

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ



DIPLOMOVÁ PRÁCE

2006

SOBEKOVÁ KATARÍNA

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

Obor: 3106T 002 Chemická technologie textilní

Zaměření: Chemická technologie textílií

Katedra textilní chemie

SPECIÁLNÍ POVRCHOVÉ ÚPRAVY POLYMERŮ

SPECIAL FINISHING OF POLYMERS

Katarína Sobeková

KTC – 579

Vedúci diplomovej práce: Ing. Petr Exnar, CSc.

Konzultant: Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Rozsah práce:

Počet strán textu: 75

Počet obrázkov: 38

Počet tabuliek: 17

Počet príloh: 2

V Liberci dne: 15.05. 2006

ANOTÁCIA

Diplomová práca sa zaoberá štúdiom špeciálnych povrchových úprav polymérov. Je rozdelená na teoretickú a experimentálnu časť.

V teoretickej časti sú popísané postupy silylácie a metódy sól-gél, charakteristika povrchových vlastností a charakteristika mikroorganizmov.

Experimentálna časť je zameraná na vlastný experiment. Vzorky polyesteru, polypropylénu, polyvinylalkoholu, polyakrylonitrilu, bavlny, vlny, viskózy, lyocelu a pre porovnanie účinkov aj sklo, boli podrobené silylačnej reakcii. Štúdium zmáčavosti jednotlivých povrchov polymérov modelovými kvapalinami sa previedlo za pomoci obrazovej analýzy. Medzi kvapaliny použité pri testovaní patrili: destilovaná voda, dijódimetán a etylénglykol. Získané uhly zmáčania slúžili k vyhodnoteniu hydrofóbných vlastností týchto povrchov. Na vzorky vybraných textílií boli metódou sól-gél nanesené baktericídne vrstvy. Na týchto vzorkách sa hodnotil inhibičný efekt voči kokovej baktérii.

V závere sú vyhodnotené získané efekty z hľadiska aplikácie v textilnom priemysle.

Kľúčové slova: silylacia, metóda sól-gél, polyméry, baktericídne vlastnosti, zmáčavosť, kontaktný uhol

ANNOTATION

Diploma thesis deals with research of special surface modifications of polymers. Thesis is split in theoretical and experimental part.

Theoretical part cover techniques of silylation and sol-gel method, characteristic of surface attributes and characteristic of microorganisms.

Experimental part cover the self experiment. Samples of polyester, polypropylene, polyvinyl alcohol, polyacrylonitrile, cotton, wool, viscose, lyocel and for comparing of effects also glass, was silylated. Research of wettability of particular polymeric surfaces with model fluids was doing with the aid of graphic analysis. The fluids used for testing: destile water, diiodmethan and ethylenglycol. Obtain angles of wettability was instrumental to analysis of hydrophobic qualities of these surfaces. The Bactericidal layers was dipped on samples of choosen textile by using sol-gel method. On these samples was evaluated inhibiting effect in face of coccus bacteria.

These effects are evaluated in term of application in textile industry.

Key words: silylation, sol-gel method, polymers, baktericidal charakteristic, wettability, contact angle

PREHLÁSENIE

Miestoprísazne prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne s použitím uvedenej literatúry.

V Liberci dňa: 15. 05. 2006

.....
Sobeková Katarína

PREHLÁSENIE K VYUŽITIU VÝSLEDKOV DP

Bola som zoznámená s tým, že sa na moju diplomovú prácu plno vzťahuje zákon č. 121/2000 o autorskom práve, najmä § 60 (školské dielo) a § 35 (o nezárobkovom využití diela k vnútornej potrebe školy).

Beriem na vedomie, že TU v Liberci má právo na uzatvorenie licenčnej zmluvy o využití mojej práce a prehlasujem, že súhlasím s prípadným využitím mojej práce (predaj, požičanie apod.)

Som si vedomá toho, že využitie mojej diplomovej práce či poskytnutie licencie k jej využitiu môžem len so súhlasom TU v Liberci, ktorá má právo od mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov, vynaložených univerzitou na vytvorenie diela (až do ich skutočnej výšky).

Dátum: 15. 05. 2006

Podpis:

POĎAKOVANIE

Na tomto mieste by som chcela poďakovať predovšetkým vedúcemu mojej diplomovej práce Ing. Petrovi Exnarovi, CSc. za cenné rady, pripomienky k práci a za odborné vedení pri jej tvorbe. Ďalej ďakujem Ing. Jakubovi Wienerovi, Ph.D. za pomoc pri riešení zadaných úloh a za praktické rady k téme, Mgr. Irene Horskej a Ing. Erike Heydukovej za pomoc pri realizácii experimentov a svojej rodine za morálnu a psychickú podporu počas celého štúdia.

POUŽITÉ VELIČINY

s	[-]	smerodajná odchýlka
γ_{LV}	[N.m ⁻¹]	povrchové napätie na rozhraní kvapalnej a plynnej fáze
γ_{SL}	[N.m ⁻¹]	povrchové napätie na rozhraní pevnej a kvapalnej fáze
γ_{SV}	[N.m ⁻¹]	povrchové napätie na rozhraní pevnej a plynnej fáze
θ	[°]	kontaktný uhol

POUŽITÉ SYMBOLY A ZKRATKY

Co	bavlna
DMPA	4 – dimethylaminopyridín
FTIR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
HMDS	hexamethyldisilazan
IPA	isopropylalkohol
In	lan
ly	lyocel
NMR	nukleární magnetická rezonance
OA	obrazová analýza
OH	hydroxylová skupina
PAN	polyakrylonitril
PVA	polyvinylalkohol
PL	polyester
PP	polypropylén
t-BDMS	t-butyldimethylsilyl
TEOS	tetraethoxysilan
TMCcel	trimethylsilylcelulóza
TMCS	trimethylchlorsilan
TMS	trimethylsilyl
UPR	Univerzal Plazma Reactor
VS	viskóza
VP	vysokofrekvenční nízkoteplotná nízkotlaká plazma
Wo	vlna

OBSAH:

1	ÚVOD.....	12
2	TEORETICKÁ ČASŤ.....	13
2.1	Silylácia	13
2.1.1	Obecný postup, príprava.....	13
2.1.2	Silylácia celulózy.....	17
2.1.3	Aplikácie na povrch polymérov.....	21
2.2	Metóda sól-gél.....	21
2.2.1	Postup prípravy.....	22
2.2.2	Príprava vrstiev metódou sól-gél.....	25
2.2.3	Baktericídne vrstvy.....	26
2.3	Mikroorganizmy a ich význam.....	27
2.3.1	Baktérie.....	28
2.3.2	Rozmnožovanie a rast baktérii.....	30
2.4	Zmäčanie.....	31
2.4.1	Zmäčacia charakteristika povrchu.....	32
2.4.2	Metódy určovania kontaktných uhlov	32
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	34
3.1	Formulácia problému.....	34
3.2	Použité materiály	34
3.2.1	Predúprava vzoriek.....	35
3.3	Úprava polymérov silyláciou	37
3.3.1	Prvá séria silylácie	37
3.3.2	Druhá séria silylácie.....	39
3.3.3	Tretia séria silylácie	41
3.4	Antibakteriálne vrstvy pripravené metódou sól-gél.....	45
3.4.1	Použité skúšobné vzorky	45
3.4.2	Príprava a nanášanie sólov.....	45
3.4.3	Testovanie antibakteriálnych účinkov.....	46
3.5	Metódy a prístroje použité pri zisťovaní vybraných vlastností.....	46
3.5.1	Obrazová analýza	46
3.5.2	Skúška špinivosti	49
4	VÝSLEDKY A DISKUSIE	50
4.1	Polyméry so silylovaným povrchom.....	50
4.1.1	Prvá séria skúšok.....	50
4.1.2	Druhá séria skúšok	54

4.1.3	Tretia séria skúšok.....	56
4.1.4	Porovnanie vplyvu prípravy podkladu a podmienok silylacie na výsledné povrchové vlastnosti.....	60
5	ZÁVER	68
6	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY.....	70
7	ZOZNAM PRÍLOH.....	74

1 ÚVOD

Súčasná moderná doba, charakterizovaná rozvojom vedy a techniky, vyžaduje čoraz väčšie nároky na prípravu nových špeciálnych materiálov s kvalitatívne novými vlastnosťami. Niektoré z týchto materiálov si vyžadujú aj netradičné postupy výroby a úprav.

Medzi tieto netradičné úpravy povrchov patrí silylacia a metóda sól-gél. Silylačnými reakciami nedochádza k vytvoreniu vrstvy na povrchu substrátu, ale k modifikácii povrchových vlastností na monomolekulárnej úrovni. Používanie metódy sól-gél bolo doposiaľ zamerané na anorganické substráty (kovy, sklo, keramika a pod.). Výhodou je možnosť nanášania tenkých vrstiev na rôzne materiály. Princíp nanášania týchto vrstiev je možné aplikovať aj na organické materiály a polyméry.

V teoretickej časti sú rozobraté základné postupy a aplikácie silylacie a metódy sól-gél. Zároveň sú charakterizované metódy zisťovania povrchových vlastností, takto upravených materiálov a charakteristika mikroorganizmov.

Experimentálna časť sa zaoberá aplikáciou silylačných činidiel na vybrané polyméry. Boli prevedené tri série silylacie. Druhá séria slúžila na porovnanie silylačnej účinnosti na povrchoch polyméroch predúpravovaných dvojakým spôsobom. Tretia séria bola zameraná na silylovanie polymérov s rôzne modifikovanými povrchmi. Účinnosť silylacie je vyhodnotená meraním uhlu zmáčania. Ďalej je v tejto časti popísané nanášanie vrstiev s obsahom Ag vybrané druhy polymérov a skla pre porovnanie účinnosti. Na jednotlivých povrchoch bola testovaná inhibičná účinnosť týchto vrstiev voči kokovej baktérii.

V závere sú vyhodnotené výsledky a navrhnuté postupy pre ďalšie práce a možnosť využitia študovaných metód pre textilný priemysel.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Silylácia

Interakcie častíc na povrchu materiálov sú trojakého typu. Najbežnejšia, ale najslabšia, je van der Waalsová sila. Podstatne silnejšími interakciami sú klasické väzby, iontová alebo kovalentná. Pre uvažovaný účel je pri silylácii najvýhodnejšie využiť kovalentnú väzbu, pretože pri iontovej väzbe je nebezpečenstvo iontových výmen a dodatočných zmien charakteru povrchu. Typické je využívanie reakcie chloro a alkoxysilanových činidiel s voľnými hydroxylovými skupinami substrátu.

Modifikácia povrchov silyláciou je známa metóda zmeny chemických a fyzikálnych vlastností polymérov. Silylačný proces je založený na reakcii OH skupín na povrchu polymérov so silylačnými činidlami, v plynnej alebo kvapalnej fáze. [1] Počas silylácie dochádza k nahradeniu aktívneho vodíka z hydroxylovej skupiny (-OH) alkylsilanovou skupinou, ako napríklad trimethylsilanovou (TMS), *t*-butyldimethylsilanovou (*t*-BDMS) a ďalšími. [2]

Silylačné činidlá sú veľmi citlivé na vlhkosť, preto musia byť v obaloch hermeticky uzatvárané, aby nedochádzalo k ich rozkladu. Obľúbené používanie týchto činidiel vzrastá s ľahkosťou ich použitia a možnosťou tvorby odvodenín.

2.1.1 Obecný postup, príprava

Pri syntézach polyfunkčných zmesí, niektorých chemických premenách a viacnásobných syntézach sa často požaduje ochrana reaktívnych hydroxylových skupín. Trimethylsilyl skupina je jednou z najpoužívanejších pre ochranu reaktívnych skupín v syntetickej organickej chémii a často aj v analytickej chémii k príprave silyl éterov, ako nestálych derivátov alkoholov a fenolov. [3]

Metóda silylácie -OH skupín sa využíva k príprave silyléterov a silyl esterov, ktoré majú široké využitie pri výrobe liekov, agrochemikálii, a pod. V procese silylácie -OH skupín sa ako silylačné činidlá používajú chlorsilany.

Tento proces má aj svoje nevýhody. Jednou z nich je vznik stechiometrického množstva chlorovodíku, ktorý vzniká ako vedľajší produkt silylačnej reakcie. V určitom stupni nastáva rovnováha, takže reakcia nemôže prebiehať do úplného konca. Je potrebné zabezpečiť odoberanie vznikajúceho chlorovodíku. Preto si táto reakcia vyžaduje prítomnosť zásady, napr. triethylaminu. Tento faktor spôsobuje, že daná

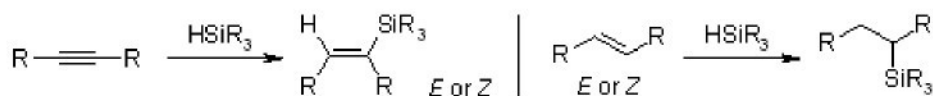
metóda sa stáva nákladnejšou. Okrem toho sa produkujú kryštály soli (trimethylamin hydrochlorid) [4], ktoré je potrebné z reakčnej zmesi odstrániť.

Lineárnym disilylovaným zlúčeninám sa v poslednej dobe venuje značná pozornosť. Nie len kvôli príležitostiam v skúmaní vzťahov väzbových možností a molekulovej štruktúry, ale hlavne vďaka možnosti využívania týchto látok, ktoré obsahujú reaktívne trimethylsilylové skupiny, ako prekursorov pre syntézu nových organických látok.

Pre reakcie, u ktorých nemá vzniknúť chlorovodík, sa využíva ako silylačné činidlo 1,1,1,3,3,3 – hexamethyldisilazan (HMDS). Je to lacné a komerčne dostupné činidlo. Manipulácia s ním nevyžaduje žiadne zvláštne opatrenia a práca nie je časovo náročná. Vedľajším produktom reakcie je amoniak, ktorý je ľahko odstrániteľný. Hlavnou nevýhodou používania HMDS je jeho nízka silylačná účinnosť. Táto skutočnosť vedie k používaniu katalyzátorov k zvýšeniu silylačnej účinnosti tohto činidla. Týmito katalyzátormi sú I_2 [3], trimethylsilylchlorid [3,5], kyselina sulfónová [6], chlorid zinočnatý [7] a ďalšie špeciálne typy katalyzátorov, ktoré majú vzorec X^1-N-X^2 . Jedna zo skupín (X^1 , X^2) odpudzuje elektróny (esterové, či amidové skupiny) . [8]

Pre silyláciu -OH skupín je možné ako silylačné činidlo použiť hydrogensilan a alkoholy k dehydrogenácii. Tento proces prebieha za prítomnosti katalyzátorov, napr. paládia na aktívnom uhlíku, komplexov tranzitných kovov, tri(ethylfluorfenyl)boranov a ďalších. Vedľajším produktom je plyný vodík, takže hrozí potenciálne riziko výbuchu.

Na obr. 2.1 je schematicky znázornená silylácia s použitím hydrogensilanu ako silylačného činidla.



Obr. 2.1: Hydrosilylácia [9]

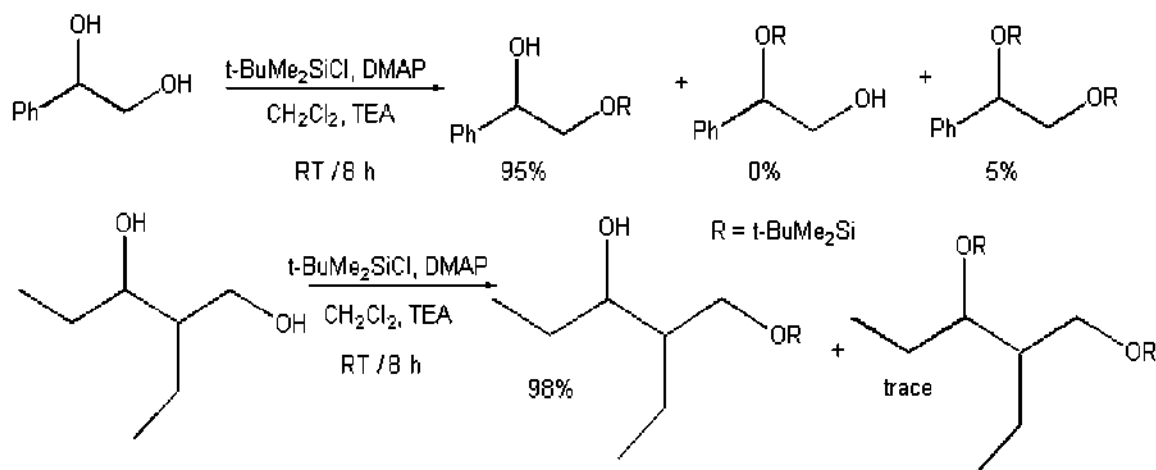
Ďalej bol k silylácii -OH skupín použitý trimethylsilylazid, ako účinné činidlo v ideálnych podmienkach. [3] Reakcia je však časovo náročná, s drastickými podmienkami. Navyše je trimethylsilylazid drahý a jedovatý.

Silylácia alkoholov a fenolov patrí medzi základné metódy silylačných a desilylačných reakcií.

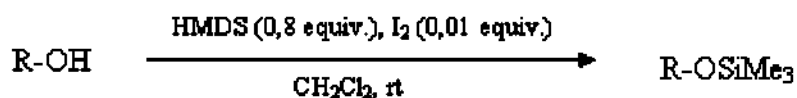
Vývoj jednoduché syntetické metody silylace -OH skupin v alkoholech a fenolech za podstatně neutrálných podmínek a při laboratorní teplotě je popsán v literatuře. [3]

Trimethylsilylace je důležitou organickou přeměnou organických komponentů, které obsahují nestabilní vodíkové atomy. Tato metoda se často využívá při viacstupňové syntéze přírodních produktů, k zvýšení jejich stability za různých podmínek, rozpustnosti v nepolárných rozpouštědlech a tepelné stálosti. Používá se tu široká různorodost silylačních činidel, jako trimethylchlorsilan, zásaditý bis-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid, bis-trimethylsilylether a další. [10] Častým nedostatkem těchto reakcí je potřebný přísadok zásaditých látek a odoberanie vznikajúcich soli amínov, vytvorených z kyslých a zásaditých produktov.

Na obr. 2.2 je schematicky znázornená silylace alkoholů za přítomnosti katalyzátoru DMPA (4-dimethylaminopyridín). [11] Na obr. 2.3 je znázorněn postup pro šetrnou a rychlou silylaci širokého okruhu alkoholů použitím HMDS a katalytického množství I_2 .



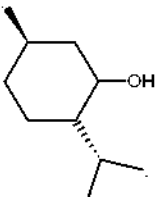
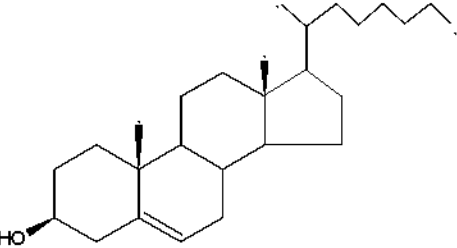
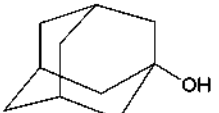
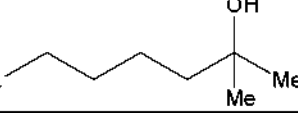
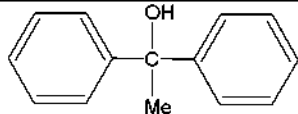
Obr. 2.2: Silylace alkoholů za přítomnosti katalyzátoru DMPA [11]



Obr. 2.3: Silylace alkoholů použitím HMDS a katalytického množství I_2 [12]

V tabulce 2.1 sú uvedené zlúčeniny silylované touto cestou. Sú to primárne, allylové, benzylové, bránené, nebránené, sekundárne, terciálne a na kyseliny citlivé terciálne alkoholy. [13]

Tab.1: Silylácia alkoholov použitím HMDS v prítomnosti jódu [14]

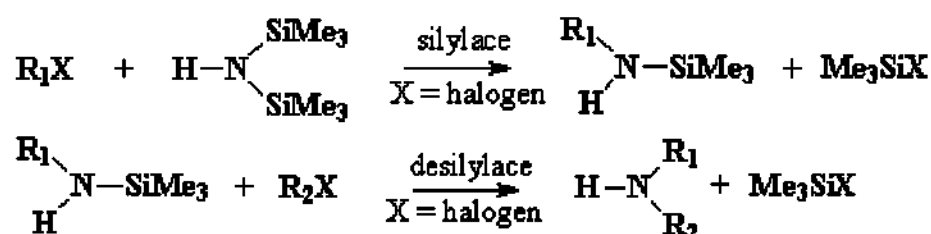
Vstup	ROH	Reakčný čas (min.)	Výťažok (%) ^a
1	PhCH ₂ OH	2	98
2	4-(CH ₃)C ₆ H ₄ CH ₂ OH	2	96
3	2,6-(Cl) ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ OH	3	98
4	4-(i-Pr)C ₆ H ₄ CH ₂ OH	2	99
5	PhCH=CHCH ₂ OH	2	92
6	n-octylOH	3	98
7	PhCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	3	96
8	PhCH(OH)CH ₃	3	95
9	PhCH(OH)CH ₂ CH ₃	3	99
10		4	97
11		4	97
12		3	97
14	PhCH(OH)Ph	4	96
16		6	99
17		5	94
18		30	98

Vysvetlivky: ^a Izolovaný výťažok stanovený pomocou FTIR (infračervená spektroskopia) a NMR (nukleárna magnetická rezonancia).

V prevažnej miere sa začínajú využívať látky obsahujúce reaktívne trimethylsilylové skupiny ako prekursor pre prípravu nových anorganických látok fosfazenového typu.

Na obr. 2.4 sú znázornené silylačné a desilylačné reakcie na fosfazenových skeletoch, ktoré vychádzajú z toho, že pri týchto procesoch vzniká ako vedľajší produkt

trimethylhalogensilan. Molekula Me_3SiX je veľmi stabilná, v systéme funguje ako rozpúšťadlo a jej oddestilovaním je možné výhodne posúvať rovnováhu v prospech produktov. Možnosti využitia týchto fosfazenových skeletov sú napr. pri príprave modifikovaných plastov, homogénnej katalýze, alebo pri využívaní ich biologickej aktivity (selektívne jedy, lieky) . [13,15]



Obr. 2.4: Silylácia a desilylácia [15].

2.1.2 Silylácia celulózy

Celulóza je prírodný materiál s veľkým potenciálom aplikácií. Chemické modifikácie celulózy si vyžadujú jej regeneráciu, alebo špeciálne rozpúšťadlá.

Silylácia celulózy vedie k získaniu jej reaktívnych derivátov. Rozdiely v polarite si vyžadujú používanie rôznych druhov rozpúšťadiel, [16,17] napr. pyridín [18], dimethylacetamid/LiCl [18], alebo formamid [19]. Reagujúcimi silylačnými činidlami sú *N,O*-bis(trimethylsilylacetamid)trimethylchlorsilan, trimethylchlorsilan [18,20], ktoré sa používajú najviac a ďalšie činidlá.

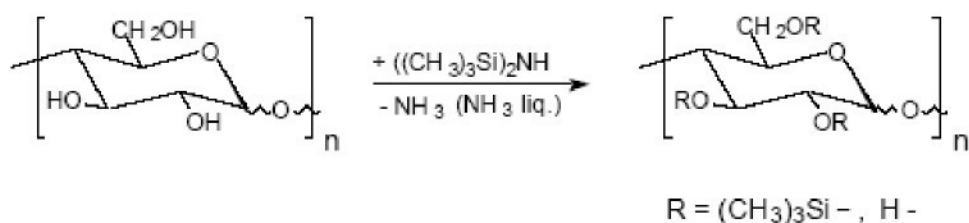
Používanie trimethylchlorsilanu si vyžaduje neutralizáciu vznikajúceho chlorovodíku. Okrem toho sa vyžaduje oplachovanie polyméru, ktoré je nutné pre odstránenie prebytočného silylačného činidla, vznikajúcich soli a rozpúšťadla. K silylácii celulózy sa tiež využíva HMDS, ktorý si vyžaduje prítomnosť katalyzátoru.

K silylácii celulózy sú vyvinuté dve hlavné metódy. Použitím silylamidov, ktoré poskytujú silyl skupiny k výmennej reakcii s celulórou v polárnom rozpúšťadle, dochádza k vytlačeniu 80-90% hydroxylových protónov silyl skupinami. Rovnaké produkty sa získavajú reakciou príslušného chlorsilanu s celulórou. Musia sa tu ale odstraňovať di- a tri- funkčné substituenty komerčne dostupných chlorsilanov oplachovaním, inak by dochádzalo k zosieťovaniu celulózy [21]. Deriváty celulózy pripravované oboma metódami obsahujú substituenty ako: trimethylsilyl,

dimethylfenylsilyl, methyl-difenylylsilyl, kyanopropylmethylsilyl skupiny [17,22] a ďalšie. Vlastnosti nových rozpustných polymérov sú veľmi závislé na povahe silylačných skupín. Silylcelulóza vykazuje vysoký stupeň hydrolytickej stability. Methyl-difenylylsilylcelulóza je hydrolytický stabilná dokonca aj pri drastických podmienkach . [21]

Greber a kolektív predstavili silyláciu celulózy v kvapalnom amoniaku s použitím trimethylchlorsilanu (TMCS), a ďalej uviedli, že reakcia nebola prevedená za prítomnosti HMDS [20]. Klemm a kolektív použili kvapalnú amoniak v organických rozpúšťadlách k aktivovaniu celulózy a TMCS, ako silylačné činidlo. [16] Mormann a Wagner uverejnili v svojej práci [22,23] silyláciu polyvinylalkoholu použitím HMDS v kvapalnom amoniaku. Táto silylačná reakcia bola rozšírená až k polyglukóze. Použitím kvapalného amoniaku ako aktivátora celulózy, jeho začlenením do mriežky a rozbitím medzimolekulárnych väzieb v celulóze [24], boli ohlásené prvé úspešné výsledky silylácie celulózy. [22,23] Reakcia silylácie celulózy pri čistých a ľahko reprodukovateľných podmienkach, ktoré sa vyhnú vysokým teplotám varu rozpúšťadiel, by mohla byť cestou syntetizovania ďalších derivátov celulózy k dodatočným reakciám napr. esterifikácii s kyslými chloridmi a anhydridmi.

Trimethylsilylcelulóza (TMCcel) sa môže používať, ako nepolárna forma celulózy, ktorá je rozpustná v niektorých organických rozpúšťadlách. Príprava trimethylsilylcelulózy použitím HMDS, ako silylačného činidla a amoniaku, ako katalyzátoru a zároveň, ako aktivačného činidla je jednou zo súčasne študovaných silylačných reakcií celulózy. Reakcia prebieha v teplotnom intervale 80-100 °C pri rôznych podmienkach. Pri nadkritických podmienkach nevykazuje daná reakcia žiadne zlepšenia. Postačujúce reakčné časy sú v rozmedzí 4-20 hodín. Kompletná silylácia sa nedosahuje ani s prebytkom silylačného činidla, katalyzátoru a dlhšieho reakčného času. Danou reakciou sa dosahujú odlišné stupne silylácie v závislosti na druhu silylovaného materiálu (od kryštalinity, stupňa polymerácie). [25] Výhodou tejto reakcie je, že sa neuvolňuje činidlo ale iba amoniak, ktorý je zároveň súčasťou reakčnej zmesi. Na obr. 2.5 je schematicky znázornená silylácia celulózy v kvapalnom amoniaku.



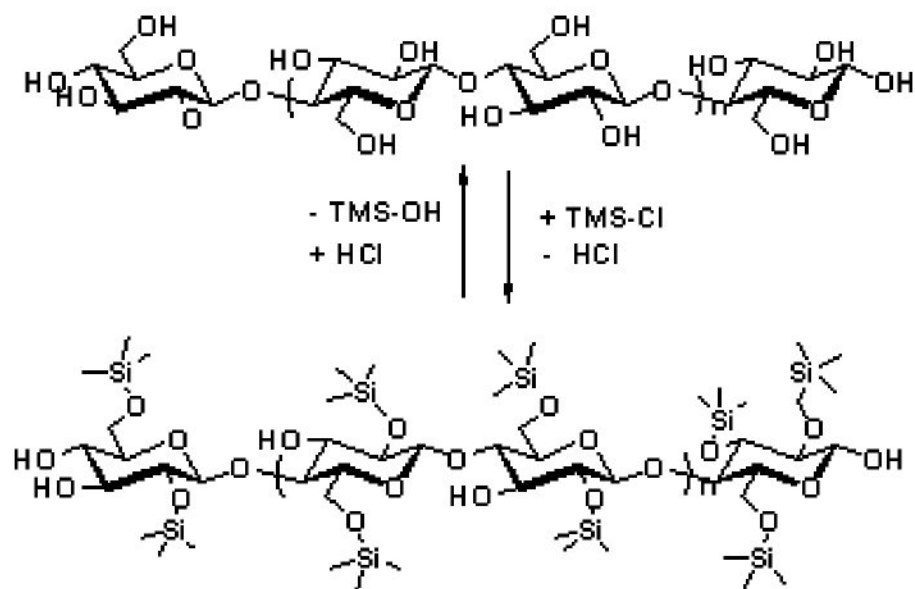
Obr. 2.5: Silylácia celulózy pomocou HMDS v kvapalnom amoniaku.

Použitím Twin-screw (dvojskrutkového) vytlačacieho lisu, ako reaktoru pri silylácii trimethylcelulózy použitím HMDS v kvapalnom amoniaku, dochádza k zníženiu reakčného času na menej, ako 30 minút. Podmienky reakcie sú optimalizované podmienkam typu zostavenia skrutkového vytlačacieho lisu (rotačný, protibežný). [26]

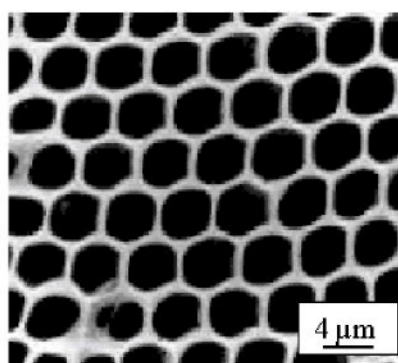
Hierarchicky usporiadané biopolyméry, napr. proteíny, nukleové kyseliny a pod. sú zaujímavé, ako vzor pre organizáciu nano-scaled štruktúr anorganických, organických a kovových materiálov. Vytvorenie trojrozmerných celulóзовých šablón so zvláštnym bunkovým zostavením ponúka možnosť výroby mikrovzorovaných keramických štruktúr.

Na obr. 2.6 je schématicky znázornená silylácia prírodnej celulózy použitím TMCS, za vzniku trimethylsilylcelulózy (TMCcel) so schopnosťou vlastného usporiadania a formovania povrchu v kvapalno-plynnom rozhraní.

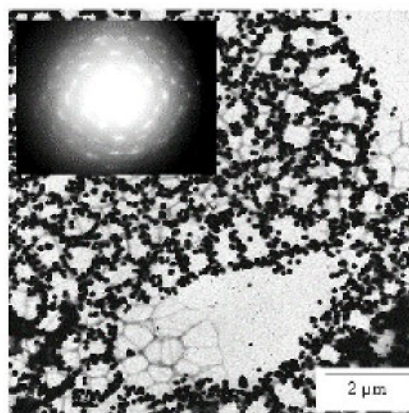
Na obr. 2.7 je na SEM snímku znázornená sieť TMCcel na rovnom povrchu monokryštálu kremíku v rovine (111). Povrchová morfológia a veľkosť buniek môže byť kontrolovaná zmenou koncentrácie a teploty roztoku TMCcel. Sieť TMCcel je následne spätne premenená na sieť celulózy štiepením trimethylsilylových skupín zriedenou HCl. Týmto spracovaním v kyseline dochádza k zmene bunečného zostavenia biomakromolekulárnych povrchov. Nadmolekulárna vzorová organická forma a chránené hydroxylové funkcie pôsobia, ako miesta na vytvorenie orientovaného rastu oxalátov medi (II) na bio podložke, ako je to znázornené na obr. 2.8. [26]



Obr. 2.6: Silylácia prírodnej celulózy trimethylchlorsilanom (TMCS) a desilylácia trimethylsilylcelulózy (TMCcel) s HCl [26]



Obr. 2.7: SEM snímok znázorňujúci sieť TMCcelulózy na rovnom povrchu monokryštálu kremíku v rovine (111) [26]



Obr. 2.8: Lokálna kryštalizácia oxalátu medi (II), schéma znázorňujúca rast kryštálov na vzorke celulózy [26]

Nakoľko základnou súčasťou dreva je celulóza, je možné použiť na jeho úpravu silylačné reakcie, založené na silylácii celulózy. Týmto úpravami môžu byť odolnosti voči rozmerovým stabilitám, napadaniu hubami, napadaniu hmyzom a pod. [27]

2.1.3 Aplikácie na povrch polymérov

Výrobné zariadenie pre silylačnú technológiu obsahuje špeciálnu komoru s ohrievacím mechanizmom, ktorý zaisťuje ohrievanie substrátu a napájací mechanizmus pre dodávanie pár do komory, vrátane silylačných činidiel. Toto zariadenie je možné použiť pre širokú rôznorodosť silylačných činidiel. Súčasťou prístroja je aj špeciálny držiak substrátu, na ktorom sa dá nastavovať vzdialenosť medzi ohrievacím mechanizmom a substrátom najmenej v troch úrovniach. Materiál privádzaný do komory je minimálne ovplyvňovaný teplom súčasne pridávaným do komory. Je to zabezpečené tým, že sa maximalizuje vzdialenosť substrátu od ohrievacieho mechanizmu do tej doby, než je teplota vo vnútri komory konštantná. Táto vzdialenosť sa potom pomaly znižuje, až nastane silylačná reakcia. [13, 28]

2.2 Metóda sól-gél

Pod pojmom metóda sól-gél väčšinou rozumieme metódu prípravy materiálov, ktorej hlavným medziproduktom sú gély. [29] Je to sled postupov prípravy silikátových a príbuzných materiálov, ktorých spoločným znakom je homogenizácia východiskových zložiek vo forme roztoku, ich prevod na sól a následne na gél, pri zachovaní homogenity. Väčšinou sa tento termín využíva pre označenie všetkých príbuzných postupov, ktorých charakteristikou je homogenizácia východiskových zložiek v roztoku, bez ohľadu na prítomnosť fázy gélu. [30]

História používania sól-gélových metód začala v polovici devätnásteho storočia. Moderná história však nie je staršia ako dvadsať rokov.

Súčasne známe sól-gél produkty môžeme rozdeliť do dvoch skupín. V prvej skupine sú látky pripravované dávno známymi metodikami. Sú to takmer klasické sól-gél produkty, napr. katalyzátory, rôzne druhy vrstiev a ochranných povlakov. Druhú skupinu sól-gél produktov predstavujú moderné materiály, využívané najmä v mikroeletechnike, optike, optoeletektronike a pod. [30]

Popularita metódy sól-gél má viacero dôvodov. Možnosť prípravy širokého okruhu látok, ktoré môžu už pri malých zmenách vykazovať veľký súbor meniacich sa

fyzikálno-chemických vlastností. Ďalšou príčinou je veľká variabilita produktov, ktoré môžeme dosiahnuť už pri veľmi obmedzenom počte reaktantov. [30] Prekursor pre syntézu týchto materiálov, sú prevažne zlúčeniny kovov a polokovov obsahujúce rôzne reaktívne ligandy. Najčastejšie sú to alkoxidy kovov vďaka ich dobrej reakcii s vodou. Medzi najpoužívanéjšie alkoxidy môžeme zaradiť alkoxysilany a alkoxidy titanu, napr. tetraethoxysilan (TEOS) alebo tetra-n-buthyl orthotitanát. Ďalšími používanými látkami sú, napr. alkoxidy hliníku a bóru. [31]

2.2.1 Postup prípravy

Všeobecný postup prípravy zahŕňa prípravu gélu, jeho vysušenie a následné spracovanie na formu konečného produktu. Posledná fáza obsahuje široké spektrum metodík, ktoré slúžia na fyzikálnu a chemickú úpravu vlastností vysušených gélov. Ide o termické úpravy, ktorých hlavným cieľom je úprava pórovitosti alebo fyzikálno-chemického charakteru povrchu. Jedna sa o depozíciu ďalších látok, s cieľom vytvoriť katalyticky aktívnu fázu, zmeniť hydrofilný alebo hydrofóbny charakter, prípadne zmeniť index lomu danej látky.

Pod pojmom sól chápeme tekutý koloidný roztok, čiže kvapalinu, v ktorej sú homogénne dispergované častice s koloidnými rozmermi. Sú významnými prekursori pri príprave viacerých dôležitých látok. Sól predstavuje významný medziprodukt pri príprave gélu metódou sól-gél.

Zaujímavým dejom je vznik gélu z východiskových roztokov, aj keď vo viacerých prípadoch nie je sprevádzaný farebnými zmenami. Hlavným pozorovateľným znakom pri vzniku gélov je náhly nárast viskozity zmesi reaktantov.

Hlavné fázy vzniku gélov je možné rozdeliť do nasledujúcich etáp:

- polymerácia monomérov vedúca ku vzniku primárnych častíc,
- rast častíc,
- vytváranie reťazí vzájomným spájaním častíc a tvorba priestorovej siete gélu.

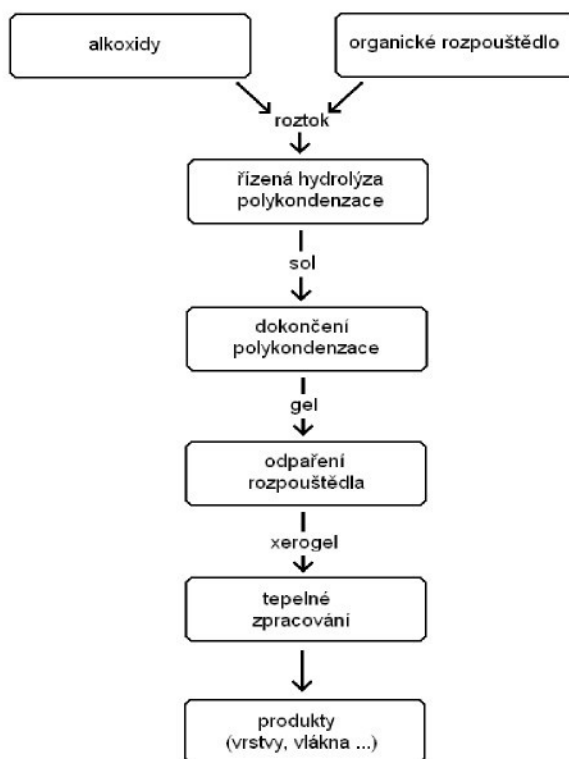
[33]

Metódy sól-gél môžeme podľa charakteru výchozích látok rozdeliť do dvoch skupín.

Prvá skupina tvorby sól-gél produktov vychádza z alkoxidov. Gél vzniká hydrolýzou a polykondenzáciou alkoxidov. Následným vysušením prechádza na xerogél. [30]

Druhá skupina vychádza zo sólu SiO_2 . Gél sa vytvára spojením jednotlivých častíc sólu napr. zmenou pH. [30]

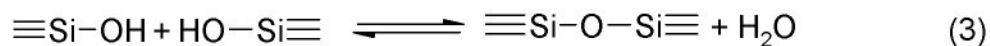
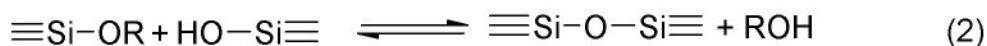
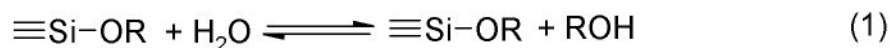
Na obr. 2.9 je znázornený postup přípravy sól-gél produktů vycházející z alkoxidu. Postupom, v ktorom vychádzame z alkoxidu, môžeme pripraviť širokú rôznorodosť produktov, s využitím možnosti širokej variability počiatkových podmienok. [32]



Obr. 2.9: Postup přípravy sól-gélů vycházející z alkoxidu. [32]

Rozhodujícíou částou celého procesu je prechod roztok-sól-gél, popřípadě len sól-gél. Vlastnosti systému závisia na viacerých podmienkach, napr. teplote, dobe reakcie, pH roztoku, pomeru alkoxyd: voda.

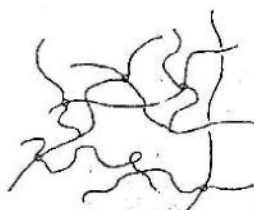
Na obr. 2.10 sú schematicky znázornené najdôležitejšie reakcie v priebehu premeny roztok-sól-gél. Je to hydrolýza alkoxydov a polykondenzácia vody a alkoholov. Pri hydrolýze dochádza k výmene alkoxydickej skupiny za hydroxylovú skupinu. Pri polykondenzačnej reakcii vzniká siloxanová väzba Si-O-Si a vedľajší produkt alkohol alebo voda. [33]



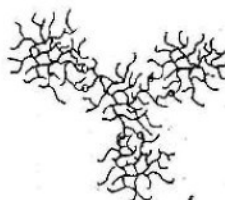
Obr. 2.10: Hydrolýza alkoxysilanov, polykondenzácia alkoholov [33]

Reakciou v kyslom prostredí vznikajú dlhé reťazce, ktorých vzájomným preplietaním vzniká gél. Na obr. 2.11 je znázornená tvorba gélu v kyslo katalyzovanom systéme.

V zásaditom prostredí dochádza k vzniku kratších reťazcov, ktoré sa následne spájajú do zhlukov. Gelácia nastáva spojením týchto zhlukov. Na obr. 2.12 je znázornená tvorba gélu v zásadito katalyzovanom systéme.



Obr. 2.11: Tvorba gélu v kyslo katalyzovanom systéme. [34]



Obr. 2.12: Tvorba gélu v zásadito katalyzovanom systéme. [34]

Po príprave gélu je ďalším dôležitým krokom zhutňovanie, ku ktorému dochádza už v priebehu sušenia. Najprv sa odparuje organické rozpúšťadlo pri teplotách 50-200 °C. Ďalším zahrievaním dôjde k rozkladu organických látok a k uzatváraní pórov pri teplotách 600-700 °C. Zvýšením teploty dochádza k úplnému zhutneniu. [30]

2.2.2 Příprava vrstiev metódou sól-gél

Existuje mnoho spôsobov nanášania vrstiev na substrát. Tenké vrstvy je možné nanášať niekoľkými spôsobmi.

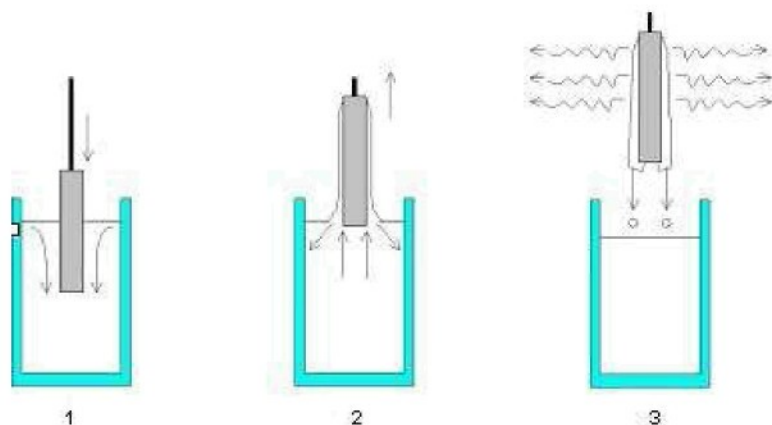
- dip-coating
- spin-coating
- spray-coating
- flow-coating
- capillary-coating

Najrozšírenejšou technikou je dip-coating. Dajú sa ňou nanášať vrstvy na sklené, keramické, ale aj plastové, kovové a textilné materiály.

2.2.2.1 Technika dip-coating

Je to proces, v ktorom je substrát najprv ponorený do kvapaliny, následne vyťahovaný konštantnou rýchlosťou pri stanovenej teplote a atmosferických podmienkach. [35] Na substráte v dôsledku gélačnej reakcie vzniká tenká vrstva. Následuje tepelné spracovanie, pri ktorom dochádza k vzniku chemickej väzby medzi substrátom a vrstvou. Vo fáze vypaľovania dochádza k premene gélu na sklenú alebo kryštalickú vrstvu. [36]

Na obr. 2.13 je znázornená metóda dip-coating nanášania vrstiev.



Obr. 2.13: Dip-coating metóda nanášania vrstiev. [34]
1-ponorenie substrátu do sólu, 2-vytiahnutie substrátu zo sólu, 3 - odparovanie rozpúšťadla z povrchu substrátu.

2.2.3 Baktericídne vrstvy

Človek je často infikovaný mikroorganizmami, ako baktérie, kvasnice, vírusy a pod., ktoré sa nachádzajú v životnom prostredí.

Metóda sól-gél umožňuje prípravu tenkých anorganických a organických vrstiev na rôznych povrchoch vrátane textilných vlákien. Týmto spôsobom môžu byť pripravené trojrozmerné štruktúry s premennou pórovitosťou. To poskytuje textiliám kryt proti chemickým alebo bakteriálnym napadnutiam. Takéto anorganické povrchy sa môžu v rozomletej forme používať pre farmaceutické účely, ako stabilizátory proti teplotno-vlhkostnej degradácii organických vlákien a pod. [37]

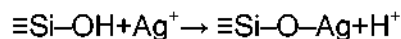
Antibakteriálne vlastnosti strieborných Ag^+ iónov sú na poli medicíny využívané už dlhšiu dobu. [38] Významnou charakteristikou strieborných iónov je ich široké spektrum antibakteriálnych vlastností. [39]

Doposiaľ známe výskumy sa zameriavali na antibakteriálne materiály s rôznym obsahom prírodných a anorganických substrátov napr. extrakcie čajov, chitosan, med', zinok a pod. [40]

V súčasnej dobe sa vyvinuli a začali používať antibakteriálne materiály s obsahom striebra. Je známe, že striebro a strieborné ióny majú antibakteriálne účinky.

Fenegal zameral svoj výskum na inhibičný mechanizmus strieborných iónov na mikroorganizmy. [41] Strieborné ióny pôsobia na DNA molekuly baktérii, ktoré následne strácajú reprodukčné schopnosti. Pôsobením na proteíny dochádza k prerušeniu $-\text{SH}$ väzieb proteínov, čo spôsobuje deaktiváciu baktérií. Po zverejnení daného výskumu sa začalo striebro komerčne využívať kvôli jeho antibakteriálnym vlastnostiam. [42] Materiály obohatené striebrom sú chemicky stále. K uvoľňovaniu iónov dochádza postupne počas dlhšieho obdobia. [43]

Mechanizmus formovania tenkých SiO_2 - Ag vrstiev nie je prebádaný. Doterajšie výskumy zvažovali terminálové nepremostenie Si-O skupín, ktoré boli transformované do Si-O-Ag siete zamenením katiónov podľa procesu [44], ktorý je znázornený na obrázku 2.14.



Obr. 2.14: Schematické znázornenie zamenenia iónov. [44]

Je známo niekoľko techník, ako pripraviť sklo obohatené striebrom, napr. sól-gél, iónová výmena, vysoká teplota tavenia skla, rozprašovanie a pod. Metóda

sól-gél ma niekoľko výhod, ako vysoká čistota, homogennosť, nízka teplota spracovania a možnosť prípravy skla s novým zložením.

Vrstvy $\text{SiO}_2\text{--Ag}$ s obsahom nanočastíc striebra nanášané na sklo metódou sól-gél sa tepelne spracovávajú pri teplote $500\text{ }^\circ\text{C}$. Tieto podmienky sú dôležité pre správnu formáciu nanočastíc striebra. Takto upravené skla po aplikácii na baktériami infikované substráty, vykazovali vysoké antibakteriálne účinky. Antibakteriálna účinnosť sa zvyšuje so zvyšujúcou sa koncentráciou striebra a redukuje zvýšením veľkosti nanočastíc striebra. [45]

Na výrobu bezfarebných a chemický viac trvanlivých materiálov, ktoré obsahujú strieborné ióny uvoľňujúce sa pozvoľna v priebehu dlhšieho obdobia, sa kladú zvýšené požiadavky. Dané požiadavky musia spĺňať najmä materiály, ktoré sa budú využívať v medicíne, napr. ako zmesi živíc používaných k dentálnej liečbe. Gély používané pri týchto materiáloch vznikajú z roztoku o zložení: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AgNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a vody, s rôznym obsahom Al/Ag a konštantným obsahom Si/Ag . Vznikajúci sól sa udržiava pri $40\text{ }^\circ\text{C}$ pre zaistenie gelácie a vysušenia. Takto získané xerogély sú rozdrvené na jemný prášok, s priemernou veľkosťou častíc cca $10\text{ }\mu\text{m}$, a tepelne spracovávajú sa pri teplote $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu dvoch hodín. Obsah $\text{Al/Ag} = 0$ spôsobuje vytvorenie žltej farby skla, čo poukazuje na prítomnosť striebra vo forme kovových koloidov. Takáto forma spôsobuje, že sa striebro do vody uvoľňuje rýchle, zatiaľ čo pri obsahu $\text{Al/Ag} \geq 1$ sa dosahuje bezfarebný vzhľad skla, striebro je vo forme Ag^+ iónov a do vody sa uvoľňuje postupne v kontrolovanom pomere.

Sól-gél produkty kremičitých práškov obsahujúcich striebro pri zložení $\text{Al/Ag} \geq 1$ sa pokladajú za veľmi užitočné antibakteriálne materiály pre aplikácie v medicíne napr. ako výplne zmesi pryskyříc k dentálnej liečbe. [46]

Striebróm obohatené textílie sa používajú ako obvazy na infikované zranenia alebo rany s vysokým rizikom infekcie. K spojeniu celulózových vlákien s podielom biocidu (látky ničiaca živé organizmy) dochádza prostredníctvom reaktívnych hydroxylových skupín. V prípade polyamidu, polypropylénu a polyesteru, sa takéto reaktívne miesta postrádajú. Kvartérne amoniové soli, ktoré obsahujú kladne nabitý atóm dusíku, môžu spoločne s negatívne nabitými skupinami aniontových farbív pôsobiť ako sprostredkovateľ daných reaktívnych miest pre naviazanie biocidu.

2.3 Mikroorganizmy a ich význam

Mikroorganizmy sú rozšírené v celej biosfére, nachádzame ich na celom zemskom povrchu (v pôde, vo vode a v ovzduší). Zohrávajú veľkú úlohu v prírode aj v živote človeka. Sú jedným z hlavných činiteľov ovplyvňujúcich tvorbu a zachovanie

životného prostredia na našej planéte. Ich riadená činnosť sa využíva vo viacerých priemyslových odvetviach.

Mikroorganizmami označujem všetky jedno a viacbunkové organizmy, ktoré nie sú schopné vytvoriť funkčné diferencované tkanivo alebo pletivo. Napriek vysokej variabilite druhov (poznáme cez 100 000 druhov mikroorganizmov) vykazujú niektoré spoločné črty. V prvom rade je to malý priemer ich tiel. S malým rozmerom mikróbov súvisí ich relatívne veľký povrch. Ďalšou výraznou vlastnosťou mikróbov je ich rýchla adaptácia na najrozmanitejšie živiny, prostredie a ich obrovská rýchlosť rozmnožovania.

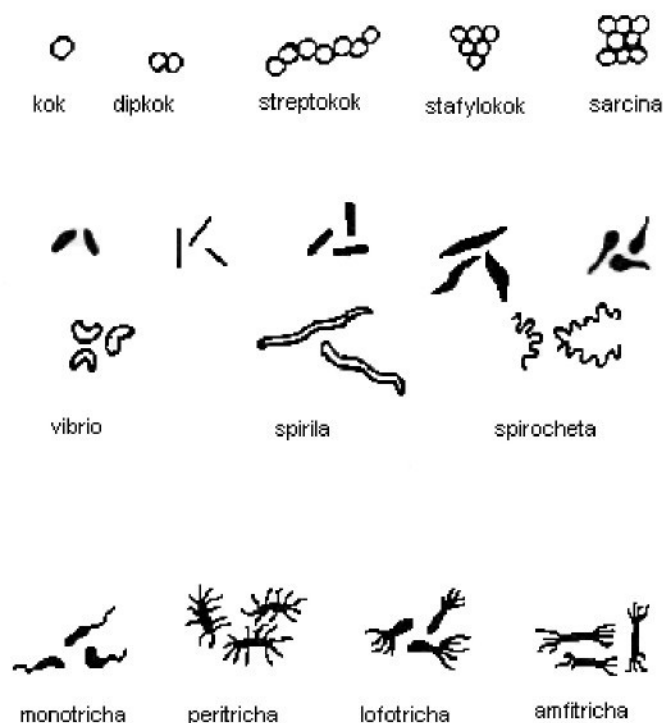
Avšak z pohľadu človeka majú mikroorganizmy aj negatívne účinky. Najzávažnejšie negatívne účinky vyplývajú z činnosti patogenných mikroorganizmov, ktoré spôsobujú rôzne onemocnenia jak človeka, tak zvierat a rastlín. Môžu viesť až k vzniku veľkých epidémií. Medzi nežiadúce účinky mikroorganizmov patrí aj rozkladanie potravín, potravinových surovín, textílií, papiera, dreva ale aj organických náterov a niektorých plastických hmôt. Poškodzovanie celulózy, kože, vlny, plastov a pod. mikroorganizmami sa označuje ako mikróbná korózia. [48]

2.3.1 Baktérie

Baktérie tvoria jedinú skupinu mikroorganizmov, u ktorých s stretávame so všetkými známymi možnosťami získania energie a využívania zdrojov uhlíku. Ďalšou výnimočnou vlastnosťou je schopnosť fixácie dusíku zo vzduchu. Napriek tomu, že baktérie vykazujú veľkú rozmanitosť fyziologických a biochemických vlastností, nie sú medzi jednotlivými rodmi po morfolologickej stránke veľké rozdiely. Rozlišujeme tri základné tvary buniek: tyčinkový, guľovitý a vlákňitý tvar.

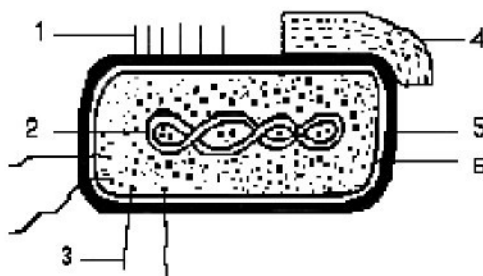
Na obr. 2.15 sú zobrazené jednotlivé tvary bakteriálnych buniek a ich pomenovanie.

Najrozšírenejší je tyčinkový tvar buniek. Tyčinky môžu nadobúdať rôzne formy (môžu byť rovné, zakrivené, špirálové) a zároveň môžu mať rôznu dĺžku a šírku. Menej časté guľové baktérie sú známe pod názvom koky. Vlákňitý tvar nadobúdajú baktérie rodu *Actinomycetales*. Vytvárajú rozrastajúce sa vetvené vlákienka. Svojím tvarom pripomínajú plesne, ale chemické zloženie bunkových stien a citlivosť k antibiotikám ich jednoznačne zaraďuje medzi baktérie.



Obr. 2.15: Jednotlivé tvary bakteriálních buniek. [48]

Na obrázku 2.16 je znázornená schéma bakteriálnej bunky. Základnou zložkou bunkovej steny je peptidoglykan. Cytoplazmatická membrána je tvorená zásobnými látkami, ktorými sú glykoglen a kyselina poly- β -hydroxymaslová. Dané látky sú zdrojom uhlíku. Na stenu bunky môže byť pripojené puzdro, tvorené bielkovinami alebo polysacharidmi. U jednotlivých druhov baktérii vyčnievajú nepohyblivé fimbria, u iných zasa pohyblivé bičíky. [48]



Obr. 2.16: Schéma bakteriálnej bunky. Popis obrázku: 1 - fimbrie, 2 – chromozóm, 3- bičík, 4- puzdro, 5 – stena bunky, 6 – cytoplazmatická membrána. [48]

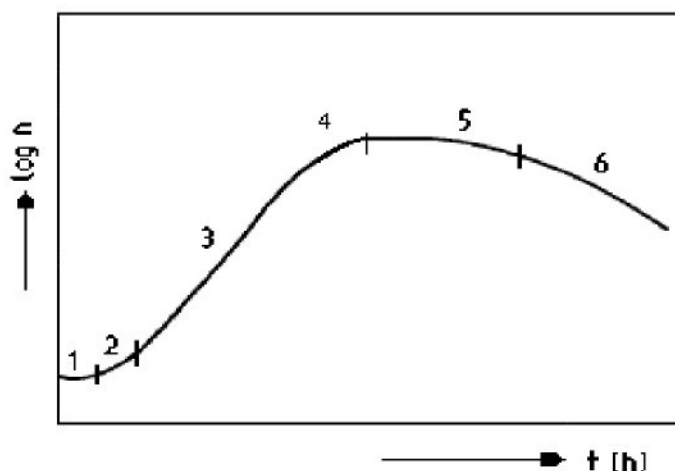
2.3.2 Rozmnožovanie a rast baktérii

Rast mikroorganizmov je charakterizovaný prírastkom bunkovej hmoty, sprevádzaný syntézou bunkových biomakromolekúl. Bunka postupne zväčšuje svoj objem a po určitej dobe dochádza k vegetatívnemu rozmnoženiu. Teda najbežnejším spôsobom rozmnožovania baktérii je ich delenie. Molekula DNA (materskej bunky) sa rozdeľuje, čím vzniknú dva chromozómy. Celková doba potrebná k rozdeleniu materskej bunky sa nazýva generačná doba. Pri optimálnych podmienkach je táto doba v rozmedzí 15 až 30 minút a počet buniek zdvojnásobuje v pravidelných intervaloch. Závislosť počtu buniek na čase je exponenciálna, preto sa hovorí o exponenciálnom alebo logaritmickom raste.

Na obrázku 2.17 je znázornená rastová krivka mikrobiálnej kultúry. V počiatočnej časti rastovej krivky, je úsek medzi inokuláciou a dosiahnutím maximálnej rýchlosti delenia buniek – prípravná fáza (lag - fáza). Po tejto fáze nasleduje fáza zrýchlenia rastu, obdobie v ktorom všetky dôležité enzymatické reakcie prechádzajú do ustáleného stavu. Táto fáza prechádza do exponenciálnej fázy rastu na ktorú naväzuje fáza spomaleného rastu. Nastáva vyčerpanie živín a mikroorganizmy strácajú schopnosť rozmnožovania. Zastavenie prírastku živých buniek sa označuje ako stacionárna fáza rastu. Často pri nej ešte dochádza k veľmi pomalému rozmnožovaniu. Po stacionárnej fáze nasleduje fáza postupného odumierania buniek, pri ktorej sa už bunky nerozmnožujú, iba odumierajú a dochádza k znižovaniu počtu buniek. [47]

Baktérie sa môžu rozmnožovať aj pohlavne. Pri tomto spôsobe rozmnožovania dve baktérie navzájom vymieňajú časť chromozómu.

Rast a množenie mikroorganizmov je do určitej miery závislý na podmienkach vonkajšieho prostredia. V tomto prostredí musí byť dostatok surovín pre syntézu bunkovej hmoty a zaistenie dostatočného množstva využiteľnej energie, ale aj vhodné fyzikálne, chemické a biologické podmienky. [47]



Obr. 2.17: Grafické znázornenie rastovej krivky mikrobiálnej kultúry. Závislosť logaritmu počtu buniek v jednotke objemu $\log n$ na čase t . Popis grafu: 1 – prípravná fáza (lag – fáza), 2 - fáza zrýchleného rastu, 3 – exponenciálna (logaritmická) fáza, 4 – fáza spomaleného rastu, 5 – stacionárna fáza rastu a 6 – fáza postupného odumierania buniek. [47]

2.4 Zmäčanie

Styk kvapaliny s povrchom telesa, dôležitý vo viacerých procesoch, je charakterizovaný vlastnosťou nazývanou zmáčanie. Je to schopnosť kvapaliny rozprestierať sa na povrchu telesa, poprípade prenikať do jeho submikroskopických priestorov vplyvom kapilárnych síl.

Pri zmáčaní sa uplatňujú jednotlivé vlastnosti fáz, ktoré súvisia so zmáčavosťou pevného telesa a zmáčacou schopnosťou kvapaliny.

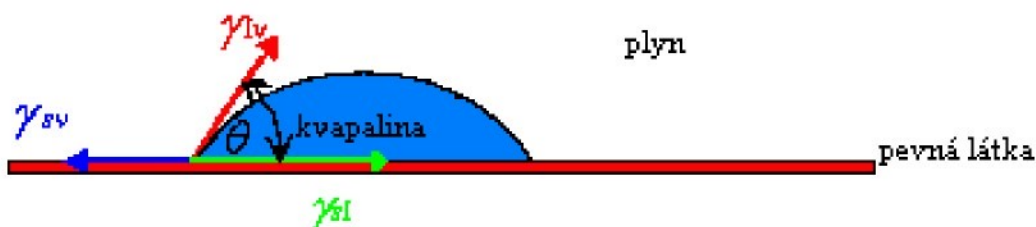
Zmäčanie závisí na rade faktorov, z ktorých majú rozhodujúcu úlohu predovšetkým:

- povrchové napätie kvapaliny a pevnej látky
- voľná povrchová energia
- medzipovrchové napätia na rozhraní fáze
- fyzikálno-chemický charakter štruktúry povrchu pevnej fáze (veľkosť povrchu, drsnosť povrchu, čistota povrchu, chemické zloženie).
- adhézia, teplota a pod. [49]

2.4.1 Zmáčacia charakteristika povrchu

Hlavnou charakteristikou zmáčania povrchu je kontaktný uhol (uhol zmáčania), pre ktorý platí Youngova rovnica:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos \Theta \quad (1)$$



Obr. 2.18: Kontaktný uhol kvapky kvapaliny na pevnom povrchu [50]

Kvapka v kontakte s pevným povrchom zaujíma tvar, ktorý je určený veľkosťou medzipovrchového napätia pevného telesa a vzduchu γ_{SV} , medzipovrchového napätia kvapaliny a pevného telesa γ_{SL} a medzipovrchového napätia kvapaliny a vzduchu γ_{LV} . Rovnovážny stav medzi týmito veličinami popisuje Youngova rovnica (1). [49]

Uhol Θ je daný rovnováhou síl (napätí) na rozhraní troch fáz v smere povrchu substrátu. Čím je uhol Θ menší, tým dochádza k zväčšeniu zmáčania pevnej látky kvapalinou. Ak je uhol $\Theta > 90^\circ$, kvapalina pevnú látku nezmáča.

Táto metóda sa vo veľkej miere používa k posúdeniu účinnosti hydrofóbnych úprav. [51]

2.4.2 Metódy určovania kontaktných uhlov

Presnosť merania kontaktných uhlov je limitovaná iba na reprodukovateľnosť povrchov meraných vzoriek, nie experimentálnou technikou. Prístroje na meranie kontaktných uhlov dokážu merať s presnosťou až na 1° . [51]

Hodnoty uhlu zmáčania môžu byť ovplyvňované rôznymi nečistotami absorbovanými na povrchu meraného substrátu, prítomnosťou naadsorbovaných plynov a pár, ale aj nerovnosťou povrchu pevného substrátu. Navyše je veľkosť uhlu ovplyvňovaná prípadnou interakciou pevnej látky s kvapalinou (chemickou reakciou, rozpúšťaním alebo bobtnaním).

Kontaktný uhol je jednou z mála merateľných vlastností na fázovom rozhraní. Môže sa určiť niekoľkými spôsobmi. Najčastejšie sa rozlišujú dve metódy merania kontaktných uhlov: statická a dynamická.

2.4.2.1 Statické meranie kontaktného uhlu

Statické meranie spočíva v umiestnení kvapky na povrch pevnej látky a následnom meraní uhlu. Vzhľadom k efektom ako odparovanie kvapaliny, chemické alebo fyzikálne interakcie kvapaliny a povrchu pevnej látky, je tento uhol časovo závislý. Možnosť zopakovať meranie sa výrazne znižuje. [51]

Medzi statické metódy patrí:

- metóda prisadlej kvapky
- metóda naklonenej roviny
- vlákno ponorené kolmo do kvapaliny
- vyjadrenie uhlu zmáčania z priemeru podstavy a výšky sférickej kvapky [51]

K stanoveniu kontaktného uhlu kvapaliny na pevnom materiáli je najvhodnejšie mať daný materiál vo forme dosky. Potom je možné použiť tieto metódy:

- meranie kontaktného uhlu naklonením meranej dosky
- výpočet kontaktného uhlu z medzipovrchovej sily pôsobiacej na doštičku

priame meranie kontaktného uhlu na doske [51]

Priame meranie kontaktného uhlu sa robí na kvapke kvapaliny, ktorá je umiestnená na rovinnom povrchu tuhej látky. Kvapka je následne osvetľovaná zväzkom paprskov rovnobežných s povrchom. Uhol sa potom určí buď priamo mikroskopom opatreným goniometrickou stupnicou na fotografii kvapky, alebo snímaním profilu kvapky kamerou. Uhol zmáčania takto snímanej kvapky sa vyhodnotí počítačom pomocou obrazovej analýzy (OA).

2.4.2.2 Dynamické meranie kontaktného uhlu

Dynamickým meraním kontaktného uhlu sa môžeme vyhnúť všetkým vyššie uvedeným nežiaducim vplyvom. Tento uhol je vhodným parametrom pre popis zmáčacieho procesu, ktorý sa podobá napr. tlačiarenskej technike alebo technike farbenia. Vďaka jeho dobrej reprodukovateľnosti sa využíva k výpočtu energie voľného povrchu pevnej látky.

Medzi dynamické metódy patrí Wilhemyho metóda. [51]

3 EXPERIMENTÁLNÁ ČASŤ

3.1 Formulácia problému

Úlohou experimentálnej časti diplomovej práce bolo previesť povrchové úpravy vybraných polymérov silyláciou a overiť antibakteriálne účinky vrstiev obsahujúcich striebro nanášaných metódou sól-gél. Cieľom bolo naniesenie tenkých vrstiev, modifikácia povrchov vybraných materiálov a sledovanie zmien vlastností týchto materiálov po uvedených úpravách. Pre porovnanie výsledkov boli experimenty prevedené aj na skle.

3.2 Použité materiály

Pre prevedenie experimentu boli použité tieto vzorky:

- sprievodná bavlnená tkanina od firmy TIBA, Dvůr Králové nad Labem (ďalej len Co)
- sprievodná viskózová tkanina od firmy PERLA, národný podnik Česká Třebová (ďalej len VS)
- sprievodná tkanina z polyamidového hodvábu od firmy HEDVA, štátny podnik Moravská Třebová (ďalej len PA)
- sprievodná tkanina z polyesterového hodvábu od firmy PERLA, štátny podnik, Ústí nad Orlicí (ďalej len PL)
- sprievodná vlnená tkanina od firmy MOSILANA, národný podnik Česká Třebová (ďalej len Wo)
- sprievodná lyocelová tkanina, zo zásob Katedry chemickej technológie textílií, bez udania dodávateľa (ďalej len Ly)
- sprievodná polypropylénová tkanina, zo zásob Katedry chemickej technológie textílií, bez udania dodávateľa (ďalej len PP)
- sprievodná polyakrylonitrilová tkanina, zo zásob Katedry chemickej technológie textílií, bez udania dodávateľa (ďalej len PAN)
- sprievodná polyvinylalkoholová tkanina, zo zásob Katedry chemickej technológie textílií, bez udania dodávateľa (ďalej len PVA)
- sprievodná ľanová tkanina, zo zásob Katedry textilných materiálov (ďalej len ln)
- sprievodná tkanina modifikovaného 100% polyesteru, zo zásob Katedry textilných materiálov (ďalej len PL)

- laboratorné podložné sklo s označením Marienfeld s rozmermi 76 x 26 x 1 mm (ďalej len sklo)

3.2.1 Predúprava vzoriek

3.2.1.1 Predúprava textilných vzoriek

Textilné materiály väčšinou prevrstvené lubrikantami a ďalšími látkami z výroby, ktoré uľahčujú ich technologické spracovanie. Cieľom predúpravy predložených vzoriek bolo odstrániť lubrikanty, masťotu a ostatné povrchové nečistoty, nachádzajúce sa na povrchu.

Tieto preparácie boli u textilných vzoriek odstránené nasledujúcim postupom:

- 1.) Pranie v lázni s obsahom 2 g.l⁻¹ Duoponu 40 (vodný roztok anionického tenzidu s prídavkom netoxických nehalogenovaných organických rozpúšťadiel) a destilovanej vody. Pomer lázne bol 1:50 (na jeden gram textílie pripadlo 50 ml destilovanej vody). Pranie prebiehalo pri 100 °C po dobu 10 minút.
- 2.) Oplach pod studenou tečúcou vodou po dobu 5 minút.
- 3.) Pranie v destilovanej vode bez obsahu tenzidu, pri 100°C po dobu 10 minút.
- 4.) Sušenie vzoriek na filtračnom papieri pri laboratórnej teplote.
- 5.) Extrahovanie vzoriek, pre dokonalé odstránenie všetkých organických nečistôt, chloroformom. Vzorky boli umiestnené v Soxhletovom extraktore. Extrakčná banka obsahovala varné guľičky a 250 ml chloroformu. Varné guľičky boli pridané pre zaistenie pravidelného varu, tj. pre zabránenie prehriatiu kvapaliny a tzv. utajeného varu. Pre dosiahnutie extrakcie všetkých organických nečistôt, bolo potrebné previesť 4 extrakčné cykly. Po ukončení extrakcie bola aparatura opatrne rozobrať a extrahované vzorky zbavené prebytočného chloroformu.
- 6.) Sušenie vzoriek po extrakcii na filtračnom papieri, pri laboratórnej teplote.
- 7.) Pripravenie správneho formátu vzoriek nastrihaním na veľkosť podložného skla a uloženie do exsikátoru.

Tabuľka 3.1: Špecifikácia použitej chemikálie

<i>pôvodný názov</i>	<i>vzorec</i>	<i>dodávateľ</i>
Chloroform	CHCl ₃	Luchema, a.s., Neratovice

Soxhletov extraktor

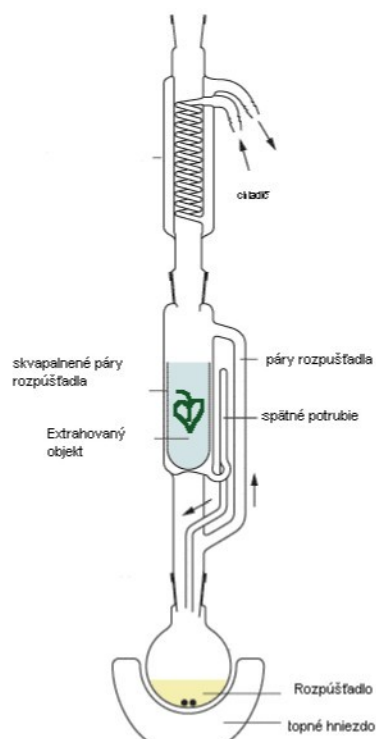
Používa sa prevážne na odstraňovanie organických látok. Do strednej časti prístroja sa vkladá papierová extrakčná patróna, ktorá má valcový tvar a guľaté dno. Do tejto patróny sa vloží vzorka. Banka sa naplní vhodným rozpúšťadlom, v ktorom sa dobre rozpustí zložka, ktorú chceme oddeliť. Banka sa zahrieva k varu rozpúšťadla a jeho páry stúpajú postrannou trubičkou okolo strednej časti extraktoru do chladiča, ku kondenzácii. Po skondenzovaní rozpúšťadlo kvapká na vzorku nachádzajúcu sa v patróne. Stredná časť extraktoru sa postupne naplní skondenzovaným rozpúšťadlom, ktorého hladina stúpa v tenkej prepadovej trubičke. Až dosiahne hladina rozpúšťadla v strednej časti extraktoru najvyššiu časť prepadovej trubičky, dojde k pretečeniu roztoku do destilačnej banka, z ktorej sa prchavé rozpúšťadlo znovu destiluje. [52] Na obrázku 3.1 je znázornená schéma používaného Soxhletovho extraktoru. [53]

3.2.1.2 Predúprava podložného skla

- 1.) Čistenie za varu v roztoku o zložení 3:1 (30% H_2O_2 : 25% NH_3) po dobu 10 minút.
- 2.) Oplach v destilovanej vode.
- 3.) Aktivovanie povrchu ultrazvukom. Skla boli umiestnené do kadinky s destilovanou vodou a uložené do ultrazvuku po dobu 10 minút.
- 4.) Oplach v destilovanej vode.
- 5.) Vysušenie sklíčok v sušiarňi pri teplote 100°C.
- 6.) Čistenie v parách isopropylalkoholu (ďalej iba IPA) a následne uloženie do IPA.

Tabuľka 3.2 Špecifikácia použitých chemikálií

<i>pôvodný názov</i>	<i>vzorec</i>	<i>odávateľ</i>
Amoniak, vodný roztok 25% p.a.	NH_3	Lach-ner, s.r.o., Neratovice
Peroxid vodíku 30%	H_2O_2	Lachema, a.s. odštepny závod
Isopropylalkohol p.a.	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Penta, výrobná divízia Chrudim



Obr. 3.1: Soxhletov extraktor [53]

3.3 Úprava polymérov silyláciou

3.3.1 Prvá séria silylácie

K prevedeniu silylačných reakcií boli vybrané dve silylačné činidlá, 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazan (HMDS), ktorý sa používa k silylácii alkoholov, fenolov a celulózy, a trimethylchlorsilan (TMCS). Ako rozpúšťadlo bol použitý cyklohexan. Práce prebiehali v prebytku silylačných činidiel.

Tabuľka 3.3 Špecifikácia použitých chemikálií

<i>pôvodný názov</i>	<i>vzorec</i>	<i>dodávateľ</i>
1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazan pre syntézu	$C_6H_{19}NSi_2$	MERCK, Nemecko
Chlotrimethylsilan pre syntézu	C_3H_9ClSi	MERCK, Nemecko
Toluén p.a.	C_7H_8	LACHEMA, a.s., odštepny závod Neratovice
Cyklohexan p.a.	C_6H_{12}	LACH-NER, s.r.o., Neratovice

Silylácia v suchom boxe

Pre prevedenie silylačných reakcií boli zvolené dve reakčné prostredia:

1. HMDS v cyklohexane (cca 4 ml HMDS + cca 80 ml cyklohexanu)
2. TMCS v cyklohexane (cca 4 ml TMCS + cca 80 ml cyklohexanu)

Používaný cyklohexan bol vopred vysušený regenerovaným molekulovým sitom 3A.

Použité skúšobné vzorky

Silylácii boli podrobené všetky vzorky textilného materiálu uvedené v kapitole 3.2 a sklo.

Postup silylácie

- 1.) Všetky používané chemikálie (pevne uzatvorené vo fľašiach), vzorky a laboratórne pomôcky boli umiestnené do suchého boxu deň pred samotnou silyláciou. Suchý box bol uzatvorený. Aby došlo k dokonalému vysušeniu prostredia v suchom boxe, boli v ňom umiestnené a otvorené nádoby so silikagelom. Pri práci s TMCS bola do suchého boxu pridaná nádoba s NaOH k zachytávaniu uvoľňujúceho sa plynného chlorovodíku.
- 2.) K manipulácii so vzorkami dochádzalo pomocou pinzety, aby nedošlo k ich znečisteniu. Všetky práce boli prevedené v suchom boxe bez prítomnosti vlhkosti.
- 3.) Po pripravení reakčných zmesí, boli do nich vložené vzorky. Silylačná reakcia prebiehala po dobu 30 minút. Po uplynutí danej doby, boli vzorky z reakčných zmesí vytiahnuté a trojnásobne opláchnuté v cca 25 ml cyklohexanu, aby došlo k odstráneniu prebytočného zvyšku chemikálií. Po treťom oplachu boli vzorky ponechané v kadičke s cyklohexanom.
- 4.) Po vytiahnutí vzoriek zo suchého boxu boli vzorky vytiahnuté z cyklohexanu a navinuté na podložné sklíčko v rámci prípravy na ďalšie spracovanie. Vzorky boli vysušené v predhriatej sušiarňi pri cca 85 °C po dobu 5 minút.
- 5.) Takto spracované vzorky boli vložené do exsikátoru a pripravené k meraniu vybraných vlastností.

Silylácia za varu pod spätným chladičom

Ďalším vybraným postupom silylačnej reakcie bol var vzoriek v reakčnom prostredí pod spätným chladičom. Pre tento spôsob silylácie boli použité rovnaké vzorky a reakčné zmesi ako u predchádzajúceho spôsobu.

Pre prevedenie silylačných reakcií boli zvolené dve reakčné prostredia:

1. HMDS v cyklohexane (cca 4 ml HMDS + cca 80 ml cyklohexanu)
2. TMCS v cyklohexane (cca 4 ml TMCS + cca 80 ml cyklohexanu)

Postup silylácie

- 1.) K príprave reakčných zmesí dochádzalo v suchom boxe. Do Erlenmayerových baniek o objeme 250 ml boli pripravené reakčné zmesi a vložené skúšané textilné vzorky vrátane skla. Erlenmayerove banky boli uzatvorené, aby pri ďalšej manipulácii s nimi nedošlo k napadnutiu reakčnej zmesi vzdušnou vlhkosťou.
- 2.) Silylačná reakcia prebiehala za mierneho varu rozpúšťadla (cyklohexanu cca 80 °C) pod spätným chladičom po dobu cca 45 minút.
- 3.) Po ochladnutí reakčnej zmesi boli vzorky vytiahnuté z banky a trikrát po sebe opláchnuté v cyklohexane. Po treťom oplachu boli navinuté na podložné sklíčko a vysušené v predhriatej sušiarňi na cca 85 °C po dobu 5 minút.
- 5.) Takto pripravené vzorky boli umiestnené do exsíkátoru a pripravené k meraniu vybraných vlastností.

3.3.2 Druhá séria silylácie

Táto časť experimentu bola zameraná na porovnanie účinnosti silylácie prevedenej na skúšaných vzorkách upravených postupom uvedeným v kapitole 3.2.1.1 a na vzorkách upravených nasledujúcim postupom, ktorý odpovedá postupu používanému v predchádzajúcej diplomovej práci. [13]

- 1.) Pranie v lázni s obsahom 2 g.l⁻¹ Duoponu 40. Na jeden gram textílie pripadlo približne 50 ml lázne. Spracovanie prebiehalo v destilovanej vode pri 40 °C po dobu cca 5 minút.
- 2.) Oplach pod studenou tečúcou vodou po dobu cca 3 minút.
- 3.) Sušenie vzoriek medzi dvoma filtračnými papiermi v sušiarňi pri 105 °C po dobu cca 15 minút.

4.) Pripravenie vzoriek príslušného formátu (nastrihaním na veľkosť podložného sklíčka) a uloženie do exsikátoru.

Použité skúšobné vzorky

K porovnaniu účinnosti silylácie boli použité skúšobné vzorky PA a PL textílie.

Postup silylácie

K prevedeniu silylácie boli vybrané dve reakčné prostredia:

1. TMCS v cyklohexane (cca 4 ml TMCS + 80 ml cyklohexanu)
2. TMCS v toluene (cca 4 ml TMCS + 80 ml toluenu)

Prvá časť silylácie prebiehala v suchom boxe. V suchom boxe boli deň vopred pripravené všetky používané chemikálie (pevne uzatvorené vo fľašiach), laboratórne pomôcky a skúmané vzorky. V suchom boxe boli otvorené nádoby so silikagelom, aby došlo k dokonalému vysušeniu reakčného prostredia.

Vzorky predupravené postupom uvedeným v kapitole 3.2.1.1 boli silylované nasledujúcim postupom:

- 1.) Prvá časť silylácie prebiehala v suchom boxe. Vzorky boli vložené do reakčnej zmesi zloženej z TMCS a cyklohexanu (2 ml TMCS + 40 ml cyklohexanu). Reakcia prebiehala po dobu 30 minút za bežných podmienok. Po vyňatí vzoriek z reakčnej zmesi boli trojnásobne prepláchnuté v cyklohexane (cca 25 ml) a navinuté na podložné sklíčko. Takto spracované vzorky sa nechali usušiť v sušiarňi pri cca 80 °C po dobu 5 minút.
- 2.) V druhej časti silylácie boli reakčné zmesi pripravené v suchom boxe. Reakčná zmes bola pripravená z TMCS a cyklohexanu (4 ml TMCS + 80 ml cyklohexanu) do Erlenmayerovej banky. Do tejto zmesi boli vložené skúšané vzorky, banka bola uzatvorená zátkou so zábrusom. Samotná silylačná reakcia prebiehala pri miernom varení rozpúšťadla po dobu cca 45 minút. Po ochladnutí reakčnej zmesi boli vzorky vytiahnuté a trojnásobne prepláchnuté v cyklohexane (cca 25 ml). Nasledovalo navinutie vzoriek na podložné sklíčko a vysušenie v sušiarňi pri teplote cca 80 °C po dobu 5 minút.
- 3.) Všetky vzorky boli uložené do exsikátoru a pripravené k meraniu vybraných vlastností.

Vzorky predupravené postupom uvedeným v tejto kapitole boli spracované nasledujúcim spôsobom:

- 1.) Prvá časť silylácie opäť prebiehala v suchom boxe. Reakčná zmes obsahovala TMCS a cyklohexan (2 ml TMCS + 80 ml cyklohexan). Reakcie prebiehala po dobu 15 minút. Po ukončení reakcie nasledoval trojnásobný oplach v cyklohexane. Vzorky sa nechali usušiť pri laboratórnych podmienkach. Po usušení nasledoval oplach destilovanou vodou a usušenie v sušiarňi pri teplote cca 80 °C po dobu 5 minút. Následne boli vzorky namotané na podložné sklíčka.
- 2.) V druhej časti boli reakčné zmesi pripravené v suchom boxe. Reakčná zmes obsahovala TMCS a toluén (4 ml TMCS + 80 ml toluénu). Do tejto zmesi boli vložené skúšané vzorky a reakcia prebiehala pri miernom vare rozpúšťadla po dobu cca 45 minút. Po ochladení reakčnej zmesi boli vzorky vytiahnuté, opláchnuté v čistom toluéne a usušené v sušiarňi pri cca 80 °C po dobu 5 minút.
- 3.) Takto pripravené vzorky boli uložené do exsikátoru a pripravené k meraniu vybraných vlastností.

3.3.3 Tretia séria silylácie

Použité skúšobné vzorky

U tejto série silylácie boli použité skúšané vzorky PP a VS tkaniny. Povrchy daných vzoriek boli aktivované atmosférickou plazmou a vysokofrekvenčnou nízkoteplnou nízkotlakou plazmou. Na polovicu skúšaných vzoriek bol nanesený sol Si8 [13].

Aktivácia povrchov vzoriek

Modifikácia povrchov plazmou sa v súčasnej dobe začína rozrastať do viacerých oborov vedy a priemyslu. Jednou z predností plazmy je účinne menenie fyzikálnych a chemických vlastností povrchov látok. Tieto zmeny môžu byť deštruktívne (čistenie, alebo presne odleptávanie povrchov) a nedeštruktívne, ktoré sa používajú na vytvorenie nových alebo modifikovaných povrchov. Modifikácia povrchov zahŕňa:

- narušovanie povrchov pre zlepšenie adhézných vlastností materiálov
- povrchové rúbovanie rôznych látok
- vytvorenie funkčných skupín na povrchu materiálu
- leptanie povrchu vlákien a tvorba trojrozmerných periodických štruktúr
- zosieťovanie alebo rozvetvenie makromolekulárnych reťazcov, ktoré môžu kohezívne spevniť povrchové a podpovrchové vrstvy materiálov
- aktivácia povrchov materiálov pre následovné chemické reakcie

V tejto práci bola plazma použitá za účelom vytvorenia funkčných (hydroxylových –OH skupín) na skúšaných polyméroch, potrebných k silylačnej reakcii.

Atmosferická plazma

Atmosferická plazma je súbor elektricky nabitých častíc. Druhy týchto častíc sú elektróny, kladne a záporne nabité ióny. Ďalej v plazme pôsobí UV žiarenie a elektricky excitované častice. Podľa množstva týchto častíc (a viacerých ďalších parametrov) je povrch viac či menej modifikovaný. Množstvo častíc je ovplyvňované: výkonom, dobou pôsobenia na modifikovaný substrát, tlakom, vzdialenosťou substrátu od plazmy, druhom plynu, druhom zdroja plazmy (tepelný zdroj, vysokofrekvenčný, mikrovlnný laser, elektrický oblúk, korónový výboj, atď).

Vzorky boli aktivované na prístroji Univerzal plasma reactor UPR 100 W, (model FB-460, class 2,5). Po uložení vzoriek na elektródy plazmy bol reaktor uzatvorený skleneným poklopom. Vzorky boli ručnou pákou pritláčané k elektródam plazmy. Aktivácia povrchov vzoriek prebiehala pri maximálnom výkone plazmy po dobu 30 sekúnd. Následne boli vzorky uložené v kadičkách do exsikátoru.

Podmienky aktivácie: $P = 100 \text{ W}$

$t = 30 \text{ s}$

Vysokofrekvenčná nízkotepelná nízkotlaká plazma

V tejto časti pokusov bol použitý vysokofrekvenčný zdroj plazmy, ktorým môžeme účinne ovplyvňovať počet aktívnych častíc výkonom, časom a tlakom.

Modifikácia povrchov skúšaných vzoriek bola prevedená na Katedre materiálov (Fakulta strojná). Vybrané vzorky skúšaných materiálov boli následne po úprave uložené v kadičkách do exsikátoru.

Podmienky aktivácie: $p = 50 \text{ Pa}$

Obsah $\text{O}_2 = 100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (za normálneho atmosférického tlaku
101325 Pa, použitá skratka sccm)

$t = 15 \text{ minút}$

$P = 100 \text{ W}$

Vzdialenosť od výboja 10 cm

Nanášanie vrstvy oxidu kremičitého

Sól Si8 (ide o sól oxidu kremičitého pripraveného metódou sól-gél [13]) bol na povrch skúšaných vzoriek nanášaný technikou dip-coating. K príprave sólu boli použité chemikálie, ktorých špecifikácia je uvedená v tabuľke 3.4.

Tabuľka 3.4 Špecifikácia použitých chemikálii

<i>pôvodný názov</i>	<i>vzorec</i>	<i>dodávateľ</i>
Isopropylalkohol p.a. (propan-2.-ol)	$\text{isoC}_3\text{H}_7\text{OH}$	Lach – Ner, s. r. o., Neratovice
Tetraethyl-orthosilikát	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$	Lachema, n. p., Brno
Kyselina chlorovodíková p.a.	HCl	Lachema, n. p., Brno

Zloženie sólu Si8 pripraveného metódou sól-gél je uvedené v tabuľke 3.5.

Tabuľka 3.5 Sól Si8 (0,8% roztok, vzťahnuté na SiO) [13]

	objem [ml]	hmotnosť[g]	sušina [g]	počet molov	obsah vody [mol]	obsah kys. [mol]
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$	29,76	27,766	8,008	0,1333		
$\text{isoC}_3\text{H}_7\text{OH}$	965,74	758,11			0,0421	
HCl 36%	0,5	0,5895			0,0209	0,0058
voda	4	4			0,222	
súčet	1000	790,46	8,008	0,1333	0,2851	0,0058
g sušiny/100 g roztoku	1,01					
g sušiny/100 ml roztoku	0,80					
k (mol.pomer $\text{H}_2\text{O}/(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$)	2,139					
molov kys./molov SiO_2	0,04367					

Pri príprave sólu [13] sa dbalo na to, aby nedochádzalo k prístupu vlhkosti ako k jednotlivým surovinám, tak k hotovému roztoku. Najprv bolo odmerané množstvo IPA, ktoré bolo rozdelené približne na polovicu. Do prvej časti (v umelohmotnej kadičke) bolo pridané potrebné množstvo TEOS. Daný roztok bol miešaný pomocou elektromagnetického miešadla. Do druhej polovice bolo pridané potrebné množstvo HCl a vody. Za stáleho intenzívneho miešania elektromagnetickým miešadlom, bola druhá časť roztoku postupne vlievaná do časti prvej. Vzniknutý roztok bol ďalej premiešavaný po dobu cca 30 minút a následné preliaty do plastovej fľaše, ktorá bola pevne uzatvorená. [13]

Nanesenie vrstvy oxidu kremičitého

- 1.) Sól bol preliaty do 50 ml umelohmotnej kadičky obalenej alobalom, aby nedochádzalo k pohlteniu vlhkosti. Pred nanášaním vrstvy bol sól premiešaný elektromagnetickým miešadlom.
- 2.) Skúšané vzorky boli pomocou pinzety upevnené na ťažné zariadenie (prístrojová zostava od firmy Microcon) a ponorené do sólu. V sólu boli vzorky ponorené do $\frac{3}{4}$ svojej dĺžky. Vzorky boli v sólu ponechané 3 minúty.
- 3.) Zo sólu boli vzorky vyťahované rýchlosťou $6 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ a ponechané visieť 4 minúty nad sólom kvôli dokončeniu hydrolyzy a odpareniu prebytočného rozpúšťadla.
- 4.) Vzorky boli následne vložené do pece Nabertherm (max. teplota použitia $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, program Controller S27) na sprehybanom alobale. Pec bola vopred predhriatá u PP na $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a u VS na $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Po vytiahnutí z pece bola časť vzoriek navinutá na podložné sklíčko a druhá časť uložená v kadičke do exsikátoru. Druhá časť takto pripravených vzoriek bola určená k ďalšiemu spracovaniu silylačnou reakciou. Vzorky navinuté na skle boli pripravené k meraniu vybraných vlastností.

Postup silylácie

K prevedeniu silylácie boli vybrané dve reakčné prostredia. Pre každý druh skúšaných vzoriek bolo zvolené iné reakčné prostredie. Pre skúšané vzorky PP bola vybraná reakčná zmes o zložení TMCS a cyklohexan (cca 4 ml TMCS + cca 80 ml cyklohexan). Pre skúšané vzorky VS bolo vybrané HMDS. K zvoleniu tohto činidla viedol poznatok z prvej série silylácie, kde dochádzalo k degradácii VS skúšaných vzoriek v silylačnom činidle TMCS vplyvom uvoľňujúceho sa plynného chlorovodíku. Reakčná zmes obsahovala HMDS a cyklohexan (cca 4 ml HMDS + cca 80 ml cyklohexan).

Prvá časť silylácie prebiehala v suchom boxe. Do pripravených reakčných zmesí, boli vložené príslušné skúšané vzorky. Doba silylačnej reakcie bola cca 30 minút. Po ukončení silylačnej reakcie boli vzorky opláchnuté v čistom cyklohexane (tri krát), pri poslednom oplachu boli ponechané v kadičke s cyklohexanom. Po vyňatí kadičiek so vzorkami zo suchého boxu, boli vzorky navinuté na podložné sklíčko a vysušené v sušiarňi pri cca $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 5 minút. Takto spracované vzorky boli uložené v exsikátory, pripravené k meraniu vybraných vlastností.

Príprava reakčných zmesí v druhej časti silylácie prebiehala v suchom boxe. Po vložení vzoriek do Erlenmayerové banky s obsahom reakčnej zmesi, bola banka uzatvorená viečkom so zábrusom. Silylačná reakcia prebiehala za mierneho varu rozpúšťadla pod spätným chladičom po dobu cca 45 minút. Po ochladení boli vzorky

vyňaté a trojnásobne opláchnuté v čistom cyklohexane a navinuté na podložné sklička. Nato boli vzorky vysušené v sušiarňi pri teplote cca 80 °C po dobu 5 minút. Skúšané vzorky boli takto pripravené k meraniu vybraných vlastností.

3.4 Antibakteriálne vrstvy pripravené metódou sól-gél

3.4.1 Použité skúšobné vzorky

Pri nanášaní antibakteriálnych vrstiev metódou sól-gél boli použité skúšobné vzorky vybraných textílií a podložné skličko. Vzorky boli pred samotnou aplikáciou vrstiev predupravené postupom uvedeným v kapitolách 3.2.1.1 a 3.2.1.2. Takto predupravené skúšobné vzorky boli nastrihané na používaný formát (veľkosť podložného sklička) a uložené do exsikátoru.

3.4.2 Príprava a nanášanie sólov

Sóly boli pripravené klasickými postupmi metódy sól-gél. Nanášanie bolo prevedené nasledujúcim postupom:

- 1.) Používaný sól bol preliaty do umelohmotnej 50 ml kádinky obalenej alobalom, aby nedošlo k prípadnému vypadávaniu nanočastíc striebra vplyvom svetla a k pohlcovaniu vlhkosti z ovzdušia. Pred každým novým nanášaním bol sól intenzívne premiešaný na elektromagnetickom miešadle.
- 2.) Zo vzorkami sa manipulovalo s pinzetou. Pred nanášaním vrstiev na sklo, bolo zbavené prebytočného IPA dotykom spodnej hrany o filtračný papier. Vybrané skúšané vzorky textilného materiálu boli pripravené v kádinkach v exsikátore. Skúšané vzorky (sklo) boli svojou hornou stranou upnuté do ťažného zariadenia (prístrojová zostava od firmy Microcon) a ponorené do vybraného sólu do cca 2/3 svojej výšky. Sklo bolo v roztoku ponechané 1 minútu, skúšané vzorky textilného materiálu boli v sólu ponechané po dobu 3 minút.
- 3.) Vzorky boli zo sólu vyťahované rýchlosťou 6 cm.min⁻¹ a ponechané visieť nad sólom, u skla 2 minúty, ostatné vzorky 4 minúty k dokončeniu hydrolýzy a odpareniu prebytočného rozpúšťadla.
- 4.) V alobalovom puzdre boli vzorky skla vložené do vopred vyhriatej pece Nabertherm (max teplota použitia 1100 °C, program Controller S 27) na požadovanú teplotu. Ostatné vzorky boli do pece vkladané na sprehybanom alobale. Doba výpalu jednotlivých vrstiev bola 5 minút.

5.) Zo skúšaných vzoriek textilného materiálu bola odstrihnutím odstránená horná časť (cca 2,5 cm), ktorá nebola potiahnutá vrstvou. Takto pripravené vzorky boli umiestnené do vopred označených čistých Petriho misiek, pripravené k meraniu vybraných vlastností.

3.4.3 Testovanie antibakteriálnych účinkov

Antibakteriálne účinky upravených vybraných vzoriek tkanín boli testované na bežné kokové baktérii. Testy boli prevedené na dvoch inkubačných pôdach. Prvou inkubačnou pôdou bol krvný agar (dodaný firmou BioMerier Pasteur). Druhou inkubačnou pôdou bol mäsopeptón, ktorý bol pripravený v laboratórnych podmienkach.

Príprava mäsopeptónu

K príprave mäsopeptónu bol použitý 2% roztok agaru, ku ktorému bol pridaný mäsopeptón (0,8 g/l agaru). Takto pripravená pôda bola cca 40 minút varená vo vodnej lázni až do úplného vyčistenia. Takto pripravená pôda bola rozliata do sterilizovaných Petriho misiek.

Baktérie boli naočkované na krvný agar, vložené do termostatu nastaveného na 30 °C a inkubované po dobu 24 hodín. Vybrané baktérie boli následne zaočované na krvné agary a mäsopeptón. Na takto pripravenú pôdu z baktérii boli uložené vybrané upravené skúšané vzorky s antibakteriálnymi vrstvami. Tieto vzorky boli vopred zmáčané v destilovanej vode kvôli lepšej príľnavosti.

Vzorky boli opäť inkubované v termostate pri teplote 30 °C po dobu 24 hodín. Po 24 hodinách boli vzorky vyhodnotené a vyfotené. Sledoval sa inhibičný efekt upravených textílií na baktériu.

Tieto práce boli prevedené za pomoci Mgr. Ireny Horskej.

3.5 Metódy a prístroje použité pri zisťovaní vybraných vlastností

3.5.1 Obrazová analýza

Skúšané vzorky a sklo s nanesenými vrstvami silyláciou boli podrobené meraniu kontaktného uhlu zmáčania. Samotné meranie je možné uskutočniť iba pomocou kvalitnej obrazovej analýzy.

Stanovenie kontaktného uhlu bolo rozdelené na dve časti. V prvej časti bolo prevedené vlastné meranie (snímanie nanesej kvapky na povrch upraveného substrátu) obrazovou analýzou LUCIA G 4.61 (ďalej len LUCIA). Ide o softwarový systém firmy Laboratory Imaging, ktorý umožňuje spracovanie a analýzu farebného a čiernobieleho obrazu. Druhá časť bola zameraná na vyhodnotenie veľkosti kontaktného uhlu zmáčania v programe Mathcad a následne spracovanie nameraných dát v programe Excel.

Analyzovaný objekt predstavuje množinu bodov. K zobrazeniu obrazu sa používa program 752 x 548 obrazových bodov. Proces počítačovej prezentácie obrazu spočíva v kódovaní obrazu, kde je celý snímaný obraz rozdelený na jednotlivé veľmi malé obrazové elementy, tzv. pixely. Každý pixel je prezentovaný rozmerom a číslom, ktoré udáva stupeň šede daného mikroelementu (pixelu). U čiernobieleho obrazu nadobúda stupeň šedi jednotlivých pixlov hodnoty $<0;1>$. U farebných obrazov je každý pixel prezentovaný vektorom, ktorý udáva trojicu hodnôt. Hodnoty prezentujú zastúpenie troch základných farieb spektra (red, green, blue), ide o tzv. RGB obrazy.

Vlastná zobrazovacia analýza pozostáva zo štyroch naväzujúcich krokov:

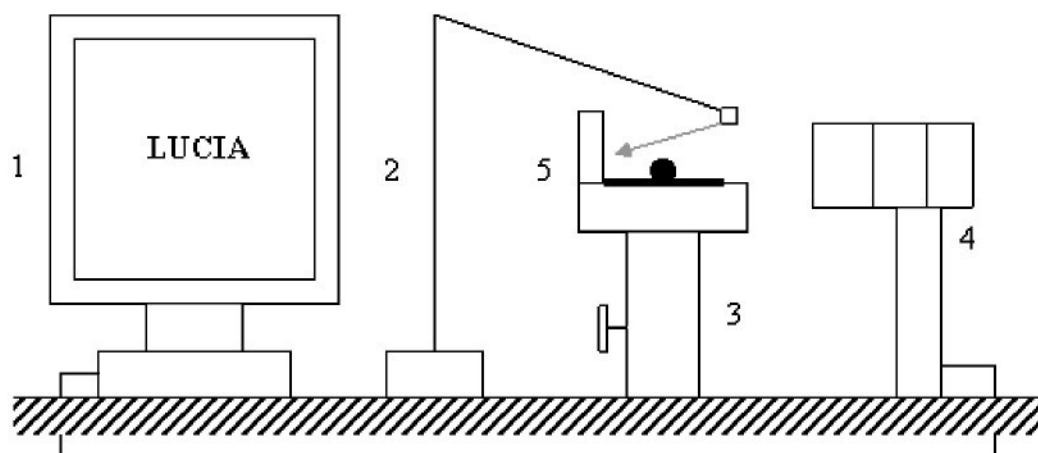
snímanie obrazu $\Rightarrow$ transformácia obrazu $\Rightarrow$ segmentácia $\Rightarrow$ kvantifikácia [13]

Snímanie obrazu môže byť uskutočnené prostredníctvom kamery, scanneru, atď. snímaný obraz je prevedený do číslicovej formy, nasleduje transformácia, ktorá môže byť bodová, lokálna, globálna alebo vyššieho stupňa. Kľúčovým krokom analýzy je segmentácia, pri ktorej dochádza k oddeleniu obrazu na pozadí. Posledným krokom je kvantifikácia pomocou, ktorej získame nami požadované hodnoty (dĺžky, obvodu, plochy, uhlu). [13]

3.5.1.1 Schematické znázornenie meracieho pracoviska

Meracia aparatura sa skladá z kamery pre snímanie obrazu meraného objektu prepojenej s počítačom so systémom LUCIA, stolčeka pre umiestnenie vzorky a prídavného osvetlenia.

Na obr. 3.1 Je znázornená schéma usporiadania meracieho pracoviska. Na počítač s obrazovou analýzou (1) je pripojená digitálna kamera (2), ktorá bola od vzorky materiálu vzdialená cca 5 cm. Vzorka materiálu je uložená na posuvnom stolíku (3) a je osvetľovaná bodovým svetlom (2). Za vzorkou je umiestnené tienidlo z bieleho papiera (5). [13]



Obr. 3.1: Schematický náčrt meracieho zariadenia obrazovej analýzy [13]

Kontaktné uhly zmáčania boli určované pomocou uvedeného zariadenia. Kontaktné uhly vznikli pri kontakte vybranej kvapaliny s povrchom meranej vzorky. Pri zaostrovaní bola potrebná manipulácia so stolčekom vzhľadom ku kamere. Po vytvorení kvapky na povrchu vzorky, bola daná kvapka snímaná kamerou a zobrazovaná na obrazovke monitoru prostredníctvom obrazovej analýzy LUCIA. Jednotlivé obrazy kvapiek boli následne po snímaní uložené do pamäte počítača. Jednotlivé kvapky skúšaných kvapalín boli vytvárané pomocou mikropipety.

Tabuľka 3.12: Špecifikácia použitých kvapalín

pôvodný názov	vzorec	dodávateľ
Destilovaná voda	H ₂ O	
Dijodmethan pre syntézu	CH ₂ I ₂	MERCK, Nemecko
Ethylenglykol p.a.	HOCH ₂ CH ₂ OH	MERCK, Nemecko

Uložené obrazy nami snímaných kvapiek boli použité k meraniu kontaktných uhlov. Najprv bol obraz kvapky otvorený v programe Photoshop, v ktorom bola kvapka orezaná do tvaru obdĺžnika, pre zistenie jej šírky a výšky. Tieto údaje boli následovne spracované v programe Mathcad, k získaniu veľkosti kontaktného uhla. Takto získane hodnoty kontaktných uhlov boli prevedené na cosiny a použité k vyhodnoteniu zmáčania.

3.5.2 Skúška špinivosti

U tretej série silylácie bolo prevedený test špinivosti na jednotlivých skúšaných vzorkách. Skúška špinivosti bola testovaná červeným vínom. Jednotlivé skúšané vzorky, navinuté na podložných sklíčkach, boli uložené pod 45 ° uhol. Takto na ne bolo kvapnuté červené víno a sledovalo sa, ako sa dané vzorky zašpinia. Následne boli vzorky vyfotografované a vizuálne vyhodnotená špinivosť.

4 VÝSLEDKY A DISKUSIE

4.1 Polyméry so silylovaným povrchom

K silylačným reakciám dochádzalo v dokonale suchom prostredí. Išlo teda o reakcie povrchových hydroxylových skupín skúšaných materiálov s pravými roztokmi silylačných zlúčenín.

4.1.1 Prvá séria skúšok

Pri prvej sérii silylácie prebiehajúcej v suchom boxe neboli zaznamenané žiadne extrémne nežiaduce vedľajšie účinky. Pri reakcii s použitím HMDS dochádzalo k uvoľňovaniu amoniaku, pri použití TMCS k uvoľňovaniu plynného chlorovodíku, ktorý bol zachytávaný hydroxydom sodným umiestnením v suchom boxe.

Pri silylácii prebiehajúcej za mierneho varu pod spätným chladičom dochádzalo pri použití TMCS k degradácii skúšaných vzoriek Ly, VS, Co a PVA materiálu. Táto degradácia bola spôsobená uvoľňujúcim sa plynným chlorovodíkom pri podmienkach uvedenej silylácie. Jednotlivé vzorky sa buď úplne alebo čiastočne rozpadli, poprípade klesla ich pevnosť. Jednotlivé skúšané vzorky boli silylované zvlášť, aby nedochádzalo k vzájomnému ovplyvňovaniu.

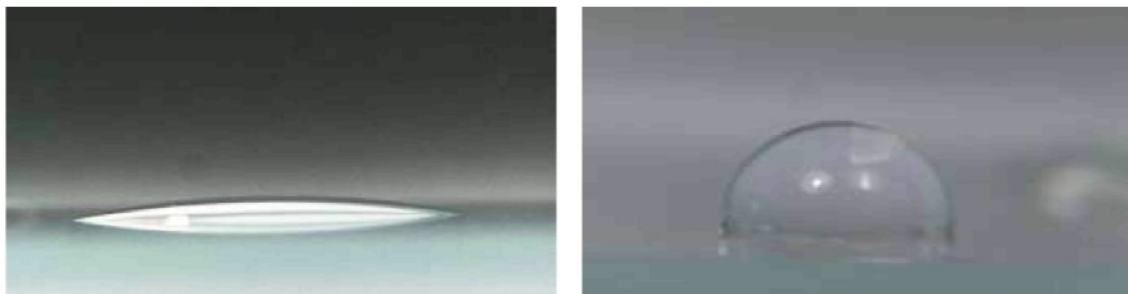
Kontaktný uhol obrazovej analýzy LUCIA

Silylovaný povrch polymérov bol hodnotený kontaktným uhlom zmáčania pomocou obrazovej analýzy popísanej v kapitole 3.6.1. Testované kvapaliny boli vybrané na základe rozdielnych hodnôt povrchového napätia. Išlo o kvapky dijudmethanu, ethylenglykolu a destilovanej vody. Jednotlivé kvapky boli aplikované pomocou mikropipety. Zohľadňovanou vlastnosťou bola neprchavosť jednotlivých kvapalín, aby nedochádzalo k odparovaniu v priebehu merania kontaktného uhlu zmáčania. Špecifikácia použitých kvapalín je uvedená v tabuľke 3.12.

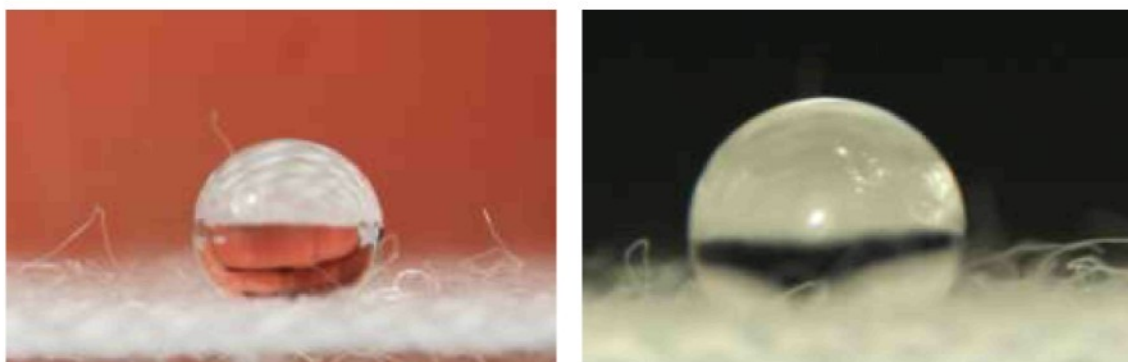
Meraniu kontaktných uhlov zmáčania pomocou obrazovej analýzy LUCIA boli podrobené jak vzorky so silylovaným povrchom, tak aj vzorky bez upraveného povrchu pre porovnanie účinnosti silylačnej reakcie.

Nakoľko nie všetky vytvorené kvapky testovaných kvapalín boli symetrické a rovnako veľké, bolo vytvorené na každej skúsanej vzorke niekoľko kvapiek od každej

kvapaliny. Takto získané hodnoty kontaktných uhlov zmáčania boli spriemerované a bola k nim určená smerodajná odchýlka merania.



Obr. 4.1: Odlišné hodnoty kontaktných uhlov na skle. V ľavo je kvapka destilovanej vody na neupravenom povrchu skla. V pravo je kvapka vody na silylovanom povrchu skla.



Obr. 4.2: Kvapka vody vytvorená na PP textílii. V ľavo kvapka vody na neupravenom povrchu PP textílie. V pravo kvapka vody na silylovanom povrchu PP textílie.

Možné vysvetlenia odlišných hodnôt nameraných kontaktných uhlov zmáčania môžu byť nasledujúce:

- veľkosť kontaktného uhlu ovplyvňuje typ povrchovej úpravy
- kontaktný uhol môžu ovplyvňovať stopy látok, ktorými môže byť povrch substrátu znečistený
- tuhé povrchy obyčajne dobre adsorbujú vzduch. Adsorbovaný vzduch rozostieranie kvapaliny na tuhom telese spomaľuje, nakoľko vytesnenie vzduchu z povrchu a ustálenie rovnovážneho uhlu zmáčania vyžaduje určitý čas
- zmáčanie tuhých látok môže byť ovplyvnené drsnosťou povrchu [13]

Drsnost' povrchu materiálov väčšinou zvyšuje hodnotu kontaktného uhlu a materiál sa stáva hydrofóbny. Naopak bolo publikované aj zhoršenie adhézných vlastností v súvislosti s drsnosťou povrchu. [57]

Získané kontaktné uhly zmáčania ako upravených tak aj neupravených skúšaných vzoriek sú uvedené v tabuľkách 4.1 až 4.4.

Tabuľka 4.1: Hodnoty kontaktných uhlov zmáčania na skle získane OA

Sklo		θ	S_{θ}	$\cos \theta$	$S_{\cos \theta}$
Neupravené	Dest. voda	11,9	0,4	0,979	0,001
	Ethylenglykol	9,7	0,6	0,986	0,002
	Dijodmethan	19,8	1,9	0,941	0,012
TMCS+cyklohexan	Dest. voda	70,5	0,5	0,334	0,008
	Ethylenglykol	51,8	0,3	0,628	0,008
	Dijodmethan	48,1	1,2	0,668	0,015
TMCS+cyklohexan za varu	Dest. voda	80,6	1,0	0,339	0,016
	Ethylenglykol	70,2	3,0	0,339	0,049
	Dijodmethan	45,7	0,9	0,698	0,011
HMDS+ cyklohexan	Dest. voda	70,6	0,9	0,332	0,015
	Ethylenglykol	46,6	3,6	0,687	0,044
	Dijodmethan	48,6	1,1	0,661	0,014
HMDS+cyklohexan za varu	Dest. voda	92,8	2,9	-0,049	0,050
	Ethylenglykol	57,7	1,3	0,534	0,019
	Dijodmethan	48,9	1,3	0,657	0,017

Poznámky pre tabuľky 4.1 až 4.7:

počet meraní, z ktorých bol vypočítaný priemer, bol vždy tri

M – označenie vzoriek, u ktorých pri meraní došlo k vsiaknutiu kvapaliny

Tabuľka 4.2: Hodnoty kontaktných uhlov zmáčania na PP získane OA

PP		θ	S_{θ}	$\cos \theta$	$S_{\cos \theta}$
Neupravené	Dest. voda	135,7	1,7	-0,716	0,019
	Ethylenglykol	127,0	2,5	-0,609	0,034
	Dijodmethan	80,4	3,4	0,167	0,058
TMCS+cyklohexan	Dest. voda	122,9	3,8	-0,543	0,055
	Ethylenglykol	114,2	0,6	-0,409	0,011
	Dijodmethan	M		M	
TMCS+cyklohexan za varu	Dest. voda	126,3	1,1	-0,592	0,016
	Ethylenglykol	108,9	3,7	-0,324	0,061
	Dijodmethan	M		M	
HMDS+ cyklohexan	Dest. voda	127,9	2,3	-0,610	0,032
	Ethylenglykol	119,1	3,1	-0,486	0,048
	Dijodmethan	M		M	
HMDS+cyklohexan za varu	Dest. voda	118,9	2,3	-0,483	0,035
	Ethylenglykol	113,4	2,6	-0,397	0,042
	Dijodmethan	M		M	

Poznámky: viz tabuľka 4.1

Tabuľka 4.3: Hodnoty kontaktných uhlov zmáčania na PL získane OA

PL		θ	S_{θ}	$\cos \theta$	$S_{\cos \theta}$
Neupravené	Dest. voda	116,6	2,2	-0,448	0,033
	Ethylenglykol	M		M	
	Dijodmethan	M		M	
TMCS+cyklohexan	Dest. voda	116,2	1,9	-0,442	0,029
	Ethylenglykol	M		M	
	Dijodmethan	M		M	
TMCS+cyklohexan za varu	Dest. voda	M		M	
	Ethylenglykol	M		M	
	Dijodmethan	M		M	
HMDS+ cyklohexan	Dest. voda	122,4	1,4	-0,536	0,020
	Ethylenglykol	M		M	
	Dijodmethan	M		M	
HMDS+cyklohexan za varu	Dest. voda	108,2	1,5	-0,312	0,025
	Ethylenglykol	M		M	
	Dijodmethan	M		M	

Poznámky: viz tabuľka 4.1

Tabuľka 4.4: Hodnoty kontaktných uhlov zmáčania na Wo získane OA

Wo		θ	S_{θ}	$\cos \theta$	$S_{\cos \theta}$
Neupravené	Dest. voda	141,4	3,5	-0,782	0,039
	Ethylenglykol	106,7	0,2	-0,287	0,004
	Dijodmethan	M		M	
TMCS+cyklohexan	Dest. voda	121,6	0,8	-0,524	0,012
	Ethylenglykol	114,3	1,6	-0,412	0,026
	Dijodmethan	M		M	
TMCS+cyklohexan za varu	Dest. voda	124,6	1,6	-0,568	0,023
	Ethylenglykol	110,5	1,9	-0,350	0,031
	Dijodmethan	M		M	
HMDS+ cyklohexan	Dest. voda	137,3	1,2	-0,735	0,015
	Ethylenglykol	118,4	4,2	-0,476	0,065
	Dijodmethan	M		M	
HMDS+cyklohexan za varu	Dest. voda	118,6	2,2	-0,479	0,033
	Ethylenglykol	112,4	2,1	-0,380	0,035
	Dijodmethan	M		M	

Poznámky: viz tabuľka 4.1

U neupravených vzoriek Co, VS, PA, Ly, PAN a PVA sa nepodarilo namerať kontaktný uhol, nakoľko po vytvorení jednotlivých kvapiek skúšaných kvapalín došlo k ich vsiaknutiu do povrchu skúšanej vzorky. U týchto vzoriek sa nepodarilo namerať kontaktné uhly ani na silylovanom povrchu, z čoho vyplýva, že nedošlo k naviazaniu silylačných činidiel na reaktívne -OH skupiny skúšaných materiálov.

Porovnaním nameraných kontaktných uhlov na neupravených vzorkách a vzorkách so silylovaným povrchom je zrejmé, že nedošlo k vytvoreniu hydrofóbného povrchu ako sa predpokladalo. Kontaktné uhly na jednotlivých skúšaných vzorkách textilného materiálu sa skoro vôbec nezmenili, dokonca v niektorých prípadoch došlo k ich poklesu. Porovnaním kontaktných uhlov nameraných na neupravenom a upravenom skle, je vidieť zvýšenie kontaktných uhlov.

4.1.2 Druhá séria skúšok

Na základe negatívnych výsledkov získaných z prvej série skúšok bola prevedená druhá séria silylačných reakcií. Cieľom bolo overiť účinnosť silylačnej reakcie na dokonale čistom materiáli, predupravenom postupom uvedeným v kapitole 3.2.1.1 (ďalej iba postup 1), a na materiáli, ktorý bol predupravený postupom uvedeným v kapitole 3.3.2 [13] (ďalej iba postup 2).

K prevedeniu tejto série skúšok boli vybrané skúšané vzorky PL a PA materiálu. Po predúprave boli jednotlivé vzorky silylované postupom uvedeným v kapitole 3.3.2. Následne bola prevedená obrazová analýza a stanovené veľkosti kontaktných uhlov na jednotlivých vzorkách. V tabuľke 4.5 a 4.6, sú uvedené kontaktné uhly zmáčania namerané na PA a PE vzorkách.

Tabuľka 4.5: Hodnoty kontaktných uhlov zmáčania na PA získane OA

PA		θ	s_θ	$\cos \theta$	$s_{\cos \theta}$
Neupravené Postup 1	Dest.voda	99,0	2,6	-0,156	0,045
	Dijodmethan	49,3	3,6	0,652	0,047
Neupravené Postup 2	Dest.voda	84,8	4,1	0,091	0,075
	Dijodmethan	52,5	3,8	0,609	0,053
TMCS+cyklohexan Postup 1	Dest.voda	73,4	2,4	0,286	0,016
	Dijodmethan	64,1	2,9	0,437	0,046
TMCS+cyklohexan Postup 2	Dest.voda	90,7	0,9	-0,012	0,004
	Dijodmethan	71,2	6,3	0,322	0,102
TMCS+cyklohexan za varu	Dest.voda	80,6	3,6	0,163	0,061
	Dijodmethan	64,0	1,6	0,438	0,026
TMCS+ toluen za varu	Dest.voda	90,4	0,8	-0,01	0,014
	Dijodmethan	61,8	3,8	0,473	0,058

Poznámky: viz tabuľka 4.1

Tabuľka 4.6: Hodnoty kontaktných uhlov zmáčania na PL získane OA

PL		θ	s_θ	$\cos \theta$	$s_{\cos \theta}$
Neupravené Postup 1	Dest.voda	103,8	2,4	-0,239	0,041
	Dijodmethan	M		M	
Neupravené Postup 2	Dest.voda	90,0	0,9	0,000	0,008
	Dijodmethan	90,0	0,9	0,000	0,016
TMCS+cyklohexan Postup 1	Dest.voda	110,0	2,5		0,041
	Dijodmethan	M		M	
TMCS+cyklohexan Postup 2	Dest.voda	109,9	0,9	-0,340	0,015
	Dijodmethan	113,6	0,7	-0,400	0,011
TMCS+cyklohexan za varu	Dest.voda	116,8	0,6	-0,451	0,010
	Dijodmethan	M		M	
TMCS+ toluen za varu	Dest.voda	129,0	1,0	-0,629	0,013
	Dijodmethan	140,4	1,4	-0,771	0,016

Poznámky: viz tabuľka 4.1

Z uvedených tabuliek vyplýva, že u vzoriek PA textílie predupravovanej postupom 1 po silylačnej reakcii nedošlo k zvýšeniu kontaktného uhlu. Kontaktný uhol sa opäť znížil radovo v desiatkach stupňov. U vzoriek PL textílie došlo k miernemu

zvýšení kontaktného uhlu. Pri prebehnutí silylačnej reakcie nedošlo k dostatočnému naviazaniu silylačných činidiel na OH skupiny vyčnievajúce z polymérov.

Na vzorkách PA a PL textílii predupravovaných postupom 2 došlo k zvýšeniu kontaktného uhlu radovo v desiatkach stupňov. Môžeme povedať, že na takto predupravenom povrchu došlo k silylačnej reakcii a k naviazaniu silylačných činidiel na OH skupiny nachádzajúce sa na povrchu polymérov.

Porovnanie silylačných účinkov na takto predupravovaných povrchoch polymérov poskytlo nasledujúce závery. Na dokonale vyčistených povrchoch nedochádza k dostatočnému naviazaniu silylačných činidiel. Takto upravené polyméry nevykazujú zlepšenie hydrofobity. U polymérov, ktorých povrch obsahuje organické nečistoty, ktoré neboli odstránené predupravou, dochádza k vytvoreniu väzby medzi silylačným činidlom a týmito nečistotami.

4.1.3 Tretia séria skúšok

Bol zvolený nový postup silylácie jednotlivých vybraných vzoriek. Povrchy skúšaných vzoriek boli modifikované za účelom zvýšenia množstva OH skupín. Jednotlivé povrchy boli modifikované atmosferickou plazmou a nízkotlakou plazmou. Popis práce a podmienky aktivácie sú uvedené v kapitole 3.3.3.1. Na polovicu skúšaných vzoriek bola nanosená vrstva oxidu kremičitého zo sólu Si8 pripraveného metódou sól-gél. Zloženie sólu je uvedené v tabuľke 3.5.

Skúšané vzorky s takto modifikovanými povrchmi boli podrobené silylačným reakciám a následne obrazovej analýze k vyhodnoteniu kontaktného uhlu. Okrem veľkosti kontaktného uhlu sa u týchto vzoriek testovala nešpinivosť ich povrchov.

Veľkosť jednotlivých kontaktných uhlov skúšaných vzoriek sú uvedené v tabuľkách 4.7 a 4.8.

Veľkosti jednotlivých kontaktných uhlov nameraných na skúšaných vzorkách VS textílie sú uvedené v tabuľke 4.7. U neupravených vzoriek došlo k okamžitému zmáčaniu povrchu pri kontakte so skúšanou kvapalinou. Z hodnôt uvedených v tabuľke je zreteľné, že kontaktný uhol na vzorkách s naneseným povrchom oxidu kremičitého prudko vzrástol v porovnaní s neupravenými vzorkami. Na silylovaných povrchoch s vrstvou oxidu kremičitého, zostali hodnoty uhlov zmáčania približne rovné veľké, ako u nesilylovaných vzoriek s vrstvou oxidu kremičitého.

Tabuľka 4.7: Hodnoty kontaktných uhlov namerané na VS OA

VS		θ	S_θ	$\cos \theta$	$S_{\cos \theta}$
Neupravené	Dest. voda	M		M	
	Ethylenglykol	M		M	
	Dijodmethan	M		M	
Neupravené HMDS+cyklohexan	Dest. voda	M		M	
	Ethylenglykol	M		M	
	Dijodmethan	M		M	
Neupravené Si8	Dest. voda	119,8	6,1	-0,497	0,066
	Ethylenglykol	M		M	
	Dijodmethan	78,8	3,4	0,194	0,058
Neupravené Si8 + HMDS+cyklohexan za varu	Dest. voda	121,8	1,6	-0,527	0,035
	Ethylenglykol	M		M	
	Dijodmethan	M		M	
Atmosferická plazma	Dest. voda	M		M	
	Ethylenglykol	M		M	
	Dijodmethan	M		M	
Atmosferická plazma HMDS+cyklohexan	Dest. voda	M		M	
	Ethylenglykol	M		M	
	Dijodmethan	M		M	
Atmosferická plazma Si8	Dest. voda	119,8	2,3	-0,497	0,029
	Ethylenglykol	M		M	
	Dijodmethan	M		M	
Atmosferická plazma Si8+HMDS+cyklohexan za varu	Dest. voda	120,2	2,4	-0,503	0,023
	Ethylenglykol	M		M	
	Dijodmethan	M		M	

Poznámky: viz tabuľka 4.1

Uvedená tabuľka poskytuje možnosť porovnania hodnôt uhlov zmáčania na PP s rôzne modifikovaným povrchom. Hodnoty uhlov na neupravenom PP a PP modifikovanom atmosferickou plazmou sú relatívne porovnateľné. Modifikovaním povrchu atmosferickou plazmou nedošlo k dosiahnutiu lepších výsledkov silylačných reakcií. Naproti tomu, modifikácia nízkotlakou plazmou poskytuje zaujímavé výsledky.

Touto modifikáciou došlo k rozbitiu povrchu PP a k vytvoreniu relatívne veľkého množstva OH skupín. Nasvedčuje tomu okamžité zmáčanie povrchu pri testovaní jeho zmáčania. Po prevedení silylacie na týchto vzorkách, uhol zmáčania prudko vzrastá. Túto skutočnosť je možné vysvetliť dvojakým spôsobom. Buď došlo k naviazaniu silylačných činidiel a k vytvoreniu hydrofóbného povrchu na takto modifikovanom polyméry, alebo OH skupiny na povrchu boli viazané na častice vzniknuté pôsobením nízkotlaktej plazmy a došlo k ich odplavení pôsobením cyklohexanu používaného pri silylačných reakciách a následnom oplachovaní. Ktorá z týchto variant je správna, nie

je známe. Bolo by potrebné zamerať sa na tieto výsledky a previesť sériu skúšok, ktoré by poukázali na to, ktorá z uvedených variant je správna.

Tabuľka 4.8: Hodnoty kontaktných uhlov namerané na PP OA

PP		θ	s_θ	$\cos \theta$	$s_{\cos \theta}$
Neupravené	Dest. voda	120,7	1,8	-0,511	0,018
	Ethylenglykol	121,2	0,4	-0,518	0,006
	Dijodmethan	81,4	3,6	0,149	0,062
Neupravené TMCS+cyklohexan	Dest. voda	128,8	2,4	-0,627	0,032
	Ethylenglykol	115,6	2,2	-0,432	0,035
	Dijodmethan	71,6	1,0	0,316	0,016
Neupravené Si8	Dest. voda	129,4	2,1	-0,635	0,029
	Ethylenglykol	113,9	1,1	-0,405	0,017
	Dijodmethan	77,8	0,6	0,211	0,011
Neupravené Si8 + TMCS+cyklohexan za varu	Dest. voda	122,9	1,4	-0,543	0,021
	Ethylenglykol	111,8	0,9	-0,371	0,015
	Dijodmethan	M		M	
Atmosferická plazma	Dest. voda	125	1,3	-0,574	0,019
	Ethylenglykol	106,7	1,9	-0,287	0,032
	Dijodmethan	52,2	1,9	0,613	0,026
Atmosferická plazma TMCS+cyklohexan	Dest. voda	125,1	1,4	-0,575	0,020
	Ethylenglykol	103,5	4,2	-0,233	0,071
	Dijodmethan	M		M	
Atmosferická plazma Si8	Dest. voda	111,6	2,0	-0,368	0,033
	Ethylenglykol	101,5	4,4	-0,199	0,074
	Dijodmethan	50,8	1,7	0,632	0,023
Atmosferická plazma Si8 +TMCS+ cyklohexan za varu	Dest. voda	122,4	0,8	-0,536	0,011
	Ethylenglykol	M		M	
	Dijodmethan	M		M	
Nízkotlaká plazma	Dest. voda	M		M	
	Ethylenglykol	M		M	
	Dijodmethan	M		M	
Nízkotlaká plazma TMCS+cyklohexan	Dest. voda	123,9	3,5	-0,558	0,052
	Ethylenglykol	112,2	4,1	-0,378	0,067
	Dijodmethan	M		M	
Nízkotlaká plazma Si8	Dest. voda	121,9	1,2	-0,528	0,018
	Ethylenglykol	M		M	
	Dijodmethan	55,2	5,1	0,571	0,071
Nízkotlaká plazma Si8+TMCS+cyklohexan za varu	Dest. voda	118,6	0,6	-0,479	0,090
	Ethylenglykol	M		M	
	Dijodmethan	M		M	

Poznámky: viz tabuľka 4.1

Jednotlivé skúšané vzorky boli podrobené skúške špinivosti popísanej v kapitole 3.6.2. Vzorky boli vyfotografované a výsledok vizuálne vyhodnotený. Výsledky daného testu sú vyhodnotené v tabuľkách 4.9 a 4.10. Získané fotografie sú priložené v prílohe 2.

Skúšané vzorky s naneseným povrchom oxidu kremičitého a vzorky so silylovanými povrchmi vykazujú lepšie odolnosti voči zašpineniu červeným vínom ako vzorky s neupravenými povrchmi. Pri kontakte červeného vína s neupravenými povrchmi vzoriek VS textílii došlo k okamžitému zmáčaniu a k vytvoreniu intenzívnej červenej škvrny. U vzoriek z PP textílie došlo k úplnému zmáčaniu iba u vzorky s aktivovaným povrchom pomocou vysokofrekvenčnej plazmy. U ostatných vzoriek došlo iba k čiastočnému zmáčaniu a k vytvoreniu intenzívnej červenej škvrny. Na vzorkách VS textílii s upravenými povrchmi dochádzalo iba k čiastočnému zmáčaniu povrchu a k vytvoreniu intenzívnych škvŕn. U vzoriek z PP textílii s upravenými povrchmi nedochádzalo k zmáčaniu. Jednotlivé kvapky testovaného červeného vína zanechali na daných povrchoch jemné stopy.

Tabuľka 4.9: Vyhodnotenie skúšky špinivosti VS vzoriek

PP	Hodnotenie
Neupravené	Víno do povrchu vsiaklo a vytvorilo intenzívnu škvrnu
Neupravené HMDS+ cyklohexan	Víno do povrchu vsiaklo a vytvorilo intenzívnu škvrnu
Neupravené Si8	Víno do povrchu vsiaklo len minimálne ale zanechalo intenzívnu škvrnu
Neupravené Si8+HMDS+ ciklohexan za varu	Víno do povrchu vsiaklo len minimálne ale zanechalo intenzívnu škvrnu
Atmosferická plazma	Víno do povrchu vsiaklo a vytvorilo intenzívnu škvrnu
Plazma HMDS+ cyklohexan	Víno do povrchu vsiaklo a vytvorilo intenzívnu škvrnu
Atmosferická plazma Si8	Víno do povrchu vsiaklo a vytvorilo intenzívnu škvrnu
Atmosferická plazma Si8+HMDS+ cyklohexan za varu	Víno do povrchu vsiaklo len minimálne ale zanechalo intenzívnu škvrnu

Tabuľka 4.10: Vyhodnotenie skúšky špinivosti PP vzoriek

PP	Hodnotenie
Neupravené	Čiastočné zašpinenie povrchu, víno nevsiaklo ale zanechalo jemne viditeľnú škvrnu
Neupravené TMCS+ cyklohexan	Čiastočné zašpinenie povrchu, víno nevsiaklo ale zanechalo jemne viditeľnú škvrnu
Neupravené Si8	Čiastočné zašpinenie povrchu, víno nevsiaklo ale zanechalo jemne viditeľnú škvrnu
Neupravené Si8 + TMCS+ cyklohexan za varu	Čiastočné zašpinenie povrchu, víno nevsiaklo ale zanechalo jemne viditeľnú škvrnu
Atmosferická plazma	Čiastočné zašpinenie, víno nevsiaklo ale škvrna je intenzívnejšia
Atmosferická plazma TMCS+ cyklohexan	Mierne viditeľná škvrna po víne
Atmosferická plazma Si8	Čiastočné zašpinenie, víno nevsiaklo ale škvrna je intenzívnejšia
Atmosferická plazma Si8 + TMCS+ cyklohexan za varu	Čiastočné zašpinenie povrchu, jemne viditeľná škvrna
Nízkotlaká plazma	Úplne zmáčanie povrchu vínom, intenzívne zašpinenie
Nízkotlaká plazma TMCS+ cyklohexan	Mierne viditeľná škvrna po víne
Nízkotlaká plazma Si8	Čiastočné zašpinenie, víno nevsiaklo ale škvrna je intenzívnejšia
Nízkotlaká plazma Si8 + TMCS+ cyklohexan za varu	Čiastočné vsiaknutie vína do povrchu, intenzívna škvrna

4.1.4 Porovnanie vplyvu prípravy podkladu a podmienok silylacie na výsledné povrchové vlastnosti

Z hodnôt uhlov zmáčania u prvej série silylačných reakcií je vidieť, že nedošlo k naviazaniu silylačných činidiel na povrch skúšaných polymérov. Jednotlivé hodnoty uhlov zmáčania sa nezvýšili, ako sa očakávalo, ale naopak došlo k ich zníženiu. Predpoklad zvýšenia uhlov zmáčania bol na základe výsledkov predchádzajúcej diplomovej práce [13]. Porovnaním kontaktných uhlov na neupravenom a upravenom podložnom skle je vidieť, že silylačná reakcia za daných podmienok prebehla.

Kontaktné uhly na upravenom skle sa zvýšili radovo v desiatkach stupňoch v porovnaní s hodnotami neupraveného skla. Je možné povedať, že na povrchu podložného skla došlo k naviazaniu silylačných činidiel na reaktívne OH skupiny, čím sa zvýšila hydrofóbnosť týchto povrchov.

Na základe negatívnych výsledkov z prevej série silylácie bola prevedená druhá séria týchto skúšok, za účelom porovnania účinkov silylácie na povrchoch polyméroch predupravovaných dvojakým postupom. Pri preduprave skúšaných materiálov v tejto práci došlo u úplnému odstráneniu organických nečistôt pomocou extrahovania chloroformom. Vzorky, ktoré boli predupravované týmto spôsobom, boli po prebehnutí silylačnej reakcie porovnávané so vzorkami predupravovanými postupom používaným v diplomovej práci. [13] Tieto vzorky neboli čistené extrahovaním chloroformom. Porovnaním hodnôt uhlov zmáčania je viditeľné, že u skúšaných vzoriek predupravovaných postupom podľa [13] dochádza k ich zvyšovaniu. U vzoriek predupravovaných postupom uvedeným v tejto práci však dochádza k zníženiu hodnôt uhlov zmáčania. Porovnaním týchto výsledkov je možné konštatovať, že silylačnou reakciou na vzorkách preupravených postupom v diplomovej práci [13] došlo k naviazaniu silylačných činidiel na zvyšné organické nečistoty, ktoré zostali na povrchoch daných vzoriek po predúprave. Na dokonale čistom povrchu dosiahnutom extrahovaním chloroformom nedochádza k naviazaniu týchto činidiel.

Tretej sérii silylačných skúšok boli podrobené skúšané vzorky s modifikovanými povrchmi atmosferickou plazmou, nízkotlakou plazmou a nanosením vrstvy oxidu kremičitého. Na takto upravených a aj neupravených vzorkách bola prevedená silylačná reakcia. Hodnoty uhlov na neupravenom PP a PP modifikovanom atmosferickou plazmou sú relatívne porovnateľné. Modifikácia nízkotlakou plazmou poskytuje zaujímavé výsledky. Touto modifikáciou došlo k rozbitiu povrchu PP a k vytvoreniu relatívne veľkého množstva OH skupín. Nasvedčuje tomu okamžité zmáčanie povrchu pri testovaní jeho zmáčania. Po prevedení silylácie na týchto vzorkách uhol zmáčania prudko rastie. Túto skutočnosť je možné vysvetliť dvojakým spôsobom. Prvou možnosťou je, že došlo k prebehnutiu silylačnej reakcii a vzniku väzby medzi silylačným činidlom a OH skupinami polyméru. Druhá možnosť ako vysvetliť tento vzrast veľkosti uhlov zmáčania je nasledovná. OH skupiny na povrchu, ktoré spôsobili hydrofílnu chovanie, boli viazané na častice vzniklé pôsobením nízkotlakej plazmy a došlo k ich odplaveniu pôsobením cyklohexanu používaného pri silylačných reakciách a následnom oplachovaní. Ktorá z týchto variant je správna nie je známe. Bolo by potrebné previesť sériu pokusov zameraných na vysvetlenie týchto výsledkov.

4.2 Antibakteriálne účinky vrstiev

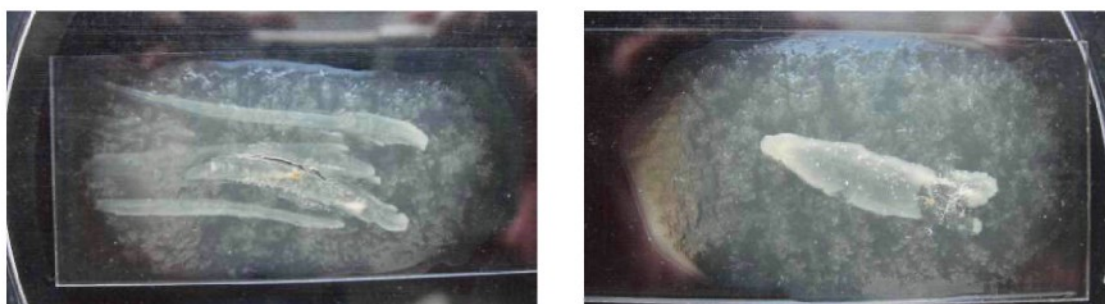
Antibakteriálne účinky pripravených vrstiev nanesené na skúšané vzorky textilných materiálov boli testované na jednej z kokových baktérií.

Pri príprave sólov s obsahom striebra dochádzalo k čiastočnému vyredukovaniu nanočastíc striebra. Pri ďalších experimentoch neboli zaznamenané žiadne nežiaduce vedľajšie účinky.

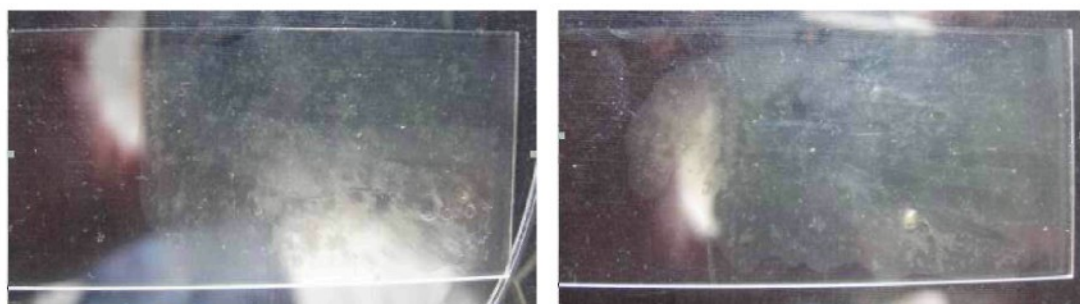
Zo snímok vrstiev pripravených za účelom porovnania inhibičných účinkov jednotlivých koncentrácií striebra bolo patrné, že vrstvy s nižším obsahom Ag nevykazujú príliš dobré inhibičné účinky.

Na základe týchto výsledkov bol pripravený sól s ešte vyššou relatívnou koncentráciou striebra a v ďalšej sérii sa pracovalo iba so sólmí o vyšších relatívnych koncentráciách striebra.

Na obrázkoch 4.5 až 4.24 sú znázornené jednotlivé inhibičné účinky roztokov striebra nanesených na skúšaných vzorkách vybratých textílií.



Obr. 4.3: Sklo s baktericídnu vrstvou s nízkou koncentráciou striebra. Živná pôda mäsoseptón. Zanedbateľný inhibičný účinok.



Obr. 4.4: Sklo s baktericídnu vrstvou s strednou koncentráciou striebra. Živná pôda mäsoseptón. Vynikajúci inhibičný účinok viditeľný na oboch snímkach.



Obr. 4.5: Koková baktéria na krvnom agáre. Celkový pohľad na bakteriálne kolónie.
V hornej časti odobratá kolónia na experiment



Obr. 4.6: Vzorka textílie s baktericídnou vrstvou so strednou koncentráciou Ag.
Celkový pohľad, v dolnej časti tkaniny silný inhibičný efekt



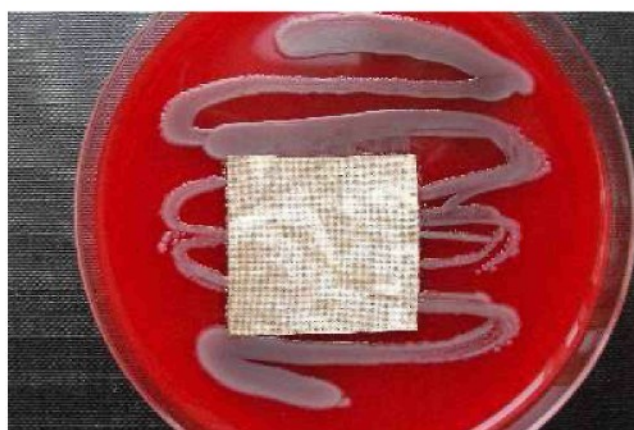
Obr. 4.7: Detailný záber inhibičného efektu



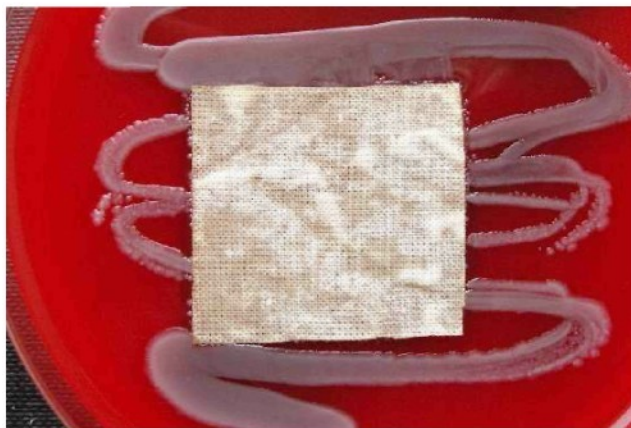
Obr. 4.8: Vzorka textílie s baktericídnu vrstvou s vysokou koncentráciou Ag. Živná pôda mäsopeptón. Celkový pohľad



Obr. 4.9: Detailný záber inhibičného efektu v dolnej časti tkaniny



Obr. 4.10: Vzorka textílie s baktericídnu vrstvou s vysokou koncentráciou Ag. Živná pôda krvný agar. Celkový pohľad



Obr. 4.11: Detailný záber. V pravej a ľavej časti inhibičný efekt



Obr. 4.12: Vzorka textílie s baktericídnu vrstvou so strednou koncentráciou Ag. Celkový pohľad. Živná pôda mäsopepton. V ľavej časti dve kolónie plesne (vzdušná cesta)



Obr. 4.13: Detailný záber. Silný inhibičný efekt v pravom hornom kvadrante



Obr. 4.14: Vzorka textílie s baktericídnou vrstvou s vysokou koncentraciou Ag. Živná pôda mäsopepton



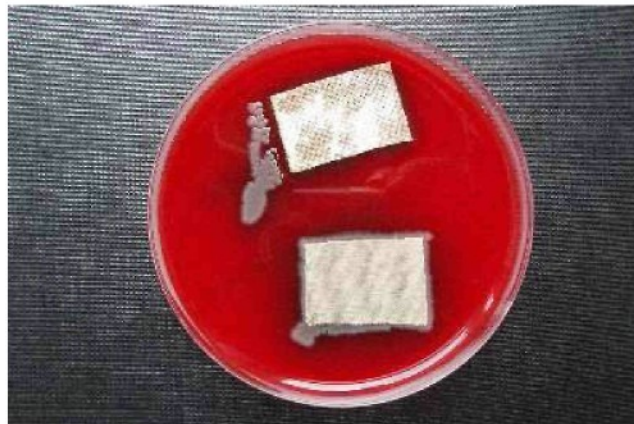
Obr. 4.15: Detailný záber



Obr. 4.16: Vzorka textílie s baktericídnou vrstvou s vysokou koncentraciou Ag. Živná pôda krvný agar. Celkový pohľad. Viditeľný inhibičný efekt pod tkaninou



Obr. 4.17: Detailný záber. Najväčší inhibičný efekt v pravom dolnom kvadrante



Obr. 4.24: Porovnanie inhibičného efektu na neupravenej tkanine a na tkanine s nanesenou baktericídnou vrstvou. Živná pôda krvný agar. Horná časť – tkanina s baktericídnou vrstvou, dolná časť kontrola – tkanina bez úpravy. V ľavom hornom kvadrante kolónie baktérii iného typu kontaminácie (vzdušná cesta)

Na uvedených fotografiách je viditeľný inhibičný efekt Ag voči kokové baktérii.

5 ZÁVER

Táto práca bola zameraná na štúdium špeciálnych povrchových úprav bežných polymérov. Študovanými materiálmi boli polyester, polypropylen, polyvinylalkohol, polyakrylonitril, bavlna, vlna, viskóza, lyocel, ľan. Podložné mikroskopické sklíčka slúžili k porovnaniu účinkov jednotlivých úprav. Cieľom práce bolo navrhnúť a realizovať prevedenie jednotlivých úprav silyláciou a metódou sól-gél na týchto polyméroch a charakterizovať ich povrchové vlastnosti.

Z výsledných hodnôt uhlov zmáčania, sa nepotvrdil predpoklad zlepšenia hydrofobity povrchov polymérov upravovaných silyláciou po ich dokonalom očistení, ako sa to očakávalo na základe výsledkov uvedených v diplomovej práci. [13] Preto bola prevedená porovnávacia séria silylácie. V tejto sérii boli silylované polyméry predúpravované dvoma postupmi, a to postupom pri ktorom došlo k úplnému odstráneniu organických nečistôt a postupom v diplomovej práci. [13] Výsledok tohto porovnania je, že pri prevedení silylácie na polyméroch predúpravovaných postupom, pri ktorom nedošlo k odstráneniu všetkých organických nečistôt [13], došlo k nadviazaniu silylačných činidiel na tieto nečistoty a nie na reaktívne OH skupiny nachádzajúce sa na povrchoch polymérov. V poslednej časti boli silylácii podrobené polyméry, ktorých povrchy boli vopred modifikované atmosferickou plazmou, nízkotlakou plazmou a nanosením vrstvy oxidu kremičitého. Zaujímavé výsledky poskytol povrch polyméru modifikovaného nízkotlakou plazmou, kde bol povrch pred silyláciou testovanou kvapalinou zmáčaný, a po silylačnej reakcii došlo k prudkému nárastu hodnoty uhlu zmáčania. Túto skutočnosť je možné vysvetliť dvojakým spôsobom. Prvou možnosťou je, že došlo k prebehnutiu silylačnej reakcii a vzniku väzby medzi silylačným činidlom a OH skupinami polyméru. Druhá možnosť ako vysvetliť tento vzrast veľkosti uhlov zmáčania je nasledovná. OH skupiny na povrchu, ktoré spôsobili hydrofílnu chovanie, boli viazané na častice vzniklé pôsobením nízkotlaktej plazmy a došlo k ich odplaveniu pôsobením cyklohexanu používaného pri silylačných reakciách a následnom oplachovaní. U takto upravených povrchov bola testovaná špinivosť povrchov. Porovnaním upravených povrchov s neupravenými nedošlo k výraznému zlepšeniu špinivosti.

Nanesením baktericídnych vrstiev na povrchy substrátov sa dosiahla dobrá inhibičná účinnosť týchto polymérov voči kokovej baktérii. Účinnosť bolo vyššia u polymérov, na ktoré boli nanosené vrstvy sólu s relatívne vyššou koncentráciou Ag.

Pre prípadne naväzujúcu diplomovú prácu doporučujem následne rozšírenie:

- previesť silyláciu celulóзовých vlákien za podstatne drastickejších podmienok
- preskúmať silyláciu povrchu PP upraveného nízkotlakou plazmou
- rozšíriť paletu testovaných materiálov pre nanášanie baktericidných vrstiev
- rozšíriť množstvo testovaných baktérií

6 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] <http://www.chemicool.com/definition/silylation.html>.
- [2] http://www.registech.com/catalog/pdf/08_GC.pdf.
- [3] Azizi, N., Yousefi, R., Saidi, R.M.: *Journal of Organometallic Chemistry* **5**, 2005, s. 817.
- [4] <http://www.everypatent.com/comp/pat6239303.html>.
- [5] Langer, S. H., Connell, S., Wender, J.: *J. Org. Chem.* **23**, 1958, s. 50.
- [6] Goldschmidt, A. G.: *German Patent* 2 758 884, 1997.
- [7] Firouzabadi, H., Karimi, B.: *Synth. Commun.* **23**, 1993, s. 1633.
- [8] Curini, M. a kol.: *Synth. Commun.* **29**, 1999, s. 541.
- [9] <http://www.organic-chemistry.org/frames.htm?http://www.organic-chemistry.org/synthesis/C1Si/index.shtm>.
- [10] http://www.arkat-usa.org/ark/journal/2004/I14_General/1144/04-1144B.asp.
- [11] Bruynes, C. A., Jurriens, T. K.: *J. Org. Chem.* **47**, 1982, s. 3966.
- [12] Karimi, B.; Golshani, B.: *J. Org. Chem.* **65**, 2000, s. 7228.
- [13] Heyduková, E.: *Netradičné povrchové úpravy polymérov*. [Diplomová práca.] Liberec, Technická univerzita v Liberci 2005.
- [14] Gauttret, P. a kol.: *Synth. Commun.* **26**, 1996, s. 707.
- [15] taraba@chemi.muni.cz.
- [16] Klemm, D. a kol.: *Fortschritte bei der regioselektiven Derivatisierung von Cellulose Papier* **45**, 1991, s. 773–778. In: Mormann, W., Wagner, T.: *Carbohydrate Polymers* **3**, 2000, s. 257.
- [17] Klebe, J.F., Finkbeiner, H.L.: *Silyl celluloses: a new class of soluble cellulose derivatives*. *Journal of Polymer Science A1* **7**, 1969, s. 1947. In: Mormann, W., Wagner, T.: *Carbohydrate Polymers* **3**, 2000, s. 257.
- [18] Keilich, G., Tihlarik, K., Husemann, E.: *Über die Herstellung von Tris-o-trimethylsilylpolsacchariden*. *Makromolekulare Chemie* **120**, 1968, s. 87. In: Mormann, W., Wagner, T.: *Carbohydrate Polymers* **3**, 2000, s. 257.
- [19] Harmon, R.E., De, K.K., Gupta, S.K.: *New procedure for preparing trimethylsilyl derivatives of polysaccharides*. *Carbohydrate Research* **31**, 1973, s. 407. In: Mormann, W., Wagner, T.: *Carbohydrate Polymers* **3**, 2000, s. 257.
- [20] Greber, G. a kol.: *Silylderivate der Cellulose*. *Papier* **35**, 1981, s. 547. In: Mormann, W., Wagner, T.: *Carbohydrate Polymers* **3**, 2000, s. 257.
- [21] J. F. Klebe, H. L. Finkbeiner: *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **7**, 2003, s. 1947.

- [22] Mormann, W. and Wagner, T., 1997. Silylation of cellulose and low-molecular-weight carbohydrates with hexamethyldisilazane in liquid ammonia. *Macromolecular Rapid Communications* **18**, 1997, s. 515. In: Mormann, W., Wagner, T.: *Carbohydrate Polymers* **3**, 2000, s. 257.
- [23] Mormann, W., Wagner, T., 1995. Silylation of poly(vinyl alcohol) with hexamethyldisilazane in liquid ammonia. *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry* **33**, 1995, s. 1119. In: Mormann, W., Wagner, T.: *Carbohydrate Polymers* **3**, 2000, s. 257.
- [24] Blackwell, J., Kolpak, F.J. and Gardner, K.H.: ACS Symposium Series vol. **48**, 1977, s. 42. In: Mormann, W., Wagner, T.: *Carbohydrate Polymers* **3**, 2000, s. 257.
- [25] Mormann, W., Wagner, T.: *Carbohydrate Polymers* **3**, 2000, s. 257.
- [26] http://www.glass-ceramics.uni-erlangen.de/Research/Selected/Selected2001/MicropatterningofCeramics_s.html.
- [27] <http://www.wood.uni-goettingen.de/englisch/research.html>.
- [28] Biggs, T. N., Janeiro, B. A.: European patent 2 834 849, 2001.
- [29] Jesenák, K.: Sol-gelové metody. [Skripta.], Bratislava, Univerzita Komenského 2005. ISBN 80-223-2071-4.
- [30] Plško, A., Exnar, P.: *Silikáty* **33**, 1989, s. 69.
- [31] <http://www.vscht.cz/sil/chemtech/vyzkum/sol-gel/sol-gel.htm>.
- [32] Exnar, P.: Metoda sol-gel. [Skripta.] Liberec, Technická univerzita v Liberci 2006.
- [33] Dislich, H., Hinz, P.: History and Principles of the Sol-gel Process and Some New Multicomponent Oxide Coatings. *J. Non-Crystalline Solids* **48**, 1982, s. 11. In: <http://www.marek.ic.cz/chemie.htm>.
- [34] <http://www.marek.ic.cz/chemie.htm>.
- [35] <http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm>.
- [36] Dvořáková, A.: Barevné vrstvy na skle připravené metodou sol-gel. [Diplomová práce.], Praha, VŠCHT 1999. In: <http://www.marek.ic.cz/chemie.htm>.
- [37] Wollina, U. a kol.: *Curr. Probl. Dermatol.* **31**, 2003, s. 82.
- [38] Bellantone, M., Coleman, N.J., Hench, L.L.: Bacteriostatic action of a novel four-component bioactive glass. *J Biomed. Mater. Res.* **51**, 2000, s.484. In: Blakera, J.J., Nazhatb, S.N., Boccaccinia, A.R.: Development and characterisation of silver-doped bioactive glasscoated sutures for tissue engineering and wound healing applications. *Biomaterials* **25**, 2004, s. 1319.

- [39] Gristina A. G. :Biomaterial-centered infection: microbial adhesion versus tissue integration. *Science* **237**, 1987, s.1588. In: Blakera, JJ., Nazhatb, S.N., Boccaccinia, A.R.:Development and characterisation of silver-doped bioactive glasscoated sutures for tissue engineering and wound healing applications. *Biomaterials* **25**, 2004, s. 1319.
- [40] Yeo S. G. a kol.: Antimicrobial effect of tea extract from green tea, oolong tea andblack tea. *J. Korean Soc. Food Nutr.* **24**, 1981, s. 293. In: Hyung-Jun, J., Sung-Chul, Y., Seong-Geun, O.: Preparation and antibacterial effects of Ag–SiO₂ thin films by sol–gel method. *Biomaterials* **24**, 2003, s. 4921.
- [41] Feng Q. L. a kol.: Mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on E.coli and Staphylococcus aureus. *J Biomed Mater Res* **52**, 2000, s. 662. In: Hyung-Jun, J., Sung-Chul, Y., Seong-Geun, O.: Preparation and antibacterial effects of Ag–SiO₂ thin films by sol–gel method. *Biomaterials* **24**, 2003, s. 4921.
- [42] Kawashita M. a kol.:Antibacterial silver-containing silica glass preparedby sol–gel method. *Biomaterials* **21**, 2000, s.393. In: Hyung-Jun, J., Sung-Chul, Y., Seong-Geun, O.: Preparation and antibacterial effects of Ag–SiO₂ thin films by sol–gel method. *Biomaterials* **24**, 2003, s. 4921.
- [43] Toshikazu T.: Antimicrobial agent composed of silica–gel with silver complex. *Inorganic Mater.* **6**, 1999, s. 505. In: Hyung-Jun, J., Sung-Chul, Y., Seong-Geun, O.: Preparation and antibacterial effects of Ag–SiO₂ thin films by sol–gel method. *Biomaterials* **24**, 2003, s. 4921.
- [44] Bruni, s. a kol.: IR and NMR study of nanoparticle–support interactions in Fe₂O₃–SiO₂ nanocomposite prepared by a sol–gel method. *Nanostruct. Mater.* **11**, 1999, s. 573. In: Hyung-Jun, J., Sung-Chul, Y., Seong-Geun, O.: Preparation and antibacterial effects of Ag–SiO₂ thin films by sol–gel method. *Biomaterials* **24**, 2003, s. 4921.
- [45] Kokkorisa, M. a kol.: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **188**, 2002, s. 67.
- [46] Kawashita, M. a kol.: Antibacterial silver-containing silica glass prepared by sol-gel method. *Biomaterials* **21**, 2000, s. 393.
- [47] Vodvárka, Z.: *Biochemie*. Praha, Academia 1996, s. 83.
- [48] Jelínek, J., Zicháček, V.: *Biologie pro gymnázia*. Olomouc, Nakladatelství Olomouc1996, s. 20.
- [49] Bareš, S., Zajíc, J.: *Chemie a technologie tenzidů a detergentů*. Praha,VŠCHT Praha 1982, s.166.

- [50] http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060421/10_smaceni_2.pdf.
- [51] Malinovská H.: Studium povrchu uhlíkových kompositů pro bioaplikace. [Diplomová práce]. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2003.
- [52] <http://www.pismak.cz/index.php?data=read&id=127634>.
- [53] <http://www.natur.cuni.cz/~pcoufal/extrakce.pdf>.
- [54] http://66.249.93.104/search?q=cache:ci_olvXMr9YJ:www.vuzv.cz/vyziva/studie11.rtf+Escherichia+Coli&hl=cs&ct=clnk&cd=34&lr=lang_cs.
- [55] <http://www.agronavigator.cz/az/vis.aspx?id=76555>.
- [56-] http://www.biotox.cz/toxikon/bakterie/bakterie/escherichia_coli.htm.
- [57] Walachová, K., Bačáková, L., Dvořánková, B. a kol.: Chem. Listy 96, 2002, s. 19.

7 ZOZNAM PRÍLOH

Príloha č. 1: Kosínusy kontaktných uhlov z OA Lucia G

Príloha č. 2: Snímky testu špinivosti

Prílohy iba na CD

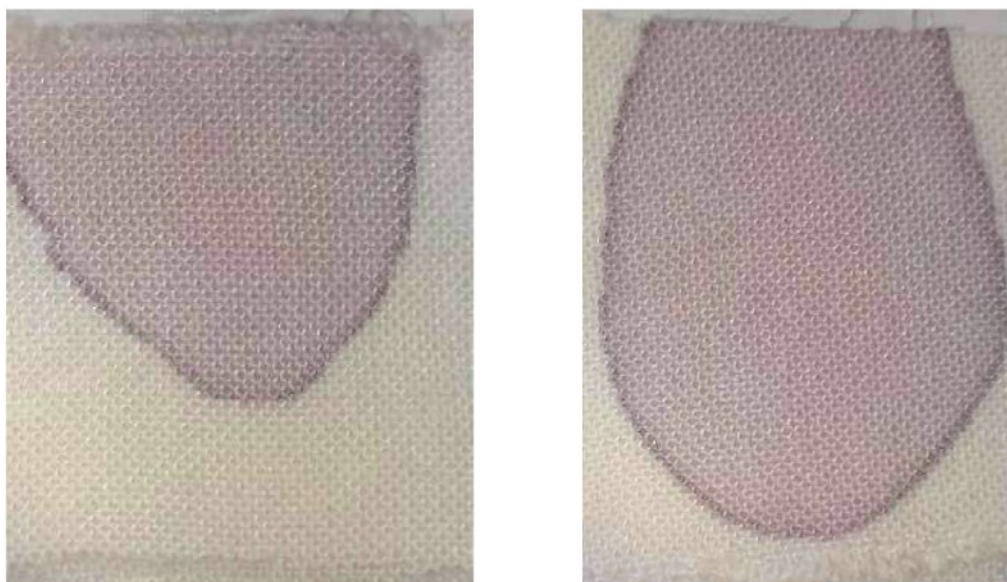
Príloha č. 1:



Obr. 7.1: VS – povrch modifikovaný atmosferickou plazmou. V ľavo nesilylovaná vzorka, v pravo vzorka so silylovaným povrchom



Obr. 7.2: VS – povrch modifikovaný atmosferickou plazmou. V ľavo vzorka s nanesenou kremičitou vrstvou a silylovaným povrchom. V pravo vzorka s kremičitou vrstvou



Obr. 7.3: VS – nemodifikovaný povrch. V ľavo vzorka so silylovaným povrchom.
V pravo vzorka s neupraveným povrchom



Obr. 7.4: VS – nemodifikovaný povrch. V ľavo vzorka s nanesenou kremičitou vrstvou.
V pravo vzorka s kremičitou vrstvou a silylovaným povrchom



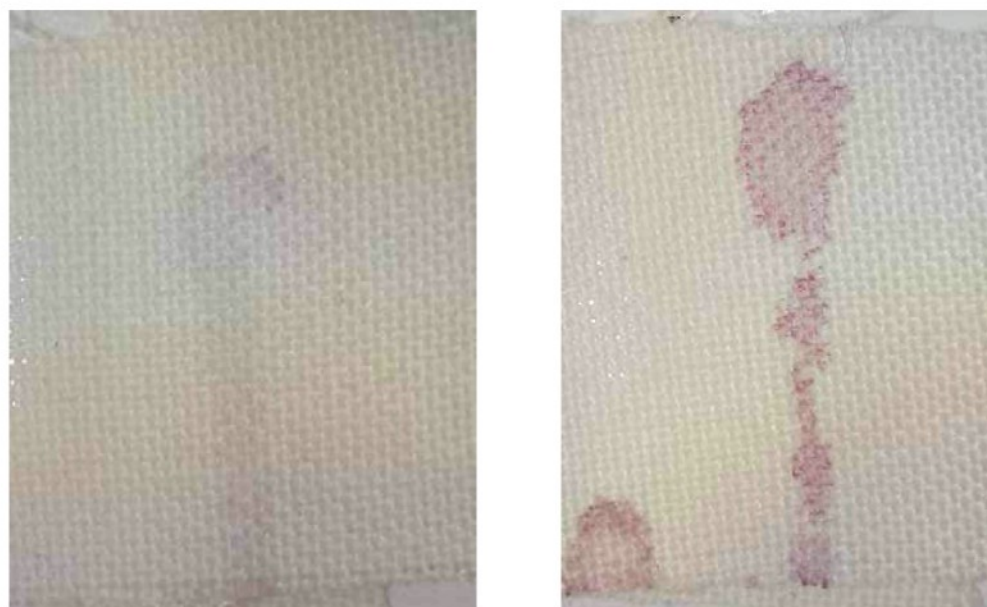
Obr. 7.5: PP – nemodifikovaný povrch. V ľavo neupravovaná vzorka. V pravo vzorka so silylovaným povrchom



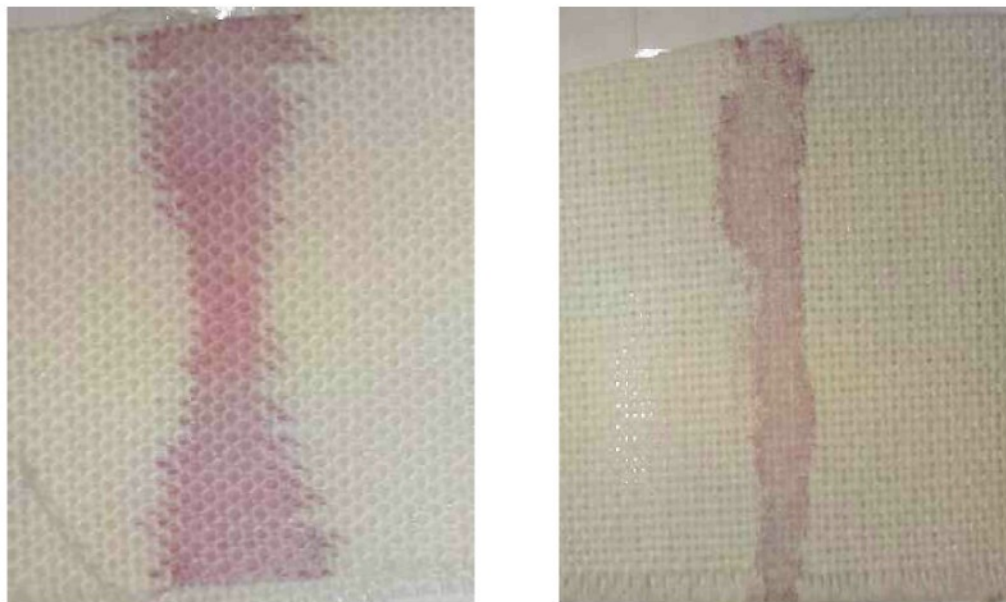
Obr. 7.6: PP- nemodifikovaný povrch. V ľavo vzorka s kremičitou vrstvou. V pravo vzorka s kremičitou vrstvou a silylovaným povrchom



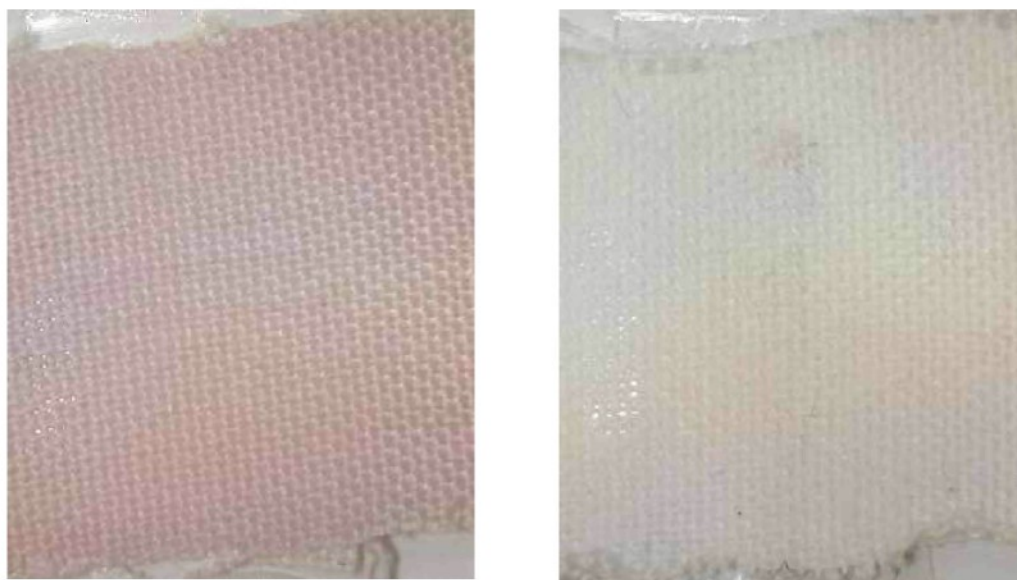
Obr. 7.7: PP – povrch modifikovaný atmosferickou plazmou. V ľavo vzorka so silylovaným povrchom. V pravo vzorka s neupravovaným povrchom



Obr. 7.8: PP – povrch modifikovaný atmosferickou plazmou. V ľavo vzorka s nanesenou kremičitou vrstvou a silylovaným povrchom. V pravo vzorka s nanesenou kremičitou vrstvou



Obr. 7.9: PP – modifikovaný nízkotlakou plazmou. V pravo vzorka s naneseným kremičitým povrchom. V ľavo vzorka s kremičitou vrstvou a silylovaným povrchom



Obr. 7.10: PP – modifikovaný nízkotlakou plazmou. V ľavo vzorka s neupraveným povrchom. V pravo vzorka so silylovaným povrchom.

Príloha č. 2:

Tabuľka 7.6: Sklo – destilovaná voda

čínidlo	úhol	1 kvapka				2 kvapka				3 kvapka				4 kvapka				priem.θ	s
Neupravené	θ	11,4	11,9	11,4	11,6	11,8	11,8	11,9	11,8	12,6	11,6	11,4	12,6	11,8	11,4	13,6	12,5	11,9	0,6
	cos θ	0,980	0,978	0,980	0,980	0,979	0,979	0,979	0,979	0,976	0,980	0,98	0,976	0,979	0,98	0,972	0,976	0,978	0,002
HMDS	θ	72,6	74,3	72,5	72,1	70,6	71,6	70,0	70,9	71,9	71,2	72,7	71,8					71,9	1,1
	cos θ	0,299	0,271	0,3	0,307	0,332	0,315	0,341	0,327	0,31	0,322	0,297	0,312					0,311	0,018
TMCS	θ	71,0	71,1	71,9	70,6	70,1	71,9	70,1	69,2	70,0	71,9	68,9	69,5	69,2	72,1	72,1	70,7	70,6	1,1
	cos θ	0,326	0,324	0,310	0,332	0,340	0,31	0,340	0,355	0,341	0,310	0,36	0,35	0,355	0,308	0,308	0,331	0,332	0,018
HMDS s.ch.	θ	94,4	96,0	96,1	65,5	90,7	89,7	89,0	89,8	93,8	93,3	92,6	93,2					92,8	7,8
	cos θ	-0,077	-0,105	-0,107	0,414	-0,012	0,006	0,018	0,004	-0,067	-0,057	-0,045	-0,056					-0,05	0,133
TMCS s.ch	θ	79,1	81,1	80,6	80,6	83,1	82,2	82,2	82,7	83,3	81,9	82,2	82,9					82,2	1,2
	cos θ	0,189	0,155	0,164	0,164	0,120	0,136	0,136	0,127	0,117	0,140	0,135	0,124					0,137	0,021

Poznámka ku tabuľke: políčka bez hodnôt značia, že kontaktný uhol bol meraný, ale kvapka pri kontakte s povrchom vsiakla do povrchu

Tabuľka 7.7: Sklo – dijudmethan

čínidlo	úhol	1 kvapka				2 kvapka				3 kvapka				4 kvapka				priem.θ	s
Neupravené	θ	19,6	19,7	19,9	18,2	17,9	17,9	18,1	19,5	22,6	22,78	22,62	22,3	18,1	19,1	19,3	19,4	19,9	1,7
	cos θ	0,942	0,941	0,940	0,950	0,951	0,951	0,951	0,942	0,923	0,922	0,923	0,925	0,951	0,945	0,944	0,943	0,941	0,01
HMDS	θ	47,1	46,5	48,7	48,6	49,8	48,9	49,8	50,9	49,3	48,5	47,9	48,6	48,9	49,0	47,7	49,8	46,2	1,1
	cos θ	0,681	0,689	0,660	0,662	0,645	0,658	0,645	0,631	0,652	0,663	0,670	0,662	0,658	0,656	0,673	0,645	0,692	0,014
TMCS	θ	49,9	47,8	50,7	49,3	49,2	48,9	48,6	47,8	49,0	48,4	47,0	47,0	46,8	45,7	47,6	46,5	48,1	1,3
	cos θ	0,644	0,672	0,634	0,652	0,653	0,658	0,662	0,672	0,656	0,664	0,682	0,682	0,684	0,699	0,674	0,688	0,667	0,017
HMDS s.ch.	θ	49,4	50,2	49,8	49,8	42,1	42,3	42,4	42,3	49,4	48,5	50,1	49,4	47,6	47,0	47,6	47,4	47,2	3,0
	cos θ	0,651	0,640	0,645	0,645	0,742	0,739	0,739	0,740	0,650	0,662	0,642	0,651	0,674	0,682	0,674	0,677	0,679	0,038
TMCS s.ch	θ	47,4	46,2	45,3	46,2	43,7	47,6	45,9	47,5	45,5	44,4	44,7	44,3					45,8	1,3
	cos θ	0,677	0,692	0,703	0,692	0,722	0,674	0,695	0,676	0,701	0,714	0,711	0,715					0,697	0,016

Pozn. viz. tabuľka 7.6

Tabuľka 7.8: Sklo – ethylenglykol

čínidlo	úhol	1 kvapka				2 kvapka				3 kvapka				4 kvapka				priem.θ	s
Neupravené	θ	9,5	10,6	9,5	9,5	9,1	9,9	9,9	9,0	9,75	9,85	10,9	10,9					10,0	0,6
	cos θ	0,986	0,983	0,986	0,986	0,987	0,985	0,985	0,988	0,986	0,985	0,982	0,982					0,985	0,002
HMDS	θ	49,0	49,8	48,7	49,8	47,8	47,9	49,8	48,6	43,4	43,5	41,1	41,8					46,8	3,2
	cos θ	0,656	0,646	0,660	0,646	0,672	0,670	0,646	0,661	0,727	0,725	0,753	0,745					0,685	0,039
TMCS	θ	52,8	53,5	51,1	50,2	50,9	50,9	52,4	52,4	50,2	49,8	52,8	52,0	53,5	52,8	52,1	51,7	51,8	1,1
	cos θ	0,605	0,595	0,628	0,641	0,630	0,630	0,610	0,610	0,64	0,646	0,605	0,615	0,595	0,605	0,614	0,619	0,618	0,016
HMDS s.ch.	θ	61,3	31,9	61,4	61,5	55,6	54,9	54,4	54,9	56,3	57,2	56,6	59,7	56,7	57,6	57,6	57,6	56,2	6,6
	cos θ	0,480	0,849	0,479	0,477	0,565	0,575	0,582	0,574	0,554	0,541	0,551	0,504	0,550	0,536	0,536	0,536	0,556	0,083
TMCS s.ch	θ	66,3	66,9	66,4	67,4	73,1	74,5	73,6	73,8	70,3	69,3	70,7	70,9					70,2	2,9
	cos θ	-0,402	-0,393	-0,401	-0,385	-0,291	-0,267	-0,282	-0,279	-0,338	-0,353	-0,331	-0,328					0,338	0,048

Pozn. viz.tabuľka 7.6

Tabuľka 7.9: PP - destilovaná voda

čínidlo	úhol	1 kvapka				2 kvapka				3 kvapka				4 kvapka				priem.θ	s
Neupravené	θ	149,0	138,6	143,4	149,0	130,5	135,0	134,7	138,6	136,2	135,6	138,6	140,3	130,8	130,8	138,9	135,0	137,8	5,5
	cos θ	0,857	0,75	0,803	0,857	0,65	0,707	0,704	0,750	0,722	0,714	0,750	0,769	0,653	0,653	0,753	0,707	0,741	0,061
HMDS	θ	136,6	138,4	137,8	138,0	131,8	132,1	130,4	131,2	139,9	139,6	139,9	138,9					136,2	3,6
	cos θ	0,727	0,748	0,74	0,743	0,667	0,67	0,648	0,658	0,765	0,761	0,765	0,754					0,722	0,044
TMCS	θ	122,4	119,1	121,8	119,7	128,7	127,6	127,2	127,2	120,4	120,4	121,1	119,6					122,9	3,5
	cos θ	0,536	0,486	0,527	0,495	0,625	0,610	0,605	0,605	0,505	0,505	0,516	0,495					0,544	0,05
HMDS s.ch.	θ	117,4	116,4	117,8	117,2	116,2	116,2	117,5	116,6	121,6	121,4	120,4	121,1	119,3	121,1	121,2	120,6	118,9	2,1
	cos θ	0,461	0,444	0,467	0,457	0,441	0,441	0,462	0,448	0,524	0,522	0,505	0,517	0,489	0,516	0,518	0,509	0,483	0,032
TMCS s.ch	θ	128,0	126,1	127,1	126,1	128,8	128,9	130,4	130,8	129,5	128,4	128,8	127,2					128,4	1,4
	cos θ	0,615	0,59	0,604	0,59	0,627	0,628	0,649	0,653	0,636	0,622	0,626	0,605					0,621	0,02

Pozn. viz.tabuľka 7.6

Tabuľka 7.10: PP – diiodmethan

čínidlo	úhol	1 kvapka				2 kvapka				3 kvapka				4 kvapka				priem.θ	s
Neupravené	θ	80,9	85,9	79,5	80,4	74,2	81,9	76,6	76,6	83,3	86,7	83,8	84,6					81,2	3,8
	cos θ	0,157	0,071	0,183	0,167	0,273	0,141	0,231	0,231	0,117	0,058	0,109	0,095					0,153	0,065
HMDS	θ																		
	cos θ																		
TMCS	θ																		
	cos θ																		
HMDS s.ch.	θ																		
	cos θ																		
TMCS s.ch	θ																		
	cos θ																		

Pozn. viz.tabuľka 7.6

Tabuľka 7.11: PP – ethylenglykol

čínidlo	úhol	1 kvapka				2 kvapka				3 kvapka				4 kvapka				priem.θ	s
Neupravené	θ	126,5	129,4	126,2	122,8	134,9	136,7	136,7	136,7	136,7	136	138,3	133,8	129,3	131,5	129,3	128,1	132,1	4,602
	cos θ	-0,595	-0,634	-0,59	-0,542	-0,706	-0,727	-0,727	-0,727	-0,727	-0,719	-0,747	-0,693	-0,634	-0,662	-0,634	-0,616	-0,67	0,06
HMDS	θ	115,4	117	113,1	114,2	123,5	122,2	120,9	123,1	120,9	118,6	119,3	120	112,1	113,4	111,9	113,4	117,4	3,978
	cos θ	-0,429	-0,455	-0,392	-0,41	-0,553	-0,532	-0,513	-0,547	-0,513	-0,478	-0,489	-0,5	-0,375	-0,398	-0,372	-0,397	-0,461	0,062
TMCS	θ	113	113,5	113,8	114,3	124,2	122,7	122,9	121,4	120	118,7	116,7	114					117,9	4,031
	cos θ	-0,39	-0,398	-0,404	-0,411	-0,562	-0,541	-0,543	-0,521	-0,5	-0,481	-0,45	-0,407					-0,469	0,062
HMDS s.ch.	θ	111,3	114,1	111,8	112,4	109,5	112,6	112	111,4	117	116,6	115,5	116,4					112,3	2,374
	cos θ	-0,364	-0,409	-0,371	-0,381	-0,333	-0,385	-0,374	-0,364	-0,455	-0,448	-0,43	-0,444					-0,379	0,038
TMCS s.ch	θ	118,8	118,4	117,2	117,5	112,4	111,9	113,7	113,2	108,1	108,6	109,5	109,9					113,3	3,723
	cos θ	-0,481	-0,475	-0,457	-0,462	-0,381	-0,373	-0,402	-0,395	-0,311	-0,319	-0,333	-0,341					-0,395	0,059

Pozn. viz.tabuľka 7.6

Tabuľka 7.12: PL – destilovaná voda

čínidlo	úhol	1 kvapka				2 kvapka				3 kvapka				4 kvapka				priem.θ	s
Neupravené	θ	114,1	119,1	114,1	114,6	118,7	115,6	116,2	116,1	116,3	114,0	115,2	116,3					115,9	1,6
	cos θ	-0,408	-0,486	-0,408	-0,417	-0,479	-0,432	-0,442	-0,44	-0,443	-0,407	-0,425	-0,443					-0,437	0,025
HMDS	θ	124,3	123,9	124,7	124,5	121,3	122,2	122,6	121,3	119,6	123,0	123,0	123,0	121,0	121,2	121,1	121,5	122,4	1,4
	cos θ	-0,564	-0,558	-0,57	-0,567	-0,519	-0,532	-0,538	-0,52	-0,494	-0,544	-0,544	-0,544	-0,515	-0,517	-0,517	-0,523	-0,536	0,021
TMCS	θ	116,5	115,8	118,0	115,4	112,8	115,4	115,4	117,6	112,8	114,3	111,8	111,4					114,8	2,1
	cos θ	-0,446	-0,435	-0,470	-0,429	-0,388	-0,429	-0,429	-0,463	-0,388	-0,412	-0,372	-0,365					-0,419	0,033
HMDS s.ch.	θ	105,3	107,8	108,6	107,2	108,0	110,5	111,5	110,0	106,1	109	107,3	107,5					108,2	1,7
	cos θ	-0,263	-0,305	-0,320	-0,296	-0,309	-0,350	-0,367	-0,342	-0,277	-0,326	-0,298	-0,300					-0,313	0,029
TMCS s.ch	θ																		
	cos θ																		

Pozn. viz.tabuľka 7.6

Tabuľka 7.13: Wo – destilovaná voda

čínidlo	úhol	1 kvapka				2 kvapka				3 kvapka				4 kvapka				priem.θ	s
Neupravené	θ	140,5	142,4	142,6	144,9	140,3	142,6	144,9	142,9	143,1	148,8	143,1	143,1					143,3	2,1
	cos θ	-0,772	-0,792	-0,795	-0,818	-0,769	-0,795	-0,818	-0,797	-0,80	-0,855	-0,800	-0,800					-0,802	0,021
HMDS	θ	137,2	136,7	137,1	138,1	139,3	138,6	138,3	137,9	142,4	144,8	144,8	143,7	137,9	134,9	135,2	136,2	139	3,1
	cos θ	-0,733	-0,728	-0,733	-0,744	-0,758	-0,750	-0,747	-0,742	-0,792	-0,818	-0,817	-0,806	-0,742	-0,706	-0,71	-0,722	-0,754	0,035
TMCS	θ	118,4	120,4	119,2	122,3	121,6	119,2	122,5	122,3	122,2	122,6	120,9	119,6					120,9	1,5
	cos θ	-0,476	-0,506	-0,488	-0,535	-0,524	-0,488	-0,537	-0,535	-0,532	-0,538	-0,513	-0,494					-0,514	0,022
HMDS s.ch.	θ	122,0	120,0	121,1	121	135,9	133,8	133,5	134,3	117,7	116,5	118,9	117,7	134,1	134,1	132,8	133,7	124,7	7,5
	cos θ	-0,529	-0,500	-0,516	-0,515	-0,718	-0,692	-0,689	-0,699	-0,466	-0,447	-0,484	-0,465	-0,696	-0,696	-0,679	-0,691	-0,57	0,104
TMCS s.ch	θ	126,5	126,5	125,0	125,1	122,6	122,2	125,8	123,5									124,6	1,5
	cos θ	-0,595	-0,595	-0,573	-0,575	-0,538	-0,532	-0,584	-0,553									-0,568	0,023

Pozn. viz.tabuľka 7.6

Tabuľka 7.14: Wo - ethylenglykol

číslo	úhol	1 kvapka				2 kvapka				3 kvapka				4 kvapka				priem.θ	s
Neupravené	θ	108,5	106,1	106,6	106,5	106,7	105,7	106,4	107,4	107,4	107,9	105,4	106,3					106,7	0,9
	cos θ	-0,077	-0,105	-0,107	0,414	-0,012	0,006	0,018	0,004	-0,067	-0,057	-0,045	-0,056					-0,05	0,133
HMDS	θ	121,4	119,5	121,7	121,3	112,5	114	113,0	112,6	121,5	121,0	121,0	121,4					118,4	3,9
	cos θ	-0,521	-0,493	-0,526	-0,52	-0,383	-0,407	-0,391	-0,385	-0,522	-0,516	-0,515	-0,521					-0,475	0,06
TMCS	θ	114,2	115,4	112,5	115,0	113,6	115,4	113,1	111,0	112,4	116,5	117,6	115,4					114,4	1,8
	cos θ	-0,41	-0,429	-0,382	-0,423	-0,4	-0,429	-0,392	-0,359	-0,381	-0,446	-0,463	-0,429					-0,413	0,029
HMDS s.ch.	θ	112,8	115,8	112,9	112,9	108,0	109,5	109,8	109,1	112,5	113,4	113,9	113,3	114,5	113,4	113,5	113,8	112,3	2,1
	cos θ	-0,388	-0,435	-0,39	-0,388	-0,31	-0,333	-0,339	-0,327	-0,383	-0,398	-0,405	-0,395	-0,415	-0,397	-0,398	-0,404	-0,379	0,034
TMCS s.ch	θ	112,5	111,0	111,0	112,1	108,0	107,3	107,0	108,8	113,8	108,6	113,4	109,7					110,3	2,3
	cos θ	-0,382	-0,359	-0,359	-0,377	-0,308	-0,298	-0,292	-0,323	-0,404	-0,318	-0,398	-0,337					-0,347	0,037

Pozn. viz. tabuľka 7.6

Tabuľka 7.15: PP – destilovaná voda

čidlo	úhol	1 kvapka				2 kvapka				3 kvapka				4 kvapka				priem.θ	s
Neupravené	θ	121,6	121,3	120,7	121,0	119,8	120,0	121,6	120,0	120,8	120,6	120,8	120,1					120,7	0,6
	cos θ	-0,524	-0,519	-0,511	-0,516	-0,497	-0,500	-0,524	-0,500	-0,512	-0,509	-0,512	-0,501					-0,511	0,009
Plazma	θ	105,9	104,7	105,9	105	105,4	104,9	104,1	105,0	108,8	108,7	108,8	108	108,8	107,5	108,2	108,1	106,3	1,7
	cos θ	-0,274	-0,254	-0,275	-0,258	-0,265	-0,257	-0,243	-0,259	-0,322	-0,321	-0,322	-0,309	-0,322	-0,301	-0,312	-0,311	-0,280	0,029
Korona	θ																		
	cos θ																		
Neupravené TMCS	θ	113,6	114,2	114,2	114,1	114,8	114,8	114,4	114,5	118,5	118,1	117,9	118,0					115,6	1,8
	cos θ	-0,400	-0,410	-0,41	-0,409	-0,419	-0,419	-0,413	-0,415	-0,477	-0,471	-0,467	-0,469					-0,432	0,028
Plazma TMCS	θ	108,8	108,0	108,5	108,1	101,4	101	101,8	101,4	100,0	101,1	101,0	101,0					103,5	3,6
	cos θ	-0,322	-0,309	-0,318	-0,311	-0,197	-0,19	-0,204	-0,197	-0,174	-0,192	-0,191	-0,191					-0,233	0,058
Korona TMCS	θ	115,4	116,1	115,1	115,1	113,1	113,9	114,5	113,2	107,5	107,9	107,6	107,1					112,2	3,4
	cos θ	-0,429	-0,44	-0,425	-0,425	-0,392	-0,405	-0,414	-0,394	-0,301	-0,307	-0,303	-0,295					-0,378	0,055
Neupravené Si8	θ	112,8	111,8	111,7	111,5	90,0	92,1	91,43	90,99	90,5	90,0	90,61	90,4					91,06	10,0
	cos θ	-0,387	-0,372	-0,369	-0,367	6E-17	-0,037	-0,025	-0,017	-0,008	6E-17	-0,011	-0,006					-0,018	0,17
Plazma Si8	θ	103,4	105,1	104,0	105	99,24	97,04	98,02	98,67	97,3	96,8	97,8	97,4	105,3	107,6	105,4	106,0	101,5	3,8
	cos θ	-0,232	-0,261	-0,242	-0,259	-0,161	-0,123	-0,139	-0,151	-0,127	-0,119	-0,137	-0,13	-0,263	-0,303	-0,266	-0,276	-0,200	0,066
Korona Si8	θ																		
	cos θ																		
Neupravené Si8+TMCS	θ	112,3	113,9	112,9	112,4	111,8	110,6	111,6	111,6	111,2	110,3	111,4	111,5					111,8	0,9
	cos θ	-0,379	-0,405	-0,389	-0,381	-0,371	-0,352	-0,368	-0,369	-0,362	-0,348	-0,364	-0,366					-0,371	0,015
Plazma Si8+TMCS	θ																		
	cos θ																		
Korona Si8+TMCS	θ																		
	cos θ																		

Pozn. viz.tabuľka 7.6

Tabuľka 7.16: PP - diiodmethan

čidlo	úhol	1 kvapka				2 kvapka				3 kvapka				4 kvapka				priem.θ	s
Neupravené	θ	81,3	81,3	81,9	81,1	84,6	85,0	85,9	85,0	77,1	78,6	78,1	77,9					81,5	2,9
	cos θ	0,151	0,151	0,14	0,154	0,094	0,087	0,07	0,087	0,224	0,198	0,206	0,208					0,148	0,051
Plazma	θ	53,1	52,8	53,4	52,9	54,7	53,7	54,3	54,0	52,5	51,9	51,4	51,1	49,1	50,1	49,6	50,0	52,2	1,7
	cos θ	0,600	0,605	0,596	0,602	0,579	0,592	0,583	0,588	0,608	0,617	0,625	0,629	0,655	0,641	0,649	0,643	0,613	0,024
Korona	θ																		
	cos θ																		
Neupravené TMCS	θ	72,5	72,6	72,5	72,4	71,4	72,0	71,9	71,9	71,8	71,0	69,4	70,9					71,6	0,9
	cos θ	0,301	0,3	0,301	0,302	0,319	0,309	0,309	0,309	0,313	0,325	0,352	0,327					0,316	0,015
Plazma TMCS	θ																		
	cos θ																		
Korona TMCS	θ																		
	cos θ																		
Neupravené Si8	θ	76,8	78,6	78,4	77,5	77,1	76,9	77,0	77,3	78,2	79,2	78,2	77,8					77,7	0,7
	cos θ	0,228	0,198	0,202	0,217	0,223	0,225	0,225	0,219	0,205	0,187	0,205	0,211					0,212	0,012
Plazma Si8	θ	51,7	49,8	51,0	51,0	48,9	49,2	49,2	49,0	52,9	52,6	52,2	52,0					55,2	1,5
	cos θ	0,62	0,645	0,629	0,629	0,658	0,654	0,654	0,656	0,602	0,607	0,613	0,615					0,571	0,02
Korona Si8	θ	49,3	49,6	49,4	49,6	59,5	59,1	59,3	58,9	56,7	57,5	56,3	56,6					55,2	4,1
	cos θ	0,652	0,648	0,65	0,648	0,508	0,513	0,511	0,515	0,548	0,538	0,555	0,55					0,571	0,059
Neupravené Si8+TMCS	θ																		
	cos θ																		
Plazma Si8+TMCS	θ																		
	cos θ																		
Korona Si8+TMCS	θ																		
	cos θ																		

Pozn. viz. tabuľka 7.6

Tabuľka 7.17: PP - ethylenglykol

čínidlo	úhol	1 kvapka				2 kvapka				3 kvapka				4 kvapka				priem.θ	s
Neupravené	θ	122,7	122,1	123,6	123,0	118,7	118,2	118,9	118,0	120,9	120,6	121,6	120,8	120,8	120,7	120,1	120,7	120,7	1,6
	cos θ	-0,54	-0,531	-0,553	-0,544	-0,48	-0,472	-0,483	-0,469	-0,514	-0,509	-0,525	-0,512	-0,511	-0,511	-0,502	-0,511	-0,511	0,024
Plazma	θ	125,9	126,0	125,2	126,2	125,3	126,2	125,2	126,0	122,6	124,5	123,2	123,9					125,0	1,2
	cos θ	-0,587	-0,588	-0,576	-0,591	-0,578	-0,59	-0,576	-0,588	-0,538	-0,566	-0,547	-0,558					-0,574	0,017
Korona	θ																		
	cos θ																		
Neupravené TMCS	θ	126,7	127,4	126,5	126,4	131,4	131,6	131,4	131,4	128,1	128,4	128,9	128,0					128,8	1,9
	cos θ	-0,598	-0,607	-0,595	-0,593	-0,661	-0,664	-0,661	-0,661	-0,618	-0,622	-0,628	-0,616					-0,627	0,027
Plazma TMCS	θ	123,3	123,3	123,9	123,3	126,0	125,8	125,3	125,9	125,1	126,4	126,2	126,1					125,1	1,2
	cos θ	-0,549	-0,549	-0,558	-0,549	-0,588	-0,585	-0,578	-0,587	-0,575	-0,593	-0,591	-0,59					-0,575	0,017
Korona TMCS	θ	126,1	126,5	125,6	126,0	125,8	125,7	125,9	125,8	119,0	119,6	120,4	120,0					123,9	2,9
	cos θ	-0,589	-0,595	-0,582	-0,588	-0,584	-0,583	-0,586	-0,584	-0,485	-0,494	-0,506	-0,500					-0,557	0,043
Neupravené Si8	θ	124,5	123,8	123,9	124,0	132	131,3	132,6	131,1	128,7	128,5	128,8	128,6	127,4	129,0	127,3	127,5	128,1	2,8
	cos θ	-0,566	-0,557	-0,558	-0,558	-0,669	-0,660	-0,677	-0,658	-0,626	-0,623	-0,626	-0,624	-0,607	-0,629	-0,606	-0,608	-0,616	0,038
Plazma Si8	θ	112,7	113,3	113,3	113,0	111,6	112,7	112,9	112,8	109,1	110,0	109,1	109,1					111,7	1,7
	cos θ	-0,386	-0,395	-0,395	-0,391	-0,368	-0,386	-0,389	-0,387	-0,326	-0,343	-0,326	-0,328					-0,369	0,028
Korona Si8	θ	128,0	128,2	127,9	128,1	121,2	120,8	120,2	121,2	123,0	122,2	120,0	121,3	124,0	124,4	122,0	122,6	123,4	2,9
	cos θ	-0,616	-0,619	-0,614	-0,617	-0,517	-0,511	-0,503	-0,517	-0,544	-0,532	-0,500	-0,52	-0,558	-0,565	-0,531	-0,538	-0,551	0,042
Neupravené Si8+TMCS	θ	121,3	119,8	121,6	121,4	123,2	123,7	123,7	123,6	125,6	123,8	124,1	124,0	122,5	122,3	123,1	122,5	122,9	1,6
	cos θ	-0,520	-0,497	-0,523	-0,520	-0,548	-0,554	-0,554	-0,554	-0,581	-0,557	-0,561	-0,559	-0,537	-0,534	-0,546	-0,538	-0,543	0,02
Plazma Si8+TMCS	θ	121,9	121,4	121,5	121,5	122,9	123,1	122,3	122,2	123,6	123,2	123,1	123,4	122,5	131,3	122,7	122,0	122,4	2,3
	cos θ	-0,528	-0,521	-0,522	-0,523	-0,543	-0,546	-0,534	-0,533	-0,553	-0,548	-0,547	-0,551	-0,537	-0,660	-0,541	-0,53	-0,536	0,032
Korona Si8+TMCS	θ	124,7	125,4	123,9	124,0	118,9	120,5	118,7	118,8	117,1	118,8	118,6	118,4	117,5	118,6	119,0	118,1	120,1	2,8
	cos θ	-0,570	-0,579	-0,558	-0,559	-0,484	-0,507	-0,481	-0,482	-0,456	-0,482	-0,479	-0,476	-0,461	-0,478	-0,484	-0,471	-0,501	0,04

Pozn. viz. tabuľka 7.6

Tabuľka 7.18: VS – destilovaná voda

číslo	úhol	1 kvapka				2 kvapka				3 kvapka				4 kvapka				priem.θ	s
Neupravené	θ																		
	cos θ																		
Plazma	θ																		
	cos θ																		
Neupravené HMDS	θ																		
	cos θ																		
Plazma HMDS	θ																		
	cos θ																		
Neupravené Si8	θ	124,9	125,1	124,5	124,9	117,1	117,1	118,4	117,8	116,1	117,1	117,5	117,1	127,0	126,9	127,7	127,1	121,7	4,5
	cos θ	-0,572	-0,575	-0,567	-0,572	-0,456	-0,456	-0,475	-0,467	-0,440	-0,456	-0,462	-0,456	-0,602	-0,6	-0,611	-0,603	-0,525	0,066
Plazma Si8	θ	119,8	119,3	120,0	119,7	117,5	117,6	117,1	117,2	122,5	121,5	122,6	121,7	127,0	126,9	127,7	127,1	119,8	3,7
	cos θ	-0,497	-0,489	-0,500	-0,495	-0,462	-0,463	-0,455	-0,457	-0,538	-0,522	-0,538	-0,526	-0,602	-0,600	-0,611	-0,603	-0,497	0,054
Neupravené Si8+HMDS	θ	119,3	120,4	120,6	120,3	121,0	121,9	121,0	120,9	123,9	123,8	124,1	123,7	121,3	122,2	122,4	122,0	121,8	1,4
	cos θ	-0,489	-0,506	-0,508	-0,505	-0,514	-0,529	-0,514	-0,514	-0,557	-0,556	-0,561	-0,555	-0,52	-0,533	-0,536	-0,53	-0,527	0,021
Plazma Si8+HMDS	θ	124,4	123,8	123,4	123,1	119,2	119,2	120,4	120,0	119,0	118,4	118,4	118,2	119,2	118,2	119,4	119,1	120,2	2,1
	cos θ	-0,565	-0,557	-0,551	-0,546	-0,488	-0,488	-0,506	-0,500	-0,484	-0,475	-0,475	-0,472	-0,488	-0,473	-0,491	-0,486	-0,503	0,031

Pozn. viz. tabuľka 7.6

Tabuľka 7.19: VS - diiodmethan

číslo	úhol	1 kvapka				2 kvapka				3 kvapka				4 kvapka				priem.θ	s
neupravené	0 cos θ																		
Plazma	θ cos θ																		
Neupravené HMDS	θ cos θ																		
Plazma HMDS	θ cos θ																		
Neupravené Si8	θ cos θ	75,8	75,6	75,8	75,4	82,8	82,1	82,7	82,1	78,6	78,2	78,1	78,3					78,79	2,8
		0,245	0,248	0,245	0,252	0,125	0,138	0,127	0,138	0,197	0,205	0,205	0,203					0,194	0,048
Plazma Si8	θ cos θ																		
Neupravené Si8+HMDS	θ cos θ																		
Plazma Si8+HMDS	θ cos θ																		

Pozn. viz. tabuľka 7.6