



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

STUDIUM ROZPOUŠTĚNÍ ANORGANICKÝCH NANOVLÁKEN NA BÁZI OXIDU KŘEMIČITÉHO VE VODNÉM PROSTŘEDÍ V ZÁVISLOSTI NA JEJICH TEPELNÉ STABILIZACI

Bakalářská práce

Studijní program: B3942 - Nanotechnologie

Studijní obor: 3942R002 - Nanomateriály

Autor práce: **Markéta Paprčková**

Vedoucí práce: doc. Mgr. Irena Lovětinská-Šlamborová, Ph.D.





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

STUDY OF DISSOLVING INORGANIC SILICON DIOXIDE NANOFIBERS IN AQUEOUS SOLUTION DEPENDING ON THEIR THERMAL STABILIZATION

Bachelor thesis

Study programme: B3942 - Nanotechnology

Study branch: 3942R002 - Nanomaterials

Author: **Markéta Paprčková**

Supervisor: doc. Mgr. Irena Lovětinská-Šlamborová, Ph.D.



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Markéta Paprčková**
Osobní číslo: **M12000098**
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Studium rozpouštění anorganických nanovláken na bázi oxidu křemičitého ve vodném prostředí v závislosti na jejich tepelné stabilizaci**
Zadávací katedra: **Katedra chemie**

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

1. Proveďte literární rešerši o odolnosti materiálů na bázi oxidu křemičitého vůči vodnému prostředí.
2. Tepelně zpracujte vzorky anorganických nanovláken na bázi oxidu křemičitého při vybraných teplotách a připravte z nich výluhy ve vodě a ve fyziologickém roztoku pro sledování rychlosti jejich rozpouštění na podmínkách tepelné stabilizace nanovláken, složení a teplotě vodného prostředí a čase.
3. Získané výsledky zpracujte z hlediska stanovení času potřebného pro úplné rozpuštění anorganických nanovláken na bázi oxidu křemičitého ve vodném prostředí v závislosti na podmínkách experimentů.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Volf, M.B. a kol.: Chemická odolnost, hustota a mechanické vlastnosti skel. SNTL, Praha 1967.
2. Helebrant, A.: Základní mechanizmy koroze anorganických nekovových materiálů.
Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/2_1.pdf.
3. Rohanová, D.: Koroze a degradace skel.
Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/2_2.pdf.
4. Brázda, L., Studničková, J., Exnar, P. a Helebrant, A.: Kinetics of SiO₂ nanofibres dissolution in the simulated lung environment. Adv. Mater. Res. 2008, 39-40, 347-350. ISSN 1022-6680.

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Mgr. Irena Lovětinská-Šlamborová, Ph.D.


Katedra chemie

Datum zadání bakalářské práce:

14. října 2013

Termín odevzdání bakalářské práce:

15. května 2015



prof. Ing. Václav Kopecný, CSc.
děkan



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

V Liberci dne 8. září 2014

PROHLÁŠENÍ

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou 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 bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma 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.

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

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

Datum: 14.5.2015

Podpis: Papíčkova

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala všem, kteří se na mé práci podíleli. Především děkuji doc. Mgr. Ireně Lovětinské-Šlamborové, Ph.D., doc. Ing. Petru Exnarovi, CSc. za odborné vedení a cenné rady, které mi poskytli při psaní této práce. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Lence Vatahové za čas, který mi velmi ochotně věnovala a za pomoc při práci v laboratoři.

ABSTRAKT

Bakalářská práce je zaměřena na výzkum vlastností křemičitých nanovláken. Jedná se primárně o testování jejich rozpustnosti ve vodném prostředí a ve fyziologickém roztoku v závislosti na jejich tepelné stabilizaci. Tepelná stabilizace je prvním krokem při zpracování po zvláknění a určuje jejich další aplikace.

Teoretická část je zaměřena na popis způsobů přípravy nanovláken, dále jsou uvedeny základní mechanismy rozpouštění anorganických (především křemičitých) nanovláken a nanočástic z oxidu křemičitého. Tato část je doplněna nejnovějšími poznatky o metabolismu a toxicitě křemičitých nanočástic.

Praktická část se věnuje přípravě křemičitých materiálů, vlastní přípravě vzorků, popisu pokusů rozpouštění, analytickým metodám a zpracování dosažených výsledků. V závěru práce jsou shrnuty výsledky experimentů a uvedeny návrhy na další kroky výzkumu tohoto materiálu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Oxid křemičitý, nanovlákná, rozpustnost, nanočástice, toxicita

ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate the properties of silica nanofibers. The thesis primarily investigates the effects of thermal stabilization of silica nanofibers on their solubility in aqueous and physiological environment. The thermal stabilization of silica nanofibers is the first step of their treatment after electrospinning and predetermines their properties.

The theoretical part is focused on description of several methods of silica nanofibers preparation, furthermore the basic mechanism of dissolution of inorganic (primarily silica) nanofibers and nanoparticles are described. This part also summarizes the latest information about metabolism and toxicity of silica nanoparticles.

The practical part pays attention to the preparation of silica materials and the samples for testing, the description of experimental silica nanofibers dissolving, the analytical methods and processing of the reached results. In conclusion, the thesis summarizes the results of experiments and proposes a motion for further tests of silica nanofibers.

KEY WORDS

Silica dioxide, nanofibers, solubility, nanoparticles, toxicity

OBSAH

Seznam zkratk a symbolů.....	10
Seznam příloh.....	11
I. ÚVOD.....	12
II. TEORETICKÁ ČÁST	13
1. Nanotechnologie	13
1.1 Od počátků nanotechnologií po současnost	13
2. Anorganická nanovlákná	14
2.1 Definice nanovláken	14
2.2 Příprava anorganických nanovláken.....	14
2.2.1 Metoda sol-gel	14
2.2.2 Metody zvláknování	15
2.2.3 Electrospinning	15
2.2.4 Princip electrospinningu	15
2.3 Morfologie a vlastnosti anorganických nanovláken.....	17
2.4 Využití keramických nanovláken	17
3. Základní mechanismy koroze keramických materiálů	19
3.1 Celkové rozpouštění	19
3.1.1 Řídící děj je neustálená difúze	19
3.1.2 Řídící děj je ustálená difúze.....	19
3.1.3 Řídící děj je povrchová reakce.....	20
3.2 Selektivní rozpouštění	20
4. Kinetika rozpouštění keramických materiálů	22
4.1 Rozpustnost v závislosti na koncentraci elektrolytu	22
4.2 Rozpustnost v závislosti na teplotě.....	23
4.3 Rozpustnost v závislosti na struktuře oxidu křemičitého	24
5. Křemičitá nanovlákná	25
5.1 Chemie oxidu křemičitého	25
5.2 Příprava SiO ₂ nanovláken.....	26
5.3 Morfologie vláken	26
5.4 Vlastnosti křemičitých nanovláken v závislosti na teplotě.....	27
5.5 Toxicita křemičitých nanovláken	29
6. Nanočástice.....	31
6.1 Interakce nanočástic	31

6.2	Interakce nanočástic s živými organismy.....	31
7.	Nanočástice oxidu křemičitého.....	32
7.1	Biodegradabilita křemičitých nanočástic	32
7.2	Biokompatibilita křemičitých nanočástic	32
7.3	Efekt inhalovaných křemičitých nanočástic	32
7.4	Styk křemičitých nanočástic s kůží	33
8.	Metabolismus křemíku v organismu.....	35
8.1	Trávicí ústrojí	35
8.2	Dýchací ústrojí.....	35
8.3	Játra a další orgány	36
III.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
3.	Schéma experimentální práce	39
3.1	Chemikálie.....	39
3.2	Příprava vzorků	39
3.3	Tepelná stabilizace křemičitých nanovláken.....	39
3.3.1	Značení vzorků	40
3.3.2	Testy rozpustnosti	40
3.4	Charakterizace produktů.....	41
3.4.1	Skenovací elektronová mikroskopie – SEM.....	41
3.4.2	Stanovení množství oxidu křemičitého ve výluzích	41
3.4.3	Zetasizer Nano ZS	41
IV.	VÝSLEDKY A DISKUZE	42
4.	Vyhodnocení testů rozpustnosti křemičitých nanovláken	42
4.1	Rozpouštění v destilované vodě při 23°C	42
4.2	Rozpouštění v destilované vodě při 36°C	46
4.3	Rozpouštění ve fyziologickém roztoku při 23°C	50
4.4	Rozpouštění ve fyziologickém roztoku při 36°C	52
V.	ZÁVĚR	59
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY A ZDROJŮ	60

Seznam zkratk a symbolů

A23	křemičitá nanovlákna rozpouštěná ve fyziologickém roztoku při 23°C
A36	křemičitá nanovlákna rozpouštěná ve fyziologickém roztoku při 36°C
AFM	atomic force microscopy (mikroskopie atomárních sil)
APDMES	3-aminopropyldimethylethoxysilan
B23	křemičitá nanovlákna rozpouštěná v destilované vodě při 23°C
B36	křemičitá nanovlákna rozpouštěná v destilované vodě při 36°C
E_a	aktivační energie
ΔG	změna Gibbsovy energie
IR spektrum	Infračervené spektrum
k_+	rychlostní konstanta
M^+	kationty nacházející se v hydratované korozní vrstvě skla
-OH	hydroxylová skupina
-OR	alkoxy skupina
PEO	polyethylenoxid
PVA	polyvinylalkohol
PVAC	polyvinylacetát
PVP	polyvinylpyrrolidon
R	molární plynová konstanta
r	rychlost rozpouštění oxidu křemičitého
RES	retikuloendoteliální systém
SEM	scanning electron microscopy (rastrovací elektronová mikroskopie)
STM	scanning tunneling microscopy (rastrovací tunelová mikroskopie)
T	termodynamická teplota
$t_{0,5}$	poločas rozpouštění
TEOS	tetraethoxysilan

Seznam příloh

Tyto přílohy jsou pouze v elektronické podobě na přiloženém CD.

- Příloha č. 1 Tabulky hodnot pro křemičitá nanovlákná rozpouštěná v destilované vodě při 23°C – upravené.
- Příloha č. 2 Tabulky hodnot pro křemičitá nanovlákná rozpouštěná v destilované vodě při 23°C – úplné.
- Příloha č. 3 Tabulky hodnot pro křemičitá nanovlákná rozpouštěná v destilované vodě při 36°C.
- Příloha č. 4 Tabulky hodnot pro křemičitá nanovlákná rozpouštěná ve fyziologickém roztoku při 23°C.
- Příloha č. 5 Tabulky hodnot pro křemičitá nanovlákná rozpouštěná ve fyziologickém roztoku při 36°C.
- Příloha č. 6 Tabulky hodnot pro křemičitá nanovlákná rozpouštěná ve fyziologickém roztoku při 36°C.
- Příloha č. 7 Tabulky hodnot z experimentů.

- Příloha č. 8 SEM snímky původních křemičitých nanovláken tepelně zpracovaných při 180°C/2 hod.
- Příloha č. 9 SEM snímky křemičitých nanovláken tepelně zpracovaných při 180°C/2 hod, rozpouštěných v destilované vodě při 36°C.
- Příloha č. 10 SEM snímky křemičitých nanovláken tepelně zpracovaných při 180°C/2 hod, rozpouštěných ve fyziologickém roztoku vodě při 23°C.

I. ÚVOD

Každý z nás se v životě setkal s běžnými poraněními pokožky, jako jsou odřeniny nebo malé popáleniny. Většina z nás bere hojení těchto ran za samozřejmost a má zkušenost s obyčejnými náplastmi. Problém nastane tehdy, dostane-li se do rány infekce. Akutní a chronické rány typu dekubitů, bércových vředů a popálenin jsou často v průběhu déletrvající léčby napadány infekcí. V těchto případech jsou běžně dostupné zdravotnické prostředky pro krytí ran nedostačující a jejich nevhodná kombinace může průběh léčby dokonce zhoršit.

Úkolem obvazového materiálu je poskytnout optimální fyziologické prostředí pro regeneraci, ochranu před vysycháním, ochranu před mechanickými vlivy, ochranu před sekundární infekcí, ochranu před ztrátou tepla, řízení odstraňování exsudátu a postupné uvolňování léčiv.

Zdravotnictví v posledních dvou desetiletích zaznamenalo v této oblasti velký pokrok, hlavně díky vývoji nových biomateriálů na bázi specifických polymerů, které umožňují rychlé, bezbolestné a efektivní hojení ran. Polymerní materiály mají dobré biokompatibilní a cytokompatibilní vlastnosti, ale často podporují množení nežádoucích patogenních mikroorganismů. Proto v této oblasti nacházejí stále větší uplatnění materiály nových technologií – nanotechnologií.

Oproti tenkým polymerním filmům poskytují nanovlákněné vrstvy větší měrný povrch, na který je možno antibakteriální složku navázat, tudíž jsou při aplikaci efektivnější. Nanovlákněné vrstvy se dále vyznačují vysokou prodyšností, dále poskytují optimální mikroprostředí pro buněčnou proliferaci, migraci a diferenciaci, a to díky jejich biologické kompatibilitě, biologické rozložitelnosti, specifické struktuře a dobrým mechanickým vlastnostem.

V první části své bakalářské práce se věnuji anorganickým materiálům na bázi keramiky, kde se soustředím především na jejich přípravu, základní mechanismy koroze a vlastnosti. V druhé části se pak věnuji nanovláknům a nanočásticím z oxidu křemičitého z hlediska jejich toxicity a působení v organismu. Na základě těchto poznatků se v experimentální části věnuji rozpustnosti nanovláken z oxidu křemičitého v destilované vodě a fyziologickém roztoku v závislosti na jejich tepelné stabilizaci, teplotě a době rozpouštění.

II. TEORETICKÁ ČÁST

1. Nanotechnologie

Jako nanotechnologie se obecně označuje vědní obor, který se zabývá výzkumem částic pohybujících se řádově v nanometrech, tzn. 10^{-9} m.

Nanočástice o rozměrech mezi 1-100 nm, jsou považovány za základní stavební jednotky nanomateriálů. Na této úrovni vykazuje hmota nové a často překvapivé vlastnosti a mizí tak hranice mezi zavedenými vědeckými a technickými obory.

Z toho plyne, že hranice tohoto vědního oboru nelze přesně vymezit. Zahrnuje oblasti fyziky pevných látek, chemie, inženýrství i molekulární biologie. Nanotechnologie bychom potom mohli definovat jako interdisciplinární a průřezové technologie [1].

1.1 Od počátků nanotechnologií po současnost

Za jednoho z průkopníků tohoto vědního oboru je považován americký vědec a držitel Nobelovy ceny Richard Philips Feynman. Ve své přednášce v roce 1959 nazvané Tam dole je spousta místa (There's Plenty of Room at the Bottom) zmiňuje možnost manipulace s atomy a molekulami [2].

Pojem nanotechnologie byl poprvé použit až v roce 1974 japonským fyzikem N. Taniguchim. Označil tak novou měřicí metodu, která umožňovala výrobu součástek s přesností na nanometry. V myšlenkách N. Taniguchiho pokračoval v 70. letech americký fyzik K. E. Drexler.

Ve druhé polovině 20. století byl hlavní zájem orientován na zkoumání rozmanitých struktur vytvářených přírodou. K tomu velmi přispěl v 80. letech 20. století vynález skenovacího tunelovacího mikroskopu STM (Scanning Tunneling Microscope) a mikroskopu atomárních sil AFM (Atomic Force Microscope).

Význam nanomateriálů a nanotechnologií prudce vzrůstá vzhledem k širokému aplikačnímu potenciálu a použití v různých průmyslových odvětvích, konzumních produktech a zdravotní péči [3]. Objevují se vize, že nanomateriály budou do roku 2020 součástí téměř všech průmyslových odvětví.

2. Anorganická nanovlákna

V posledních čtyřech letech bylo syntetizováno a charakterizováno mnoho druhů anorganických nanovláken [4].

V současné době existují anorganická nanovlákna prvků (Si, B, In, Sn, Pb, Au, Ag, Fe, Cu, Ni, Co atd.), oxidů (MgO, Al₂O₃, In₂O₃, Sb₂O₃ a Sb₂O₅, SiO₂, GeO₂, TiO₂, ZnO atd.), nitridů, karbidů a sulfidů vyrobená různými výrobními postupy. Toto nepřehledné množství anorganických nanovláken nachází své uplatnění v široké škále průmyslových i vědních oborů. Proto se budu dále věnovat anorganickým nanomateriálům na bázi keramických materiálů.

Keramické materiály jsou definovány jako anorganické a nekovové materiály, jsou to sloučeniny kovů a nekovů. Mohou být krystalické nebo semikrystalické, struktura ovlivňuje jejich další fyzikální i chemické vlastnosti [5].

2.1 Definice nanovláken

Nanovlákna jsou většinou definována jako jednorozměrné flexibilní nanomateriály v pevném skupenství, jejichž průměr je menší než 0,1 μm (100 nm) a poměr mezi délkou a hmotností je větší než 100:1 [6]. Tato definice není striktně dodržována v mnoha průmyslových odvětvích, které se výrobou nebo zpracováním nanomateriálů zabývají a za nanovlákna označují i vlákna s průměrem menším než 1 μm (1000 nm) [7].

2.2 Příprava anorganických nanovláken

2.2.1 Metoda sol-gel

Sol-gel metody jsou používány hlavně pro přípravu anorganických oxidických materiálů (silikáty a jim podobné materiály) nebo pro přípravu kompozitních organicko-anorganických materiálů, které se jinými metodami získávají jen obtížně.

Tato metoda spočívá v přechodu polymerní sítě do fáze koloidní suspenze, solu, a následné gelaci vzniklého solu za vzniku porézní prostorové sítě v kapalně fázi, gelu [8].

Výchozími látkami pro výrobu speciálních materiálů připravených metodou sol-gel jsou alkoxidy odvozené od alkoholů. Vodík z alkoholové skupiny je nahrazen atomem kovu

(Si, Ti, Al, Zr, Na, apod.), případně se může jednat o atom nekovu (B, P, apod.). Ve většině případů se vychází z tetraethoxysilanu (TEOS) [9].

Postup výroby gelu závisí na volbě výchozí látky. Vycházíme-li z alkoxydů, probíhají obecně tyto reakce:

1. Hydrolýza – záměna alkoxy skupiny (OR) za alkoholovou skupinu (OH).
2. Kondenzace za uvolnění alkoholu – silanolové skupiny (Si-OH) vytvářejí siloxonové vazby (Si-O-Si) za uvolnění alkoholu.
3. Kondenzace za uvolnění vody - silanolové skupiny (Si-OH) vytvářejí siloxonové vazby (Si-O-Si) za uvolnění vody.

Posloupnost těchto reakcí je dána fyzikálními a chemickými faktory. Mezi nejdůležitější faktory patří pH, teplota a molární poměr H_2O/SiO_2 .

2.2.2 Metody zvlákňování

Pro přípravu nanovláken bylo vyvinuto mnoho různých technik. Mezi nejvíce používané patří electrospinning (elektrostatické zvlákňování), self-assembly (samosekupování), phase-separation (fázová separace), interfacial polymerization (mezifázová polymerizace), rapidly initiated polymerization (rychle iniciovaná polymerizace) a template nebo pattern assisted growth (podložková syntéza). Existuje mnoho dalších metod. Použitím různých metod je možné vytvářet vlákna specifických vlastností. Vyrobena vlákna jsou často charakterizována pomocí spektrální elektronové mikroskopie (SEM) [8], [10].

2.2.3 Electrospinning

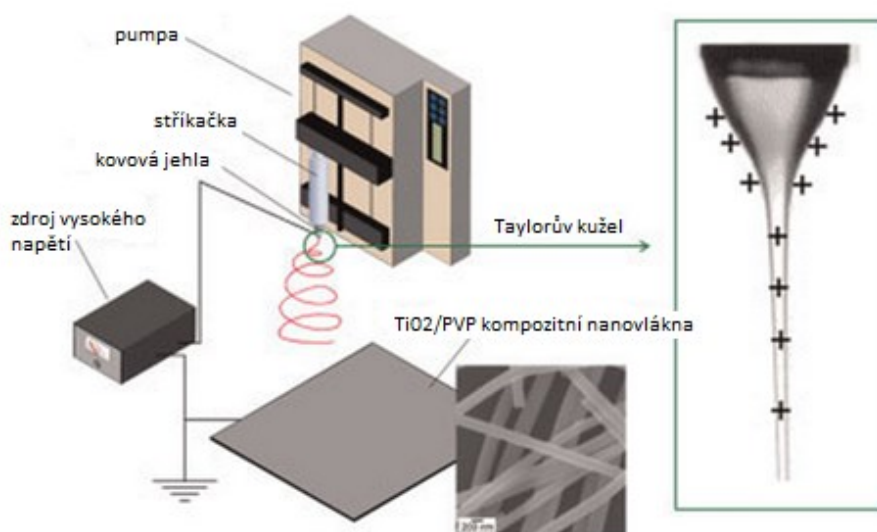
Electrospinning je široce využívaná metoda založená na elektrostatickém zvlákňování, která využívá elektrické síly k vytváření polymerních vláken, jejichž průměr se pohybuje od 2 nm do několika mikrometrů [11]. Je to všestranná metoda, která umožňuje kontrolovat a ovlivňovat průměr, kompozici i morfologii vláken [12].

2.2.4 Princip electrospinningu

Vysoké napětí je připojeno na konec jehly obsahující polymerní roztok. Jakmile vzroste intenzita elektrického pole, vytvoří se na povrchu roztoku umístěného na konci jehly kónický útvar známý jako Taylorův kužel. Dalším zvyšováním intenzity elektrického

pole se docílí kritického bodu, ve kterém repulsivní elektrostatické síly převáží povrchové napětí roztoku. V tomto bodě vytryskne nabitý řetězec z konce Taylorova kužele. Řetězec polymerního roztoku podléhá procesu prodlužování, mezitím se vypařuje rozpouštědlo. Vlákna jsou sbírána na kolektoru. Produktem je netkaná vláknitá vrstva.

Přístroj využívaný ke zvláknění, viz Obr. 1, má tři základní části: zdroj vysokého napětí, uzemněný kolektor a jehla nebo tyčka o malém průměru, na kterou se nanáší polymerní roztok.



Obr. 1 Schéma zapojení pro elektrostatické zvláknění [12].

Zatímco zvláknění organických polymerních látek je snadné a není problém připravit jejich roztok tak, aby splňoval konkrétní parametry pro zvláknění, zvláknění anorganických látek je obecně považováno za problematické.

Anorganická nanovláknina se vyrábí elektrostatickým zvlákněním taveniny, přičemž se vychází buď ze samotného anorganického solu, nebo se zvlákní organický polymer obsahující anorganickou složku. Mezi běžně používané organické polymery patří např.: polyvinylalkohol (PVA), polyvinylacetát (PVAC), polyethylenoxid (PEO) a polyvinylpyrrolidon (PVP). Zvláknění probíhá za normálních teplot a běžné vlhkosti vzduchu. Jestliže vrstva obsahuje zbytky organického polymeru je vystavená vysokým teplotám při procesu zvaném kalcinace, ve kterém se odstraní veškeré zbytky organické složky (residua) z původního roztoku.

Možnost úplného odstranění residuí je velkou výhodou při aplikaci nanovláken v biomedicíně. Jejich praktické využití v biomedicíně je totiž podmíněno dostupností reprodukovatelné syntézy definovaných produktů s absencí residuí katalyzátorů působících v lidském těle nežádoucí imunologickou odezvou a to bývá problém u zvlákňování organických polymerů [13].

2.3 Morfologie a vlastnosti anorganických nanovláken

Díky kombinaci metody sol-gel a elektrostatického zvlákňování bylo dodnes vyrobeno více než 100 různých anorganických nanovláken z různých materiálů. Kromě obvyklých nanovláken byla připravena i porózní, dutá a specificky uspořádaná nanovlákná.

Anorganická nanovlákná mají unikátní vlastnosti, především neobvyklou délku vláken, velký povrch a hierarchickou porózní strukturu. Díky těmto vlastnostem nacházejí velké uplatnění v aplikacích založených na membránách (filtrace, separace), jako substrátová podpora při katalýzách, sensory a jako elektrody pro přeměny nebo uchovávání energie.

2.4 Využití keramických nanovláken

V posledních letech byla věnována velká pozornost výzkumu dalších aplikací keramických nanovláken. Vzhledem k atraktivním vlastnostem keramických nanovláken, mezi které patří již zmíněná neobvyklá délka, vysoká porozita a velký měrný povrch, byla objevena nebo navržena spousta nových aplikací. Keramická nanovlákná nacházejí své uplatnění při výrobě optických a elektronických zařízeních, jako optické vodiče, v optoelektronických komponentech, jako skafoldy ve tkáňovém inženýrství, při skladování plynů nebo jako bioreaktory [12].

Existují prognózy, které říkají, že keramická nanovlákná budou mít největší uplatnění hlavně v aplikacích týkajících se životního prostředí, energetických technologií a katalýzy.

Následující tabulka, Tab. 1, uvádí několik příkladů využití anorganických nanovláken.

Tab. 1 Přehled využití anorganických nanomateriálů.

průmyslové odvětví	aplikace	materiály	zdroj
Medicína	skafoldy	sklokeramické kompozity z: Al, Ti, Zr, SiO ₂ , Na ₂ O, ZnO, MgO	[14]
	fluorescenční značení a biomarkery	Au- nanočástice, ZnO	[15], [16], [17]
	dopravování léčiv	Fe ₂ O ₃	[16], [18]
	detekce patogenů	magnetické nanočástice	[19], [20]
	antimikrobiální, desinfekce	Ag nanočástice, Au nanočástice	
	separace a čištění biomolekul a buněk	TiO ₂	[21]
	kontrastní činidla pro magnetickou rezonanci	nanočástice oxidů kovů	[22]
	obvazové materiály	SiO ₂ , Ag- nanočástice	[23]
Katalýza	heterogenní katalýza	TiO ₂ , SnO ₂ , ZnO ₂	[12]
	fotokatalýza	TiO ₂	[12]
Přírodní vědy	filtrace vody a vzduchu	K _x MnO ₂ /TiO ₂	[12]
	detekce stopových prvků	Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , SnO ₂ , WO ₃ , SnO ₂ /ZnO, ZnO/TiO ₂	[12]
	UV filtry	TiO ₂ , ZnO, Cu nanočástice	[23]
	solární panely a články	TiO ₂ , ZnO nanočástice	[23], [24]
Energetika	fotoelektrody a fotovoltaické články	TiO ₂ , ZnO	[23]
	elektrody pro lithiové baterie	LiCoO ₂ , LiCoO ₂ /MgO	[12]
	elektrody pro palivové články	TiO ₂	[12]
Technologie a spotřebitelské produkty	barvy a laky	TiO ₂	[25]
	kosmetika	TiO ₂ , ZnO	[26]
	textil a obuv	TiO ₂	[23]

3. Základní mechanismy koroze keramických materiálů

Hlavní příčinou koroze keramických materiálů je jejich rozpouštění v kapalně fázi nebo chemická reakce s fází plynnou. Na rozdíl od studia koroze kovových materiálů, kde se pro tento účel vyvinul samostatný vědní obor, je studium koroze keramických materiálů součástí studia jejich povrchů. Ze znalosti mechanismu a kinetiky koroze daného materiálu vyplývají možnosti, jak korozní děje zpomalit nebo jak vybrat vhodný materiál pro určité prostředí tak, aby byla koroze minimální [27].

Při rozpouštění materiálu většinou dochází k povrchové reakci mezi pevnou a kapalnou fází, která je následována transportem rozpuštěné složky v kapalně fázi od rozhraní pevná látka–kapalina. Transport je řízen difúzí. Vzhledem k tomu, že se jedná o následné reakce, je řídicím dějem reakce výrazně pomalejší [28].

3.1 Celkové rozpouštění

3.1.1 Řídicí děj je neustálená difúze

V tomto případě dochází k rychlému převodu složek pevné látky z pevné strany rozhraní na kapalnou. U rozhraní dochází rychle k dosažení nasycené koncentrace a vznikne tak rozdíl oproti koncentracím ve vzdálenějších místech od rozhraní vzniká koncentrační gradient. V důsledku snahy systému tento gradient vyrovnat vzniká difúzní tok, který lze popsat pomocí Fickova zákona. Celkové množství rozpuštěné látky se mění s druhou odmocninou z času (množství rozpuštěné látky stále roste, ale rychlost rozpouštění se s časem snižuje) [28].

3.1.2 Řídicí děj je ustálená difúze

Tento děj nastává při proudění kapaliny podél materiálu, který podléhá korozi. U povrchu pevné látky se vytvoří vrstva nehybné kapaliny (mezní vrstva). Přes mezní vrstvu poté pevná látka difunduje dál do roztoku. Při tomto ději je rychlost rozpouštění s časem nemění a množství rozpuštěné látky roste lineárně s časem, to platí, můžeme-li zanedbat sycení roztoku [28].

3.1.3 Řídící děj je povrchová reakce

Nastává především při korozi ve vodných roztocích nebo v situacích kdy dochází k urychlování transportu rozpouštěných složek od rozhraní do roztoku např.: mícháním. Rychlost rozpouštění materiálu je konstantní za předpokladu, že můžeme zanedbat syčení roztoku. V opačném případě se bude rychlost reakce postupně snižovat k nule, dokud nedojde k nasycení [28].

3.2 Selektivní rozpouštění

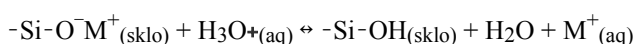
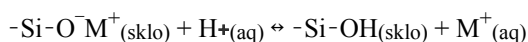
Nastává při korozi křemitých skel ve vodných roztocích. Jednotlivé složky skla přecházejí do roztoku různou rychlostí, tento proces se sestává ze tří souběžných dějů.

1. Rozpuštění křemičité sítě.

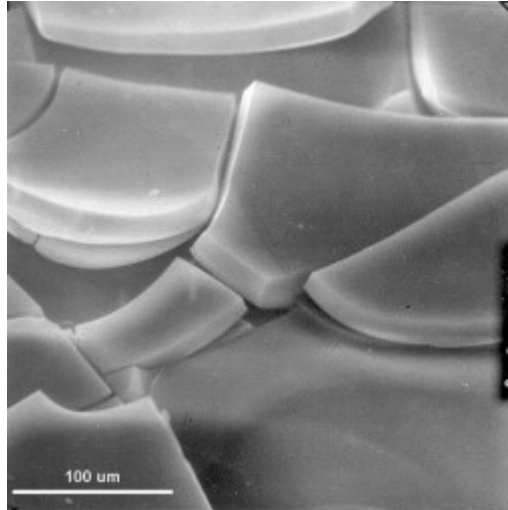
V prvních fázích koroze se vyskytují malé důlky, které se časem pojí a vytvářejí větší a hlubší krátery ve struktuře. Tyto krátery se časem propojí a vytvoří korozní vrstvu na povrchu skla. Tato vrstva se někdy nazývá „hydratovaný křemík“ [29].

2. Protisměrná difúze pohyblivých složek skla.

V hydratované korozní vrstvě u povrchu skla se nachází vápenaté/draselné karbonáty a sulfáty, alkalické a olovnaté ionty a H_3O^+ ionty z roztoku. Pro tento proces byl navržen následující mechanismus:

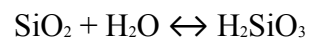
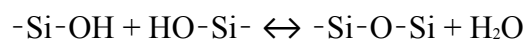


Postupně vznikne vyloužená hydratovaná vrstva nazývaná „gelová vrstva“, která je bohatá na křemík. Koroze může pokračovat a zasahovat hlouběji do objemu skla. V důsledku dehydratace gelové vrstvy vznikne více otevřená popraskaná struktura, viz Obr. 2, která posílí protisměrnou difúzi [28], [29], [30].



Obr. 2 Praskání gelové vrstvy SiO_2 v důsledku ztráty vody.

3. Srážení produktů reakcí mezi složkami roztoku a složkami rozpuštěného skla. Vznik sekundárních vrstev skla. Vylučování kyseliny křemičité do roztoku [28].

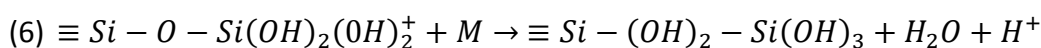
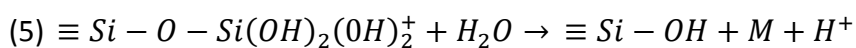
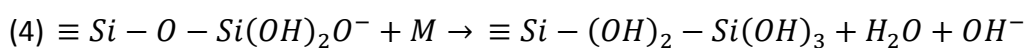
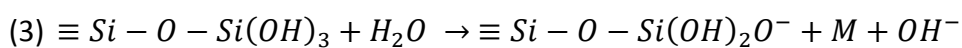
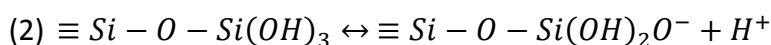
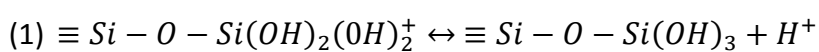


4. Kinetika rozpouštění keramických materiálů

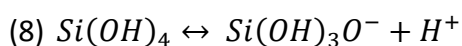
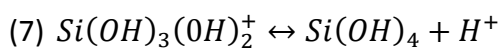
Rychlost reakce oxidů křemičitého s vodnými roztoky závisí na mnoha faktorech, zásadní vliv má teplota, pH roztoku (koncentrace elektrolytu) a struktura oxidu křemičitého [31], [32], [33].

4.1 Rozpustnost v závislosti na koncentraci elektrolytu

Při rozpouštění oxidu křemičitého v roztocích elektrolytů probíhají následující reakce spojené s protonizací a disociací skupin na povrchu kyseliny křemičité [33]:



Kromě těchto reakcí probíhá ještě protonizace a disociace kyseliny křemičité podle reakcí [34]:

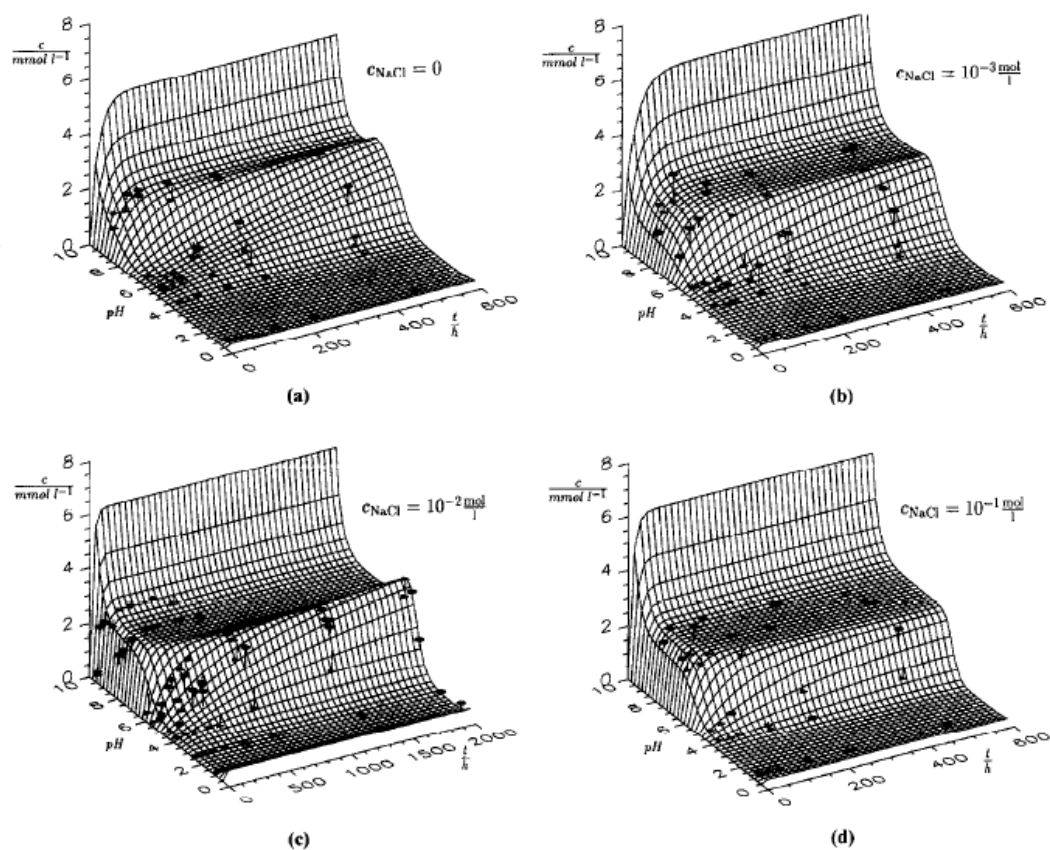


Koncentrace rozpuštěné kyseliny křemičité roste s rostoucí dobou rozpouštění při všech hodnotách pH. Při vyšších koncentracích oxidu křemičitého může vznikat i $H_6Si_2O_7(aq)$, proto se při pokusech většinou udržuje jeho nízká koncentrace [32].

Při různých koncentracích elektrolytu, konstantní době rozpouštění a změnách hodnot pH bylo pozorováno:

1. Při nízkých hodnotách pH (1-2) je koncentrace kyseliny křemičité velmi nízká.
2. Zvýšení $pH \approx 4,5$ vede k prudkému nárůstu koncentrace kyseliny křemičité v roztoku a při hodnotě $pH \approx 6$ se objevuje první maximum.
3. Po tomto maximu následuje opět lokální minimum a při dalším zvýšení $pH \approx 9$ dojde k dramatickému zvýšení koncentraci rozpuštěné kyseliny křemičité [33]. Tyto poznatky jsou znázorněny na Obr. 3.

Rozpustnost kyseliny křemičité ovlivňují 3 hlavní komponenty roztoku a to nenabitě částice, anionty a kationty. Při nižších hodnotách pH převažují reakce odpovídající rovnici (7). Vysoká rozpustnost kyseliny křemičité při vyšších hodnotách pH vede k disociaci kyseliny křemičité probíhající podle rovnice (8) [33].



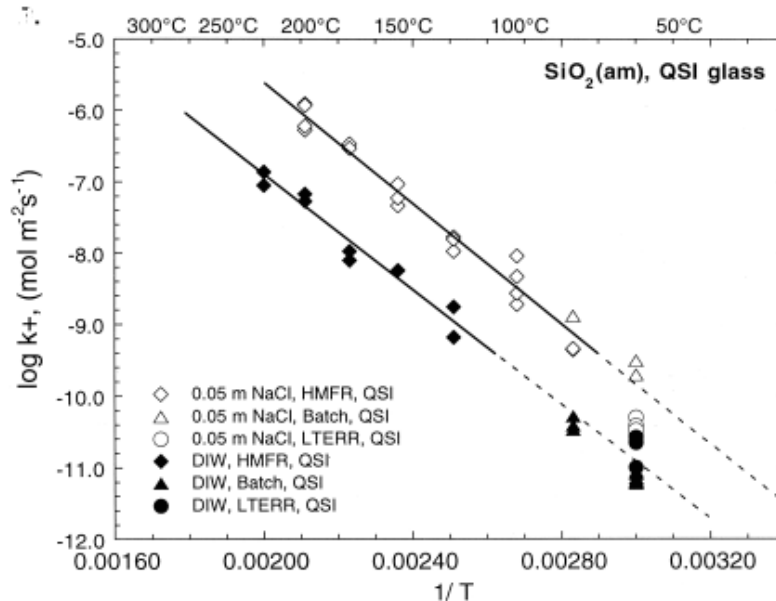
Obr. 3 Koncentrace kyseliny křemičité v roztoku v závislosti na čase rozpouštění a koncentraci elektrolytu v roztoku [33].

4.2 Rozpustnost v závislosti na teplotě

Závislost rychlosti rozpouštění na převrácené hodnotě teploty má lineární charakter, což lze pozorovat na Obr. 4. Rychlost rozpouštění roste s rostoucí teplotou [32]. Pomocí Arrheniovy rovnice (9) lze odhadnout aktivační energie rozpouštění oxidu křemičitého [32].

$$(9) \quad \log k_+ = \log A - \frac{E_{a, xp}}{2,303R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Bylo pozorováno, že aktivační energie opět nijak významně nezávisí na struktuře oxidu křemičitého.



Obr. 4 Rychlost rozpouštění oxidu křemičitého v závislosti na teplotě v destilované vodě a v 0,05 M roztoku NaCl [32].

Obr. 4 ukazuje, že malý přírůstek NaCl nezmění aktivační energii reakce, ale zvýší rychlost rozpouštění ~21x v porovnání s destilovanou vodou.

4.3 Rozpustnost v závislosti na struktuře oxidu křemičitého

Rychlost rozpouštění krystalického oxidu může být vyjádřena rovnicí (10):

$$(10) \quad r = k_{SiOH}(T) * \theta_{\equiv SiOH} + k_{SiO^-}(T) * \theta_{\equiv SiO_{tot}^-}$$

Rychlostní konstanty $k_{SiOH}(T)$ a $k_{SiO^-}(T)$ popisují reakci určitého typu skupin vyskytujících se na povrchu. $\theta_{\equiv SiOH}$ je část z celkového počtu neutrálních skupin na povrchu a $\theta_{\equiv SiO_{tot}^-}$ je součet všech skupin, které existují jako deprotonované hydroxyly nebo mají absorbovaný atom Na^+ ($\equiv SiONa^+$). Rovnice dobře popisuje rychlost rozpouštění krystalického oxidu křemičitého pro teploty od 20°C do 300°C pro pH od 2 do 12 a koncentracích sodíku do 0,5 mol/l.

Rychlost rozpouštění amorfního oxidu křemičitého je vyjádřena rovnicí (11):

$$(11) \quad r = k_+(a_{SiO_2(aq)}) * (a_{H_2O})^2 * \left(1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}}\right)$$

Zde $k_+(a_{SiO_2(aq)})$ je opět rychlostní konstanta. Tato fáze se při srovnatelných podmínkách rozpouští asi desetkrát rychleji než krystalický oxid křemičitý [35].

5. Křemičitá nanovlákna

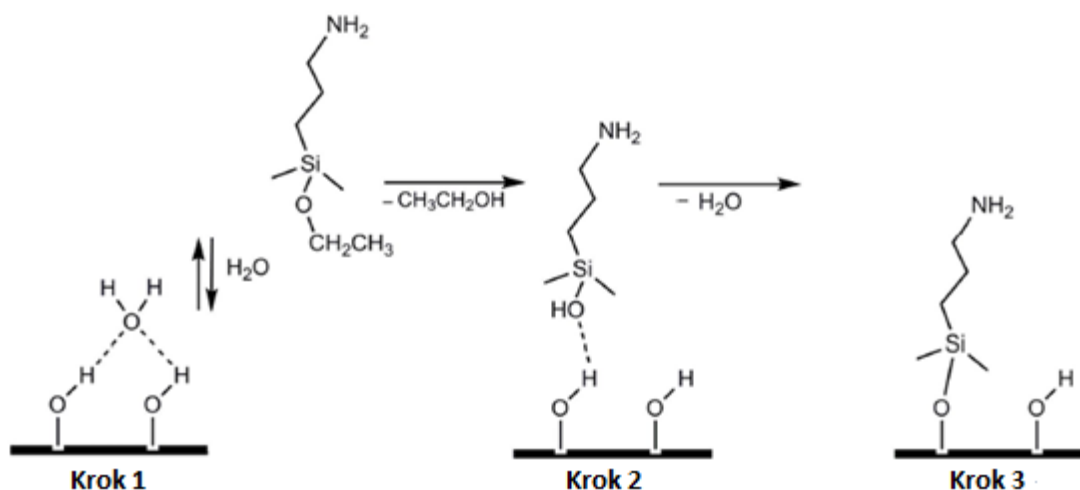
5.1 Chemie oxidu křemičitého

Křemík je jeden z nejhojněji se vyskytujících prvků na naší planetě. Jeho oxidy, krystalický oxid křemičitý (SiO_4) a amorfní oxid křemičitý (SiO_2), jsou stavebními kameny písku a křemene, které pokrývají 90% zemského povrchu. Díky jeho unikátním chemickým a fyzikálním vlastnostem jsou materiály na bázi křemíku hojně využívány v průmyslových aplikacích, např.: stavby a konstrukce (výroba betonu, skla, tmelů apod.), elektronika (dominantní materiál pro konstrukci integrovaných obvodů), potravinářský průmysl (konzervant) a medicína (potravinové doplňky, obvazové materiály, katétry a implantáty) [36].

Zvláště důležitá je chemie povrchu SiO_2 , která umožňuje připojování dalších funkčních skupin. Povrch oxidu křemičitého se za běžných podmínek pokrývá vrstvou hydroxylových skupin, jejichž průměrný počet byl stanoven na 5 OH skupin/nm² [37].

Díky hydroxylovým skupinám může být povrch modifikován jinými funkčními skupinami, jako jsou silany, polymery, polyetylen glykoly a hydrofobní skupiny (acyly aminokyselin apod.).

Příkladem reakčního mechanismu na povrchu SiO_2 může být reakce s 3-aminopropyldimethylethoxysilanem (APDMES). V první fázi reakce, dochází k hydrolyze ethoxy skupiny za vzniku Si-OH skupiny v molekule APDMES. Ve druhé fázi, APDMES silanol reaguje s povrchem SiO_2 za vzniku vodíkové vazby. Ve třetím kroku, dochází ke kondenzační reakci za uvolnění vody a vzniku kovalentní vazby mezi APDMES a povrchem SiO_2 . Schematický průběh reakce je naznačen na Obr. 5.



Obr. 5 Schéma reakčního mechanismu mezi povrchem SiO₂ a APDMES [37].

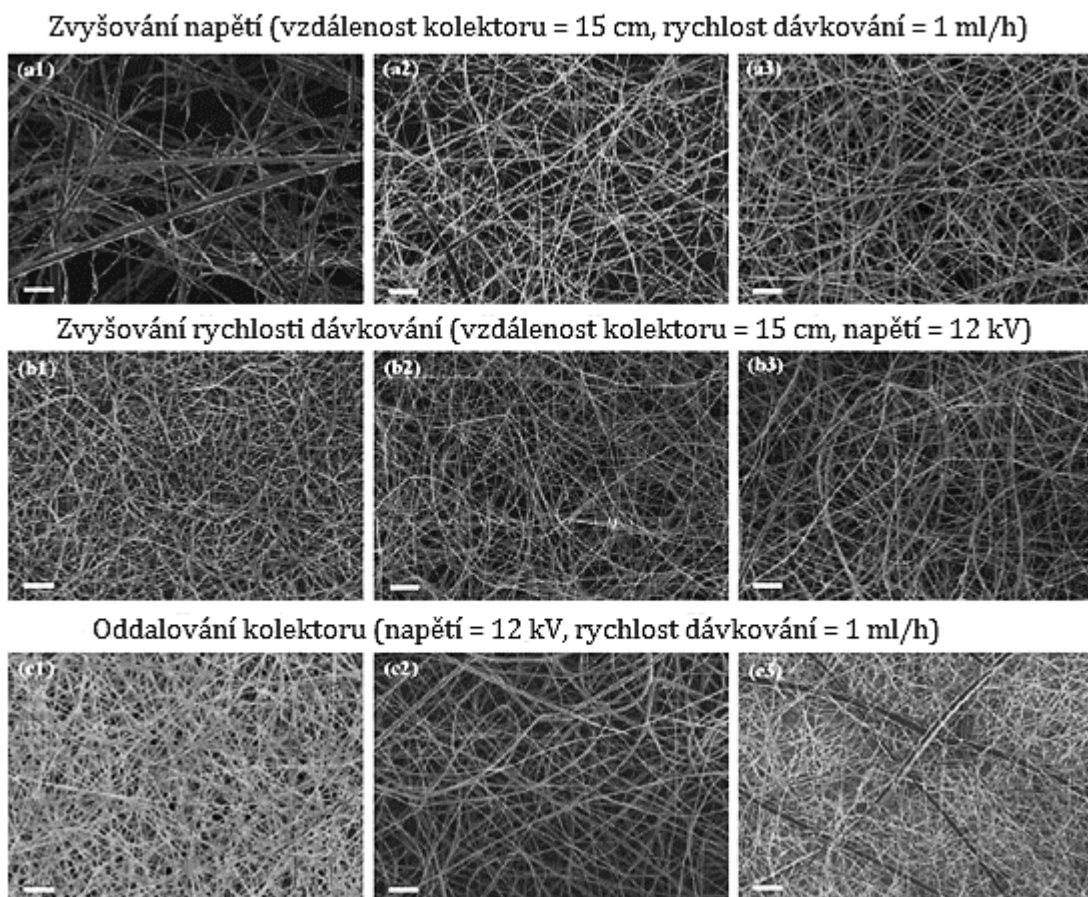
Aplikace makroskopického oxidu křemičitého jsou obecně považovány pro zdraví neškodné a pro člověka bezpečné. Situace je však jiná, dostaneme-li se do mikro, sub-mikro a nano-rozměrů, kde se fyzikální a chemické vlastnosti látek mohou značně lišit.

5.2 Příprava SiO₂ nanovláken

Nanovlákná oxidu křemičitého se dají, kromě elektrostatického zvlákňování roztoku připraveného metodou sol-gel, připravit i šablonovou syntézou nebo protlačením otvorem o daném průměru (řádově μm) [8], [38], [39].

5.3 Morfologie nanovláken

Volba parametrů při zvlákňování je klíčovým faktorem ovlivňujícím morfologii nanovláken. Obr. 6 zobrazuje SEM snímky SiO₂ nanovláken připravených při různých podmínkách zvlákňování. S rostoucím napětím (8 kV, 12 kV a 16 kV) se zlepšuje homogenita a uniformita průměru křemičitých nanovláken, Obr. 6 snímky (a1)-(a3). Vysoké napětí příznivě ovlivňuje morfologii nanovláken. Rychlost dávkování roztoku (0,2 ml/h, 0,8 ml/h a 1,6 ml/h) má vliv na průměr nanovláken, což lze pozorovat na Obr. 6, snímky (b1)-(b3). Zvětšení vzdálenosti mezi jehlou a kolektorem (10 cm, 15 cm a 20 cm) má stejný účinek jako snížení napětí, protože obě tyto změny parametru vedou k oslabení elektrického pole. S rostoucí vzdáleností mezi jehlou a kolektorem tedy dochází k degradaci uniformity nanovláken, což lze pozorovat na Obr. 6, snímky (c1)-(c3) [40].



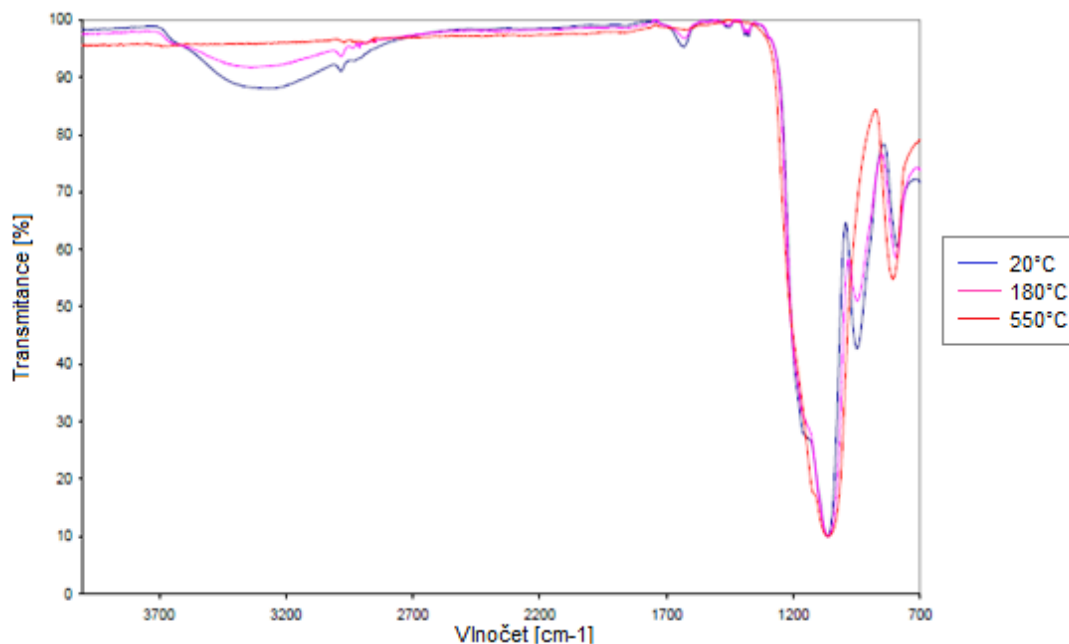
Obr. 6 Morfologie a změna velikosti SiO_2 nanovláken v závislosti na změně podmínek elektrospinningu [40].

5.4 Vlastnosti křemičitých nanovláken v závislosti na teplotě

Objektem zájmu vědců je průzkum změn vlastností křemičitých nanovláken při tepelné stabilizaci. Byla provedena studie, kde byly použity 4 různé rychlosti tepelné stabilizace nanovláken ($1-10^\circ\text{C}/\text{min}$) a výsledky byly prezentovány pomocí tepelné analýzy IR spektroskopie [41].

Bylo pozorováno, že při tepelné stabilizaci nanovláken dochází k uvolňování plynných fází. Byla studována tři spektra různých nanovláken: tepelně neupravených, nanovláken zahříváných na 180°C po dobu dvou hodin a nanovláken zahříváných na 550°C po dobu dvou hodin. IR spektra těchto nanovláken, ukázaných na Obr. 7, obsahovala maxima odpovídající organickým sloučeninám (2975 cm^{-1} a 1470 do 1380 cm^{-1}), vibračním stavům O-H vazeb (1630 cm^{-1} a pás kolem 3300 cm^{-1}), napěťovým vibračním Si-O vazeb

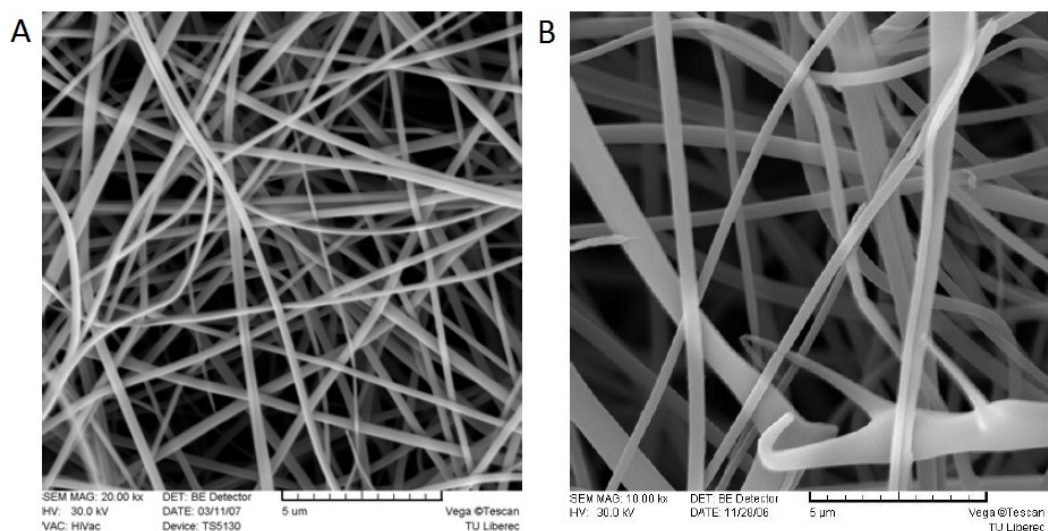
z Si-OH skupin (945 cm^{-1}) a ostatní maxima odpovídající napěťovým vibracím Si-O-Si skupin [41].



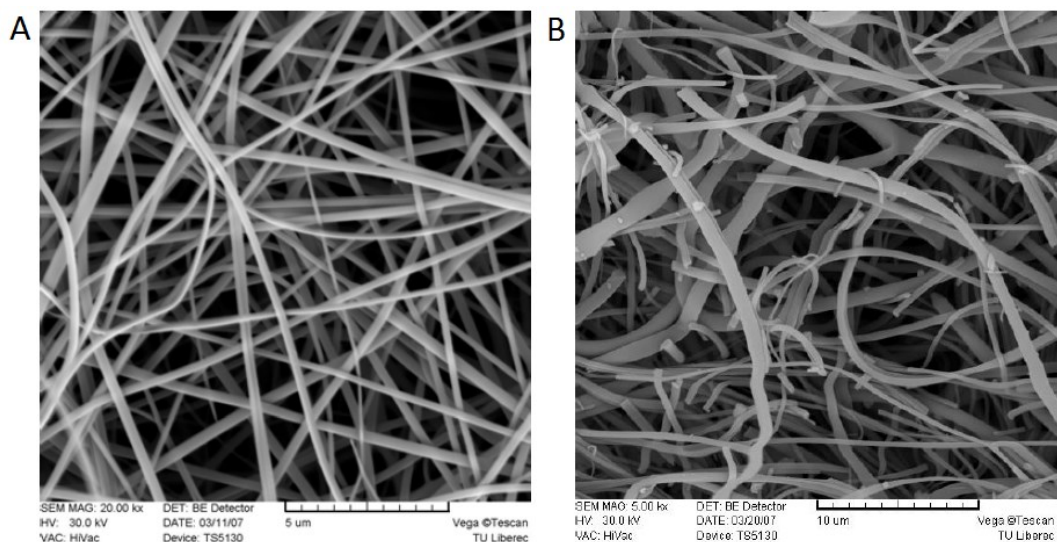
Obr. 7 IR spektra křemičitých nanovláken po působení různých teplot [41].

Z analýzy bylo zjištěno, že při teplotách kolem 100°C dochází k uvolňování fyzikálně vázané vody. Při teplotách kolem 350°C se uvolňuje voda vzniklá z uvolňování Si-OH vazeb, dále dochází k uvolnění všech zbytků organických skupin. Při teplotách kolem 550°C se v IR spektru vyskytují jen pásy odpovídající vazbám v amorfním SiO_2 [41].

Dále byla zkoumána morfologie vláken v závislosti na působící teplotě. Z Obr. 8 lze pozorovat, že při působení teploty 180°C je morfologie vláken zachována. Z Obr. 9 lze pozorovat, že při 800°C dochází k pokroucení vláken, ale morfologie stále zůstává zachována.



Obr. 8 Morfologie nanovláken: (A) nanovlákná bez tepelné úpravy – zvětšení: 20,00 kx, (B) nanovlákná po působení teploty 180°C – zvětšení: 10,00 kx [41].



Obr. 9 Morfologie nanovláken: (A) nanovlákná bez tepelné úpravy – zvětšení: 20,00 kx, (B) nanovlákná po působení teploty 800°C – zvětšení: 5,00 kx [41].

5.5 Toxicita křemičitých nanovláken

Jak již bylo uvedeno výše, mají nanovlákná velké uplatnění v průmyslových a biomedicínských aplikacích. Je však velmi důležité zabývat se potenciálním nebezpečím vzniku nádorových či jiných onemocnění způsobených kontaktem s těmito strukturami.

Za potenciálně karcinogenní vlákna mohou být považována vlákna, jejichž délka je větší než 5 μm a průměr menší než 3 μm a celkový poměr mezi délkou a průměrem vlákna je větší než tři [42].

Důležitým ukazatelem, zda jsou nanovlákna zdraví škodlivá, je jejich schopnost odolávat fyziologickému odbourávání v organismu neboli bio-perzistence. Testy bio-perzistence „in vivo“ sledují dobu - $t_{0,5}$, za kterou se odbourá polovina vláken aplikovaných do pokusného zvířete. Testy „in vitro“ sledují rychlost rozpouštění vláken v tělních tekutinách. Ze studií vyplývá, že za nezávadná vlákna lze považovat taková vlákna, jejichž rychlost rozpouštění se pohybuje v řádech $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Za bio- rozpustná vlákna jsou pak považována vlákna s rychlostí rozpouštění v desítkách až stovkách $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ [42]. V Tab. 2 jsou zveřejněny hodnoty rozpustnosti vláken publikované firmou Johns Manville. Zdravotně nezávadná vlákna jsou zvýrazněny zelenou barvou, žlutě je vyznačená hraniční hodnota a červeně vyznačené hodnoty nejsou považovány za zdravotně nezávadné [43].

Tab. 2 Testy zdravotní nezávadnosti [43].

Fibre	Type	"in vivo" $t_{0,5}$ [days]	"in vitro" R [$\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]
Crocidolite	Asbestos	817	<1
Amosite	Asbestos	418	<1
E Glass	FG Special App.	79	9
RCF1	Refractory Ceramic	55	3
475 Glass	FG Special App.	49	12
Rock Wool	MW, MMVF12	67	20
JM 901	FG Bldg. Insulation	14,5	300
Certain Teed	FG Bldg. Insulation	9	100
Slag Wool	MW, MMVF11	9	400
HT Stonewool	MW	6	59

6. Nanočástice

Nanočástice jsou částice jakéhokoliv tvaru, jejichž velikost je 1-100 nm a vykazují vlastnosti, které nenalezneme ve větších rozměrech téhož materiálu, například elektrické, optické a chemické vlastnosti [44], [45]. Parametry nanočástice jsou dány jejím tvarem, velikostí a strukturou. Nanočástice se vyskytují v podobě aerosolu (nejčastěji jako pevná nebo kapalná fáze ve vzduchu) nebo jako emulze (dvě kapalně fáze). Jejich povrchové vlastnosti, například povrchové napětí, lze ovlivňovat různými chemickými činidly.

6.1 Interakce nanočástic

V nanoměřítku jsou interakce mezi nanočásticemi zprostředkovány především slabými Wan der Waalsovými silami, polárními a elektrostatickými interakcemi nebo kovalentními vazbami [45]. Jsou-li nanočástice v roztoku, je důležité stabilizovat jejich povrchový náboj, aby nedocházelo ke koagulaci nebo agregaci částic. Tato stabilizace se provádí pomocí různých chemických činidel.

Například nanočástice amorfního oxidu křemičitého agregují různě v závislosti na jejich tvaru a velikosti (30–80 nm). V hypertonicém prostředí větší částice oxidu křemičitého agregují rychleji než malé nanočástice.

6.2 Interakce nanočástic s živými organismy

Všechny nanočástice, ve styku s pokožkou nebo tělními tekutinami, budou na svůj povrch adsorbovat makromolekuly. Tento proces závisí na vlastnostech povrchu nanočástice a na její povrchové energii [45].

Nanočástice mohou velmi snadno pronikat do biomolekul a transportovat se skrz membrány. Nejčastější způsob, jak se nanočástice dostanou do lidského organismu je inhalace. Bylo pozorováno, že vdechnuté nanočástice oxidu křemičitého mohou pronikat do krve, jater, srdce nebo krevních buněk [46], [47], [48], [49].

7. Nanočástice oxidu křemičitého

Jak již bylo zmíněno, chemie oxidu křemičitého je velmi rozmanitá, a proto je jeho využití v nano-měřítku relativně komplexnější než využití uhlíku, prvku ze stejné skupiny v periodické tabulce prvků. Uhlíkaté materiály nejsou vhodné pro medicínské aplikace, protože jsou nebiodegradabilní, setrvávají v tělních tkáních a působí toxicky, což bylo pozorováno v několika studiích [36].

7.1 Biodegradabilita křemičitých nanočástic

Křemičité nanočástice mají velký potenciál ve využití jako transportéry léčiv v živých organismech. Proto je velmi důležité zkoumat jejich rozpustnost v tělních tekutinách a jejich další způsob odbourávání v organismu.

Křemičité nanočástice v živých organismech rychle degradují za vzniku kyseliny křemičité Si(OH)_4 , jejíž stopové množství se nachází v kostech a ostatních tkáních v organismu [36], [50]. Povrch nanočástic je zpravidla pokryt i jinými atomy nebo substituenty, především hydridy Si-H, Si-H₂ a Si-H₃. Tyto vazby jsou mnohem reaktivnější než vazby C-H, což je dáno větší polarizací a menší energií vazby Si-H.

7.2 Biokompatibilita křemičitých nanočástic

Člověk je stále více vystavován kontaktu s křemičitými nano- a mikro-částicemi. Tento fakt je dán tím, že se stále objevují jejich nové aplikace. Jejich neblahý vliv není zcela prozkoumán a je podrobován intenzivnímu výzkumu [36], [51].

Existuje několik možností styku s křemičitými nanočásticemi. Mezi nejběžnější patří inhalace do plic, styk s pokožkou a průchod trávicím ústrojím.

7.3 Efekt inhalovaných křemičitých nanočástic

Brownova difúze dovoluje částicím cestovat vzduchem a vytváří tak možnost jejich inhalace do dýchacího ústrojí. Do plic se částice nejčastěji dostávají vdechnutím ústní nebo nosní dutinou. Tyto částice mohou způsobovat různá onemocnění plic včetně nádorového onemocnění. Nanočástice na bázi křemíku bohužel nevykazují slibné výsledky. Vdechnutí krystalického SiO_2 způsobilo onemocnění jako astma, intersticiální fibrózu, bronchitidu a dušnost. Naproti tomu amorfni SiO_2 byl shledán méně toxickým.

V literatuře se bohužel objevují špatně interpretovatelná data, co se toxicity nanočástic na bázi křemíku týče. Problémem je používání různých množství nanočástic, různá doba expozice a používání různých pokusných zvířat. V jedné studii byl za rozhodující faktor považován tvar a velikost částic [52]. Bylo zaznamenáno několik případů onemocnění způsobených inhalací, projevujících se symptomy jako pohrudniční výpotek nebo poškození pohrudnice.

Toxicita křemičitých nanovláken bude diskutována v praktické části, která vychází z naprosto nových a ještě nepublikovaných výsledků.

7.4 Styk křemičitých nanočástic s kůží

Dermálně podávané léky tvoří jedno z nejrozsáhlejších odvětví farmaceutického průmyslu. Kůže je orgánem s největším povrchem a je v neustálém kontaktu s částicemi rozptýlenými ve vzduchu, pro které představuje bariéru vstupu do měkkých tkání.

Aplikace křemičitých nanočástic na pokožku je většinou považována za bezpečnou. V literatuře se bohužel neobjevují systematické studie o kontaktu křemičitých nanočástic s pokožkou. V Tab. 3 je shrnuto několik studií interakce křemičitých nanočástic aplikovaných na pokožku metodami *in vitro*, *ex vivo* a *in vivo*.

Zhang a kol. porovnávali cytotoxicitu křemičitých nanočástic o průměrech 80 nm a 500 nm. Křemičité nanočástice s průměrem 80 nm snížily životaschopnost buněk a zastavily proliferaci lidských kožních fibroblastů. Bylo také pozorováno narušení mitochondrií, které vedlo k jejich disfunkci [53]. Nabeshi a kol. sledovali cytotoxicitu křemičitých nanočástic v závislosti na jejich velikosti při aplikaci na myši Langerhansovy buňky, což jsou dendritické buňky hvězdicovitého tvaru nacházející se v pokožce. Langerhansovy buňky tvoří asi 2–8 % buněk lidské pokožky a mají pravděpodobně stejný původ jako makrofágy, patří mezi antigen prezentující buňky. Pomáhají bránit tělo před látkami, které vstupují do těla přes pokožku.

Bylo zjištěno, že křemičité nanočástice o průměru 70 nm se mnohem více vstřebávají do pokožky a mají větší cytotoxicitu oproti nanočásticím o průměru 500 nm a 1000 nm [54].

Tab. 3 Přehled toxicity křemičitých nanočástic [36].

Typ částice	Velikost částice [nm]	Biologický systém	Doba působení [h]	Dávka [um/ml]	Závěry
SiO	7 nebo 10-20	In vitro - lidské keratinocyty	48	30 až 300	Při koncentraci 50 um/ml životaschopnost buněk klesla o 10% v porovnání s kontrolními buňkami
SiO	7 nebo 10-20	In vitro - 3D Epiderm TM	5 a 18	500	Nebyl pozorován rozdíl v životaschopnosti buněk oproti kontrolním buňkám
SiO	80	In vitro - liské kožní fibroblasty	24	100	Při vyšších koncentracích než 50 um/ml došlo ke snížení životaschopnosti buněk; došlo k zeslabení potenciálu membrány mitochondrií; byla poškozena buněčná adheze a migrace.
SiO	500	In vitro - liské kožní fibroblasty	24	100	Nebyl pozorován rozdíl v životaschopnosti buněk oproti kontrolním buňkám
SiO	70	In vitro - lidské keratinocyty	24	< 10	Při koncentracích vyšších než 1250 um/ml došlo ke zvýšenému uvolňování LDH (laktátdehydrogenáza).
SiO	300 a 1000	In vitro - lidské keratinocyty	24	< 10	Při koncentracích vyšších než 1250 um/ml nebyly pozorovány žádné pozorovatelné změny v uvolňování LDH.
SiO	10 až 80	In vitro - adherentní fibroblasty WD1 a CCD-966sk	48	různé	U WD1 došlo při koncentracích vyšších než 171 um/ml u 20% buněk ke snížení životaschopnosti, u CCD-966sk ke stejnému jevu došlo při koncentraci 224 um/ml. Došlo k pozastavení proliferace buněk a k poškození buněčných membrán.
SiO	3000	Ex vivo - liská pokožka	24	0,1% v 500 uL	Byl pozorován průnik částic přes epidermis (spodní vrstva pokožky)
SiO	95 a 160	Ex vivo - vzorky pacientů z plastické chirurgie	15	1000 až 4000	Částice o velikosti 171 nm se rozprostřely na svrchní vrstvě pokožky a na epitelu vrchních částí vlasových váčků.
SiO	7 nebo 10-20	In vivo (králíci)	24 a 72	nespecifikováno	Nebylo pozorováno žádné narušení pokožky.

8. Metabolismus křemíku v organismu

Křemík se do organismu dostává nejčastěji prostřednictvím trávicího ústrojí nebo vdechnutím do plic. Množství přijatého křemíku lze dobře určit z jeho obsahu v moči, protože množství vyloučeného křemíku v moči dobře koresponduje s množstvím přijatého křemíku, na čemž se shoduje několik studií. Podstatná část přijatého křemíku je vyloučena stolicí a nevyloučená část zůstává v organismu, hlavně v játrech a ledvinách [48], [49].

8.1 Trávicí ústrojí

Absorpce křemíku velmi závisí na jeho formě, ve které se v organismu vyskytuje. Přesný mechanismus nebyl dosud úplně objasněn.

Jednoduché nenabité formy křemíku jako je kyselina orthokřemičitá, která se běžně vyskytuje v pitné vodě, pivě a jiných tekutinách, se sliznicí střeva vůbec nebo jen velmi málo interaguje. Kyselina orthokřemičitá je velmi rychle absorbována v proximálních částech tenkého střeva do krve a vyloučena močí. Jakmile se křemík dostane do krve, má organismus velmi účinný mechanismus na jeho vyloučení močí. Vysoké příjmy křemíku totiž téměř neovlivňují jeho koncentraci v krvi, naopak v moči se změna projeví rychle a zřetelně [48].

Velké polymerní nabité formy křemíku interagují se stěnou střeva více a jsou tedy méně mobilní nebo mohou být příliš velké na to, aby mohli být vstřebány sliznicí do krve. Tyto částice jsou ve střevech jen velmi málo vstřebány a většina je vyloučena stolicí [48].

8.2 Dýchací ústrojí

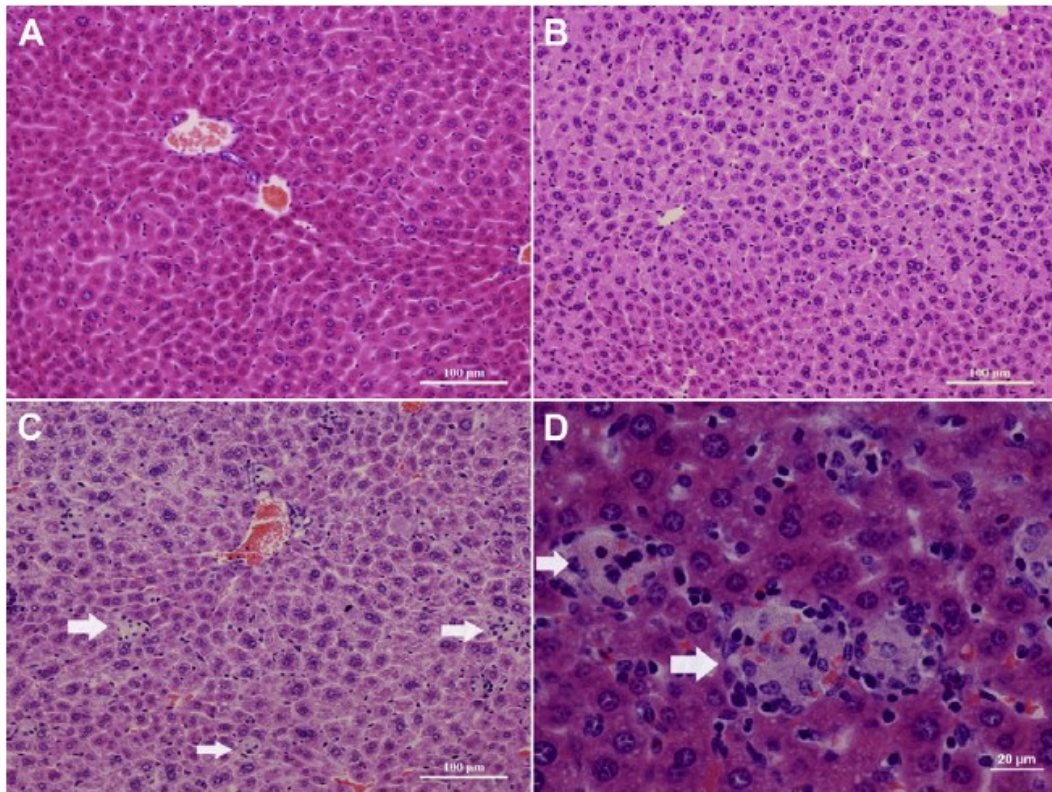
Křemík se do plic dostává inhalací malých částic, které jsou rozptýlené ve vzduchu v podobě křemičitého prachu. Většina částic je pak v plicích zachycena řasinkami plicního epitelu a jsou vykašlány nebo spolknuty. Nejmenší částice se dostávají až do plicních sklípků. Některé tyto částice jsou poté pohlceny fagocytárními buňkami. Ostatní vstřebané částice jsou pohlceny plicním parenchymem a následně se dostávají do lymfatického oběhu a do lymfatických uzlin. Nejmenší z těchto částic mohou být pomalu rozpouštěny mírně alkalickou tělní tekutinou a následně vyloučeny močí [49].

8.3 Játra a další orgány

Jak bylo zmíněno výše, křemičité nanočástice jsou dobře známé jako příčina plicních onemocnění. Byly však provedeny studie, které ukazují, že křemičité nanočástice způsobují více škody, jsou-li do těla dopraveny nitrožilně, kde způsobují poškození retikuloendoteliálního systému (RES), což je systém zajišťující nespecifickou obranu organismu (Kupfferovy buňky v játrech, alveolární makrofágy v plicích, buňky mesangia v ledvinách, specifické buňky ve slezině a lymfatických uzlinách). Je známo, že i vdechnuté nanočástice se dostávají do krevního oběhu a putují do vzdálených orgánů a to do již uvedených a dále také do mozku a srdce [46].

Studie prováděné na laboratorních myších ukazují, že křemičité nanočástice (o velikosti cca 110 nm) mají negativní dopad na jaterní buňky až při vyšších dávkách podávaných nitrožilně (25 mg/kg až 50 mg/kg), v těchto dávkách nanočástice u myší způsobily vznik křemičitých uzlin, které jsou příčinou vzniku nekrózy, zánětu, kalcifikace a také fibrózy jaterních buněk. Za jednu z příčin vzniku onemocnění je považováno poškození Kupferových buněk, což jsou velké jaterní makrofágy zajišťující obranu jater vůči různým částicím, které se do nich dostanou. Při nižších dávkách do 25 mg/kg nebyly pozorovány významné změny ani poškození jater [46], [47].

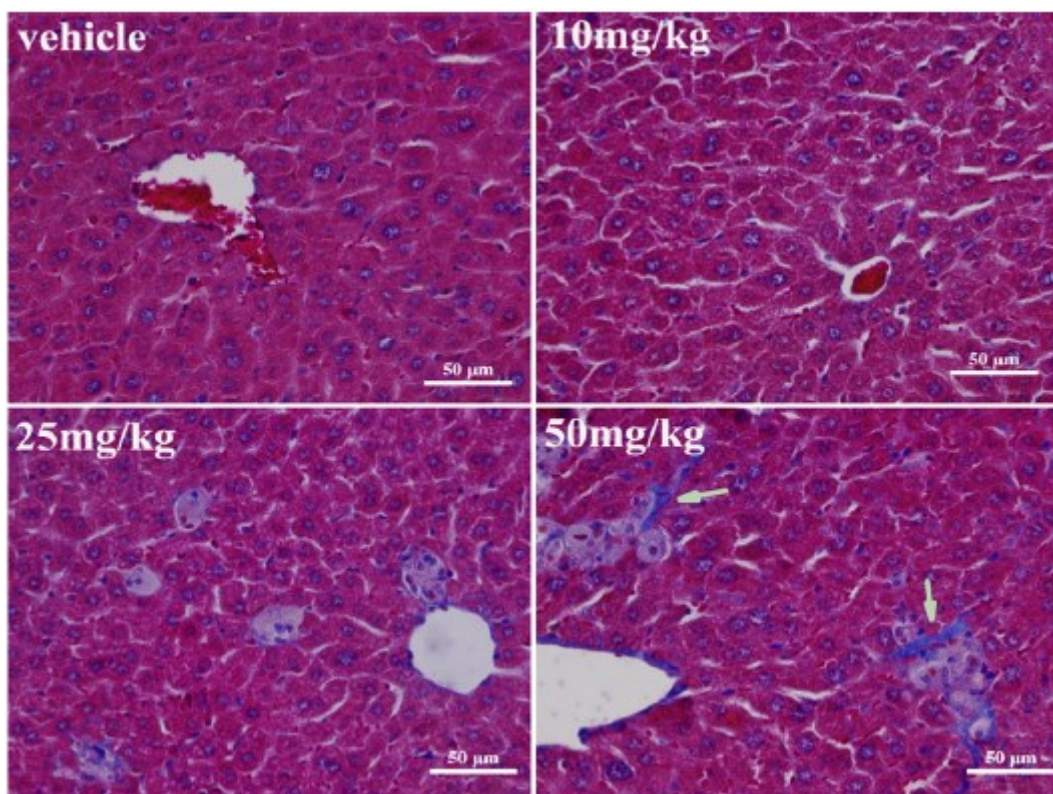
Na Obr. 10 a na Obr. 11 jsou ukázány snímky z histologické analýzy myších jater po nitrožilní aplikaci různých dávek křemičitých nanočástic. Při aplikaci dávky 50 mg/kg došlo vždy k poškození jaterních buněk.



Obr. 10 Histologická analýza myších jater po nitrožilní aplikaci křemičitých nanočástic. (A) Kontrolní snímek, normální zdravé hepatocyty. (B) Snímek hepatocytů po dávce 10 mg/kg, nejsou pozorovatelné žádné anomálie. (C) Po dávce 50 mg/kg je pozorovatelný vznik zánětu a křemičitých uzlin (šipky). (D) Zvětšené křemičité uzlin. [46].

Byla provedena studie, kde byl zkoumán vliv na poškození různých tkání (játra, slezina, ledviny) v závislosti na velikosti křemičitých nanočástic (70 nm, 300 nm a 1000 nm) a v závislosti na podávané dávce na 1 kg tělesné váhy (10 mg/kg, 30 mg/kg, 50 mg/kg a 100 mg/kg).

Bylo zjištěno, že nanočástice o velikostech 300 nm a 1000 nm nemají škodlivý účinek na žádnou ze zkoumaných tkání v jakékoliv dávce. Nanočástice o velikosti 70 nm podávané v dávkách 50 mg/kg a 100 mg/kg měly letální účinek na jaterní buňky už při jedné dávce, nebyl však pozorován žádný negativní vliv na slezinu a ledviny. Bylo také ukázáno, že křemičité nanočástice o velikosti 70 nm způsobují chronické poškození jater při dlouhodobé aplikaci v nízkých dávkách (10 mg/kg a 30 mg/kg), které při jednorázové aplikaci toxické nejsou [47].



Obr. 11 (Vehicle), myši jaterní tkáň, normální vzhled, (10 mg/kg) jaterní tkáň po aplikaci dávky 10 mg/kg nevykazuje žádné změny, (25 mg/kg) po dávkách 25 mg/kg se začíná objevovat malý stupeň fibrózy hepatocytů, (50 mg/kg) po dávkách 50 mg/kg se objevuje pokročilý stupeň fibrózy jater, šipky ukazují výskyt kolagenových vláken kolem vzniklých křemičitých uzlin [46].

III. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3. Schéma experimentální práce

3.1 Chemikálie

<i>Název</i>	<i>Molekulová hmotnost</i>	<i>Výrobce</i>
Chlorid sodný	58,44 g/mol	Lach-Ner
Izopropylalkohol	60,10 g/mol	Ing. Petr Švec - PENTA

3.2 Příprava vzorků

Při testech byla používána křemičitá nanovlákná vyrobená na Technické univerzitě v Liberci. Nanovlákná byla připravena metodou elektrostatického zvlákňování.

3.3 Tepelná stabilizace křemičitých nanovláken

Při pokusech byly provedeny dvě série tepelných stabilizací. V první sérii byla nanovlákná tepelně stabilizována při nižších teplotách a s menšími rozdíly teplot mezi jednotlivými tepelnými stabilizacemi, viz Tab. 5, ale výsledky nesplňovaly naše očekávání, proto byly teploty pro stabilizaci vláken změněny, viz Tab. 4, a byla provedena druhá série měření.

Připravená křemičitá nanovlákná byla vložena do předem vytemperované sušárny na požadovanou teplotu stabilizace. Nanovlákná byla do pece vkládána na podložce vytvořené z alobalu a byla temperována vždy po dobu dvou hodin, přičemž maximální odchylka teploty během stabilizace byla $\pm 3^{\circ}\text{C}$. Tepelná stabilizace nanovláken pro teploty nad 240°C byla prováděna v muflové peci obdobným způsobem. Rozdílem bylo, že nanovlákná byla uložena mezi dvě korundové destičky tak, aby nedošlo k jejich kontaminaci keramickým prachem v peci.

Po dvou hodinách byla tepelně stabilizovaná nanovlákná vložena do obálky vytvořené z pečicího papíru tak, aby se povrch nanovláken nedotýkal voskované strany papíru a následně uložena do opětovně uzavíratelného ZIP sáčku.

3.3.1 Značení vzorků

Následující tabulky, Tab. 5 a Tab. 4, obsahují přehled značení vzorků v první a v druhé sérii pokusů. Například označení A24 – 48h znamená, že se jedná o nanovlákná, která byla tepelně stabilizována při teplotě 180°C a byla loužena ve fyziologickém roztoku ve vodní lázni při 36°C po dobu 48 hodin.

3.3.2 Testy rozpustnosti

Tab. 5 Teploty stabilizace v 1. sérii

1. série pokusů			
medium	A	fyziologický roztok	
	B	destilovaná voda	
teplota zpracování	teplota loužení	teplota loužení	doba loužení
[°C]	23°C	36°C	[h/dny]
20	11	21	
120	12	22	
150	13	23	
180	14	24	
210	15	25	
240	16	26	
270	17	27	
300	18	28	

Tab. 4 Teploty stabilizace ve 2. sérii

2. série pokusů			
medium	C	fyziologický roztok	
	D	destilovaná voda	
teplota zpracování	teplota loužení	teplota loužení	doba loužení
[°C]	23°C	36°C	[h/dny]
20	11	21	
180	12	22	
300	13	23	
400	14	24	
500	15	25	
600	16	26	
700	17	27	
800	18	28	

Z tepelně stabilizovaných nanovláken byly připraveny navážky o hmotnostech $m=(4,5\pm 0,4)$ mg. Jednotlivé navážky byly následně umístěny do uzavíratelných PET lahviček o objemu $V=100$ ml.

Do PET lahviček se vzorky stabilizovaných nanovláken bylo přidáno 80 ml destilované vody nebo 80 ml fyziologického roztoku o koncentraci 9 hm%. Takto připravené lahvičky byly následně vloženy do předem vytemperované vodní lázně s třepačkou, přičemž teplota vodní lázně byla 23°C nebo 36°C, na stanovenou dobu loužení.

Po uplynutí požadované doby loužení bylo z lahvičky injekční stříkačkou odebráno cca 50 ml roztoku. Odebraný roztok byl poté přefiltrován přes filtr s póry o průměru 450 nm do uzavíratelné PET lahvičky, přičemž 20 ml roztoku bylo posláno na chemickou analýzu (stanovení obsahu SiO_2) a zbylých 30 ml bylo ponecháno pro analýzu na přístroji Zetasizer Nano ZS.

V případě, že se vzorek nanovláken za dobu loužení zcela nerozpustil, byl z lahvičky odebrán, propláchnut izopropylalkoholem a uložen do Petriho misky dokud nevyschnul. Z vybraných vzorků byly pořízeny snímky na rastrovacím elektronovém mikroskopu VEGA3 TESCAN.

3.4 Charakterizace produktů

3.4.1 Rastrovací elektronová mikroskopie – SEM

Snímkování nanovláken bylo provedeno na rastrovacím elektronovém mikroskopu VEGA3 TESCAN na Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace (operátor P. Exnar). Na povrch vzorků byla před snímkováním naprášena velmi tenká vrstva zlata pro odvod náboje.

3.4.2 Stanovení množství oxidu křemičitého ve výluzích

Stanovení obsahu oxidu křemičitého ve výluhu bylo provedeno formou stanovení celkového obsahu křemíku metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázanou plasmou. K analýze byl použit přístroj ICP/OES Optima 2100DV Perkin Elmer v laboratoři chemických sanačních procesů CXI (operátor Ing. P. Parma). Měření bylo provedeno v axiálním uspořádání, s výkonem generátoru 1500 W (pracovní frekvence generátoru je 40 MHz). Návaznost byla zajištěna prostřednictvím referenčních materiálů firmy Analytika Praha. Ke všem operacím byla pro ředění použita ultračistá voda o rezistivitě $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ připravená na zařízení ELGA.

3.4.3 Zetasizer Nano ZS

Jedná se o koloidní analyzátor, který umožňuje charakterizovat koloidní disperzní soustavy, určit velikosti částic, případně jejich molekulovou hmotnost a stabilitu. Výhodou je, že umí měřit vzorky v širokém rozmezí koncentrací a velikost částic se může pohybovat ve velikostech od desetin nanometrů až do řádu jednotek mikrometrů. [55]

IV. VÝSLEDKY A DISKUZE

4. Vyhodnocení testů rozpustnosti křemičitých nanovláken

Při prvních sériích testů (podle Tab. 5) bylo zjištěno, že v rozmezí teplot tepelného zpracování nanovláken od laboratorní teploty do 300 °C jsou rozdíly v rozpustnosti minimální. Proto byly realizovány testy podle druhé série. Dále při první sérii testů došlo k problémům s třepačkou a odfiltrovávání nerozpuštěných nanovláken a získané výsledky nebyly reprodukovatelné. Proto nejsou v práci uvedeny.

Také měření výluhů na přístroji Zetasizer Nano ZS neposkytly reprodukovatelné a interpretovatelné výsledky. Proto bylo po počátečních měřeních od dalšího sledování upuštěno a výsledky nejsou uvedeny.

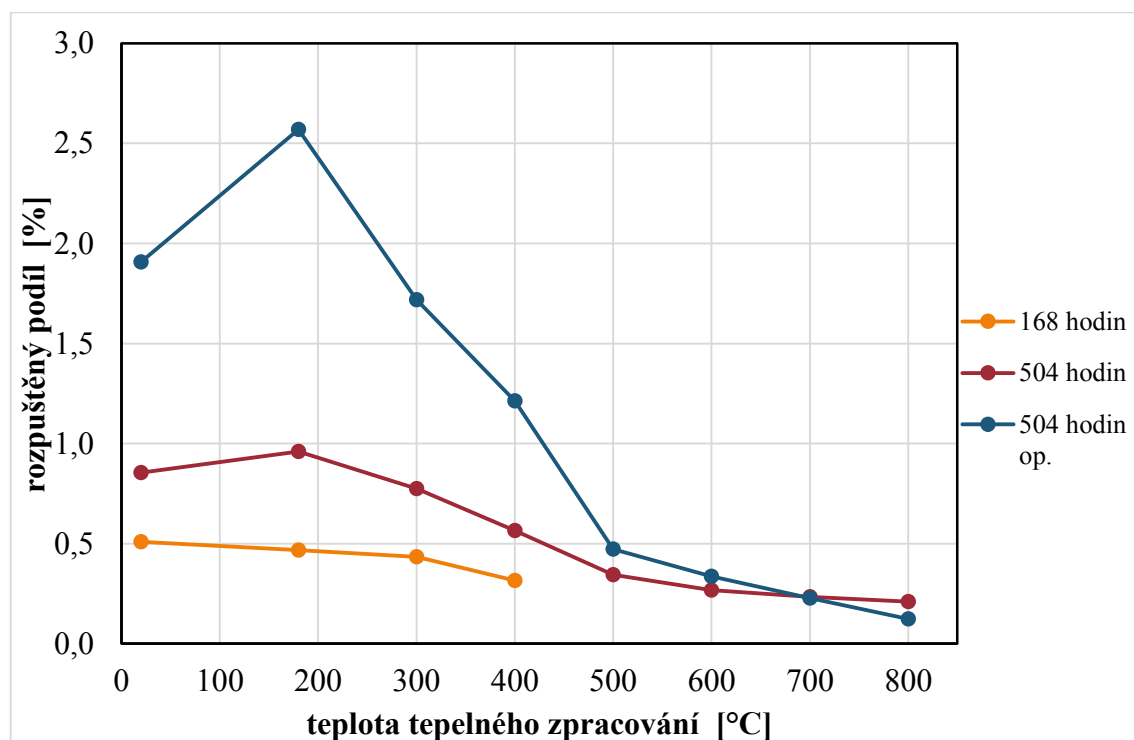
4.1 Rozpouštění v destilované vodě při 23°C

Na Graf 1 je zobrazena závislost rozpuštěného podílu nanovláken v závislosti na teplotě tepelného zpracování. Množství rozpuštěného podílu je největší pro nanovlákná, která nebyla tepelně stabilizována a jeho množství roste s rostoucí dobou rozpouštění. U nanovláken rozpouštěných 168 hodin jsou hodnoty rozpuštěného podílu tak nízké, že poslední 4 hodnoty byly z grafu odstraněny z důvodu malé přesnosti, všechny hodnoty rozpuštěného podílu jsou uvedeny v Příloze č. 2 (Tabulka 6) na přiloženém CD. Pro nanovlákná rozpouštěná 504 hodin, bylo stanovení rozpuštěného podílu provedeno dvakrát. Pro nanovlákná tepelně stabilizovaná do 400°C se hodnoty značně liší a pro přesnější představu o množství rozpuštěného podílu by bylo třeba provést více opakovaných měření.

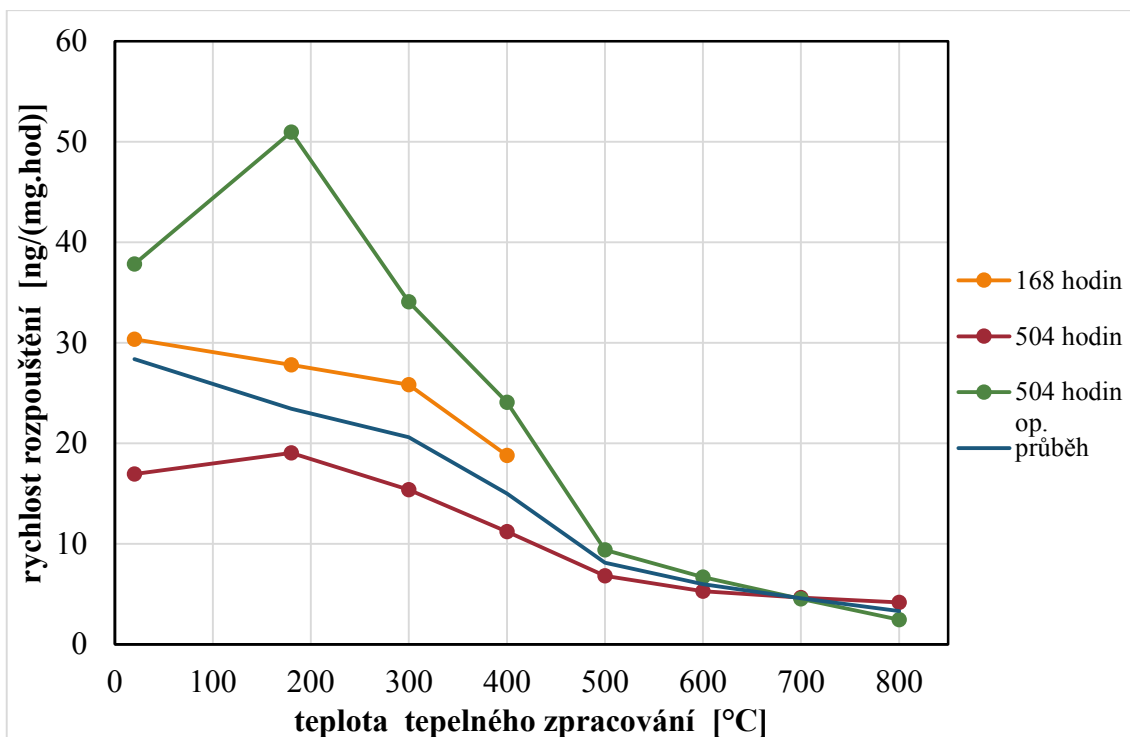
Graf 2 znázorňuje závislost rychlosti rozpouštění na teplotě tepelného zpracování. Podle očekávání rychlost rozpouštění klesá s rostoucí teplotou stabilizace. Bez ohledu na teplotu stabilizace se všechna nanovlákná v destilované vodě při 23°C rozpouští velmi pomalu. Jako průběh je na Graf 2 znázorněn nejpravděpodobnější průběh závislosti rychlosti rozpouštění na teplotě tepelného zpracování.

Na Graf 3 je znázorněna závislost poločasu rozpouštění nanovláken - $t_{0,5}$ v závislosti na teplotě tepelného zpracování. Tepelně nezpracovaná nanovlákná mají průměrný poločas rozpouštění přibližně 822 dnů, což je hodnota, která několikanásobně přesahuje hodnotu považovanou za zdraví nezávadnou (viz. Tab. 2). Nanovlákná tepelně stabilizovaná při 800°C představují křemenné sklo, jejich průměrný poločas rozpouštění dosahuje hodnoty 6756 dnů, což je přibližně 18,5 let. Jako průběh je na grafu 3 znázorněn nejpravděpodobnější průběh závislosti poločasu rozpouštění na teplotě tepelného zpracování.

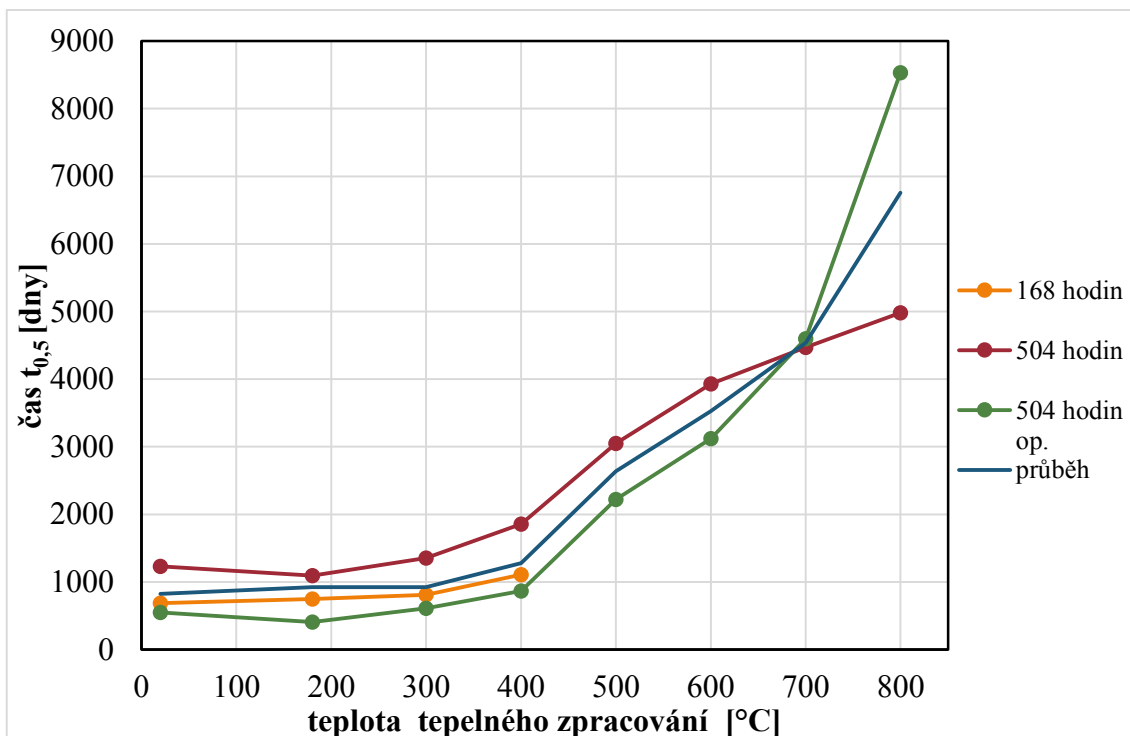
Na obrázku, Obr. 12, jsou SEM snímky výchozích křemičitých nanovláken tepelně stabilizovaných při 180°C/2 hodiny. Jednotlivá nanovlákná jsou uspořádána chaoticky a jejich průměr není uniformní. V nanovláknenné vrstvě se vyskytují i silnější vlákna, která zlepšují její mechanické vlastnosti.



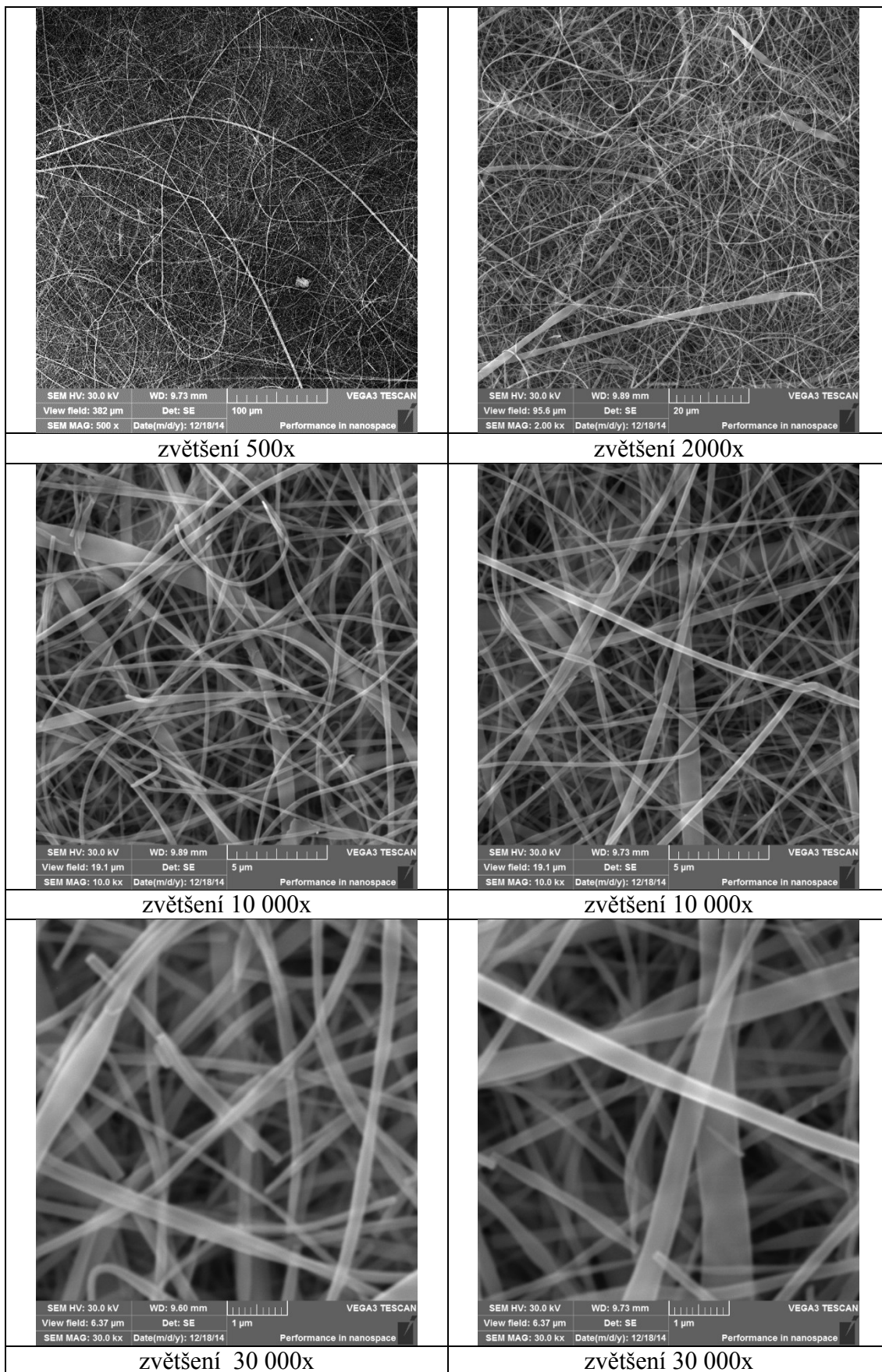
Graf 1 Závislost rozpuštěného podílu nanovláken na teplotě zpracování – B23.



Graf 2 Závislost rychlosti rozpouštění na teplotě zpracování nanovláken – B23.



Graf 3 Závislost poločasu rozpouštění nanovláken na teplotě zpracování – B23.



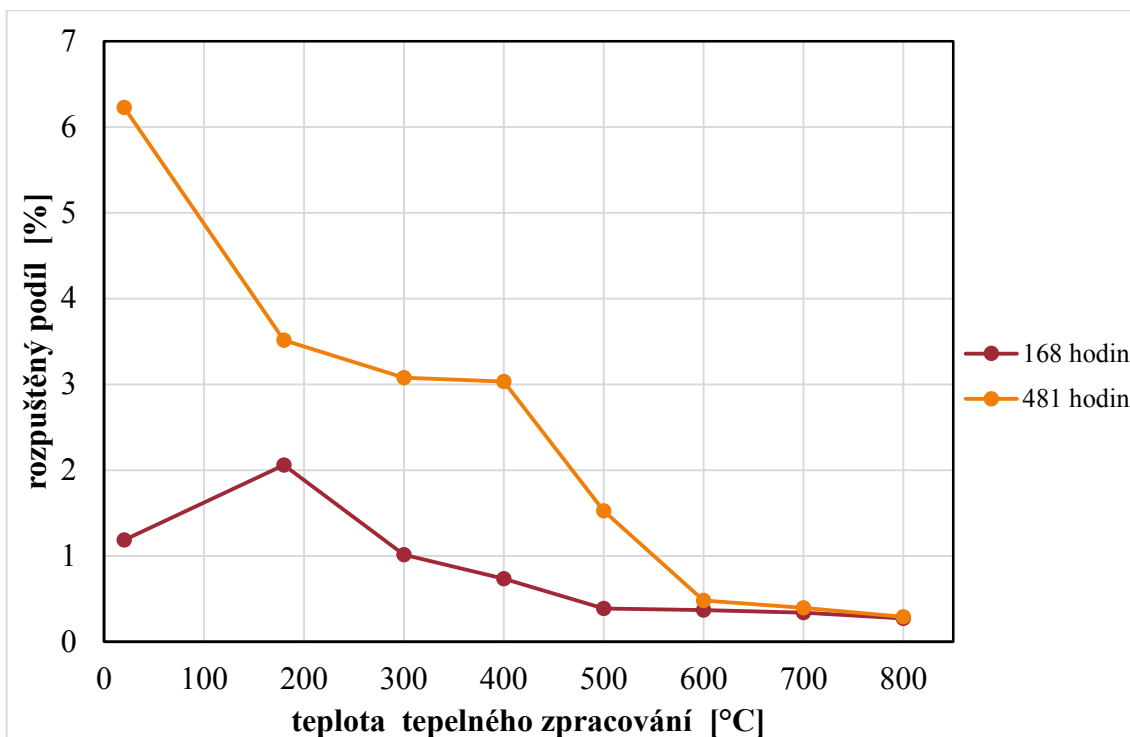
Obr. 12 Východí křemičitá nanovlákna po tepelném zpracování 180 °C/2 hodiny při různém zvětšení. VEGA3 TESCAN.

4.2 Rozpuštění v destilované vodě při 36°C

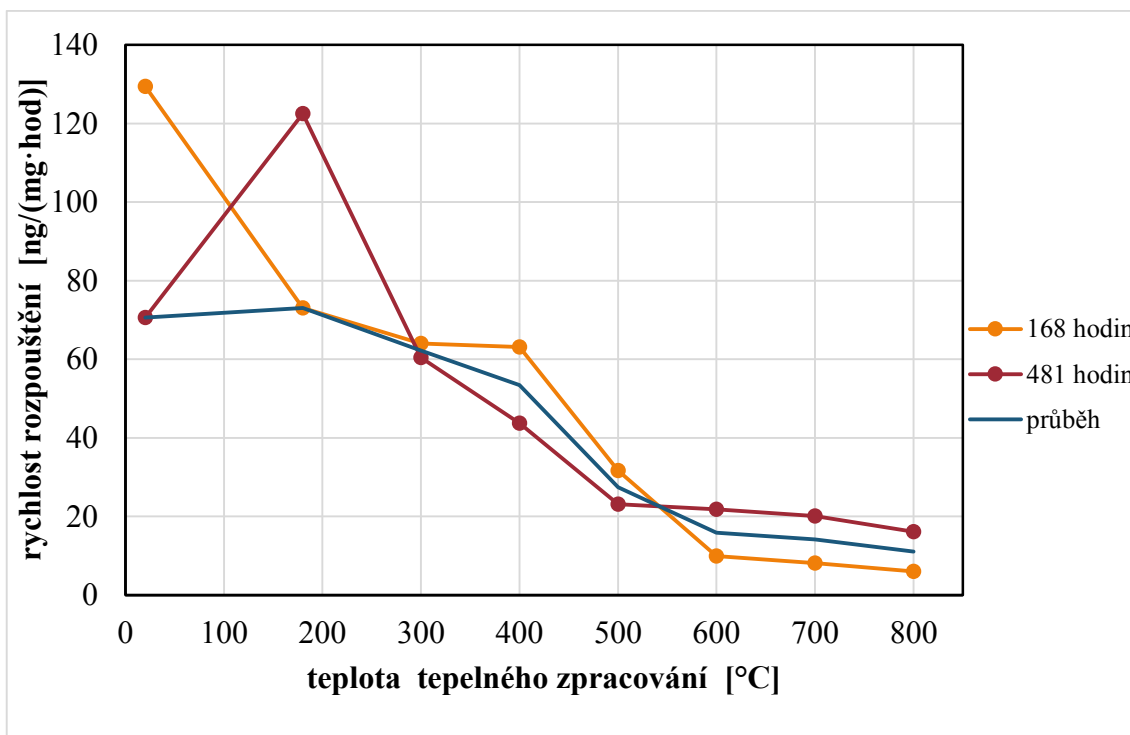
Na Graf 4 je zobrazena závislost rozpuštěného podílu nanovláken v závislosti na jejich tepelné stabilizaci. Množství rozpuštěného podílu je největší pro tepelně nestabilizovaná nanovlákná a poté klesá s rostoucí teplotou stabilizace. Dále lze pozorovat hodnoty, které se vymykají trendu dané křivky. Tyto hodnoty jsou v Příloze č. 3 na přiloženém CD vyznačeny červeně (Tabulka 9, Tabulka 10). Chyby pravděpodobně vznikly při filtraci výluhu, kdy přes filtr pronikly malé částice z nedokonale rozpuštěných nanovláken.

Graf 5 zobrazuje závislost rychlosti rozpouštění na tepelné stabilizaci. Podle očekávání rychlost rozpouštění nanovláken klesá s rostoucí teplotou stabilizace. Nanovlákná bez tepelné stabilizace se tedy rozpouští nejrychleji a to rychlostí 70,6 ng/(mg·hod). Oproti tomu nanovlákná tepelně stabilizovaná při 800°C se rozpouští rychlostí 11,1 ng/(mg·hod). Výraznější pokles rychlosti rozpouštění nastává u nanovláken stabilizovaných při teplotách nad 500°C. Křivka „průběh“ znázorňuje nejpravděpodobnější hodnoty, které nejlépe vystihují vývoj grafu.

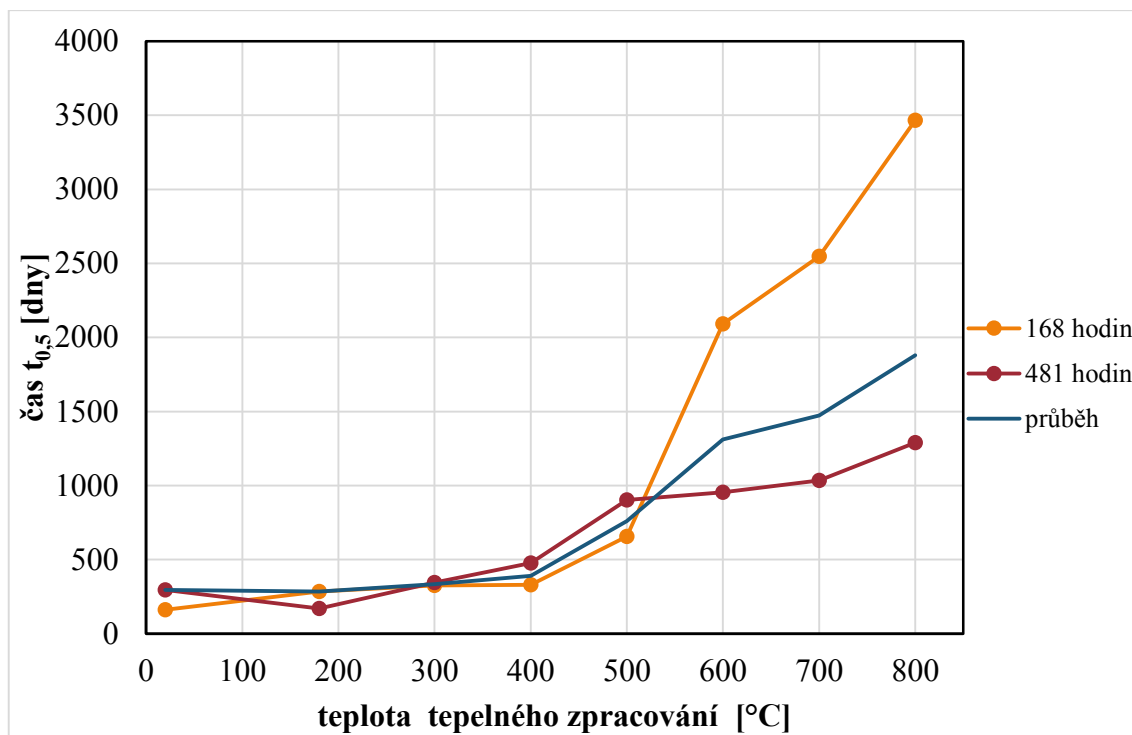
Na Graf 6 je znázorněn čas potřebný pro rozpouštění poloviny nanovláken – poločas rozpouštění v závislosti na tepelné stabilizaci. Z grafu je patrné, že ani nanovlákná bez tepelné stabilizace se nepřibližují hodnotám, které jsou podle Tab. 2 považovány za zdravotně nezávadné. Jedná se ovšem o rozpouštění nanovláken v destilované vodě a jak bude ukázáno dále, jsou hodnoty poločasu rozpouštění nanovláken při rozpouštění ve fyziologickém roztoku z tohoto hlediska mnohem příznivější. Křivka „průběh“ znázorňuje nejpravděpodobnější hodnoty, které nejlépe vystihují vývoj grafu.



Graf 4 Závislost rozpuštěného podílu nanovláken na tepelné stabilizaci – B36

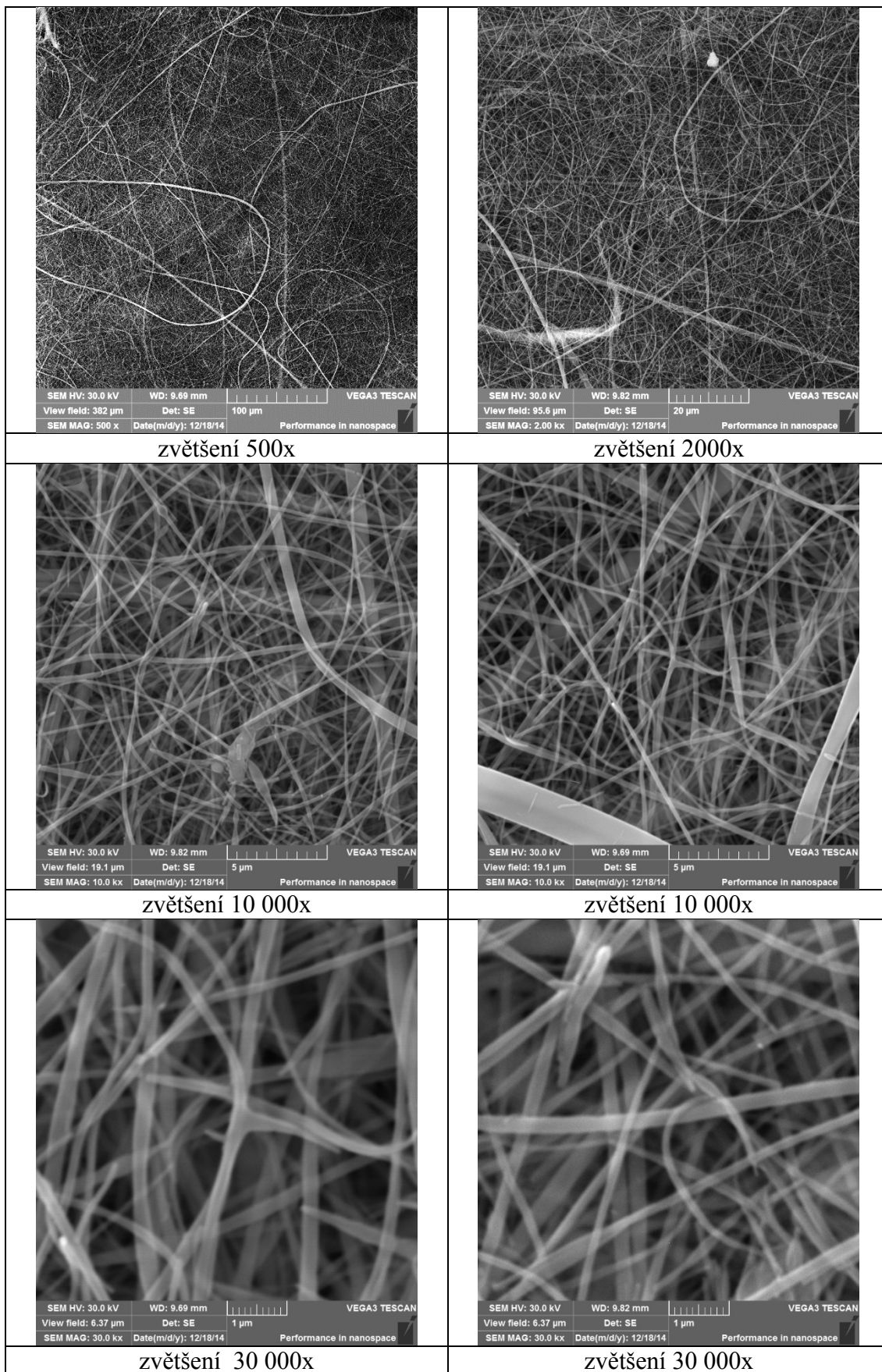


Graf 5 Závislost rychlosti rozpuštění nanovláken na tepelné stabilizaci – B36.



Graf 6 Závislost poločasu rozpouštění na tepelné stabilizaci nanovláken – B36.

Obr. 13 ukazuje SEM snímky křemičitých nanovláken tepelně zpracovaných při 180°C/2 hodiny, které byly rozpouštěny v destilované vodě při 36°C po dobu 186 hodin, při různém zvětšení. Porovnáním Obr. 13 s Obr. 12 je patrné, že rozpouštění nanovláken v destilované vodě nemá žádný vliv na jejich morfologii. Vzhledem k velmi dlouhým poločasům rozpouštění by se nanovláknka musela rozpouštět mnohem déle, aby byly pozorovatelné alespoň nějaké změny.



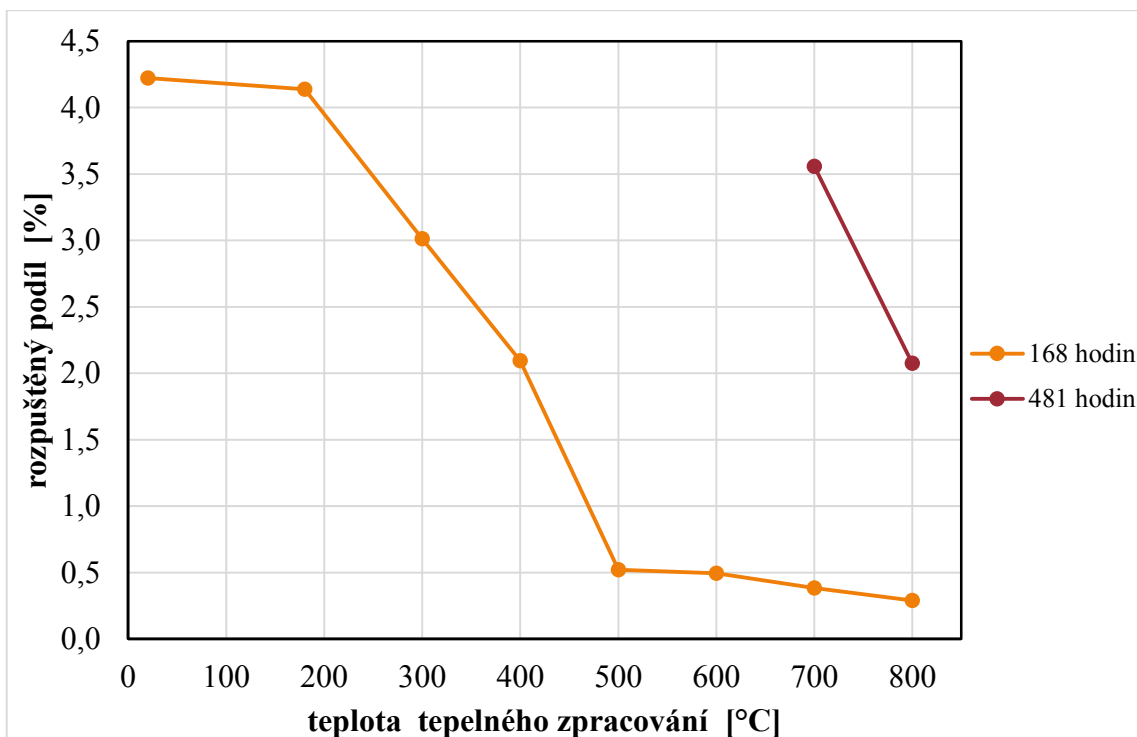
Obr. 13 Křemičitá nanovlákna po tepelném zpracování 180 °C/2 hodiny a loužení v destilované vodě (36 °C, 168 hodin) při různém zvětšení. VEGA3 TESCAN.

4.3 Rozpuštění ve fyziologickém roztoku při 23°C

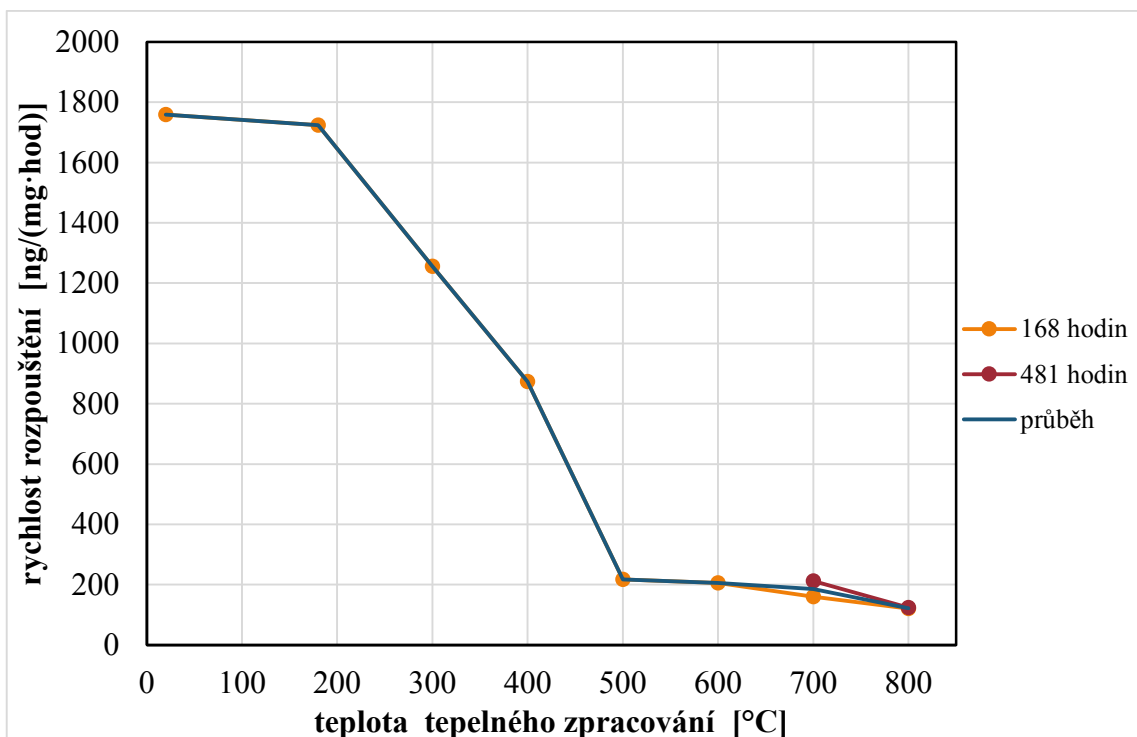
Na Graf 7 je zobrazena závislost rozpuštěného podílu nanovláken v závislosti na jejich tepelné stabilizaci. Červená křivka obsahuje pouze poslední dva body, protože předešlé hodnoty musely být zanedbány z důvodu velkého rozpuštěného podílu, všechny hodnoty jsou uvedeny v Dodatku 4. Je-li rozpuštěný podíl nanovláken větší než cca 30 %, roztok se oxidem křemičitým prakticky nasytí a dochází ke zpětnému srážení křemičitých nanočástic z roztoku za vzniku silikagelu, který znehodnocuje výsledky měření.

Graf 8 znázorňuje závislost rychlosti rozpouštění nanovláken ve fyziologickém roztoku na jejich tepelné stabilizaci. Nanovlákná bez tepelné stabilizace se rozpouští ve fyziologickém roztoku přibližně 60x rychleji než v destilované vodě při 23°C a to rychlostí 1759 ng/(mg·hod). Rychlost rozpouštění prudce klesá s rostoucí teplotou stabilizace až do 500°C, při vyšších teplotách stabilizace se rychlost rozpouštění už nemění tak podstatně. Stejně jako tomu bylo při rozpouštění nanovláken v destilované vodě, nastává u hodnoty tepelné stabilizace 500°C jakýsi zlom. Křivka „průběh“ znázorňuje nejpravděpodobnější hodnoty, které nejlépe vystihují vývoj grafu.

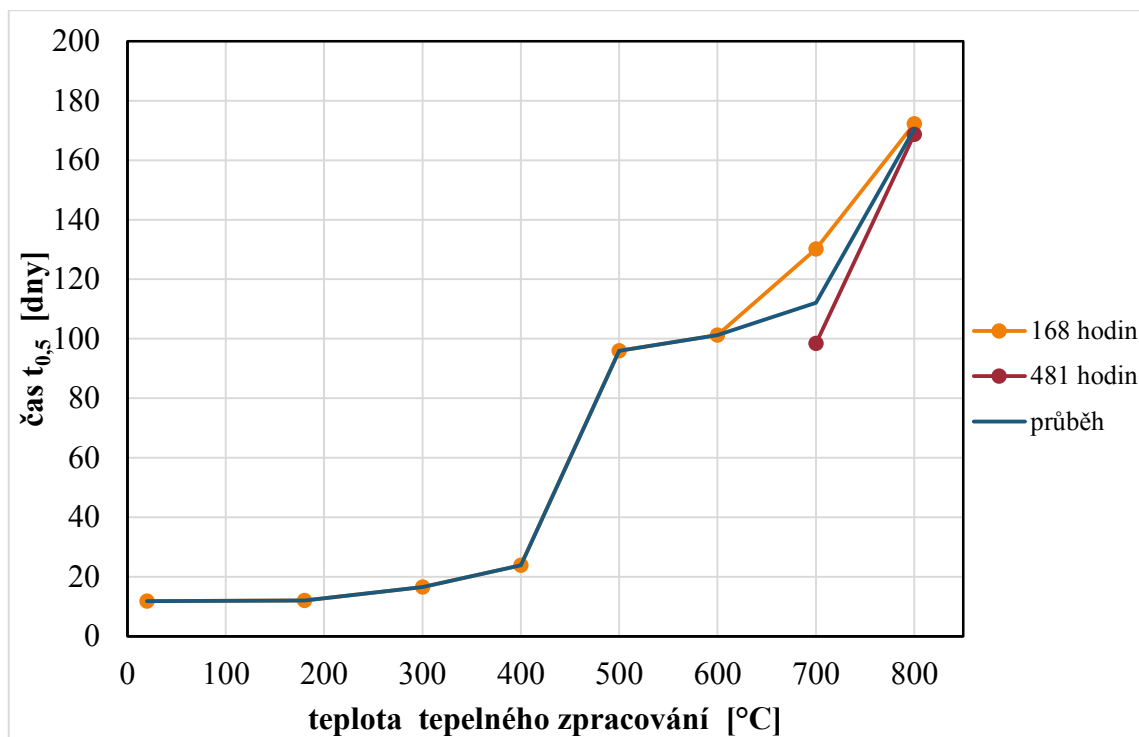
Graf 9 zobrazuje závislost poločasu rozpouštění křemičitých nanovláken v závislosti na teplotě tepelného zpracování. Hodnoty poločasu rozpouštění nanovláken ve fyziologickém roztoku se podstatně snížily oproti hodnotám získaných pro destilovanou vodu. Nanovlákná, která byla tepelně zpracována do teploty 400°C lze považovat za zdravotně nezávadná (viz. Tab. 2). Hraničních hodnot dosahují nanovlákná tepelně zpracovaná při 500°C. Nanovlákná zpracována při vyšších teplotách dosahují poločasů rozpouštění vysoko nad hranicí hodnot, které lze považovat za bezpečné. Křivka „průběh“ znázorňuje nejpravděpodobnější hodnoty, které nejlépe vystihují vývoj grafu.



Graf 7 Závislost rozpuštěného podílu na teplotě zpracování – A23.



Graf 8 Závislost rychlosti rozpouštění na teplotě zpracování – A23.



Graf 9 Závislost poločasu rozpouštění nanovláken na tepelné stabilizaci – A23.

4.4 Rozpouštění ve fyziologickém roztoku při 36°C

Graf 10 zobrazuje závislost rozpuštěného podílu nanovláken loužených ve fyziologickém roztoku při 36°C. Hodnoty rozpuštěného podílu jasně vypovídají o tom, že zvýšení teploty má velký vliv na rozpustnost křemičitých nanovláken. Například u tepelně nezpracovaných nanovláken rozpouštěných 167 hodin při 36°C je množství rozpuštěného podílu téměř 18x větší v porovnání s rozpouštěním při 23°C ve fyziologickém roztoku. Vzhledem k vysokým rozpuštěným podílům nanovláken se dá předpokládat, že téměř ve všech případech docházelo ke zpětnému srážení rozpuštěného oxidu křemičitého za vzniku silikagelu. Výjimkou jsou nanovlákná rozpouštěná 6 hodin a dále nanovlákná rozpouštěná 24 hodin a 48 hodin, která byla tepelně zpracována při teplotách vyšších než 600°C, protože v těchto případech se množství rozpuštěného podílu pohybuje do 5 %.

Graf 11 zobrazuje závislost rychlosti rozpouštění v závislosti na tepelném zpracování nanovláken. Rychlosti rozpouštění pro jednotlivé teploty zpracování si neodpovídají, protože při delších časech rozpouštění už docházelo ke zpětnému srážení rozpuštěného oxidu křemičitého a tudíž získané výsledky nepodávají přesné informace. Z tohoto důvodu nebyl navržen předpokládaný průběh této závislosti. I přes velký rozptyl hodnot, je z grafu patrné, že rychlost rozpouštění klesá s rostoucí teplotou stabilizace nanovláken jako tomu bylo i v předchozích pokusech (viz. Graf 2, Graf 5 a Graf 8).

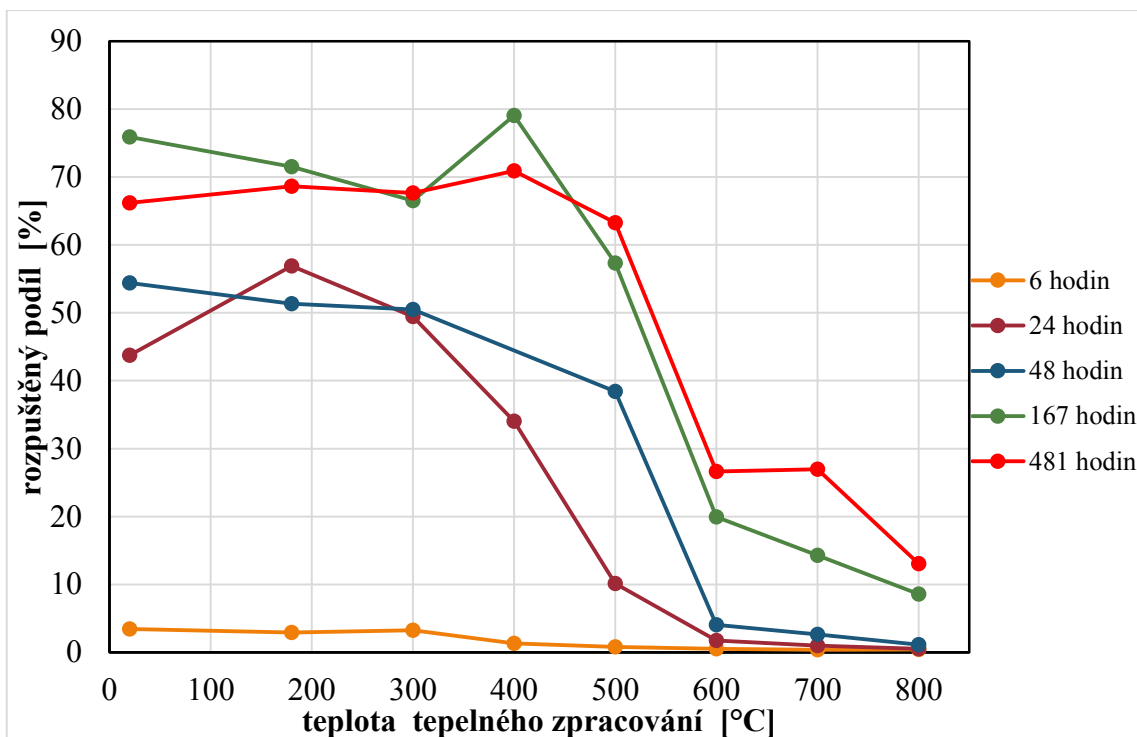
Graf 12 zobrazuje závislost poločasu rozpouštění křemičitých nanovláken v závislosti na teplotě stabilizace. Vlivem zvýšené teploty došlo ke snížení poločasu rozpouštění, avšak vzhledem k nasycenosti výluhů (hodnoty poločasu rozpadu jsou do teploty zpracování 500°C téměř konstantní) nelze stanovit jeho průměrnou hodnotu. Za vypovídající by se dala považovat žlutá křivka, u které pravděpodobně nedocházelo ke zpětnému srážení oxidu křemičitého. Soudě podle jejích hodnot bychom za zdravotně nezávadná nanovlákná mohly považovat všechna, která byla tepelně zpracována při teplotách do 600°C.

Graf 13 zobrazuje závislost rozpuštěného podílu křemičitých nanovláken na čase loužení pro jednotlivé teploty tepelného zpracování. Bylo by logické, kdyby se hodnoty rozpuštěného podílu zvyšovaly s rostoucím časem loužení. Ve většině případech došlo po nějakém čase k nasycení výluhů a proto hodnoty rozpuštěného podílu rostou jen do 167 hodin loužení a poté začínají mírně klesat (roztoky byly nasyceny, probíhají zpětné reakce). Hodnoty rozpuštěného podílu při 167 hodinách loužení jsou seřazeny tak, jak by se dalo očekávat. Největší rozpuštěný podíl přísluší tepelně nezpracovaným nanovláknům a poté klesá s rostoucí teplotou stabilizace. Hodnoty rozpuštěného podílu pro nanovlákná stabilizovaná při 400°C by měly být mezi červenou a modrou křivkou a tuto závislost by bylo dobré znovu proměřit.

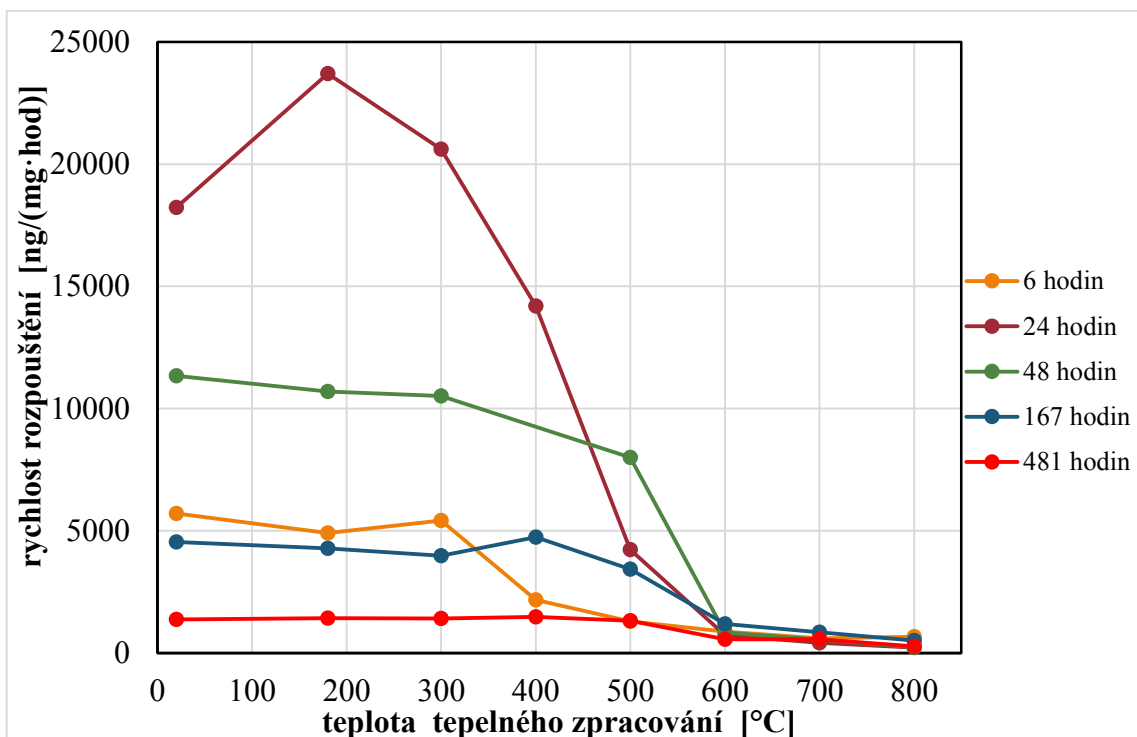
Na Graf 14 je zobrazena závislost rychlosti rozpouštění křemičitých nanovláken na čase loužení pro jednotlivé teploty tepelného zpracování. Rychlosti rozpouštění získané po 6ti hodinách jsou velmi nízké a zřejmě došlo k metodické chybě při testování, kdy nemusela být vodní lázeň dostatečně vytemperována nebo nebyla spuštěna třepačka. Vypovídající hodnotu mají údaje získané po 24 hodinách rozpouštění, kde je dobře patrné rozložení jednotlivých rychlostí rozpouštění, tyto údaje musí být brány s rezervou, protože po 24 hodinách už byly hodnoty rozpuštěného podílu u většiny vzorků nad 5% (viz. Graf 10). Při delších časech loužení rychlosti rozpouštění značně klesají a to svědčí o nasycenosti jednotlivých výluhů.

Graf 15 zobrazuje závislost poločasu rozpouštění křemičitých nanovláken na čase loužení pro jednotlivé teploty tepelného zpracování. Lze odhadovat, že hodnoty poločasu rozpouštění pod 20 dnů (podmínka zdravotní nezávadnosti, viz Tab. 2) budou ve fyziologickém roztoku při 36°C dosahovat nanovlákná tepelně zpracovaná do teploty 500°C. Hraničních hodnot budou pak dosahovat nanovlákná tepelně zpracovaná při 600°C.

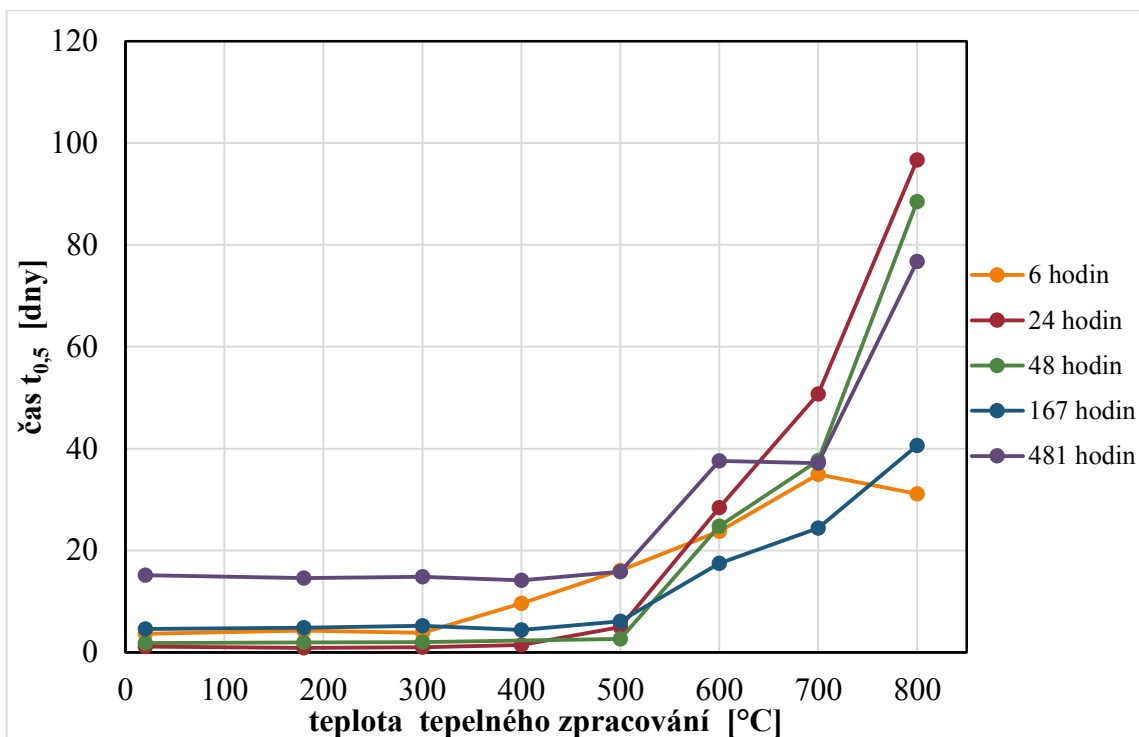
Obr. 14 ukazuje SEM snímky křemičitých nanovláken tepelně zpracovaných při 180°C/2 hodiny, které byly rozpouštěny ve fyziologickém roztoku při 36°C po dobu 186 hodin, při různém zvětšení. Vlivem prostředí dochází k narušení povrchu nanovláknenné vrstvy za vzniku trhlin a k bobtnání jednotlivých nanovláken. Na jednotlivých snímcích lze také pozorovat zpětně vysrážený oxid křemičitý ve formě silikagelu, který již nemá nanovláknennou strukturu. Porovnáním s Obr. 13 je patrné, že rozpouštění křemičitých nanovláken ve fyziologickém roztoku má velký vliv na jejich morfologii.



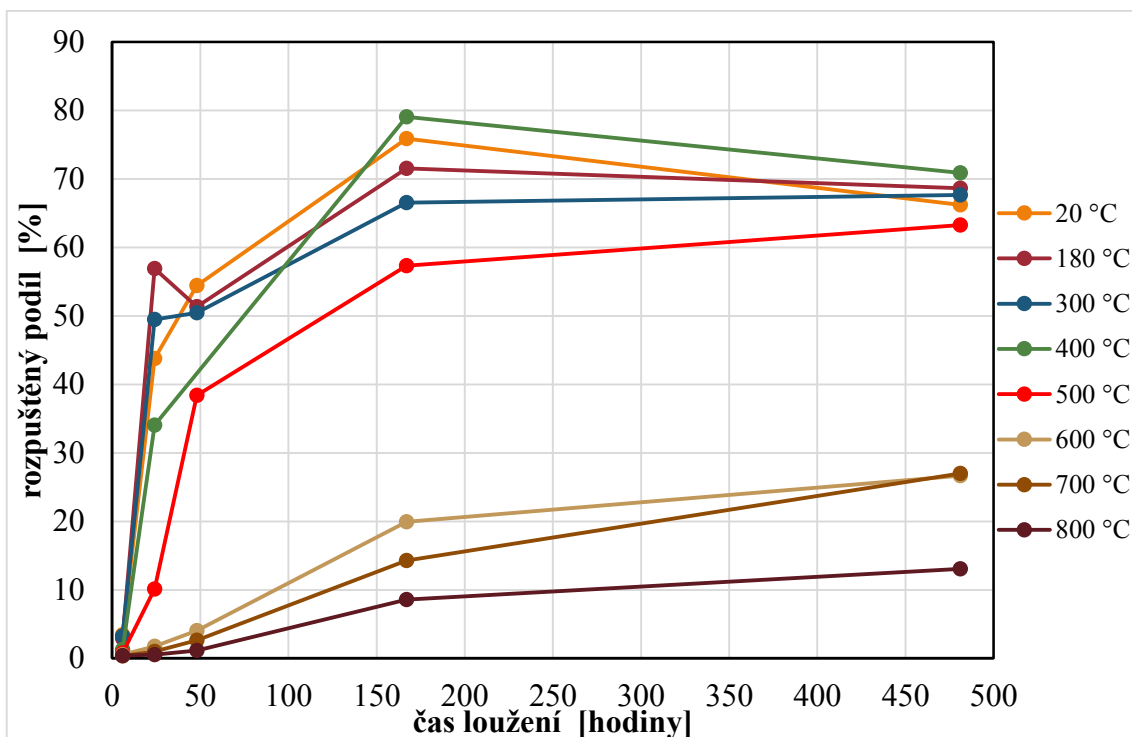
Graf 10 Závislost rozpuštěného podílu nanovláken na tepelné stabilizaci – A36.



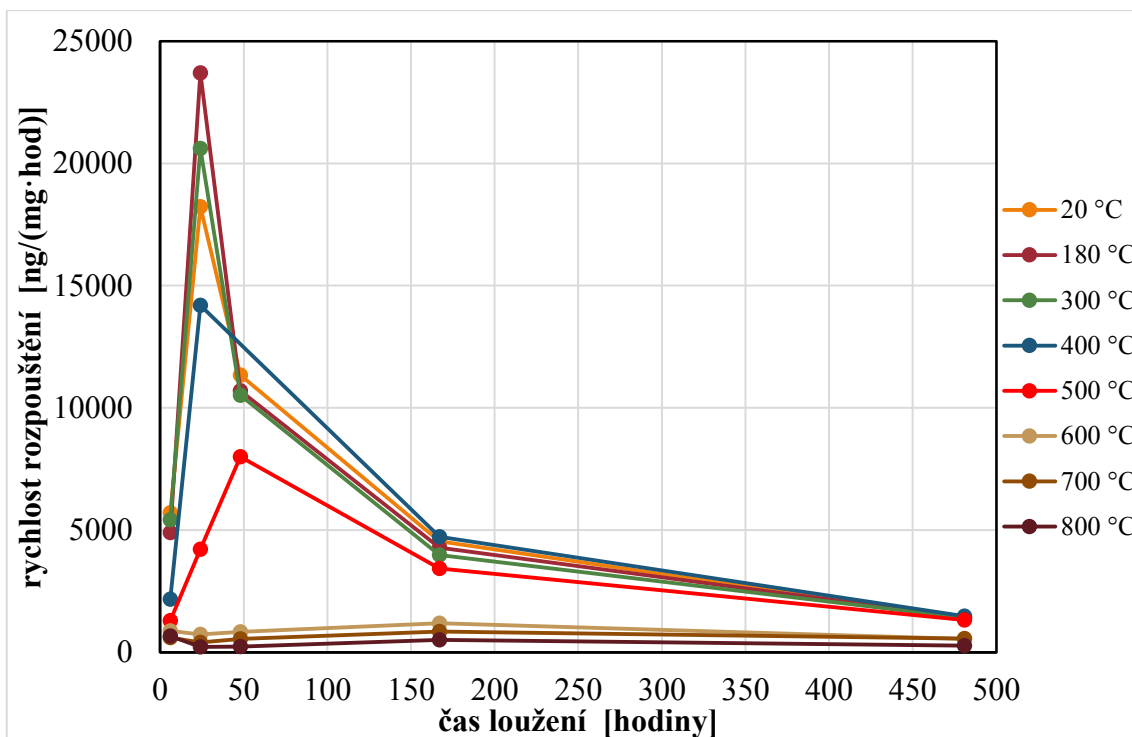
Graf 11 Závislost rychlosti rozpouštění na tepelné stabilizaci – A36.



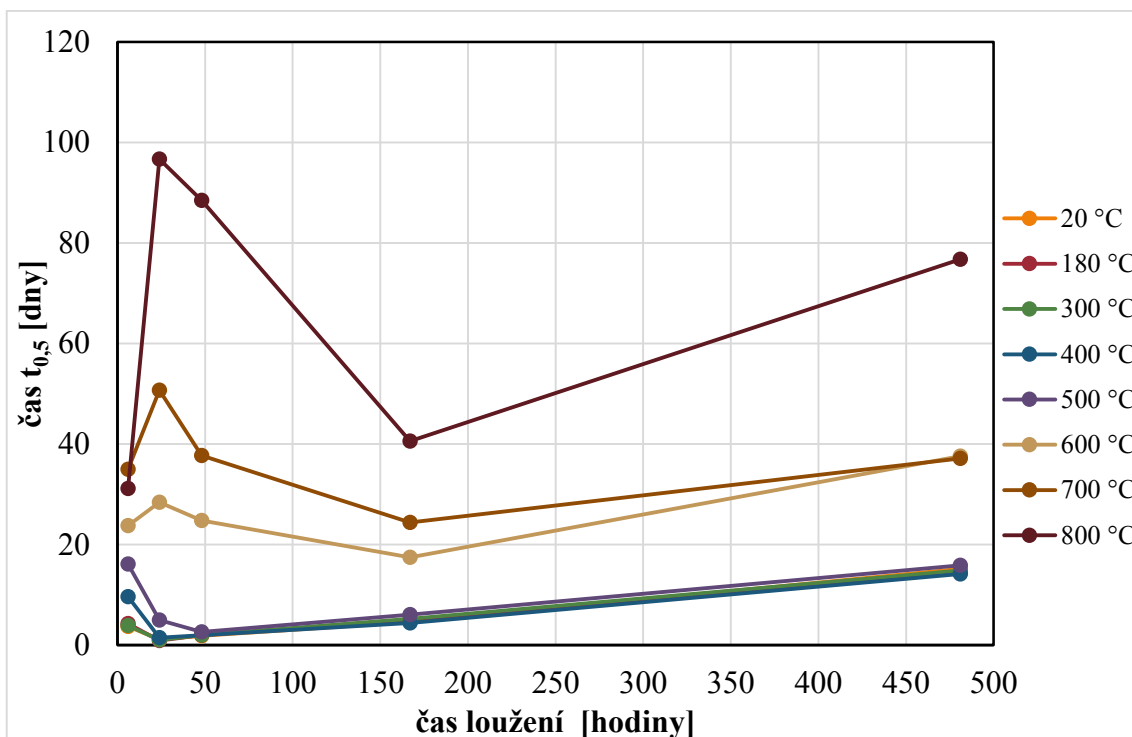
Graf 12 Závislost poločasu rozpouštění nanovláken na tepelné stabilizaci – A36.



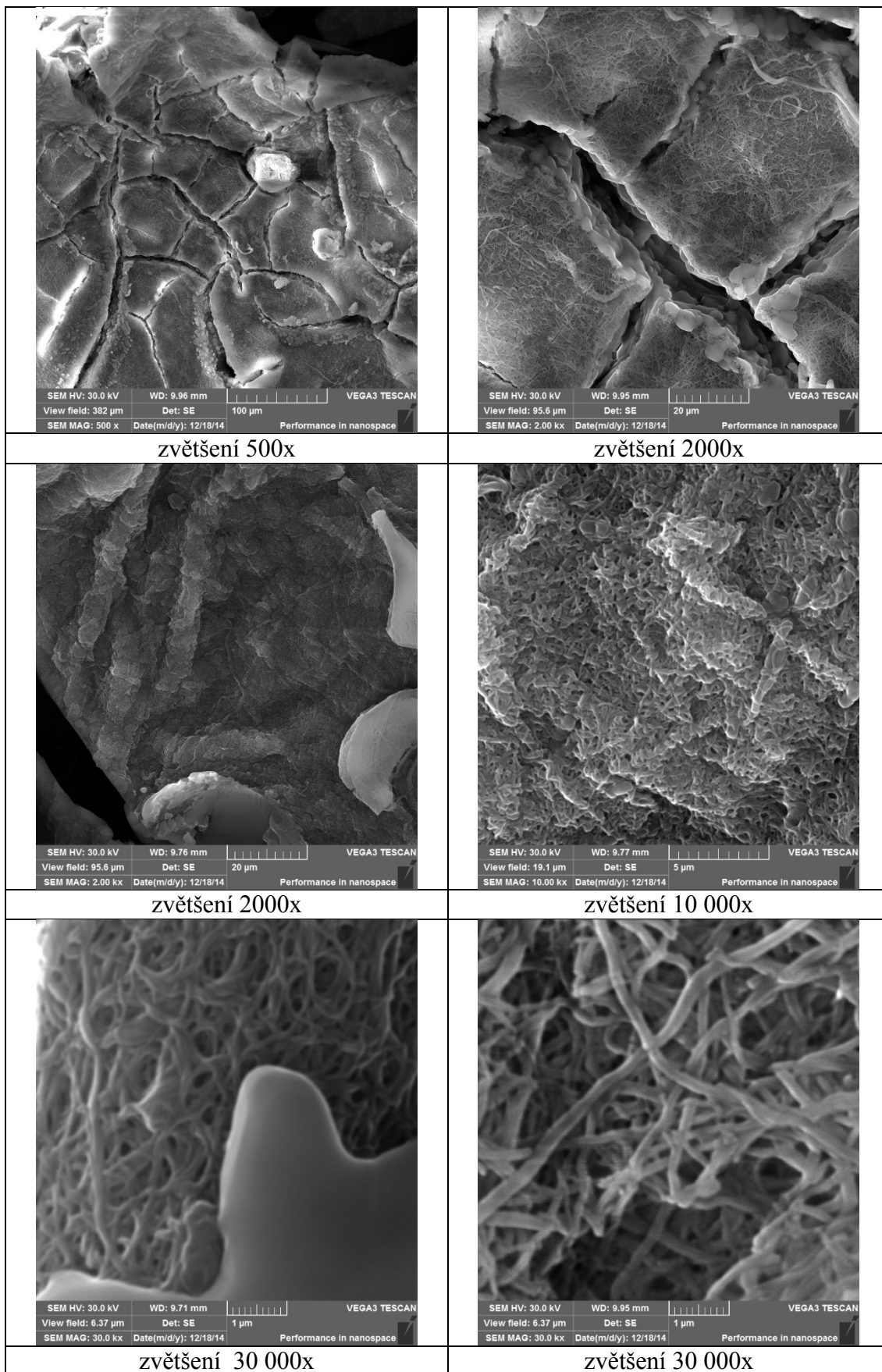
Graf 13 Závislost rozpuštěného podílu nanovláken na čase loužení – A36.



Graf 14 Závislost rychlosti rozpouštění na čase loužení – A36.



Graf 15 Závislost poločasu rozpouštění na čase loužení – A36.



zvětšení 500x

zvětšení 2000x

zvětšení 2000x

zvětšení 10 000x

zvětšení 30 000x

zvětšení 30 000x

Obr. 14 Křemičitá nanovlákna po tepelném zpracování 180 °C / 2 hodiny a loužení ve fyziologickém roztoku (36 °C, 168 hodin) při různém zvětšení. VEGA3 TESCAN.

V. ZÁVĚR

Byly provedeny testy rozpustnosti křemičitých nanovláken, které byly vyrobeny na Technické univerzitě v Liberci metodou elektrostatického zvlákňování. Nanovlákná byla tepelně zpracována při teplotách od 20°C do 800°C a následně rozpouštěna v destilované vodě a fyziologickém roztoku při 23°C a 36°C. Ve výluzích byl stanoven obsah rozpuštěného oxidu křemičitého, který sloužil jako indikátor stupně rozpuštění nanovláken. Získané výsledky byly využity ke stanovení rychlosti rozpouštění a poločasu rozpouštění křemičitých nanovláken v závislosti na jejich tepelném zpracování.

Z testů rozpustností vyplývá, že křemičitá nanovlákná se v destilované vodě téměř nerozpouští a s rostoucí teplotou tepelného zpracování se jejich rozpustnost stále snižuje, a tedy roste poločas rozpouštění nanovláken. Zvýšení teploty vodní lázně vede ke snížení poločasů rozpouštění všech nanovláken bez ohledu na teplotu tepelného zpracování. Nejnižších hodnot poločasů rozpouštění v destilované vodě dosahují tepelně nezpracovaná nanovlákná rozpouštěná při 36°C.

Ve fyziologickém roztoku probíhá rozpouštění křemičitých nanovláken podstatně rychleji než v destilované vodě. Závislost poločasu rozpouštění na teplotě tepelného zpracování zachovává stejný trend jako při rozpouštění v destilované vodě. Z hlediska zdravotní nezávadnosti dosahují příznivých hodnot nanovlákná zpracovaná při teplotách do 500 °C. Poločasy rozpouštění se zde pohybují v rozmezí hodnot, které jsou obecně považovány za zdravotně nezávadné, tedy do 20 dnů. Hraničních hodnot dosahují nanovlákná zpracovaná při 600 °C.

Následující výzkum se může ubírat několika směry. Jedním z nich je další studium a doplnění rozpustnosti tepelně zpracovaných nanovláken ve fyziologickém roztoku. Dále by se výzkum mohl zaměřit na studium rozpustnosti křemičitých nanovláken v ostatních tělních tekutinách (plicní tekutina, synoviální tekutina, tekutina střevního obsahu), kde jsou očekávány ještě nižší poločasy rozpouštění nanovláken a tím potvrzení jejich bezpečnosti při manipulaci s nimi (v případě vdechnutí se rozpustí v plicní tekutině rychleji, než by mohly způsobit problémy, respektive rakovinné bujení). Protože jsou takto připravená nanovlákná určena k imobilizaci různých organických agens, je nutné získat poznatky o chování (rozpuštění) nanovláken ve výše uvedených tekutinách. Zamýšlené jsou také aplikace nanovláken do organismu (např. do abdominální dutiny), kde by rychlé rozpouštění bylo nevýhodou.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY A ZDROJŮ

- [1] KUBÍNEK, Roman. Vzdělávání v nanotechnologiích. [online]. 2011, 1 - 9 [cit. 2014-10-28]. Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/granty/VzdelavaniNano.pdf>
- [2] SCHULENBURG, Mathias. SPOLKOVÉ MINISTERSTVO PRO VZDĚLÁVÁNÍ A VÝZKUM (BMBF), BERLÍN. *Nanotechnologie: Inovace pro zítřejší svět* [online]. Lucemburk: Úřad pro úřední tisky Evropských společenství, 2007 [cit. 2014-10-27]. Dostupné z: http://www.nanotechnologie.cz/storage/nanotechnology_bat_cs.pdf
- [3] FILIPOVÁ, Zuzana, Jana KUKUTSCHOVÁ a Miroslav MAŠLÁŇ. *Rizika nanomateriálů* [online]. 1. vyd. V Olomouci: Univerzita Palackého, 2012, 87 s. [cit. 2014-10-28]. ISBN 978-80-244-3201-4. Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/rizika.pdf>
- [4] DEEPAK a GOVINDARAJ. Inorganic nanowires. *Progress in Solid State Chemistry* [online]. 2003, Vol. 31, 1-2, s. 5-147 [cit. 2014-11-29]. ISSN 00796786. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079678603000025>
- [5] Ceramic Tile Institute of America: CTIOA Glossary. In: [online]. Dostupné z: <http://www.ctioa.org/index.cfm?pi=GL&gaction=list&grp=C>
- [6] GONG. Manufacturing technologies of polymeric nanofibres and nanofibre yarns. *Polymer International* [online]. 2008, Vol. 57, issue 6, s. 837-845 [cit. 2014-11-05]. ISSN 09598103. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pi.2395>
- [7] NGUYEN, CHEN, ELUMALAI, PRABHAKARAN, ZONG, VIJILA, ALLAKHVERDIEV a RAMAKRISHNA. Biological, Chemical, and Electronic Applications of Nanofibers. *Macromolecular Materials and Engineering* [online]. 2013, Vol. 298, issue 8, s. 822-867 [cit. 2014-11-05]. ISSN 14387492. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/mame.201200143>
- [8] STUDNIČKOVÁ, Jarmila. *Anorganická nanovláknina na bázi oxidu křemičitého*. Liberec, 2008. . disertační práce. Technická univerzita v Liberci.
- [9] STUDNIČKOVÁ, Jarmila, Petr EXNAR a Jiří CHALOUPEK. Silicone dioxide nanofibers. *13th International Conference: Structure and structural mechanics of textiles*. 2006Roč. 13.

- [10] ŠVACHOVÁ, Veronika. *Zvlákňování celulózu pomocí elektrospinningu a plazmochemické modifikace celulózuových nanovláken*. Brno, 2012. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/270274/prif_m/Diplomova_prace-final_verze_pdf.pdf.txt. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav chemie.
- [11] BHARDWAJ, Nandana a Subhas C. KUNDU. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* [online]. 2010, Vol. 28, issue 3, s. 325-347 [cit. 2014-11-17]. ISSN 07349750. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0734975010000066>
- [12] DAI, Yunqian, Wenyong LIU, Eric FORMO, Yueming SUN a Younan XIA. Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology. *Polymers for Advanced Technologies* [online]. 2011, Vol. 22, issue 3, s. 326-338 [cit. 2014-11-17]. ISSN 10427147. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pat.1839>
- [13] SMRČKOVÁ, Markéta. *Polymerace a kopolymerace e-kaprolaktonu pomocí organických a organokovových katalyzátorů*. Brno, 2009. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=15027. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [14] MOHAMAD YUNOS, Darmawati, Oana BRETCANU a Aldo R. BOCCACCINI. Polymer-bioceramic composites for tissue engineering scaffolds. *Journal of Materials Science* [online]. 2008, Vol. 43, issue 13, s. 4433-4442 [cit. 2015-01-08]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-008-2552-y>
- [15] WANG, Hsueh-Hsiao, Cheng-An J. LIN, Chih-Hsien LEE, Yi-Chun LIN, Ya-Ming TSENG, Chin-Ling HSIEH, Chih-Hao CHEN, Cheng-Ho TSAI, Chun-Tai HSIEH, Ji-Lin SHEN, Wen-Hsiung CHAN, Walter H. CHANG a Hung-I YEH. Fluorescent Gold Nanoclusters as a Biocompatible Marker for In Vitro and In Vivo Tracking of Endothelial Cells. *ACS Nano* [online]. 2011-06, Vol. 5, issue 6, s. 4337-4344 [cit. 2015-01-07]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn102752a>
- [16] SALATA, OV. Applications of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of Nanobiotechnology* [online]. Vol. 2, issue 1, s. 3- [cit. 2015-01-07]. ISSN 14773155. Dostupné z: <http://www.jnanobiotechnology.com/content/2/1/3>
- [17] WOLSKA, E., J. KASZEWSKI, P. KIEŁBIK, J. GRZYB, M.M. GODLEWSKI a M. GODLEWSKI. Rare earth activated ZnO nanoparticles as biomarkers. *Optical Materials* [online]. 2014, Vol. 36, issue 10, s. 1655-1659 [cit. 2015-01-08]. ISSN 09253467. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346713006769>

- [18] MARCU, A., S. POP, F. DUMITRACHE, M. MOCANU, C.M. NICULITE, M. GHERGHICEANU, C.P. LUNGU, C. FLEACA, R. IANCHIS, A. BARBUT, C. GRIGORIU a I. MORJAN. Magnetic iron oxide nanoparticles as drug delivery system in breast cancer. *Applied Surface Science* [online]. 2013, Vol. 281, s. 60-65 [cit. 2015-01-07]. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433213003905>
- [19] INOUE, Ippei, Daisuke SHIOMI, Ikuro KAWAGISHI a Kenji YASUDA. Simultaneous measurement of sensor-protein dynamics and motility of a single cell by on-chip microcultivation system. *Journal of Nanobiotechnology* [online]. 2004, Vol. 2, issue 1, s. 4- [cit. 2015-01-07]. ISSN 14773155. Dostupné z: <http://www.jnanobiotechnology.com/content/2/1/4>
- [20] CHUNG, Hyun Jung, Cesar M. CASTRO, Hyungsoon IM, Hakho LEE a Ralph WEISSLEDER. A magneto-DNA nanoparticle system for rapid detection and phenotyping of bacteria. *Nature Nanotechnology* [online]. 2013, Vol. 8, issue 5, s. 369-375 [cit. 2015-01-07]. ISSN 1748-3387. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nnano.2013.70>
- [21] SUZUKI, Ikurou, Yoshihiro SUGIO, Hiroyuki MORIGUCHI, Yasuhiko JIMBO a Kenji YASUDA. Modification of a neuronal network direction using stepwise photo-thermal etching of an agarose architecture. *Journal of Nanobiotechnology* [online]. Vol. 2, issue 1, s. 7- [cit. 2015-01-07]. ISSN 14773155. Dostupné z: <http://www.jnanobiotechnology.com/content/2/1/7>
- [22] PENNADAM, Sivanand S, Keith FIRMAN, Cameron ALEXANDER a Dariusz C GÓRECKI. Protein-polymer nano-machines. Towards synthetic control of biological processes. *Journal of Nanobiotechnology* [online]. 2004, Vol. 2, issue 1, s. 8- [cit. 2015-01-07]. ISSN 14773155. Dostupné z: <http://www.jnanobiotechnology.com/content/2/1/8>
- [23] DASTJERDI, Roya a Majid MONTAZER. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [online]. 2010, Vol. 79, issue 1, s. 5-18 [cit. 2015-01-07]. ISSN 09277765. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927776510001773>
- [24] ELKHIDIR SULIMAN, Ali, Yiwen TANG a Liang XU. Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2007, Vol. 91, issue 18, s. 1658-1662 [cit. 2015-01-08]. ISSN 09270248. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024807002073>
- [25] MRÁZ, Jaroslav. STÁTNÍ ZDRAVOTNÍ ÚSTAV, PRAHA. *Vyráběné nanomateriály: vlastnosti, účinky, výskyt na pracovištích* [online]. SZÚ, Praha, 2009, 26 s. [cit. 7.1.2015]. Dostupné z: http://www.szu.cz/uploads/documents/cpl/Materily_ze_seminaru/Materialy_2009/mraz_17.9.09.pdf

- [26] NGÔ, Christian a Marcel H. VAN DE VOORDE. Nanomaterials and Cosmetics. *Nanotechnology in a Nutshell* [online]. Paris: Atlantis Press, 2014, s. 311 [cit. 2015-01-07]. ISBN 978-94-6239-011-9. Dostupné z: http://link.springer.com/10.2991/978-94-6239-012-6_18
- [27] HELEBRANT, Aleš. *Koroze materiálů pro restaurátory: Koroze a degradace anorganických nekovových materiálů* [online]. Praha: VŠCHT, Ústav skla a keramiky, 2009, s. 1-2 [cit. 2015-04-15].
- [28] HELEBRANT, Aleš. Základní mechanizmy koroze anorganických nekovových materiálů. *Koroze materiálů pro restaurátory: Koroze a degradace anorganických nekovových materiálů* [online]. 3 - 9 [cit. 2015-02-24]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/2_1.pdf
- [29] TOURNIE, A, P RICCIARDI a P COLOMBAN. Glass corrosion mechanisms: A multiscale analysis. *Solid State Ionics* [online]. 2008-11, Vol. 179, issue 38, s. 2142-2154 [cit. 2015-02-24]. ISSN 01672738. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273808005365>
- [30] ROHANOVA, Dana. Koroze a degradace skel. *Koroze materiálů pro restaurátory: Ústav skla a keramiky VŠCHT* [online]. 2009, 10 - 23 [cit. 2015-02-24]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/2_2.pdf
- [31] MAZER, James J. a John V. WALTHER. Dissolution kinetics of silica glass as a function of pH between 40 and 85°C. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1994, Vol. 170, issue 1, s. 32-45 [cit. 2015-03-06]. ISSN 00223093. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022309394901007>
- [32] ICENHOWER, Jonathan P. a Patricia M. DOVE. The dissolution kinetics of amorphous silica into sodium chloride solutions: effects of temperature and ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [online]. 2000, Vol. 64, issue 24, s. 4193-4203 [cit. 2015-03-06]. ISSN 00167037. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703700004877>
- [33] SEIDEL, A. The kinetics of dissolution of silica ?Monospher? into water at different concentrations of background electrolyte. *Solid State Ionics* [online]. 1997, 101-103, s. 713-719 [cit. 2015-03-06]. ISSN 01672738. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273897002890>
- [34] FLEMING, B.A. a D.A. CRERAR. Silicic acid ionization and calculation of silica solubility at elevated temperature and pH application to geothermal fluid processing and reinjection. *Geothermics* [online]. 1982, Vol. 11, issue 1, s. 15-29 [cit. 2015-03-06]. ISSN 03756505. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0375650582900049>

- [35] BRANTLEY. *Kinetics of mineral dissolution: Silica* [online]. Pennsylvania State University, Center for Environmental Kinetics Analysis, Earth and Environmental Systems Institute: Pennsylvania State University, , 163 -177 [cit. 2015-04-08].
- [36] JAGANATHAN, Hamsa a Biana GODIN. Biocompatibility assessment of Si-based nano- and micro-particles. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 2012, Vol. 64, issue 15, s. 1800-1819 [cit. 2014-11-22]. ISSN 0169409x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169409X12001895>
- [37] SCHIRCLIFF. *Characterization of organosilane-modified silicon/silicon dioxide systems for biological and nanotechnology applications*. Golden, Colorado. Dostupné z: http://digitool.library.colostate.edu///exlibris/dtl/d3_1/apache_media/L2V4bGlicmlzL2R0bC9kM18xL2FwYWNoZV9tZWRpYS8yMTI1NzE=.pdf. diplomová práce. Colorado school of Mines.
- [38] ŠLAMBOROVÁ, Irena, Petr EXNAR, Veronika ZAJÍCOVÁ a Jarmila STUDNIČKOVÁ. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Nanofiber structure with immobilized organic agents and the method of its preparation* [patent]. patent, WO2014026656 A8. Uděleno 20. 2. 2014.
- [39] ŠLAMBOROVÁ, Irena, Petr EXNAR, Veronika ZAJÍCOVÁ a Jarmila STUDNIČKOVÁ. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Nanovláknenná struktura s imobilizovaným organickým agens a způsob její výroby* [patent]. patent, 303911. Uděleno 9. 5. 2013. Zapsáno 14. 8. 2012. 14. 8. 2012. Dostupné z: <http://isdv.upv.cz/portal/pls/portal/portlets.pts.det?xprim=1858356&lan=cs>
- [40] MA, Zhijun, Huijiao JI, Dezhi TAN, Yu TENG, Guoping DONG, Jiajia ZHOU, Jianrong QIU a Ming ZHANG. Silver nanoparticles decorated, flexible SiO₂ nanofibers with long-term antibacterial effect as reusable wound cover. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2011, Vol. 387, 1-3, s. 57-64 [cit. 2014-11-17]. ISSN 09277757. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775711004687>
- [41] STUDNIČKOVÁ, J., P. EXNAR, M. MARŠÁLKOVÁ, J. GRABMÜLLEROVÁ a J. MÜLLEROVÁ. Thermal properties of silicon oxide nanofibers. *6th International Conference - TEXSCI 2007: Liberec, Czech Republic* [online]. 2007, June 5-7, s. 1-6 [cit. 2015-03-08]. Dostupné z: <http://www.kch.tul.cz/publications/sb15.pdf>
- [42] BRÁZDA, Lukáš, Jarmila STUDNIČKOVÁ, Petr EXNAR a Aleš HELEBRANT. Simulace rozpouštění SiO₂ nanovláken v plicním prostředí. *VIIth International Conference: Preparation of ceramic materials*. 2007, 18 - 20, 139- 143.
- [43] BRÁZDA, Lukáš a Aleš HELEBRANT. VŠCHT PRAHA, ÚSTAV SKLA A KERAMIKY. *Rozpustnost nanovláken z oxidu křemičitého*. Praha, 2008.

- [44] AUFFAN, Mélanie, Jérôme ROSE, Jean-Yves BOTTERO, Gregory V. LOWRY, Jean-Pierre JOLIVET a Mark R. WIESNER. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nature Nanotechnology* [online]. 2009, Vol. 4, issue 10, s. 634-641 [cit. 2014-11-12]. ISSN 1748-3387. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nnano.2009.242>
- [45] The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies. *SCIENTIFIC COMMITTEE ON EMERGING AND NEWLY IDENTIFIED HEALTH RISKS* [online]. 2006, Roč. 5, č. 2, s. 1-79 [cit. 2014-11-17]. Dostupné z: http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scenihp/docs/scenihp_o_003b.pdf
- [46] TIANLONG, Liu, Li LINLIN, Fu CHANGHUI, Liu HUIYU, Chen DONG a Tang FANGQIONG. Pathological mechanisms of liver injury caused by continuous intraperitoneal injection of silica nanoparticles. *Biomaterials* [online]. 2012, Vol. 33, issue 7, s. 2399-2407 [cit. 2015-03-17]. ISSN 01429612. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961211014633>
- [47] HIKARU, Nishimori, Kondoh MASUO, Isoda KATSUHIRO, Tsunoda SHIN-ICHI, Tsutsumi YASUO a Yagi KIYOHITO. Silica nanoparticles as hepatotoxicants. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* [online]. 2009, Vol. 72, issue 3, s. 496-501 [cit. 2015-03-17]. ISSN 09396411. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0939641109000642>
- [48] JUGDAOHSINGH, R.. Silicon and bone health. *J Nutr Health Aging* [online]. 2007, Roč. 11, č. 2, s. 99-110 [cit. 2015-03-08]. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2658806/>
- [49] KING, EARL J. a MARGERY DOLAN. Silicosis and the metabolism of silica. *Can Med Assoc J.* [online]. 1934, Roč. 31, č. 1, s. 21-26 [cit. 2015-03-08]. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC403435/>
- [50] WANG, Lin, Kemin WANG, Swadeshmukul SANTRA, Xiaojun ZHAO, Lisa R. HILLIARD, Joshua E. SMITH, Yanrong WU a Weihong TAN. Watching Silica Nanoparticles Glow in the Biological World. *Analytical Chemistry* [online]. 2006, Vol. 78, issue 3, s. 646-654 [cit. 2014-11-29]. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac0693619>
- [51] SCHNEIDER, Mandy, Fabian MEDER, Annette HAIß, Laura TRECCANI, Kurosch REZWAN a Klaus KÜMMERER. Physicochemical properties and biodegradability of organically functionalized colloidal silica particles in aqueous environment. *Chemosphere* [online]. 2014, Vol. 99, s. 96-101 [cit. 2014-11-24]. ISSN 00456535. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653513014318>

- [52] AL-SALAM, S., G. BALHAJ, S. AL-HAMMADI, M. SUDHADEVI, S. TARIQ, A. V. BIRADAR, T. ASEFA a A.-K. SOUID. In Vitro Study and Biocompatibility of Calcined Mesoporous Silica Microparticles in Mouse Lung. *Toxicological Sciences* [online]. 2011-07, Vol. 122, issue 1, s. 86-99 [cit. 2014-11-24]. ISSN 1096-6080. Dostupné z: <http://www.toxsci.oxfordjournals.org/cgi/doi/10.1093/toxsci/kfr078>
- [53] ZHANG, Yuying, Ling HU, Dahai YU a Changyou GAO. Influence of silica particle internalization on adhesion and migration of human dermal fibroblasts. *Biomaterials* [online]. 2010, Vol. 31, issue 32, s. 8465-8474 [cit. 2014-12-03]. ISSN 01429612. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961210009038>
- [54] NABESHI, H., YOSHIKAWA, MATSUYAMA, Y. NAKAZATO, A. ARIMORI, M. ISOBE, S. TOCHIG, S. KONDOH, T. HIRAI, T. AKASE, T. YAMASHITA, K. YAMASHITA, T. YOSHIDA, K. NAGANO, Y. ABE, Y. YOSHIOKA, H. KAMADA, T. IMAZAWA, N. ITOH, S. TSUNODA a Y. TSUTSUMI. Size-dependent cytotoxic effects of amorphous silica nanoparticles on Langerhans cells. *Die Pharmazie - An International Journal of Pharmaceutical Sciences* [online]. 2010, Roč. 65, č. 3, s. 199-201 [cit. 2014-12-03]. Dostupné z: <http://www.ingentaconnect.com/content/govi/pharmaz/2010/00000065/00000003/art00008>
- [55] KALINA, Michal. Využití disperzního analyzátoru Zetasizer Nano ZS pro charakterizaci disperzních soustav. In: PŘIKRYL, Radek a Ilona PIPKOVÁ. *Chempoint: Vědci pro průmysl a praxi* [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2012 [cit. 2015-04-05]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/vyuziti-disperzniho-analyzatoru-zetasizer-nano-zs-pro-charakterizaci-disperznich-soustav>