakonec bych chtěl poděkovat svým nejbližším a přátelům za projevenou podporu a důvěru během mých studijních let.

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce popisuje metodu přípravy křemičitých nanovláken pomocí metody sol – gel s přímou modifikací zvláknovacího roztoku různými aminoalkylalkoxysilany. Nanovláknenné vrstvy byly připraveny elektrostatickým zvláknováním z tyčky, jehly a poloprovozního zařízení Nanospider. Morfologie zvlákněných vrstev byla zkoumána pomocí skenovacího elektronového mikroskopu, který prokázal vznik nanovláken. Přítomnost dusíku v nanovláknenné struktuře byla potvrzena elementární analýzou složení. Schopnost imobilizace organických agens na povrch nanovláken byla testována imobilizací tetracyklinu. Zjistilo se, že modifikace složení zvláknovacího roztoku pomocí aminoalkylalkoxysilanů je nevhodnou metodou funkcionalizace povrchu křemičitých nanovláken, protože povrch připravených nanovláken byl výrazně ochuzen o aminoskupiny potřebné k imobilizaci.

## **ABSTRACT**

This thesis describes a method of preparing silica nanofibres using a sol – gel method with a direct modification of spinning solution by different aminoalkylalkoxysilanes. Nanofibrous layers were prepared by electrospinning from a rod, needle and Nanospider™. The morphology of the spun layers was examined by scanning electron microscope, which confirmed the formation of nanofibers. The presence of nitrogen in a nanofibrous structure was confirmed by elemental analysis of composition. Immobilization of organic agent on the surface of nanofibers was tested by immobilization of tetracycline. The modification of the composition of spinning solution by different aminoalkylalkoxysilanes was found to be an inappropriate method of functionalization of the surface of silica nanofibers, because the surface of nanofibres was markedly depleted of amino groups required for immobilization.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

metoda sol – gel, elektrostatické zvláknování, anorganická nanovláknena, SiO<sub>2</sub>, křemičitá nanovláknena, funkcionalizace, APTES

## **KEY WORDS**

sol – gel method, electrospinning, anorganic nanofibers, SiO<sub>2</sub>, silica nanofibers, functionalization, APTES

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD .....</b>	<b>11</b>
1.1	CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE.....	12
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>13</b>
2.1	METODA SOL – GEL .....	13
2.1.1	<i>Popis metody sol – gel.....</i>	<i>14</i>
2.1.2	<i>Reakční mechanismy metody sol – gel .....</i>	<i>16</i>
2.1.3	<i>Faktory ovlivňující reakční procesy metody sol – gel .....</i>	<i>18</i>
2.1.4	<i>Přeměna solu v gel .....</i>	<i>21</i>
2.2	ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ.....	22
2.2.1	<i>Historie elektrostatického zvlákňování.....</i>	<i>23</i>
2.2.2	<i>Proces a konfigurace elektrostatického zvlákňování .....</i>	<i>25</i>
2.2.3	<i>Faktory ovlivňující proces elektrostatického zvlákňování .....</i>	<i>28</i>
2.3	ANORGANICKÁ NANOVLÁKNA .....	29
2.4	NANOVLÁKNA SiO <sub>2</sub> .....	31
2.4.1	<i>Charakter povrchu oxidu křemičitého.....</i>	<i>36</i>
2.4.2	<i>Funkcionalizace nanovláken SiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>36</i>
2.5	IMOBILIZACE ORGANICKÝCH AGENS PRO MEDICÍNSKÉ APLIKACE.....	40
2.5.1	<i>Imobilizace tetracyklinu .....</i>	<i>41</i>
2.5.2	<i>Imobilizace enzymů .....</i>	<i>41</i>
2.6	ZDRAVOTNÍ ZÁVADNOST ANORGANICKÝCH NANOVLÁKEN .....	42
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>45</b>
3.1	SCHÉMA EXPERIMENTÁLNÍCH PRACÍ .....	45
3.2	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	47
3.3	POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ .....	48
3.3.1	<i>Viskozimetr .....</i>	<i>48</i>
3.3.2	<i>Zařízení pro elektrostatické zvlákňování.....</i>	<i>48</i>
3.3.3	<i>Rastrovací elektronový mikroskop .....</i>	<i>50</i>
3.4	PŘÍPRAVA VÝCHOZÍCH SOLŮ A JEJICH ZVLÁKŇOVÁNÍ .....	50
3.5	VÝSLEDKY A DISKUSE PŘÍPRAVY VÝCHOZÍCH SOLŮ .....	51



3.6	VISKOZITA SOLŮ .....	59
3.7	VÝSLEDKY A DISKUSE VISKOZITY SOLŮ .....	60
3.8	ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ NA POLOPROVOZNÍM ZAŘÍZENÍ.....	62
3.9	VÝSLEDKY A DISKUSE ELEKTROSTATICKÉHO ZVLÁKŇOVÁNÍ NA POLOPROVOZNÍM ZAŘÍZENÍ .....	63
3.10	ELEMENTÁRNÍ ANALÝZA.....	65
3.11	VÝSLEDKY A DISKUSE ELEMENTÁRNÍ ANALÝZY .....	65
3.12	SPEKTROFOTOMETRICKÁ ANALÝZA .....	68
3.13	VÝSLEDKY A DISKUSE SPEKTROFOTOMETRICKÉ ANALÝZY .....	69
3.14	MIKROBIOLOGICKÉ TESTY .....	70
3.15	VÝSLEDKY A DISKUSE MIKROBIOLOGICKÝCH TESTŮ.....	70
<b>4</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>72</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>73</b>

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

TMOS	tetramethoxysilan
TEOS	tetraethoxysilan
$k$	molární poměr $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$
EtOH	ethanol
HCl	kyselina chlorovodíková
U [V]	elektrické napětí
$\eta$ [mPa.s]	viskozita
DFM	dimethylformamid
PVA	polyvinylalkohol
PVP	polyvinylpyrrolidon
PVAc	polyvinylacetát
PAN	polyakrylonitril
PMMA	polymethylmetakrylát
PAA	kyselina polyakrylová
PEO	polyethylenoxid
IPA	izopropylalkohol
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
FTIR	Fourierova transformační infračervená spektroskopie
BET	metoda měření plochy povrchu
APTES	(3-Aminopropyl)triethoxysilan
APTMS	(3-Aminopropyl)trimethoxysilan
TMSPE	N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamin
TMSPU	1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]urea
PP	polypropylen
KNT	Katedra netkaných textilií
TUL	Technická univerzita Liberec
KMT	Katedra materiálů
WDA	vlnově disperzní analýza
L5; L10; L20	označení výchozího roztoku pro přípravu nanovláken s obsahem APTES
M5; M10	označení výchozího roztoku pro přípravu nanovláken s obsahem TMSPE
N5; N10	označení výchozího roztoku pro přípravu nanovláken s obsahem TMSPU
ÚOCHB	Ústav organické chemie a biochemie
$\lambda$ [nm]	vlnová délka
ÚZS	Ústav zdravotnických studií
E.C.	bakteriální kmen <i>Escherichia coli</i>
S.A.	bakteriální kmen <i>Staphylococcus aureus</i>

# 1 ÚVOD

Nanotechnologie a nanomateriály nacházejí v současnosti velmi rozsáhlé možnosti uplatnění v řadě technických oborů. Velké pozornosti se dostává především nanovláknům. Nanovláknna jsou obecně specifikována jako vlákna o průměru ve stovkách nanometrů, většinou pod 300 nm. O vláknech s průměrem mezi 300 nm a 1  $\mu\text{m}$  se často mluví jako submikronových. Nanovláknna mají specifické vlastnosti, které vyplývají z jejich malého průměru, jako jsou relativně velký specifický povrch (dosahující 10 až 50  $\text{m}^2/\text{g}$ ), velká porozita nanovláknenné vrstvy a malé rozměry pórů mezi nanovláknny v nanovláknenné vrstvě. Díky těmto vlastnostem nacházejí nanovláknna uplatnění v medicíně a tkáňovém inženýrství, které patří mezi klíčové a perspektivní aplikační oblasti. Nanovláknenné vrstvy jsou nejen vysoce účinnou mechanickou bariérou proti průniku bakterií a virů, což je přínosem zejména při krytí ran, ale takto vytvořená síť představuje také vhodné „lešení“, umožňující ukotvení nejrůznějších typů buněk při regeneraci tkání v rámci hojení ran.

Základním postupem přípravy nanovláken je elektrostatické zvlákňování (elektrospinning), které je založené na zvlákňování polymerních roztoků nebo polymerních tavenin v elektrostatickém poli. Dlouhou dobu bylo elektrostatické zvlákňování prováděno pouze v laboratorním měřítku. Nejpoužívanějším postupem bylo zvlákňování z jedné nebo několika jehel. Získané množství nanovláknenné vrstvy dostačovalo pouze pro výzkumné účely. Až objev způsobu výroby nanovláknenné vrstvy Jirsákem a kol. [27] elektrostatickým zvlákňováním ze struny použitelným v průmyslovém měřítku dovolil praktické rozšíření nanovláknenných materiálů do technických a zdravotnických aplikací.

Nanovláknna mohou být vyráběna z řady přírodních či syntetických materiálů, včetně biodegradabilních polymerů, a umožňují přidání různých aditiv, která významným způsobem rozšiřují funkčnost finálního materiálu.

Metodě sol – gel byla v minulosti věnována značná pozornost při výzkumu a přípravě tenkých povlaků, pevných těles a vláken, což vedlo k využití této metody v průmyslové praxi. Pomocí této metody lze připravit širokou škálu materiálů s rozlišným chemickým složením. Metoda sol – gel především umožňuje přípravu řady materiálů, které nelze jinými způsoby vytvořit. Pomocí této metody lze připravit

křemičité nanomateriály, které jsou vhodným kandidátem pro medicínské aplikace, protože jsou schopny vyhovět řadě velmi přísných kritérií (nízká toxicita, vysoká porozita a relativně vhodný povrch pro následnou funkcionalizaci). Díky vazbám Si–O představují tyto materiály atraktivní matici pro vazbu a uvolnění biomolekul. Křemičitou nanovláknennou strukturu lze povrchově modifikovat použitím vhodných aminoalkylalkoxysilanů. Na povrchové aminoskupiny lze imobilizovat kovalentními vazbami nebo vodíkovými můstky různá organická agens, jako jsou léčiva nebo enzymy. Tato diplomová práce svými výsledky rozšiřuje poznatky možnosti modifikace nanovláknenných vrstev na bázi oxidu křemičitého připravených za použití metody sol – gel přímou aplikací funkčních skupin odvozených od aminů do hmoty křemičitých nanovláken.

### *1.1 Cíle diplomové práce*

- Připravit anorganická nanovláknna čistého oxidu křemičitého elektrostatickým zvlákňováním polymerních roztoků připravených metodou sol – gel s obsahem různých aminoalkylalkoxysilanů
- Navrhnout a optimalizovat složení polymerního roztoku s ohledem na schopnost elektrostaticky ho zvlákňovat
- Zjistit základní vlastnosti připravených nanovláknenných materiálů
- Porovnat připravené nanovláknenné materiály s křemičitými nanovláknny modifikovanými silanizací z hlediska imobilizace organických agens

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

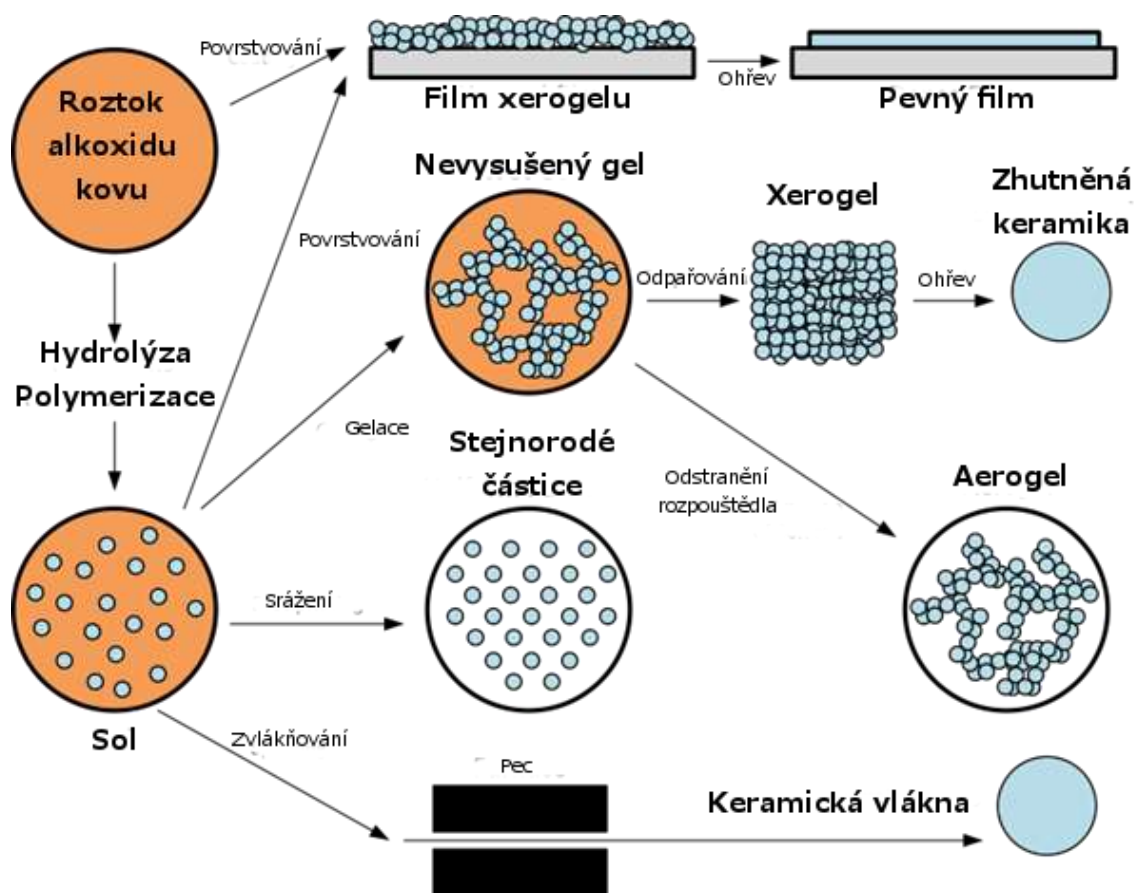
### 2.1 *Metoda sol – gel*

Metodami sol – gel se označuje souhrn metod přípravy skelných, skelně krystalických či krystalických materiálů, tenkých vrstev a vláken. Tyto metody se zakládají na homogenizaci výchozích látek ve formě roztoku, jejich převedení na sol a následně na gel při zachování jejich homogenity. Typickými základními monomery pro výrobu různých anorganických sítí bývají alkoxidy kovů [1,3].

Metodě sol – gel je v současné době věnována značná pozornost a nachází uplatnění ve výrobě speciálních skel a keramiky. První publikace na téma metody sol – gel byla vydána před více než 160 lety (Ebelmen [2]), nicméně rychlý rozvoj této technologie a aplikace jsou pozorovány až v posledních desetiletích. Široké spektrum možných aplikací materiálů připravených metodou sol-gel označuje tuto technologii jako jednu z nejslibnějších v oblasti současných materiálových výzkumů [3].

K významnému rozvoji došlo v průběhu 70-tých let 20.století, kdy se podařilo vyrobit monolitické anorganické gely při nízkých teplotách a převést je na skla bez vysokoteplotního tavení. Těmito metodami lze získat homogenní, různě tvarované materiály z anorganických oxidů se specifickými vlastnostmi (tvrdost, transparentnost, chemická stálost, požadovaná porozita a tepelná odolnost) při nižších teplotách zpracování, než je možno tradičními metodami zpracování připravit [4]. Možnosti aplikací se odvíjejí od materiálů získaných ve fázi gelu, např. monolity, vlákna, tenké vrstvy, prášky (obr. 1).

Metoda sol – gel nachází uplatnění v široké škále aplikací v optice, ochranných a porézních vrstvách, optických vrstvách, okenních izolacích, dielektrických a elektrických vrstvách, vláknech a mnoha dalších. Jednou z mnoha výhod metody sol – gel je možnost syntetizovat hybridní organicko – anorganické materiály se zajímavými vlastnostmi pro širokou škálu aplikací v biomedicíně a tkáňovém inženýrství [5].



Obr. 1 – Schéma metody sol – gel a možností aplikace [6]

### 2.1.1 Popis metody sol – gel

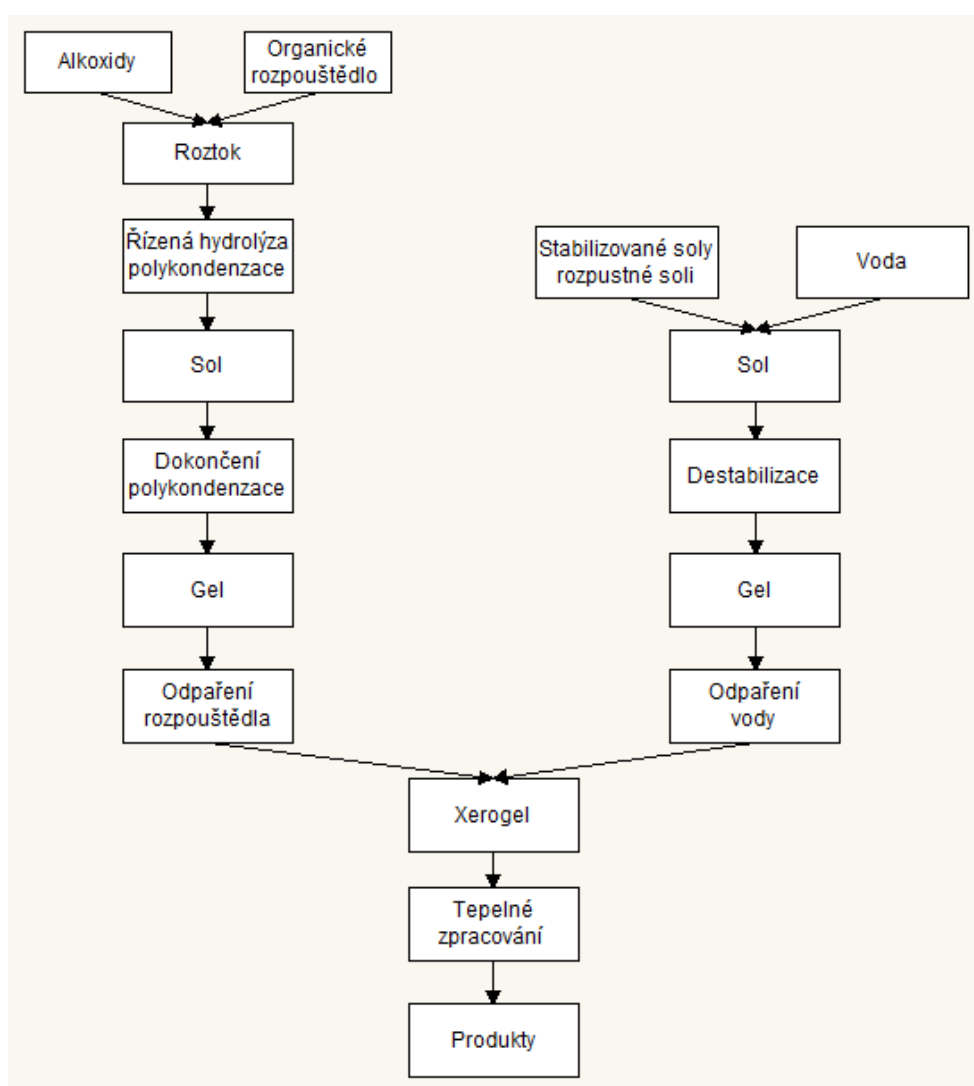
Název metody již naznačuje její samotnou podstatu – přípravu roztoků (solů) dispergovaných koloidních částic v kapalně fázi a následným sledem chemických reakcí (hydrolýza, polykondenzace,...) dojde k vytvoření polymerní sítě ve spojitě kapalně fázi (gel). Následně vysušení gelu vede ke vzniku xerogelu [7].

Podle výchozích surovin lze postupy přípravy metodou sol – gel rozdělit do dvou základních skupin:

- 1) Postupy vycházející z alkoxydů
- 2) Postupy se stabilizovanými vodnými soly oxidů [8].

Obě tyto skupiny postupů se od sebe liší výchozími surovinami pro přípravu solů, tak i následnými reakcemi (obr. 2). Při některých postupech první skupiny se však přechází do klasických postupů druhé skupiny, ne naopak.

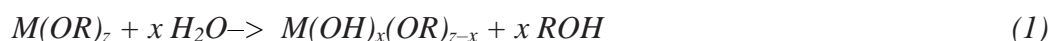
Nejčastěji se pro přípravu solů používají alkokoxydy kovů kvůli snadné reakci s vodou. Nejrozšířenějšími alkokoxydy kovů používanými v metodě sol – gel jsou alkokoxysilany, například tetramethoxysilan (TMOS) a tetraethoxysilan (TEOS), nebo alkokoxydy titanu. Kromě alkokoxydů jsou používány i další anorganicko-organické sloučeniny (acetylacetonáty), anorganické soli (chloridy, dusičnany) nebo stabilizované vodné soly oxidů [9].



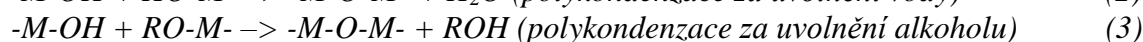
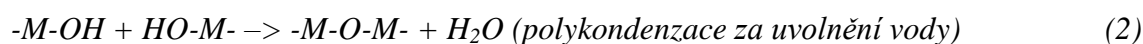
Obr. 2 – Obecné schéma přípravy materiálů metodou sol-gel z alkokoxydů a ze stabilizovaných solů

## 2.1.2 Reakční mechanismy metody sol – gel

Chemické děje při přípravě materiálů metodou sol – gel se dají popsat třemi reakcemi: hydrolyzou, polykondenzací za uvolnění vody a polykondenzací za uvolnění alkoholu. Tyto reakce jsou základními ději při přípravě solů z alkoxidů. Alkoxidy kovů mají obecný vzorec  $M(OR)_z$ , přičemž  $M$  je iont kovu,  $R$  je uhlovodíkový zbytek (alkyl) a  $z$  je mocnoství kovu. Po přidání vody alkoxydy snadno hydrolyzují [10]:

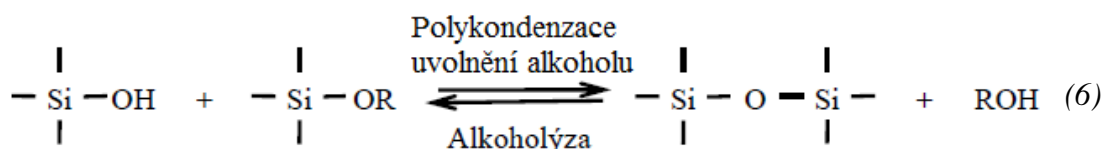
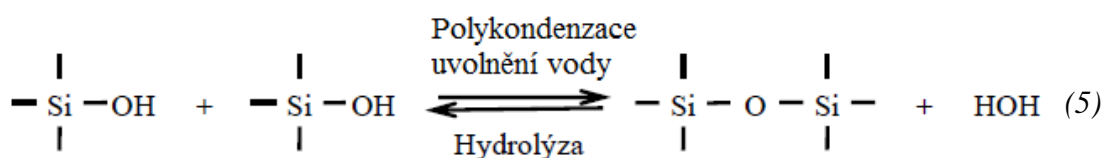
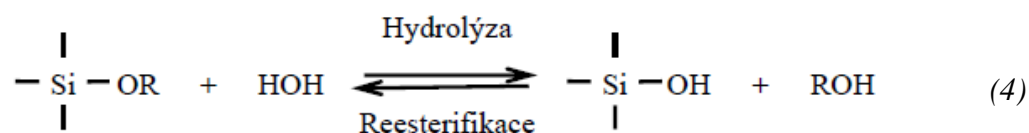


Hydrolyza je poté následována kondenzací za tvorby –MOM– vazeb uvolněním vody nebo alkoholu:



### 2.1.2.1 Reakční mechanismy křemičitých alkoxidů

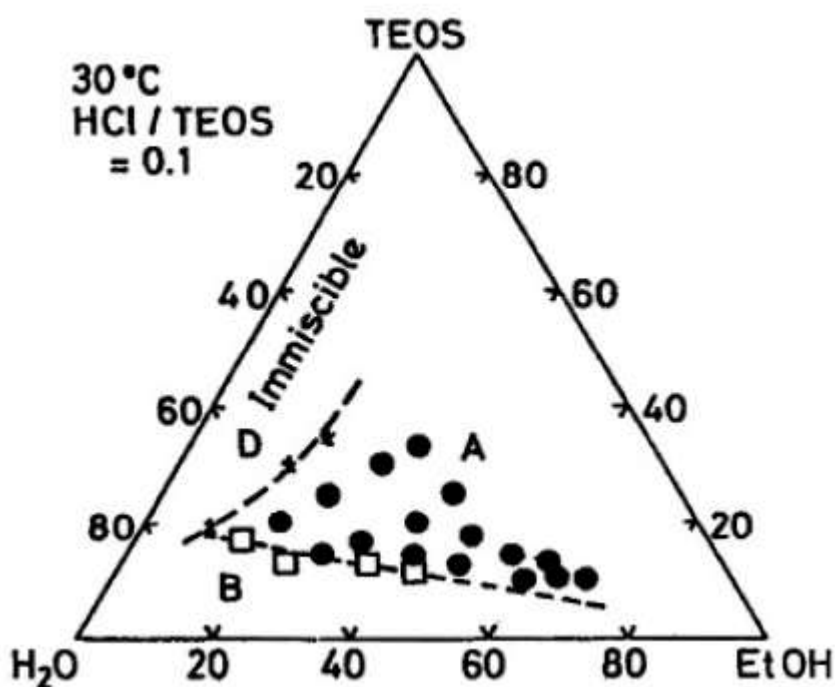
Obecně hydrolytické reakce (1, 4) přidáním vody nahrazují alkoxidové skupiny (OR) hydroxylovými skupinami (OH). V případě použití křemičitých alkoxidů následné polykondenzační reakce meziproduktů se silanovými skupinami (Si-OH) produkují siloxanové vazby (Si-O-Si) a vedlejší produkty vodu nebo alkohol [7].





Obecně samotná polykondenzace začíná ještě před dokončením hydrolýzy. Nicméně toto pravidlo se dá změnit podmínkami, jako například hodnotou pH, molárním poměrem  $k = H_2O/SiO_2$  a katalyzátorem. Všechny tyto podmínky mohou zapříčinit, že samotná hydrolýza skončí ještě před započnutím polykondenzace.

Jelikož jsou voda a alkokidy vzájemně nemísitelné sloučeniny, používá se např. alkoholu jakožto jejich vzájemného rozpouštědla. Alkohol působí jako homogenizační činidlo, jenž usnadňuje hydrolýzu díky umožnění vzájemné mísitelnosti alkokidu a vody (obr. 3). Se zvyšujícím se počtem siloxanových vazeb jsou jednotlivé molekuly agregovány do formy solů a následným přeskupením částic do prostorové sítě dojde ke vzniku gelu. Následným vysoušením se uvolňují zadržované těkavé látky (alkohol, voda, atd.) a síť se smršťuje. Další přidání rozpouštědla však může vyvolat zpětné reakce dle uvedených rovnic (4, 5, 6).



Obr. 3 – Mísitelnost a zvláknitelnost soustavy TEOS/H<sub>2</sub>O/EtOH při 30 °C: (•) zvláknitelný, (□) nezvláknitelný [11]

### 2.1.3 Faktory ovlivňující reakční procesy metody sol – gel

Hydrolytické a polykondenzační reakce záleží na řadě faktorů, od kterých se odvíjí charakteristika vlastností partikulární anorganické sítě vznikající při metodě sol – gel. Mezi tyto faktory patří například: druh alkoxydu a koncentrace reagentů, použité rozpouštědlo, teplota, pH, druh použitého katalyzátoru, molární poměr  $k = H_2O/SiO_2$ , doba stárnutí a vysoušení gelu [7].

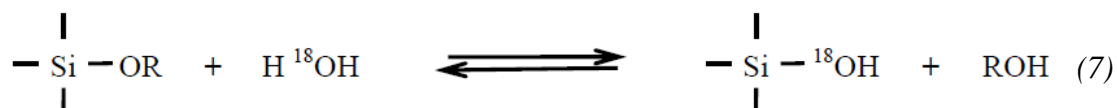
Chemickým složením reakční směsi a změnou podmínek lze řídit velikost a tvar vznikajících makromolekul a tím i samotné vlastnosti solu a výsledného produktu. Důležitým faktem je, že všechny výše uvedené reakce probíhají v připraveném solu nadále dokud není konečným produktem polykondenzace gel. Proto připravené soly mají omezenou životnost v řádech hodin až let [3].

Z uvedených faktorů proces nejvíce ovlivňuje pH, charakter a koncentrace katalyzátoru a molární poměr  $k = H_2O/SiO_2$ . Přímou řízenou změnou těchto faktorů je možno ve velkém rozsahu ovlivnit strukturu a vlastnosti požadovaných anorganických sítí a proto se těmito faktory budeme zabývat podrobněji [7].

Studie, kterou provedli Sakka a kol. [12], se zabývá zkoumáním hydrolyzy TEOS v rozmezí hodnot molárního poměru  $k = H_2O/SiO_2$  v rozsahu 1 až 2 za použití kyselé katalýzy 0,01 M HCl a v rámci této studie se podařilo připravit viskózní roztok schopný tvořit vlákna. Za použití zásadité katalýzy a při hodnotě molárního poměru větší než 2, i při srovnatelných viskozitách, nebyly soly zvláknitelné. Z poznatků studie lze usoudit, že kyselá katalyzovaná hydrolyza s nízkým molárním poměrem preferuje vznik dlouhých vláknitých polymerů a výsledný sol je v některých případech zvláknitelný, zatímco při zásadité katalýze je preferován vznik trojrozměrných makromolekul tvořících disperzní částice [4].

#### 2.1.3.1 Vliv pH

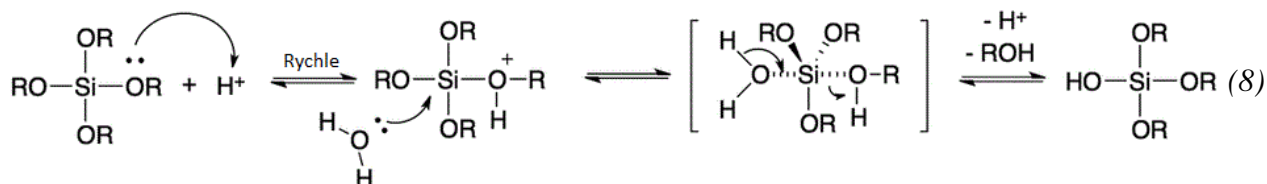
Za normálních okolností je polykondenzační proces rozdělen do tří oblastí: pH <2, pH 2-7, > pH 7. Nicméně bez ohledu na pH samotná hydrolyza nastává nukleofilní adicí atomu kyslíku obsaženého ve vodě na atom křemíku jak dokazuje izotopicky označená rovnice (7) reakce vody s TEOS za vzniku nespecifikovaného alkoholu při kyselá i zásadité katalýze [7].



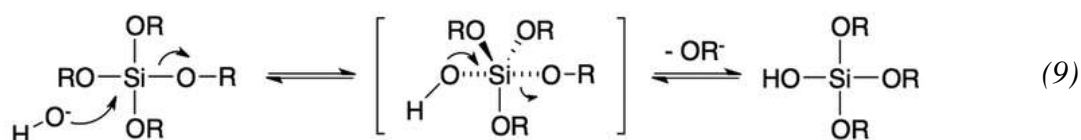
### 2.1.3.2 Vliv katalyzátoru

I když hydrolyza může proběhnout bez přidavku katalyzátoru, tak po jeho přidání probíhá rychleji a úplněji. Nejčastěji se jako katalyzátory používají kyseliny chlorovodíková či kyselina dusičná, ale dá se použít i kyseliny octová, hydroxid draselný či kyselina fluorovodíková [7]. Bylo také zjištěno, že míra a rozsah samotné hydrolyzy je nejvíce ovlivňován silou a koncentrací kyselého či zásaditého katalyzátoru [13].

V případě kyselé katalýzy reakce začíná protonizací atomu kyslíku alkoxydové skupiny, takto je odvedena elektronová hustota od atomu křemíku, čímž se zvýší jeho elektrofilita a náchylnost k ataku vody. Tímto způsobem pak vznikne přechodný stav, který se dále rozpadá za vytěsnění alkoholu a inverze křemičitého tetraedru (8) [7, 14-16]. Kyselá katalýza primárně produkuje lineární nebo náhodně větvené polymery.



Zásaditě katalyzovaná hydrolyza křemičitých alkoxydů probíhá mnohem pomaleji než kysele katalyzovaná hydrolyza. Reakce začíná nukleofilním atakem hydroxylové skupiny na kladně nabitý atom křemíku za vytvoření přechodného stavu, který se dále rozpadá vytěsněním alkylového zbytku hydroxylovou skupinou a inverze křemičitého tetraedru (9). I když je hydrolyza v alkalickém prostředí pomalá, tak stále má tendenci být úplná a nezvratná [7, 14, 16, 17].

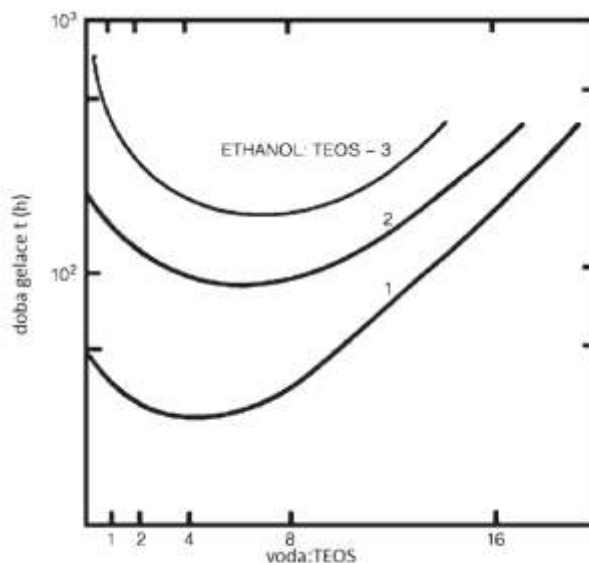


### 2.1.3.3 Vliv molárního poměru $k = H_2O/SiO_2$

Studie zaměřená na zkoumání vlivu molárního poměru  $k$ , sledovala hydrolyzu s hodnotami molárního poměru  $k = H_2O/SiO_2$  v rozsahu od méně než 1 do více než 50, podle požadovaného produktu reakce, přičemž základní předpoklad byl, že vyšší molární poměr bude podporovat samotnou hydrolyzu. Zjistilo se, že zvýšená hodnota molárního poměru  $k$  má významný vliv na urychlení hydrolyzy a se zvyšující se hodnotou  $k$  dochází ke kompletnějšímu dokončení hydrolyzy, dříve než začne polykondenzace [7].

Stupeň dokončení hydrolyzy přímo ovlivňuje relativní rychlost polykondenzace, přičemž platí, že při substechiometrickém přidavku vody  $k \ll 2$  je upřednostňován reakční mechanismus produkující alkohol, zatímco při  $k > 2,28$  je podporována reakce se vznikem vody [4, 7].

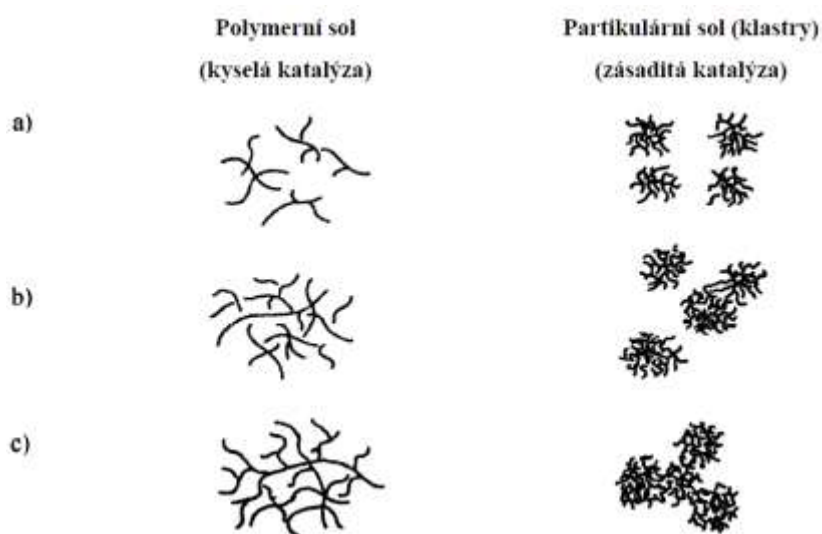
I když obecně vzato platí, že zvýšené hodnoty molárního poměru podporují hydrolyzu, pokud se tedy  $k$  zvýší, při zachování konstantního poměru rozpouštědlo: $SiO_2$  dochází k omezení hydrolyzy, což má samozřejmě za následek prodloužení času gelace. Tento jev lze pro kyselou katalyzovanou hydrolyzu TEOSu vyjádřit jako funkci molárního poměru  $k$  a molárního poměru alkohol/TEOS (obr. 4). Důležité je také zmínit, že velké hodnoty molárního poměru  $k$  mají za následek hydrolyzu siloxanových vazeb [4, 7].



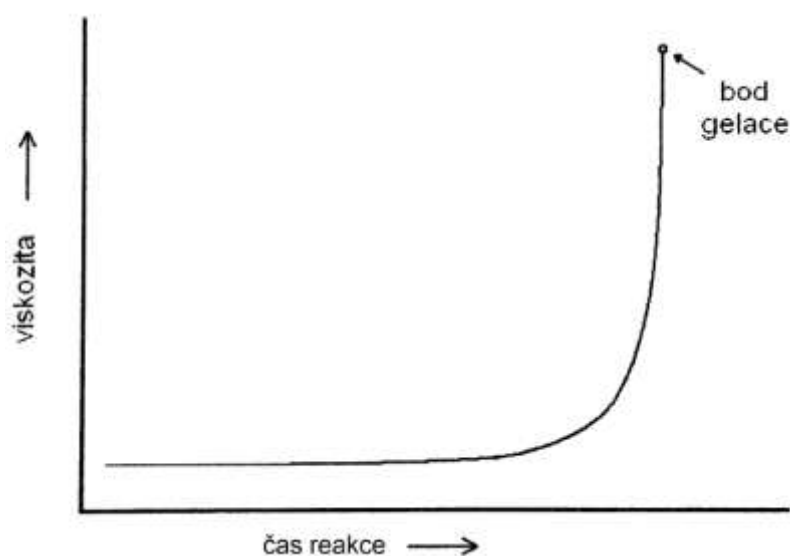
Obr. 4 – Doba gelace vyjádřená jako funkce molárního poměru  $k$  [3]

## 2.1.4 Přeměna solu v gel

Polykondenzace v solu se nezastavuje, pokračuje po počátečním intenzivním období a molekulová hmotnost polymerních částic stále narůstá. Doba, kdy dojde k propojení polymerních částic a vzniku gelu, závisí na mnoha faktorech jak již bylo výše uvedeno (chemické složení směsi, druh alkoxidu, molární poměr  $k$ , teplota,...). Tato doba stárnutí se projevuje postupným nárůstem viskozity, která se v závěrečné fázi propojování částic prudce zvýší a systém přejde v gel. Tento jev se nazývá gelace (obr. 6)[18].



Obr. 5 – Schéma růstu částic polymeru pro polymerní a partikulární soly: a) sol daleko od bodu gelace, b) sol v blízkosti bodu gelace, c) bod gelace [3]



Obr. 6 – Závislost změny viskozity solu a vzniku gelu na čase[3]

Samotná gelace proběhne v rámci hodin (až let), i pokud je sol v uzavřeném obalu. Přeměnu solu v gel lze urychlit zvýšením teploty, odpařením rozpouštědla a přívodem vlhkosti. Tyto děje nastávají při jakékoliv manipulaci se solem v otevřeném prostředí a při přípravě vrstev či vláken gel vzniká během několika vteřin [3].

Jakmile sol dosáhne bodu gelace, vznikne vzájemným propojením makromolekul solu jedna velká makromolekula tvořící další fázi. Mezi základními částicemi skeletu jsou póry vyplněné rozpouštědlem spolu se zbytky nezreagovaného monomeru a menšími polymerními částicemi. Při stárnutí gelu dochází ke změnám jeho vlastností kvůli polykondenzačním reakcím volných částic v rozpouštědle, které probíhají až do jejich úplného navázání na základní skelet. Samotné části skeletu reagují samy se sebou a tím se skelet zpevňuje a definuje se mezifázové rozhraní. Při přípravě gelů z alkoxidů je jejich doba stárnutí urychlována okolní vlhkostí. Vlhkost způsobuje dokončení hydrolyzy vazeb  $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$  a jejich přeměnu na skupiny  $\text{Si} - \text{OH}$ , které částečně podléhají polykondenzačním reakcím, ale z části (hlavně na povrchu) zůstanou volné, tato skutečnost je velmi důležitá pro další modifikace povrchu. Finální gel si lze představit jako velmi porézní pevnou fázi s póry zaplněnými kapalinou. Tato fáze gelu má poměrně nízkou pevnost a určitou pružnost, pokud ale necháme odpařovat zbylou kapalinu z gelu, tak v první fázi se vypaří kapalina z povrchu vzorku, která byla vytlačena synerezí (zmenšení objemu gelu vytlačení kapalinou v důsledku jeho stárnutí) [3].

V druhé fázi dojde k odpaření kapaliny zadržované v pórech. Ale tato kapalina je v pórech držena velkými kapilárními silami a při jejím odpařování působí na stěny pórů značné tahové napětí, což zapříčiní smrštění gelu. V poslední třetí fázi už kapalina nezaplňuje souvisle póry, dochází k odstranění molekul naadsorbovaných na stěnách pórů a jelikož už nepůsobí kapilární síly, tak nedochází k dalšímu smršťování gelu. Gel postupně ztrácí pružnost a tvrdne – mění se na xerogel. Xerogel je vysoce porézní produkt, který je většinou nutné zhutnit na neporézní skelný, skelně krystalický či krystalický produkt [3].

## 2.2 *Elektrostatické zvlákňování*

Elektrostatické zvlákňování je technologický proces, při kterém se získávají z polymerního roztoku nebo polymerní taveniny ultrajemná vlákna, za použití elektrostatických sil, o průměru několika desítek až stovek nanometrů. K procesu

elektrostatického zvlákňování dojde, když elektrické síly na povrchu zvlákňovaného roztoku překonají povrchové napětí. Během procesu se použije vysoké elektrické napětí vytvářející elektricky nabitý proud polymerního roztoku nebo taveniny. Polymerní roztok je v přímém kontaktu s elektrodou vysokého napětí, kde je následně zvlákněn přes kapiláru. Působením vysokého elektrického napětí mezi kapilárou a uzemněným kolektorem vzniká Taylorův kužel na špičce kapiláry a z něj jsou tažena vlákna se submikronovým průměrem. Důležitým poznatkem je, že Taylorovy kužely potřebné ke vzniku proudu hmoty, je možné vytvořit i na tenké vrstvě polymerního roztoku, např. lze uskutečnit elektrostatické zvlákňování z tyčky nebo rotujícího válečku [19].

Proces elektrostatického zvlákňování nabyl velké pozornosti v průběhu posledního desetiletí, nejen díky jeho univerzálnosti ve zvlákňování velké škály polymerních vláken, ale i díky jeho schopnosti produkovat vlákna v submikronovém měřítku, která by nebyla možná vyrobit jinými metodami [20].

Díky malé velikosti pórů a značné velikosti měrného povrchu oproti běžným vláknům našla elektrostaticky zvlákněná nanovlákna uplatnění v různých oblastech jako například v nanokatalýze, tkáňovém inženýrství, ochranných oděvech, filtraci, biomedicíně, farmacii, optice, elektronice, zdravotnictví, biotechnologiích a ochraně životního prostředí [21, 22].

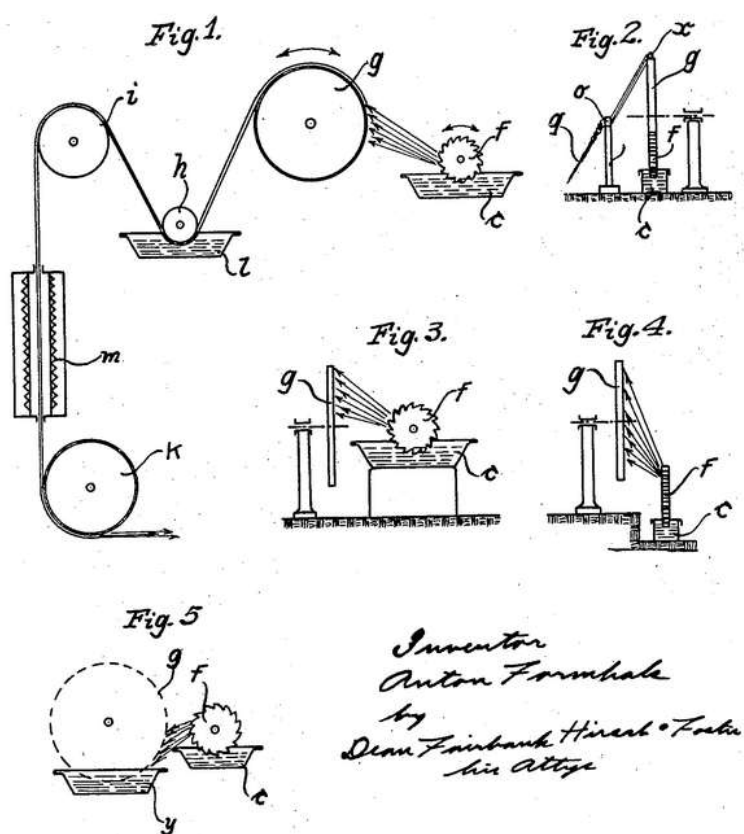
Zvlákněná nanovlákna jsou charakteristická svými vlastnostmi jako velkým měrným povrchem, velkou porozitou, možností ovlivnění velikosti a orientace vláken, možností získání kompozitních vláken s řízenými vlastnostmi a funkcionalizacemi. Vzhledem k těmto výhodám jsou elektrostaticky zvlákněná nanovlákna v posledních letech široce zkoumána pro jejich možnost aplikace ve filtraci, optických a chemických senzorech, elektrovedivých materiálech a tkáňovém inženýrství [23].

### *2.2.1 Historie elektrostatického zvlákňování*

Objevení fyzikálního jevu spojeného z elektrostatickým zvlákňováním může být datováno až do roku 1600, kdy Gilbert objevil, že kulová kapka vody na suchém povrchu je tažena do kónického tvaru, jestliže je k ní přiložen kus jantaru nabitého třením. Elektrostatické zvlákňování bylo podrobně studováno Zeleným v roce 1914 ve studii zabývající se elektrickými výboji z kapalinových bodů a hydrostatickou metodou

měření elektrické intenzity na jejich povrchu. Praktické aspekty byly patentovány Formhalsem roku 1934 [29]. Termín elektrostatického zvlákňování se začal užívat relativně nedávno (1994), ale jeho původ lze vystopovat až do doby před více než šedesáti lety, kdy Formhals publikoval řadu patentů popisující experimentální zařízení pro výrobu polymerních vláken za použití elektrostatické síly [20, 29].

První patent [25] týkající se elektrostatického zvlákňování byl vydán pro zařízení na přípravu umělých nití, kdy zvlákňovací roztok byl zaveden mezi stacionární elektrodu ve formě ozubeného kola ponořeného do zvlákňovacího roztoku a opačně nabitě pohyblivé elektrody ve formě otáčivého kola, kroužku, pásky, cívky nebo bubnu. Vysoké elektrické napětí mezi elektrodami způsobilo disperzi nebo tříštění zvlákňovacího roztoku do množství jemných vláken, která byla přitahována k pohyblivé elektrodě a dočasně shromažďována na ní [25]. Tento patent byl udělen Formhalsovi v roce 1934 a rozšířen v pozdějších letech 1938, 1939 a 1940 [26].

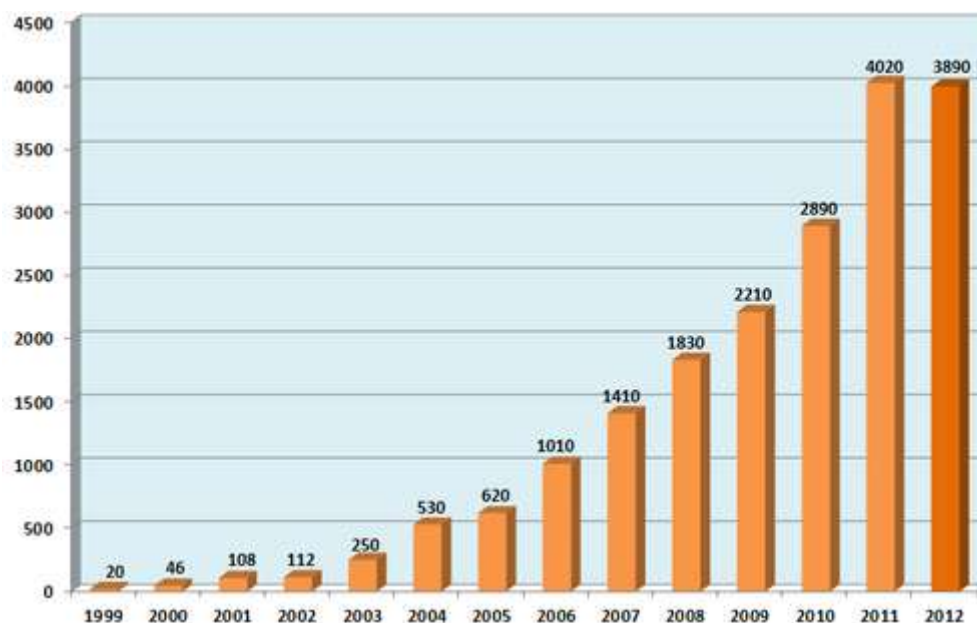


Obr. 7 – Způsob a zařízení pro výrobu vláken –Formhals1934 [25]

Od roku 1980 proces elektrostatického zvlákňování získal na pozornosti se stoupajícím zájmem o nanotechnologie, jemná vlákna a vláknité struktury různých



polymerů s průměry od několika až po několik set nanometrů, jež lze tímto procesem připravit. Samotná popularizace elektrostatického zvlákňování může být také prezentována faktem, že více než 200 univerzit a výzkumných ústavů na celém světě studuje různé aspekty elektrostatického zvlákňování a také počtem patentů a publikací na toto téma v posledních letech [20]. K tomuto trendu popularizace přispěla také naše univerzita svým patentem modifikovaného způsobu elektrostatického zvlákňování [27].



Obr. 8 – Počet publikací o nanovlákních a elektrostatickém zvlákňování k 29.10. 2012 [28]

### 2.2.2 Proces a konfigurace elektrostatického zvlákňování

Standardní zařízení pro elektrostatické zvlákňování z jehly se skládá ze tří hlavních částí:

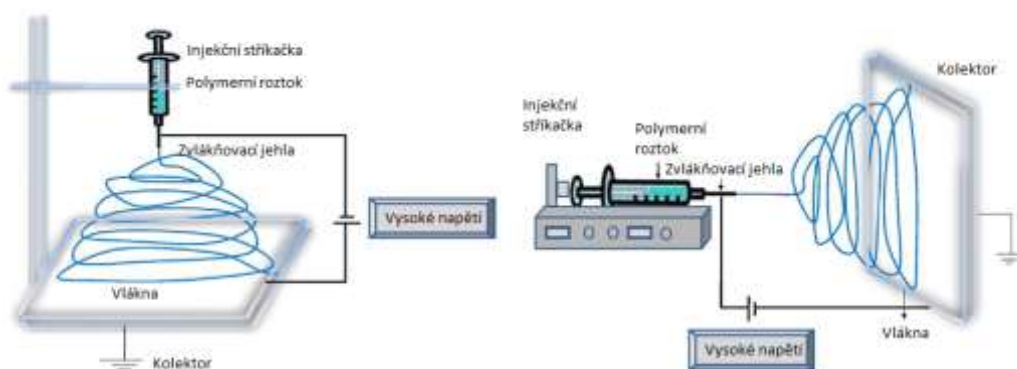
- 1) zdroje vysokého napětí
- 2) zvlákňovací jehly
- 3) uzemněného kolektoru

Elektroda ze zdroje vysokého napětí je přímo připevněna ke zvlákňovací jehle s polymerním roztokem. Po zapnutí zdroje vysokého napětí dojde k nabití roztoku a k indukovaní elektrického náboje na povrchu kapky roztoku ve zvlákňovací jehle důsledkem působení elektrického pole. Když aplikované elektrické pole dosáhne kritické hodnoty (desítky kV), tak odpudivé elektrické síly překonají sílu povrchového napětí roztoku a dojde ke vzniku Taylorova kuželu na povrchu kapky a vytvoření

nabitého proudu roztoku, který je bičován a usměřován k uzemněnému kolektoru. Během tohoto bičování dochází k odpařování rozpouštědla ze zvláknovaného roztoku a na kolektor dopadají suchá pevná vlákna submikronových rozměrů [30].

Orientace elektrostatičky zvlákněných vláken závisí na použitém kolektoru. Typicky se používá stacionární kolektor ve formě uzemněné vodivé desky, který má za následek náhodně orientované vlákenné vrstvy. Za použití rotujícího kolektoru lze získat vlákna orientovaná určitým směrem. Důležitým parametrem při použití rotujícího kolektoru je rychlost jeho otáčení. Důležitou vlastností kolektoru pro ovlivnění hustoty a morfologie vláken může být jeho vodivost a porozita [31].

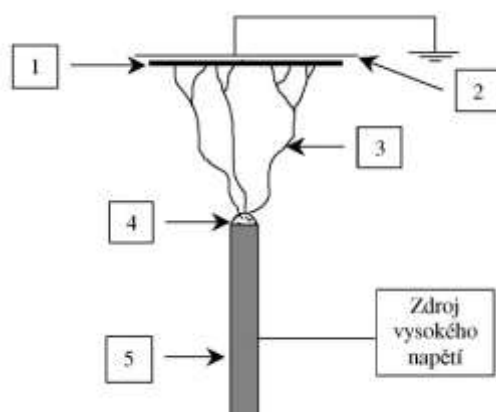
V současné době existují dvě základní zvláknovací sestavy, vertikální a horizontální, za použití injekční stříkačky a zvláknovací jehly (obr. 9). Tyto základní sestavy jsou vhodné zejména pro zvláknování roztoků za konstantní viskozity díky postupnému dávkování zvláknovacího roztoku. Samozřejmě s rozšiřováním této technologie dochází k vývoji sofistikovanějších systémů zvláknovacích aparatur pro výrobu většího množství komplexní nanovláknenné vrstvy s větší kontrolou a účinností.



Obr. 9 – Schéma typické konfigurace vertikálního a horizontálního zařízení pro elektrostatičké zvláknování [24]

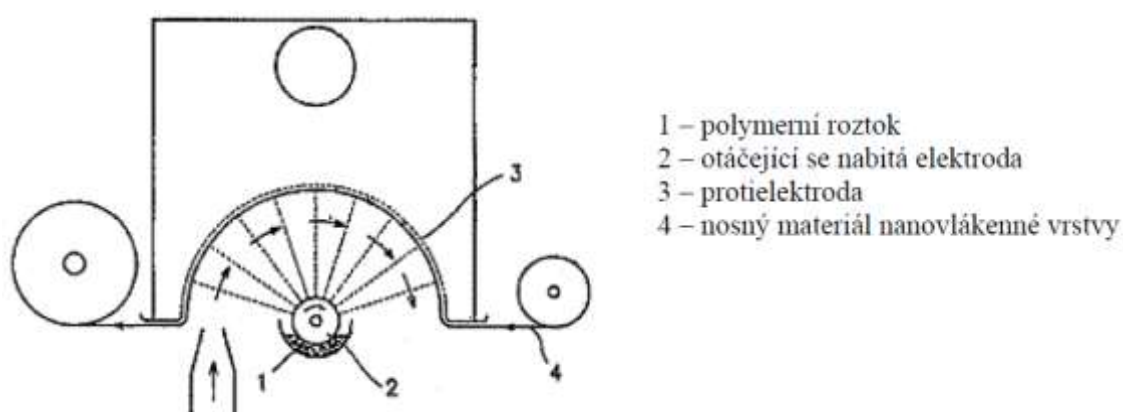
Další modifikací laboratorního zvláknovacího zařízení je aparatura pro zvláknování z tyčky (obr. 10). Aparatura využívá poznatku, že Taylorovy kužely se tvoří i na povrchu nabitě kapky polymerního roztoku a dochází ke zvláknování z volné hladiny roztoku. Předností tohoto zařízení je, že k otestování zvláknitelnosti roztoku stačí malé množství roztoku o objemu 0,2 ml, větší výtěžnost (větší počet Taylorových kuželů) a možnost rychlého zvláknění několika vzorků za krátký čas. Nevýhodou

zařízení je, že postupným zvlákňováním z kapky se mění parametry zvlákňovaného roztoku.



Obr. 10 – Schéma zařízení pro elektrostatické zvlákňování z tyčky (1) nanovláknenný nosič (papír, netkaná textilie), (2) uzemněný kolektor, (3) nanovláknna, (4) zvlákňovaný roztok, (5) elektroda – tyčka [19]

Na principu schopnosti vytvoření Taylorových kuželů na povrchu roztoku polymeru funguje modifikace zvlákňovacího zařízení vynalezeného na Technické univerzitě v Liberci Katedrou netkaných textilií [27]. Zařízení využívá elektrodu ve formě rotujícího válce, jenž je částečně ponořený v roztoku polymeru. Válec se postupně otáčí a nanáší na sebe tenkou vrstvu polymeru. Na této vrstvě dochází k tvorbě Taylorových kuželů a ke zvlákňování roztoku. Místo otáčejícího se válce lze využít různých modifikací za použití tenké struny či různě členěných válců jako elektrody.



Obr. 11 – Schéma zařízení pro elektrostatické zvlákňování z tenké vrstvy roztoku [27]

### 2.2.3 Faktory ovlivňující proces elektrostatického zvlákňování

Faktory ovlivňující elektrostatické zvlákňování jsou nejčastěji označovány jako procesní a systémové. Procesními charakteristikami, ovlivňující tvorbu vláken pomocí elektrostatického zvlákňování, jsou intenzita elektrického pole a elektrického proudu, vzdálenost kolektoru od zvlákňovací trysky nebo kapiláry a okolní parametry (teplota, vlhkost, atd.). Systémovými parametry se rozumí vlastnosti zvlákňovaného materiálu jako molekulová hmotnost polymeru, koncentrace polymerního roztoku, viskozita, teplota zvlákňování (taveniny) a přídavek aditiv. Tyto faktory se pro různé druhy polymerů liší a pro každý nový zvlákňovaný polymer nebo jejich směs je nutné hledat optimální podmínky procesu elektrostatického zvlákňování. U nově získaných materiálů se následně sleduje zejména průměr vláken, distribuce průměrů, intenzita zvlákňování a množství defektů vláken [32].

#### 2.2.3.1 Vliv molekulové hmotnosti a viskozity

Viskozita má významný vliv na elektrostatické zvlákňování a výslednou morfologii vláken. Při příliš nízké viskozitě dochází k elektrospayingu a s rostoucí viskozitou roste i vlákenný průměr. Jedním z faktorů ovlivňujících viskozitu roztoku je molekulová hmotnost polymeru. Čím vyšší je molekulová hmotnost polymeru, tím vyšší je i viskozita jeho roztoku [32].

#### 2.2.3.2 Vliv povrchového napětí

Při elektrostatickém zvlákňování musejí být náboje na polymerním roztoku dostatečně vysoké, aby překonaly povrchové napětí roztoku. Vysoké povrchové napětí může způsobovat efekt elektrospayingu [32].

#### 2.2.3.3 Vliv vodivosti roztoku

K iniciaci procesu elektrostatického zvlákňování je potřeba, aby se roztok dostatečně nabil a překonal povrchové napětí. Obvykle je elektrická vodivost rozpouštědel velmi malá, protože obsahují málo volných iontů zodpovědných za elektrickou vodivost. Přítomnost kyselin, zásad a solí může zvýšit vodivost roztoku. Za použití organických kyselin může přídavek malého množství vody do rozpouštědla značně zvýšit jeho vodivost díky ionizaci molekul rozpouštědla [32].

#### 2.2.3.4 Vliv koncentrace polymerního roztoku

Hodnota elektrického napětí významně ovlivňuje celý proces elektrostatického zvlákňování, zejména jeho nastartování, intenzitu zvlákňování a kvalitu výsledné vlákněné vrstvy. Čím vyšší elektrické napětí použijeme, tím se nám zvýší průměr vláken a četnost korálových defektů. Tato skutečnost je způsobena tím, že vyšší napětí má tendenci vypudit více zvlákňovacího roztoku [32].

### 2.3 Anorganická nanovláknina

Jednorozměrné (1D) nanostruktury jako jsou nanodrátky, nanotrubičky a nanovláknina jsou v čele výzkumemnoha vědeckých týmů a ústavů zabývajících se problematikou nanotechnologií. Zejména anorganické nanostruktury jsou zajímavým předmětem zkoumání pro svoje výjimečné elektrické, optické, tepelné a mechanické vlastnosti. Anorganické 1D nanomateriály mají díky svému velkému měrnému povrchu velký potenciál v různých aplikacích, kde je vysoká pórovitost žádoucí. V současné době jsou především zkoumány jako účinné elektrodové materiály pro elektrochemické akumulátory [33, 34]. Doposud bylo úspěšně připraveno mnoho druhů 1D anorganických nanomateriálů různými metodami [35-38].

Obecně platí, že metoda elektrostatického zvlákňování se používá pro výrobu nanovláken organických polymerů ať už syntetických či přírodních, polymerních směsí a polymerů s příměsí nanočástic či aktivních látek. Je to dané poměrně snadnou přípravou roztoků či tavenin těchto látek s vhodnými vlastnostmi nutnými pro elektrostatické zvlákňování [39-41].

Anorganické látky jsou naopak označovány jako obtížně zvlákňitelné [39,42]. Anorganická nanovláknina jsou připravována kombinací dvou konvenčních metod: elektrostatického zvlákňování a metody sol-gel. Elektrostatické zvlákňování anorganických látek probíhá buďto jako zvlákňování samotného anorganického solu nebo jsou nanovláknina vyráběna zvlákňováním keramických prekurzorů v přítomnosti polymeru a následně kalcinována při vyšších teplotách pro odstranění organických zbytků [43].

Za účelem vytvoření kvalitních keramických nanovláken elektrostatickým zvláknováním se typicky používá tento postup:

- 1) Příprava zvláknovacího roztoku na bázi anorganického solu či roztok s obsahem polymeru a sol-gel prekurzoru keramického materiálu
- 2) Elektrostatické zvláknění roztoku za vhodných podmínek, vytvoření prekurzovaných nanovláken obsahující anorganický prekurzor a polymer.
- 3) Kalcinace prekurzovaných nanovláken za zvýšené teploty a odstranění organických komponentů, získání keramické fáze.

Tímto obecným postupem lze připravovat nanovlákná různých oxidů, například ZnO, CuO, NiO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a LiFePO<sub>4</sub>. Typický zvláknovací roztok by měl obsahovat sůl prekurzoru, polymer a relativně těkavé rozpouštědlo, jako je ethanol, voda, isopropylalkohol, chloroform nebo dimethylformamid (DMF), případně jejich směsi. Jedním z nejčastěji používaných polymerů je polyvinylalkohol (PVA) díky jeho vysoké rozpustnosti ve vodě a vhodné kompatibilitě s mnoha solemi, včetně octanu zinečnatého a dusičnanu měďnatého. Kromě PVA se používají samozřejmě i jiné polymery, například polyvinylpyrrolidon (PVP), polyvinylacetát (PVAc), polyakrylonitril (PAN), polymethylmethakrylát (PMMA) a kyselina polyakrylová (PAA) [39, 42, 44-46].

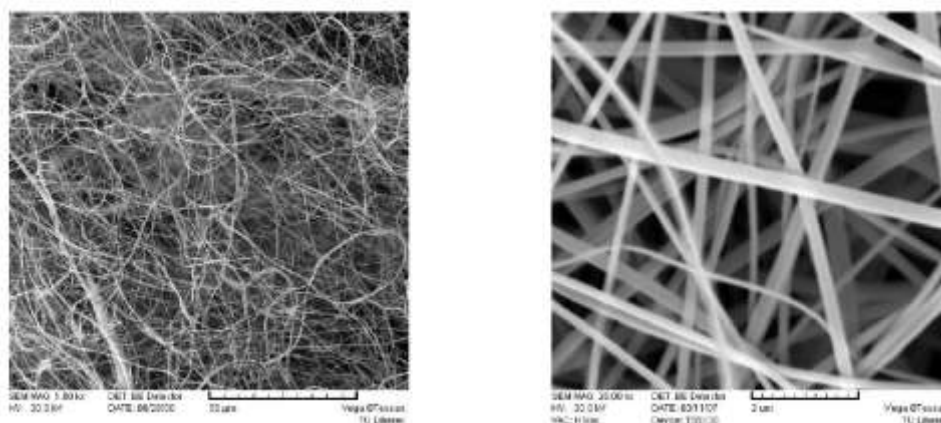
Samotné zvláknování anorganických solů je obtížné pro výrobu nanovláken různých amorfních oxidů. Zvláknovaný anorganický sol je nestabilní termodynamický systém, jehož viskozita se v závislosti na čase postupně mění, což proces elektrostatického zvláknování komplikuje. Samotná příprava solů pro elektrostatické zvláknování je z časového hlediska velmi náročná (dny až týdny) a následné řízení morfologie připravené nanovláknenné vrstvy je proto velmi problematické a velmi náchylné na chybovost při opakované přípravě solu.

Z důvodů těchto komplikací je vhodné použít nosný snadno zvláknitelný polymer (např. PVA) a smíchat ho s alkoxidem kovu za použití společného rozpouštědla. Hlavním parametrem takto připraveného zvláknovacího roztoku je jeho stabilita, aby bylo dosaženo možnosti kontinuální výroby nanovláken v řádu několika dní. Výhodou tohoto postupu je, že zvláknitelnost samotného roztoku je dána především použitým nosným polymerem [47].

## 2.4 Nanovláknna $SiO_2$

Nanomateriály na bázi oxidu křemičitého se používají kvůli jejím vhodným vlastnostem, tepelné stabilitě, inertnosti a biokompatibilitě. Nanovláknna na bázi oxidu křemičitého jsou obtížně získatelná běžnými konvenčními metodami tavení v důsledku příliš vysoké teploty tání [11]. Proto se za účelem jejich získávání používají různé alkoxidy nejčastěji tetraethoxysilan (TEOS) a tetramethoxysilan (TMOS). Samotná nanovláknna oxidu křemičitého se nejčastěji získávají přímým zvlákněním křemičitých solů, jejichž hlavní nevýhodou je složitá příprava zvlákněvacího roztoku a časem se měnící viskozita. Další metodou přípravy křemičitých nanovláken je příprava zvlákněvacích roztoků za použití snadno zvláknitelných polymerů polyvinylalkoholu (PVA), polyethylenoxidu (PEO) či polyvinylacetátu a následná kalcinace vyrobených nanovláken za vysokých teplot.

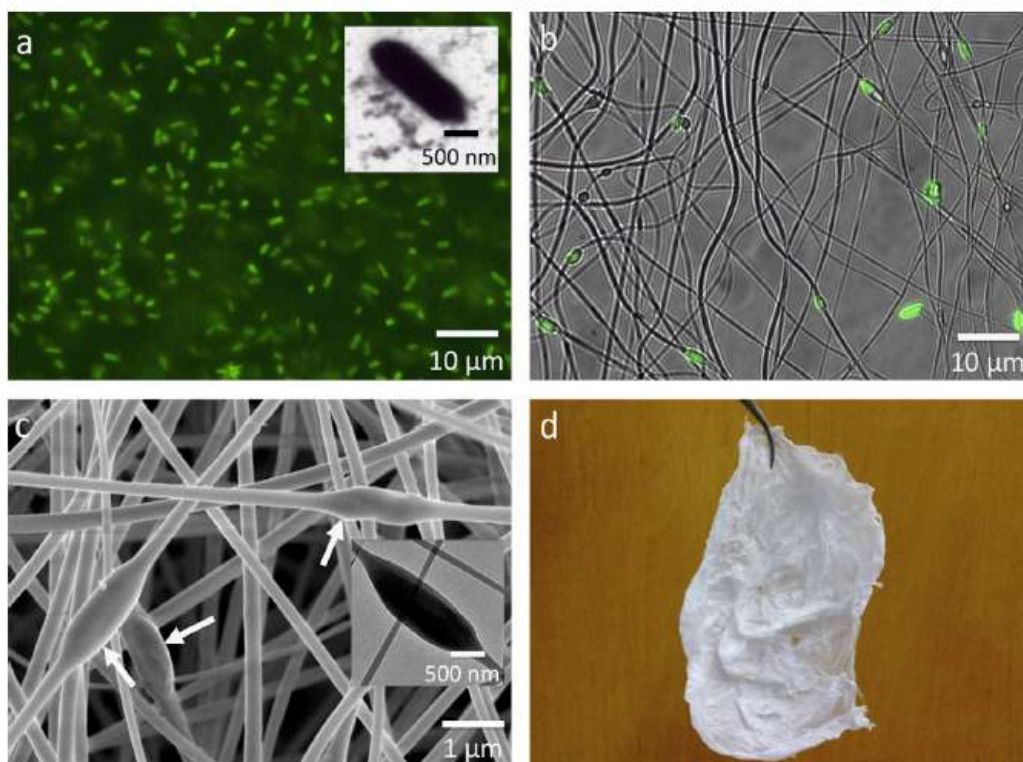
Metodou přípravy křemičitých nanovláken z křemičitého solu se zabývala studie Studničkové a kol. [48]. V této studii připravovali křemičité soly pro zvláknování z roztoku TEOS s izopropylalkoholem (IPA). Následným přidavkem vody provedli řízenou hydrolýzu s polykondenzací za použití kyselé katalýzy kyselinou chlorovodíkovou. Optimální koncentrace polymerního roztoku pro elektrostatické zvláknování bylo dosaženo postupným zahušťováním solu. Takto připravený polymerní roztok byl poté zvlákněn na zařízení Nanospider. Nanovláknna oxidu křemičitého byla opakovaně připravena za různých experimentálních podmínek, které měly vliv na průměr a morfologii výsledné nanovláknenné vrstvy. Za optimálních podmínek byla vyrobena vysoce kvalitní nanovláknna s průměrem kolem 180 nm, nicméně pro různé aplikace byla připravena vhodnější nanovláknna s průměry do 600 nm. Nanovláknna byla připravena pro různé aplikace ve filtraci, katalyzátorech a hlavně jako součást kompozitních materiálů pro použití v lékařství a biotechnologiích jako nosiče pro imobilizaci jednoduchých organických agens (antibiotika, kortikoidy, enzymy, atd.), či jako scaffoldy pro pěstování buněk.



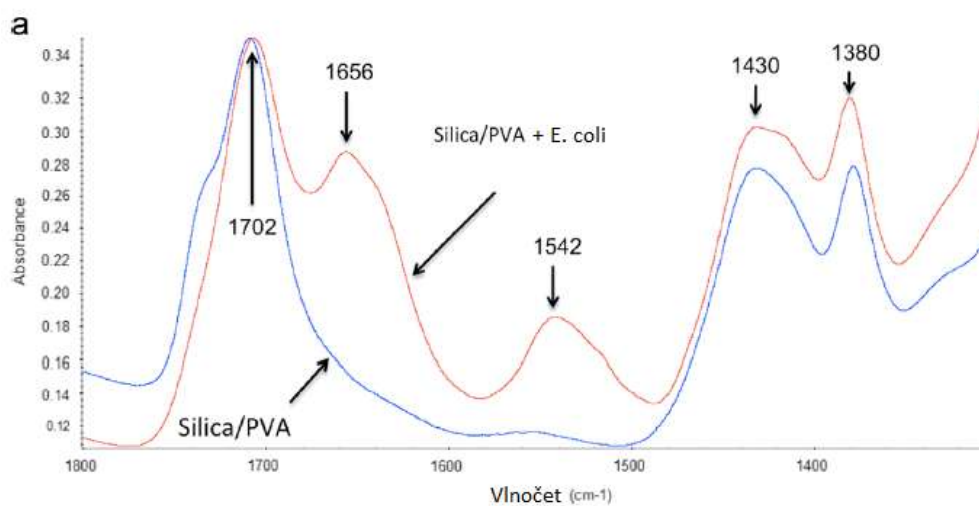
Obr. 12 – SEM snímky  $\text{SiO}_2$  nanovláken připravených zvlákňováním křemičitých solů [48]

Jiná studie Tonga a spol. [49] se zabývala přípravou nanovláken oxidu křemičitého za použití TMOS, kyseliny chlorovodíkové a polyvinyl alkoholu (PVA). Tým použil metodu přípravy solu hydrolyzou TMOS působením ultrazvuku za kyselého katalýzy. Jednotlivé složky solu byly zvoleny v molárním poměru TMOS:voda:HCl 1:2,8:0,00024. Takto připravený sol byl následně kombinován s roztokem PVA v různých poměrech a různých koncentracích roztoku PVA. Připravený zvlákňovací roztok byl zvlákňován pomocí aparatury pro elektrostatické zvlákňování z jehly. Morfologie připravených PVA/ $\text{SiO}_2$  nanovláken byla hodnocena pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Studie se zabývala přípravou těchto nanovláken pro enkapsulaci bakterií *Escherichia coli* pro využití k biokatalýze. Enkapsulace *E. Coli* byla zkoumána pomocí FTIR analýzy. Studie potvrdila, že příměs zvláknitelného PVA s obtížně zvláknitelnými materiály je vhodnou metodou přípravy takovýchto nanovláknenných materiálů. Zjistilo se, že objemovým poměrem roztoků PVA a TMOS solu lze úspěšně řídit optimální viskozitu zvlákňovacího roztoku pro elektrostatické zvlákňování, jenž umožňuje kontinuální výrobu PVA/ $\text{SiO}_2$  nanovláken. Nanovláknena PVA/ $\text{SiO}_2$  s minimálním počtem defektů byla vyrobena zvlákňováním směsi 18 hm% PVA s TMOS solem o objemovém poměru 3:4. Takto vyrobená směsná nanovláknena se vyznačovala průměrem 162 nm. Jak již bylo poznamenáno, studie se zabývala enkapsulací bakterií *E. Coli* do těchto hybridních nanovláken, čehož docílili přidáním těchto bakterií do roztoku PVA a po smíchání se solem zvlákněním za vhodných podmínek. Přítomnost bakterií *E. Coli* byla potvrzena pomocí FTIR a fluorescenční mikroskopie.



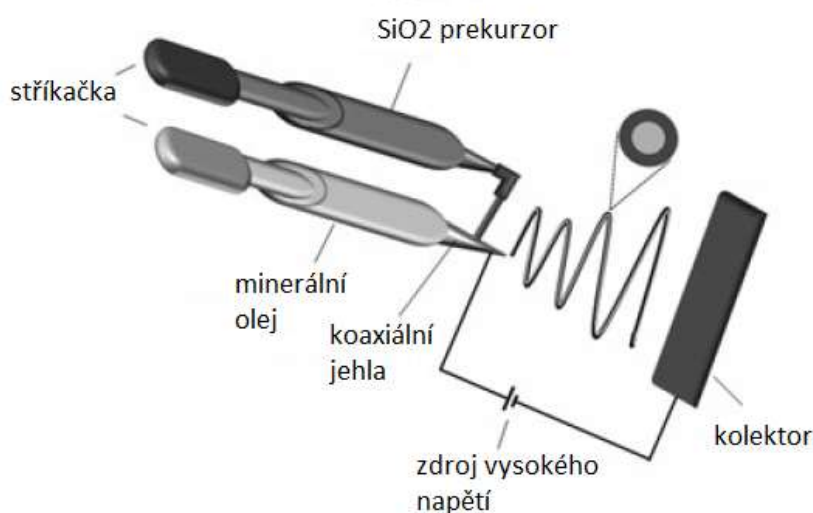


Obr. 13 – a) Snímek bakterií *E.coli* z fluorescenčního mikroskopu, b) Snímek bakterií *E.coli* enkapsulovaných v PVA/SiO<sub>2</sub> nanovlákné struktuře z fluorescenčního mikroskopu, c) SEM snímek PVA/SiO<sub>2</sub> nanovláken s enkapsulovanými bakteriemi *E.coli*, d) Makro fotografie připravené nanovlákné vrstvy [49]



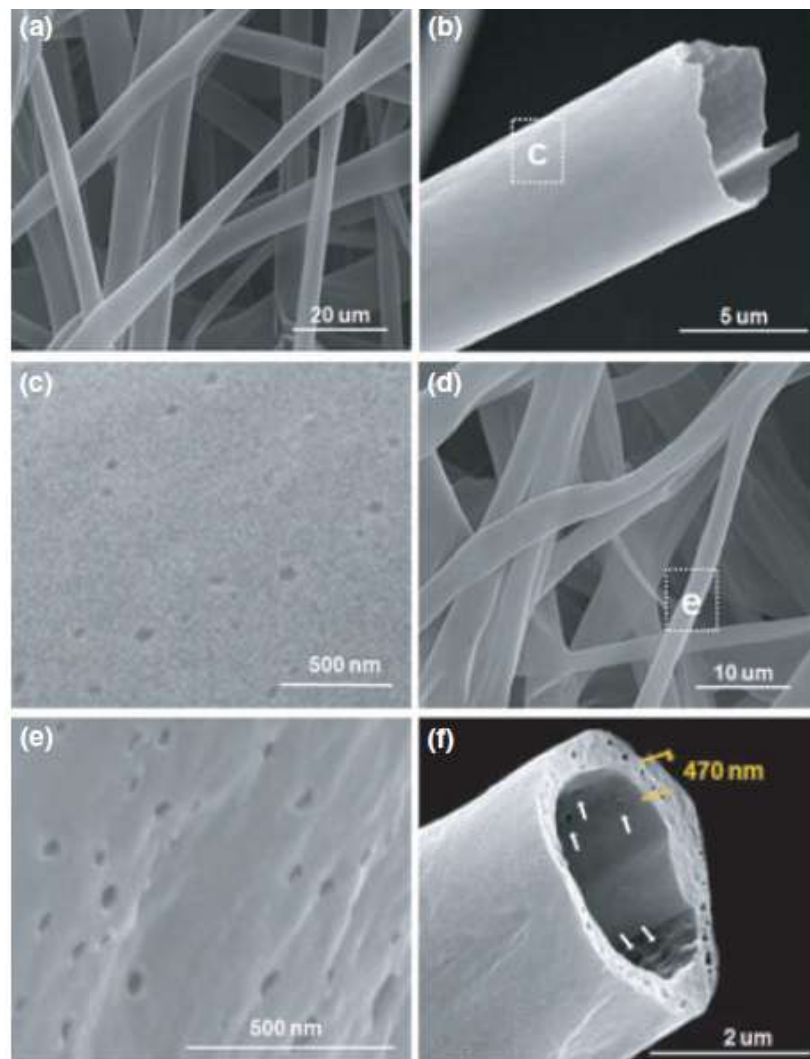
Obr. 14 – FTIR analýza PVA/SiO<sub>2</sub> nanovláken (modře) a PVA/SiO<sub>2</sub> + *E. Coli* nanovláken (červeně)[49]

Katoch a spol. [50] zkoumali možnost přípravy dutých vláken oxidu křemičitého. Dutá vlákna oxidu křemičitého získala velkou pozornost vzhledem k jejich potenciálním aplikacím v oblasti katalýzy, biosenzorech, chromatografii a mnoha dalších. To co dělá tyto dutá vlákna takto zajímavými, je jejich větší měrný povrch, který je téměř dvojnásobný v důsledku přítomnosti vnitřních a vnějších ploch oproti běžným vláknům. Tato studie jako jedna z prvních popisuje přípravu porézních vláken oxidu křemičitého. Porézní stěna může přispět ke zvýšení velikosti měrného povrchu, jenž může být pro některé oblasti aplikací žádoucí. Dutá křemičitá vlákna byla syntetizována metodou elektrostatického koaxiálního zvlákňování. K přípravě zvlákňovacího roztoku byla použita kombinace anorganického solu z alkoxidu a roztoku polyvinyl acetátu (PVAc). K přípravě anorganického solu byl použit TEOS rozpuštěný v ethanolu a hydrolýza spolu s polykondenzací probíhala v prostředí kyselého katalyzátoru za použití kyseliny chlorovodíkové. Výsledný molární poměr jednotlivých složek připraveného polymerního roztoku určeného ke zvlákňování byl TEOS:ethanol:voda:HCl: PVAc 1:6:6:0,03:0,51. Pro přípravu dutých křemičitých vláken byly připraveny dvě stříkačky, jedna s polymerním roztokem a druhá s těžkým minerálním olejem. Tyto stříkačky byly poté připevněny ke trysce určené pro koaxiální zvlákňování (obr. 15).



Obr. 15 – Schéma zařízení určeného pro elektrostatické koaxiální zvlákňování [50]

Získaná vlákna byla následně ponořena po dobu 12 h v n-oktanu, aby došlo k odstranění vnitřního jádra vláken. Takto předpřipravená vlákna byla poté kalcinována po dobu 2 h kvůli odstranění zbytků rozpouštědla a polymerů. Následně získaná vlákna byla charakterizována pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, rentgenové difrakce, FTIR, termogravimetrické analýzy a měřením měrného povrchu pomocí dusíkové adsorpce metodou BET. Připravená křemičitá vlákna obsahovala póry o průměru kolem 45 nm. Jako velmi důležitý faktor se ukázala rychlost ohřevu při kalcinaci vláken. Rychlejší rychlost ohřevu než 5 °C/min způsobila zhroucení dutých vláken.

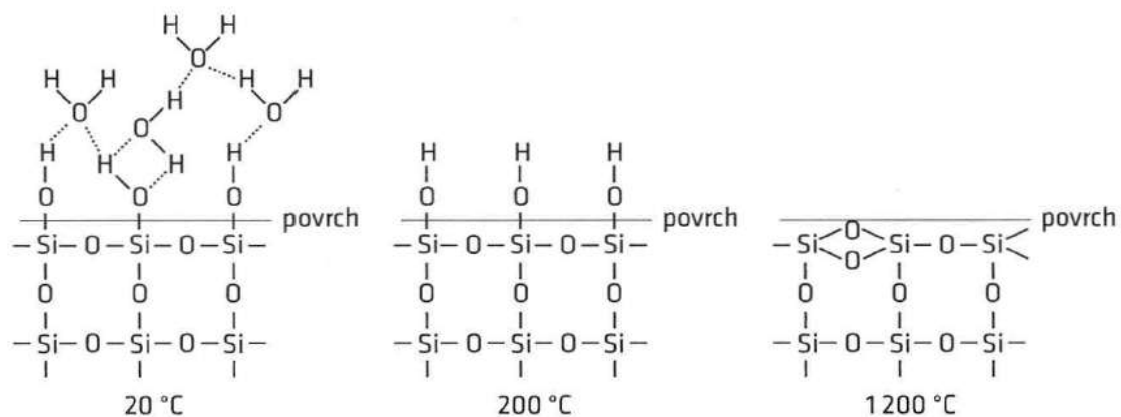


Obr. 16 – SEM snímky SiO<sub>2</sub> dutých vláken [50]

### 2.4.1 Charakter povrchu oxidu křemičitého

Povrch žádného křemičitého skla není dokonale inertní, ale podle podmínek chemické odolnosti skla (dané chemickým složením) a podmínek předešlého zpracování (chemické a fyzikální působení, průběh teplot) je na povrchu skla různá koncentrace silanolových skupin Si – OH [51].

Tyto –OH skupiny jsou značně reaktivní a mohou zprostředkovat vazbu dalších látek na povrch substrátu. Obsah –OH skupin a adsorbované vody, vázané k povrchovým –OH skupinám vodíkovým můstkem, silně závisí na teplotě. V běžných laboratorních podmínkách je na povrchu těchto materiálů polymolekulární vrstva vody. Při zvyšování teploty je postupně nejdříve odpařena fyzikálně adsorbovaná voda (přibližně do 200 °C) a povrch je pokryt volnými –OH skupinami. Po ochlazení tyto –OH skupiny opět velmi rychle váží molekuly vody z okolního prostředí. Při zahřátí nad 200 °C se postupně začne snižovat obsah povrchových –OH skupin. Poslední –OH skupiny se z povrchu oxidu křemičitého uvolňují až kolem 1200 °C, kdy již dochází k intenzivnímu ztuhnutí xerogelů slinováním (obr. 17) [51].



Obr. 17 – Charakter povrchu oxidu křemičitého v závislosti na teplotě [51]

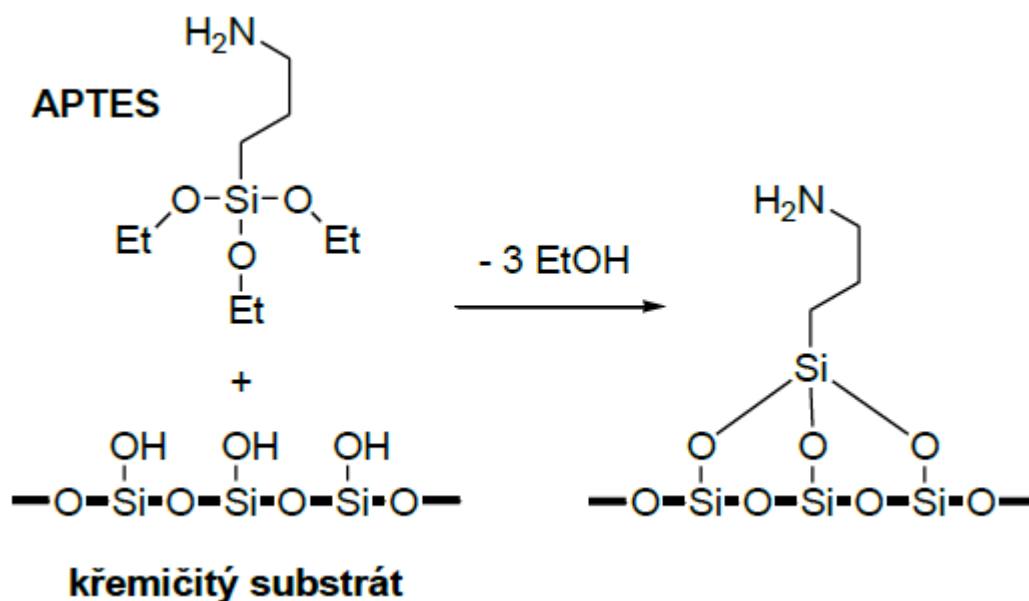
### 2.4.2 Funkcionalizace nanovláken SiO<sub>2</sub>

Silanolové skupiny jsou značně reaktivní. Vedle adsorpce polárních molekul van der Waalsovými silami až vodíkovým můstkem (u vody a nízkých alkoholů) a iontové vazby kationtů (silanoly mají vlastnosti slabé kyseliny – povrch se chová jako kyselina polykřemičitá) reagují tyto skupiny velmi ochotně s řadou organických látek

obsahujících křemík za tvorby vazby Si – O – Si. Tyto reakce jsou souhrnně nazývány silanizace [51].

Pro reaktivitu silanizačních sloučenin je velmi důležitý druh atomů vázaných na atomy křemíku. Nejdůležitější je stabilita vazeb mezi atomy křemíku a uhlíku. Ty mohou být přímé (vazba Si – C v alkylsilanu) nebo prostřednictvím kyslíku (vazba Si – O – C v alkokoxysilanu). Molekuly obsahující oba druhy vazeb se nazývají alkylalkoxysilany. Vazba Si – C je poměrně stabilní vůči chemickým atakům a teplotě, vydrží většinou přes 200 °C. Z tohoto důvodu při silanizačních reakcích není přerušena a takto vázaný uhlovodíkový řetězec je kovalentní vazbou přes atom křemíku navázán na povrch skla. Naproti tomu vazba Si – O – C lehce podléhá hydrolyzačním reakcím a působením vody se štěpí na silanol a alkohol. Pokud dojde ke vzniku silanolu Si –OH na molekule alkylalkoxysilanu, rozeběhnou se polykondenzační reakce, které jsou základem metody sol – gel. Stejným způsobem reagují i silanoly na povrchu skla a tak může dojít k navázání alkylalkoxysilanu na povrchu skla vzniklou vazbou Si – O – Si. Vhodně zvoleným substituovaným alkylalkoxysilanem lze silylační reakcí upravovat charakter povrchu a navázat na jeho povrch reaktivní organické skupiny schopné imobilizovat i organická a biochemická agens [51].

Povrch křemičitých materiálů může být modifikován různými organickými skupinami. Pro navázání řady biomolekul jsou výhodná činidla s 3-aminopropylou skupinou, se kterou navazované biomolekuly mohou tvořit kovalentní vazbu [52]. Obecně nukleofilní primární amin může být použit jako spojka mezi povrchem oxidu křemičitého a jakýchkoliv organických sloučenin s vhodnou odstupující skupinou při nukleofilní substituční reakci [53]. Mezi běžně používané aminoalkoxysilany patří (3-aminopropyl)triethoxysilan (APTES) nebo (3-aminopropyl)trimethoxysilan (APTMS).

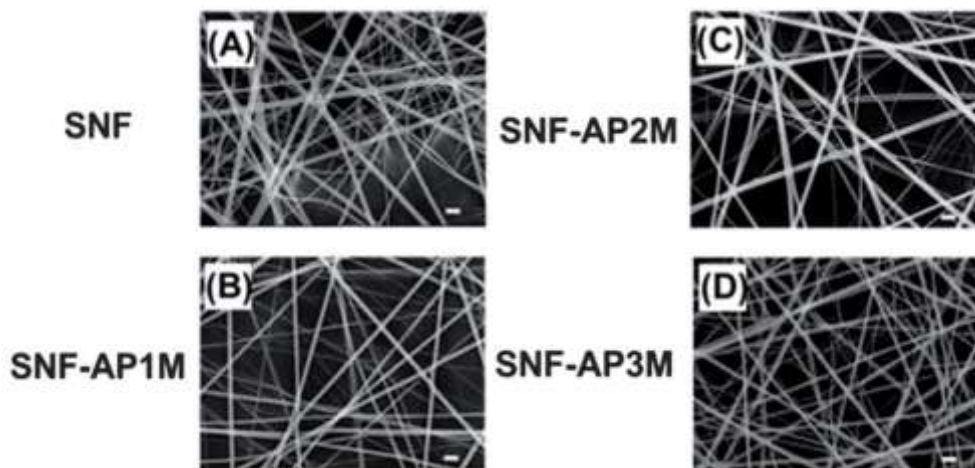


Obr. 18 – Schéma funkcionalizace povrchu křemičitých nanovláken (3-aminopropyl)triethoxysilanem [54]

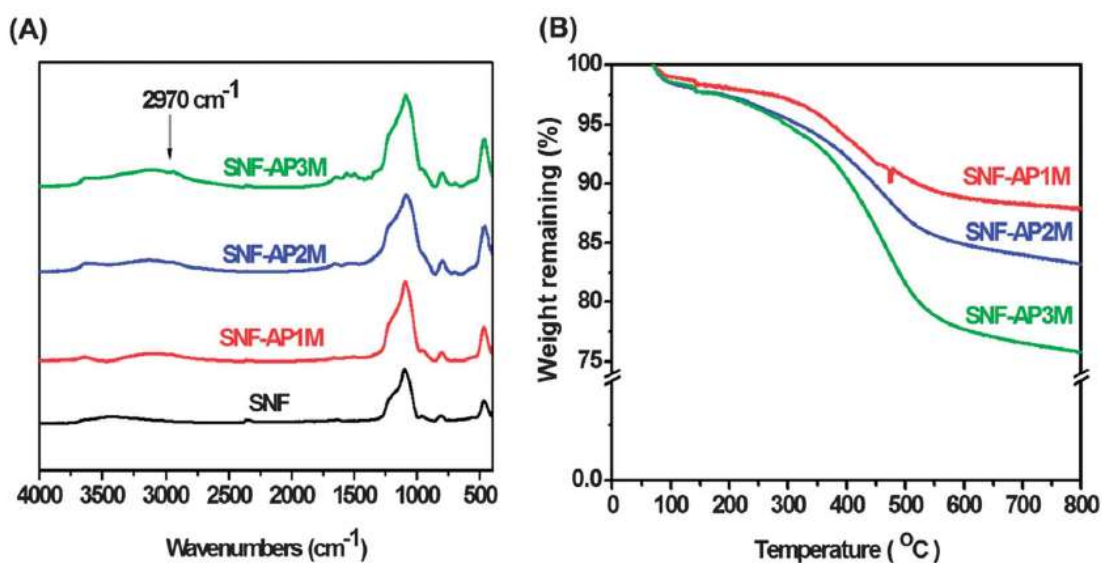
Funkcionalizační reakce začíná fyzikální adsorpcí aminoalkylakoxysilanů na povrch silikátového substrátu, následuje rychlá hydrolýza alkoxykupin za vzniku hydroxyskupin, které vytvářejí kovalentní vazbu se silanolovými skupinami na povrchu nanovláken. Praktické provedení spočívá v ponoření nanovláken do roztoku APTES, resp. APTMS, v alkoholu (ethanol nebo izopropylalkohol), následným oplachem přebytku činidla a vysušením [54].

Přípravu funkcionalizovaných křemičitých nanovláken popisuje Chen a kol. [55]. Nanovláknina byla funkcionalizována aminoskupinami pro tkáňové inženýrství nervové soustavy. Roztok pro přípravu nanovláken byl syntetizován kombinací metody sol – gel a směšného polymeru polyvinylpyrrolidonu (PVP). K přípravě zvláknovacího roztoku byl použit TEOS rozpuštěný v ethanolu a hydrolýza s kondenzací probíhala v prostředí kyselý katalýzy za použití kyseliny mravenčí. Takto připravený roztok byl poté zvlákněn z jehly a prekurzorovaná nanovláknina byla následně kalcinována po dobu 3 hodin při teplotě 450 °C, čímž byl odstraněn PVP spolu se zbytky rozpouštědla a byla získána nanovláknina oxidu křemičitého. Připravená nanovláknina oxidu křemičitého byla modifikována APTES ponořením do roztoku ethanolu s různými koncentracemi rozpuštěného APTES a následně ponechána v tomto roztoku po dobu 24 hodin. Po modifikaci byla nanovláknina omyta deionizovanou vodou a vysušena při teplotě 100 °C. Takto připravená modifikovaná nanovláknina byla zkoumána pomocí rastrovací

elektronové mikroskopie, FTIR analýzy a měřením měrného povrchu pomocí dusíkové adsorpce metodou BET. Přítomnost aminoskupin na povrchu substrátu byla zkoumána termogravimetrickou metodou v rozmezí 30 °C až 600 °C s krokem ohřevu po 5 °C.



Obr. 19 – SEM snímky A) čistá  $\text{SiO}_2$  nanovlákná, B)  $\text{SiO}_2$  nanovlákná modifikovaná v 1M roztoku APTES, C)  $\text{SiO}_2$  nanovlákná modifikovaná v 2M roztoku APTES, , D)  $\text{SiO}_2$  nanovlákná modifikovaná v 3M roztoku APTES



Obr. 20 – A) FTIR analýza připravených  $\text{SiO}_2$  nanovláken, B) TGA analýza připravených  $\text{SiO}_2$  nanovláken

Studie ukázala [55], že aminoskupiny byly úspěšně navázány na povrch anorganického substrátu křemičitých nanovláken. Se zvyšujícími koncentracemi APTES se zvyšoval počet aminoalkylových skupin. Studie dále zjistila, že připravená modifikovaná nanovláknina oxidu křemičitého jsou netoxická pro buňky centrální nervové soustavy a že množství aminoalkylových skupin je klíčovým faktorem pro proliferaci nervových buněk. Proto tato studie označila takto modifikovaná nanovláknina jako vhodný materiál pro tkáňové inženýrství.

## 2.5 *Imobilizace organických agens pro medicínské aplikace*

Křemičité nanomateriály jsou vhodným kandidátem pro medicínské aplikace, protože jsou schopny vyhovět řadě velmi přísných kritérií (nízká toxicita, vysoká porozita a relativně vhodný povrch pro následnou funkcionalizaci). Díky vazbám Si–O představují tyto materiály atraktivní matici pro vazbu a uvolnění biomolekul hned ze dvou důvodů. Za prvé se jedná o časový rámec, ve kterém je vysoce porézní silikátová matrice stabilní ve vodném roztoku, který je shodný s běžnou krátkodobou aplikací léčiv (od 20 min po několik hodin). Za druhé jsou křemičitá nanovláknina připravena bez stabilizačních látek a nevykazují žádné toxické ani antigenní vedlejší účinky. Pokud je žádoucí delší stabilita ve vodných roztocích (například prodloužené uvolňování léku), matrice se stabilizuje ve vyšších teplotách (nad 700 °C) [54].

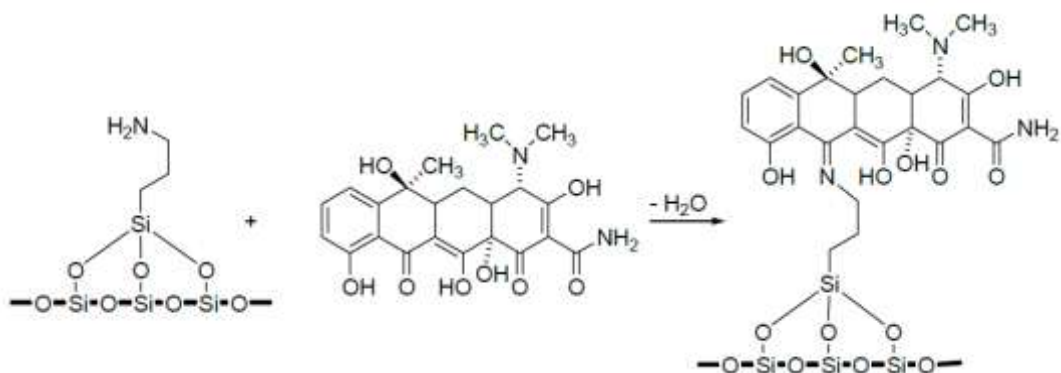
Řízené a lokalizované uvolňování léčiva jsou klíčovými aspekty pro zvýšení účinnosti a snížení možných vedlejších účinků léčiv, například antibiotik. Křemičitá nanovláknina s navázaným širokospektrým antibiotikem se proto zdají být ideálním krycím materiálem pro léčení chronických ran. U těžce se hojících ran bývá vedle infekční zátěže problémem odstranění nekrotické tkáně, která brání hojení. U některých proteolytických enzymů byly prokázány velmi dobré katalytické vlastnosti při hojení popálenin, proleženin, velkých ran kůže nebo debridementů [56]. Proti velmi razantní chirurgické metodě je odstranění nekrotické tkáně pomocí enzymů nejen výrazně šetrnější, ale zejména netraumatizuje spodinu rány a okolní zdravé tkáně. Rychlost enzymatického debridementu závisí na dodaném množství aktivních enzymů do rány. I pro tento případ se jeví jako perspektivní řešení imobilizace enzymu na křemičitou nanovláknennou matici. Tím lze dosáhnout nejen lokálního působení enzymu přímo v ráně, ale i jeho dlouhodobou aktivitu, neboť bylo zjištěno, že kovalentní navázání



biomolekul (např. enzymů, antibiotik) na povrch nanovláken zvyšuje aktivitu a stabilitu biomolekul [57].

### 2.5.1 Imobilizace tetracyklinu

Tetracyklin patří mezi širokospektrální antibiotikum, s bakteriostatickým účinkem proti gramnegativním, grampozitivním anaerobním i aerobním bakteriím, chlamydiím a spirochetám. Lokálně se používá ve 2-3% koncentraci (nižší koncentrace může způsobit rezistenci) [58]. Molekula tetracyklinu tvoří s aminoskupinou Schiffovu bázi pomocí karbonylové skupiny na kruhu sousedícím s benzenovým jádrem. Tato vazba je dostatečně pevná na to, aby při následné aplikaci nanovláčkové struktury s imobilizovaným organickým agens docházelo pouze k jeho místnímu působení bez rychlého vyplavování z nanovláčkové struktury. Postupné uvolňování vázaného antibiotika je spojeno s pomalým rozpouštěním nanovláčkové struktury. Tím je umožněno dosažení dlouhodobé, kontaktní a vysoké koncentrace organických agens v místě aplikace [52]. Imobilizace tetracyklinu lze na funkcionalizovaná křemičitá nanovláčková provést ponořením nanovláčků do ethanolového roztoku antibiotik o požadovaných koncentracích. Zvolenou koncentrací lze řídit množství kovalentně vázaného tetracyklinu [54].

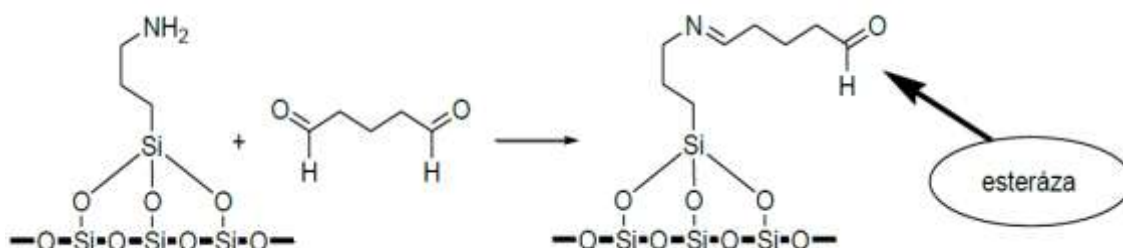


Obr. 21 – Schéma imobilizace tetracyklinu na funkcionalizovaná nanovláčková [54]

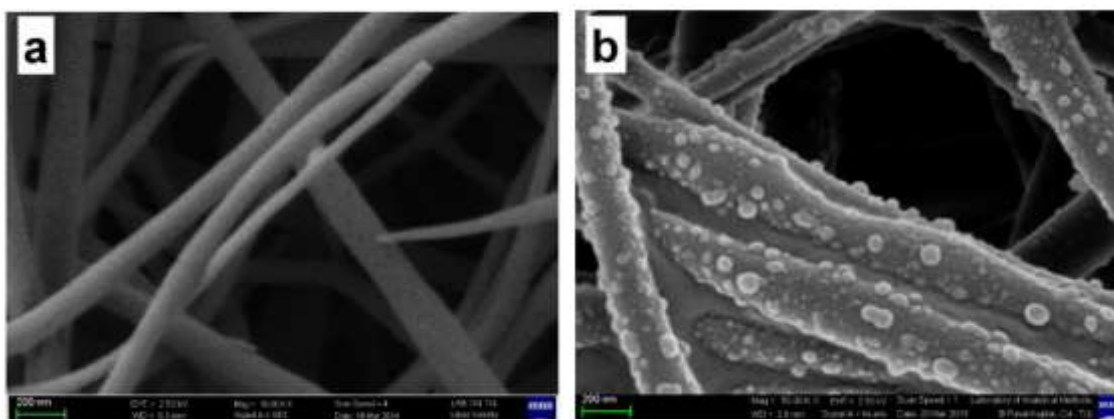
### 2.5.2 Imobilizace enzymů

Pro léčení těžko se hojících ran lze využít funkcionalizovaná nanovláčková oxidu křemičitého jako nosiče enzymů pro enzymatický debridement. Například lze použít jako modelový enzym esterázu z prasečích jater. Imobilizaci tohoto enzymu lze provést v jednom stupni jako v případě imobilizace tetracyklinu. V jiném postupu reaguje

aminoskupina křemičité matrice s jednou funkční skupinou glutaraldehydu, jehož druhá aldehydická skupina se uplatní při kovalentním navázání enzymu esterázy. Tímto způsobem lze získat velmi kvalitní materiál, který je možný použít na ránu k bezbolestnému odstranění nekrózy, což je primární krok k úspěšné léčbě různých druhů obtížně léčitelných ran [54].



Obr. 22 – Schéma imobilizace enzymu esterázy na funkcionalizovaná nanovlákná [54]



Obr. 23 – SEM snímky SiO<sub>2</sub> nanovláken a) bez imobilizovaného enzymu, b) s imobilizovanou esterázou [59]

## 2.6 Zdravotní závadnost anorganických nanovláken

Nanovláknenné materiály představují potenciální zdravotní riziko pro lidský organismus při jejich vdechnutí. Vdechnutá nanovlákná, pokud nejsou zachycena mechanicky v dýchacích cestách, mohou proniknout až do plic, kde mohou být příčinou vzniku rakoviny a dalších onemocnění. Světová zdravotnická organizace ustanovila, že vlákna jsou potenciálně nebezpečná pro lidský organismus, pokud jsou delší než 5 μm s průměrem menším než 3 μm spolu s poměrem délka:průměr větším než 3 [60].

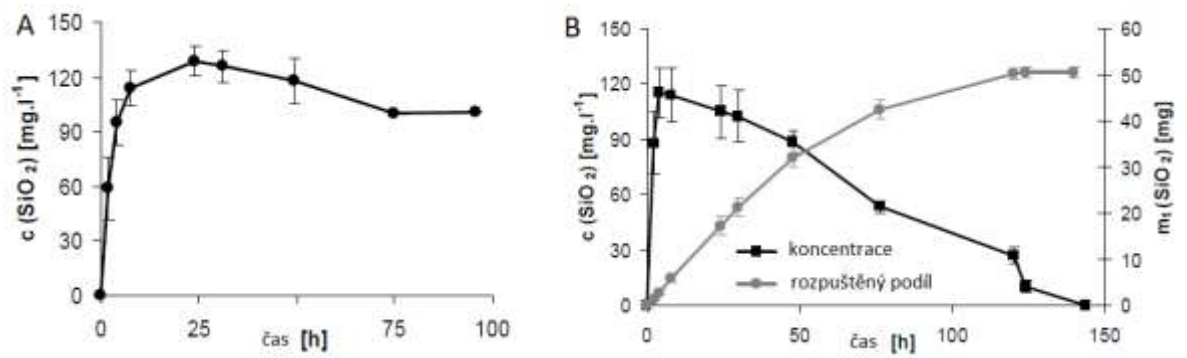
K tomu, aby došlo k eliminaci zdravotních rizik, musí být vlákna rozpustná v prostředí plicní tekutiny. Materiály které jsou schopny odolávat mechanismům

fyziologické degradace se nazývají bioperzistentní. Takovéto materiály potřebují k rozpuštění delší dobu. Samozřejmě dalším předpokladem je, že produkty vzniklé rozpouštěním daných materiálů nesmí způsobovat žádná zdravotní rizika okolním tkáním.

Znalost bioperzistence materiálu se používá pro odhad možných zdravotních rizik. Při testech bioperzistence *in vivo* se zkoumá čas, kdy degraduje 50 % původního množství zkoumaných vláken jenž jsou implantována do laboratorních zvířat. Při testech *in vitro* se zkoumá míra rozpustnosti v simulovaných plicních tekutinách. Porovnáním *in vivo* a *in vitro* testů bylo publikováno výrobcem skelných a minerálních vláken [61]. Z této studie vyplývá, že vlákna mohou být považována za neškodná, pokud jejich rychlost rozpouštění kolísá v rozmezí desítek až stovek  $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . U biorozpustných vláken se rychlosti rozpouštění blíží hodnotám až  $1000 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Brázda a kol. [62] zkoumali kinetiku rozpustnosti křemičitých nanovláken v simulovaném plicním prostředí. Křemičitá nanovláčka, která byla předmětem zkoumání, byla připravena čistě metodou sol – gel a zvlákňování roztoku bylo provedeno na zařízení Nanospider. Připravená nanovláčka byla kalcinována po dobu 2 h při teplotě 180 °C. Simulovaná plicní tekutina byla připravena smísením demineralizované vody s tri(hydroxymethyl)aminomethanem a kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu pH 7,6 při pokojové teplotě. *In vitro* statický test byl určen pro počáteční stanovení chování nanovláken v simulované plicní kapalině. Test probíhal vložení požadovaného množství křemičitých nanovláken do simulované plicní kapaliny a umístěním na třepačku při teplotě 37 °C po dobu 96 h. V požadovaných časových intervalech byl odebrán vzorek tekutiny pro stanovení obsahu  $\text{SiO}_2$ . V případě *in vitro* dynamického testu byl vzorek nanovláken umístěn do průtokové cely s termostatem na 37 °C. Touto celou následně protékala simulovaná plicní kapalina požadovaným průtokem. Zreagovaný roztok byl následně po interakci s materiálem odebírán v požadovaných časových intervalech pro stanovení obsahu  $\text{SiO}_2$ . Obsah  $\text{SiO}_2$  byl stanovován pomocí atomové absorpční spektrometrie a UV-VIS spektrometrií. Vzhledem k tomu, že se vlákna rychle rozpouštějí, tak studie počítala klesající povrch vláken v průběhu expozice. Bylo zjištěno, že nanovláčka mají vypočtenou hodnotu rychlosti rozpouštění ( $137 \pm 14$ )  $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . Z tohoto údaje lze

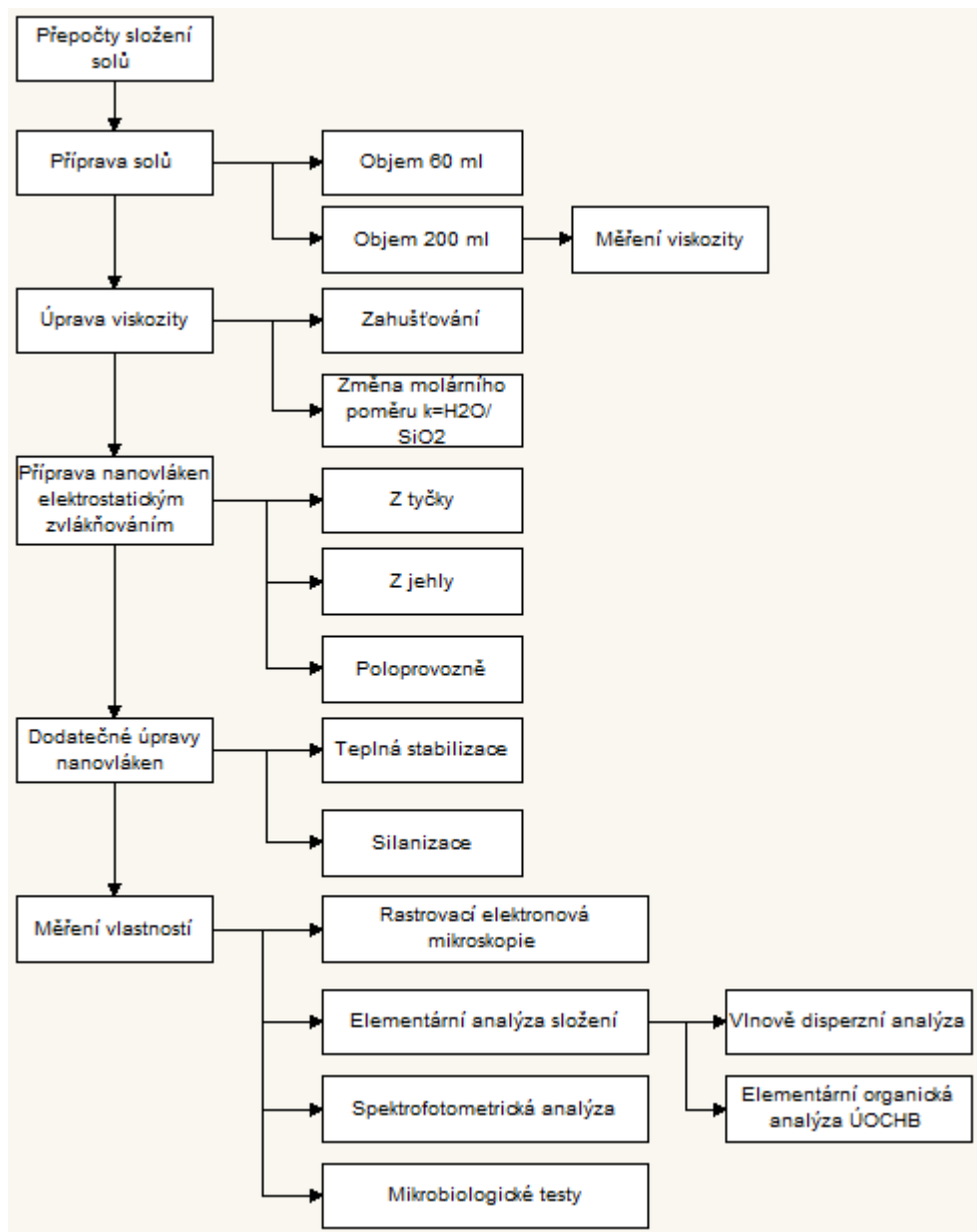
prohlásit, že nanovlákná oxidu křemičitého připravená čistě metodou sol – gel a kalcinací při 180 °C, jsou z hlediska bioperzistence nezávadná.



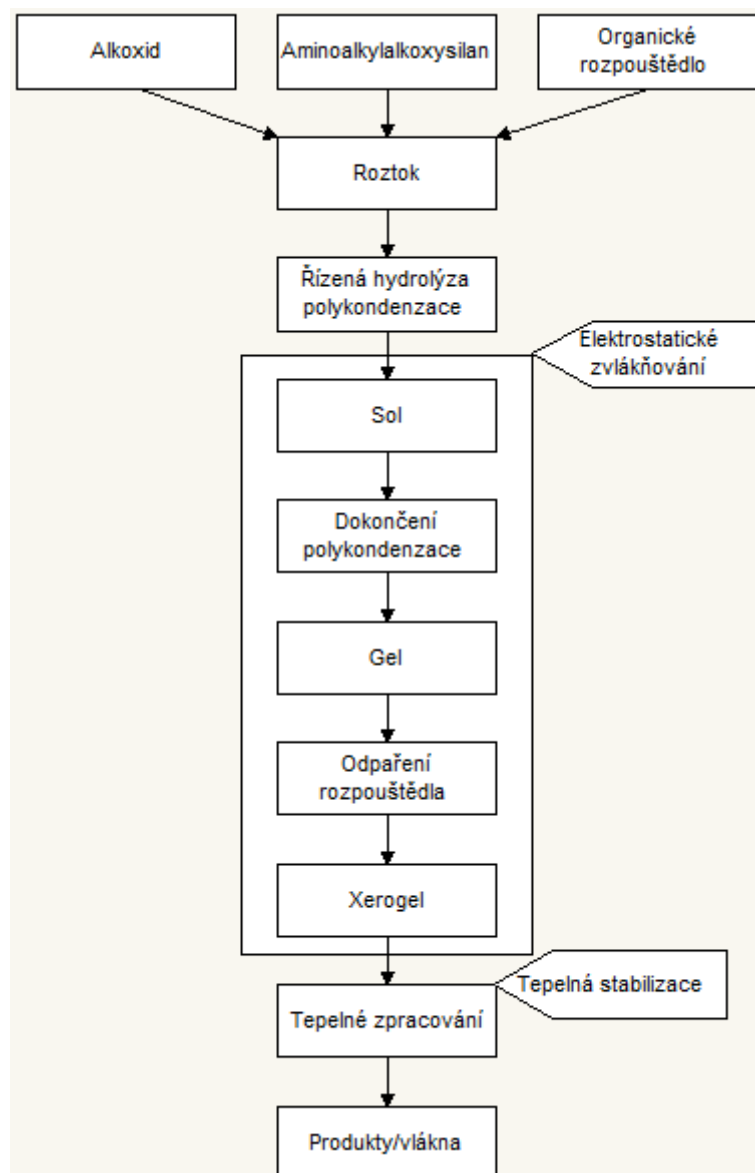
Obr. 24 – Časový vývoj koncentrace SiO<sub>2</sub> A) statický test, B) dynamický test [62]

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Schéma experimentálních prací



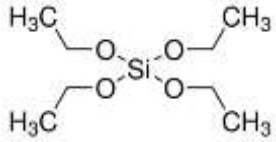
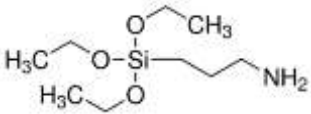
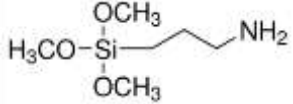
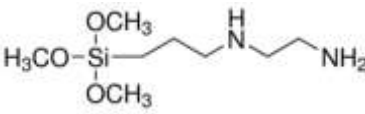
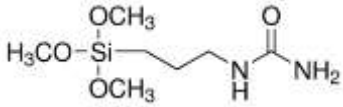
Obr. 25 – Schéma provedení experimentálních prací



Obr. 26 – Obecné schéma přípravy nanovláken

### 3.2 Použité chemikálie

Tabulka 1 – Použité chemikálie

Název	Specifikace (dodavatel)	Chemický vzorec
<b>Tetraethoxysilan (TEOS)</b>	Sigma-Aldrich; ≥ 99 %	
<b>Izopropylalkohol (IPA)</b>	Lach:ner; 99,8 %; H <sub>2</sub> O max. 0,1 %	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH
<b>Kyselina chlorovodíková 36 %</b>	Penta; kvalita p.a.	HCl
<b>(3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES)</b>	Sigma-Aldrich; ≥ 98 %	
<b>(3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APTMS)</b>	Sigma-Aldrich; 97 %	
<b>N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamin (TMSPE)</b>	Sigma-Aldrich; 97 %	
<b>1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]urea (TMSPU)</b>	Sigma-Aldrich; 97 %	
<b>DEMI voda</b>		H <sub>2</sub> O

### 3.3 Použitá zařízení

#### 3.3.1 Viskozimetr

Viskozita solů byla měřena na viskozimetru Fungilab Expert L. Použit byl standardně spindle L1 (jeden z měřících nástavců, určený pro nízké viskozity) a měření probíhalo v PP odměrném válci 250 ml (průměr 35 mm). Metoda je však určena pro měření v "nekonečném" prostředí a proto je tímto postupem zanesena do výsledků systematická chyba. Protože zraní solů i jejich viskozita byla měřena v laboratorních podmínkách s měnící se teplotou prostředí, pro vzájemné porovnání hodnot naměřených viskozit byla vždy přepočítána na srovnávací teplotu 20 °C (experimentálně byla stanovena hodnota snížení viskozity o 3,53 % na 1 °C).

#### 3.3.2 Zařízení pro elektrostatické zvlákňování

Pro první laboratorní pokusy elektrostatického zvlákňování solů bylo použito laboratorní zařízení pro elektrostatické zvlákňování z tyčky laboratoře CXI. Pomocí tohoto zařízení se zjišťovalo, zda-li připravené soly po dostatečném odpaření izopropylalkoholu dosáhnou optimální viskozity k přípravě nanovláken. Elektrostatické zvlákňování z tyčky bylo prováděno za použití stejnosměrného napětí 35 kV, relativní vlhkosti vzduchu 30-35 % , teplotě 20,5 °C a vzdálenosti elektrod 10 cm. Jako kolektor byl použit silikonovaný papír.

Pro studium zvlákňování za konstantní viskozity bylo použito laboratorní zařízení pro zvlákňování z jehly laboratoře CXI. Konstantním dodáváním nového zvlákňovacího roztoku pomocí injekční stříkačky s pumpou nedochází k zahušťování roztoku jako u zařízení pro zvlákňování z tyčky a lze lépe optimalizovat výchozí složení solu vhodné pro zvlákňování na poloprovozním zařízení. Elektrostatické zvlákňování z jehly bylo prováděno za použití stejnosměrného napětí 20 kV, relativní vlhkosti vzduchu 30-35 % , teplotě 20,5 °C a vzdálenosti elektrod 10 cm. Jako kolektor byl použit silikonovaný papír.





*Obr. 27 – Detail jehly zařízení pro elektrostatické zvlákňování z jehly*

Vybrané soly byly následně zvlákňovány ve větším objemu za použití poloprovozního zařízení NS 1WS500U firmy Elmarco (KNT TUL), které umožňuje výměnu elektrodového systému. Pro zvlákňování solů byla použita strunová elektroda. Parametry při zvlákňování na poloprovozním zařízení NS 1WS500U byly primárně nastavovány podle předpokládané optimální oblasti jednotlivých hodnot. Zvlákňování bylo prováděno na polypropylenový spunbond.



*Obr. 28 – A) Poloprovozní zařízení NS 1WS500U firmy Elmarco, B) Detail elektrostatického zvlákňování ze struny [63]*

### 3.3.3 Rastrovací elektronový mikroskop

Pro kontrolu kvality nanovláknenných vrstev byl použit rastrovací elektronový mikroskop Tescan Vega (CXI, budova L), operátor Jelínek. Vzorky byly snímkovány po naprášení zlatem. Pro lepší přehled o kvalitě vzorků byly vzorky snímkovány při třech různých zvětšeních (preferováno 2000x, 10000x a 50000x). Přehled vybraných typických snímků z rastrovacího elektronového mikroskopu po jednotlivých experimentech je uveden v příloze 1. Pro pořízení kvalitnějších snímků vybraných nanovláknenných vrstev byl použit elektronový mikroskop Carl Zeiss (KMT TUL), operátor Kejzlar. Tento mikroskop byl také použit pro elementární analýzu složení pomocí vlnově disperzní analýzy (WDA).

### 3.4 Příprava výchozích solí a jejich zvláknování

Výchozí soly oxidu křemičitého byly připravovány metodou sol-gel. K roztoku tetraethoxysilanu (TEOS) v izopropylalkoholu bylo za intenzivního míchání přidáno vypočítané množství aminoalkoxysilanu, vody a kyseliny chlorovodíkové v izopropylalkoholu. Následnými reakcemi hydrolyzy a polykondenzace vznikl koloidní roztok (sol) o koncentraci 14 hmotn. %  $\text{SiO}_2$ .

Připravené soly bylo nutné zahustit oddestilováním části rozpouštědla na obsah  $\text{SiO}_2$  vhodný pro elektrostatické zvláknování (cca 36 hmotn. %  $\text{SiO}_2$ ). Přímá příprava solu o uvedené koncentraci není možná z důvodu omezené mísitelnosti výchozích složek.

Zahuštěné soly bylo nutné ponechat při laboratorní teplotě “zestárnout” přibližně 2 až 10 dní. Během této doby docházelo k pokračování polykondenzačních reakcí a dalšímu nárůstu molekulové hmotnosti polymeru  $\text{SiO}_2$  spojeného s nárůstem viskozity.

Tímto způsobem byly připravovány soly se třemi různými aminoalkylalkoxysilany (APTES, TMSPE, TMSPU) a třech molárních koncentracích 5 %, 10 %, 20 %. Byly připraveny soly lišící se svým složením, zejména molárním poměrem  $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  (Tab. 2 a Tab. 3). Poměrem  $k$  byla řízena viskozita a rychlost stárnutí solů. Takto připravené soly byly následně zvláknovány na aparatuře pro elektrostatické zvláknování z tyčky a jehly pro stanovení neoptimalnějšího složení solu.

**Tabulka 2 – Množství surovin pro přípravu výchozích solí L - APTES**

Sol	L5-1 objem ml	L5-4 objem ml	L5-6 objem ml	L10-1 objem ml	L10-3 objem ml	L10-5 objem ml	L20-1 objem ml	L20-4 objem ml	L20-6 objem ml
TEOS	26,6	26,6	26,6	24,3	24,3	24,3	20,4	20,4	20,4
APTES	1,4	1,4	1,4	2,7	2,7	2,7	5,1	5,1	5,1
IPA	26,75	31,45	31,45	27,8	37,5	37,5	29,4	49	49
HCl 36%	0,65	0,65	0,65	1,1	1,1	1,1	2	2	2
voda	4,6	4,9	4,75	4,1	4,4	4,25	3,1	3,5	3,2
součet	60	65	64,85	60	70	69,85	60	80	79,7
g sušiny/100 g roztoku	14,88	13,83	13,87	14,88	12,93	12,96	15,05	11,56	11,61
k	2,26	2,39	2,33	2,27	2,41	2,34	2,27	2,46	2,31

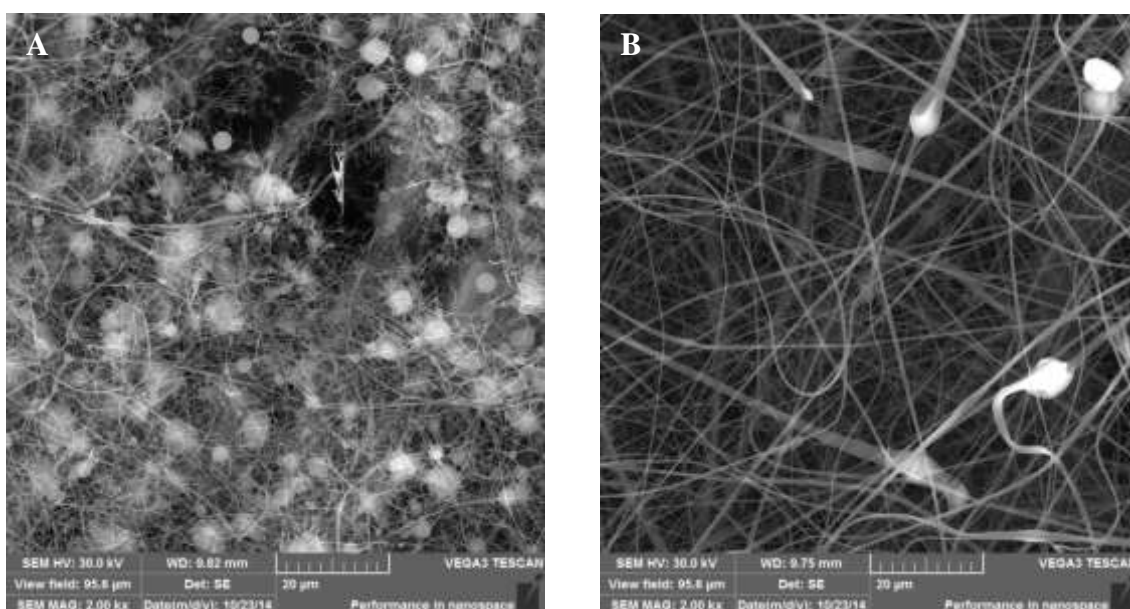
**Tabulka 3 – Množství surovin pro přípravu výchozích solí M – TMSPE a N – TMSPU**

Sol	M5-1 objem ml	M5-2 objem ml	M5-3 objem ml	M10-1 objem ml	N5-1 objem ml	N5-2 objem ml	N5-3 objem ml	N10-1 objem ml	N10-2 objem ml
TEOS	26,6	26,6	26,6	24,3	26,6	26,6	26,6	24,3	24,3
TMSPE	1,36	1,36	1,36	2,64	0	0	0	0	0
TMSPU	0	0	0	0	1,21	1,21	1,21	2,35	2,35
IPA	35	35	35	40	35	35	35	40	40
HCl 36%	0,65	1,2	1,4	2,22	0,65	0,65	0,65	1,15	1,15
voda	4,9	4,5	4,3	3,55	4,9	4,6	4,8	4,35	4,05
součet	68,51	68,66	68,66	72,71	68,36	68,06	68,26	72,15	71,85
g sušiny/100 g roztoku	13,68	13,62	13,62	13,36	13,67	13,74	13,7	13,45	13,51
k	2,39	2,39	2,37	2,39	2,39	2,26	2,35	2,39	2,26

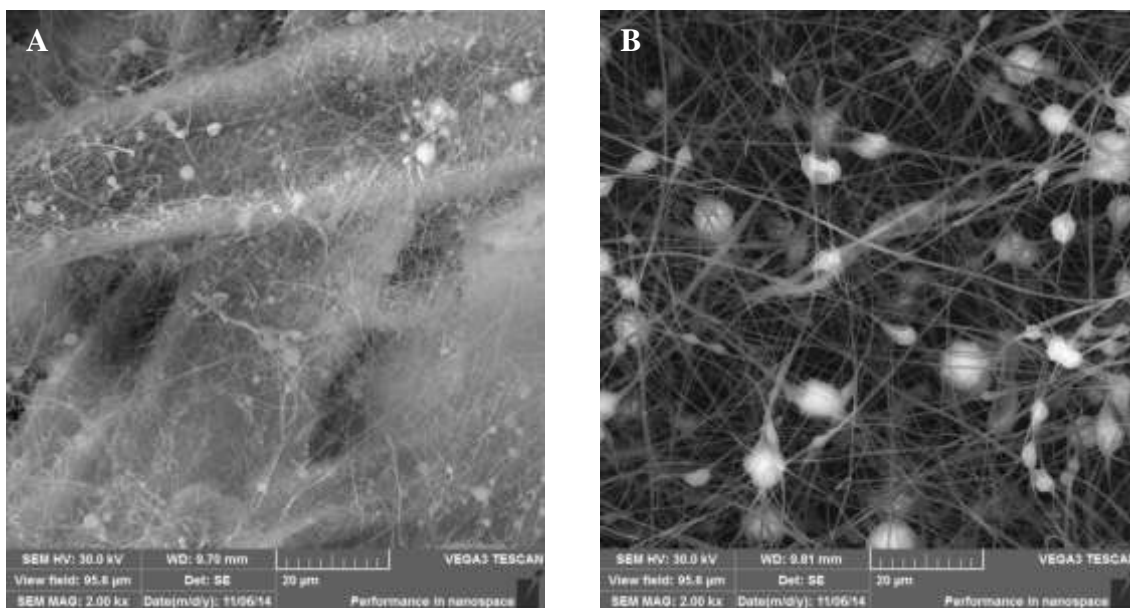
### 3.5 Výsledky a diskuse přípravy výchozích solí

Soly byly připravovány ve třech etapách, kdy se vždy měnil molární poměr  $k$  kvůli stanovení optimální viskozity ke zvlákňování. V první etapě se připravovaly soly L5-1, L10-1 a L20-1 s molárními poměry  $k = 2,26$  až  $k = 2,27$ . Bylo zjištěno, že je

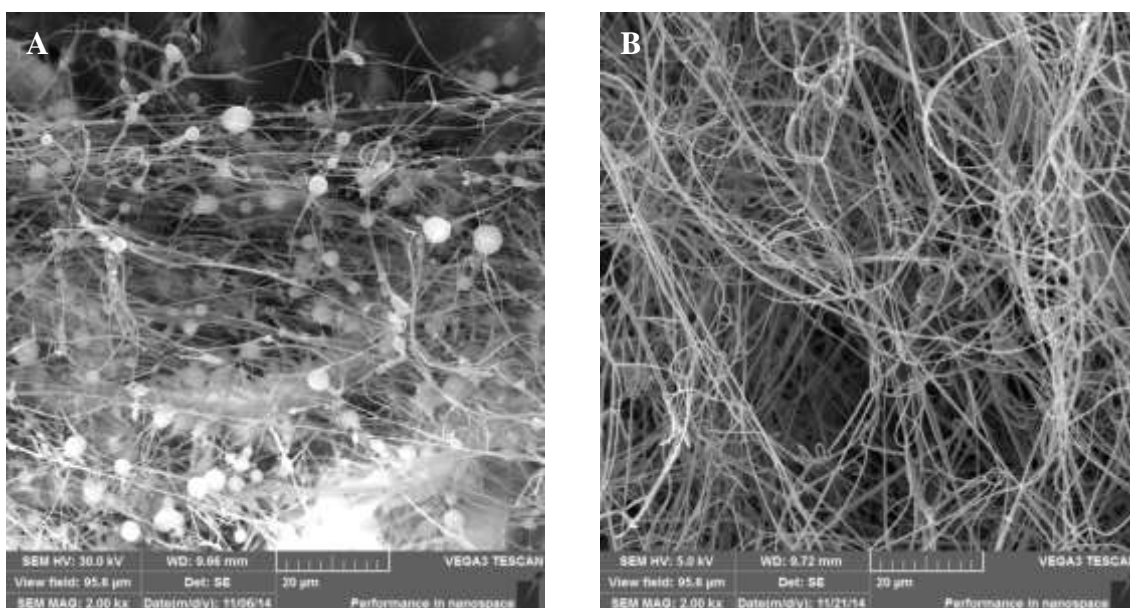
nutné přidávat APTES již do silně kyselého roztoku, jinak dochází k vylučování sraženiny. Také se zjistilo, že je nutné zvýšit obsah izopropylalkoholu jako rozpouštědla, který je ve fázi zahušťování nutno oddestilovat. Ze SEM snímků připravených nanovláknenných vrstev bylo patrné, že připravené soly stárnou příliš pomalu. Připravené elektrostaticky zvlákněné vrstvy obsahovaly nanovláknena s nízkým až středním počtem defektů až po 6-10 dnech stárnutí od přípravy solu. Elektrostaticky připravené vrstvy zvlákněné před 6 dnem stárnutí vykazovaly řadu defektů od korálkového jevu po vznik jednolitých fólií. Počet defektů se také zvyšoval rostoucí koncentrací APTES ve zvláknovacím roztoku. Vliv doby stárnutí solů na kvalitu připravených nanovláken je dokumentován na obrázcích 29 až 31.



*Obr. 29 – SEM snímky nanovláken L5-1 zvlákněných A) z tyčky 1. den, zvětšení 2000x, B) z jehly 6. den, zvětšení 2000x*



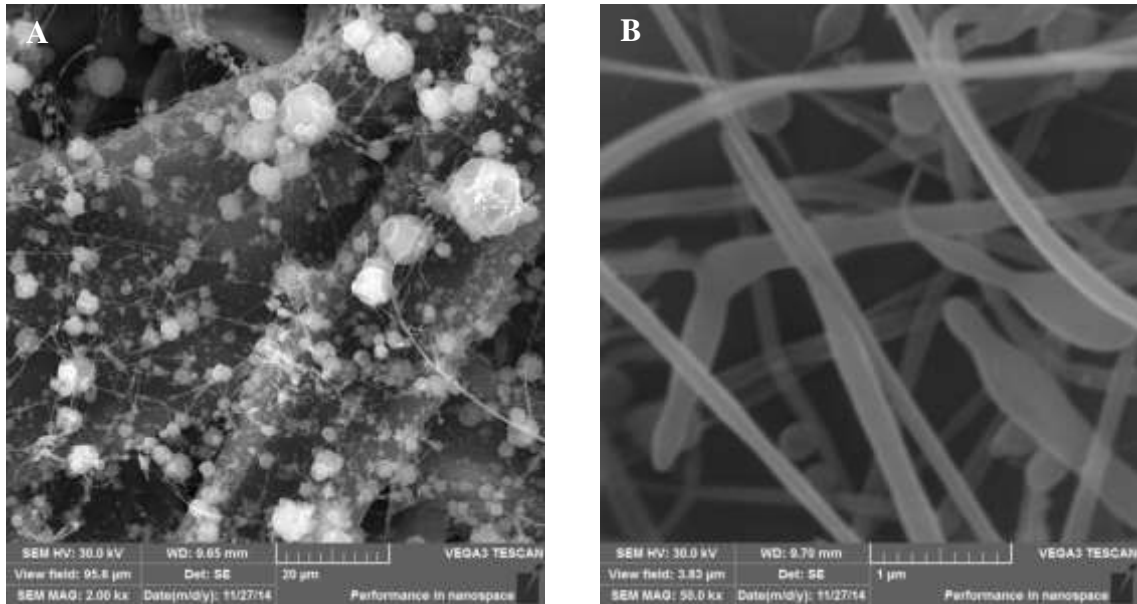
*Obr. 30 – SEM snímky nanovláken L10-1 zvlákněných A) z tyčky 1. den, zvětšení 2000x, B) z jehly 8. den, zvětšení 2000x*



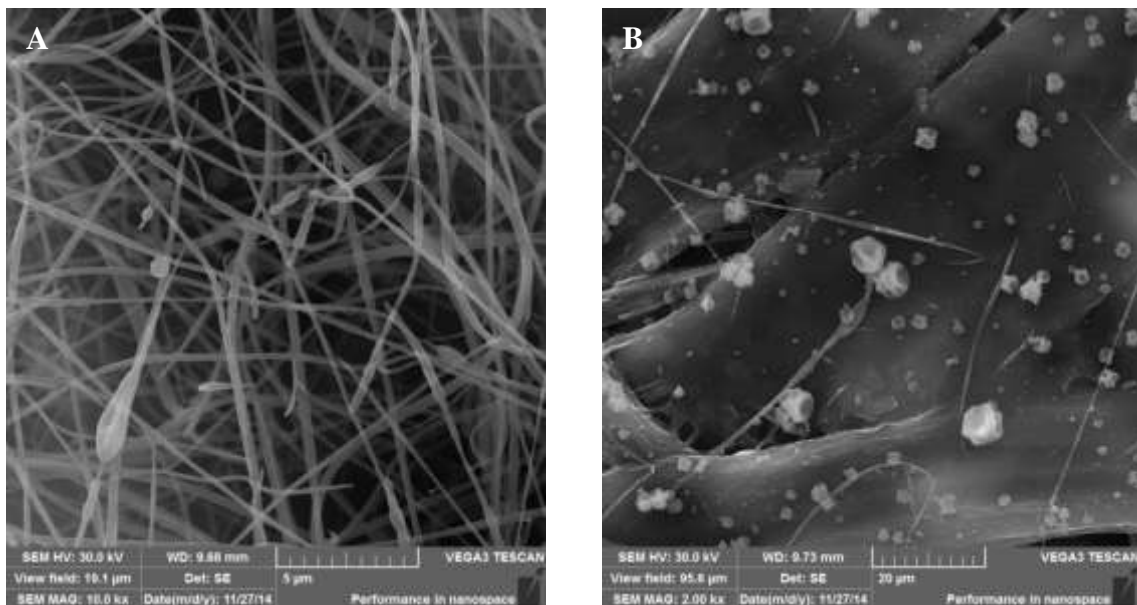
*Obr. 31 – SEM snímky nanovláken L20-1 zvlákněných A) z tyčky 3. den, zvětšení 2000x, B) z jehly 11. den, zvětšení 2000x*

V druhé etapě se připravovaly soly L5-4, L10-3 a L20-4 na základě výsledků z první etapy. Bylo potřeba zkrátit časy stárnutí solů, a toho bylo docíleno zvýšením pomárního poměru  $k$ . Připravily se soly s molárními poměry  $k = 2,39$  až  $k = 2,46$ . Ze SEM snímků připravených nanovlákněných vrstev se zjistilo, že připravené soly stárnou příliš rychle. Připravené elektrostaticky zvlákněné vrstvy obsahovaly defekty

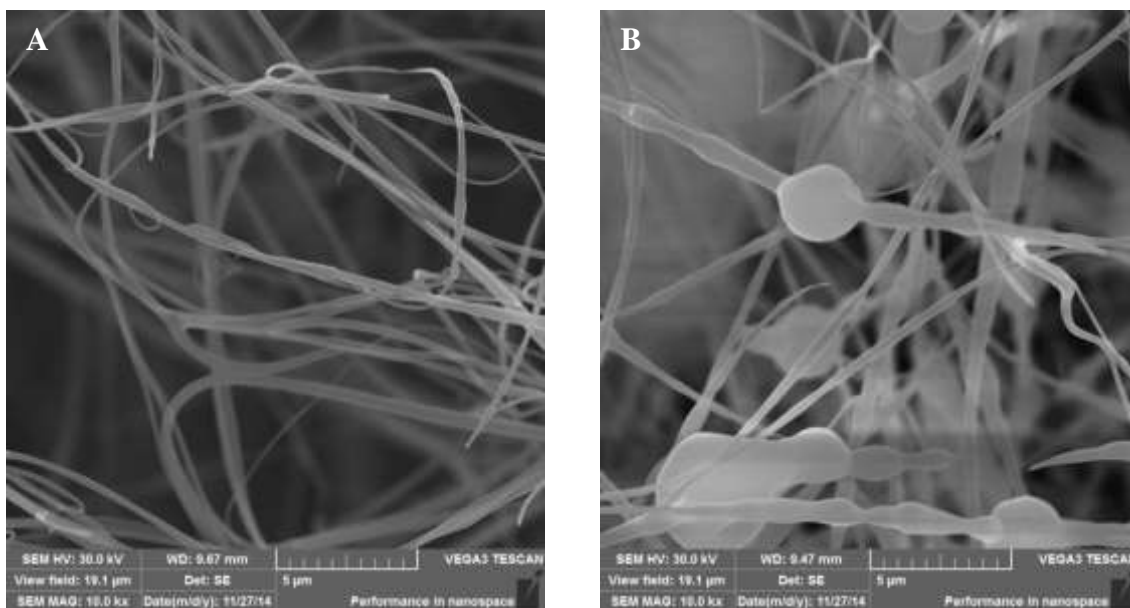
spojené s vysokou viskozitou (pásky, proužky) již po 4 dnech stárnutí solu. Také se potvrdilo, že počet defektů se zvyšuje s rostoucí koncentrací APTES ve zvláknovacím roztoku (obr. 32 – 34).



*Obr. 32 – SEM snímky nanovláken L5-4 zvlákněných A) z jehly 3. den, zvětšení 2000x, B) z jehly 4.den, zvětšení 50000x*

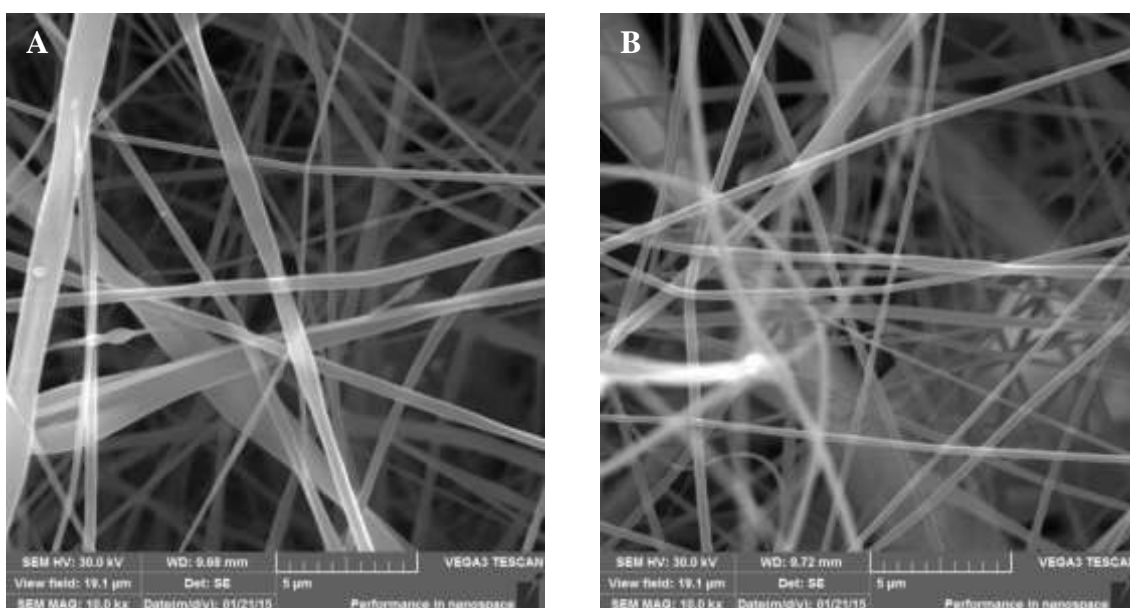


*Obr. 33 – SEM snímky nanovláken L10-3 zvlákněných A) z jehly 4. den, zvětšení 10000x, B) z jehly 6. den, zvětšení 2000x*

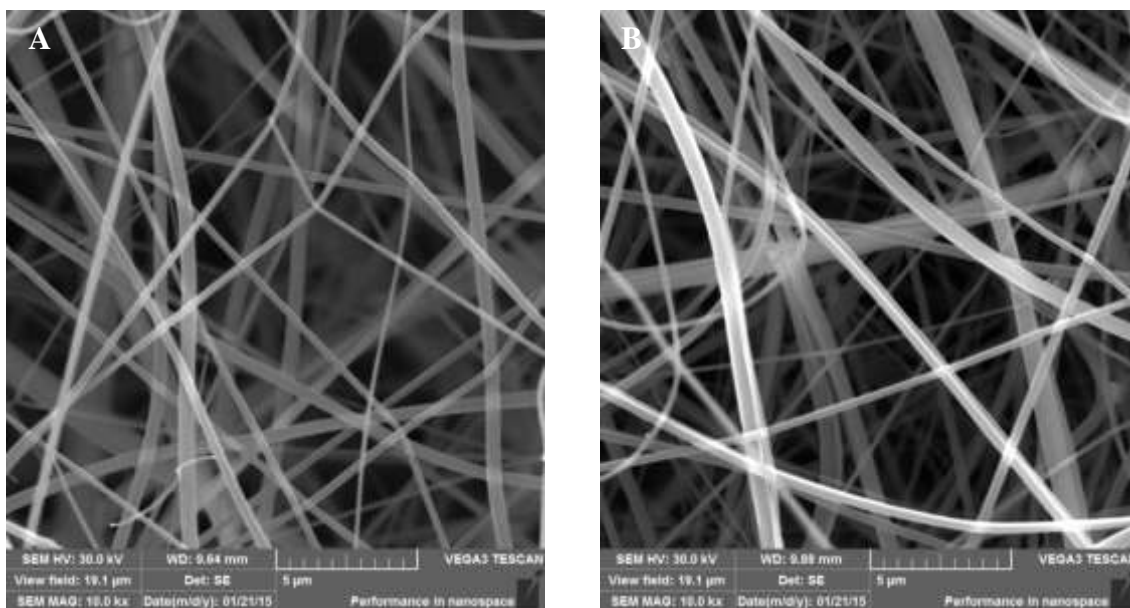


*Obr. 34 – SEM snímky nanovláken L20-4 zvlákněných A) z tyčky 3. den, zvětšení 10000x, B) z jehly 3. den, zvětšení 10000x*

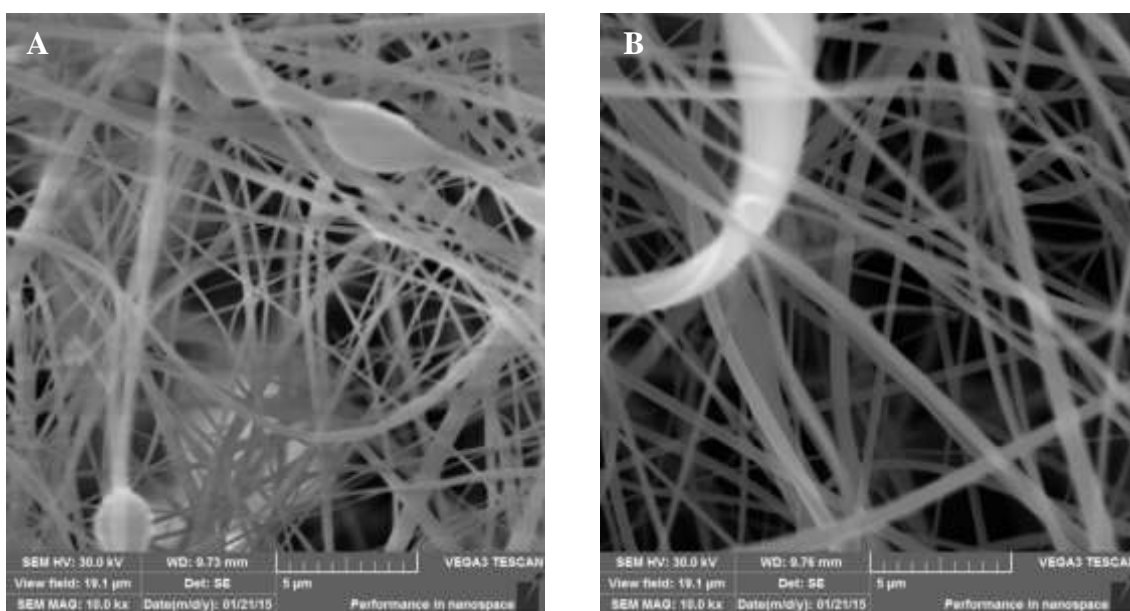
Ve třetí etapě se připravovaly soly L5-6, L10-5 a L20-6a na základě výsledků z první a druhé etapy bylo potřeba „zprůměrovat“ dosažené výsledky, a proto se připravily soly s molárními poměry  $k = 2,31$  až  $k = 2,34$ . Podařilo se připravit nanovlákněné vrstvy s nízkým počtem defektů v průběhu 3. a 4. dne stárnutí solů, které byly vyhodnoceny jako optimální (obr. 35 – 37). Proto bylo toto složení solů zvoleno pro přípravu solů na potřebné další analýzy.



*Obr. 35– SEM snímky nanovláken L5-6 zvlákněných A) z jehly 3. den, zvětšení 10000x, B) z jehly 4. den, zvětšení 10 000x*



*Obr. 36 – SEM snímky nanovláken L10-5 zvlákněných A) z jehly 3. den, zvětšení 10000x, B) z jehly 4. den, zvětšení 10000x*



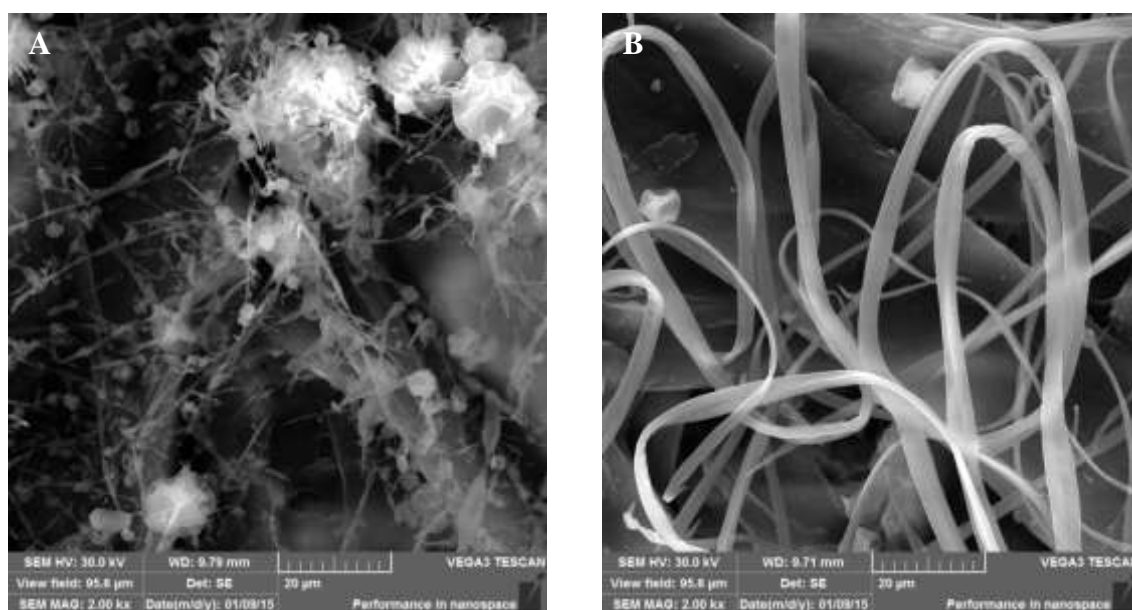
*Obr. 37 – SEM snímky nanovláken L20-6 zvlákněných A) z jehly 2. den, zvětšení 10000x, B) z jehly 3. den, zvětšení 10000x*

Při přípravách křemičitých solů s TMSPE řady M5 a M10 docházelo během mísení základních složek roztoku ke vzniku nerozpustné bílé sraženiny. Proto bylo upravováno složení, ale bez požadovaných výsledků, vždy vznikla bílá nerozpustná sraženina. Další experimenty s přípravou solu s přídavkem TMSPE byly proto ukončeny. Možnou příčinou vzniku sraženiny byla vstupní chemikálie TMSPE od firmy

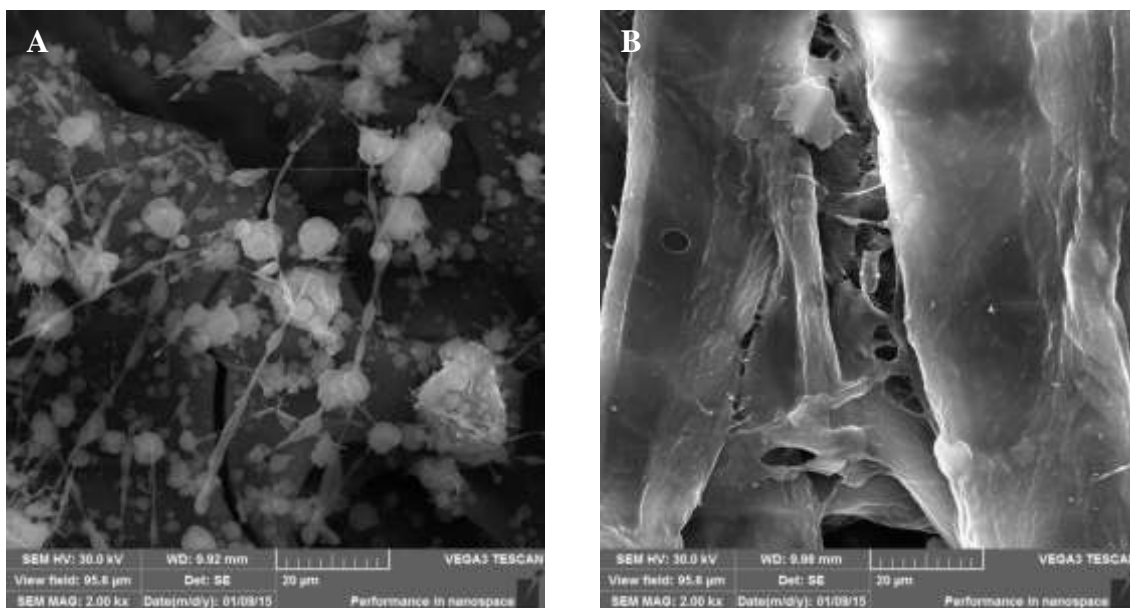


Sigma-Aldrich s čistotou 97 %, zbylá 3 % nespécifikovaných nečistot pravděpodobně znemožňuje úspěšnou přípravu solu z této suroviny (potenciálně přítomný ethylendiamin bude v kyselém prostředí HCl tvořit dichlorid s iontovou vazbou, který bude pravděpodobně málo rozpustný v isopropylalkoholu).

Při přípravě křemičitých solů s TMSPU se postupovalo stejným způsobem jako při modifikacích s APTES. Nejprve byly připraveny soly N5-1 a N10-1 s molárním poměrem  $k = 2,39$ . Ze SEM snímků nanovlákněných vrstev připravených elektrostatickým zvlákněním se zjistilo, že sol stárne příliš rychle a připravené vrstvy obsahují defekty spojené s příliš velkou viskozitou (pásky, proužky)(obr. 38 – 39).

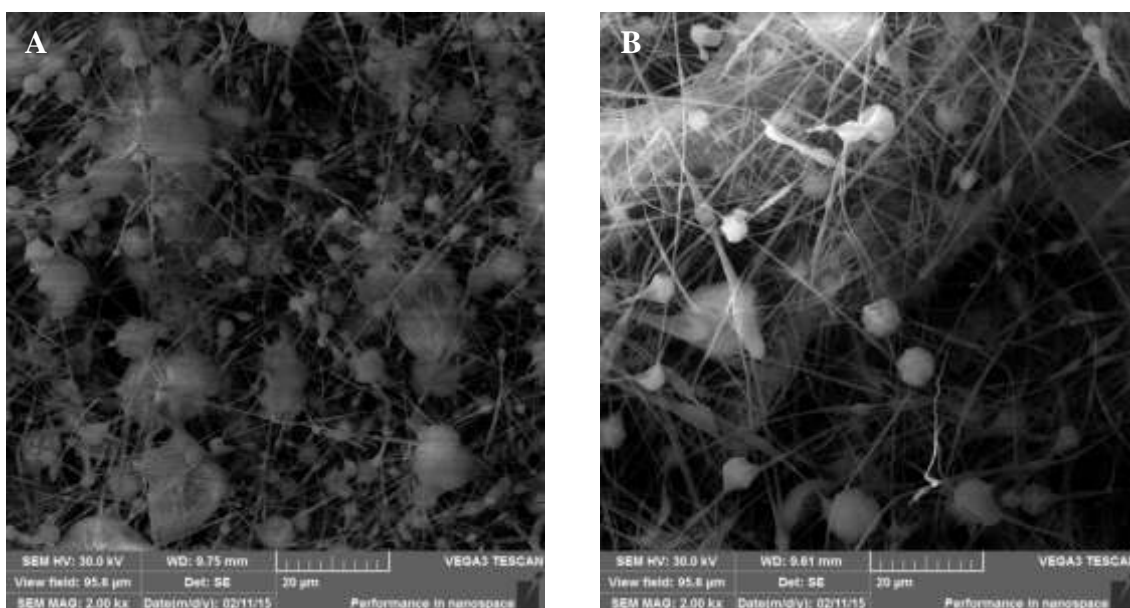


Obr. 38 – SEM snímky nanovláken N5-1 zvlákněných A) z jehly 2. den, zvětšení 2000x, B) z jehly 3. den, zvětšení 2000x

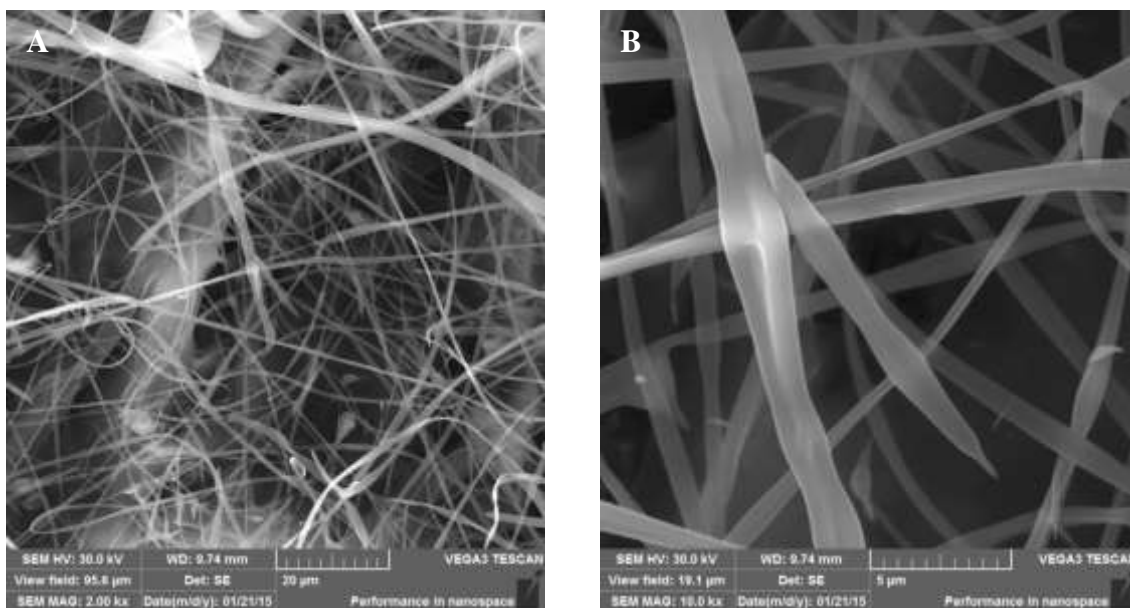


*Obr. 39 – SEM snímky „nanovláken“ N10-1 zvlákněných A) z jehly 1. den, zvětšení 2000x, B) z jehly 2. den, zvětšení 2000x*

Složení solů N5-2 a N10-2 bylo proto upraveno na molární poměr  $k = 2,26$ . Ze SEM snímků se zjistilo, že vrstvy připravené ze solu N5-2 obsahují příliš mnoho koráلكových defektů a sol měl příliš nízkou viskozitu pro zvláknování v požadovaném čase. Vrstvy připravené zvlákněním solu N10-2, obsahovaly také mnoho defektů, proto bylo rozhodnuto, že bude zastaveno pokračování přípravy solů s obsahem 10 molárních % TMSPU z důvodů časově náročné optimalizace složení daného solu a bude se pokračovat v úpravě solu N5 (obr. 40-42).

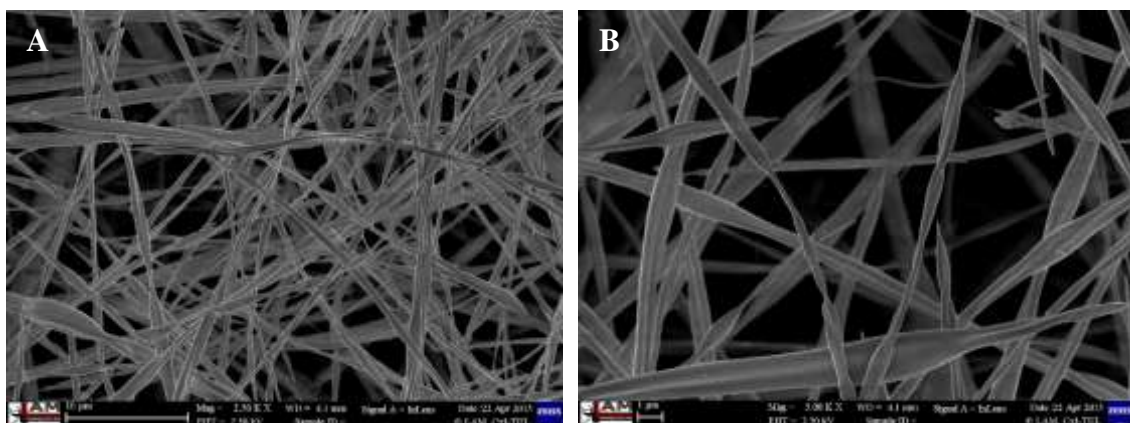


*Obr. 40– SEM snímky nanovláken N5-2 zvlákněných A) z jehly 2. den, zvětšení 2000x, B) z jehly 3. den, zvětšení 2000x*



Obr. 41 – SEM snímky nanovláken N10-2 zvlákněných A) z jehly 2. den, zvětšení 2000x, B) z jehly 3. den, zvětšení 2000x

Složení solu N5-3 bylo z předešlých poznatků upraveno na molární poměr  $k = 2,35$ . Nanovlákněné vrstvy ze solu N5-3 obsahovaly minimum defektů a byly vybrány jako vyhovující pro další experimenty (obr. 42).



Obr. 42 – SEM snímky nanovláken N5-3 zvlákněných A) z jehly 2. den, zvětšení 2500x, B) z jehly 2. den, zvětšení 5000x

### 3.6 Viskozita solů

Pro zvláknování solů má zásadní význam vhodná viskozita. Nejdůležitějším parametrem při výpočtu výchozího chemického složení reakční směsi je obsah vody, respektive molární poměr  $k = H_2O/SiO_2$  výchozí směsi surovin. Do tohoto výpočtu se počítá veškerá voda, tj. vedle přidané destilované vody i voda ve 36 % HCl a voda v izopropylalkoholu (podle použité dodávky 0,1 %  $H_2O$  v izopropylalkoholu). Čím je

vyšší hodnota  $k$ , tím rychleji probíhají během vlastní přípravy a následného zrání hydrolyzační a polykondenzační reakce a také se rychleji zvyšuje viskozita.

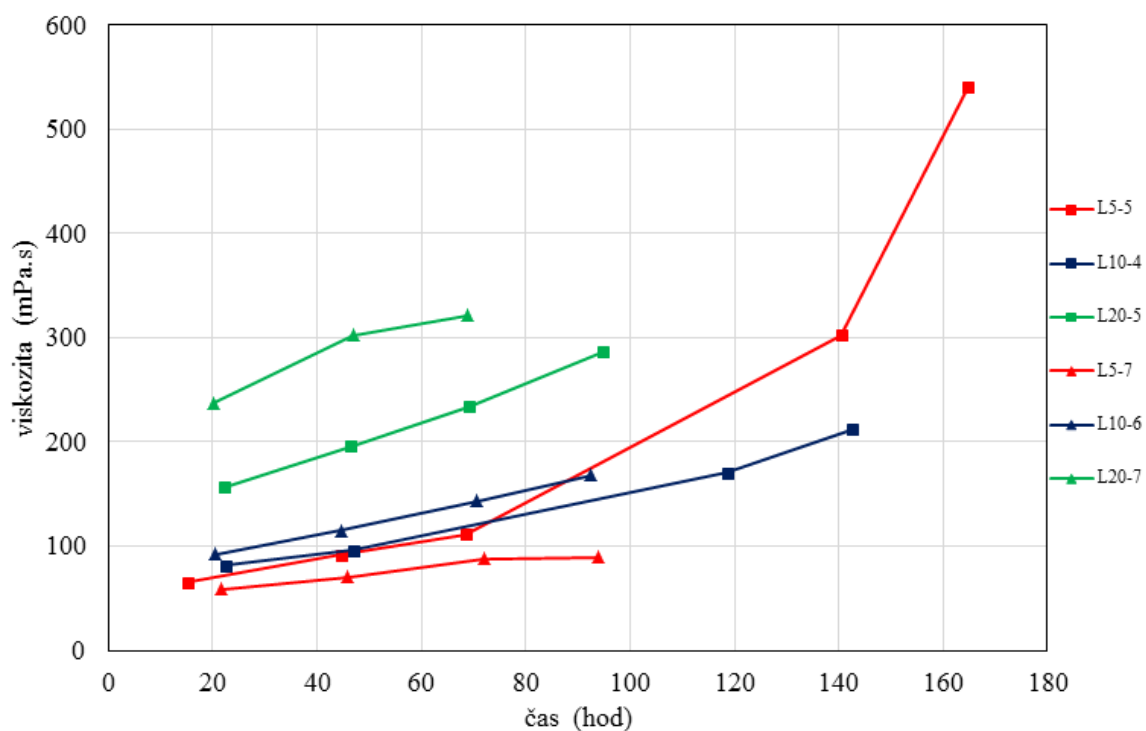
Měření viskozity probíhalo ve dvou hlavních etapách. V první etapě byly připraveny soly v potřebném objemu pro měření viskozity s označením L5-5, L10-4 a L20-5 se stejným složením jako soly L5-4, L10-3 a L20-4 (Tab. 2). V druhé etapě bylo měření viskozity provedeno obdobně jako v první, byly připraveny soly v potřebném objemu pro měření viskozity s označením L5-7, L10-6 a L20-7 se stejným složením jako soly L5-6, L10-5 a L20-6 (Tab. 2).

### 3.7 *Výsledky a diskuse viskozity solů*

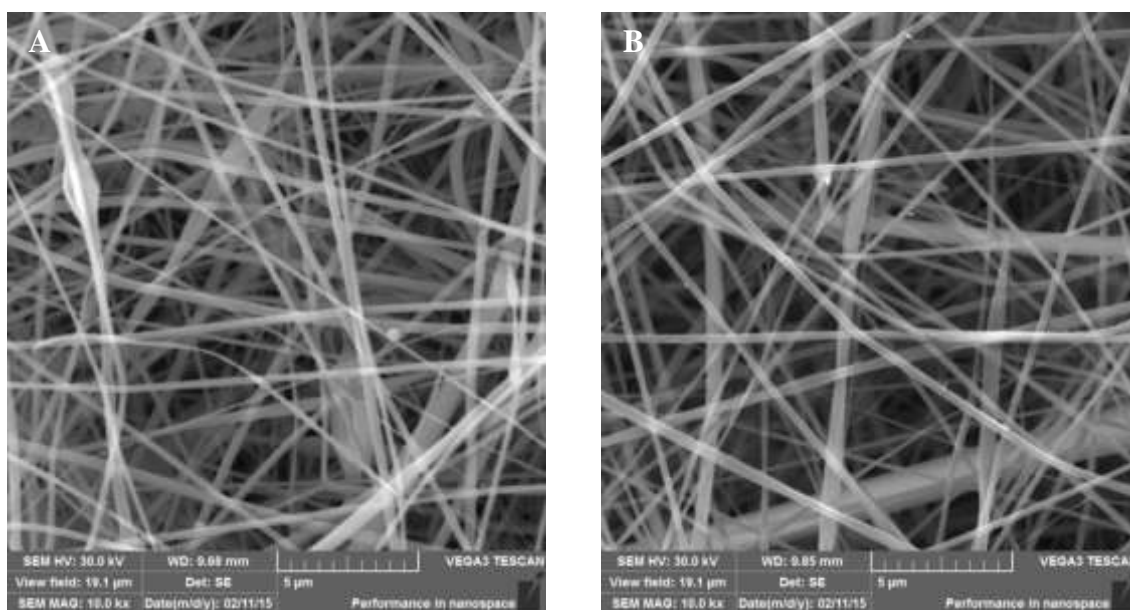
Z výsledků měření viskozit (obr. 44) se zjistilo, že množství APTES v solu významně ovlivňuje počáteční viskozitu a dobu stárnutí solu. Také se potvrdilo, že metoda sol –gel je velmi náchylná na odchylky a případné chyby při přípravě jednotlivých solů, kdy nelze dosáhnout, i při dodržení stejného pracovního postupu, dvou totožných hodnot viskozit a dob stárnutí připraveného solu. Názorným příkladem jsou připravené soly L20-5 a L20-7, kdy bylo upraveno složení a mělo dojít ke snížení viskozity připraveného solu. Nestalo se tomu tak a proto bylo rozhodnuto, že budou ukončeny přípravy solů s obsahem 20 molárních % APTES z důvodů časově náročné optimalizace složení daného solu.

Z naměřených hodnot viskozit solů L5-5, L10-4 a L20-5 (obr. 43) se potvrdily předešlé poznatky, že soly tohoto složení stárnou příliš rychle a s tím roste i jejich viskozita. Z předešlých poznatků KCH TUL se optimální viskozita pro zvlákňování po 36 h pohybuje v rozmezí 50 až 100 mPa.s ve 3 den ( 36 – 48 h) stárnutí solu.

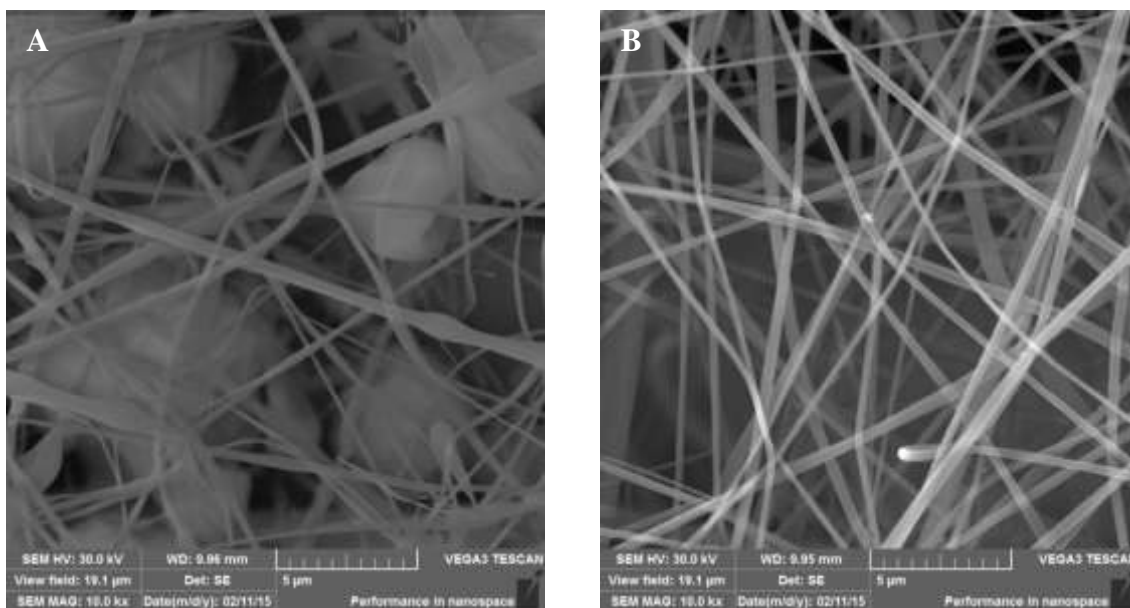
V druhé etapě měření viskozit (obr. 43) se opět potvrdily poznatky ze sledování kvality nanovlákněné vrstvy pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (kapitola 3.4). Připravený sol L5-7 splňoval potřebné parametry viskozity a doby stárnutí pro zvlákňování na poloprovozním zařízení, proto bylo toto složení solu označeno jako optimální (obr. 44). U solu L10-6 bylo nutné optimalizovat složení snížením hodnoty molárního poměru  $k$  (obr. 45).



Obr. 43 –Závislost změny viskozity s časem pro soly L5-5 ( $k = 2,39$ ), L10-4 ( $k = 2,41$ ), L20-5 ( $k = 2,46$ ), L5-7 ( $k = 2,33$ ), L10-6 ( $k = 2,34$ ) a L20-6 ( $k = 2,31$ ) při laboratorní teplotě



Obr. 44 – SEM snímky nanovláken L5-7 zvlákněných A) z jehly 3. den, zvětšení 10000x, B) z jehly 4. den, zvětšení 10 000x



Obr. 45 – SEM snímky nanovláken L10-6 zvlákněných A) z jehly 3. den, zvětšení 10000x, B) z jehly 4. den, zvětšení 10 000x

### 3.8 Elektrostatické zvláknění na poloprovozním zařízení

Pro elektrostatické zvláknění na poloprovozním zařízení byly připraveny soly L5-7  $k = 2,33$  a L10-7  $k = 2,30$ . Sol L5-7 měl v době zvláknění viskozitu 63,1 mPa.s a sol L10-7 měl v době zvláknění viskozitu 86,2 mPa.s. Parametry použité při elektrostatickém zvláknění na poloprovozním zařízení ze struny jsou uvedeny v Tab. 4. Zvlákněné vzorky byly následně podrobeny tepelné stabilizaci po dobu 2 h při 180 °C.

**Tabulka 4 – Vybrané parametry z poloprovozního zařízení**

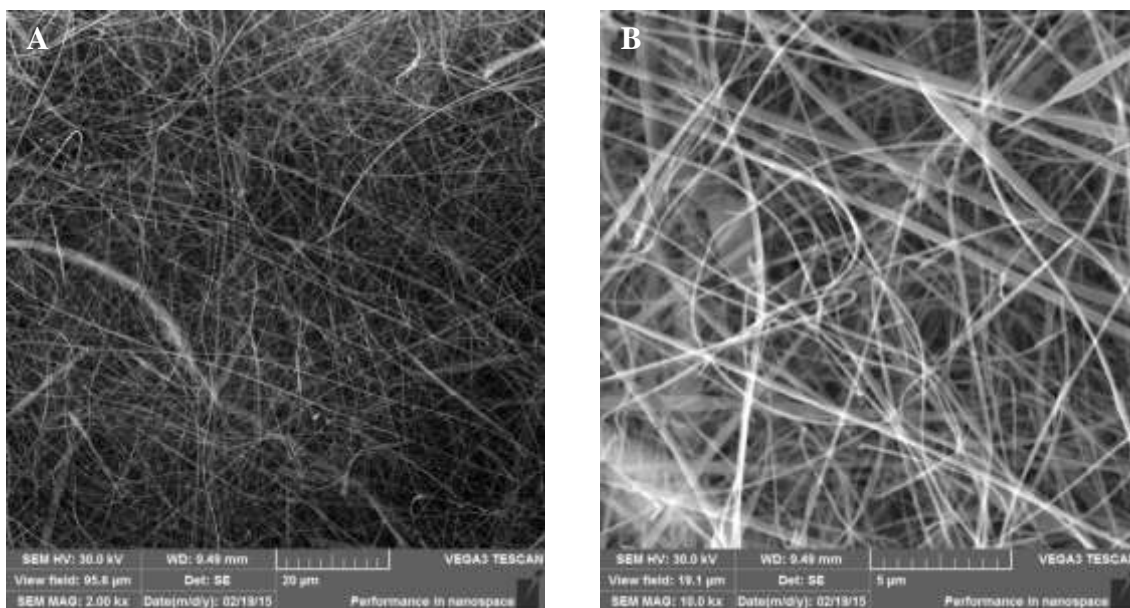
U	(kV)	40,8
I <sub>se</sub>	(mA)	0,22
RH <sub>in</sub>	(%)	16,8
T <sub>in</sub>	(°C)	25,3
RH <sub>out</sub>	(%)	5,9
T <sub>out</sub>	(°C)	27,4
Distance	(mm)	166
Speed	(mm/min)	5

### *3.9 Výsledky a diskuse elektrostatického zvlákňování na poloprovozním zařízení*

Elektrostatickým zvlákňováním na poloprovozním zařízení byly připraveny nanovlákněné vrstvy (obr. 46, 48). Přítomnost nanovláken byla prokázána rastrovacím elektronovým mikroskopem (obr. 47, 59). Při elektrostatickém zvlákňování docházelo ke značnému růstu viskozity a zanášení nástavce pro elektrostatické zvlákňování ze struny, který musel být často čištěn. Při zvlákňování docházelo k přenosu hmoty mezi elektrodami, ale v nedostatečném množství. Ačkoliv byla rychlost otáčení spunbondu, který byl použit jako nosič nanovlákněné vrstvy, nastavena na nejnižší možnou hodnotu 5mm/min, tak výsledná gramáž zvlákněné vrstvy nebyla dostačující, a proto při oddělování vrstvy nanovláken od spunbondu docházelo k trhání nanovlákněných vrstev (obr. 46, 48). Tyto nedostatky lze v budoucnu odladit pomocí optimalizace procesu elektrostatického zvlákňování pomocí poloprovozního zařízení a optimalizací složení solu přímo pro toto zařízení. Použitý polypropylenový spunbond také není nejvhodnějším nanovlákněným nosičem, protože obsahuje elektricky vodivou apretaci, která znečišťuje připravovanou nanovlákněnou vrstvu.



*Obr. 46 – fotografické snímky nanovláken L5-7 zvlákněných poloprovozním zařízením po tepelné stabilizaci 2 h 180 °C*

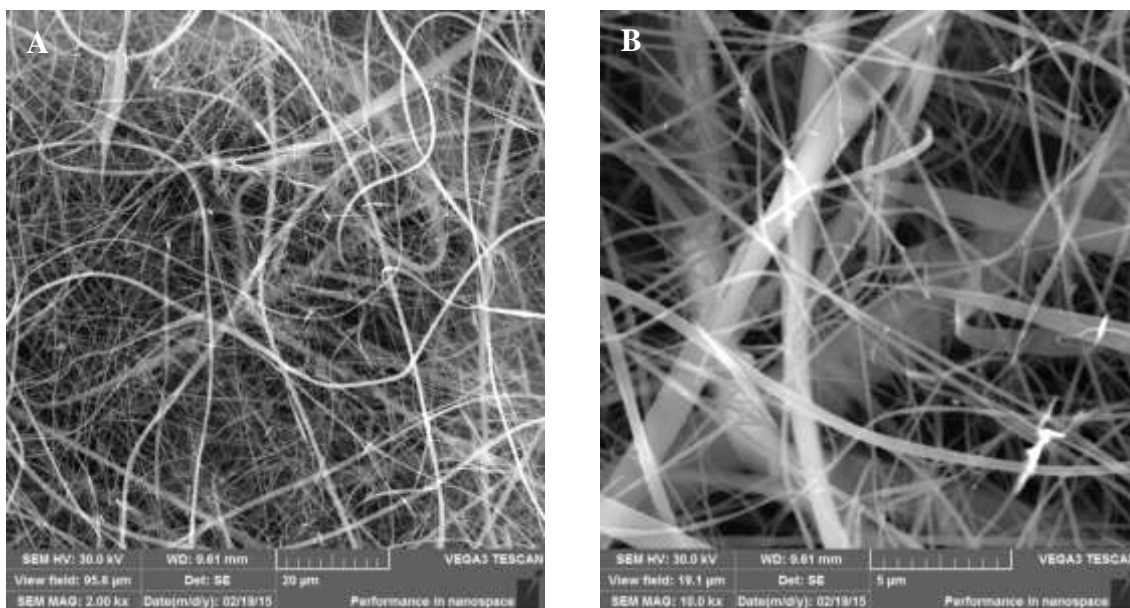


*Obr. 47 – SEM snímky tepelně stabilizovaných nanovláken L5-7 zvlákněných poloprovozním zařízením A) zvětšení 2000x, B) zvětšení 10 000x*



*Obr. 48 – fotografické snímky nanovláken L10-7 zvlákněných poloprovozním zařízením po tepelné stabilizaci 2 h 180 °C*





*Obr. 49 – SEM snímky tepelně stabilizovaných nanovláken L10-7 zvlákněných poloprovozním zařízením A) zvětšení 2000x, B) zvětšení 10 000x*

### *3.10 Elementární analýza*

Elementární analýza vybraných připravených nanovláknenných vrstev byla stanovena pomocí vlnově disperzní analýzy a elementární organické analýzy. Vlnově disperzní analýza byla provedena na KMT TUL a elementární organická analýza na ÚOCHB v Praze. Vlnově disperzní analýza vybraných vzorků ze třech různých míst nanovláknenné vrstvy byla následně zprůměrována. Elementární analýza byla provedena na nanovláknenných vrstvách zvlákněných ze solí s označením L5-5 20 °C, L5-5 180 °C, L5-7 180 °C, N5-3 20 °C, L10-4 20 °C a L10-4 180 °C. Výpočtem z množství a složení vstupních surovin bylo vypočítáno teoretické složení nanovláknenných vrstev a kombinací výsledných hodnot z elementárních analýz bylo zjištěno pravděpodobné složení připravených nanovláknenných vrstev.

### *3.11 Výsledky a diskuse elementární analýzy*

Výsledky jednotlivých analýz složení jsou uvedeny v tabulkách 5 až 10. Nejdůležitějším poznatkem je, že ve všech vzorcích podrobených elementární analýze složení bylo prokázána přítomnost dusíku a jeho obsah se blíží teoretickému obsahu. U vzorků nanovláknenných vrstev modifikovaných APTES rostl lineárně obsah dusíku v závislosti na koncentraci použitého aminoalkylalkoxysilanu při přípravě křemičitých solí pro zvláknování. Tím je potvrzena přítomnost aminoskupin ve hmotě nanovláken.

Bylo zjištěno, že tepelná stabilizace nanovláknenných vrstev způsobuje snížení obsahu chloru v nanovláknenných vrstvách, úplně ho však neeliminuje. Zvýšený obsah uhlíku, kyslíku a vodíku lze připsat organickým zbytkům (nezreagované alkoxy skupiny, zachycené molekuly alkoholů) a silanolovým skupinám.

**Tabulka 5 – Analýza složení nanovláknenné vrstvy L5-5 20 °C**

prvek	mikrosonda	ÚMCH	Pravděpodobné složení		Teoretické složení	
			obsah hmotn. %	atomární poměr vůči N	obsah hmotn. %	atomární poměr vůči N
	analýza průměr hmotn. %	analýza hmotn. %	obsah hmotn. %	atomární poměr vůči N	obsah hmotn. %	atomární poměr vůči N
Si	39,25		<b>41,45</b>	<b>24,04</b>	<b>43,60</b>	<b>20</b>
O	45,89		<b>48,47</b>	<b>49,34</b>	<b>49,06</b>	<b>40</b>
C	11,92	4,67	<b>4,67</b>	<b>6,33</b>	<b>2,80</b>	<b>3</b>
N	0,61	0,86	<b>0,86</b>	<b>1,00</b>	<b>1,09</b>	<b>1</b>
H		2,08	<b>2,08</b>	<b>33,61</b>	<b>0,70</b>	<b>9</b>
Cl	2,33		<b>2,47</b>	<b>1,13</b>	<b>2,75</b>	<b>1</b>
Součet	100,00		<b>100,00</b>		<b>100,00</b>	

**Tabulka 6 – Analýza složení nanovláknenné vrstvy L5-5 180 °C**

prvek	mikrosonda	ÚMCH	Pravděpodobné složení		Teoretické složení	
			obsah hmotn. %	atomární poměr vůči N	obsah hmotn. %	atomární poměr vůči N
	analýza průměr hmotn. %	analýza hmotn. %	obsah hmotn. %	atomární poměr vůči N	obsah hmotn. %	atomární poměr vůči N
Si	41,32		<b>42,62</b>	<b>26,57</b>	<b>43,60</b>	<b>20</b>
O	46,27		<b>47,73</b>	<b>52,23</b>	<b>49,06</b>	<b>40</b>
C	10,79	5,69	<b>5,69</b>	<b>8,29</b>	<b>2,80</b>	<b>3</b>
N	0,52	0,80	<b>0,80</b>	<b>1,00</b>	<b>1,09</b>	<b>1</b>
H		2,03	<b>2,03</b>	<b>35,26</b>	<b>0,70</b>	<b>9</b>
Cl	1,10		<b>1,13</b>	<b>0,56</b>	<b>2,75</b>	<b>1</b>
Součet	100,00		<b>100,00</b>		<b>100,00</b>	

**Tabulka 7 – Analýza složení nanovlákněné vrstvy L5-7 180 °C**

prvek	mikrosonda	ÚMCH	Pravděpodobné složení		Teoretické složení	
	analýza průměr hmotn. %	analýza hmotn. %	obsah hmotn. %	atomární poměr vůči N	obsah hmotn. %	atomární poměr vůči N
Si	42,89		<b>42,30</b>	<b>26,37</b>	<b>43,60</b>	<b>20</b>
O	49,47		<b>48,79</b>	<b>53,39</b>	<b>49,06</b>	<b>39,5</b>
C	6,07	4,91	<b>4,91</b>	<b>7,16</b>	<b>2,80</b>	<b>3</b>
N	0,58	0,80	<b>0,80</b>	<b>1,00</b>	<b>1,09</b>	<b>1</b>
H		2,22	<b>2,22</b>	<b>38,56</b>	<b>0,70</b>	<b>9</b>
Cl	0,99		<b>0,98</b>	<b>0,48</b>	<b>2,75</b>	<b>1</b>
Součet	100,00		<b>100,00</b>		<b>100,00</b>	

**Tabulka 8 – Analýza složení nanovlákněné vrstvy L10-4 20 °C**

prvek	mikrosonda	ÚMCH	Pravděpodobné složení		Teoretické složení	
	analýza průměr hmotn. %	analýza hmotn. %	obsah hmotn. %	atomární poměr vůči N	obsah hmotn. %	atomární poměr vůči N
Si	36,50		<b>39,61</b>	<b>12,90</b>	<b>40,86</b>	<b>10</b>
O	43,54		<b>47,24</b>	<b>27,03</b>	<b>45,39</b>	<b>19,5</b>
C	14,40	4,71	<b>4,71</b>	<b>3,59</b>	<b>5,24</b>	<b>3</b>
N	1,49	1,53	<b>1,53</b>	<b>1,00</b>	<b>2,04</b>	<b>1</b>
H		2,51	<b>2,51</b>	<b>22,80</b>	<b>1,32</b>	<b>9</b>
Cl	4,06		<b>4,40</b>	<b>1,14</b>	<b>5,15</b>	<b>1</b>
Součet	99,99		<b>100,00</b>		<b>100,00</b>	

**Tabulka 9 – Analýza složení nanovlákněné vrstvy L10-4 180 °C**

prvek	mikrosonda	ÚMCH	Pravděpodobné složení		Teoretické složení	
	analýza průměr hmotn. %	analýza hmotn. %	obsah hmotn. %	atomární poměr vůči N	obsah hmotn. %	atomární poměr vůči N
Si	37,48		<b>39,94</b>	<b>13,02</b>	<b>40,86</b>	<b>10</b>
O	44,57		<b>47,50</b>	<b>27,18</b>	<b>45,39</b>	<b>19,5</b>
C	14,70	6,53	<b>6,53</b>	<b>4,98</b>	<b>5,24</b>	<b>3</b>
N	1,27	1,53	<b>1,53</b>	<b>1,00</b>	<b>2,04</b>	<b>1</b>
H		2,38	<b>2,38</b>	<b>21,62</b>	<b>1,32</b>	<b>9</b>
Cl	1,98		<b>2,11</b>	<b>5,16</b>	<b>5,15</b>	<b>1</b>
Součet	100,00		<b>99,99</b>		<b>100,00</b>	

**Tabulka 10 – Analýza složení nanovlákně vrstvy N5-3 20 °C**

prvek	mikrosonda	ÚMCH	Pravděpodobné složení		Teoretické složení	
	analýza průměr hmotn. %	analýza hmotn. %	obsah hmotn. %	atomární poměr vůči N	obsah hmotn. %	atomární poměr vůči N
Si	36,63		<b>37,23</b>	<b>12,55</b>	<b>42,19</b>	<b>10</b>
O	45,53		<b>46,28</b>	<b>27,38</b>	<b>48,67</b>	<b>20,25</b>
C	16,23	11,70	<b>11,70</b>	<b>9,22</b>	<b>3,61</b>	<b>2</b>
N	1,61	1,48	<b>1,48</b>	<b>1,00</b>	<b>2,10</b>	<b>1</b>
H		3,31	<b>3,31</b>	<b>31,08</b>	<b>0,76</b>	<b>5</b>
Cl	0,00		<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>2,67</b>	<b>0,5</b>
Součet	100,00		<b>100,00</b>		<b>100,00</b>	

### 3.12 Spektrofotometrická analýza

Pro spektrofotometrickou analýzu byly připraveny srovnávací vzorky silylací čistých křemičitých nanovláken s označením J32/14-1. Silylace byla provedena ponořením čistých křemičitých nanovláken do 2% roztoku požadovaného aminoalkylalkoxysilanu v toluenu. Nanovláknena byla máčena v tomto roztoku po dobu 2 hod při teplotě 80 °C. Poté byla silylovaná nanovláknena promyta čistým toluenem a izopropylalkoholem a sušena v sušárně při 100 °C po dobu 15 min. Připravené srovnávací vzorky byly označeny dle použitého aminoalkylalkoxysilanu L-APTMS a M-DIAMINE.

Spektrofotometrická analýza byla použita pro stanovení obsahu NH<sub>2</sub> skupin ve vzorcích, u nichž byla prokázána přítomnost dusíku pomocí elementární analýzy organického složení ÚOCHB v Praze (Tab. 11).

**Tabulka 11 – Souhrn organické elementární analýzy vzorků pro spektrofotometrickou analýzu**

Vzorek	Navážka (mg)	C (%)	H (%)	N (%)
L-APTMS	3,058	2,35	1,78	0,19
M-DIAMINE	3,811	4,30	2,02	0,87
L5-7	3,087	4,91	2,22	0,80

Byla použita modifikovaná metoda popsána Ritterem a kol. [64]. Princip stanovení spočívá v reakci fluorescein-isothiokyanátu s aminoskupinou, kterou vzniká derivát thiomočoviny s fluoresceinovým skeletem. K navážce příslušného vlákna se přidal přebytek žlutého roztoku fluorescein-isothiokyanátu v absolutním ethanolu. Vzorek se nechal třepat 24 hod, pak se nespoteřovaný roztok fluorescein-isothiokyanátu odtáhnul a vlákna se dokonale promyla absolutním ethanolom. Zbarvená vlákna se vysušila a rozpustila ve známém objemu 0,2 M NaOH. Změřila se absorbance tohoto roztoku při maximu  $\lambda = 490$  nm a při známém extinkčním koeficientu  $\epsilon(490) = 81600 \text{ mol}^{-1}$  se určila molární koncentrace zachyceného fluoresceinového činidla, odpovídající množství dosažitelných  $\text{NH}_2$  skupin na vláknu. Jedná se tedy o povrchové aminoskupiny, respektive o jejich část, která je ze sterických důvodů schopná reakce s isothiokyanátovou skupinou činidla.

### 3.13 Výsledky a diskuse spektrofotometrické analýzy

Z výsledků spektrofotometrické analýzy bylo zjištěno, že množství  $\text{NH}_2$  funkčních skupin je ve všech případech výrazně nižší než hodnota vypočtená z obsahu dusíku podle elementární analýzy, protože elementární analýza stanoví veškerý dusík (i ten který je ve hmotě nanovláken). Pouze aminoskupiny reagující s tímto činidlem jsou však potenciálně využitelné pro jakoukoliv funkcionalizaci.

U vzorku L-APTMS byly naměřeny hodnoty spektrofotometrického stanovení dosažitelných  $\text{NH}_2$  skupin: 9,86  $\mu\text{mol NH}_2$  skupin/g, které odpovídají 1,77 mg APTMS/g. To je přibližně 7,3 % z množství podle obsahu N.

U vzorku M-DIAMINE byly naměřeny hodnoty spektrofotometrického stanovení dosažitelných  $\text{NH}_2$  skupin: 11,1  $\mu\text{mol NH}_2$  skupin/g, které odpovídají 2,47 mg TMSPE/g. To je přibližně 3,5 % z množství podle obsahu N.

U vzorku L5-7 byly naměřeny hodnoty spektrofotometrického stanovení dosažitelných  $\text{NH}_2$  skupin: 0,165  $\mu\text{mol NH}_2$  skupin/g, které odpovídají 36,5  $\mu\text{g}$  APTES/g. To je přibližně 0,029 % z množství podle obsahu N. U tohoto vzorku bylo oproti předpokladům nalezeno pouze velmi malé množství povrchových (využitelných) aminoskupin.

Z těchto výsledků vyplývá, že nanovláčenné vrstvy, které byly připraveny z křemičitých solů s přímým přidavkem aminoalkylalkoxysilanu během přípravy

jednotlivých solů, obsahují překvapivě většinu  $\text{NH}_2$  skupin orientovaných dovnitř struktury nanovláknů a pouze minimum jich zůstává orientovaných směrem ven z povrchu. Pouze ty jsou však potenciálně využitelné pro jakoukoliv funkcionalizaci.

### 3.14 Mikrobiologické testy

Mikrobiologické testy byly provedeny na ÚZS TUL. K mikrobiologickým testům byl použit standart- terčik napuštěný tetracyklinem o koncentraci 10  $\mu\text{g}$ , poloměr terčiku = 3 mm. Terčik se běžně používá ke zjištění citlivosti bakterií. Inkubace byla provedena na sterilním krevním agaru (Columbia agar) – zakoupeno od firmy BIO-RAD. K mikrobiologickým testům byly vybrány vzorky L5-7 a L-APTMS a na ty byl imobilizován tetracyklin:

1) L5-21 (jedná se o inertní označení vzorku o složení L5-7 zvlákněného na poloprovozním zařízení), stabilizace 180 °C/ 1 hod, tetracyklin 1 g/ 100 ml absolutního EtOH

2) L -APTMS, tetracyklin 1 g/100 ml absolutního EtOH

Imobilizace tetracyklinu probíhala 24 hodin za laboratorní teploty. Následně byly vzorky upraveny na velikosti kruhu  $r = 3$  mm pro porovnání účinnosti vzhledem k testovanému standardu a jeho velikosti. Na testy byly použity bakteriální kmeny:

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

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

Na Petriho misky s krevním agarem byl vyočkován 1 ml jednotlivého bakteriálního inokula o koncentraci  $10^8$  CFU/ml. Inkubace vzorků probíhala v termostatu 24 hod při 37 °C.

### 3.15 Výsledky a diskuse mikrobiologických testů

Byla hodnocena velikost halo zóny (vzhledem ke standardu). Jedná se o vzdálenost od vzorku k zóně zábrany růstu bakterie – hodnoceno jako  $r$ , hodnota  $d$  – je velikost halo zóny i se vzorkem. Fotodokumentace mikrobiologických testů je uvedena v příloze 2.

**Tabulka 12 – Souhrn výsledků mikrobiologických testů**

Testované vzorky	E.C. $10^8$ CFU/ml	S.A. $10^8$ CFU/ml
Standard s tetracyklinem $r = 3 \text{ mm}$ , $S=28,26 \text{ mm}^2$	$r = 0,8 \text{ cm}$ $d = 2,2 \text{ cm}$	$r = 0,9 \text{ cm}$ $d = 2,2 \text{ cm}$
L 5-21 $r = 3 \text{ mm}$ , $S=28,26 \text{ mm}^2$	$r = 0,8 \text{ cm}$ $d = 2,6 \text{ cm}$	$r = 0,9 \text{ cm}$ $d = 2,6 \text{ cm}$
L- APTMS $r = 3 \text{ mm}$ , $S=28,26 \text{ mm}^2$	$r = 0,9 \text{ cm}$ $d = 2,7 \text{ cm}$	$r = 0,9 \text{ cm}$ $d = 2,7 \text{ cm}$

Z výsledků (Tab. 12) vyplývá, že u obou vzorků došlo k navázání tetracyklinu, kterého je v porovnání se standardem jen o něco více (tedy více než  $10 \mu\text{g}$  na stejné ploše) (obr.51, 52) Protože bylo nutné alespoň orientačně zjistit, zda se jedná o tetracyklin volně navázaný nebo kovalentně imobilizovaný, byly provedeny testy louhování.

Louhování vzorků o stejné velikosti jako standard bylo prováděno 24 hod v destilované vodě při  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  za současného protřepávání vzorku. Vzorky byly následně vyjmuty, osušeny a byly provedeny stejné mikrobiologické testy jako v předchozím případě.

Z výsledků (Tab. 13) jednoznačně vyplývá, že většina tetracyklinu byla na vláknech pouze volně naadsorbována. U obou vzorků (viz velikost halo zóny) je patrné, že nějaké stopy tetracyklinu se na vláknech vyskytují. Není možné ale jednoznačně potvrdit, zda se jedná o tetracyklin kovalentně navázaný nebo se jedná o zbytkové molekuly tetracyklinu, které se louhováním neuvolnily. Těmito výsledky se potvrdily poznatky ze spektrofotometrické analýzy, že nanovlákněné vrstvy, které byly připraveny z křemičitých solů s přímým přídavkem aminoalkylalkoxysilanu během přípravy jednotlivých solů, obsahují většinu  $\text{NH}_2$  skupin orientovaných dovnitř struktury a pouze minimum jich zůstává orientovaných směrem ven, které jsou potenciálně využitelné pro jakoukoliv funkcionalizaci.

**Tabulka 13 – Souhrn výsledků mikrobiologických testů louhovaných vzorků**

Louhované vzorky	E.C. $10^8$	S.A. $10^8$
L 5-21 $r = 3 \text{ mm}$ , $S=28,26 \text{ mm}^2$	$r = 0,1 \text{ cm}$ $d = 1,0 \text{ cm}$	$r = 0,2 \text{ cm}$ $d = 1,2 \text{ cm}$
L- APTMS $r = 3 \text{ mm}$ , $S=28,26 \text{ mm}^2$	$r = 0,2 \text{ cm}$ $d = 1,2 \text{ cm}$	$r = 0,4 \text{ cm}$ $d = 1,5 \text{ cm}$

## 4 ZÁVĚR

Diplomová práce popisuje problematiku a samotnou přípravu anorganických nanovláken na bázi oxidu křemičitého s obsahem aminoalkylalkoxysilanů pomocí metody sol – gel. Práce je zaměřena na přípravu výchozích solů a křemičitých nanovláken s navázanými aminoskupinami elektrostatickým zvlákněním. Po optimalizaci výchozího složení křemičitých solů s obsahem aminoalkylalkoxysilanů a následně podmínek pro jejich elektrostatické zvláknění by produkty mohly být zajímavé pro případné medicínské aplikace v podobě nového obvazového materiálu pro hojení ran.

Při zkoumání vlivu obsahu různých aminoalkylalkoxysilanů na morfologii nanovlákněných vrstev bylo zjištěno, že druh a množství použitého aminoalkylalkoxysilanu přímo ovlivňuje rychlost stárnutí solu a viskozitu zvlákněvaného polymerního roztoku spolu s intenzitou zvláknění a morfologií zvlákněných vrstev.

Pomocí korekce molárního poměru  $k = H_2O/SiO_2$  a výsledků z skenovací elektronové mikroskopie vzorků anorganických nanovláken zvlákněných zařízením pro elektrostatické zvláknění z tyčky a z jehly se podařilo optimalizovat složení polymerního roztoku s obsahem aminoalkylalkoxysilanu s ohledem na rychlost stárnutí solu a na minimalizaci obsahu defektů nanovlákněné vrstvy. Soly s optimalizovaným složením byly zvlákněny na poloprovozním zařízení Nanospider.

Elementární analýzou složení nanovlákněných vrstev byla prokázána přítomnost dusíku v jejich struktuře. Testováním schopnosti imobilizace organických agens na připravené nanovlákněné vrstvy s přímým přidavkem aminoalkylalkoxysilanu během přípravy jednotlivých solů bylo prokázáno, že většina  $NH_2$  skupin je orientována dovnitř struktury nanovláken a pouze minimum jich zůstává orientovaných směrem ven z povrchu, oproti křemičitým nanovláknům modifikovaným dodatečnou silanizací.

Zjistilo se, že modifikace složení křemičitého solu přidavkem aminoalkylalkoxysilanů je z hlediska povrchových úprav nevhodnou metodou. Důležité je podotknout, že tento způsob modifikace nebyl nikde dle dostupné literatury zkoumán a samotné zjištění tohoto faktu je přínosem, který nebyl ještě nikde jinde publikován.



## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PLŠKO, A. a P. EXNAR. Úprava vlastností povrchu skla metodami sol - gel. *Sklář a keramik*. 2011, **62** (Zborník příspěvků), s. 66-71.
- [2] EBELMEN, J.J. Sur les éthers siliciques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*. 1844, (19), s. 398-400.
- [3] EXNAR, P. *Metoda sol-gel*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2006, 61 s. ISBN 80-7372-063-9.
- [4] BRINKER, C. a G. W SCHERER. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Boston: Academic Press, 1990, xiv, 908 s. ISBN 0121349705.
- [5] PODBIELSKA, H. a A. ULATOWSKA-JARZA. Sol-gel technology for biomedical engineering. *Bulletin of the Polish Academy of science: Technical Sciences*. 2005, č. 53.
- [6] Sol-gel. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2015-04-20]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Sol-gel>
- [7] GHOSH, S. K. *Functional coatings: by polymer microencapsulation*. Chichester: John Wiley, 2006, xiv, 357 s. ISBN 9783527312962.
- [8] KAKIHANA, M. Invited review “sol-gel“ preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 1996, vol. 6, issue 1, s. 7-55 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1007/bf00402588.
- [9] GAISHUN, V. E., Y. A. KOSENOK, D. L. KOVALENKO a A. V. SEMCHENKO. Sol-gel process preparation of functional silica materials and their application. *Sol-Gel Methods for Materials Processing*. Dordrecht: Springer, 2008, s. 297-306. ISBN 978-1-4020-8521-5.
- [10] CORADIN, T. a J. LIVAGE. 2011. Sol-Gel Synthesis of Solids. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley. DOI: 10.1002/9781119951438.eibc0207. ISBN 9781119951438. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781119951438.eibc0207>

[11] SAKKA, S. *Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization, and applications*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2005, 797 s. ISBN 1-4020-7969-9.

[12] SAKKA, S. Formation of Glass and Amorphous Oxide Fibers from Solution. *MRS Proceedings*. 1984, vol. **32**. DOI: 10.1557/PROC-32-91. ISSN 1946-4274. Dostupné také z: [http://journals.cambridge.org/abstract\\_S1946427400339628](http://journals.cambridge.org/abstract_S1946427400339628).

[13] AELION, R., A. LOEBEL a F. EIRICH. Hydrolysis of Ethyl Silicate \*. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1950, vol. 72, issue 12, s. 5705-5712 [cit. 2015-04-29]. DOI: 10.1021/ja01168a090.

[14] INNOCENZI, Plinio, I. ZUB a V. G. KESSLER. *Sol-gel methods for materials processing: focusing on materials for pollution control, water purification, and soil remediation*. Dordrecht, Netherlands: Springer, c2008, xi, 505 p. NATO science for peace and security series. ISBN 1402085222-.

[15] BRADLEY, D.C., R.C. MEHROTRA a D. GAUR. Metal Alkoxides. *London: Academic*. 1978, 411 s.

[16] BRINKER, C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1988, vol. 100, issue 1-3, s. 31-50 [cit. 2015-05-14]. DOI: 10.1016/0022-3093(88)90005-1.

[17] BRINKER, C.J. a G.W. SCHERER. Sol → gel → glass: I. Gelation and gel structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1985, vol. 70, issue 3, s. 301-322 [cit. 2015-05-14]. DOI: 10.1016/0022-3093(85)90103-6.

[18] NARENDAR, Y. a G. L. MESSING. Mechanisms of phase separation in gel-based synthesis of multicomponent metal oxides. *Catalysis Today*. 1997, vol. 35, issue 3, s. 247-268. DOI: 10.1016/S0920-5861(96)00160-5.

[19] RŮŽIČKOVÁ, J. *Elektrostatické zvlákňování nanovláken*. 1. vyd. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2004. ISBN 80-7083-867-1.

- [20] HUANG, Z.-M., Y.-Z. ZHANG, M. KOTAKI a S. RAMAKRISHNA. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology* [online]. 2003, vol. 63, issue 15, s. 2223-2253 [cit. 2015-05-02]. DOI: 10.1016/s0266-3538(03)00178-7.
- [21] RAMAKRISHNA, S., K. FUJIHARA, W.-E. TEO, T. YONG, Z. MA a R. RAMASESHAN. Electrospun nanofibers: solving global issues. *Materials Today* [online]. 2006, vol. 9, issue 3, s. 40-50 [cit. 2015-05-02]. DOI: 10.1016/s1369-7021(06)71389-x.
- [22] SELL, S. A., P. S. WOLFE, K. GARG, J. MCCOOL, I. RODRIGUEZ a G. L. BOWLIN. The Use of Natural Polymers in Tissue Engineering: A Focus on Electrospun Extracellular Matrix Analogues. *Polymers*. 2010, s. 522-553.
- [23] LIANG, D., B. S. HSIAO, B. CHU, J. MCCOOL, I. RODRIGUEZ a G. L. BOWLIN. Functional electrospun nanofibrous scaffolds for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2007, vol. 59, issue 14, s. 1392-1412. DOI: 10.1016/j.addr.2007.04.021.
- [24] BHARDWAJ, N. a S. C. KUNDU. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* [online]. 2010, vol. 28, issue 3, s. 325-347 [cit. 2015-05-02]. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2010.01.004.
- [25] FORMHALS, A. *Process and apparatus for preparing artificial threads* [patent]. USA. US, 1975504 A. 5.12.1930, 2.10.1934. Dostupné z: <http://www.google.co.in/patents/US1975504>
- [26] PAWLOWSKI, K. J., C. P. BARNES, E. D. BOLAND, G. E. WNEK a G. L. BOWLIN. Biomedical Nanoscience: Electrospinning Basic Concepts, Applications, and Classroom Demonstration. *MRS Proceedings* [online]. 2004, vol. 827 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1557/proc-827-bb1.7.
- [27] JIRSÁK, O., F. SANETRŇÍK, D. LUKÁŠ, V. KOTEK a L. MARTINOVÁ. *Způsob výroby nanovláken z polymerního roztoku elektrostatickým zvlákňováním a zařízení k provádění způsobu* [patent]. CZ. CZ, 294274. 8.9.2003, 14.9.2004.

[28] THAVASI, V. a J. SVOBODOVÁ. A dramatic rise of interest in nanofibers has been confirmed!. In: *Navigate: Nanofibers gateway* [online]. 2012 [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: <http://www.navigate.com/en/section/portal/app/theme/detail/30-a-dramatic-rise-of-interest-in-nanofibers-has-been-confirmed>

[29] TUCKER, N., J. J. STANGER, M. P. STAIGER, H. RAZZAQ a K. HOFMAN. The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2012, SPECIAL ISSUE, s. 63-73.

[30] SILL, T. J. a H. A. v. RECUM. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials* [online]. 2008, vol. 29, issue 13, s. 1989-2006 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.01.011.

[31] LIU, H. a Y.-L. HSIEH. Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. 2002, vol. 40, issue 18, s. 2119-2129 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1002/polb.10261.

[32] RAMAKRISHNA, S. *An introduction to electrospinning and nanofibers*. Hackensack, NJ: World Scientific, 2005, xi, 382 s. ISBN 98-125-6454-3.

[33] CHAN, C. K., H. PENG, G. LIU, K. MCILWRATH, X. F. ZHANG, R. A. HUGGINS a Y. CUI. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology*. 2007, **3**(1), s. 31-35. DOI: 10.1038/nnano.2007.411. ISSN 1748-3387. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2007.411>

[34] LI, Y., B. TAN, Y. WU, K. MCILWRATH, X. F. ZHANG, R. A. HUGGINS a Y. CUI. Mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanowire Arrays for Lithium Ion Batteries with High Capacity and Rate Capability. *Nano Letters*. 2008, **8**(1): 265-270. DOI: 10.1021/nl0725906. ISSN 1530-6984. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2007.411>

[35] LAW, M., J. GOLDBERGER, P. YANG, K. MCILWRATH, X. F. ZHANG, R. A. HUGGINS a Yi CUI. Semiconductor nanowires and nanotubes. *Annual Review of Materials Research*. 2004, **34**(1), s. 83-122. DOI: 10.1146/annurev.matsci.34.040203.112300. ISSN 1531-7331. Dostupné také z: <http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.matsci.34.040203.112300>

- [36] LI, Y., F. QIAN, J. XIANG a C. M. LIEBER.. Nanowire electronic and optoelectronic devices. *Materials Today* 2006, (10), s. 18-27.
- [37] XIA, Y., P. YANG, Y. SUN, Y. WU, B. MAYERS, B. GATES, Y. YIN, F. KIM a H. YAN. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced Materials*. 2003, **15**(5), s. 353-389. DOI: 10.1002/adma.200390087. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200390087>
- [38] DRESSELHAUS, M. S., G. CHEN, M. Y. TANG, R. G. YANG, H. LEE, D. Z. WANG, Z. F. REN, J.-P. FLEURIAL a P. GOGNA. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Advanced Materials* [online]. 2007, vol. 19, issue 8, s. 1043-1053 [cit. 2015-05-14]. DOI: 10.1002/adma.200600527.
- [39] LI, D. a Y. XIA. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?. *Advanced Materials* [online]. 2004, vol. 16, issue 14, s. 1151-1170 [cit. 2015-05-14]. DOI: 10.1002/adma.200400719.
- [40] LI, D., Y. WANG a Y. XIA. Electrospinning of Polymeric and Ceramic Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays. *Nano Letters*. 2003, **3**(8), s. 1167-1171. DOI: 10.1021/nl0344256. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl0344256>
- [41] LI, D., J. T. MCCANN, Y. XIA a M. MARQUEZ. Electrospinning: A Simple and Versatile Technique for Producing Ceramic Nanofibers and Nanotubes. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2006, vol. 89, issue 6, s. 1861-1869 [cit. 2015-05-14]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.00989.x.
- [42] DERSCH, R., M. GRAESER, A. GREINER a J. H. WENDORFF. 2007. Electrospinning of Nanofibres: Towards New Techniques, Functions, and Applications. *Australian Journal of Chemistry*. **60**(10): 719-. DOI: 10.1071/CH07082. Dostupné také z: <http://www.publish.csiro.au/?paper=CH07082>
- [43] WU, Hui, Wei PAN, Dandan LIN a Heping LI. Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications. *Journal of Advanced Ceramics* [online]. 2012, vol. 1, issue 1, s. 2-23 [cit. 2015-05-05]. DOI: 10.1007/s40145-012-0002-4.

- [44] RAMASESHAN, R., S. SUNDARRAJAN, R. JOSE a S. RAMAKRISHNA. Nanostructured ceramics by electrospinning. *Journal of Applied Physics* [online]. 2007, vol. 102, issue 11 [cit. 2015-05-14]. DOI: 10.1063/1.2815499.
- [45] WU, H., D. LIN a W. PAN. Fabrication, assembly, and electrical characterization of CuO nanofibers. *Applied Physics Letters* [online]. 2006, vol. 89, issue 13 [cit. 2015-05-14]. DOI: 10.1063/1.2355474.
- [46] SHAO, C. L., H. Y. GUAN, S. B. WEN, B. CHEN, X. H. YANG a J. GONG. A Novel Method for Making NiO Nanofibres via An Electrospinning Technique. *Chinese Chemical Letters*. 2004, (3), s. 365-367.
- [47] IRANI, M., A. R. KESHTKAR a M. A. MOOSAVIAN. Removal of cadmium from aqueous solution using mesoporous PVA/TEOS/APTES composite nanofiber prepared by sol-gel/electrospinning. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2012, 200-202, s. 192-201 [cit. 2015-05-14]. DOI: 10.1016/j.cej.2012.06.054.
- [48] STUDNIČKOVÁ, J. , P. EXNAR, J. CHALOUPEK, J. GRÁBMÜLLEROVÁ, J. MÜLLEROVÁ a M. MARŠÁLKOVÁ. Preparation and characterization of silicon oxide nanofibers. In: PLEŠINGEROVÁ, B. a KUFFA, T., eds. *Proceedings of VII<sup>th</sup> Int. Conference "Preparation of Ceramic Materials", Herlany, 18.-20.6.2007*. Košice: Hutnická fakulta TU v Košiciach, 2007, s. 108-112. ISBN 978-80-8073-806-8.
- [49] TONG, H.-W., B. R. MUTLU, L. P. WACKETT a A. AKSAN. Silica/PVA biocatalytic nanofibers. *Materials Letters* [online]. 2013, vol. 111, s. 234-237 [cit. 2015-05-05]. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.08.102.
- [50] KATOCH, A. a S. S. KIM. Synthesis of Hollow Silica Fibers with Porous Walls by Coaxial Electrospinning Method. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2011, vol. 95, issue 2, s. 553-556 [cit. 2015-05-05]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04923.x.
- [51] EXNAR, P. , I. ŠLAMBOROVÁ a V. ZAJÍCOVÁ. 2011. Silanizace skleněných povrchů a její využití pro imobilizaci organických agens. *Sklář a keramik*. 2011, 62(Zborník příspěvků), s. 72-77.

- [52] SLAMBOROVA, I. , V. ZAJICOVA, P. EXNAR a J. STUDNICKOVA. *Nanofiber structure with immobilized organic agents and the method of its preparation*. WO2014026656, 10.12.2012, 20.2.2014. Priorita patent CZ 303 911. 14.8.2012, 9.5.2013. Dostupné také z: <https://www.google.com/patents/WO2014026656A8?cl=en22>
- [53] LUECHINGER, M. , R. PRINS a G. D. PIRNGRUBER. Functionalization of silica surfaces with mixtures of 3-aminopropyl and methyl groups. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2005, vol. 85, 1-2, s. 111-118 [cit. 2015-05-06]. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.05.031.
- [54] LOVĚTINSKÁ ŠLAMBOROVÁ, I. , P. EXNAR, L. VATAHOVÁ, I. DANILOVÁ a P. HOLÝ. Křemičitá nanovlákná pro léčbu chronických ran. *Zdravotnické listy*. 2014, 2(4), s. 6-13.
- [55] CHEN, W. S., P. H. HSIEH, W. N. YANG, P. Z. FAN-JEN, M.-L. YANG, J. M. YEH, Y. WEI, T. Y. CHIN a Y. W. CHEN-YANG. Chemically modified electrospun silica nanofibers for promoting growth and differentiation of neural stem cells. *Journal of Materials Chemistry B* [online]. 2014, vol. 2, issue 9 [cit. 2015-05-06]. DOI: 10.1039/c3tb21336f.
- [56] Protease. University at Buffalo [online]. 2011 [cit. 2015-05-08]. Dostupné z: <http://www.acsu.buffalo.edu/~sjpark6/pednotes/Protease.pdf>.
- [57] SAHAY, R., P. S. KUMAR, R. SRIDHAR, J. SUNDARAMURTHY, J. VENUGOPAL, S. G. MHAISALKAR a S. RAMAKRISHNA. Electrospun composite nanofibers and their multifaceted applications. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2012, vol. 22, issue 26 [cit. 2015-05-14]. DOI: 10.1039/c2jm30966a.
- [58] AISPL, Automatizovaný informační systém léčivých přípravků [online]. [cit. 2015-05-08]. Dostupné také z: <https://www.aislp.cz/cs/>
- [59] DANILOVÁ, I., I. LOVĚTINSKÁ-ŠLAMBOROVÁ, V. ZAJÍCOVÁ, L. VOLESKÝ, M. RYSOVÁ. Immobilization of esterase enzyme onto silica nanofibers for biomedical applications. *Vlákna a textil*. 2014, 21(2), s. 3-11.

[60] World Health Organization: Reference methods for measuring man-made mineral fibers. Prepared by WHO/EURO Technical Committee for evaluating MMVF, Copenhagen, 1985. [cit. 2015-05-08]. Dostupné z: <http://www.jstor.org/discover/10.2307/40965197?uid=3737856&uid=2129&uid=2&uid=70&uid=4&sid=21106825064703>

[61] HESTERBERG, T.W., G. CHASE, C. AXTEN, W.C. MILLER, R.P. MUSSELMAN, O. KAMSTRUP, J. HADLEY, C. MORSCHEIDT, D.M. BERNSTEIN a P. THEVENAZ. Biopersistence of Synthetic Vitreous Fibers and Amosite Asbestos in the Rat Lung Following Inhalation. *Toxicology and Applied Pharmacology* [online]. 1998, vol. 151, issue 2, s. 262-275 [cit. 2015-05-14]. DOI: 10.1006/taap.1998.8472.

[62] BRÁZDA, L. , J. STUDNIČKOVÁ, P. EXNAR a A. HELEBRANT. Kinetics of SiO<sub>2</sub> nanofibres dissolution in the simulated lung environment. *Advanced Materials Research*. 2008, 39-40, s. 347-350.

[63] NS Production Line NS 1WS500U. 2004. *Elmarco: Nano for life* [online]. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: <http://www.elmarco.com/nanofiber-equipment/electrospinning-machines-ns1ws500u/>

[64] RITTER, H. a D. BRÜHWILER. Accessibility of Amino Groups in Postsynthetically Modified Mesoporous Silica. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2009, vol. 113, issue 24, s. 10667-10674 [cit. 2015-05-13]. DOI: 10.1021/jp901983j.



# **PŘÍLOHY**

Přílohy jsou v elektronické podobě na přiloženém CD.

Příloha 1 – Vybrané SEM snímky zvlákněných vrstev

Příloha 2 – Fotodokumentace mikrobiologických testů