

Multifunkční nanočástice v polymerních maticích

Bc. Zuzana Koukalová

Diplomová práce
2021



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Zuzana Koukalová**
Osobní číslo: **T19780**
Studijní program: **N0722A130001 Inženýrství polymerů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **Kombinovaná**
Téma práce: **Multifunkční nanočástice v polymerních maticích**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše-syntéza, charakterizace a aplikace multifunkčních nanočástic, polymerní nanokompozity s multifukčními vlastnostmi, zejména pak fotokatalytickými a antibakteriálními.
2. Syntéza vybraných funkčních nanočástic, charakterizace dostupnými metodami instrumentální analýzy (SEM, TEM, AFM, XRD, BET analýza, UV-Vis, atd.)
3. Implementace syntetizovaných nanočástic do polymerní matrice-příprava nanokompozitů s funkčními vlastnostmi.
4. Charakterizace připravených nanokompozitů dostupnými metodami instrumentální analýzy, testování vybraných vlastností.
5. Vyhodnocení a shrnutí výsledků, jejich diskuse.
6. Formulace závěru.

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

Seznam doporučené literatury:

1. Saldanha, P.L.; Lesnyak, V.; Manna, L. Large scale syntheses of colloidal nanomaterials. *Nano Today*, 2017;12:46-63.
2. Oskam, G. Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2006;37(3):161-164.
3. Tong, H.; Bi, O.Y.; Umezawa, N.; Oshikiri, M.; Ye, J. Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges. *Advanced Materials*, 2012;24:229-251.
4. Hanemann, T.; Szabo, V.D. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications. *Materials*, 2010;3:3468-3517.
5. Pielichowski, T.; Majka, T. *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles: Synthesis, Properties and Applications*. Elsevier, 2019, 1st edition. ISBN: 978-0-12-814064-2; <https://doi.org/10.1016/C2017-0-00517-7>
6. Kaiser, JP; Zuin, S.; Wick, P. Is nanotechnology revolutionizing the paint and lacquer industry? A critical opinion. *Science of Total Environment*, 2013;442:282-289.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Michal Machovský, PhD.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **1. února 2021**
Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 1. dubna 2021

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užit své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Předložená diplomová práce je věnována přípravě, charakterizaci a použití nanočástic s multifunkčními vlastnostmi v polymerech používaných v průmyslu nátěrových hmot. Teoretická část pojednává o metodách syntézy, charakterizaci a vlastnostech běžně používaných nanočástic s důrazem na oxid křemičitý a jeho modifikace. Pozornost je věnována rovněž upotřebení nanočástic v polymerních matricích se zřetelem na aplikace v nátěrových hmotách, kterým mohou propůjčovat funkcionality mnohdy jen těžko dosažitelné jinými způsoby. Praktická část práce se věnuje přípravě zinkem a mědí modifikovaných silikátů na bázi vodního skla, jejich charakterizaci běžně dostupnými metodami instrumentální analýzy a přípravou jejich nanodisperzí na organické i vodní bázi pomocí mletí. Následující testování vybraných vlastností ukázalo, že modelová formulace polymerní nátěrové hmoty s obsahem zinkem modifikovaného silikátu má lepší antikoroziční účinky než analogická formulace s komerční silikou, zatímco vodní suspenze mědí modifikovaného silikátu vykazuje významnou antibakteriální aktivitu.

Klíčová slova: nanočástice, silikáty, funkcionalizace, polymery, nátěry

ABSTRACT

The presented diploma thesis is devoted to the preparation, characterization and use of nanoparticles with multifunctional properties in polymers used in the paint industry. The theoretical part deals with methods of synthesis, characterization and properties of commonly used nanoparticles with emphasis on silica and its modifications. Attention is also paid to the use of nanoparticles in polymer matrices with regard to applications in paints, to which they can impart functionalities that are often difficult to achieve in other ways. The practical part of the work is devoted to the preparation of zinc and copper modified silicates based on water glass, their characterization by commonly available methods of instrumental analysis and the preparation of their nanodispersions on organic and water based by grinding. Subsequent testing of selected properties showed that a model formulation of a zinc-modified silicate polymer coating had better anti-corrosion effects than an analogous formulation with commercial silica, while an aqueous suspension of modified silicate copper showed significant antibacterial activity.

Keywords: nanoparticles, silicate, functionalization, polymers, paints

Tímto bych ráda poděkovala Ing. Michalovi Machovskému Ph.D, vedoucímu mé diplomové práce, za vstřícný přístup, trpělivost a cenné rady při jejím vypracování. Chtěla bych také poděkovat kolektivu pracovníků ze skupiny Nanomateriály a pokročilé technologie Centra polymerních systémů při Univerzitě Tomáši Bati ve Zlíně za pomoc při charakterizaci materiálů instrumentálními metodami a Ing. Dušanu Navrátilovi a Zuzaně Machovské z firmy Rokospol, a. s. za spolupráci při přípravě vzorků a polymerních nátěrových hmot na jejich bázi a hodnocením jejich funkčních vlastností. Na závěr bych chtěla vyjádřit vděčnost příteli a rodině za jejich podporu během celého mého studia.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 NANOMATERIÁLY A NANOČÁSTICE	11
1.1 DEFINICE	11
1.2 KLASIFIKACE NANOMATERIÁLŮ	12
1.3 VLASTNOSTI NANOMATERIÁLŮ	13
1.3.1 Optické vlastnosti.....	14
1.3.2 Katalytické vlastnosti	15
1.3.3 Elektrické vlastnosti	15
1.3.4 Magnetické vlastnosti.....	16
1.3.5 Antimikrobiální vlastnosti.....	17
1.3.6 Mechanické vlastnosti	17
1.4 KOMODITNÍ NANOČÁSTICE	18
1.4.1 Oxid křemičitý SiO ₂	18
1.4.2 Oxid titaničitý TiO ₂	19
1.4.3 Oxid zinečnatý ZnO	19
1.4.4 Oxid hlinitý Al ₂ O ₃	20
1.4.5 Saze	21
2 PŘÍPRAVA NANOČÁSTIC	22
2.1 TOP-DOWN METODY	24
2.2 METODY BOTTOM-UP	26
2.2.1 Hydrotermální a solvotermální metody	26
2.2.2 Metody sol-gel	27
2.3 PŘÍPRAVA OXIDU KŘEMIČITÉHO – SiO ₂	29
2.3.1 Příprava SiO ₂ metodou sol-gel.....	29
2.3.2 Příprava sráženého SiO ₂	32
2.3.3 Příprava pyrogenního SiO ₂	33
2.3.4 Modifikace povrchu SiO ₂	34
3 METODY CHARAKTERIZACE NANOČÁSTIC	36
3.1 MIKROSKOPICKÉ METODY	36
3.1.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	36
3.1.2 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM).....	37
3.3 DYNAMICKÝ ROZPTYL SVĚTLA (DLS).....	39
3.4 STANOVENÍ SPECIFICKÉHO MĚRNÉHO POVRCHU METODOU BET	39
4 NANOMATERIÁLY A NANOČÁSTICE V POLYMERNÍCH MATICÍCH	41
4.1 NÁTĚROVÉ HMOTY	43
5 CÍLE PRÁCE	46

II PRAKTICKÁ ČÁST	47
6 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ	48
6.1 CHEMIKÁLIE.....	48
6.2 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ CPS UTB.....	48
6.3 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ ROKOSPOL A.S.	49
7 PŘÍPRAVA VZORKŮ	50
7.1 PŘÍPRAVA ZINKEM MODIFIKOVANÉHO SILIKÁTU	50
7.2 PŘÍPRAVA MĚDÍ MODIFIKOVANÉHO SILIKÁTU	50
8 CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH NANOČÁSTIC	52
8.1 MORFOLOGIE ČÁSTIC VZORKŮ	52
8.2 STRUKTURNÍ ANALÝZA VZORKŮ	58
8.3 INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE VZORKŮ.....	59
8.4 SPECIFICKÝ MĚRNÝ POVRCH VZORKŮ	60
9 DISPERGACE NANOČÁSTIC	62
9.1 NANOMLETÍ KOMERČNÍ SILIKY	62
9.2 NANOMLETÍ ZINKEM MODIFIKOVANÉHO SILIKÁTU	63
9.3 NANOMLETÍ MĚDÍ MODIFIKOVANÉHO SILIKÁTU	63
9.4 VYHODNOCENÍ ÚČINNOSTI NANOMLETÍ	64
10 IMPLEMENTACE NANODISPERZÍ DO POLYMERNÍ MATRICE	69
11 HODNOCENÍ ANTIKOROZNÍ ÚČINNOSTI	70
11.2 VÝSLEDKY ANTIKOROZNÍCH ZKOUŠEK	70
12.1 METODIKA ANTIBAKTERIÁLNÍCH ZKOUŠEK.....	73
12.2 VYHODNOCENÍ ANTIBAKTERIÁLNÍCH ZKOUŠEK	75
13 DISKUZE VÝSLEDKŮ	81
ZÁVĚR	83
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	84
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	92
SEZNAM OBRÁZKŮ	93
SEZNAM TABULEK	95

ÚVOD

I když nanomateriály a nanočástice provází lidské bytosti od pradávna, hlubšímu porozumění a širšímu využití se jim dostalo až v souvislosti s dynamickým rozvojem instrumentálních metod a technologií v druhé polovině minulého století. Dnes se nanomateriály používají v řadě produktů běžné denní potřeby, protože umožňují nejrozličnějším materiálům zlepšovat jejich stávající vlastnosti, případně jim propůjčovat vlastnosti a funkcionality nové, které by jinak ani nebylo bývalo možno docílit. Snad nejvíce markantní je přínos nanomateriálů pro aplikace v polymerních matricích. Extrémně vysoký poměr povrchu k objemu nanočástic a vysoký počet atomů na povrchu nanočástic s nevysycenými vazbami má oproti tradičním mikroplnivům za následek významné zlepšení mechanických vlastností polymerní matrice, což otevřelo cestu ke zcela nové třídě konstrukčních materiálů.

Mezi typické polymerní nanokompozity patří také nátěrové hmoty. I když jejich primární funkce je většinou ochranná, implementací vhodných nanomateriálů lze docílit multifunkčních vlastností, například fotokatalytických, antibakteriálních, antikoročních, nebo třeba antireflexních. Nanomateriály lze navíc modifikovat tak, aby se jejich funkcionality zvyšovala. Dopováním oxidu titaničitého vybranými kationty kovů tak lze přidat k fotokatalytickým účinkům i antibakteriální. Podobně i silika, která slouží a priori k optimalizaci viskozitního profilu nátěrových hmot a zajišťuje odolnost nátěru proti poškrábání, může být dále modifikována tak, aby dodala celému systému nové funkční vlastnosti. Modifikaci siliky za účelem zlepšení stávajících a získání nových funkcionalit je ostatně věnována experimentální část předložené práce

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 NANOMATERIÁLY A NANOČÁSTICE

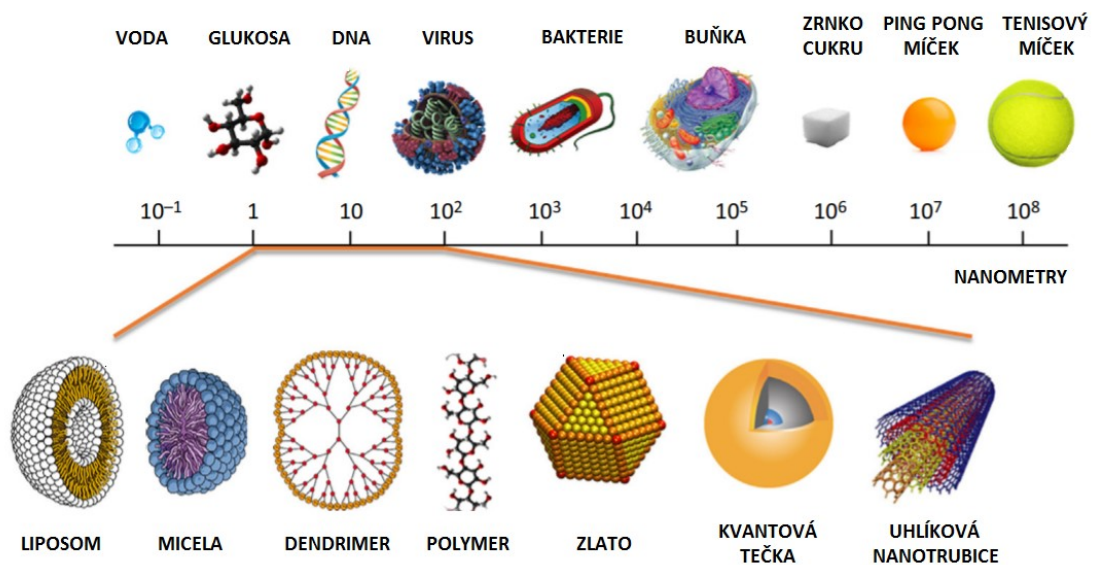
1.1 Definice

Nanočástice jsou základní stavební jednotkou nanomateriálů, jsou mnohem menší než běžné okem viditelné předměty, které jsou popsány Newtonovými pohybovými zákony, ale větší než atom nebo jednoduchá molekula řízená kvantovou mechanikou.¹

Mezinárodní organizace pro normalizaci (International Organization for Standardization, ISO) definuje „nanomateriál“ jako „materiál s jakýmkoliv vnějšími rozměry velikosti v řádu nanometrů nebo s vnitřní strukturou nebo povrchovou strukturou v řádu nanometrů“, kde se „velikostí v řádu nanometrů“ myslí „velikostní rozpětí od přibližně 1 nm do 100 nm“. „Nanočástice“ pak definuje ISO jako „materiál se všemi třemi vnějšími rozměry v nanoměřítku“.²

Definice dle doporučení Evropské komise z října 2011 zní: „Nanomateriálem se rozumí přírodní materiál, materiál vzniklý jako vedlejší produkt nebo materiál vyrobený obsahující částice v nesloučeném stavu nebo jako agregát či aglomerát, ve kterém je u 50 % nebo více částic ve velikostním rozdělení jeden nebo více vnějších rozměrů v rozmezí velikosti 1–100 nm.“ Kde se „částicí“ rozumí malá část hmoty s definovanými fyzikálními hranicemi, „aglomerátem“ se rozumí shluk slabě vázaných částic nebo agregátů, jejichž výsledný vnější povrch je podobný součtu povrchů jednotlivých složek a „agregátem“ se rozumí částice složená z pevně vázaných nebo sloučených částic.³

Škála materiálů v nanoměřítku a srovnání jejich rozměrů s entitami, se kterými se setkáváme v běžném životě je ilustrována níže na Obrázku 1.

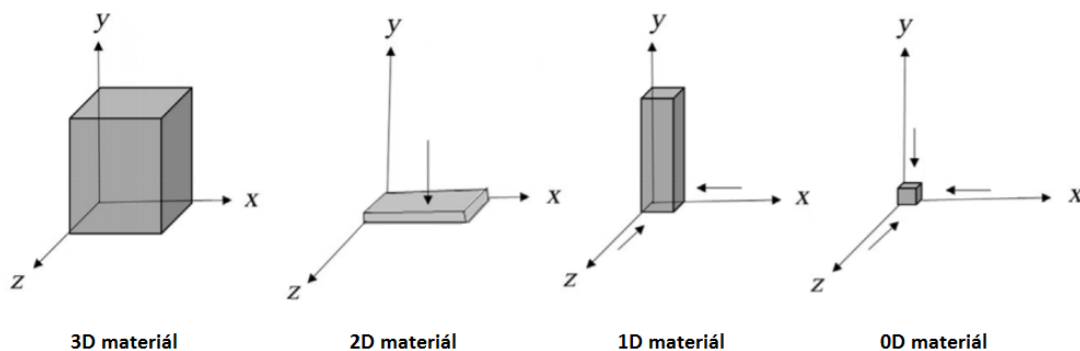


Obrázek 1. Srovnání velikosti různých materiálů a entit v nanoměřítku.⁴

1.2 Klasifikace nanomateriálů

Nanomateriály lze klasifikovat dle jejich dimenzionality, neboli dle počtu rozměrů materiálu, které jsou mimo rozsah nanometrů (<100 nm).⁵ Na obrázku 2 je toto rozdělení znázorněno schematicky.

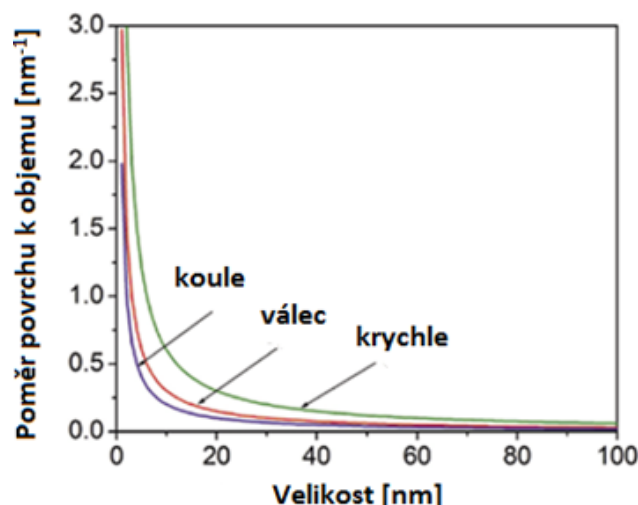
- 0-dimenzionální (0D) materiály mají všechny rozměry v nanoměřítku, žádný z jejich rozměrů tedy není větší než 100 nm. Nejběžnější reprezentace nulové dimenze jsou nanočástice a kvantové tečky.
- 1-dimenzionální (1D) materiály mají jeden rozměr větší než 100 nm. Patří sem nanovláčka, nanotrubičky, nanorody a nanodráty. Nabízejí jedinečné výhodné vlastnosti díky svým inherentním strukturním vlastnostem s vysokým poměrem stran ve spojení s vynikajícími mechanickými, elektrickými a optickými vlastnostmi.
- 2-dimenzionální (2D) materiály mají dva rozměry větší než 100 nm. Tato třída zahrnuje nanofilmy, nanovrstvy a nanopovlaky.
- 3-dimenzionální (3D) materiály nejsou omezeny na nanoměřítko v žádném rozměru. Mají však nanokrystalickou strukturu nebo se skládají z předchozích typů materiálu. Mohou obsahovat například disperze nanočástic, svazky nanodrátů a nanotrubic nebo multivrstvy.



Obrázek 2. Klasifikace nanomateriálů dle jejich dimenzionality. Převzato a upraveno.⁵

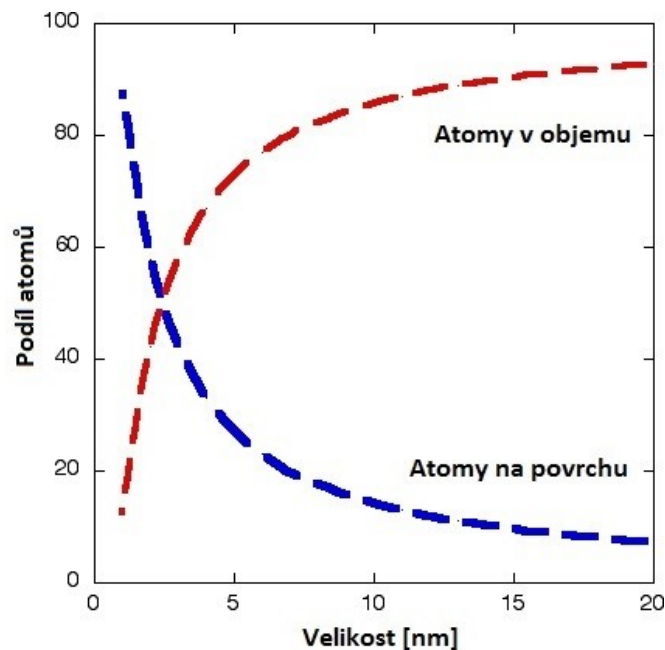
1.3 Vlastnosti nanomateriálů

Vlastnosti vystihují povahu materiálu a popisují jeho chování a interakce s okolím. V případě, že jsou běžné materiály vyráběny jako nanočástice, získávají odlišné a mnohdy zajímavější fyzikálně chemické vlastnosti, což otevírá nové možnosti jejich využití. Když se velikost materiálu blíží velikosti nanočástic, dochází k velmi významnému nárůstu jejich specifického měrného povrchu (m^2/g). Rozdělíme-li totiž krychli o velikosti $1 \times 1 \times 1 \text{ m}$ na několik stejných kusů a skončíme-li u krychliček o velikosti $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}$ bude celkový objem krychliček pořád stejný, ale jejich povrch bude mít tisíckrát větší plochu, než měla původní krychle. Ke stejnému efektu dochází i u nanomateriálů, proto se některé vlastnosti s jejich klesající velikostí stávají výraznějšími nebo se zcela mění. Velikost specifického měrného povrchu také závisí na tvaru částic, jak vyplývá z obrázku 3.^{6,7}



Obrázek 3. Závislost poměru povrchu k objemu nanočástic na jejich velikosti a tvaru.

Vlastnosti objemových materiálů se obvykle odvíjí od jejich vnitřních atomů, protože počet atomů na jejich povrchu je zanedbatelný. U nanočástic je tomu však naopak. Čím menší částice je, tím větší podíl atomů na povrchu vůči atomům v objemu má (obrázek 4). Atomy na povrchu nanočástice se účastní menšího počtu vazeb než atomy uvnitř, mají tak ve srovnání s nimi více energie, která ovlivňuje interakce nanočástice s okolím. Proto jsou vlastnosti nanomateriálů významně ovlivňovány povrchovými atomy.



Obrázek 4. Závislost poměru povrchových atomů k atomům v objemu na velikosti částic.⁸

1.3.1 Optické vlastnosti

Optické vlastnosti, jako je odraz, propustnost, absorpce a emise světla nanomateriálů, jsou zcela závislé na jejich elektronové struktuře, která se významně liší pro různé morfologie. Na úrovni nanoměřítky jsou nanočástice tak malé, že elektrony v nich nejsou tak pohyblivé jako v případě sypkého materiálu. Snížení rozměrů nanomateriálů má v elektronové struktuře nejvýznamnější vliv na energii nejvyššího obsazeného molekulového orbitalu, tedy na valenční pásmo, a nejnižšího neobsazeného molekulového orbitalu, tedy na vodivé pásmo. Mezi valenčním a vodivým pásmem existuje energetická mezera (bandgap) se specifikovanou šířkou v závislosti na dostupném počtu valenčních elektronů v nanoobjektu. Optické vlastnosti, jako je emise a absorpce, nastávají, když mezi těmito dvěma pásmy dojde k přechodu elektronů. Optická pásmová

mezera se zvyšuje s poklesem velikosti částic, zejména u polovodičových nanomateriálů. Změnou velikosti a složení nanomateriálů lze vyladit jejich emisní vlnové délky od UV přes viditelné až po blízké infračervené oblasti spektra. V případě, že velikost částic bude menší než vlnová délka dopadajícího záření, dojde u nanomateriálu k povrchové plazmonové rezonanci v důsledku koherentního buzení volných elektronů, které jsou přítomny ve vodivém pásmu, a jejich fázových rezonančních oscilací s aplikovanou světelnou energií. Intenzita povrchové plazmonové rezonance je přímo úměrná počtu excitovaných elektronů a dielektrické konstantě použitého média.⁹

1.3.2 Katalytické vlastnosti

Atomy v jakýchkoliv materiálech obvykle vykazují dvě různá vazebná prostředí: nasycené vnitřní atomy a nenasycené povrchové atomy. Na rozdíl od nasycených vnitřních atomů zanechávají nenasycené povrchové atomy některé chemické vazby „visící“ na vnější straně, proto obvykle vykazují přebytek energie, který je odvozen z jejich neúplného vazebného prostředí. Povrch s vyšší energií je reaktivnější, protože se pokouší snížit svoji energii interakcí s vhodnými látkami z vnějšího prostředí. Jak se zmenšuje velikost materiálu, exponenciálně se zvyšuje celková povrchová plocha, spolu s počtem nenasycených povrchových atomů s vysokou aktivitou.⁹

Aktivní povrch je jednou z nejdůležitějších vlastností katalyzátoru. Důležitá je však také prostorová organizace aktivních míst v katalyzátoru. Velikost nanočástic a jejich morfologii lze řídit pomocí různých nanotechnologií, což dělá z nanomateriálů velmi slibné heterogenní katalyzátory. Dobrým příkladem toho, jak může nanověda ovlivnit vývoj katalytických materiálu, je zlato. Sypké zlato je ušlechtilý kov, je stabilní, netoxický, odolný vůči oxidaci a chemickému působení. Nicméně v nanoměřítku může katalyzovat chemické reakce. Jemně rozptýlené nanočástice zlata na oxidových nosičích jsou totiž katalyticky velmi aktivní.¹⁰

1.3.3 Elektrické vlastnosti

Elektrické vlastnosti nanomateriálů se soustředí hlavně na mobilitu nosičů náboje. Se zmenšením velikosti v samostatných nanoklastrech, které obsahují velmi málo atomů, klesá počet energetických stavů a zvětšují se rozestupy mezi sousedními energetickými

hladinami, což vede k posunu vlastností kovových nanoklastru od vodivých k polovodivým až izolačním. Některé vodivé kovové nanočástice tedy mohou být za určitého napětí přeměněny na nevodivé. Například vodivé kovy, jako měď, mohou ztratit funkci vodiče, pokud je jejich velikost snížena na několik nanometrů, zatímco izolační materiály, jako je oxid křemičitý, při zmenšení velikosti ztratí své izolační vlastnosti a stanou se vodivými. Elektrická vodivost nanomateriálů je obecně nižší než u sypkých materiálů v důsledku zvýšení energie pásmové mezery se snížením velikosti částic nanomateriálů, zejména pak u polovodičových nanomateriálů. Tato skutečnost platí pouze pro 0D nanomateriály, zatímco 1D nebo 2D nanomateriály, jako jsou nanodráty nebo nanotrubičky, se elektrická vodivost může dokonce zvýšit ve vztahu k poměru stran a uspořádání ve struktuře nanomateriálů. Rostoucí množství mezifázových atomů nebo iontů, klesající množství defektů poblíž hranic zrn, velikost zrn a dopingové nečistoty do značné míry řídí také dielektrické vlastnosti, měrný odpor a elektrický transport nanomateriálů.^{9,10}

1.3.4 Magnetické vlastnosti

Ve srovnání s objemovými materiály vykazují nanomateriály neobvyklé magnetické chování. Při změně velikosti magnetického materiálu dochází k narušení symetrie krystalové struktury na hranici každé částice a ke kvantovému omezení elektronů. Kvůli velkému poměru povrchové plochy k objemu nanostruktur se rovněž mění magnetické vazby mezi sousedními atomy, což vede k odlišným magnetickým vlastnostem.¹¹ Magnetismus jemných částic je také ovlivněn strukturou magnetické domény feromagnetických materiálů. Feromagnetické částice menší, než je kritická velikost se označují jako jedno-doménové částice, které vykazují jednotný magnetismus, zatímco větší částice s více doménami mají nerovnoměrný magnetismus.¹² Kritická velikost jediné domény závisí na hodnotě magnetické saturace, síly anizotropie a výměnných sil krystalu, povrchové energii a tvaru částic. Reakci feromagnetických materiálů na aplikované pole charakterizují dva hlavní parametry, a to remanence a koercitivita. Mezi nimi má koercitivita magnetických materiálů nápadnou závislost na velikosti částic. Se zmenšující se velikostí částic se koercitivita zvyšuje na maximální velikost jedné domény a poté u velmi malých částic vlivem tepelných účinků klesá a při superparamagnetické velikosti částic se stává nulovou. Nanomateriály se tak mohou stát superparamagnetickými, i když jejich odpovídající objemové materiály nejsou

magnetické. Například nanočástice oxidu železitého (Fe_3O_4) vykazují superparamagnetické chování, i když je Fe_3O_4 běžně feromagnetický. Za tento jev je odpovědná výjimečná povrchová energie a převrácená orientace spinových elektronů nanočástic Fe_3O_4 .¹³ Superparamagnetické nanočástice nejsou magnetické, pokud jsou umístěny v nulovém magnetickém poli, ale rychle se zmagnetizují po použití vnějšího magnetického pole. V případě, že jsou nanočástice pod superparamagnetickým průměrem, mohou se po odstranění vnějšího magnetu rychle vrátit do nemagnetizovaného stavu.⁹

1.3.5 Antimikrobiální vlastnosti

U nanomateriálů byla prokázána antimikrobiální aktivita proti širokému spektru mikroorganismů. Antimikrobiální aktivita se u různých typů nanočástic liší. Závisí na jejich fyzikálně-chemických vlastnostech a také na druhu bakterií. Velikost, tvar a zeta potenciál částic patří mezi nejdůležitější proměnné ovlivňující antibakteriální aktivitu. Menší nanočástice mají větší specifický povrch, díky čemuž se zvýší pravděpodobnost kontaktu s bakteriální buněčnou membránou a průchod přes ní je snadnější než u větších nanočástic.^{9,14} Nanočástice odlišných tvarů mohou způsobit různé stupně poškození bakteriálních buněk prostřednictvím interakcí s periplazmatickými enzymy. Zeta potenciál nanočástic má silný vliv na bakteriální adhezi, díky elektrostatické přitažlivosti mezi kladně nabitými nanočásticemi a bakteriální buněčnou membránou, která je záporně nabitá. Bylo také prokázáno, že antimikrobiální aktivitu ovlivňují rozdílné podmínky prostředí. Vlastnosti média, jako je pH a osmotický tlak, mají vliv na agregaci, povrchový náboj a rozpustnost nanočástic. Mezi nejznámější kovové nanočástice s antimikrobiálními vlastnostmi patří oxid stříbrný (Ag_2O), oxid titaničitý (TiO_2), oxid měďnatý (CuO) a oxid zinečnatý (ZnO).^{14,15,16}

1.3.6 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti různých nanomateriálů, jako jsou uhlíkové nanomateriály, nanomateriály na bázi kovů, nanostruktury a jejich kompozity jsou do značné míry ovlivněny velikostí a tvarem částic, povrchovou strukturou, interlaminární vzdáleností, pórovitostí, metodou jejich přípravy a funkcionalizací. Při určování vlastností rovněž hraje důležitou roli dislokace a defekty. Pokud jde o kompozitní materiály, určuje jejich finální vlastnosti také interakce mezi plnivem a maticí. Plnění polymerů nanočásticemi nebo

nanotubicemi a nanorody vede k významnému zlepšení jejich mechanických vlastností. Obecně může dojít například ke zvýšení tvrdosti, pevnosti, tažnosti a odolnosti proti opotřebení. Taková vylepšení závisí částečně na typu a množství plniva a způsobu, jakým je plnění prováděno. Jakékoli specifické výhody nanočásticového plniva mohou být ztraceny, pokud plnivo tvoří agregáty, čímž v podstatě napodobí chování objemových částic.¹⁰

1.4 Komoditní nanočástice

1.4.1 Oxid křemičitý SiO₂

Existuje mnoho forem oxidu křemičitého, přičemž všechny mají stejné chemické složení, ale různé atomové uspořádání a odlišné fyzikálně-chemické vlastnosti. Je to jeden z nejdůležitějších a nejhojnějších oxidů na Zemi. Oxid křemičitý nachází uplatnění ve spoustě různých aplikací, které jsou nepostradatelnou součástí každodenního života. Je důležitou surovinou pro výrobu skla, betonu, keramiky, a porcelánu. Zlepšuje reologické a mechanické vlastnosti lepidel, tmelů, nátěrových hmot a tiskařských inkoustů. Přidává se jako výztuž do plastů, pryže, silikonů a nenasycených polyesterových pryskyřic. Je hlavní složkou optických vláken pro telekomunikace. V barvách zlepšuje odolnost proti poškrábání, zvyšuje vodoodpudivost, chrání nátěr před korozi a dodává výrobkům vysoký lesk.¹⁷ V potravinářství se používá pod označením E 551 jako pohlcovač vlhkosti, odpeňovač, zahušťovadlo, protispékavá látka a také jako čerící činidlo pro víno, pivo a džusy.¹⁸ V kosmetickém průmyslu slouží k úpravě viskozity, jako abrazivní přísada do zubních past a peelingů a díky svým optickým vlastnostem se přidává také do krémů proti vráskám. Ve farmacii se SiO₂ uplatňuje jako pomocná látka v lékových formách.¹⁹ Mezoporézní SiO₂ je inovativním materiálem, který může fungovat jako účinný nosič pro dodávání terapeutických látek.²⁰ Dalším významným materiálem je aerogel oxidu křemičitého, který díky svým jedinečným vlastnostem, jako je nízká tepelná vodivost, vysoká pórovitost, hydrofobicita, vysoká viditelná transparentnost, vysoká specifická plocha povrchu a nízká dielektrická konstanta, nachází uplatnění v oblastech tepelné izolace, katalýzy, filtračních a absorpčních materiálů, chemických senzorů a dielektrických mezivrstev.²¹

1.4.2 Oxid titaničitý TiO_2

Oxid titaničitý je bílý inertní prášek, který je zcela nerozpustný ve vodě, zředěných kyselinách a v obvyklých organických rozpouštědlech. Při zvýšené teplotě se rozpouští v koncentrované kyselině sírové nebo kyselině fluorovodíkové. Má vysoký index lomu a vysokou teplotu tání i varu, konkrétní hodnoty se mohou lišit v závislosti na krystalické struktuře. Díky své chemické stabilitě a vynikajícím optickým, elektrickým, fotokatalytickým a antibakteriálním vlastnostem nachází TiO_2 rostoucí využití v mnoha odvětvích. Patří k nejrozšířenějším a nejčastěji používaným bílým pigmentům s velmi vysokou krycí schopností. Je snadno zapracovatelný a schopný již při velmi nízkém plnění zajistit požadovaný bílý odstín produktu. Více jak polovina z jeho celkové produkce je spotřebována do barev a nátěrových hmot. Dále se využívá v plastikářském, papírenském, gumárenském, kosmetickém, farmaceutickém a potravinářském průmyslu. Ve složení žvýkaček a různých cukrovinek jej lze najít pod označením E171. Je také důležitou součástí opalovacích krémů. Poskytuje totiž jedinečnou ochranu vůči destruktivním účinkům UV záření, čehož se využívá i v celé řadě dalších aplikací. Dokáže absorbovat jak UV-A (320-400 nm) tak UV-B (290-320 nm) paprsky. Rovněž je jedním z neznámějších fotokatalyzátorů používaných při čištění životního prostředí a při rozkladu škodlivých chemikálií v odpadních vodách. TiO_2 interaguje s UV zářením, převádí organické znečišťující látky ve vodě na CO_2 a H_2O , činí je netoxickými a brání růstu bakterií. Lze jej také použít při konstrukci nezamlžovacích a samočisticích skel brýlí či oken. Nízká citlivost fotokatalyzátoru na viditelné světlo je však jednou z omezujících vlastností TiO_2 . V mnoha studiích byly prováděny procesy, jako je přidání ušlechtilého kovu, zatížení kovovými ionty a kationtový a aniontový doping, aby se zvýšila aktivita TiO_2 ve viditelném světle a zlepšila se elektronová a povrchová struktura.^{22,23,24,25} Jeví se jako slibným materiálem i z hlediska energetických, environmentálních a medicínských aplikací.^{26,27,28}

1.4.3 Oxid zinečnatý ZnO

Oxid zinečnatý je bílý amfoterní prášek, který se snadno rozpouští jak v kyselinách, tak v hydroxidech. Ve vodě a alkoholech je však nerozpustný. Oxid zinečnatý má jedinečné postavení mezi polovodičovými oxidy díky piezoelektrickým vlastnostem. Má velmi vysokou tepelnou vodivost i kapacitu, zatímco jeho koeficient tepelné

roztaznosti je relativně nízký. Oxid zinečnatý hraje důležitou roli v různých průmyslových odvětvích. V gumárenském průmyslu se ZnO používá jako vulkanizační aktivátor. Pomáhá zlepšovat tepelnou vodivost a odolnost proti otěru u pneumatik. V keramických aplikacích zlepšuje pružnost materiálu. Při použití malého množství ZnO bude povrch produktu lesklý. Pokud se použije větší množství, povrch bude matný. Ve stavebnictví se přidává do betonu k prodloužení doby zpracovatelnosti a lepší voděodolnosti.²⁹ ZnO se také stále využívá jako bílý pigmentem, i když v této oblasti bývá často upřednostňován TiO₂. Barvy s obsahem ZnO, se obvykle používají jako antikoroziční nátěry na různé kovy. Schopnost ZnO blokovat UV záření hraje důležitou roli při zlepšování odolnosti barev. V kosmetickém průmyslu je významnou součástí širokospektrálních opalovacích krémů a balzámů na rty s SPF, protože je efektivní v UV-A i UV-B oblasti. ZnO se také používá se jako aktivní složka v přípravcích na ošetření akné. Antibakteriální a antifungální vlastnosti spolu se schopností neutralizovat kyseliny jej činí ideálním pro použití v antiseptických mastech, deodorantech a krémech proti opruzeninám.³⁰ Antibakteriální vlastnosti ZnO se rovněž využívají při dezinfekci vody. ZnO také slouží jako antimikrobiální látka pro povrchovou úpravu potravinářských obalů.³¹ Může být přísadou do cigaretových filtrů, protože pomáhá selektivně odstranit škodlivé složky z tabákového kouře bez ovlivnění chuti. Stejně tak nachází uplatnění v aplikacích, jako jsou laserové diody, solární články, senzory plynů a optoelektronická zařízení. ZnO má velký potenciál i v textilním průmyslu, kde se uplatňuje v podobě nanostrukturovaných povlaků textilií. Navíc je díky jeho biologické kompatibilitě velmi atraktivní pro biomedicínské aplikace.²⁹

1.4.4 Oxid hlinitý Al₂O₃

Oxid hlinitý je bílá látka nerozpustná ve vodě. Oxid hlinitý má obecně mnoho vynikajících vlastností, včetně vysoké tvrdosti, dobré odolnosti proti opotřebení, chemické inertnosti, vysoké teploty tání, vysoké pevnosti a tuhosti, tepelné stability, odolnosti proti korozi, dobré tepelné vodivosti a dobrých dielektrických vlastností.³² Závisí však na jeho morfologii, velikosti částic a povrchové a fázové homogenitě. Al₂O₃ je relativně levným materiálem. Vyrábí se z něj celá řada keramických výrobků a je součástí mnoha technických a technologických aplikací jako jsou ochranné povlaky, brusné, obráběcí a řezné nástroje, elektrické izolátory, těsnicí kroužky, potrubní komponenty a pancéřování. Používá se také jako plnivo do plastů, skla, porcelánu, různých stavebních materiálů, barev a nátěrů. Může být katalyzátorem i katalytickým nosičem. Má pozitivní vliv na spalování

a emisní vlastnosti kapalných paliv. Katalyzuje také reakce raketového paliva.³³ Díky jeho žáruvzdornosti nachází uplatnění jako izolace vysokoteplotních pecí či retardér hoření. Je důležitou výztuhou kompozitních materiálů pro konstrukční aplikace. Ve zdravotnictví je preferovaným materiálem pro výrobu protéz, kloubních náhrad, bionických implantátů, tkáňové výztuhy, zubních korunek a můstků.³⁴ V kosmetickém průmyslu je součástí zubních past, opalovacích krémů a dekorativní kosmetiky. Al_2O_3 má výborné adsorbční schopnosti, čehož se využívá při výrobě filtrů a keramických filtračních membrán sloužících k odstranění vzdušné vlhkosti, zachycení nečistot ze vzduchu a čištění odpadních vod. Je také hojně využívaným adsorbentem pro plynovou a kapalnou chromatografii.^{35,36}

1.4.5 Saze

Saze obecně vznikají nedokonalým spalováním organických látek, které se vlivem vysoké teploty rozkládají až na uhlíkové radikály. V závislosti na použitých surovinách, přísadách a podmínkách výroby lze připravit saze o různé velikosti částic a morfologii agregátů. Moderními postupy při výrobě lze upravit vlastnosti sazí pro konkrétní aplikace. Například gumárenské saze obvykle obsahují 95-99 % krystalického a amorfního uhlíku, 0,3–3,5 % kyslíku a 0,3–0,6 % vodíku. S množstvím obsaženého kyslíku roste kyselost sazí. Podle způsobu výroby lze saze dělit na lampové, kanálové, retortové, acetylenové a termické. Saze mají širokou škálu uplatnění v různých odvětvích průmyslové chemie. Jsou považovány za jedno z nejvýznamnějších plniv kaučukových směsí. V gumárenském průmyslu, kde se využívají především při výrobě pneumatik, se spotřebovává zhruba 90 % veškeré produkce sazí. Jsou obsaženy ve většině pryžových výrobků, které díky nim mají charakteristickou černou barvu a lepší tepelnou i elektrickou vodivost. Lze je využít jako antioxidanty a UV stabilizátory, právě díky jejich tmavému zbarvení, které účinně pohlcuje UV záření a chrání tak výrobky před degradací. Používají se také k výrobě pigmentů, tiskařských inkoustů, barev a laků.

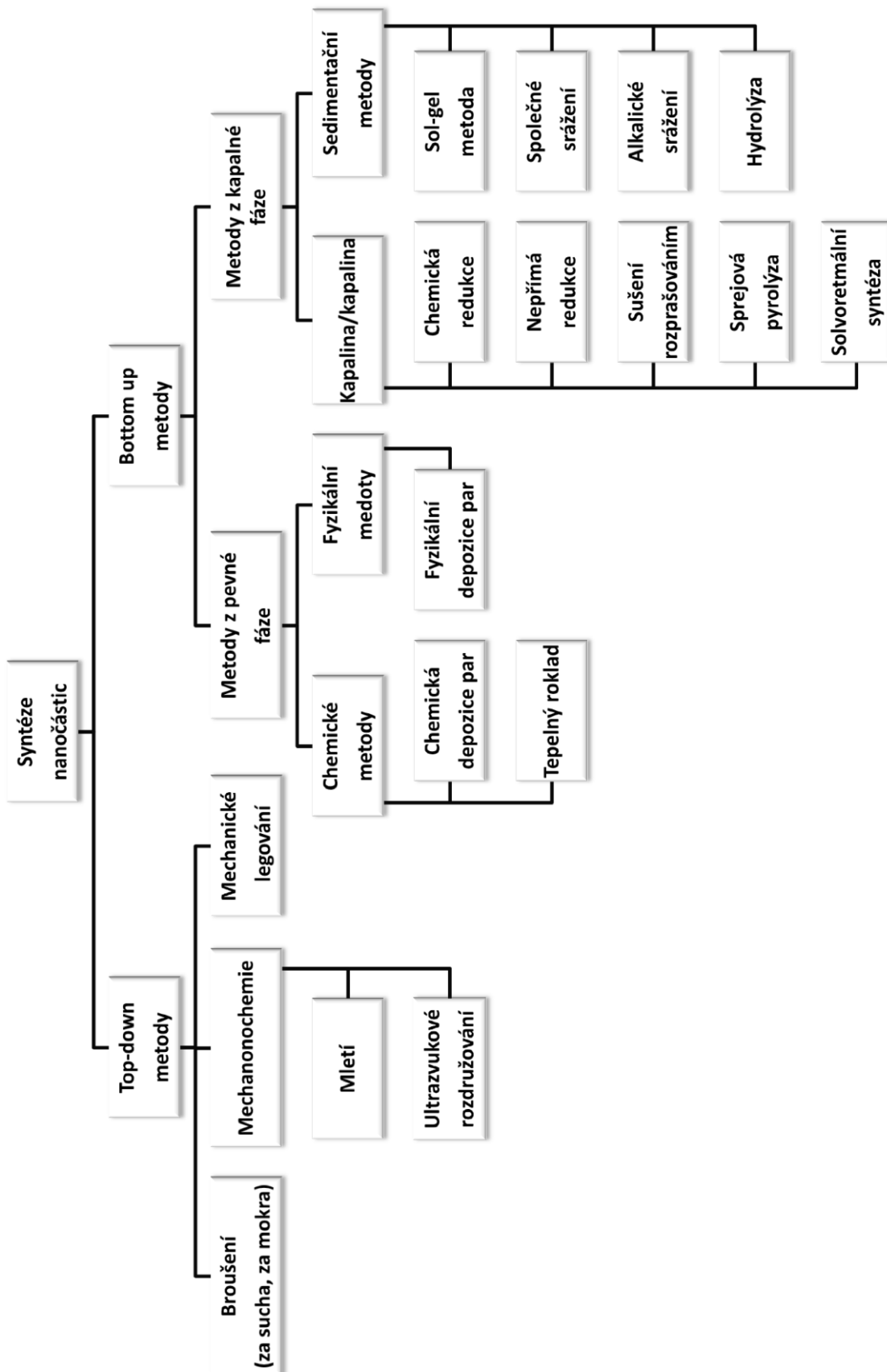
2 PŘÍPRAVA NANOČÁSTIC

Pro aplikaci nanotechnologií v praxi ani k pochopení principů přírodních dějů na nanomateriálové úrovni nelze pouze využívat pouze přirozeně se vyskytující nanostruktury. Je tedy potřeba nanočástice cíleně syntetizovat. Potenciál nových materiálů a jejich jedinečné vlastnosti povzbudili mnoho vědců ke zkoumání celé řady fyzikálních a chemických metod, kterými lze takové materiály připravit.³⁷

Metody pro přípravu nanočástic lze rozdělit na dvě základní skupiny podle jejich přístupu. První skupinou jsou metody s přístupem top-down (shora dolů) vycházející z objemového materiálu, který se postupným odebráním částí tvaruje do požadované struktury. Druhou skupinou jsou metody s přístupem bottom-up (zdola nahoru) vycházející z primárních jednotek a výsledná struktura se získá jejich vhodným spojením.¹ Přehled konkrétních metod přípravy dle přístupu top-down a bottom-up je na obrázku 5.

Už samotnou přípravou lze ovlivnit vlastnosti vyrobených nanočástic, proto je důležité při výběru konkrétní metody vzít v úvahu následující aspekty^{1,38}:

- množství připravovaného materiálu (malé množství, hromadná výroba)
- možnost řízení velikosti částic, distribuce velikosti
- možnost řízení tvaru, krystalové struktury
- požadovaná čistota výsledných nanočástic
- možnost kontroly agregace
- míra reprodukovatelnosti
- ekonomická a energetická náročnost



Obrázek 5. Přehled metod přípravy dle přístupu top-down a bottom-up. Převzato a upraveno.¹

2.1 Top-down metody

Top-down metody jsou tedy metody rozpadu pevné látky na menší částice vlivem působení vnější síly.

2.1.1 Mechanochemie

Mechanochemie je odvětví chemie, které se zabývá chemickými a fyzikálně-chemickými přeměnami látek ve všech stavech agregace produkovaných účinkem mechanické energie.³⁹ IUPAC pak definuje mechanochemickou reakci jako chemickou reakci vyvolanou přímou absorpcí mechanické energie. Také říká, že stříhání, roztahování a mletí jsou typické metody pro mechanochemickou generaci reaktivních míst, obvykle makroradikálů, v polymerních řetězcích, které podléhají mechanochemickým reakcím.⁴⁰

Na rozdíl od tepelně podporovaných reakcí probíhají mechanicky aktivované procesy za nerovnovážných podmínek, kde je chemická reaktivita ovlivňována nevyváženými mechanickými silami. Kromě toho mechanické deformace, a tedy mechanochemické transformace, probíhají lokálně, zatímco teplota je intenzivní proměnná termodynamického stavu. Proto je třeba očekávat, že mechanické a tepelné podmínky vedou k různým procesům přenosu hmoty a odlišnému fyzickému a chemickému chování reaktantů.⁴¹

V posledních dvou desetiletích 20. století mechanochemie významně přispěla k rozvoji nových i stávajících technologií, díky kterým vznikají další užitečné materiály využívané například ve farmacii, k syntéze katalyzátorů či k výrobě pigmentů. Navíc mechanochemické postupy patří k ekologicky šetrným.⁴²

2.1.1.1 Mletí

Zmenšování velikosti částic či rozmělnění materiálu je důležitou součástí celé řady technologických operací. Samotný proces mletí je definován jako mechanické rozdělávání pevných látek na menší částice beze změny jejich stavu agregace.⁴³ Využívá se k přípravě částic o určité velikosti a tvaru, ke zvětšení plochy aktivního povrchu pevné látky, ke zlepšení homogenity směsi nebo také k vyvolání potřebných defektů pro následné operace jako jsou chemické reakce, sorpce atd. Pojem jemné mletí se obvykle používá pro rozsah velikostí pod 100 μm , ultrajemné/velmi jemné mletí pak pro velikost částic menší než 10 μm .⁴⁴

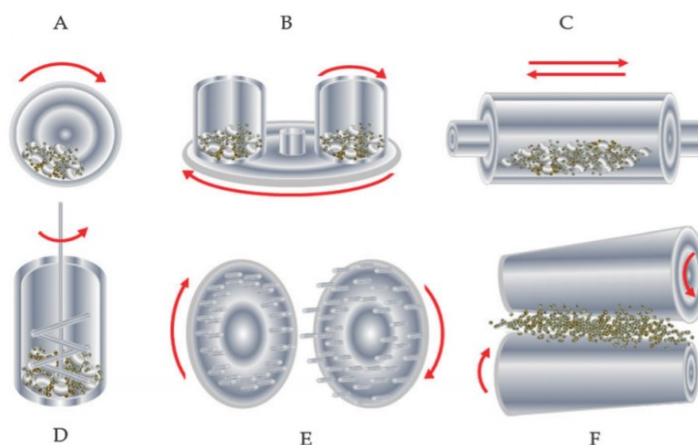
Při procesu mechanického mletí je do vysokoenergetického mlýna vložen pevný materiál spolu s mlecím médiem. Obsah mlecího media v komoře závisí na typu mlýna, mohou to být kuličky, válečky či tyčinky z různého materiálu. Mezi běžně používané materiál patří sklo, ocel, oxid zirkoničitý, karbid křemíku, guma a další.^{43, 45} Rozměry mlecích těles by měly být přizpůsobeny síle a velikosti částic mletého materiálu.

Při suchém mletí se pevná látka drtí v důsledku nárazu, stlačení nebo tření. Zvyšuje se povrchová energie částic, čímž dochází i k zvýšení jejich agregace. Také dochází ke kondenzaci částic, proto je obtížné získat částice o velikosti menší než 3 μm . Mokrý proces ve srovnání se suchou metodou eliminuje kondenzaci takto vytvořených nanočástic, a je tak možné získat vysoce dispergované nanočástice.³⁸

Rychlost mletí se liší podle typu použitého mlýna. Obecně platí, že čím vyšší bude rychlost mletí, tím vyšší bude jeho intenzita. Avšak při překročení určité kritické rychlosti bude mlecí medium přitlačeno ke stěnám mlecí komory a nebudou vyvíjet žádnou nárazovou sílu na materiál. S rostoucí rychlostí také roste teplota v mlecí komoře.⁴⁶

Termín vysokoenergetické mletí se často používá za účelem zdůraznění charakteru aplikovaného mlecího zařízení. Existuje celá řada vysokoenergetických mlýnu. Výběr vhodného mlýnu závisí jak na vlastnostech mletého materiálu, tak na požadovaných vlastnostech a velikosti namletých částic. Nejčastěji využívané mlýny jsou znázorněny na obrázku 6.

Proces mletí ovlivňuje mnoho faktorů např. typ mlýnu, materiál mlecího media, poměr mletého materiálu a mlecího media, rozsah plnění mlecí komory, atmosféra v komoře, rychlost a doba mletí.^{45,46}



Obrázek 6. Typy vysokoenergetických mlýnů: A – kulový mlýn, B – planetový mlýn, C – vibrační mlýn, D – míchací kulový mlýn, E – kolíkový mlýn, F – válcovací mlýn.

Převzato.⁴⁵

2.2 Metody bottom-up

Metody bottom-up tedy shromažďují nanočástice z atomů plynů nebo kapalin na základě atomových transformací nebo molekulárních kondenzací.

2.2.1 Hydrotermální a solvotermální metody

Hydrotermální proces má svůj původ v geologické vědě, byl poprvé použit na počátku 19. století k popisu působení vody při zvýšené teplotě a tlaku, které mění zemskou kůru a vede k tvorbě různých hornin a minerálů. Tato technika byla později přijata v materiálové vědě jako postup syntézy a byla dále optimalizována. V 90. letech 20. století došlo k velkému pokroku v porozumění chemickým a fyzikálním vlastnostem hydrotermálních systémů, což vedlo k vývoji solvotermálních metod, které se staly hojně využívaným způsobem výroby nanomateriálů.^{47,48}

Solvotermálními metodami lze souhrnně nazvat všechny typy syntéz, které probíhají v uzavřené reakční nádobě s řízenou teplotou a tlakem v přítomnosti rozpouštědla bez ohledu na jeho chemické složení. Rozpouštědlem tedy může být voda, alkohol nebo jakékoli jiné organické či anorganické rozpouštědlo. Avšak pro syntézy probíhající ve vodném roztoku je zažitý spíše pojem hydrotermální metody. K chemické reakci dochází při teplotě vyšší, než je teplota varu použitého rozpouštědla. Tlak v systému může být buď autogenní, v takovém případě jeho hodnota závisí na naplnění reakční nádoby, nebo vynucený stlačením reakčního media, kdy je jeho hodnota vyšší než 1 bar (105 Pa).

Solvotermální metody využívají toho, že důležité vlastnosti použitého rozpouštědla jako iontový součin, hustota, tepelná vodivost, viskozita, tepelná kapacita a dielektrická konstanta, jsou vysoce závislé na tlaku i teplotě. Také rozpustnost chemických látek je velmi výrazně ovlivněna změnami teploty a tlaku. Optimalizací parametrů dané syntézy lze tedy dosáhnout specifických vlastností rozpouštědla.^{49,50}

Solvotermálních procesů se účastní:⁴⁷

- Prekurzory – reaktanty ve formě roztoků, gelů nebo suspenzí.
- Mineralizátor – anorganické nebo organické přísady s vysokými koncentracemi pro kontrolu pH roztoků.
- Aditiva – organické nebo anorganické látky v relativně nízkých koncentracích, přidané k podpoře disperze částic nebo ke kontrole morfologie krystalů.

Růst krystalů probíhá v autoklávu, který je vyroben z vysoko pevnostní slitiny (např. nerezová ocel, železo, nikl, vysoce legované slitiny na bázi kobaltu nebo slitiny titanu), aby odolal tlaku vyvíjenému během reakce. Jeho objem se pohybuje od několika mililitrů pro laboratorní syntézu po tisíce litrů pro průmyslovou výrobu materiálu. Obsahuje chemicky inertní vložku, často teflonovou (PTFE, polytetrafluorethylenovou), která jej chrání před korozi.⁴⁹ Na opačných koncích růstové komory se udržuje teplotní gradient. Ve spodní části tzv. zásobní zóně, kde je teplota vyšší, dochází ke vzniku nasyceného roztoku postupným rozpuštěním výchozích látek v rozpouštědle. Poté je roztok pomocí proudění přenášen vzhůru do tzv. růstové zóny s nižší teplotou. Vlivem jeho ochlazování se stává přesyceným, dochází ke vzniku krystalů a následně k jejich růstu.^{51,52} Při správném výběru složení prekurzoru a reakčních podmínek je možné dosáhnout vysoké čistoty a homogenně dispergovaných nanočástic s velmi úzkou distribucí velikosti.⁵³

2.2.2 Metody sol-gel

V současnosti jsou sol-gel procesy velmi oblíbeným postupem pro přípravu široké škály materiálů napříč různými vědními obory, jako jsou nanotechnologie, elektrochemie, medicína, biotechnologie či optoelektronika. Považují se dokonce za nejdynamičtější, nejspolehlivější a nejekologičtější metodu s přístupem bottom up.⁵⁴

V metodách sol-gel se k tvorbě metastabilních pevných látek z molekulárních prekurzorů v roztoku využívají kineticky řízené reakce, obvykle hydrolyza a kondenzace. Nejběžněji používanými prekurzory jsou alkoxyd kovů. Dále to mohou být soli karboxylových kyselin, acetylacetonáty nebo chloridy, dusičnany a jiné anorganické soli.^{55,56} K reakcím dochází buď ve vodném – hydrolytickém nebo bezvodém – nehydrolytickém prostředí.^{57,55}

Jak už z názvu vyplývá syntéza sol-gel zahrnuje dvě odlišné fáze – sol a gel. Přičemž sol je stabilní suspenze koloidních částic v kapalině, kdy částice mohou být amorfni nebo krystalické a mohou mít husté, porézní nebo polymerní podstruktury, což může být způsobeno agregací subkoloidních chemických jednotek. Zatímco gel je vzájemně propojená 3D síť částic pevné fáze, která tvoří kontinuální entitu v kapalně fázi. Struktura gelové sítě závisí do značné míry na velikosti a tvaru částic solu.⁵⁷

Syntéza sol-gel obecně zahrnuje čtyři klíčové kroky:⁵⁸

- Příprava solu – Dochází k chemické přeměně kapalných prekurzorů na pevné nanočástice, jejichž následnou disperzí v roztoku vznikne koloidní suspenze.
- Přejít ze solu na gel – Přídavek katalyzátoru podpoří polymerizační reakce. V důsledku rozvětvení a zesíťování částic solu dojde k vývoji trojrozměrné porézní sítě ve vlhké gelové struktuře. U většiny sol-gel systémů je gelace způsobena tvorbou kovalentních vazeb mezi částicemi, ale mohou vznikat i vazby způsobené van der Waalsovými silami nebo vodíkovými můstky.
- Stárnutí gelu – Gel stárne ve svém mateřském roztoku, dochází k zesílení páteře a zvýšení mechanické pevnosti gelu.
- Sušení gelu – Z připraveného gelu se odstraní přebytek rozpouštědla. Pokud se kapalina z pórů gelu odstraní odpařením za normálních podmínek, dojde vlivem kapilárního tlaku k výraznému smrštění gelové sítě a k vytvoření tzv. xerogelu. V důsledku kritického snížení objemu často dochází k popraskání a zhroucení sítě pevných částic. V případě, že se vlhký gel suší za superkritických podmínek v autoklávu, je kapalina v pórech gelu nahrazena plynem. Smrštění je tedy minimální a prostorová síť gelu je zachována. Vznikne tak vysoce porézní materiál, který se nazývá aerogel.⁵⁷ Pokud je kapalina v pórech gelu zmrazena a následně sublimována vzniká kryogel.⁵⁸

Všechny parametry reakce, včetně vlastností prekurzoru, pH roztoku, teploty, koncentrace reaktantů a přítomnost přísad, mají rozhodující vliv na strukturu a tím i na výsledné vlastnosti sol-gel materiálů. Už při malé změně reakčních podmínek mohou tytéž prekurzory vyústit ve velmi odlišné struktury – jemné prášky, pěny, vlákna, filmy, povlaky⁵⁹, atd. Porozumět chemickým dějům probíhajícím v sol-gel procesu je tedy důležitým klíčem k řízení celé syntézy od výchozích látek po konečné produkty, čímž je možné připravit materiál s vlastnosti tzv. ušitými na míru pro konkrétní aplikace.^{54,58,60}

2.3 Příprava oxidu křemičitého – SiO₂

Částice oxidu křemičitého extrahované z přírodních zdrojů obsahují obvykle značné množství kovových nečistot a nejsou vhodné pro pokročilé vědecké a průmyslové aplikace. Využívá se tedy ve velké míře čistý synteticky vyrobený oxid křemičitý, který je na rozdíl od přírodních krystalických minerálů křemíku v amorfní formě. Může být připraven v podobě pyrogenního SiO₂, koloidního SiO₂, sráženého SiO₂ nebo silikagelu.⁶¹

2.3.1 Příprava SiO₂ metodou sol-gel

Proces sol-gel si našel své významné místo v přípravě částic oxidu křemičitého, skla a keramických materiálů díky schopnosti vytvářet čisté homogenní produkty za mírných podmínek. Také umožňuje řídit velikost částic, distribuci velikosti a morfologii prostřednictvím systematické kontroly parametrů reakce.⁶¹

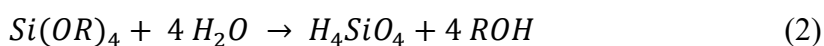
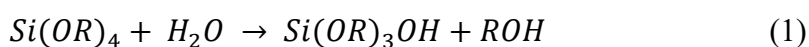
Jako prekurzory se často používají alkoxyd křemíku Si(OR)₄, což jsou organické sloučeniny odvozené od alkoholů, kde je slabě kyselý atom vodíku v hydroxylové skupině nahrazen atomem křemíku. Takovým alkoxydem je například tetraethylorthosilan – TEOS, Si(OC₂H₅)₄ nebo tetramethoxysilan – TMOS, Si(OCH₃)₄. Nejsou to však nejlepší komerční zdroje oxidu křemičitého kvůli jejich vysokým nákladům a obtížím při skladování a manipulaci. Je tedy snaha o jejich nahrazení výrazně levnějším a robustnějším zdrojem anorganického oxidu křemičitého.⁶²

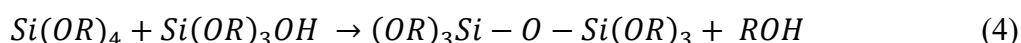
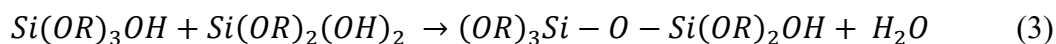
Za ekonomicky výhodnější výchozí látku lze považovat vodný roztok alkalických křemičitanů, který je známý také jako vodní sklo. Složení vodního skla charakterizuje křemičitý modul M, který udává molární poměr SiO₂/Na₂O pro sodné sklo či SiO₂/K₂O pro draselné sklo. Hodnota křemičitého modulu komerčně vyráběných typů vodního skla se pohybuje většinou v rozmezí 1,6 - 4,1. Vedle modulu se k charakterizaci vodního skla

mohou použít i další veličiny. Hustota poskytuje informaci o koncentraci roztoku i o složení výchozího skla. Jeho viskozita se odvíjí od hodnoty křemičitého modulu a koncentrace roztoku. Jelikož se vodní sklo chová newtonsky, je třeba si v případě porovnávání různých hodnot viskozity dát pozor jakou metodou byly naměřeny. Hodnota pH je rovněž funkcí chemického složení a koncentrace. Jakožto roztoky solí silné zásady a slabé kyseliny bývají vodní skla značně alkalická.

2.3.1.1 Proces vycházející z alkoxidů křemíku

K homogenizaci reakční směsi alkoxyasilanů se používají bezvodá organická rozpouštědla, nejčastěji alkoholy, aceton, dioxan či tetrahydrofuran. Konverze roztoku alkoxyasilanů na sol je zahájena přidáním vody a katalyzátoru. Dochází k řízené hydrolyze, při které jsou alkoxy skupiny -OR na atomu křemíku nahrazeny skupinami hydroxylovými -OH. Molární poměr vody a alkoxyasilanu ($R_w = \frac{[H_2O]}{Si(OR)_4}$) udává, do jakého stupně bude hydrolyza probíhat. Vezme-li se v úvahu fakt, že atom Si na sebe váže čtyři skupiny -OR, které mohou podléhat hydrolyze, a vždy dochází k reakci mezi jednou molekulou vody a jednou skupinou -OR dle rovnice 1, jsou k úplné hydrolyze tetrafunkčního alkoxyasilanu potřeba čtyři molekuly vody dle rovnice 2. Jakmile jsou v systému reaktivní silanolové skupiny $\equiv Si-OH$, spouští se polykondenzační reakce. Kondenzací dvou silanolových skupin vznikne siloxanová vazba $\equiv Si-O-Si \equiv$, vedlejším produktem je voda (rovnice 3), která se následně může účastnit další hydrolyzy. Siloxanová vazba se tvoří rovněž při reakci silanolové skupiny s nehydrolyzovanou alkoxy skupinou, vedlejším produktem je však alkohol (rovnice 4). V systému dochází také ke zpětné esterifikaci, které se může účastnit jak alkohol použitý jako rozpouštědlo, tak právě alkohol vznikající při kondenzačních reakcích.^{57,58} Probíhající polymerací dochází k větvení makromolekul a jejich vzájemnému síťování. Postupně narůstá viskozita systému a vytváří se prostorová silikátová síť. Struktura výsledného gelu se významně liší v závislosti na použitém katalyzátoru, jehož pH ovlivňuje rychlost i mechanismus hydrolyzy a kondenzace.





2.3.1.2 Proces vycházející z vodného roztoku alkalických křemičitanů

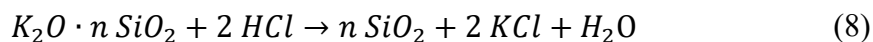
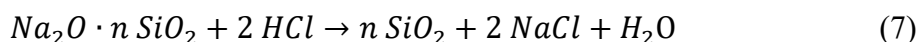
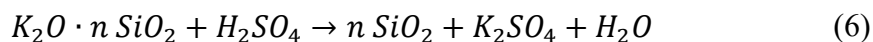
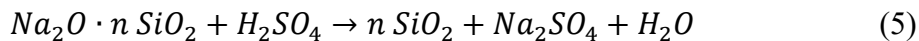
Vychází-li se z vodného roztoku alkalických křemičitanů, je nutné nahradit sodné/draselné ionty vodíkovými, čímž vznikne kyselina křemičitá. Pokud se sodné/draselné ionty, které nejsou rozpustné v alkoholu, neodstraní, rozšíří se do celé sítě a výsledný gel bude po usušení slabý a neprůhledný. K iontové výměně dochází v iontoměničové koloně, kde vodný roztok křemičitanů prochází přes kyselé katexové pryskyřice. Tato metoda pomáhá zlepšit optický přenos aerogelu, ale je nákladná a časově náročná kvůli zdlouhavé regeneraci pryskyřice, která vyžaduje vícenásobné promytí vodou a poté kyselinou chlorovodíkovou. Sodné/draselné ionty je také možné odstranit až po vytvoření gelu a to jeho promýváním nebo v parní peci, kde gelem prochází vodní pára a sodné/draselné ionty jsou odstraněny z pórů gelu působením teploty a tlaku. Při promývání gelu vodou dochází k pomalé difúzi, proto se často gel promývá na třepačce, čímž se rychlost difúze zvýší.⁶³

2.3.1.3 Stárnutí

Chemické reakce probíhají i ve vlhkých gelech, pokud je jim poskytnuto dostatek času. Díky tomu se původní struktura gelu významně mění a tzv. stárne. V pórech makromolekulární gelové struktury zůstává kapalná fáze obsahující nezreagované monomery a malé polymerní částice, které se postupně začleňují do polymerní křemičité sítě. Vlivem zpětných reakcí se částice v průběhu stárnutí mohou také rozpouštět a opětovně srážet na jiných termodynamicky výhodnějších místech řetězce. Jsou tak například vyplněny trhliny a menší póry uvnitř gelové struktury nebo eliminováno zakřivení polymerní sítě. Flexibilita gelu umožňuje přiblížení sousedních skupin Si–OH a Si–OR a jejich následnou kondenzaci, což způsobí stažení sítě a částečné vypuzení kapaliny ze zmenšujících se pórů. Tomuto samovolnému smršťování se říká synerese a pokračuje, dokud gelová síť vykazuje dostatečnou pružnost.⁵⁷

2.3.2 Příprava sráženého SiO₂

Srážený oxid křemičitý se vyrábí z roztoku alkalických křemičitanů reakcí s minerální kyselinou, nejčastěji kyselinou sírovou⁶⁴ nebo kyselinou chlorovodíkovou dle rovnic^{62,65}:

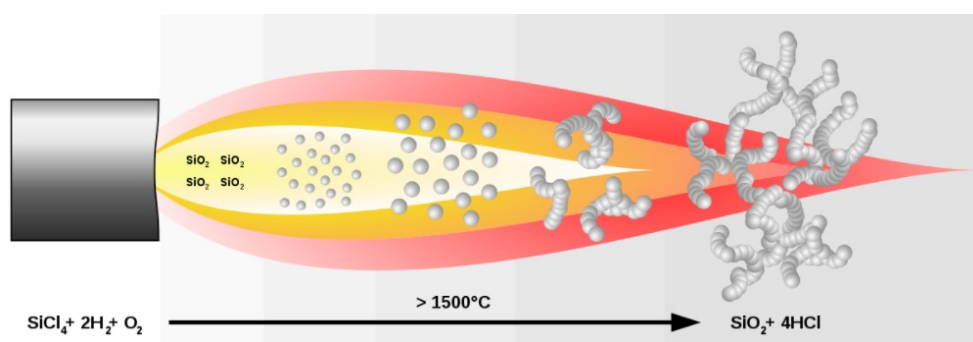


Kyselina se ke zředěnému křemičitanu sodnému/draselnému přidává za stálého míchání při zvýšené teplotě postupně, díky čemuž nedochází k tvorbě gelových aglomerátů, ale vznikne suspenze hydratovaného oxidu křemičitého. Sůl použité kyseliny, která je vedlejším produktem srážení, se odstraní dekantací a promýváním během filtrace. Výběr filtračního zařízení je vhodné přizpůsobit připravovanému množství, požadovaným vlastnostem materiálu a povaze výrobního procesu. Obvykle se však používá membránový filtrační lis, pásový filtr nebo bubnový filtr. Následně se filtrační koláč oxidu křemičitého vysuší na požadovaný obsah vlhkosti konečného produktu. Pro lepší představu o důležitosti procesu sušení lze uvést, že filtrační koláč bývá zhruba 15-25 hm. % suspenze. Z čehož vyplývá, že se na každých 100 kg konečného produktu musí být odpařeno přibližně 400 až 600 kg vody, což je dost energeticky náročné.⁶⁶

Vlastnosti vysráženého SiO₂ silně závisí na podmínkách syntézy. Faktory jako koncentrace reaktantů, rychlost změny pH, teplota, míchání, přítomnost nečistot a způsob promývání a sušení ovlivňují velikost částic, jejich agregaci i specifický povrch. Morfologii sráženého oxidu křemičitého lze řídit také pomocí přísady povrchově aktivních látek. Regulací těchto parametrů lze dosáhnout široké škály produktů s různými vlastnostmi.^{62,66}

2.3.3 Příprava pyrogenního SiO₂

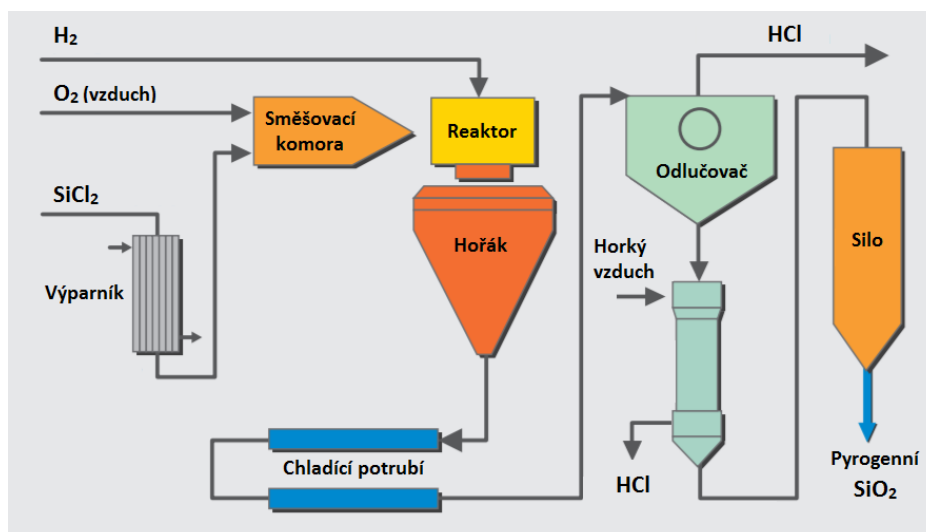
Výroba pyrogenního oxidu křemičitého je založena na principu kontinuální plamenné hydrolyzy těkavého chloridu křemičitého (SiCl₄). Během tohoto procesu nejprve SiCl₄ přechází z kapalné fáze na plynnou, mísí se se vzduchem a vodíkem a poté v plamenu hydrolyzuje. Postupně dochází k nukleaci, kondenzaci a koagulaci částic oxidu křemičitého (obrázek 7). Vlivem vysokoteplotní fúze a částečného slinování může docházet také k jejich aglomeraci.



Obrázek 7. Schéma vzniku částic pyrogenního oxidu křemičitého.⁶⁷

Během reakce se uvolňuje značné množství tepla, které je eliminováno v chladicím potrubí. Vedlejším produktem je plynný chlorovodík, který se oddělí od oxidu křemičitého pomocí cyklónu či filtrů a zbylý adsorbovaný HCl se odstraní promýváním vodní parou. Vznikne tak kyselina chlorovodíková v komerčních koncentracích, kterou je možné znovu využít. Celý proces je schematicky znázorněn na obrázku. Úpravou koncentrace reaktantů, teploty plamene a doby setrvání oxidu křemičitého ve spalovací komoře je možné značně ovlivnit velikost částic, distribuci velikosti částic, specifický povrch a povrchové vlastnosti oxidu křemičitého.^{68,69}

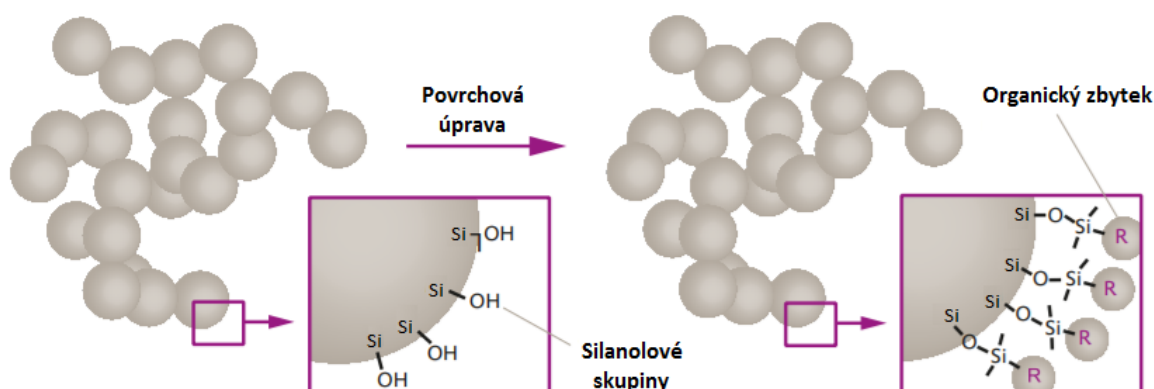
Na obrázku 8 je znázorněno blokové schéma výroby SiO₂ kontinuální plamenou hydrolyzou.



Obrázek 8. Schéma výroby SiO_2 kontinuální plamennou hydrolyzou.⁶⁹

2.3.4 Modifikace povrchu SiO_2

Z důvodu volně přístupných hydroxylových skupin (např. SiOH) na povrchu jsou částice oxidu křemičitého hydrofilní. Pro mnoho aplikací je však výhodnější hydrofobní povaha částic, proto je povrch SiO_2 často modifikován. Hydrofobního charakteru lze dosáhnout reakcí hydrofilních skupin s organickými molekulami (obrázek 10). Po úpravě jsou organické skupiny pevně ukotveny na povrchu kovalentní vazbou a tuto povrchovou úpravu nelze zvrátit, aniž by se změnila celá struktura SiO_2 .⁷⁰



Obrázek 9. Konverze hydrofilního oxidu křemičitého na hydrofobní.⁷⁰

Chemická modifikace povrchu oxidu křemičitého organofunkčními skupinami je důležitým krokem k přípravě nanokompozitů, protože zvyšuje afinitu mezi organickou a anorganickou fází a současně zlepšuje disperzi nanočástic oxidu křemičitého v polymerní

matrici. Velmi účinné povrchové modifikace lze dosáhnout pomocí silanů, které mají schopnost vázat anorganické materiály, jako jsou nanočástice oxidu křemičitého, na organické pryskyřice. V tabulce 1 jsou uvedena silanová vazebná činidla běžně používaná k modifikaci povrchu oxidu křemičitého.⁶¹

Tabulka 1. Silanová vazebná činidla běžně používaná k modifikaci povrchu SiO₂.⁶¹

Název	Vzorec
Vinyltriethoxysilan (VTS)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Methacryloxypropyltriethoxysilan (MPTS)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTS)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2$
3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2$
3-Mercaptopropyltriethoxysilan (McPTS)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SH}$
Chloropropyltriethoxysilan (CPTS)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$

3 METODY CHARAKTERIZACE NANOČÁSTIC

Pro charakterizaci fyzikálních a chemických vlastností nanočástic a nanomateriálů lze využít celou řadu technik, které lze obecně rozdělit na metody vhodné pro charakterizaci struktury a složení materiálu (optická a elektronová mikroskopie, rentgenová a neutronová difrakce, infračervená a Ramanova spektroskopie, dynamický rozptyl světla či stanovení specifického měrného povrchu), a na metody určující materiálové vlastnosti důležité pro následné aplikace (mechanická pevnost a tvrdost, morfologie povrchu, smáčivost, elektrická vodivost, dielektrické vlastnosti a bioaktivita).⁷¹

V následujícím textu budou stručně popsány vybrané techniky s ohledem na jejich použití pro charakterizaci materiálu.

3.1 Mikroskopické metody

3.1.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie je široce používanou technikou k charakterizaci morfologie, topologie a podrobné povrchové struktury pevných materiálů. Na rozdíl od optické mikroskopie, která využívá světelný zdroj a skleněné čočky k osvětlení vzorků pro vytvoření zvětšených obrazů, používá SEM paprsky zrychlených elektronů a elektrostatické nebo elektromagnetické čočky. Na základě kratších vlnových délek elektronů než jsou fotony viditelného světla, generuje SEM obrázky s mnohem vyšším rozlišením. Pracuje tak, že na zkoumaný materiál postupně dopadá úzký svazek elektronů a dochází k interakci dopadajících elektronů s povrchem vzorku, přičemž jsou v každém jeho místě emitovány signály, které zachycují detektory. Dojde k synchronizaci signálu detektoru s daným umístěním elektronového paprsku na vzorku a intenzita signálu slouží k modulaci odpovídajícího obrazového pixelu. Signály shromážděné v sérii se spojí ve výsledný obraz.

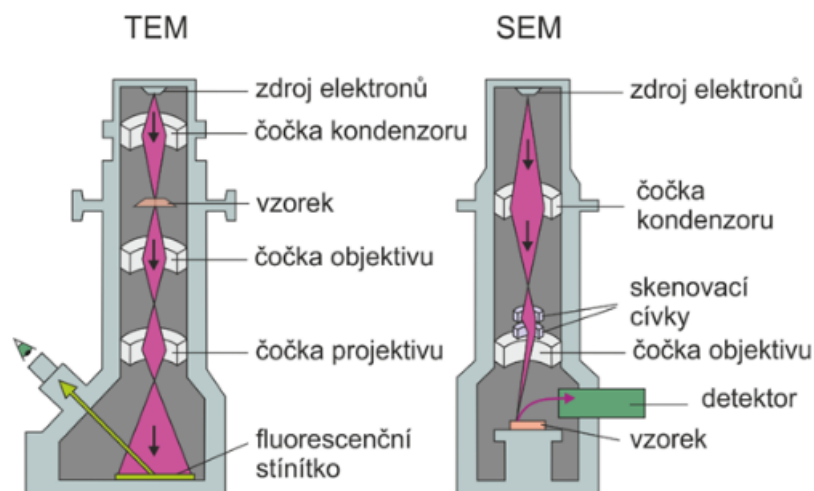
Zdrojem elektronů je obvykle zahřáté wolframové vlákno nebo katoda s ostrým hrotem z monokrystalu wolframu. Jelikož se pozoruje pouze povrch, může být vzorek libovolně tlustý a velký. Musí však vykazovat stabilitu ve vakuu a to i při ozáření elektronovým paprskem. Také by měl poskytovat dostatečné množství sekundárních elektronů nebo jiného požadovaného signálu, jako jsou třeba zpětně odražené elektrony nebo rentgenové záření. Problém může nastat u měření nevodivých nanočástic, protože

takový vzorek se dopadajícím svazkem začne nabíjet a zhoršuje se kvalita zobrazení. Tomu lze zabránit nanesením tenkého vodivého kovového filmu na povrch vzorku.^{72, 73, 74}

3.1.2 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Transmisní elektronová mikroskopie je nepostradatelnou technikou pro podrobnou charakterizaci velikosti a morfologie částic, krystalinity a kvalitativního či kvantitativního složení nanomateriálu. Poskytuje snímky o velmi vysokém rozlišení.

Vysokoenergetický elektronový paprsek transmisního elektronového mikroskopu vstupuje do tenkého vzorku, dochází k elektronovým interakcím mezi paprskem a vzorkem, které transformují dopadající elektrony na nerozptýlené, elasticky rozptýlené nebo nepružně rozptýlené elektrony. Rozptýlené či nerozptýlené elektrony směřují na řadu elektromagnetických čoček a poté jsou promítnuty na obrazovku pro generování elektronové difrakce, obrazu s amplitudovým kontrastem, obrazu s fázovým kontrastem nebo stínového obrazu proměnlivé tmy na základě hustoty nerozptýlených elektronů. Zvětšení TEM se většinou určuje na základě poměru vzdálenosti mezi objektivem a vzorkem ku vzdálenosti mezi objektivem a jeho obrazovou rovinou. Vzorek musí být nanesen na vhodnou podložku, obvykle se používají měděné mřížky, na kterých bývá tenký uhlíkový/polymerní film. Velmi tenké řezy vzorku, obvykle 1 μm , TEM vyžaduje proto, aby elektrony mohly proniknout vzorkem. Zdrojem elektronů je nejčastěji wolframová katoda nebo elektronová tryska na bázi hexaboridu lanthanu.⁷⁵



Obrázek 10. Schématické porovnání TEM A SEM. Převzato.⁷⁶

3.2 Rentgenova prášková difrakce

Rentgenová prášková difrakce je analytická charakterizační technika, využívaná k identifikaci krystalické fázové struktury a získání informací o čistotě, velikosti, orientaci a případné deformaci krystalu. Pracuje na principu Braggova zákona (rovnice 7), z kterého vyplývá, že při difrakci dochází k odrazu rentgenového záření na strukturálních rovinách krystalu. Svazek rentgenových paprsků prochází analyzovaným vzorkem a interaguje s částicemi tvořícími jeho krystalickou mřížku. Interference vznikající v důsledku vzájemného rozptylu rentgenových paprsků jsou zaznamenávány vhodně umístěným detektorem, jak je vidět na obrázku 13. Výstupem je difrakční záznam, ze kterého lze určit geometrii krystalové mřížky a další strukturální vlastnosti materiálu.⁷⁷

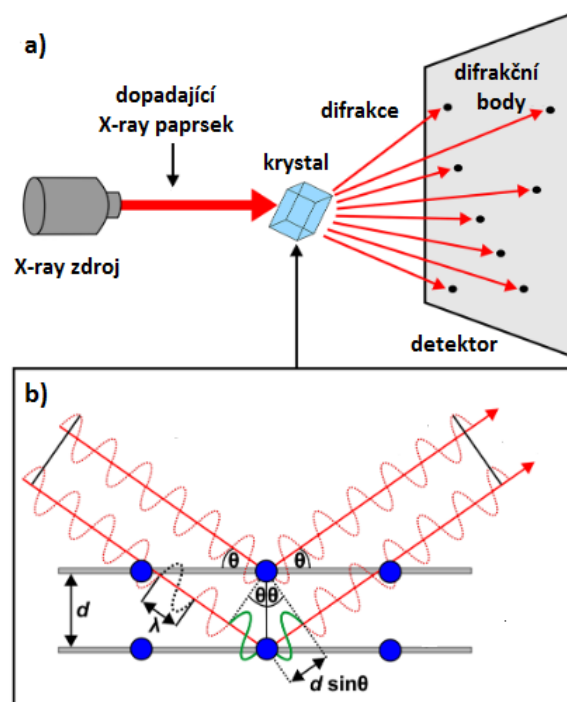
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

kde je: n ... celé číslo

λ ... vlnová délka rentgenových paprsků

d ... vzdálenost generující difrakci

θ ... difrakční úhel



Obrázek 11. a) Základní schéma rentgenové difrakce, b) Difrakce dle Braggova zákona. Převzato a upraveno.⁷⁸

3.3 Dynamický rozptyl světla (DLS)

Dynamický rozptyl světla, jinak známý jako fotonová korelační spektroskopie či kvazielastický rozptyl světla, je analytická metoda popisující systém nanočástic, jejich velikost a distribuci v suspenzi.

Princip DLS spočívá v měření intenzity molekulami rozptýleného světla při průchodu laserového svazku zkoumaným vzorkem. Přesto, že se záření šíří všemi směry, je měřeno jen to, které je rozptýleno ve směru detektoru. Vlivem Brownova pohybu částice difundují médiem, čímž také dochází ke změnám intenzity rozptýleného záření. Čím rychleji se částice pohybují, tím rychleji se mění intenzita rozptýleného záření. Difúzi částic ovlivňuje teplotou, viskozitou a velikostí částic.^{38, 73, 79}

Platí, že:

- se zvyšující se teplotou roste rychlost pohybu částic.
- s rostoucí viskozitou disperzního prostředí, je pohyb částic pomalejší.
- se vzrůstající velikostí částic je jejich pohyb pomalejší.

V případě konstantní teploty a stálého disperzního prostředí je tedy změna intenzity rozptýleného světla přímo úměrná velikosti částic.

3.4 Stanovení specifického měrného povrchu metodou BET

Teorie Brunauer-Emmet-Teller (BET) popisuje fyzikální chování plynů adsorbujících se na pevný povrch. Slouží jako základ pro důležitou analytickou metodu využívanou k určení specifické povrchové plochy materiálu a průměrného objemu pórů. Rozšiřuje Langmuirovu teorii a předpokládá, že molekuly adsorbují na povrch materiálu a vytvářejí nekonečně silné svazky monovrstev absorbovaných plynů, které interagují pouze s jejich sousedními vrstvami. Proces absorpce je řízen van der Waalsovými silami mezi plynem a povrchem materiálu. Analýza BET měří množství adsorbovaného plynu na povrchu zkoumaného vzorku za sníženého tlaků a teploty varu adsorbátu. Nejčastěji využívaným adsorbátem k povrchovému sondování je dusík. Mezi další možné sondovací adsorbáty patří argon, oxid uhličitý nebo voda. Vzhledem k tomu, že mnoho vlastností je omezeno právě povrchovou plochou, lze pomocí BET předpovědět, jak bude daný

nanomateriál fungovat s jinými materiály. Přesnost této metody souvisí s množstvím měřeného materiálu, platí čím více hmoty vzorku, tím větší přesnost.⁷⁴ Pro výpočet se používá BET linearizovaná rovnice:

$$\frac{p}{v_a(p_0-p)} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \frac{(c-1)}{v_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (7)$$

kde je: $\frac{p}{p_0}$... relativní tlak adsorbátu

v_a ... objem absorbovaného plynu

v_m ... objem absorbovaného plynu monovrstvou

c ... konstanta energie absorpce

4 NANOMATERIÁLY A NANOČÁSTICE V POLYMERNÍCH MATRICÍCH

Polymerní látky se skládají z mnoha chemických jednotek tzv. monomerů, které se spojují v lineární řetězce, rozvětvené řetězce či složitější struktury. V přírodě existují již od počátku věků. Synteticky se však začaly vyrábět až na začátku minulého století. K jejich rozvoji došlo během 2. světové války a už v druhé polovině minulého století se staly velmi významným materiálem. Umožnily například rozvoj plastikářského a gumárenského průmyslu a výrobu syntetických vláken, obalových materiálů a nátěrových hmot. Velice rychle se staly součástí výrobků každodenní potřeby. Podle objemu jejich produkce je lze považovat za jeden z nejdůležitějších konstrukčních materiálů. Polymery všeobecně vynikají svými různorodými užitnými vlastnostmi, které jsou dány jejich variabilní makromolekulární strukturou. V porovnání s jinými materiály, zejména s kovy, jsou polymery levné, snadno zpracovatelné a mají nízkou hustotu. Jsou také houževnaté, mají vysoký poměr pevnosti a modulu vůči hmotnosti, jsou odolné proti korozi, mají dobré elektroizolační vlastnosti a mohou být transparentní či jinak barevné. Nicméně existuje i řada faktorů, které použití polymerů limitují a činí je funkčně nestabilními pro některé specifické aplikace. Příkladem může být jejich nízká tepelná odolnost i kapacita, nedostatečná tvrdost, hořlavost a měnící se mechanické vlastnosti s rostoucí teplotou. Došlo tedy ke snaze vlastnosti polymerů vylepšit přidáním jiných materiálů. Vědci a výrobní inženýři věnovali velkou pozornost otázkám vývoje plněných polymerů a hledání vztahů mezi složením a vlastnostmi, což v podstatě odstartovalo vývoj polymerních kompozitních materiálů.^{80,81}

Kompozitní materiál se obecně skládá minimálně ze dvou heterogenních složek, jejich kombinací vznikne materiál s výrazně odlišnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, které sama o sobě neměla žádná z jeho složek. První složkou je spojitá část tzv. pojivo, tím je v případě polymerních kompozitu polymerní matrice. Polymerní matricí mohou být jak termoplasty (polypropylen, polyamid, polyetheretherketon, polyphenylsulfid, atd.), tak reaktoplasty (epoxidové pryskyřice, nenasycené polyesterové pryskyřice, polyuretady, atd.). Druhou složkou je nespojitá výztuž (minerální plniva, vlákna skleněná, uhlíková, aramidová, atd.), která obvykle dosahuje alespoň v jednu rozměru mikroskopického měřítka.⁸¹ Ve srovnání s tradičními materiály jsou tyto kompozity často pevnější, lehčí, levnější a mnohem zajímavější pro celou řadu aplikací. Avšak disperze vyztužujících částic může být někdy kvůli menší kompatibilitě chemického prostředí polymeru a plniva

poměrně obtížná. K úpravě povrchů výplně lze použít různé postupy, například použití povrchově aktivních látek a chemických činidel, díky čemuž se posílí rozhraní polymerního plniva. Rozhraní je definováno jako oblast v blízkosti povrchu částice, kde se vlastnosti polymeru mění ve srovnání s objemem. U tradičních kompozitů je rozhraní kriticky důležité pro řízení vlastností a bylo předmětem významného výzkumu. Neustálé hledání nových materiálů, které poskytují vlastnosti tzv. ušité na míru pro požadované aplikace, bylo motivací pro vývoj polymerních nanokompozitů. Od roku 1990 se nanokompozitům věnuje větší pozornost, protože výzkumní pracovníci společnosti Toyota představili studii použití polyamidu 6 s organofilním jilem při konstrukci rozvodových řemenů pro motorová vozidla.⁸² Studie prokázala významné zlepšení v širokém rozsahu mechanických vlastností a teplotní odchylky, což vedlo k použití materiálu při výrobě automobilových pneumatik. Na základě této studie byl po celém světě proveden rozsáhlý výzkum polymerních nanokompozitů. Polymery smíchané s plnivem v nanoměřítku poskytují možnost vytvořit materiály s neobvyklými vlastnostmi, kterých nelze dosáhnout pomocí tradičních plniv v mikronech. A to hned z několika důvodů. Samotná nanoplňiva disponují oproti mikroplnivům velmi odlišnými vlastnostmi, které byly popsány výše v kapitole Vlastnosti nanomateriálů. U plniv v nanoměřítku hrají totiž důležitou roli malé mechanické, optické a elektrické defekty, které poskytují příležitost pro jejich multifunkčnost. Dalším rozdílem mezi nanokompozity a tradičními kompozity je v objemovém zlomku polymeru, který je plnivem ovlivňován. Poměr povrchové plochy k objemu nanoplňiva je velmi vysoký, což zajišťuje daleko větší mezifázovou interakci s polymerní maticí než v případě mikroplňiva.⁸³

Nanokompozity už při nízkém plnění dosahují výrazně lepších mechanických vlastností. Vynikají nízkou hmotností, vysokou měrnou pevností, vysokou tuhostí, vysokou odolností proti oděru a opotřebením, dobrou bariérovou odolností, korozivzdorností a menší hořlavostí. Polymerní nanokompozity se dnes používají v široké škále aplikací, včetně obalových materiálů, konstrukčních materiálů, elektroniky, energetiky, výpočetní techniky, optiky, medicíny, automobilového, leteckého a lodního průmyslu, nátěrových hmot, kosmonautiky a výroby sportovního vybavení.⁸⁴ Podrobnější přehled využití je uveden v tabulce 2.

Tabulka 2. Využití nanokompozitních materiálů.⁸⁴

Odvětví	Aplikace
Letecký průmysl Kosmonautika	Konstrukční části letadel a raketoplánů
Námořní průmysl	Těla lodí, kánoe, kajaky
Automobilový průmysl	Panely karoserie, listové pružiny, hnací hřídel, nárazníky, dveře závodní karoserie
Sportovní vybavení	Golfové hole, lyže, rybářské pruty, tenisové rakety, rámy kol
Zbrojní průmysl	Neprůstřelné vesty
Chemický průmysl	Nádrže, tlakové nádoby, potrubí, těleso čerpadla, ventily
Biomedicína	Lékařské implantáty, ortopedické pomůcky, rentgenové stoly
Nátěrové hmoty	Multifunkční nátěry
Stavebnictví	Konstrukční díly, konstrukce mostů, laminát
Elektromateriál	Panely, skříně, rozvaděče, konektory

4.1 Nátěrové hmoty

Nátěrové hmoty jsou tekuté, pastovité nebo práškovité látky sloužící k povrchové úpravě jiného materiálu. Nanášejí se v tenké vrstvě a po zaschnutí vytváří souvislý film, který může zlepšit estetický vzhled materiálu, ale také jej chránit před mechanickými, chemickými a povětrnostními vlivy. Základními surovinami pro výrobu nátěrových hmot jsou pojiva, pigmenty či barviva, plniva a rozpouštědla. Mohou být však přidány i další přísady.⁸⁵

- Pojiva – pojivem jsou ve většině případů látky na bázi organických polymerů, jejichž funkcí je zajistit tvorbu celistvého filmu, proto se jim také někdy říká

filmotvorné látky. Dle druhu plniva se dělí na fenolplastické, aminoplastické, epoxidové, polyurethanové, polyesterové, silikonové, akrylové, asfaltové, olejové a celulózové nátěrové hmoty.

- Pigmenty a barviva – pigmenty jsou anorganické (např. titanová běloba a zinková běloba) či organické (např. saze) barevné částice, které se obvykle v pojivu nerozpouští. Zatímco barviva jsou v pojivu dobře rozpustná. Kromě toho, že díky nim lze dosáhnout rozmanitých odstínů nátěru, mohou ovlivňovat i další jeho vlastnosti.
- Plniva – plnivem v nátěrových hmotách bývají obvykle práškovité minerální látky (např. kaolin, mastek a vápenec), které upravují tokové vlastnosti a omezují tak stékání, či praskání zasychajícího nátěru.
- Rozpouštědla – jako rozpouštědla se používají těkavé organické látky, které mají schopnost rozpustit pojivo, upravit konzistenci nátěrových hmot pro aplikaci a poté se ze systému zcela odpařit.
- Ostatní přísady – do nátěrových hmot se mohou také přidávat další různé látky jako třeba stabilizátory, emulgátory a látky usnadňující dispergaci pigmentů a plniv.⁸⁶

Kvůli rostoucím požadavkům moderního trhu se výrobci nátěrových hmot neustále snaží inovovat jejich vlastnosti. To byl také důvod, proč se při výrobě barev a laků začaly používat přísady v nanoměřítku. Povlaky obsahující nanočástice totiž poskytují materiálům mnohem lepší užitné vlastnosti a lepší zpracovatelnost než běžné povlaky. Z hlediska chemického složení jsou nanopříspědy velice rozmanité a už při velmi malém hmotnostním podílu dokáží modifikovat spoustu vlastností nátěrů. Díky tomu, že jsou nanočástice menší, než je vlnová délka viditelného světla, nedochází při jejich použití k ovlivnění barevnosti či průhlednosti nátěrů. Je tedy možné pomocí nich modifikovat i vlastnosti transparentních laků, což s běžnými přísadami nešlo.⁸⁷ Jejich použitím lze u nátěrů zlepšit mechanické vlastnosti, tokové chování, povrchové napětí, lesk, strukturu, korozivzdornost, odolnost povětrnostním vlivům, odolnost proti opotřebení a vtlačení, zvýšit propustnost pro vodní páry, urychlit zasychání nátěrů a zabránit jeho expanzi po kontaktu s vodou.⁸⁸ Mohou se také stát elektricky a teplotně vodivými, antimikrobiálními a fotokatalytickými.⁸⁷ V podstatě je možné přizpůsobit nátěrové hmoty konkrétním potřebám různých aplikací. V závislosti na požadované funkci mohou povlaky obsahovat například nanočástice oxidu křemičitého, oxidu titaničitého, oxidu zinečnatého či saze.⁸⁸

Přehled vybraných aplikací nanomateriálů v povlacích a jejich funkce je uveden v tabulce 3.

Tabulka 3. Přehled vybraných aplikací nanomateriálů v povlacích a jejich funkce.^{88,87}

Funkce	Nanomateriál	Efekt	Využití
Samočistící účinky	Hybridní polymery SiO ₂ , TiO ₂	Odpuzování nečistot a vody Ochrana proti houbám a řasám	Automobilový průmysl Fasády Skla
Odolnost proti poškrábání	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	Vylepšená odolnost povrchu proti mechanickému poškození	Optika Spotřební zboží
Vodivé povlaky	Uhlíkové nanomateriály	Zvýšení elektrické vodivosti	Automobilový průmysl Antistatické podlahy
Fotokatalytické, antimikrobiální vlastnosti	TiO ₂ , ZnO, Ag	Odstranění mastnoty, nečistot, řas, bakterií, hub a znečištění Přeměna Nox a ozonu z atmosféry na neškodné látky	Stavebnictví Silniční povrch
Optimalizace tokových vlastností	SiO ₂	Řízení reologických vlastností	Různorodé
Retardér hoření	SiO ₂	Vytvoření uhlíkové a následně nehořlavé keramické vrstvy při překročení určité teploty	Konstrukční materiály Ochrana polymerních materiálů Ochrana dřeva
Antikorozní účinky Konzervace dřeva	ZnO Al ₂ O ₃ +TiO ₂	Ochrana materiálu proti korozi Prodloužení doby blednutí dřeva	Ocelové konstrukce Automobilový průmysl Průmyslové nátěry Nátěry střech,
Hydrofobnost	SiO ₂ , TiO ₂	Hydrofobní úprava materiálu	betonových konstrukcí Klimatizace
UV a IR ochrana	TiO ₂ , ZnO, CeO ₂	Zvýšená odolnost proti UV záření Blokace IR a viditelného světla	Fasády, Plasty, Sklo Konverzace dřeva
Samoopravitelnost	Hybridní polymery	Zacelení mechanického poškození	Automobilový průmysl Antikorozní ochrana
Stálost barvy Barva snadno dispergovatelná	Saze, TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , ZnO	Stabilizace pigmentů a plniv Zamezení tvorby trhlin	Automobilový průmysl Spotřební zboží Stavebnictví
Elektrochronismus	WO ₃	Barevné efekty	Automobilní průmysl

5 CÍLE PRÁCE

Na základě poznatků shrnutých v teoretické části výše, která pojednává přípravu, charakterizaci a využití multifunkčních vlastností komoditních nanočástic v polymerních matricích s důrazem na postupy přípravy siliky a polymerní matrice pro nátěrové hmoty, byly pro praktickou část vytyčeny následující cíle:

- Vytipovat metodu pro přípravu nanočástic na bázi siliky, která je robustní, škálovatelná, ekonomicky výhodná a skýtá možnost modifikací za účelem zajištění multifunkčních vlastností
- Připravit vybraným postupem siliku modifikovanou vybranými kationty kovů-silikáty a provést charakterizaci připravených částic vybranými metodami instrumentální analýzy
- Převést připravené částice do formy disperze nanočástic v rozpouštědle, vhodné pro zpracování do modelové formulace polymerní nátěrové hmoty
- Implementovat nanodisperze do modelové formulace, příprava zkušebních těles pro testování vybraných vlastností
- Otestovat antikorozi a antimikrobiální účinky coby vybrané funkční vlastnosti, shrnutí výsledků

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ

6.1 Chemikálie

- AEROSIL R 972: pyrogenní silika (Evonik Industries AG)
- DOWANOL™ PMA: 1-methoxypropylacetát (Dow AgroSciences s.r.o.)
- Polymerní dispergátor (Rokospol a.s.)
- Draselné vodní sklo 3,8 A (KOMA spol s.r.o.)
- Pentahydrát síranu měďnatého $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (PENTA s.r.o.)
- Síran zinečnatý ZnSO_4 (PENTA s.r.o.)
- Desmophen NH1420 (Covestro AG)
- Desmophen NH 1520 (Covestro AG)
- Desmodur N 3600 (Covestro AG)

6.2 Přístrojové vybavení CPS UTB

- Volumetrický sorpční analyzátor BELSORP-mini II
- Skenovací (rastrovací) elektronový mikroskop Nova NanoSEM 450
- EDX – Energiově dispersní X-ray spektrometrie – TEAM EDS systém (EDAX) vybavený detektorem Octane plus
- Vysokorozlišovací transmisní elektronový mikroskop JEOL JEM 2100
- Stolní rentgenový difraktometr Rigaku MiniFlex 600
- Disperzní konfokální Ramanův mikroskop Nicolet DXR
- FT-IR spektrometr Nicolet 6700

6.3 Přístrojové vybavení Rokospol a.s.

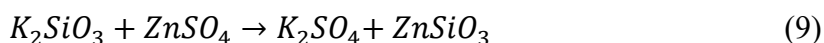
- Laboratorní disolver ML
- Horizontální pískový mlýn NT-V0.3L Longly
- Analyzátor vlhkosti MA 50.X2.IC.A
- Magnetická míchačka SBS-MR-2000
- Sušárna Memmert
- Analyzátor velikosti částic LA-960 HORIBA
- Analyzátor nanočástic SZ-100 HORIBBA

7 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Na základě literární rešerše týkající se syntézních metod nanočástic siliky byla zvolena příprava srážením alkalického roztoku křemičitanu – vodního skla. Oproti ostatním metodám se tato cesta jeví jako ekonomická, robustní a škálovatelná. Navíc skýtá možnost snadné modifikace, díky kterým může silika získat multifunkční vlastnosti. Toho bylo s výhodou využito při přípravě vzorků, kdy místo kyseliny chlorovodíkové (popřípadě sírové) byl alkalický roztok draselného vodního skla srážen roztokem síranu zinečnatého a síranu měďnatého. Postup přípravy modifikovaných silikátů je uveden níže.

7.1 Příprava zinkem modifikovaného silikátu

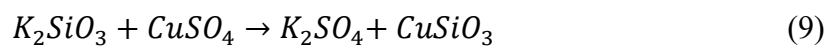
Ve velké reakční nádobě bylo smícháno 500 g draselného vodního skla s 500 g vody. K takto připravenému zředěnému roztoku bylo za stálého míchání, pomocí laboratorního disolveru rychlostí 1 000 ot/min, postupně přidáváno 500 g 10% roztoku síranu zinečnatého, který byl připraven smícháním 450 g demineralizované vody s 50 g ZnSO₄. Došlo tak k vysrážení jemných částic zinkem modifikovaného silikátu (ZnSiO₃) dle rovnice 9. Vzniklá bílá suspenze byla zředěna 1000 ml vody a promíchána. Následně byla dekantována a filtrována pomocí vakuové filtrace. Filtrační koláč byl opakovaně promýván demineralizovanou vodou kvůli čistotě výsledného produktu. Poté byla sraženina na filtračním koláči sušena v sušárně při teplotě 90 °C po dobu dvou hodin. Vznikl tak jemný bílý prášek ZnSiO₃.



7.2 Příprava mědí modifikovaného silikátu

Ve velké reakční nádobě bylo smícháno 500 g draselného vodního skla s 500 g vody. K takto připravenému zředěnému roztoku bylo za stálého míchání, pomocí laboratorního disolveru rychlostí 1 000 ot/min, postupně přidáváno 500 g 10% roztoku modré skalice, který byl připraven smícháním 450 g demineralizované vody s 50 g CuSO₄·5 H₂O. Došlo tak k vysrážení jemných částic mědí modifikovaného silikátu (CuSiO₃) dle rovnice 9. Vzniklá modrá suspenze byla zředěna 1000 ml vody a promíchána. Následně byla

dekantována a filtrována pomocí vakuové filtrace. Filtrační koláč byl opakovaně promýván demineralizovanou vodou kvůli čistotě výsledného produktu. Poté byla sraženina na filtračním koláči sušena v sušárně při teplotě 90 °C po dobu dvou hodin. Vysušený jemný prášek CuSiO_3 měl zelenomodrou barvu.

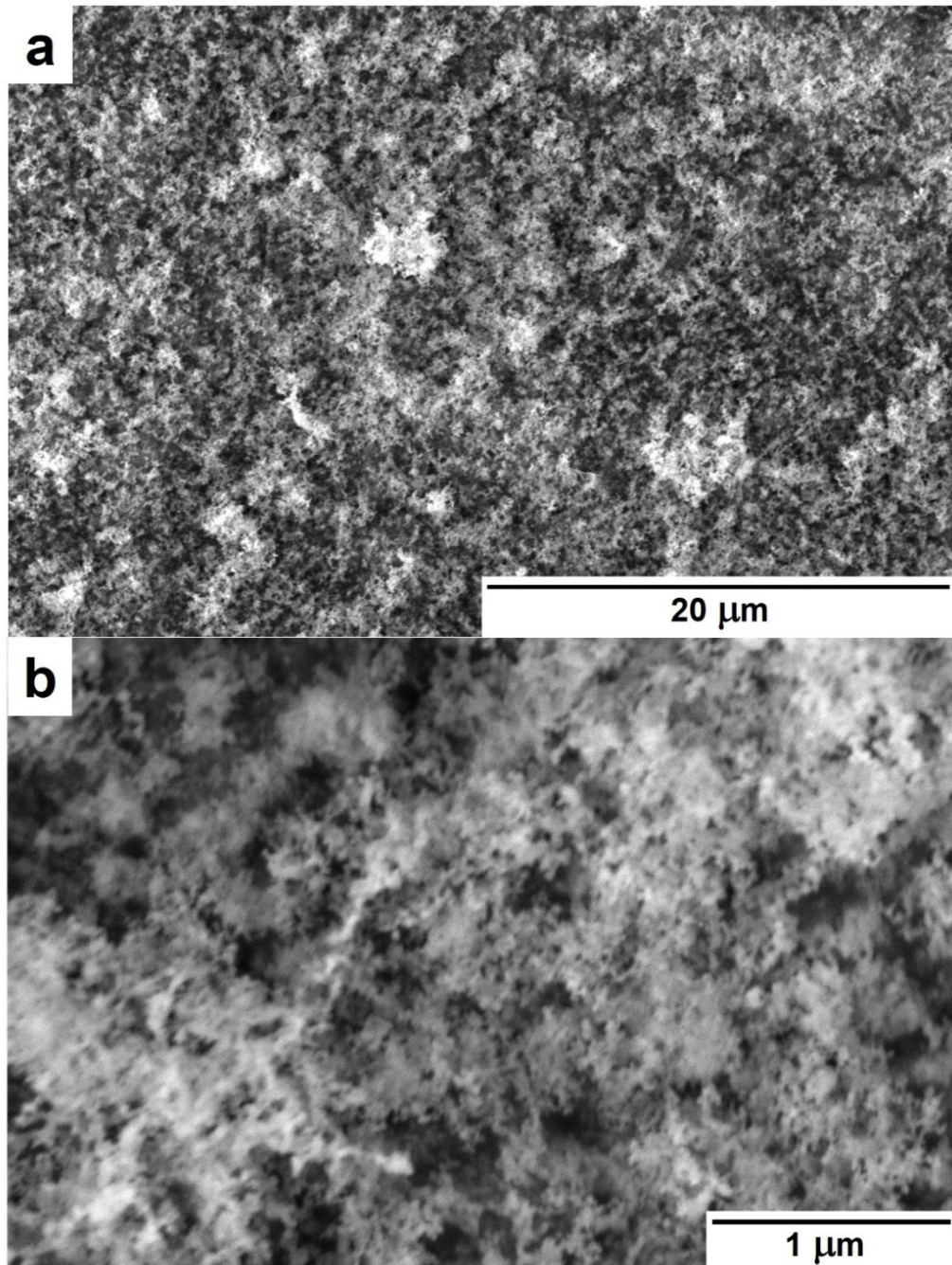


Získané vzorky byly dále charakterizovány běžnými metodami instrumentální analýzy, přičemž byl charakterizován i vzorek komerční siliky Aerosil R 972 (Evonik).

8 CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH NANOČÁSTIC

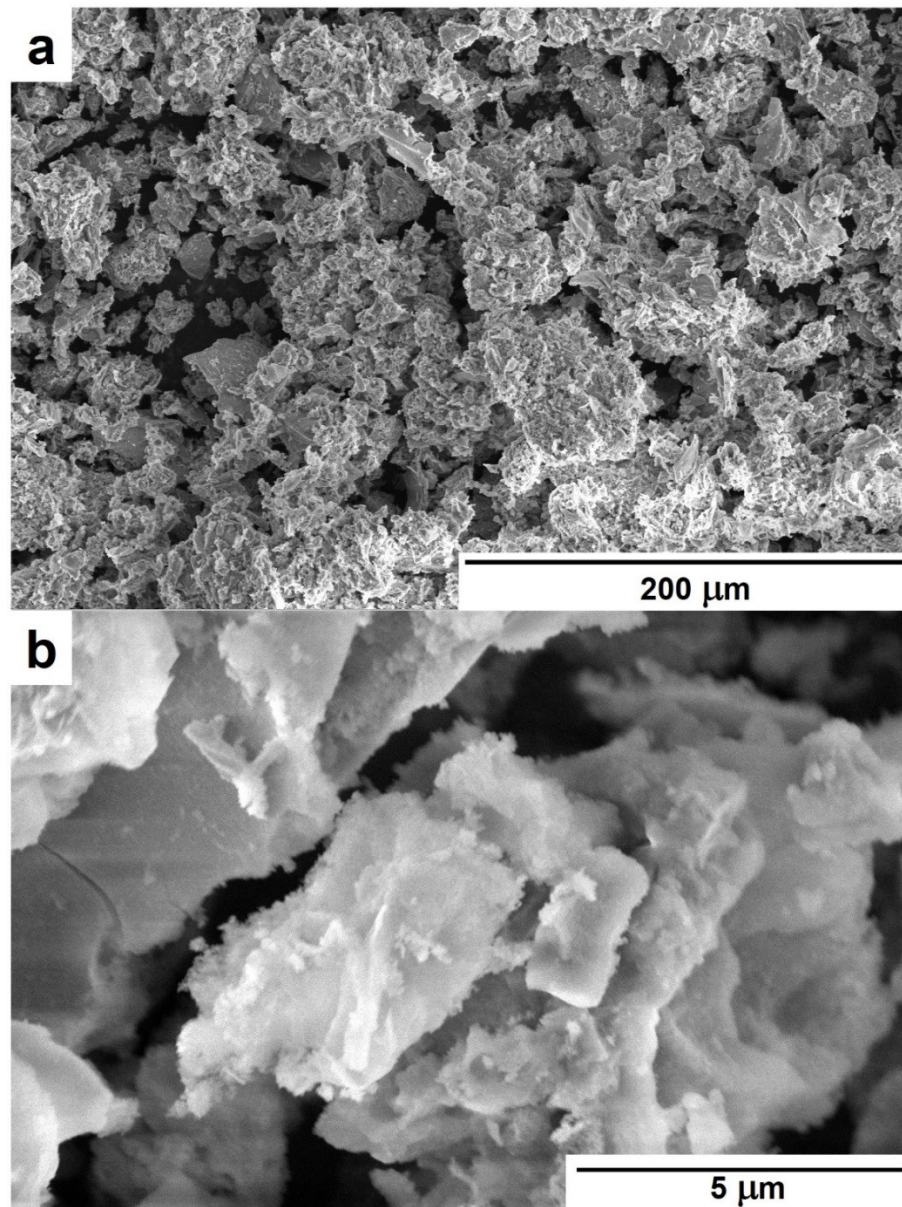
8.1 Morfologie částic vzorků

Morfologie srážených částic mědi a zinkem modifikovaného silikátu a komerčně vyráběného Aerosilu R 972 byla analyzována skenovací elektronovou mikroskopií pomocí přístroje Nova NanoSEM 450.



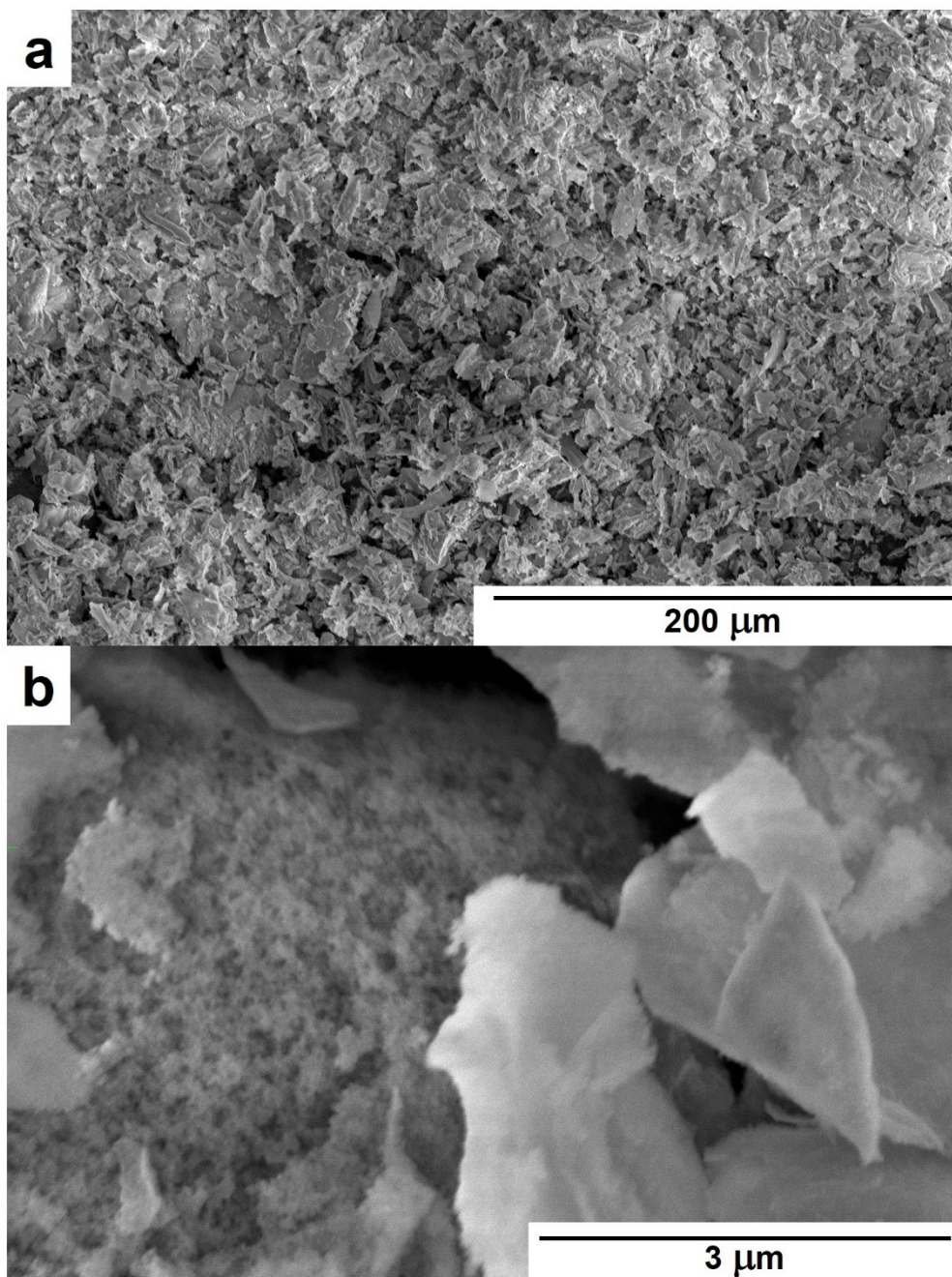
Obrázek 12. Morfologie vzorků komerční siliky (Aerosil 972) při menším (a) a větším zvětšení (b).

Z obrázku 12a jde vidět, že komerční silika má velmi jemnou texturu bez velkých agregátů. Větší zvětšení, které je na obrázku 12b, ukazuje aglomeráty řetízků nanočástic siliky ve formě kuliček, což je pro pyrogenní siliku typické.



Obrázek 13. Morfologie vzorků zinkem modifikovaného silikátu při menším (a) a větším zvětšení (b).

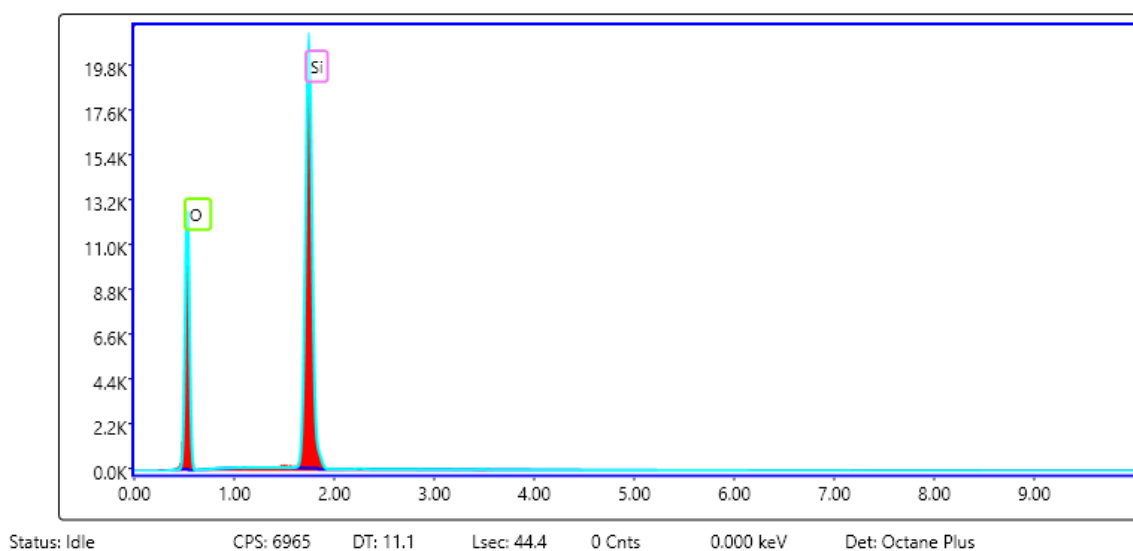
Morfologie zinkem modifikovaného silikátu je vidět na obrázku 13a,b. Jak je zřejmé ze snímku a na obrázku 13, připravený materiál tvoří oproti komerční silice velké agregáty o velikosti desítek mikronů. Snímek b na obrázku 13 ukazuje detail těchto agregátů. Jsou tvořeny plátky, které se skládají z drobných kuliček o velikosti jednotek až pár desítek nanometrů, což je dobře patrné na okrajích těchto plátek. Morfologie mědí modifikovaného silikátu na snímcích a, b obrázku 14 je do značné míry podobná.



Obrázek 14. Morfologie vzorků mědí modifikovaného silikátu při menším (a) a větším zvětšení (b)

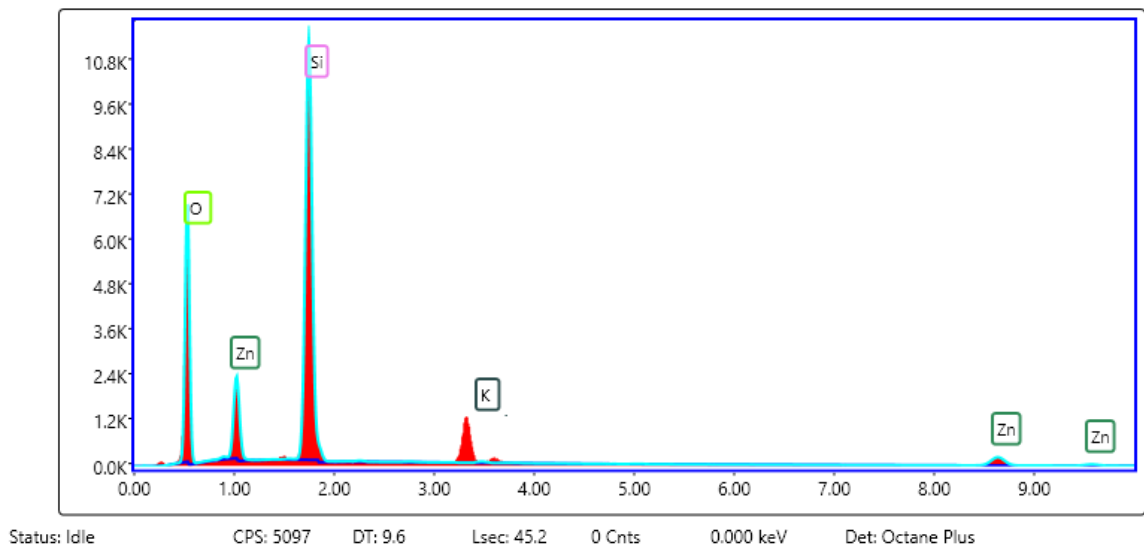
Ze snímku a na obrázku 14 se však zdá, že sklon agregátů tvořit morfologii plátek je větší než v případě zinkem modifikovaného silikátu na obrázku 13. Při bližším ohledání (Obrázek 14, snímek b) jsou tyto plátky opět tvořeny nanočásticemi ve tvaru kuliček.

Kromě morfologie připravených částic jsme využili SEM v kombinaci s energově disperzním X-ray detektorem (Ametek) k prvkové analýze. Tato metoda nám dává „obrázek“ o procentuálním zastoupení atomů daných prvků v materiálu. Prvková analýza byla prováděna plošně při urychlovacím napětí 15 kV. Výsledkem jsou spektra na Obrázcích 15, 16 a 17 níže, přidružený software pak na základě poměrné intenzity spektrálních píků kalkuluje jejich vzájemné zastoupení.

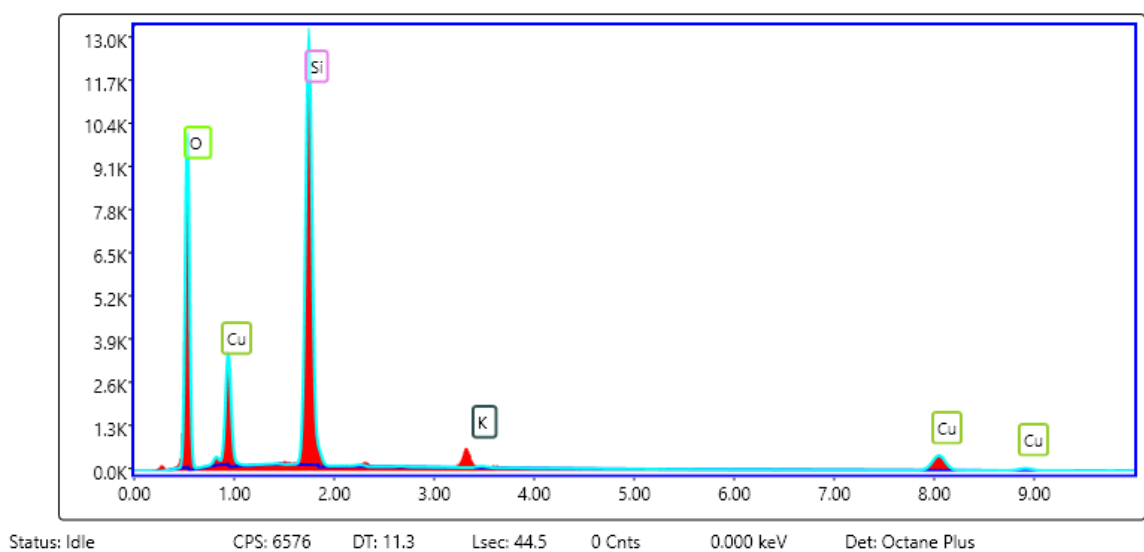


Obrázek 15. Spektrum prvkové analýzy komerční siliky (Aerosil R972).

Už na první pohled je zřejmé, že komerční silika je složena pouze z atomů křemíku a kyslíku (Obrázek 15), zatímco syntetizované vzorky kromě zinku (Obrázek 16) a mědi (Obrázek 17) obsahují i stopy draslíku ze vstupního alkalického křemičitanu, který se prostým promýváním vzorků nepodařilo zcela odstranit.



Obrázek 16. Spektrum prvkové analýzy zinkem modifikovaného silikátu.



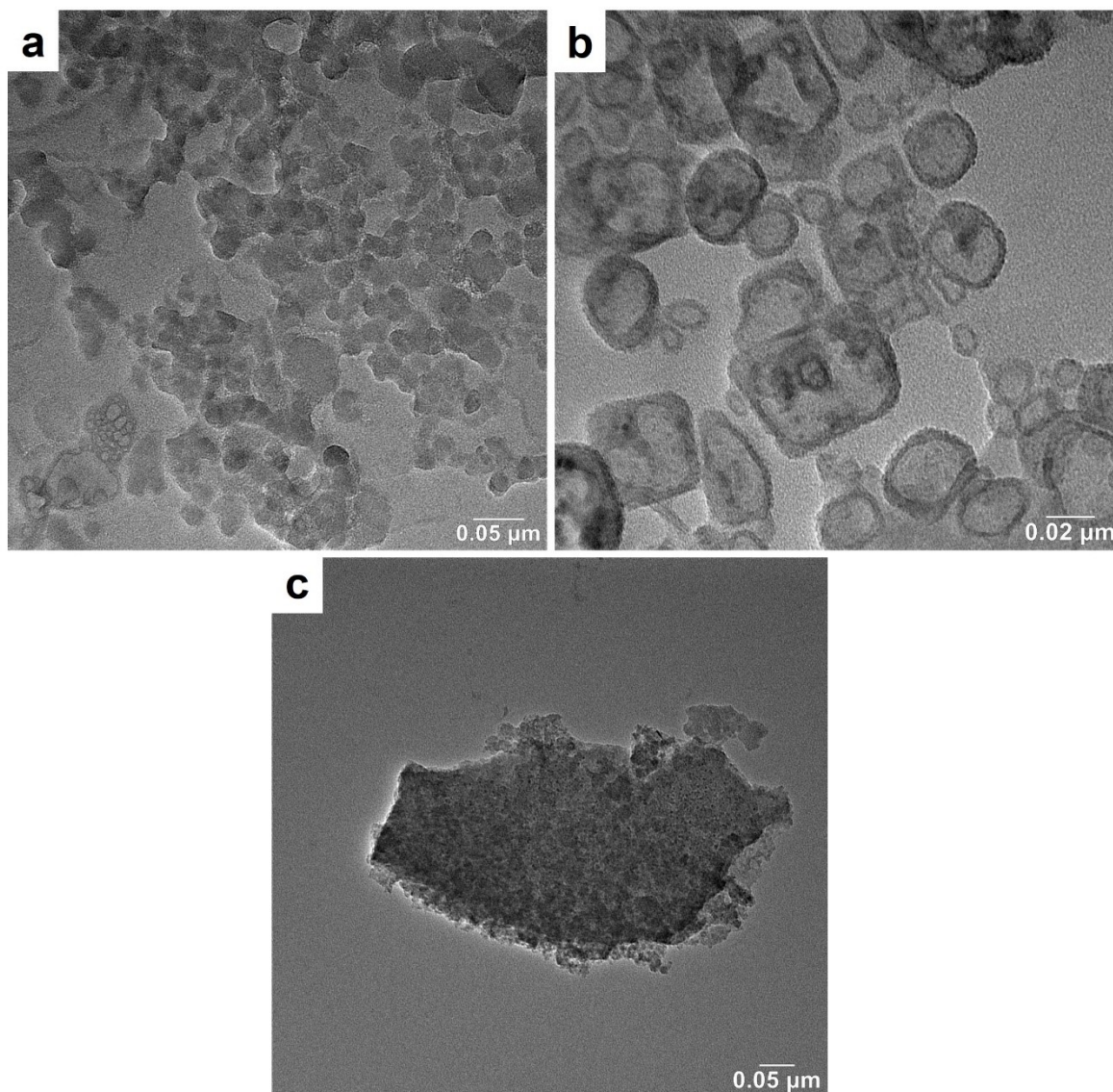
Obrázek 17. Spektrum prvkové analýzy mědí modifikovaného silikátu.

I když je metoda povahy semikvantitativní, lze na základě jejich výsledků získat dobrý první odhad zastoupení jednotlivých prvků. Tabulka 4 níže shrnuje výsledky prvkové analýzy pro všechny tři vzorky, přičemž uváděné hodnoty jsou aritmetickým průměrem třech měření na různých místech vzorku.

Tabulka 4. Procentuální hmotnostní zastoupení jednotlivých prvků ve vzorcích.

Vzorek	Hmotnostní zastoupení [%]				
	Si	O	Zn	Cu	K
Komerční silika	48,81	51,19	-	-	-
Silikát zinečnatý	40,37	38,51	18,30	-	2,82
Silikát měďnatý	30,87	36,71	-	28,43	3,99

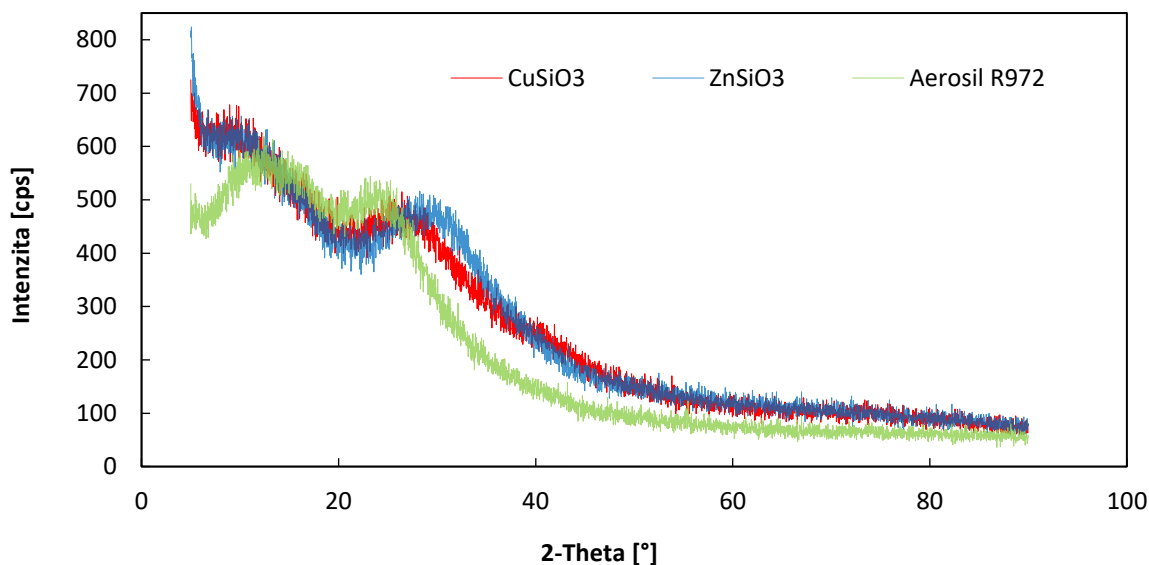
Kromě skenovací elektronové mikroskopie byla pro pozorování morfologie vzorků použita i transmisní elektronová mikroskopie. Komerční silika (Obr. 18a) je tvořena primárními nanočásticemi o velikosti okolo 20-30 nm, které tvoří řetízkovité struktury. Toto pozorování je v souladu s informacemi získanými ze skenovacího elektronového mikroskopu. Oproti tomu připravený zinkem modifikovaný silikát na Obrázku 18b tvoří mnohem větší strukturní útvary, poněkud překvapivě pravidelných tvarů. Tyto útvary jsou při bližším ohledání tvořena shluky primárních nanočástic, jež jsou co do velikosti mnohem menších rozměrů než nanočástice komerční siliky. Agregáty primárních nanočástic jsou lépe patrné na snímku 18c pro mědí modifikovaný silikát.



Obrázek 18. Snímky pořízené pomocí TEM. (a) Komerční silika (Aerosil R972), (b) zinkem modifikovaný silikát a (c) mědí modifikovaný silikát.

8.2 Strukturní analýza vzorků

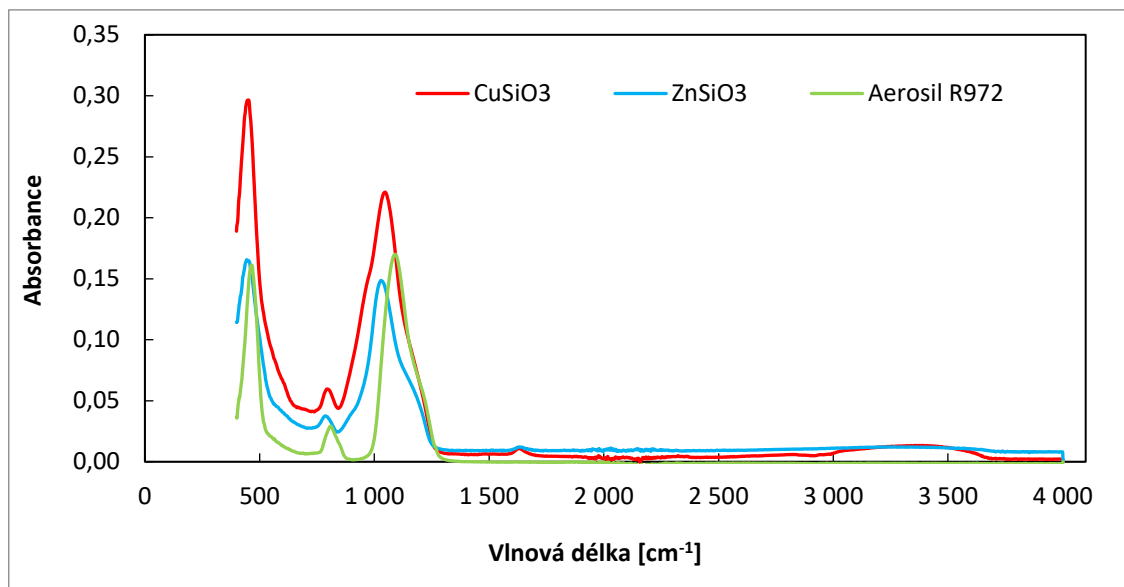
U vzorků srážených částic CuSiO_3 , ZnSiO_3 a u vzorku komerčně vyráběného Aerosilu R972 byla pomocí rentgenové práškové difrakce analyzována jejich fázová struktura. Měření bylo prováděno pomocí zařízení Rigaku Mini Flex 600. Výsledný difraktogram rentgenové práškové difrakce je znázorněn v grafu 1 níže. U žádného ze tří vzorků nejsou vidět difrakční čáry. Bylo tedy potvrzeno, že komerční Aerosil R 972 je opravdu amorfni povahy, jak uvedl výrobce v technickém listě. U srážených částic CuSiO_3 a ZnSiO_3 byla taktéž prokázána amorfni struktura, která byla očekávána.



Graf 1: Difraktogram strukturální analýzy srážených nanočástic CuSiO_3 a ZnSiO_3 a komerčně vyráběného Aerosilu R972.

8.3 Infračervená spektrometrie vzorků

U všech vzorků, tedy u komerčního Aerosilu R792 a u mědi a zinkem modifikovaného silikátu byla provedena infračervená spektrometrie. Měření probíhalo na přístroji FT-IR Nicolet 6700 Thermo Scientific ve střední infračervené oblasti. Bylo použito rozlišení 4 cm^{-1} a 64 skenů pro záznam. Díky této metodě lze odhadnout přítomnost jednotlivých funkčních skupin ve vzorku. Pro SiO_2 je oblast valenčních vibrací okolo 800 cm^{-1} a oblast vibrací deformačních okolo $1200\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$, což se v těchto oblastech projevilo přítomností píku ve spektru, které je vidět na grafu 2 (zelená křivka pro Aerosil R972). Oblast vibrací zinku a mědi se nachází ve vzdálené infračervené oblasti, proto ve spektru nejsou vidět. Jejich přítomnost ve sloučeninách modifikovaného silikátu byla demonstrována celkovým oslabením reflexe infračerveného záření. Což způsobilo u obou sloučenin mírnou deformaci spektra oproti spektru čistého Aerosilu R792.



Graf 2. Střední oblast infračerveného spektra pro CuSiO₃, ZnSiO₃ a Aerosil R972.

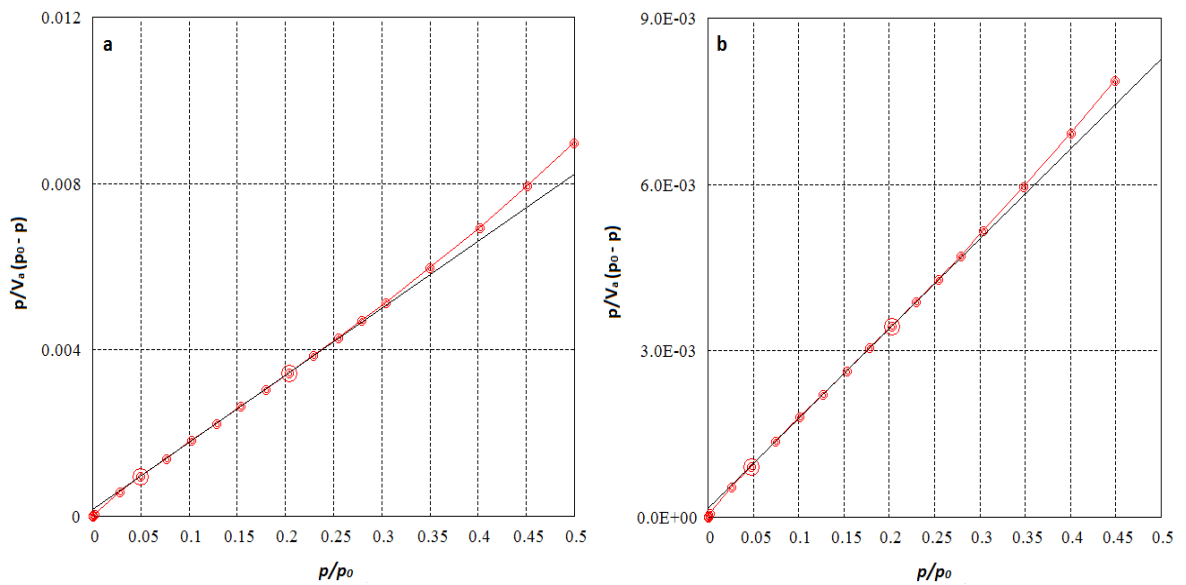
8.4 Specifický měrný povrch vzorků

Pomocí metody BET byl stanoven specifický měrný povrch srážených práškových částic CuSiO₃ a ZnSiO₃. Měření bylo prováděno na přístroji BELSORP – mini II. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 5, kde je pro srovnání také zaznamenána hodnota měrného specifického povrchu komerčního Aerosilu R972 (90-130 m²·g⁻¹), kterou udává výrobce v technickém listu. Jak je z tabulky patrné, specifický měrný povrch srážených částic, který byl stanoven u CuSiO₃ na 276,11 m²·g⁻¹ a u ZnSiO₃ na 265,90 m²·g⁻¹, je velmi vysoký. Jejich hodnoty se však od sebe příliš neliší. Částice ZnSiO₃ mají měrnou plochu o 1,21 m²·g⁻¹ menší než CuSiO₃, zatímco průměrná velikost jejich pórů je o 1,33 nm a celkový objem pórů o 0,08 cm³·g⁻¹ větší než u CuSiO₃. Specifický měrný povrch srážených částic CuSiO₃ a ZnSiO₃ dosahuje dvojnásobně vyšších hodnot než u pyrogeně vyráběného Aerosilu R972 .

Tabulka 5. Výsledné hodnoty měření pomocí metody BET.

*Hodnota z technického listu.

Vzorek	Specifický měrný povrch a_s [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	Průměrná velikost pórů [nm]	Celkový objem pórů [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]
CuSiO_3	267,11	9,96	0,67
ZnSiO_3	265,90	11,29	0,75
Aerosil R972	90-130*	-	-



Obrázek 19. Výsledná křivka analýzy specifického měrného povrchu vycházející z BET linearizované rovnice pro mědí modifikovaný silikát (a) a pro zinkem modifikovaný silikát (b).

9 DISPERGACE NANOČÁSTIC

Aby bylo možné připravené částice implementovat do polymerní matrice, musí být nejprve upravena jejich velikost na požadovaný rozměr. Dispergace nanočástice lze docílit několika způsoby, pro naše účely jsme použili laboratorní nano-mlýn Longly Lab Nanostar s cyklickým uspořádáním. Tímto způsobem byly dispergovány nejen syntetizované silikáty, ale i komerční silika Aerosil R 972 (Evonik) pro srovnání. Zatímco mletí zinkem modifikovaného silikátu a komerční siliky probíhalo v rozpouštědle na organické bázi, mědi modifikovaný silikát byl mletý ve vodě.

9.1 Nanomletí komerční siliky

V první fázi bylo připraveno 400 g mlecí směsi, která se skládala ze 40 g komerčně dostupné pyrogenní siliky – AEROSIL R 972, 40 g polymerního dispergátoru a 320 g organického rozpouštědla – DOWANOL MPA. V reakční nádobě bylo nejprve smícháno rozpouštědlo s dispergátorem pomocí laboratorního disolveru při rychlosti 300 ot/min. Ve chvíli, kdy se směs zdála na pohled homogenní, k ní byla za stálého míchání postupně po 5 g přidávána silika. S každou dávkou byla zvýšena rychlost míchání. Po posledním přídavku siliky byla rychlost míchání nastavena na 1200 ot/min, čímž byla zahájena dispergace částic. Po 5 minutách bylo míchání ukončeno, vzniklá směs měla lehce mléčný vzhled.

K mletí byl využit horizontální pískový mlýn s cyklickým uspořádáním, ke kterému byl přidán míchací element. Nejprve byl mlýn promyt rozpouštědlem, použitým při přípravě směsi, a až poté naplněn samotnou směsí. Po spuštění chlazení byl zahájen mlecí proces. Rychlost rotoru byla 2000 ot/min. Celková doba mletí byla 180 minut. Každou hodinu byl odebrán vzorek pro charakterizaci velikosti částic.

Následně byly mleté nanočástice komerční siliky funkcionalizovány (3-aminopropyl)triethoxysilanem (APTES) dle receptury v tabulce 6. Po smíchání všech surovin byla směs míchána dalších 15 minut pod laboratorním disolverem rychlostí 2000 ot/min. Vznikla tak mléčně průsvitná pasta, která byla později implementována do polymerní matrice.

Tabulka 6. Receptura funkcionalizace nanočástic pyrogenní siliky.

Surovina	Vzorek I:	Vzorek II:
	množství [g]	množství [g]
Dowanol MPA	180,00	180,00
Aerosil R792	20,00	20,00
APTES	4,00	8,00
H ₂ O	0,96	1,92

9.2 Nanomletí zinkem modifikovaného silikátu

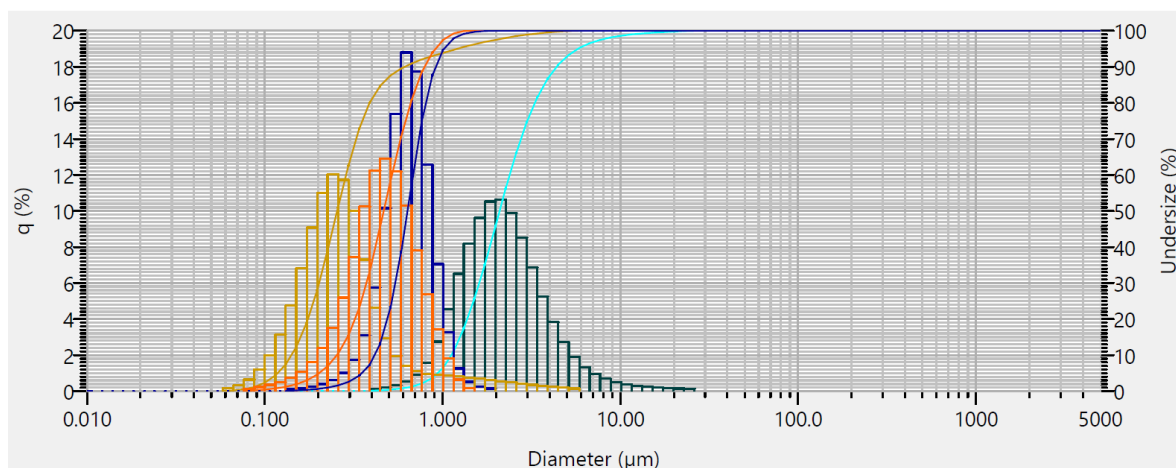
Mlecí směs (400 g) zinkem modifikovaného silikátu se skládala ze 40 g silikátu zinečnatého, 40 g polymerního dispergátoru a 320 g organického rozpouštědla – DOWANOL MPA. Do reakční nádoby bylo naváženo rozpouštědlo a také dispergátor, směs byla míchána laboratorním disolverem rychlostí 300 ot/min. Až se směs zdála na pohled homogenní, byl k ní za stálého míchání postupně po 5 g přidávána zinkem modifikovaný silikát. S každou dávkou byla zvýšena rychlost míchání. Po posledním přídávku silikátu byla rychlost míchání nastavena na 1200 ot/min, čímž byla zahájena dispergace částic, která trvala 20 minut. Poté bylo míchání ukončeno a byl odebrán vzorek pro změření počáteční velikosti částic. Před začátkem samotného mletí byl používán horizontální pískový mlýn NT-V0.3L Longly promyt rozpouštědlem a až poté byl naplněn směsí. Bylo spuštěno chlazení a následně zahájen cyklický mlecí proces při rychlost rotoru 2000 ot/min. Celková doba mletí byla 360 minut.

9.3 Nanomletí mědí modifikovaného silikátu

Mlecí směs (400 g) mědí modifikovaného silikátu byla připravena ze 40 g silikátu měďnatého, 40 g polymerního dispergátoru a 320 g vody. Postup přípravy směsi a následného mletí byl stejný jako v kapitole 9.2 u silikátu zinečnatého.

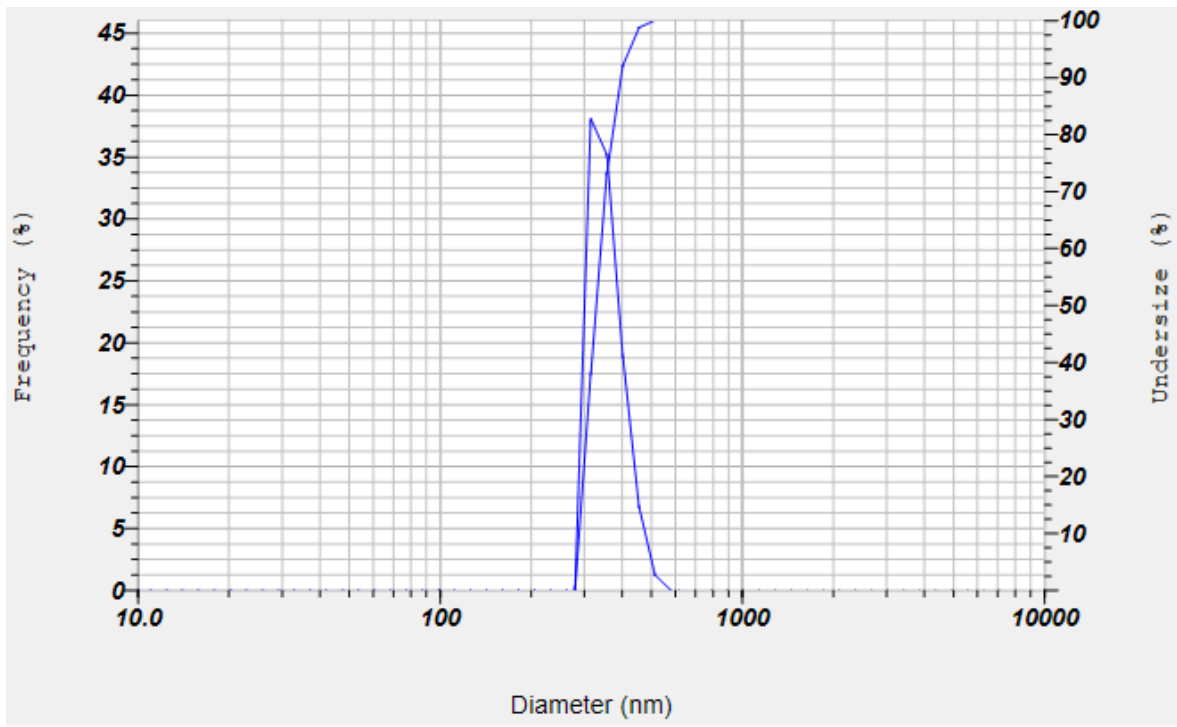
9.4 Vyhodnocení účinnosti nanomletí

Pro vyhodnocení účinnosti mletí byly v jeho průběhu ve zvolených intervalech odebírány vzorky, na kterých byla měřena distribuce velikosti částic metodou DLS. Distribuce velikosti částic je klíčovým parametrem pro úspěšné zapracování nanočástic do polymerní matrice ve formulacích pro nátěrové systémy.

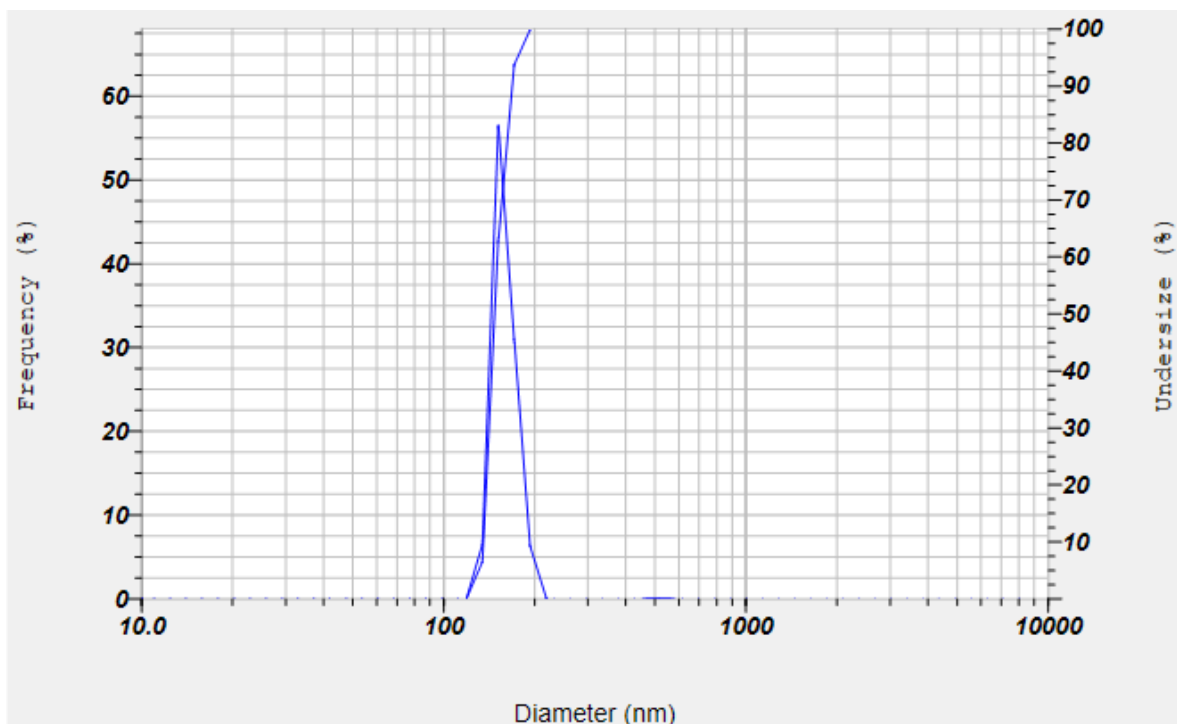


Obrázek 20. Grafická závislost distribuce velikosti částic na době mletí komerční siliky (Aerosilu R972). Tyrkysová barvou čas mletí 0 minut, modrou barvou 60 minut, oranžovou barvou 120 minut a žlutou barvou 180 minut. Měřeno na systému Horiba LA-960.

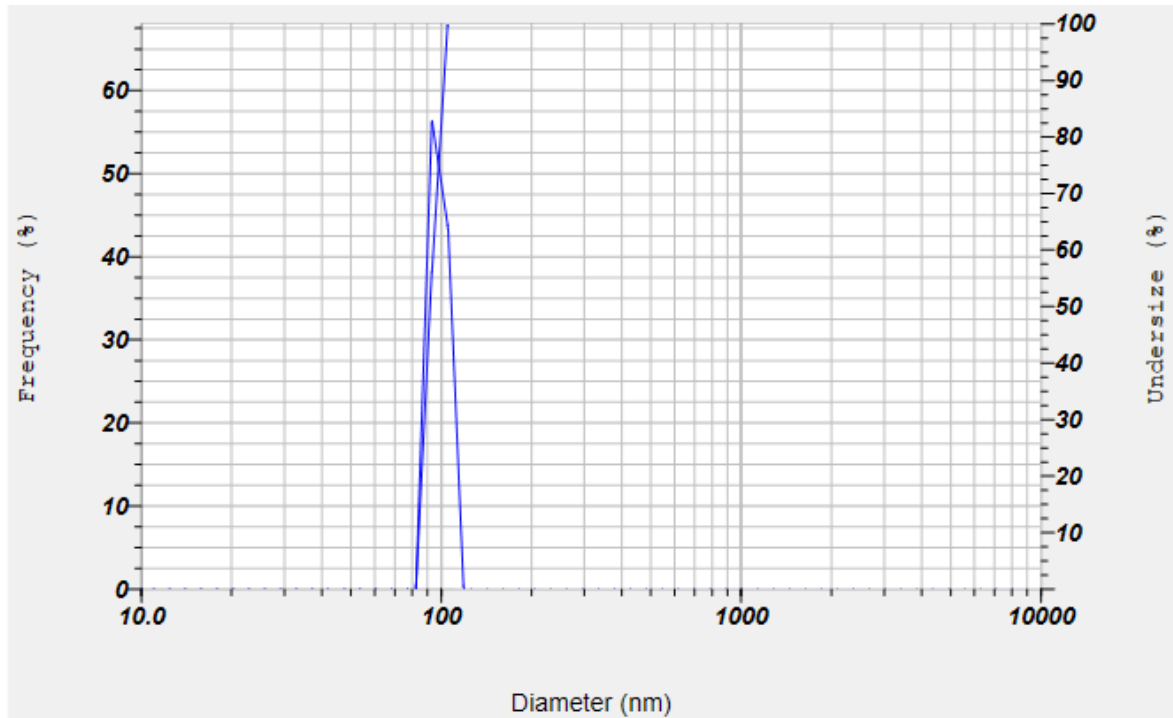
U komerční siliky byla velikost mletých částic analyzována přístrojem LA-960 HORIBA. Z obrázku 20 je vidět, že na začátku mletí byla distribuce velikosti částic komerční siliky poměrně široká. Velikost částic se pohybovala v řádech mikronů. S postupujícím časem mletí se distribuce velikosti zužovala a celá křivka se posouvala se doleva k nižším hodnotám. Což tedy znamená, že postupně docházelo k žádoucímu zmenšování částic komerční siliky. Z obrázku 20 je také patrné, že k nejúčinnějšímu mletí docházelo v první polovině procesu, kdy bylo ve vzorku přítomno hodně velkých částic. S postupujícím časem účinnost mletí klesala a již nedocházelo k příliš velkým změnám ve velikosti částic. Po 180 minutách bylo mletí ukončeno, protože částice dosahovaly požadované velikosti okolo 100 nm, která byla důležitá pro jejich následnou implementaci do polymerní matrice za účelem výroby nátěrové hmoty.



Obrázek 21. Grafická závislost distribuce velikosti částic na době mletí pro vzorek zinkem modifikovaného silikátu v čase $t = 0$ minut.

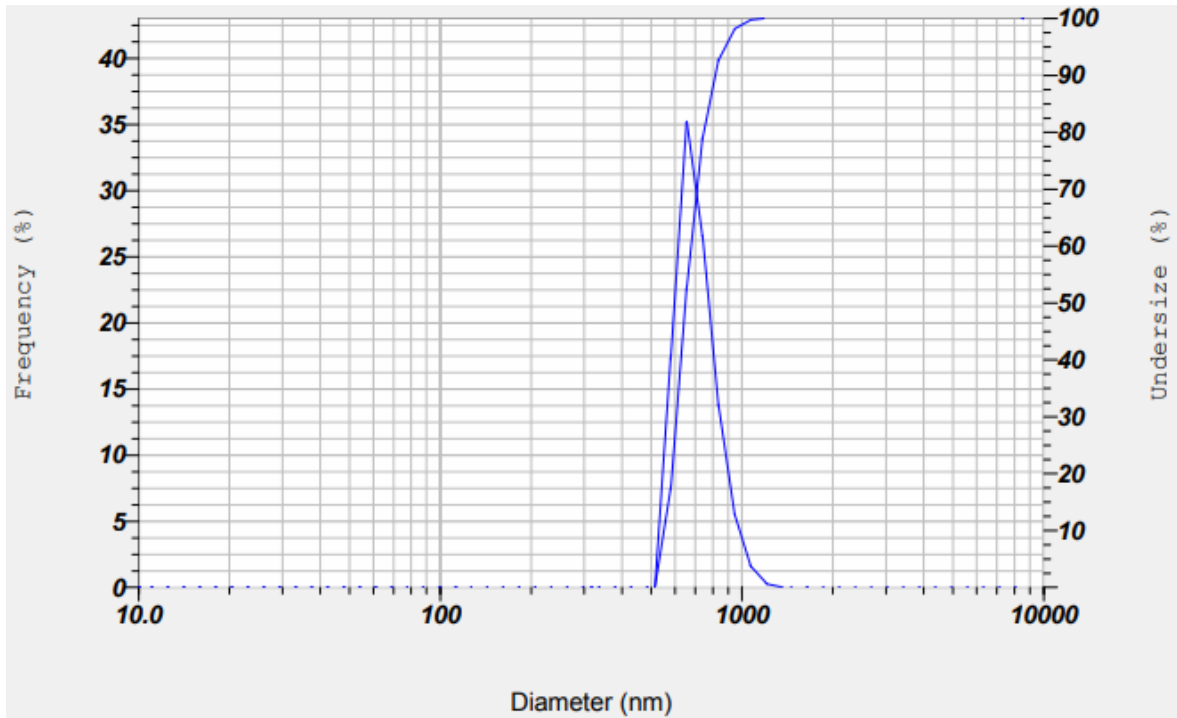


Obrázek 22. Grafická závislost distribuce velikosti částic na době mletí pro vzorek zinkem modifikovaného silikátu v čase $t = 180$ minut.

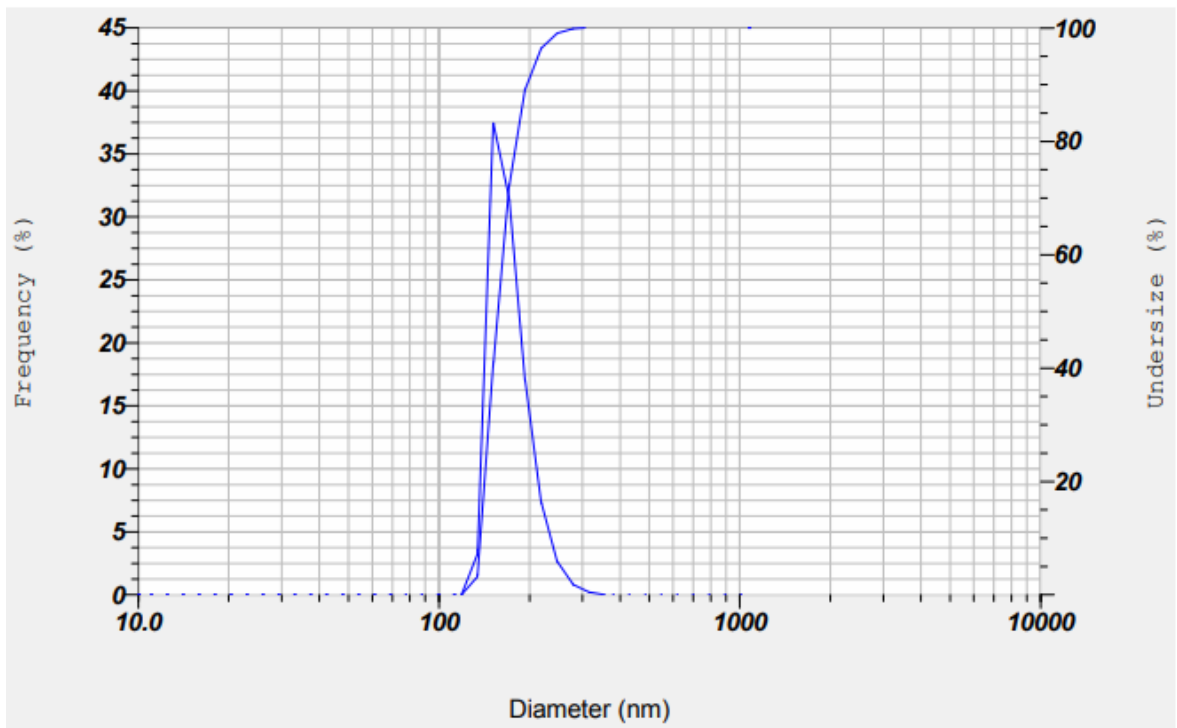


Obrázek 23. Grafická závislost distribuce velikosti částic na době mletí pro vzorek zinkem modifikovaného silikátu v čase $t = 360$ minut.

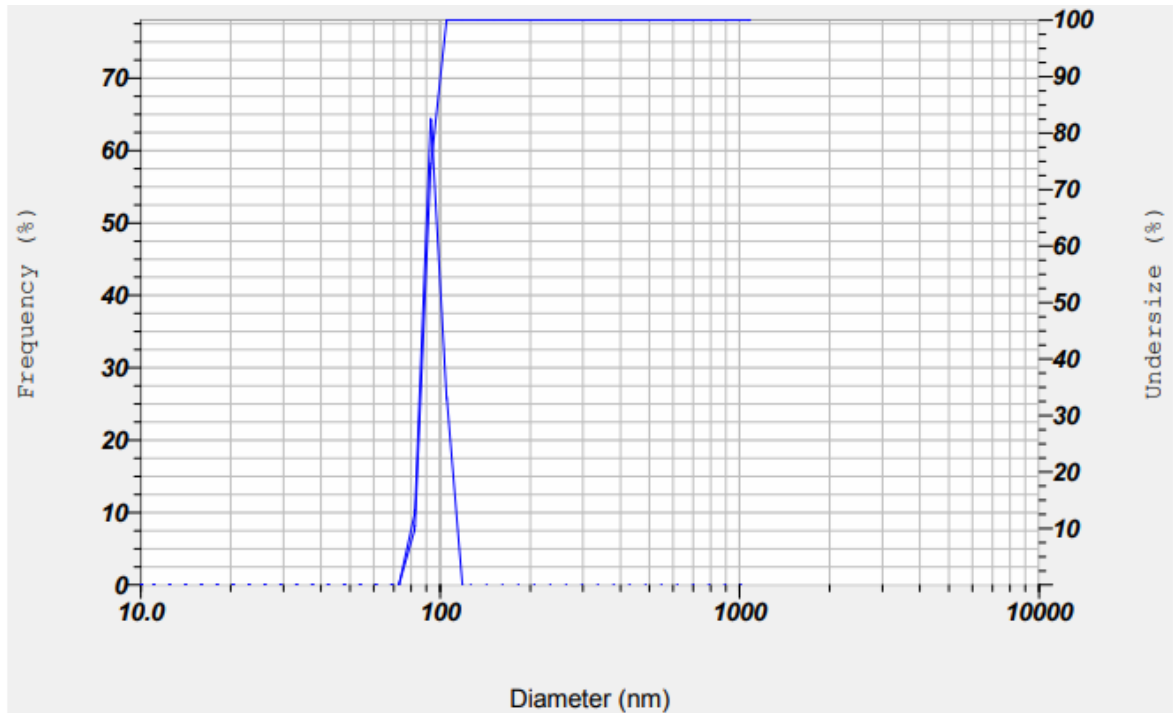
K zjištění distribuce velikosti částic zinkem modifikovaného silikátu byl využit analyzátor Horiba SZ-100. Na obrázcích 21, 22 a 23 je znázorněn posun distribuční křivky v průběhu mletí pro tento vzorek. Z obrázku 21 je zřejmé, že počáteční velikost částic zinkem modifikovaného silikátu byla pod 1 mikron, pohybovala se přibližně v rozmezí 500 až 750 nm. Po 180 minutách mletí (obrázek 22) klesla velikost částic zhruba na polovinu. V důsledku této již relativně malé velikosti částic docházelo během mletí k dalšímu poklesu pomaleji, což prodloužilo celkovou dobu mletí na 360 minut (obrázek 23). Po uplynutí této doby byly získány částice s velikostí okolo 100 nm.



Obrázek 24. Grafická závislost distribuce velikosti částic na době mletí pro vzorek mědi modifikovaného silikátu v čase $t = 0$ minut.



Obrázek 25. Grafická závislost distribuce velikosti částic na době mletí pro vzorek mědi modifikovaného silikátu v čase $t = 180$ minut.



Obrázek 26. Grafická závislost distribuce velikosti částic na době mletí pro vzorek mědi modifikovaného silikátu v čase $t = 360$ minut.

Z grafické závislosti distribuce velikosti částic na době mletí pro vzorek mědi modifikovaného silikátu měřené pomocí analyzátoru Horiba SZ-100, kterou charakterizují obrázky 24, 25 a 26, je velice dobře vidět, jak s postupujícím časem velikost částic klesala. Na začátku mletí (v čase nula) se částice vykazovaly velikostí okolo 1 mikronu. Po 180 minutách mlecího procesu se distribuce částic výrazně zmenšila, avšak poté byl už proces mletí pomalejší. U většiny částic se podařilo překročit hranici 100 nm až po dalších 180 minut, celkový proces mletí tedy trval 360 minut.

10 IMPLEMENTACE NANODISPERZÍ DO POLYMERNÍ MATRICE

Pro přípravu modelové nátěrové hmoty byla vybrána polyurethanová matrice na bázi kyseliny aspartátové do níž byla implementována nanodisperze silikátu zinečnatého.

Formulace výsledné modelové nátěrové hmoty s obsahem silikátu zinečnatého je uvedena v tabulce 7. Pro srovnání byla připravená druhá modelová nátěrová hmota, která místo silikátu zinečnatého obsahovala komerční siliku.

Tabulka 7. Formulace modelové nátěrové hmoty na bázi polyuretan/polymočovinného pojiva s obsahem modifikovaného silikátu zinečnatého.

Surovina	Množství [hm. %]
Desmophen NH 1420	28,0
Desmophen NH 1520	10,0
Afcona 4009	0,5
Butylacetát CAS	8,0
Dowanol mpa	3,0
Baryte m 5	8,0
Mastek Finntalc M15	14,0
Mastek Talc Jetfine 1A	10,0
Aspanger f	10,0
Zinc silikát (15% MPA)	6,0
Bentone sd2	1,0
Byk-320	0,3
Byk-392	1,0
Tolonate HDT LV	25,0
Tužení 4:1	

11 HODNOCENÍ ANTIKOROZNÍ ÚČINNOSTI

Připravená nátěrová hmota s obsahem silikátu zinečnatého byla testována na antikorozi účinnost, která byla následně porovnána s antikorozi účinností nátěrové hmoty s obsahem komerční siliky. Oba vzorky byly nanášeny stříkací pistolí na předem obroušenou a očištěnou ocelovou desku a po odpaření organického rozpouštědla byly umístěny na 1 hodinu do předem vyhřáté pece na 60 °C.

11.1 Metodika antikorozi zkoušek

Zkoušky byly prováděny dle platných českých technických norem.

U vzorků byly provedeny následující zkoušky:

- Korozní zkoušky v umělých atmosférách – zkoušky solnou mlhou (ČSN EN ISO 9227)
- Hodnocení degradace nátěru (ČSN EN ISO 4628-2, 3, 4, 5)
- Stanovení tloušťky (ČSN EN ISO 2808, čl. 6.3)
- Hodnocení stupně odlupování (ČSN EN ISO 4628-5)

11.1.1 Použité přístroje a zařízení:

- Solná komora
- Tlustoměr BYKO-Test 8500

11.1.2 Označení vzorků:

- Vzorek I – modelová formulace nátěrové hmoty se silikátem zinečnatým
- Vzorek II – modelová formulace nátěrové hmoty s komerční silikou

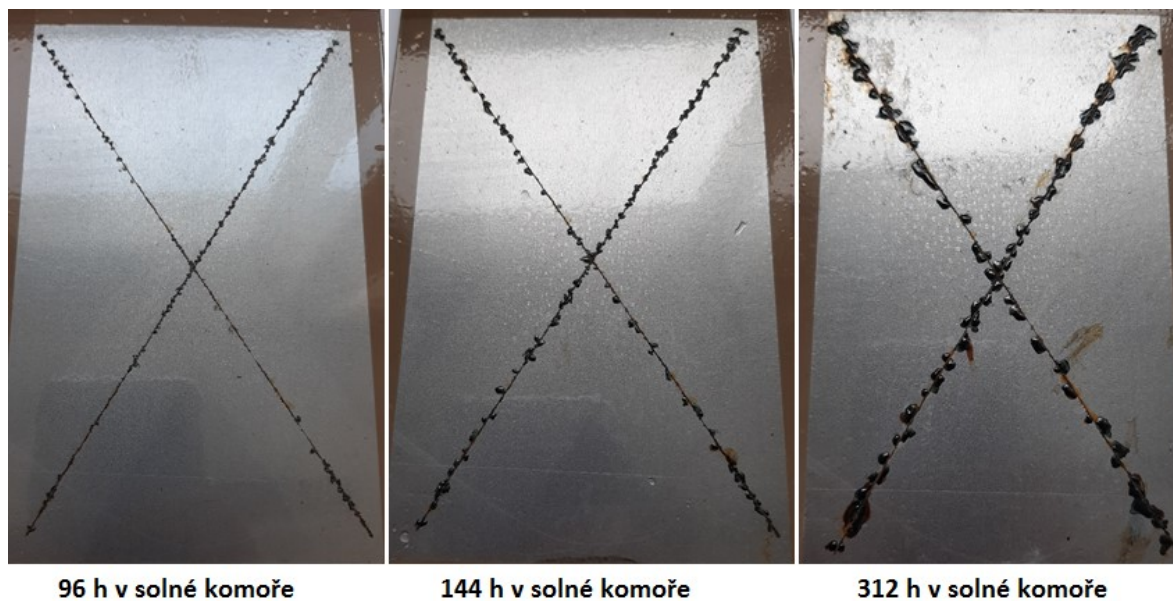
11.2 Výsledky antikorozi zkoušek

Z výsledných hodnot všech zkoušek, které jsou pro oba vzorky shrnuty v tabulce 8, vyplývá, že u modelové nátěrové hmoty se silikátem zinečnatým (vzorek I) došlo ve srovnání s modelovou nátěrovou hmotou s přídavkem komerční siliky (vzorek II) k výrazně nižší degradaci. Urychlenou korozní zkouškou v solné komoře, která probíhala po dobu 312 hodin, bylo prokázáno, že nátěrová hmota modifikovaná silikátem

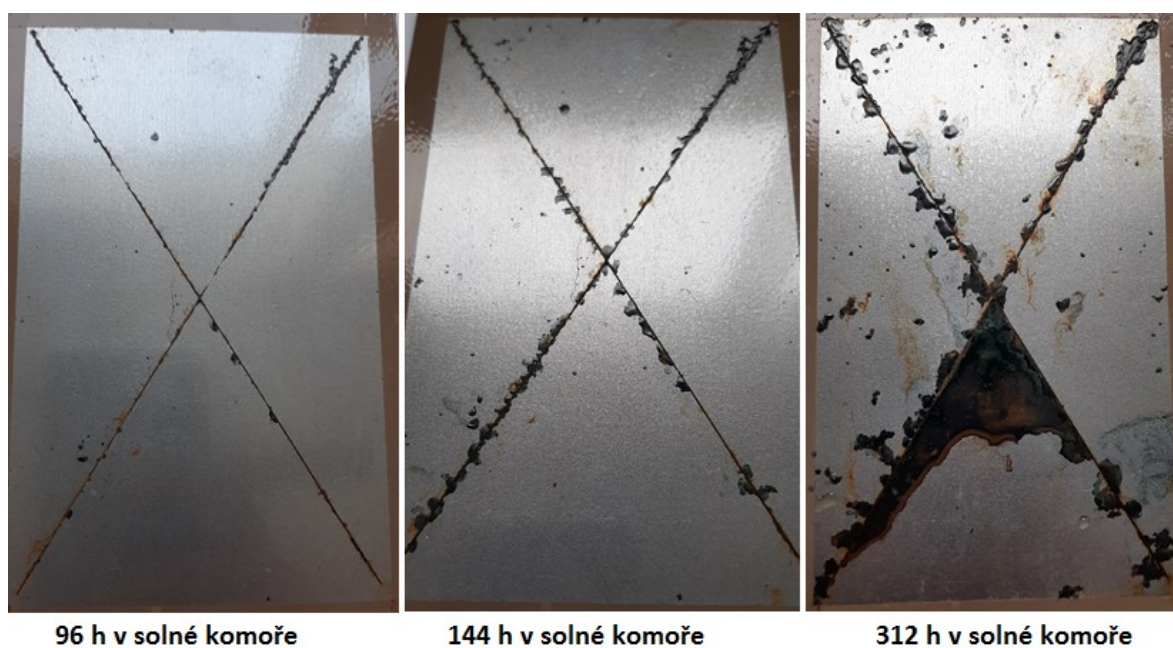
zinečnatým ochránila povrch ocelové desky mnohem lépe než nátěrová hmota s obsahem komerční siliky, což je vidět na obrázcích 27 a 28. Po odstranění nátěru u vzorku I zkorodovalo pouze 15 % povrchu, zatímco u vzorku II došlo ke korozi 40 % povrchu, což je skoro 3x více.

Tabulka 8. Hodnocení degradace nátěru po zkoušce solnou mlhou.

Hodnocení degradace nátěru po korozní zkoušce solnou mlhou	
Vzorek: I	Průměr. tloušťka : 26,5 μm
- puchýřkování	2(S5)
- prorezavění	Ri 2
- praskání	0(S0)
- odlupování	0(S0)
- koroze podkladu po odstranění nátěru	15%
- podkorodování	0,8 cm
Hodnocení degradace nátěru po korozní zkoušce solnou mlhou	
Vzorek: II	Průměr. tloušťka: 18,9 μm
- puchýřkování	5S(S5)
- prorezavění	Ri 5
- praskání	0(S0)
- odlupování	3
- koroze podkladu po odstranění nátěru	40%
- podkorodování	3,8 cm



Obrázek 27. Výsledky antikoroziční účinnosti formulace modelové nátěrové hmoty se silikátem zinečnatým.



Obrázek 28. Výsledky antikoroziční účinnosti formulace modelové nátěrové hmoty s komerční silikou.

12 TESTOVÁNÍ ANTIBAKTERIÁLNÍ AKTIVITY

Mědí modifikovaný silikát byl mletím ve vodě s přidavkem dispergátoru převeden do formy polotovaru, který může sloužit jako antibakteriální aditivum do vodou ředitelných nátěrových systémů nebo jako účinná látka, která v kombinaci s vhodným pojivem může být využita jako dlouhodobá dezinfekce povrchů. Za tímto účelem byl namletý polotovar naředěn do tří koncentrací a testován na antibakteriální vlastnosti dle normy 13697 s mírnou modifikací popsanou níže.

12.1 Metodika antibakteriálních zkoušek

Testování antibakteriální aktivity dle normy ČSN EN 13697: Chemické dezinfekční přípravky a antiseptika – Kvantitativní zkouška na neporézním povrchu k vyhodnocení baktericidního a/nebo fungicidního účinku chemických dezinfekčních prostředků používaných pro potraviny, průmysl, domácnosti a veřejné prostory – Zkušební metoda a požadavky bez mechanického působení.

12.1.1 Použité přístroje:

- Laboratorní váhy ALJ 120-4 (KERN)
- Vertikální laboratorní parní autokláv DGL-50M (Jiangsu Dengguan Medical Treatment Instrument Co., Ltd.)
- Laminární flow box BIO II A (f. Telstar) s kahanem Gasprofi 1SCS (WLD-TEC)
- Třepačka Vortex V-1 plus (Biosan) a Vibramax 110 (Heidolph)
- Bioinkubátor (termostat) – Biological Thermostat BT 120 (LABO-MS, spol. s.r.o.)
- Chlazený laboratorní inkubátor typ Q-Cell 140/60 Inox (Pol-Lab)
- Lednice (Liebherr)
- Denzitometr McFarland typ DEN-1 (Biosan)

12.1.2 Použité chemikálie

- DEMI voda
- Isopropanol
- Trypton
- Chlorid sodný
- Dehydratované médium PCA (Plate count agar)

12.1.3 Testované vzorky

Antibakteriální testy byly provedeny na vzorku měďného silikátu mletého ve vodě s přísadkou dispergátoru. Výsledná koncentrace takto připravené mlecí báze byla 10 hm. % silikátu. Ta byla dále ředěna DEMI vodou tak, aby se dosáhly koncentrace účinné látky 1, 0,5 a 0,25 hm. %.

- Cu-Si 1 % – účinná látka měďnatý silikát, koncentrace 1 hm %
- Cu-Si 0,5 % – účinná látka měďnatý silikát, koncentrace 0,5 hm %
- Cu-Si 0,25 % – účinná látka měďnatý silikát, koncentrace 0,25 hm %
- C – čistý nosič jako slepý pokus

12.1.4 Živná půda:

- PCA – 18,5 g dehydratovaného média bylo rozpuštěné v 1000 ml vody a sterilované v autoklávu při 121 °C po dobu 20 minut. Ještě horké médium (cca 80°C) bylo rozlité na Petriho misky a nechalo se ztuhnout.
- Diluent – Trypton 1 g, NaCl 8,5 g, rozpuštěné v 1000 ml DEMI vodě, sterilováno

12.1.5 Postup a modifikace metody:

Na nerezový povrch (plíšky 2,5x2,5 cm) bylo nejdříve naneseno 100 µl testované látky, ke které se přidala kapka směsi vody a isopropanolu (1:1), aby se zaručil optimálnější rozliv na povrchu. Testovaná látka se na povrchu nechala zaschnout po dobu 72 hodin při laboratorní teplotě. Následně na ni bylo nanesených 100 µl suspenze testovaného mikroorganismu (*S. aureus* a *E. coli*) připravené dle použité normy. Povrch byl okamžitě překryt sterilizovanou fólií, aby nedošlo k jeho vysychání. Byl umístněný do Petriho misky na vrstvu skleněných kuliček. V Petriho misce byl na dně umístněný filtrační papír a sterilizovaná DEMI voda, aby se zaručila konstantní vlhkost po dobu experimentu. Následovala doba působení 24 hodin. Po této době byl povrch opláchnutý 10 ml diluentu, který sestával z roztoku NaCl s přísadkou Tryptonu. Takto získaný oplach byl ředěný v rozsahu 10^{-1} – 10^{-6} a 100 µl od každého ředění (plus neředěný oplach) bylo pipetovaných 100 µl na Petriho misku s PCA půdou. Následovala inkubace 24 hodin při teplotě 36 °C.

12.2 Vyhodnocení antibakteriálních zkoušek

12.2.1 Výpočty

Počet CFU, které přežili na testovaném povrchu:

$$N_D(N_c) = \log \left(\frac{c}{V \cdot (n_1 + 0,1 \cdot n_2) d} \right) \quad (10)$$

kde je:

- N_D ... počet CFU, které přežili na testovaném povrchu
- N_c ... hodnota CFU pro slepý vzorek
- V ... objem pipetovaný na 1 misku v ml
- C ... suma počtu kolonií, které se berou do úvahy (agarové plotny s počtem kolonií 15-300)
- n ... počet misek, které se berou do úvahy (n_1 - první ředění, n_2 - druhé ředění)
- d ... ředící faktor

Redukce CFU:

$$R = N_V - N_D \quad (11)$$

Redukce CFU (vyjádřená v %):

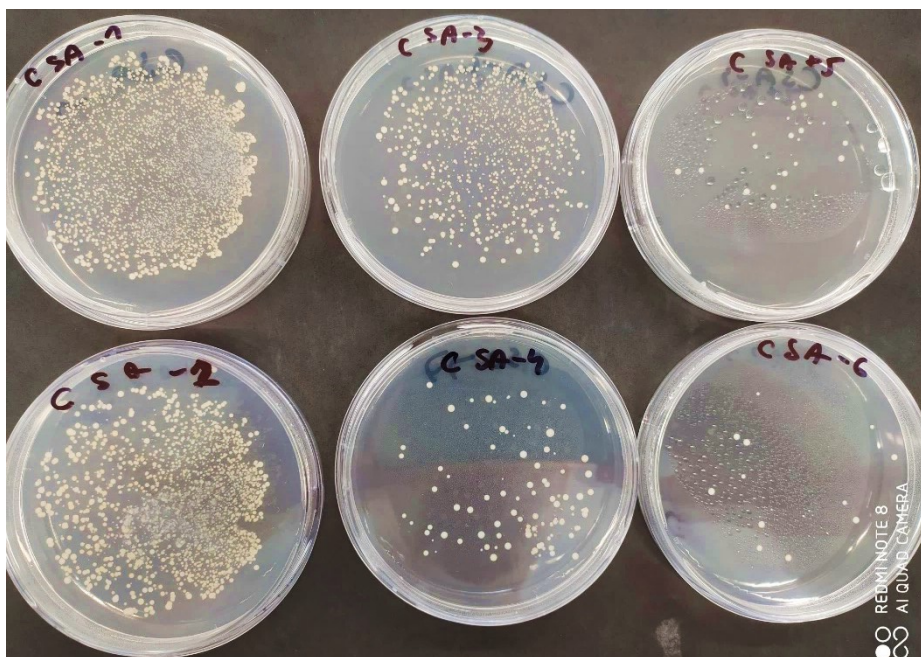
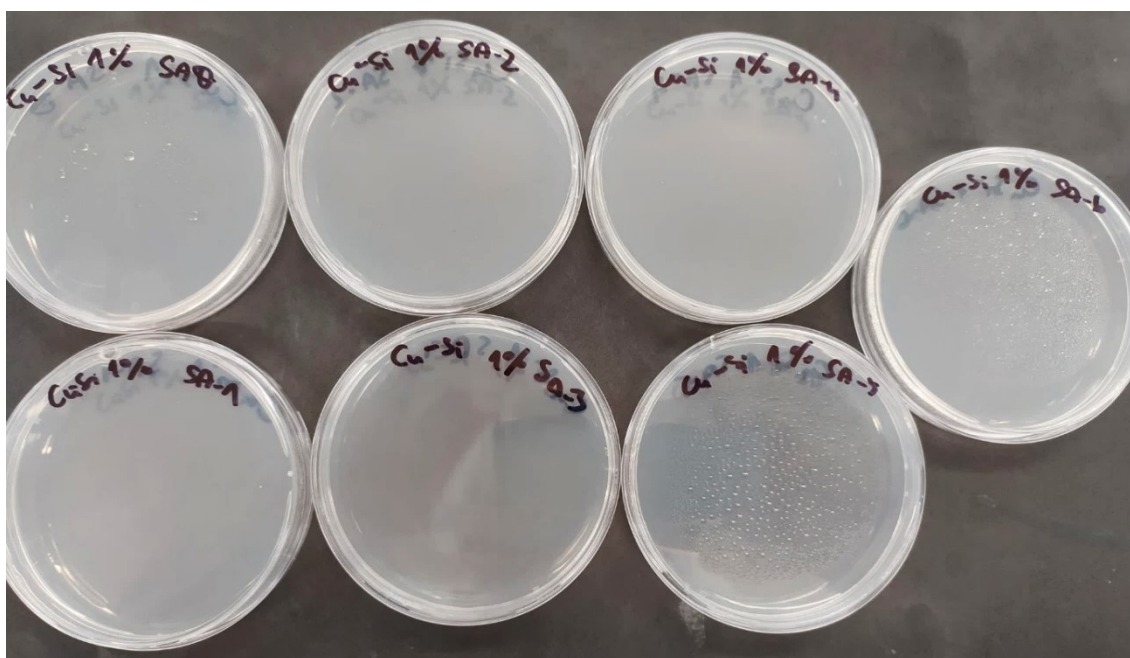
$$E = (1 - 10^{-R}) \cdot 100 \quad (12)$$

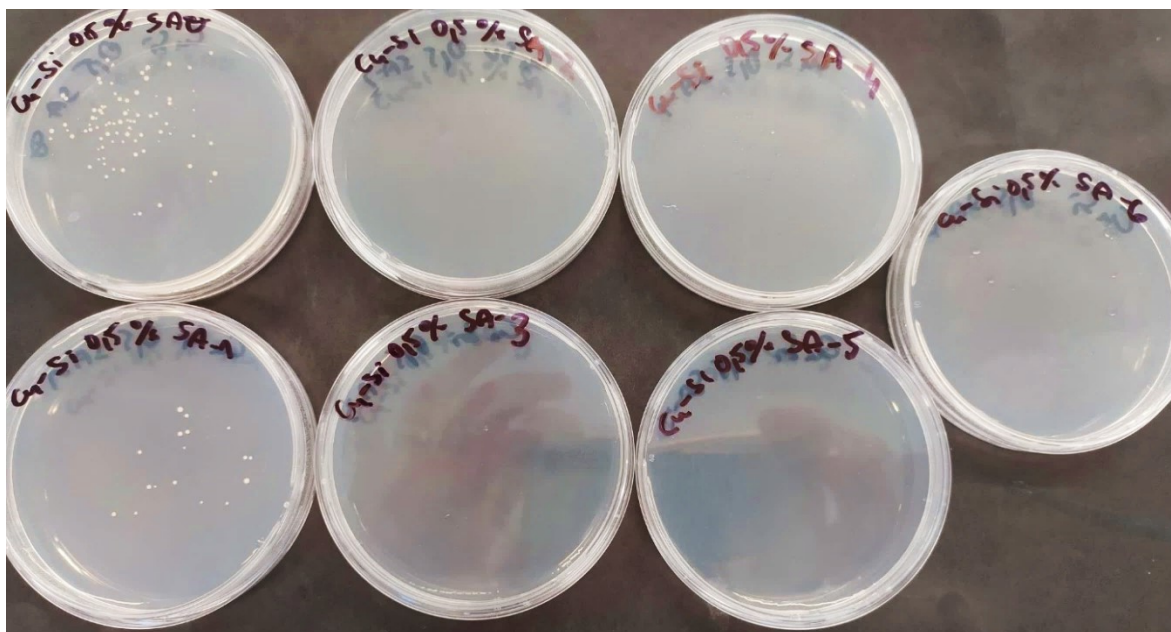
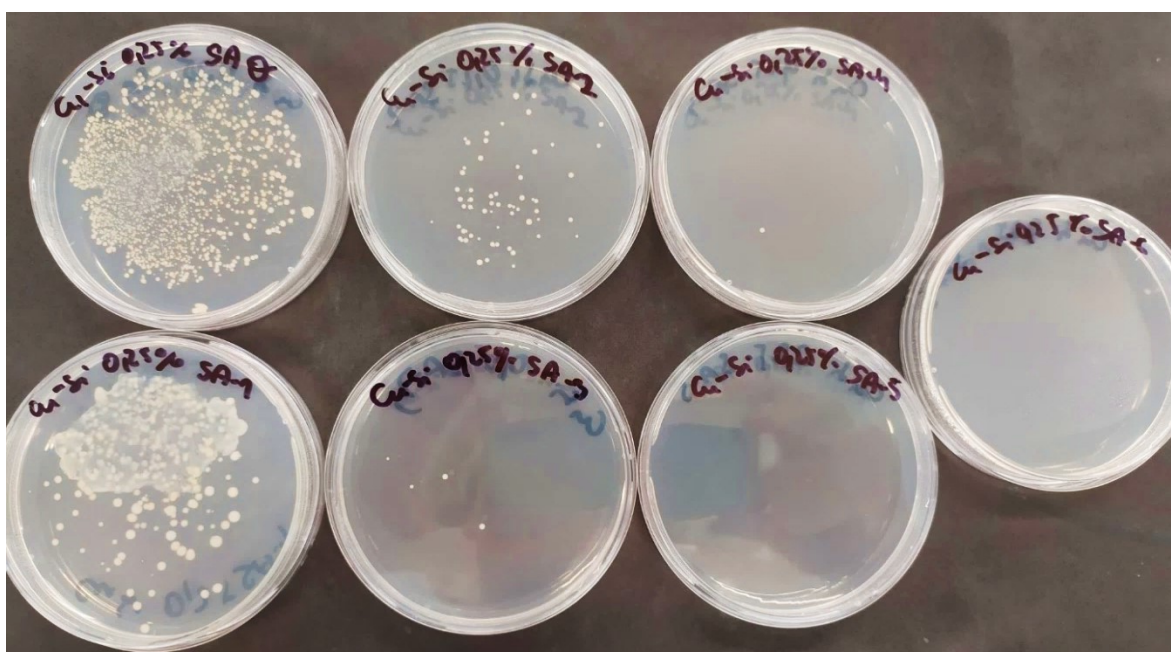
Tabulka 9. Vyhodnocení antibakteriální účinnosti měďnatého silikátu proti *S. aureus* a *E. coli*

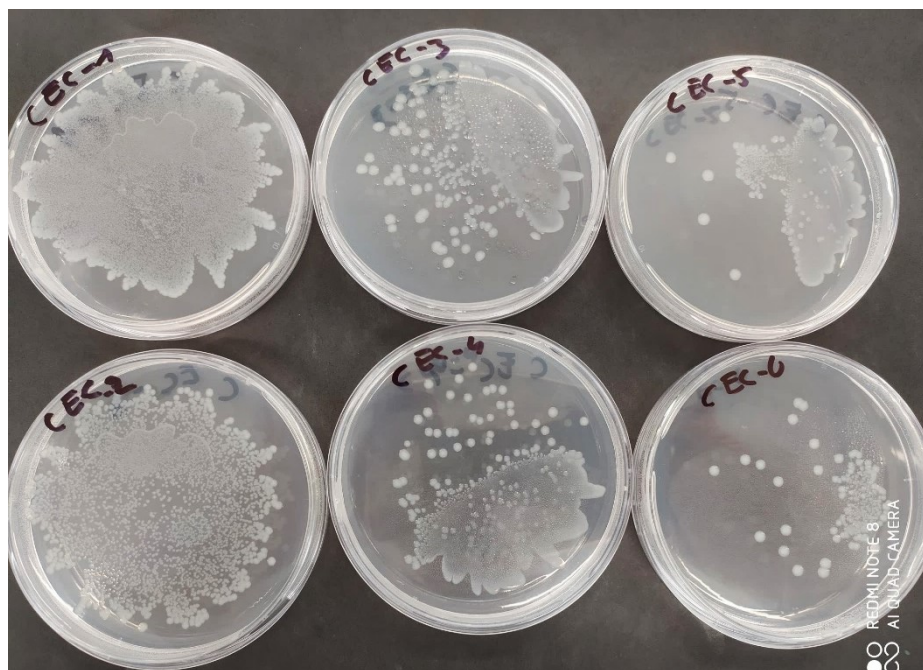
Testovaný organismus	Bakteriální suspenze: N	Kontrolní vzorek: Nc	Vzorek Cu-Si 1 % na nosiči: Nd	Vzorek Cu-Si 0,5 % na nosiči: Nd	Vzorek Cu-Si 0,25 % na nosiči: Nd
<i>Staphylococcus Aureus</i> ATCC 6538	10^{-6} : 196; 211 10^{-7} : 22; 29 N: 6,72	10-3: > 330; > 330 10-4: 100;91 10-5: 24; 31 10-5: 12; 7 Nc: 7,05	10-0: 0;0 10-1: 0;0 10-2:0; 0 Nd: < 2,15 R: > 4,90	10-0: 97; 89 10-1: 17; 21 10-2: 1; 0 Nd: 3,01 R: 4,04	10-1: >330; >330 10-2: 65; 75 10-3: 4; 2 Nd: 4,84 R: 2,21
<i>Escherichia coli</i> ATCC 10536	10^{-6} : 238, 241 10^{-7} : 31, 37 N: 6,79	10-3: > 330; > 330 10-4: > 330; > 330 10-5: > 330; > 330 10-6: 82; 77 Nc: 8,90	10-0: 21; 19 10-1: 0;0 10-2:0; 0 Nd: 2,30 R: 6,60	10-2: > 330; > 330 10-3: 96; 78 10-4: 6; 2 Nd: 5,94 R: 2,96	10-3: > 330; > 330 10-4: 89; 111 10-5: 2; 0 Nd: 7,00 R: 1,90

Z výsledných hodnot antibakteriálního stanovení, které jsou uvedeny v tabulce 9, bylo zjištěno, že testovaná suspenze v koncentraci 1 hm. % měďnatého silikátu je vysoce účinná a redukuje vegetativní formy *S. aureus* i *E. coli* o více než 4 logaritnické řády, čím splňuje normu a vykazuje tak antibakteriální účinnost 99,99 % požadovanou pro dezinfekce. U antibakteriálních povrchů se obecně za dostatečnou považuje účinnost 2 logaritnické řády, které bylo dosaženo již při 0,5 hm. %.

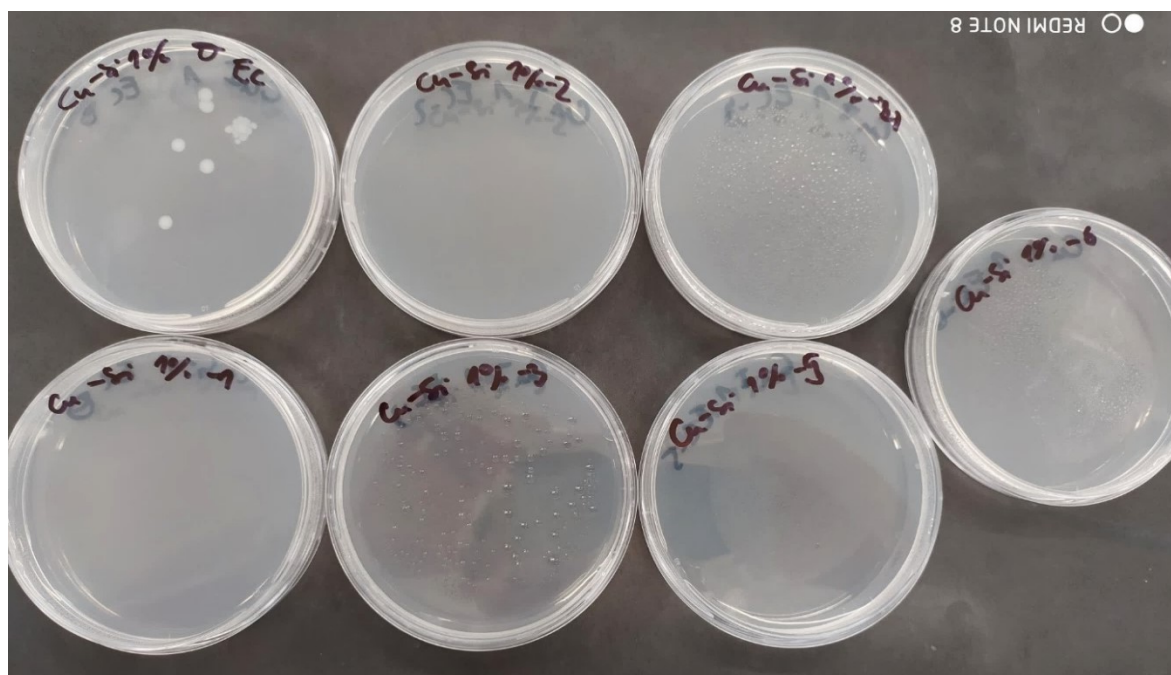
Na obrázcích 29 – 36 je vidět nárůst bakterií *S. aureus* a *E. Coli* v závislosti na hmotnostním obsahu silikátu měďnatého v suspenzi.

Obrázek 29. Nárůst bakterií *S. aureus* – kontrolní vzorek.Obrázek 30. Nárůst bakterií *S. aureus* – vzorek Cu-Si 1 %.

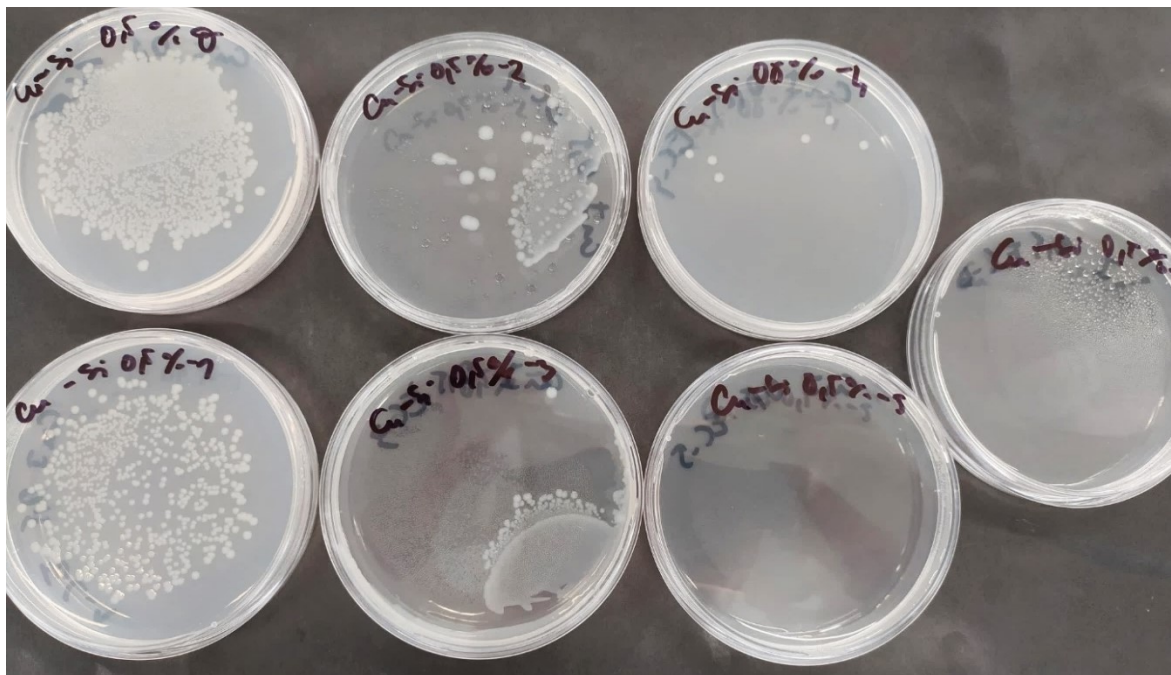
Obrázek 31. Nárůst bakterií *S. aureus* – vzorek Cu-Si 0,5 %.Obrázek 32. Nárůst bakterií *S. aureus* – vzorek Cu-Si 0,25 %.



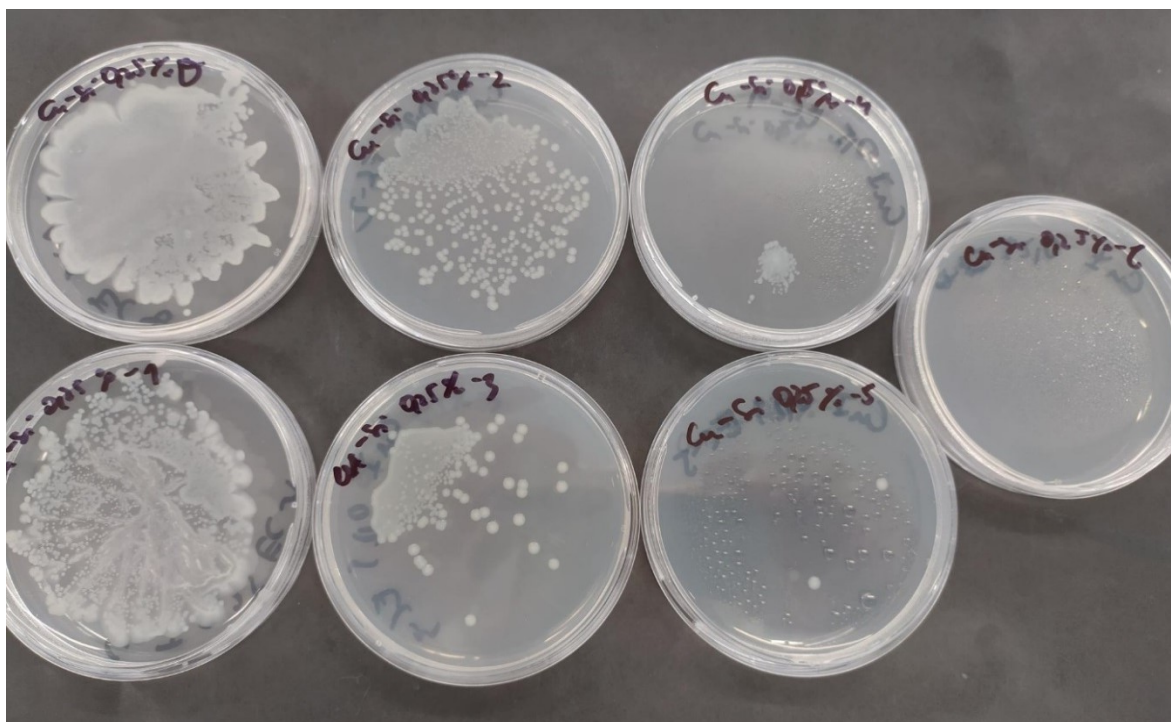
Obrázek 33. Nárůst bakterií E. Coli – kontrolní vzorek.



Obrázek 34. Nárůst bakterií E. Coli – vzorek Cu-Si 1 %.



Obrázek 35. Nárůst bakterií E. Coli – vzorek Cu-Si 0,5 %.



Obrázek 36. Nárůst bakterií E. Coli – vzorek Cu-Si 0,25 %.

13 DISKUZE VÝSLEDKŮ

Srážením alkalického křemičitanu – vodního skla byly úspěšně připraveny dva druhy vzorků modifikovaných silikátů. Jako první byl syntetizován silikát s obsahem zinečnatých kationtů. Druhý syntetizovaný silikát obsahoval kationty měďnaté. K modifikaci částice srážené siliky dochází snadno. Jejich povrch tedy může být funkcionalizován i tzv. „na miru“ v závislosti na typu polymerní matrice, do které se mají nanočástice implementovat.

Vzorky obou modifikovaných materiálu byly charakterizovány pomocí vybraných instrumentálních metod spolu se vzorkem komerčně dostupné pyrogenní siliky (Aerosil R792 od Evoniku) pro srovnání výsledných vlastností. Pomocí metody BET byl u vzorků analyzován měrný specifický povrch, který u obou modifikovaných silikátu dosahoval vysokých hodnot. Zinkem modifikovaný silikát měl specifický povrch $265,90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a mědí modifikovaný silikát měl $267,11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Z porovnání dosažených hodnot s hodnotou specifické měrného povrchu pro komerční pyrogenní siliku stanovenou výrobcem ($90\text{--}130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) vyplývá, že se podařilo syntetizovat materiál s dvojnásobným měrným specifickým povrchem. Co se týče struktury zinkem a mědí modifikovaných vzorků byla pomocí X-ray difrakce prokázána jejich amorfní povahy stejně jako u komerční pyrogenní silika, pro kterou je tato ráze typická. Metodou SEM a TEM byla u silikátu připravených srážením vodního skla zaznamenána tendence k slepování primárních nanočástic. Oproti komerční silice u nich docházelo k tvorbě nepravidelných agregátů, které dosahovaly velikosti desítek mikronů. Modifikované silikáty měly z morfologického hlediska tvar plátků, zatímco komerční silika měla texturu tvořenou nanočásticemi ve tvaru kuliček.

Dále byly vzorky modifikovaných silikátu i komerční siliky podrobeny mletí kvůli zmenšení distribuce jejich velikosti. Mletí probíhalo jak v organickém rozpouštědle (komerční silika a ZnSiO_3) tak i ve vodě (CuSiO_3). S rostoucím časem mletí klesala velikost částic. Cílem bylo dosáhnout velikosti částic pod 100 nm. Proces mletí u komerční siliky měl hladký průběh. Zatímco u syntetizovaných silikátu bylo mletí poněkud problematické, vzhledem k jejich velmi vysokému specifickému měrnému povrchu. Bylo nutné najít vhodný dispergátor, jelikož není možné použít pro všechny materiály jeden stejný, který by byl univerzální. Implementace cizích kationtů do struktury siliky mohla zapříčinit změnu vazebných poměrů na povrchu silikátu, což mohlo být důvodem proč se

dispergátor v přítomnosti modifikovaných částic choval jinak než v případě komerční siliky.

Zinkem modifikovaný silikát byl implementován do formulace polymerní matrice pro nátěrové hmoty. Pro srovnání byla také připravená stejná formulace polymerní matrice pro nátěrové hmoty s obsahem komerční siliky namísto silikátu. Následně byla u připravených nátěrových hmot testována antikorozi účinnost, přičemž byly vzorky vystaveny působení solné mlhy po dobu 312 hodin. Nátěrová hmota s obsahem zinkem modifikovaného silikátu prokázala skoro trojnásobně vyšší antikorozi účinky ve srovnání s nátěrovou hmotou s obsahem komerční siliky.

Mědí modifikovaný silikát byl použit ve formě vodní suspenze, v podstatě v podobě takového polotovaru, který lze přidat do modelové polymerní matrice pro nátěrové hmoty. Byly připraveny tři vzorky lišící se obsahem mědí modifikovaného silikátu v suspenzi (0,25; 0,5 a 1,0 hm. % CuSiO_3). Následně byla u vzorků testována míra antibakteriálních účinky v závislosti na koncentraci účinné složky. Výsledky testování dle normy ČSN EN 13697 v modifikovaném postupu ukázaly, že vodní suspenze s obsahem 1 hm. % měďnatého silikátu má vysokou antibakteriální účinnost a redukuje vegetativní formy jak *S. aureus* tak i *E. coli* o více než 4 logaritmické řády. Mohla by být tedy využívána jako antibakteriální aditivum do vodou ředitelných nátěrových systémů. V kombinaci s vhodným pojivem může být využita k dlouhodobé dezinfekci povrchů, protože splňuje normu a vykazuje tak požadovanou antibakteriální účinnost 99,99 % pro dezinfekce. U antibakteriálních povrchů se obecně za dostatečnou považuje účinnost 2 logaritmické řády, které bylo dosaženo již při 0,5 hm. %. Nicméně v případě implementace suspenze do polymerního pojiva by mohlo dojít k mírnému poklesu antibakteriální účinnosti a obsah 0,5 hm. % měďnatého silikátu by nemusel být dostatečný.

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo syntetizovat nanočástice na bázi siliky ekonomicky výhodnou srážecí metodou, která umožnila snadnou modifikaci jejich povrchu za účelem zajištění multifunkčních vlastností. Prekurzorem srážení byl levný a snadno dostupný roztok draselného vodního skla a pro modifikaci siliky byly vybrány zinečnaté a měďnaté kationty. Byly tak získány dva různé materiály a to zinkem modifikovaný silikát a mědí modifikovaný silikát s velmi vysokým měrným specifickým povrchem ($265,90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ u měďnatého silikátu a $267,11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ u zinečnatého silikátu). Následně byly částice připravených silikátů převedeny do formy disperze nanočástic v rozpouštědle, vhodné pro zpracování do modelové formulace polymerní nátěrové hmoty. Jako srovnávací materiál pro multifunkční vlastnosti byla využita komerční pyrogenní silika od výrobce Evonik se snadnou komerční dostupností pod obchodním názvem Aerosil R972, jejíž povrch byl funkcionalizován silanizací pro lepší zpracovatelnost do polymerní matrice.

Zinkem modifikovaný silikát byl implementován do formulace modelové nátěrové hmoty na polyurethan/polymočovinné bázi a dle platných českých technických norem byl testován na antikorozi účinky. Byla u něj prokázána mnohem vyšší antikorozi účinnost než v případě srovnávací formulace nátěrové hmoty, která obsahovala komerční siliku.

Z mědí modifikovaného silikátu byla připravena suspenze na vodní bázi o třech různých koncentracích (0,25 0,5 a 1,0 hm. % CuSiO_3), kterou je možné přidat pro formulace polymerní matrice pro nátěrové hmoty na vodní bázi. Následně byla u připravených vzorků polotovaru analyzována antibakteriální účinnost dle normy ČSN EN 13697. Bylo prokázáno, že výsledné antibakteriální účinky se liší v závislosti na hm. koncentraci účinné složky, tedy mědí modifikovaný silikátu. Nejlepší antibakteriální vlastnosti měla vodní suspenze s obsahem 1 hm. % měďnatého silikátu, který v dostatečné míře redukoval vegetativní formy jak *S. aureus* tak i *E. coli* o více než 4 logaritnické řády.

Závěrem lze konstatovat, že se podařilo naplnit cíle práce, kdy byly demonstrovány multifunkční vlastnosti modifikované siliky s potenciálem pro aplikace v polymerních nátěrových hmotách na organické i vodní bázi.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- (1) Horikoshi S., Serpone N., *Microwaves in nanoparticle synthesis: Fundamentals and applications*, Germany, Wiley-VCH, 2013, 325 p, ISBN 9783527648122
- (2) EN ISO/TS 80004, *Nanotechnologies vocabulary Part 4: Nanostructured materials*, International organization for standardization, 2011
- (3) Doporučení evropské komise 2011/696/EU, Brusel, Evropská unie, 2011
- (4) Wong J. K. L., Mohseni R., Hamidieh A. A., MacLaren R. E., Habib, N., Seifalian A. M., Will nanotechnology bring new hope for gene delivery? *Trends in Biotechnology*, 2017, Vol. 35, No. 3, pp 434–451, DOI: 10.1016/j.tibtech.2016.12.009.
- (5) Kebede M. A., Imae T., *Low-Dimensional Nanomaterials – Advanced Supramolecular Nanoarchitectonics*, Elsevier, 2019, pp 3–16.
DOI:10.1016/B978-0-12-813341-5.00001-2
- (6) Mineva A., *Characterization of Size of Polydisperse Nanoparticles of Various Shape: Comparative Study of AFM and DLS Methods*, Master thesis, Czech technical university in Prague, Praha, 2017.
- (7) Kolářová L., *Úvod do nanotechnologií*, publikace, Univerzita Paleckého v Olomouci, 2016.
- (8) Surface energy [online] dostupné z <https://chem.libretexts.org/@go/page/183363> [cit. 03. 02. 2021]
- (9) Asha A. B., Narain R., *Nanomaterials Properties – Polymer Science and Nanotechnology*, Elsevier, 2020, pp 343–359.
DOI: 10.1016/b978-0-12-816806-6.00015-7.
- (10) Kumar N., Kumbhat S., *Unique Properties – Essentials in Nanoscience and Nanotechnology*, Elsevier, 2016, pp 326–360.
DOI: 10.1002/9781119096122.ch8.
- (11) Mohan Bhagyaraj S., Oluwafemi O. S., *Nanotechnology: The Science of the Invisible – In Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, Elsevier, 2018; pp 1–18.
DOI: 10.1016/b978-0-08-101975-7.00001-4
- (12) Akbarzadeh, A., Samiei M., Davaran S., *Magnetic Nanoparticles: Preparation, Physical Properties, and Applications in Biomedicine*, *Nanoscale Research Lettes*. 2012, Vol. 7, No. 1, pp 1–13.
DOI: <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-144>.
- (13) Karak N., *Fundamentals of nanomaterials and polymer nanocomposites – Nanomaterials and Polymer Nanocomposites: Raw Materials to Applications*, Elsevier, 2018, pp 1–45.
DOI: 10.1016/B978-0-12-814615-6.00001-1.
- (14) Fernando S., Gunasekara T., Holton J., *Antimicrobial nanoparticles: Applications and mechanisms of action*. *Sri Lankan Journal of Infectious Diseases*, 2018, Vol. 8 No. 1.
DOI: 10.4038/sljid.v8i1.8167.

- (15) Wang L., Hu C., Shao L. The antimicrobial activity of nanoparticles: Present situation and prospects for the future – *International Journal of Nanomedicine* – Dove Medical Press, 2017, pp 1227–1249.
DOI: 10.2147/IJN.S121956.
- (16) Khezerlou A., Alizadeh-Sani M., Azizi-Lalabadi M., Ehsani A., Nanoparticles and their antimicrobial properties against pathogens including bacteria, fungi, parasites and viruses. *Microbial Pathogenesis*, 2018, pp 505–526.
DOI: 10.1016/j.micpath.2018.08.008.
- (17) Kaiser J. P., Diener L., Wick P., Nanoparticles in paints: A new strategy to protect façades and surfaces? *Journal of Physics: Conference Series*, 2013, Vol. 429.
DOI: 10.1088/1742-6596/429/1/012036.
- (18) Younes M., Aggett P., Aguilar F., Crebelli R., Dusemund B., Filipič M., Frutos M. J., Galtier P., Gott D., Gundert-Remy U., Kuhnle G. G., Leblanc J. C., Lillegaard I. T., Moldeus P., Mortensen A., Oskarsson A., Stankovic I., Waalkens-Berendsen I., Woutersen R. A., Wright M., Boon P., Chrysafidis D., Gürtler R., Mosesso P., Parent-Massin D., Tobback P., Kovalkovicova N., Rincon A. M., Tard A., Lambré C., Re-Evaluation of silicon dioxide (E 551) as a food additive. *EFSA Journal*, 2018, Vol. 16, No. 1.
DOI: 10.2903/j.efsa.2018.5088.
- (19) Patel H. B., Patel N. H., Synthesis and application of nano-sized SiO₂ to textiles: a Review, *Intrnational Dyer*, 2012, Vol. 197, No. 4, pp 35–39
- (20) Jeelani P. G., Mulay P., Venkat R., Ramalingam C., Multifaceted application of silica nanoparticles. A review, *Silicon*, 2020, Vol. 12, No. 6, pp 1337–1354.
DOI: 10.1007/s12633-019-00229-y.
- (21) Parale V. G., Lee K. Y., Park H. H., Flexible and transparent silica aerogels: An overview. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2017, Vol. 54, No. 3, pp 184–199.
DOI: 10.4191/kcers.2017.54.3.12.
- (22) Moma J., Baloyi J., Modified titanium dioxide for photocatalytic applications – *Photocatalysts: Applications and Attributes*, IntechOpen, 2019.
DOI: 10.5772/intechopen.79374.
- (23) Etacheri V., Di Valentin C., Schneider J., Bahnemann D., Pillai S. C., Visible-Light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 2015, pp 1–29.
DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003.
- (24) Daghbir R., Drogui P., Robert D., Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, pp 3581–3599.
DOI: 10.1021/ie303468t.
- (25) Khlyustova A., Sirotkin N., Kusova T., Kraev A., Titov V., Agafonov A., Doped TiO₂: The effect of doping elements on photocatalytic activity, *Advanced Material*, 2020, Vol. 1, No. 5, pp 1193–1201.
DOI: 10.1039/d0ma00171f.

- (26) Sungur Ş. Titanium dioxide nanoparticles – Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications; Springer International Publishing, 2020; pp 1–18.
DOI: 10.1007/978-3-030-11155-7_9-1.
- (27) Irshad M. A., Nawaz R., Rehman M. Z., Adrees M., Rizwan M., Ali S., Ahmad S., Tasleem S., Synthesis, characterization and advanced sustainable applications of titanium dioxide nanoparticles: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, Vol. 212.
DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.111978.
- (28) Stephen L., Titanium dioxide versatile solid crystalline: An overview – Assorted Dimensional Reconfigurable Materials, IntechOpen, 2020.
DOI: 10.5772/intechopen.92056.
- (29) Kolodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Zinc oxide-from Synthesis to Application: A Review, *Materials*, 2014, pp 2833–2881.
DOI: 10.3390/ma7042833.
- (30) Moezzi A., McDonagh A. M., Cortie M. B., Zinc oxide particles: synthesis, properties and applications, *Chemical Engineering Journal*, 2012, pp 1–22.
DOI: 10.1016/j.cej.2012.01.076.
- (31) Ramesh P., Saravanan K., Manogan P., Johnson J., Vinoth E., Mayakannan M., Green synthesis and characterization of biocompatible zinc oxide nanoparticles and evaluation of its antibacterial potential, *Sensing and Bio-sensing Research*, 2021, Vol. 31, No. 1.
DOI: 10.1016/j.sbsr.2021.100399.
- (32) Milani S. S., Kakroudi M. G., Vafa N. P., Mokhayer M. M., Gharamaleki S. H., Properties of alumina sol prepared via inorganic route, *Ceramics international*, 2020, Vol. 46, No. 7, pp 9492–9497.
DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.12.210.
- (33) Trueba M., Trasatti S. P., Γ -Alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, Vol. 17, pp 3393–3403.
DOI: 10.1002/ejic.200500348.
- (34) Koubská J. Využití Al_2O_3 v medicínalných aplikáciách, bakalárská práca, Univerzita Pardubice – fakulta Chemicko-technologická, Pardubice, 2017.
- (35) Manivasakan P., Rajendran V., Rauta P. R., Sahu B. B., Panda B. K., Direct synthesis of nano alumina from natural bauxite – *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publications Ltd, 2009 Vol. 67, pp 143–148.
DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.67.143.
- (36) Abyzov A. M., Aluminum oxide and alumina ceramics – Part 1. Properties of Al_2O_3 and commercial production of dispersed Al_2O_3 . *Refractories and Industrial Ceramics*, 2019, Vol. 60, No. 1, pp 24–32.
DOI: 10.1007/s11148-019-00304-2.

- (37) Klabunde K. J., *Nanoscale materials in chemistry*, New York, Wiley, 2001. ISBN: 9780471220626
- (38) Vůjtek M., Tuček J., Kolářová L., Havláková J., Baďura Z., *Základy nanotechnologií 1, přednášky*, Univerzita Paleckého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Olomouc, 2019.
- (39) Heinicke G., Hennig H.-P., Linke E., Steinike U., Thiessen K.-P., Meye K., *Tribochemistry akademie-Verlag*, Berlin 1984 495 S., 329 Abb., *Crystal Research and Technology*, 1984, Vol. 19, 1424 p.
DOI: 10.1002/crat.2170191103.
- (40) McNaught A. D., Wilkinson A., IUPAC. *Compendium of chemical terminology*, 2nd, IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2009.
ISBN: 0-9678550-9-8, DOI: 10.1351/goldbook.
- (41) Muñoz-Batista M. J., Rodriguez-Padron D., Puente-Santiago A. R., Luque R., *Mechanochemistry: Toward sustainable design of advanced nanomaterials for electrochemical energy storage and catalytic applications*. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2007, Vol. 6, No. 8, pp 9530–9544.
DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01716.
- (42) Boldyrev V. V., Tkáčová K, *Mechanochemistry of solids: Past, present, and prospects*, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 2020
DOI:10.1023/A:1011347706721.
- (43) Kesavan S., *Size reduction – Particle technology and applications*, Wiley-VCH, 2016, pp 125–143.
DOI:10.1021/ie51399a017.
- (44) Baláž P. *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering*, Springer International Publishing, 2008.
ISBN: 978-3-540-74854-0
- (45) Baláž P., Achimovicová M., Baláž M., Billik P., Zara C. Z., Criado J. M.; Delogu F., Dutková E., Gaffet E.; Gotor F. J., Kumar R., Mitov I., Rojac T., Senna M., Streletskii A., Krystyna W. C., *Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology*, *Chemical Society Review*, 2013.
DOI:10.1039/c3cs35468g.
- (46) Suryanarayana C., *Mechanical alloying and milling*, *Progress in Materials Science*., 2001, pp 1–184.
DOI:10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- (47) Li J., Wu Q., Wu J., *Synthesis of nanoparticles via solvothermal and hydrothermal methods – Handbook of Nanoparticles*, Springer International Publishing, 2015, pp 295–328.
DOI: 10.1007/978-3-319-15338-4_17.
- (48) Byrappa K., Yoshimura M., *Handbook of Hydrothermal Technology*, Elsevier, 2013.
DOI: 10.1016/C2009-0-20354-0.

- (49) Nunes D., Pimentel A., Santos L., Barquinha P., Pereira L., Fortunato E., Martins R., Synthesis, design, and morphology of melat oxide nanostructures – Metal Oxide Nanostructures, Elsevier, 2019, pp 21–57.
DOI: 10.1016/b978-0-12-811512-1.00002-3.
- (50) Demazeau G., Solvothermal Processes: Definition, key factors governing the involved chemical reactions and new trends. Journal of Chemical Sciences, 2010, pp 999–1006.
DOI:10.1515/znb-2010-0805.
- (51) Kumar A., Nanda D., Methods and fabrication techniques of superhydrophobic surfaces – Superhydrophobic Polymer Coatings, Elsevier, 2019, pp 43–75.
DOI:10.1016/b978-0-12-816671-0.00004-7.
- (52) Růžička M., Růst krystalů v gelech a hydrotermální technikou, řešerše, Fakulta potravinářské technologie, Slovenská technická univerzita, Bratislava, 2006.
- (53) Nair G. B., Dhoble S. J., Phosphor-converted LEDs – The fundamentals and applications of Light-emitting diodes, Elsevier, 2021, pp 87–126.
DOI: 10.1016/b978-0-12-819605-2.00004-5.
- (54) Deshmukh K., Kovářik T., Křenek T., Docheva D., Stich T., Pola J., Recent advances and future perspectives of sol-gel derived porous bioactive glasses: A review, RSC Advances – Royal Society of Chemistry, 2020, Vol. 10.
DOI: 10.1039/d0ra04287k.
- (55) Gash A. E., Tillotson, T. M. Satcher, J. H., Hrubesh L. W., Simpson R. L., New sol-gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursors, Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, Vol. 285 No. 1, pp 22–28.
DOI: 10.1016/S0022-3093(01)00427-6.
- (56) Du A., Zhou B., Zhang Z., Shen J., A special material or a new state of matter: A review and reconsideration of the aerogel, Materials, 2013, Vol. 6, No. 3, pp 941–968.
DOI: 10.3390/ma6030941.
- (57) Levy D., Zayat M., The sol-gel handbook, Wiley-VCH, Weinheim – Germany, 2015, Vol. 1–3.
DOI:10.1002/9783527670819.
- (58) Pillai S. C., Hehir S., Sol-Gel Materials for energy, environment and electronic applications, Springer International Publishing, 2017.
DOI:10.1007/978-3-319-50144-4.
- (59) Pasquarelli R. M., Ginley D. S., O’hayre R., Solution processing of transparent conductors: From flask to film. Chemical Society Review, 2011, Vol. 40, No. 11, pp 5406–5441.
DOI: 10.1039/c1cs15065k.

- (60) Esposito S., “Traditional” sol-gel chemistry as a powerful tool for the preparation of supported metal and metal oxide catalysts, *Materials*, 2019, Vol. 12, No. 4, 668 p. DOI:10.3390/ma12040668.
- (61) Rahman I. A., Padavettan V., Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites: A review, *Journal of Nanomaterials*, 2012. DOI: 10.1155/2012/132424.
- (62) Abou Rida M., Harb F., Synthesis and characterization of amorphous silica nanoparticles from aqueous silicates using cationic surfactants. *Journal of the Mineral Metals and Materials Society*, 2014, Vol. 24, No. 1, pp 37–42. DOI: 10.14456/jmmm.2014.7.
- (63) Rao A. V., Bangi U. K. H., Kavale M. S., Imai H., Hirashima H., Reduction in the processing time of doped sodium silicate based ambient pressure dried aerogels using shaker, *Microporous Mesoporous Materials*, 2010, Vol. 134, No. 1–3, pp 93–99.
DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.05.013.
- (64) Musić S., Filipović-Vinceković, N., Sekovanić L., Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties, *Brazilian Journal Chemical Engineering*, 2011, Vol. 28. No 1, pp 89–94.
DOI: 10.1590/S0104-66322011000100011.
- (65) Made Joni I., Rukiah Panatarani C, Synthesis of silica particles by precipitation method of sodium silicate: Effect of temperature, PH and mixing technique – AIP conference proceedings, *American Institute of Physics*, 2020, Vol. 2219.
DOI: 10.1063/5.0003074.
- (66) CAS No. 7631-86-9C, Synthetic Amorphous Silica, Ecetoc JACC report No. 51, Brusel, 2006.
- (67) Fumed silica, [online] dostupné z https://en.wikipedia.org/wiki/Fumed_silica [05.03.2021]
- (68) Hyde E. D. E. R., Seyfaee A., Neville F., Moreno-Atanasio R., Colloidal silica particle synthesis and future industrial manufacturing pathways: A review – Industrial and engineering chemistry research, *American Chemical Society*, 2016, pp 8891–8913.
DOI:10.1021/acs.iecr.6b01839.
- (69) Evonik Degussa GmbH. Technical Bulletin Number 11 Fine Particles. **2006**, No. 11, 72 p.
- (70) Evonik Industries. Technical Overview 13 AEROXIDE®-Fumed Metal Oxides. 2017, pp 1–84.
- (71) Yu D., *Nanostructures: Properties, production methods and applications*, Nova, 2013.
ISBN: 978-1-62618-081-9

- (72) de Assumpção Pereira-da-Silva M., Ferri F. A., Scanning electron microscopy – Nanocharacterization Techniques, Elsevier, 2017, pp 1–35.
DOI: 10.1016/B978-0-323-49778-7.00001-1.
- (73) Senthil Kumar P., Grace Pavithra K., Naushad M., Characterization techniques for nanomaterials – Nanomaterials for solar cell applications, Elsevier, 2019, pp 97–124.
DOI:10.1016/B978-0-12-813337-8.00004-7.
- (74) Campbell J., Burkitt S., Dong N., Zavaleta C., Nanoparticle characterization techniques – Nanoparticles for biomedical applications: Fundamental concepts, biological interactions and clinical applications, Elsevier, 2019, pp 129–144.
DOI: 10.1016/B978-0-12-816662-8.00009-6.
- (75) Kaliva M., Vamvakaki M., Nanomaterials characterization – Polymer science and nanotechnology, Elsevier, 2020, pp 401–433.
DOI: 10.1016/B978-0-12-816806-6.00017-0.
- (76) Hájková, Z., Bauerová P., Fejfar A., Šlouf M. Elektronový mikroskop –klíč k odhalení tajemství mikro a nanosvětla, 2018, Vol. 112.
- (77) Raval N., Maheshwari R., Kalyane D., Youngren-Ortiz S. R., Chougule M. B., Tekade R. K, Importance of physicochemical characterization of nanoparticles in pharmaceutical product development – Basic Fundamentals of Drug Delivery, Elsevier, 2018, pp 369–400.
DOI: 10.1016/B978-0-12-817909-3.00010-8.
- (78) Bijelic A., Rompel A., Polyoxometalates: More than a phasing tool in protein crystallography, ChemTexts, 2018, Vol. 4 , No. 3.
DOI:10.1007/s40828-018-0064-1.
- (79) Ramos A. P., Dynamic light scattering applied to nanoparticle characterization – Nanocharacterization techniques, Elsevier, 2017 pp 99–110.
DOI: 10.1016/B978-0-323-49778-7.00004-7.
- (80) Sen D., Mohite B., Kayande N., Review on polymer, International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, 2019, Vol. 4, pp 1–15.
- (81) Billah S. M. R., Composites and nanocomposites, 2019, pp 447–512.
DOI:10.1007/978-3-319-95987-0_15.
- (82) Okada, A., Kawasumi M., Karauchi T, Kamigaitoo O., Synthesis and charactoerizatoion of a Nylon 6-clay hybrid, Polymer Prepare, 1967, Vol. 28, No. 2, pp 447–448.
- (83) Schadler L. S., Kumar S. K., Benicewicz B. C., Lewis S. L., Harton S. E., Designed interfaces in polymer nanocomposites: A fundamental viewpoint, Material Research Society, 2007, Vol. 32, No. 4, pp 335–340.
DOI: 10.1557/mrs2007.232.

- (84) Jose J. P., Malhotra S. K., Thomas S., Kuruvilla J., Goda K., Sreekala M. S., Advances in polymer composites: Macro- and microcomposites – state of the art, new challenges, and opportunities, Wiley-VCH, 2012, Vol. 1, pp 1–16.
DOI:10.1002/9783527645213.ch1.
- (85) Sadiku, E. R., Agboola O., Agboola O., Ibrahim I. D., Olubambi P. A., Avabaram B., Bandla, M., Kupolati W. K., Tippabattini J., Tippabattini J., Varaprasad K., Varaprasad K., Agwuncha S. C., Agwuncha S. C., Mochane J., Daramola O. O., Oboirien B., Adegbola T. A., Nkuna C., Owonubi S. J., Owonubi S. J., Fasiku V. O., Aderibigbe B., Ojijo V., Dunne R., Selatile K., Makgatho G., Khoathane C., Mhike W., Biotidara O. F., Dlodlu M. K., Adeboje A., Adeyeye O. A., Ndamas A., Sanni S., Molelekwa G. F., Selvam, P., Nambiar R., Perumal A. B., Jayaramud J., Jayaramudu J., Iheaturu N., Diwe I., Chima B., Nanotechnology in Paints and Coatings – Advanced Coating Materials, John Wiley & Sons, 2018, pp 175–233.
DOI:10.1002/9781119407652.ch7.
- (86) Drozdová V., Studium Povlaků s Obsahem Částic Malých Rozměrů, diplomová práce, Technická Univerzita Ostrava – fakulta strojní, Ostrava, 2010.
- (87) Navrátil D., Použití funkčních nanočástic v polymerních matricích, diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně – fakulta technologická, Zlín, 2020.
- (88) Fact Sheet Use of Nanomaterials in Coatings [online] dostupné z https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/use_of_nanomaterials_in_coatings_0.pdf. [30.04.2021]

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ISO	International Organization for Standardization – Mezinárodní organizace pro normalizaci
ČNS	Česká technická norma
IUPAC	International union of pure and applied chemistry – Mezinárodní unie pro čistou a aplikovanou chemii
UV	Ultraviolet - Ultrafialové záření
PTFE	Polytetrafluorethylen
pH	Power of hydrogen – Záporný dekadický logaritmus číselné hodnoty vodíkových iontů v roztoku
VTS	Vinyltriethoxysilan
MPTS	Methacryloxypropyltriethoxysilan
APTS	3-Aminopropyltrimethoxysilan
McPTS	3-Mercaptopropyltriethoxysilan
CPTS	Chloropropyltriethoxysilan
SEM	Scanning electron microscopes – Skenovací elektronový mikroskop
TEM	Transmission electron microscopy – Transmisní elektronová mikroskopie
DLS	Dynamic light scattering – Dynamický rozptyl světla
BET	Brunauer-Emmet-Teller

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Srovnání velikosti různých materiálů a entit v nanoměřítku. ⁴	12
Obrázek 2. Klasifikace nanomateriálů dle jejich dimenzionality. Převzato a upraveno. ⁵ ...	13
Obrázek 3. Závislost poměru povrchu k objemu nanočástic na jejich velikosti a tvaru.....	13
Obrázek 4. Závislost poměru povrchových atomů k atomům v objemu na velikosti částic. ⁸	14
Obrázek 5. Přehled metod přípravy dle přístupu top-down a bottom-up. Převzato a upraveno. ¹	23
Obrázek 6. Typy vysokoenergetických mlýnů: A – kulový mlýn, B – planetový mlýn, C – vibrační mlýn, D – míchací kulový mlýn, E – kolíkový mlýn, F – válcovací mlýn. Převzato. ⁴⁵	26
Obrázek 7. Schéma vzniku částic pyrogenního oxidu křemičitého. ⁶⁷	33
Obrázek 8. Schéma výroby SiO ₂ kontinuální plamennou hydrolyzou. ⁶⁹	34
Obrázek 9. Konverze hydrofilního oxidu křemičitého na hydrofobní. ⁷⁰	34
Obrázek 10. Schématické porovnání TEM A SEM. Převzato. ⁷⁶	37
Obrázek 11. a) Základní schéma rentgenové difrakce, b) Difrakce dle Braggova zákona. Převzato a upraveno. ⁷⁸	38
Obrázek 12. Morfologie vzorků komerční siliky (Aerosil 972) při menším (a) a větším zvětšení (b).....	52
Obrázek 13. Morfologie vzorků zinkem modifikovaného silikátu při menším (a) a větším zvětšení (b).....	53
Obrázek 14. Morfologie vzorků mědí modifikovaného silikátu při menším (a) a větším zvětšení (b).....	54
Obrázek 15. Spektrum prvkové analýzy komerční siliky (Aerosil R972).....	55
Obrázek 16. Spektrum prvkové analýzy zinkem modifikovaného silikátu.	56
Obrázek 17. Spektrum prvkové analýzy mědí modifikovaného silikátu.....	56
Obrázek 18. Snímky pořízené pomocí TEM. (a) Komerční silika (Aerosil R972), (b) zinkem modifikovaný silikát a (c) mědí modifikovaný silikát.	58
Obrázek 19. Výsledná křivka analýzy specifického měrného povrchu vycházející z BET linearizované rovnice pro mědí modifikovaný silikát (a) a pro zinkem modifikovaný silikát (b).....	61
Obrázek 20. Grafická závislost distribuce velikosti částic na době mletí komerční siliky (Aerosilu R972). Tyrkysová barvou čas mletí 0 minut, modrou barvou 60 minut, oranžovou barvou 120 minut a žlutou barvou 180 minut. Měřeno na systému Horiba LA-960.....	64
Obrázek 21. Grafická závislost distribuce velikosti částic na době mletí pro vzorek zinkem modifikovaného silikátu v čase t = 0 minut.	65
Obrázek 22. Grafická závislost distribuce velikosti částic na době mletí pro vzorek zinkem modifikovaného silikátu v čase t = 180 minut.	65

Obrázek 23. Grafická závislost distribuce velikosti částic na době mletí pro vzorek zinkem modifikovaného silikátu v čase $t = 360$ minut.	66
Obrázek 24. Grafická závislost distribuce velikosti částic na době mletí pro vzorek mědi modifikovaného silikátu v čase $t = 0$ minut.	67
Obrázek 25. Grafická závislost distribuce velikosti částic na době mletí pro vzorek mědi modifikovaného silikátu v čase $t = 180$ minut.	67
Obrázek 26. Grafická závislost distribuce velikosti částic na době mletí pro vzorek mědi modifikovaného silikátu v čase $t = 360$ minut.	68
Obrázek 27. Výsledky antikorozi účinnosti formulace modelové nátěrové hmoty se silikátem zinečnatým.	72
Obrázek 28. Výsledky antikorozi účinnosti formulace modelové nátěrové hmoty s komerční silikou.	72
Obrázek 29. Nárůst bakterií <i>S. aureus</i> – kontrolní vzorek.	77
Obrázek 30. Nárůst bakterií <i>S. aureus</i> – vzorek Cu-Si 1 %.	77
Obrázek 31. Nárůst bakterií <i>S. aureus</i> – vzorek Cu-Si 0,5 %.	78
Obrázek 32. Nárůst bakterií <i>S. aureus</i> – vzorek Cu-Si 0,25 %.	78
Obrázek 33. Nárůst bakterií <i>E. Coli</i> – kontrolní vzorek.	79
Obrázek 34. Nárůst bakterií <i>E. Coli</i> – vzorek Cu-Si 1 %.	79
Obrázek 35. Nárůst bakterií <i>E. Coli</i> – vzorek Cu-Si 0,5 %.	80
Obrázek 36. Nárůst bakterií <i>E. Coli</i> – vzorek Cu-Si 0,25 %.	80

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Silanová vazebná činidla běžně používaná k modifikaci povrchu SiO ₂ . ⁶¹	35
Tabulka 2. Využití nanokompozitních materiálů. ⁸⁴	43
Tabulka 3. Přehled vybraných aplikací nanomateriálů v povlacích a jejich funkce. ^{88,87}	45
Tabulka 4. Procentuální hmotnostní zastoupení jednotlivých prvků ve vzorcích.	57
Tabulka 5. Výsledné hodnoty měření pomocí metody BET.	61
Tabulka 6. Receptura funkcionalizace nanočástic pyrogenní siliky	63
Tabulka 7. Formulace modelové nátěrové hmoty na bázi polyuretan/polymočovinného pojiva s obsahem modifikovaného silikátu zinečnatého.....	69
Tabulka 8. Hodnocení degradace nátěru po zkoušce solnou mlhou	71
Tabulka 9. Vyhodnocení antibakteriální účinnosti měděného silikátu proti S. aureus a E.coli	76

