



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

INTEGRACE ANORGANICKÝCH NEROZPUSTNÝCH ČÁSTIC DO POLYMERNÍCH NANOVLÁKEN

Bakalářská práce

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály
Autor práce: **Stanislav Nevyhoštěný**
Vedoucí práce: Ing. Jan Grégr





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

THE INCORPORATION OF INSOLUBLE ANORGANIC PARTICLES INTO POLYMERIC NANOFIBERS

Bachelor thesis

Study programme: B3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942R002 – Nanomaterials
Author: **Stanislav Nevyhoštěný**
Supervisor: Ing. Jan Grégr



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Stanislav Nevyhoštěný**
Osobní číslo: **M11000053**
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Integrace anorganických nerozpustných částic do polymerních nanovláken**
Zadávající katedra: **Katedra chemie**

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

1. Seznamte se s problematikou výroby nerozpustných anorganických sloučenin a polymerních nanovláken různými technologiemi (elektrostatické zvlákňování, drawing, odstředivé zvlákňování).
2. Vypracujte literární rešerši ke studované problematice.
3. Vytypujte anorganické nerozpustné sloučeniny těžkých kovů pro integraci do polymerních nanovláken a připravte nejméně 4 anorganické nerozpustné sloučeniny těžkých kovů v prášcích.
4. Charakterizujte strukturu a složení (SEM, EDS, RFA) připravených prášků a testujte integraci připravených prášků do polymerních nanovláken vybranou technologií.
5. Charakterizujte získané kompozitní vlákenné struktury.
6. Proveďte diskusi výsledků experimentů a navrhnete další možný postup prací.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. BARAKAT, N.A.M. et al: Polymeric nanofibers containing solid nanoparticles prepared by electrospinning and their applications. Chemical Engineering Journal. 156, —2—, 487-495, (2010)
2. BARAKAT, N.A.M. et al: Spider-net within the N6, PVA and PU electrospun nanofiber mats using salt addition: Novel strategy in the electrospinning process. Polymer 50, —18—, 4389-4396, (2009).
3. Ramakrishna, S.: An Introduction to Electrospinning And Nanofibers, World Scientific Publishing, 2005.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Jan Grégr

Katedra chemie

Konzultant bakalářské práce:

Ing. Eva Košťáková, Ph.D.

Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

Datum zadání bakalářské práce:

14. října 2013

Termín odevzdání bakalářské práce:

16. května 2014


prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan




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

Prohlášení

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

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

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

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

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

Datum:

Podpis:

Poděkování

Rád bych na tomto místě poděkoval lidem, bez jejichž spolupráce a kladného přístupu by pro mne bylo dokončení této práce nemyslitelné.

Na prvním místě patří můj vděk vedoucímu práce, panu **Ing. Janu Grégrovi**. Jemu bych chtěl poděkovat za poskytnutí zajímavého a přínosného námětu práce, úvodu do problematiky a profesionální vedení s přátelským přístupem.

Děkuji také zaměstnancům katedry netkaných textilií (FT TUL) **Doc. Ing. Evě Košťákové, Ph.D**, **Ing. Petru Mikešovi, Ph.D**, **Ing. Jiřímu Chvojkovi, Ph.D**, **Ing. Denise Zálešákové, Ing. Tomáši Kalousovi a Bc. Filipu Sanetrníkovi** za ochotu, spolupráci a konzultace.

Nemalý dík patří také dalším zaměstnancům katedry chemie (FP TUL) **Mgr. Martinu Slavíkovi, PhD**, **Marcele Krejčíkové a Haně Šalovské** za asistenci a přátelský přístup při častých návštěvách laboratoře.

Za možnost využití elektronového mikroskopu s EDS analýzou pro charakterizaci vzorků prášků a vláken děkuji panu **Ing. Pavlu Kejzlarovi, Ph.D** (KMT, FS TUL).

Za spolupráci a vedení při testování toxicity připravených částic děkuji **Ing. Lucii Kříklavové, Ph.D a Mgr. Petře Škodové** (NTI TUL).

Za zapůjčení přístroje Gamabeta děkuji **Mgr. Jaroslavu Vyskočilovi** ze ZŠ Husova.

Za mletí částic a jejich charakterizaci na zetasizeru děkuji **Vítu Průškovi** (FT TUL).

Anotace

Práce se zabývala vytypováním a přípravou nerozpustných sloučenin těžkých kovů ve formě nanočástic a jejich následnou integrací do polymerních nanovláken. Z důvodů uvedených v experimentální části práce byly vybrány soli kyseliny wolframové – wolframan olovnatý (PbWO_4), wolframan bismutitý ($\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$), wolframan ceritý ($\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$), wolframan praseodymitý ($\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$), wolframan zirkoničitý ($\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$) a wolframan hafničitý ($\text{Hf}(\text{WO}_4)_2$). Získané práškové materiály byly podrobeny mletí v kulovém mlýnku a následné charakterizaci pomocí zetasizeru a rastrovací elektronové mikroskopie. Částice byly přidány do roztoku polymeru (PVB) a zvlákněny metodami DC a AC elektrospinningu. Získaná kompozitní nanovláknina byla rovněž zkoumána pomocí rastrovací elektronové mikroskopie a byla u nich provedena EDS analýza pro orientační zjištění obsahu částic sloučenin těžkých kovů. Vzhledem k možnému budoucímu využití materiálu byly také provedeny testy toxicity pomocí metod live/dead fluorescenční mikroskopie a respirometrie.

Klíčová slova: nanovláknina, nanočástice, polyvinylbutyral, těžké kovy, wolframany, integrace, elektrospinning, toxicita

Abstract

The aim of the thesis was to select, prepare and incorporate a heavy metal nanoparticles into polymer nanofibers. Due to the reasons listed in the experimental part of the thesis, the final selection of materials comprised of heavy metal salts of tungstic acid – lead tungstate (PbWO_4), bismuth tungstate ($\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$), cerium tungstate ($\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$), praseodymium tungstate ($\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$), zirconium tungstate ($\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$) and hafnium tungstate ($\text{Hf}(\text{WO}_4)_2$). The obtained particles were milled using a ball mill and characterised using a zetasizer and scanning electron microscope. Resulting particles were mixed into a polymer solution (PVB) and made into nanofibers using DC and AC electrospinning. The obtained composite nanomaterials were also examined using scanning electron microscopy and EDS analysis. With respect to the expected possible use of the material, a toxicity tests were also appropriate. These were performed using fluorescence microscopy live/dead analysis and respiration measurement.

Keywords: nanofibers, nanoparticles, polyvinylbutyral, heavy metals, tungstates, incorporation, electrospinning, toxicity

Obsah

Table of Contents

1 Úvod.....	9
2 Teoretická část.....	10
2.1 Rentgenovo záření a ochranné prvky.....	10
2.1.1 Hmotnostní útlumový koeficient.....	13
2.1.2 Polotloušťka materiálu.....	13
2.2 Polymerní nanovlákná.....	15
2.2.1 Elektrostatické zvlákňování (DC electrospinning).....	18
2.2.2 Zvlákňování střídavým proudem (AC electrospinning).....	23
2.3 Vybrané těžké kovy.....	25
2.3.1 Měď – ^{29}Cu	25
2.3.2 Stroncium – ^{38}Sr	25
2.3.3 Zirkon – ^{40}Zr	26
2.3.4 Molybden – ^{42}Mo	26
2.3.5 Kadmium – ^{48}Cd	27
2.3.6 Baryum – ^{56}Ba	27
2.3.7 Cer – ^{58}Ce	27
2.3.8 Praseodym – ^{59}Pr	28
2.3.9 Europium – ^{63}Eu	28
2.3.10 Hafnium – ^{72}Hf	28
2.3.11 Wolfram – ^{74}W	29
2.3.12 Rtuť – ^{80}Hg	29
2.3.13 Olovo – ^{82}Pb	29
2.3.14 Bismut – ^{83}Bi	29
2.3.15 Uran – ^{92}U	30
3 Experimentální část.....	31
3.1 Materiál – vybrané sloučeniny.....	31
3.2 Materiál – Příprava vybraných sloučenin.....	36
3.2.1 Wolframan zirkoničitý – $\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$	36
3.2.2 Wolframan ceritý – $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$	37
3.2.3 Wolframan praseodymitý - $\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$	37
3.2.4 Wolframan hafničitý – $\text{Hf}(\text{WO}_4)_2$	38

3.2.5 Wolframan olovnatý – PbWO_4	38
3.2.6 Wolframan bismutitý – $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$	38
3.3 Charakterizace práškových materiálů.....	39
3.4 Toxicita částic těžkých kovů.....	44
3.4.1 Absorbance.....	44
3.4.2 Live/dead analýza pomocí fluorescenční mikroskopie.....	45
3.4.3 Měření respirační aktivity bakterií v roztoku nanočástic.....	46
3.5 Integrace částic do polymerních nanovláken.....	47
3.6 Útlum gama záření při průchodu kompozitní vrstvou.....	52
3.7 Diskuze výsledků.....	54
4 Závěr.....	56
5 Seznam literatury.....	57

1 Úvod

Když se po roce 1895, kdy Wilhelm Konrad Röntgen objevil záření, které nese od té doby jeho jméno, začaly v souvislosti s používáním rentgenova záření objevovat první zdravotní problémy, byl současně započat vývoj ochranných prostředků proti radiaci. Prvním takovým ochranným prostředkem byly brýle ze silného skla, používané při dentální radiografii W.H. Rollinsem. V roce 1899 pak přišla společnost R. Friedhandler Co. s katalogem ochranných prostředků proti rentgenovému záření. Navzdory alarmujícímu počtu negativních dopadů na lidské zdraví, zaznamenaných například i T. A. Edisonem, veřejnost nevěnovala ochranným prostředkům velkou pozornost a rentgenovo záření nacházelo další a další využití: od odstraňování nežádoucího ochlupení až po detailní měření nohou při prodeji obuvi. Až v roce 1915 přijala British Roentgen Society první obecná opatření týkající se manipulace s rentgenovým zářením. American Roentgen Ray Society učinila stejný krok o sedm let později. Standardem od té doby byla a dodnes stále v mnoha případech zůstává vesta nebo zástěra s olověnými pláty různé tloušťky.

Rychlý vědecký a technologický rozvoj spolu s novými materiály však dovolil výrobu bezolovnatých prvků pro ochranu proti rentgenovému záření. Díky nepřítomnosti olova v materiálu je snížen dopad na životní prostředí. Navíc je výrazně snížena hmotnost oděvu při zachování účinnosti, čímž se snížila námaha zad a kloubů uživatele. To je výhodou zejména při dlouhých procedurách. Zápornou stránkou těchto materiálů je ale jejich cena, výrazně vyšší ve srovnání s olovem. První bezolovnatý materiál byl uveden na trh již v roce 1992 pod názvem Xenolite-NL a značka je do dnešní doby vysokým standardem v této oblasti a to i přes mnoho nových patentovaných technologií a materiálů.

Pro tuto práci byly vytypovány a připraveny sloučeniny těžkých kovů ve formě nanočástic. Částice byly charakterizovány pomocí elektronové mikroskopie a zetasizeru. V zájmu faktu, že tyto nové materiály mají být šetrné k životnímu prostředí, byly provedeny také testy toxicity. Nanoprášky byly následně integrovány do polymerních nanovláken. Stejně jako samotné částice, i výsledný kompozitní materiál byl charakterizován pomocí elektronového mikroskopu. Textilie byly také charakterizovány pomocí energiově disperzní rentgenové spektroskopie. Na závěr byl měřen útlum záření při průchodu kompozitním nanomateriálem.

2 Teoretická část

Teoretická část je rozdělena na tři kapitoly. Obsahem první kapitoly je popis vývoje ochranných prvků proti tvrdému záření včetně rozboru materiálů používaných v dnešní době. Druhá kapitola je věnována metodice přípravy polymerních nanovláken pomocí různých metod, přičemž největší prostor je věnován technologii elektrostatického zvlákňování. V poslední kapitole jsou popsány vybrané těžké kovy a jejich současné aplikace, včetně kompozitních nanomateriálů.

2.1 Rentgenovo záření a ochranné prvky

Objevy radioaktivity a záření X (rentgenova záření) na konci devatenáctého století daly vzniknout novému vědnímu oboru – zdravotní fyzice (orig.: health physics). Rentgenovo záření bylo objeveno v roce 1895 německým fyzikem Wilhelmem Konradem Roentgenem, který v té době pracoval s katodovou trubicí, když si všiml slabé záře v krystalech na jeho stole. Z toho Roentgen usoudil, že z trubice je emitován nový, doposud neznámý, typ záření, které je schopno projít i silným papírem, kterým byla jeho trubice stíněna, a excitovat fosforeskující materiály v místnosti. Zjistil, že toto záření dokáže projít většinou materiálů, včetně lidské tkáně, avšak nepronikne kostmi a kovovými předměty a ve spojení s fotografickou deskou lze vytvořit obraz předmětu, jak je viděn tímto zářením, které nazval zářením X. Prvním proslaveným snímkem byla ruka Roentgenovy ženy s prstenem.



Obrázek 1: Snímek ruky Roentgenovy manželky, převzato z www.life.com

Když pak Roentgen v roce 1896 svůj objev bez zájmu na zisku publikoval, vznikl velký zájem jak ve vědecké sféře, tak mezi technologickými nadšenci, kteří takřka okamžitě přišli s mnoha, často až neuvěřitelnými, aplikacemi. Nespornou výhodou zde byla jednoduchá produkce záření, protože katodové trubice byly velmi dobře známé a rozšířené. Využití našlo Roentgenovo záření již měsíc po jeho objevu v medicíně a to jak v Evropě, tak i v USA. Pouhý rok po objevu bylo záření použito i na bojištích, kdy byly pomocí něj lokalizovány střely v tělech zraněných

vojáků. Mnoho vědců také zanechalo svého dosavadního výzkumu a započali výzkum s tímto novým zářením.

Možnost produkce záření s vlnovou délkou výrazně nižší než viditelné světlo přinášelo nové možnosti ve studiu hmoty, avšak do roku 1912 bylo použití rentgenova záření mimo oblast medicíny zanedbatelné. V roce 1913 ale s vynálezem Coolidgeovy trubice s vysokým vakuem, schopné produkovat rentgenovo záření o energii až 100 keV, bylo možné pořizovat snímky kovových předmětů. V roce 1922 bylo již možné produkovat záření o energii až 200 keV a v roce 1931 to byl již 1 MeV. Záření této energie bylo již v industriální radiografii velmi dobře použitelné.

Jak bylo zmíněno, využití pro rentgenovo záření nacházeli také amatéři. Nadšení pro neviditelné záření s úžasnými účinky zdánlivě nebralo konce: od přístroje pro odstraňování nežádoucího ochlupení, zvaného Tricho systém, přes léčení nejrůznějších tělesných neduhů (bolest, nemoci, závislost či impotence) ozařováním po přístroj pro výběr správné velikosti bot, který v té době vlastnilo každé dobré obuvnictví. Přístroj na obrázku 2 byl používán ještě v roce 1981 v obuvnictví v Madisonu v Západní Virginii.



*Obrázek 2: Přístroj pro výběr bot,
převzato z
www.museumofquackery.com*

Ať už nadšenci, doktoři či vědci, kdokoli pracující s rentgenovým zářením si v naprosté většině případů nepřipouštěl jeho negativní účinky – jaké následky by neviditelné a nevnímání záření mohlo mít? Již v roce 1896 se v časopise Nature objevil článek s názvem „The misdeeds of X-rays“ ve kterém byl popsán příběh muže demonstrujícího funkci rentgenu na své ruce po dobu jednoho léta na různých trzích. V článku bylo popisováno postupné odumírání tkáně, ztráta citlivosti, nehtů a odloupání kůže. Bohužel nebylo článku věnováno mnoho pozornosti. Mnoho lidí, kteří s rentgenovým zářením experimentovali, například i T. A. Edison a N. Tesla, zaznamenalo podráždění očí po práci se zářením. Většina těchto jevů však byla přisuzována záření ultrafialovému. Prvním, kdo zemřel na následky vystavení rentgenovému záření byl zřejmě Edisonův asistent, Clarence Madison Dally. Po jeho smrti v roce 1900 ukončil Edison veškeré experimenty s rentgenovým zářením. Ve stejné době navrhl raný radiolog Dr. Mihran Kassabian regulace ohledně expozice rentgenovému záření. Zemřel ale v roce 1910 na rakovinu, ironicky způsobenou právě ozářením. Tyto události ovšem výrazně přispěly k chápání nebezpečí, které nové záření představuje.

Prvním, kdo začal používat ochranné pomůcky pro odstínění rentgenového záření již před rokem

1904, byl bostonský zubař W. H. Rollins, jeden z průkopníků nově se rodící vědy – radiologie. Mezi jeho návrhy patřilo například olověné stínění katodové trubice nebo kolimátory. Rollins také prováděl experimenty s březími morčaty, při kterých ukázal, že rentgenové paprsky mohou zabít plod i matku, čímž upozornil na nebezpečí používání rentgenu u těhotných žen. Až v roce 1915 vytvořila British Roentgen Society pravidla a regulace pro používání rentgenova záření týkající se expozice a ochranných prostředků. American Roentgen Ray Society přijala opatření až v roce 1922. Následně byla prováděna další měření a experimenty pro studium úrovně ozáření bezpečné pro člověka a v roce 1931 byl vydán první oficiální dokument obsahující standardy pro manipulaci s rentgenovým zářením založené na vědeckých poznatcích.

Materiálem pro odstínění rentgenového záření se stalo olovo jako levný a efektivní způsob ochrany. Zpočátku ve formě stacionárních zástěn, následně i ve formě zástěr nebo plášťů. Ačkoli byla tato technologie účinná, měla dva velké zápory. První nevýhodou byla hmotnost ochranného obleku. Během vyšetření, kdy musel mít lékař na sobě oblek po delší čas, často nastávaly bolesti zad a nohou. Obleky byly později rozděleny na horní a spodní díl, aby byla část váhy přenesena na boky a tak byla snížena zátěž zad. Druhou negativní vlastností olověných zástěr byl právě obsah olova a jeho dopad na životní prostředí a živé organismy. Olovo je toxické pro většinu tělních tkání. Narušuje také vývoj nervového systému a je tedy zvláště nebezpečné pro děti. Pokrok v materiálové vědě však dovolil vývoj materiálů bezolovnatých, podstatně lehčích, ale stejně efektivních.

Jedním z prvních bezolovnatých odlehčených materiálů byl Xenolite-NL, jehož vývoj byl započat již v roce 1992 a útlum rentgenového záření byl v něm realizován pomocí barya a bismutu. Vzhledem ke skutečnosti, že útlum ionizujícího záření je funkcí protonového čísla prvku a hustoty materiálu, bylo jen otázkou času, než se začaly objevovat patenty na obdobné materiály s použitím dalších těžkých kovů jako gadolinium, ytterbium, wolfram, cer, samarium, thulium a lutecium. Skutečné využití těchto patentovaných materiálů je ale nedohledatelné.

O asi deset let později se objevil materiál Demron, který již využívá možnosti nanotechnologií a je vyroben z polymerní matrice s příměsí bismutu, wolframu, barya, boru, titanu, tantalu a thoria v různých formách, včetně nanočástic. Jednou ze složek materiálu jsou také uhlíkové nanotrubičky. Materiál je cílen na komplexní ochranu proti ionizujícímu záření, ohni a biologickým a chemickým substancím^[13].

Studie z roku 2009 provedená N. Papadopoulosem a jeho týmem z Nicosia General Hospital porovnává pět různých bezolovnatých materiálů s klasickou olověnou zástěrou. Pouze dva z testovaných bezolovnatých materiálů bylo možno srovnat kvalitou útlumu rentgenového záření s olověnými pláty. Ostatní materiály vykazovaly útlum podstatně nižší. Hmotnost všech testovaných bezolovnatých materiálů byla ale ve všech případech zhruba o 40 % nižší. Studie

ovšem nezmiňuje, o jaké materiály se přesně jednalo^[9].

Studie Gaetano J. Scuderioho a jeho týmu z roku 2005 srovnávala schopnost útlumu ionizujícího záření tří komerčně dostupných materiálů – Xenolite, EarthSafe a Demron. Materiály Xenolite a EarthSafe vykazovaly dobrou útlumovou schopnost při energiích záření do 100 keV. Nad 100 keV byl nejúčinnější materiál Demron^[10].



Obrázek 3: Xenolite-NL, převzato z www.xenolitexray.com

2.1.1 Hmotnostní útlumový koeficient

Hmotnostní útlumový koeficient (mass attenuation coefficient) je veličina popisující účinnost útlumu záření (obecně jakéhokoli) v závislosti na množství látky, jejíž jednotkou je cm^2/g . Vynásobením tohoto koeficientu hustotou dané látky získáme lineární útlumový koeficient popisující útlumovou schopnost v závislosti na tloušťce vrstvy materiálu.

Veličiny zmíněné v předchozím odstavci a intenzita počátečního a prošlého paprsku jsou spojeny Beer-Lambertovým zákonem ve tvaru $I/I_0 = \exp[-\mu x]$ (1), kde I_0 je počáteční intenzita záření, I intenzita záření po průchodu materiálem, μ lineární útlumový koeficient a x tloušťka vrstvy.

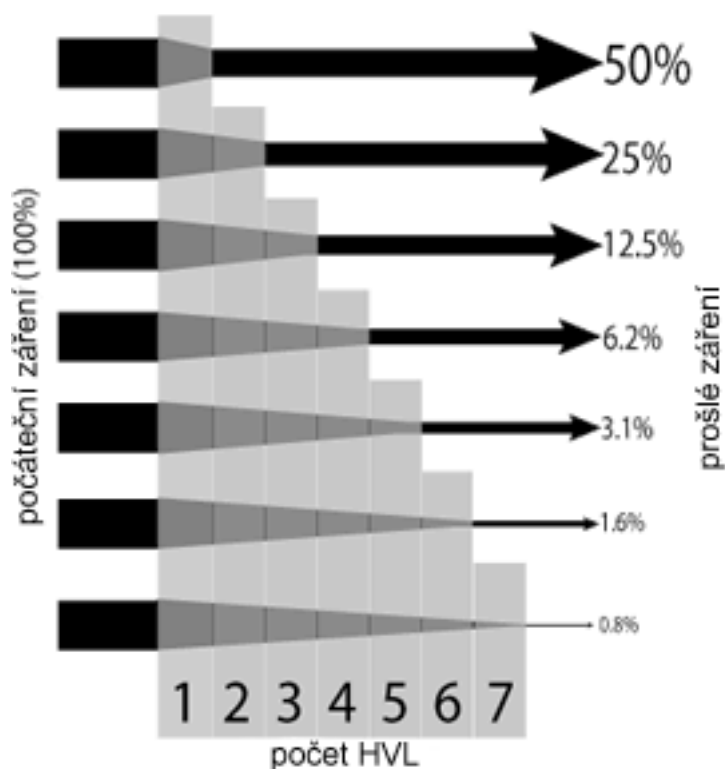
2.1.2 Polotloušťka materiálu

Vrstva materiálu snižující intenzitu záření o 50 % je nazývána polotloušťkou materiálu (half-value layer - HVL) a je často používána v radiologii pro usnadnění výpočtů. Sílu HVL lze snadno dopočítat z Beer-Lambertova zákona. Přepíšeme-li vztah (1) do podoby $x = \ln(I_0/I)/\mu$ a víme-li, že $I = 0,5 \cdot I_0$, pak $x = 0,693/\mu$. Zkombinováním několika vrstev HVL lze pak snadno

docílit útlumu nad 99 %.

Hmotnostní útlumové koeficienty prvků a některých sloučenin pro rentgenovo záření o energii od 1 keV do 20 MeV lze dohledat na internetových stránkách Amerického národního institutu standardů a technologií (NIST) – www.nist.gov.

Mimo HVL lze také, převážně ve zdravotnictví, narazit na pojem TVL – tenth-value layer, což je pojem pro vrstvu tlumící záření na jednu desetinu původní intenzity. Výpočet tloušťky TVL je obdobný jako v případě HVL.



Obrázek 4: Útlum HVL vrstev, převzato z www.ndt-ed.org

2.2 Polymerní nanovlákná

První zmínky o výrobě a možnostech polymerních nanovláken pocházejí již z počátku dvacátého století. V letech 1934 až 1944 pak byly prováděny a rozvíjeny experimenty ohledně jejich produkce a v této době také byly Antonem Formhalsem v oblasti průmyslové výroby nanovláken vydány první patenty. Nanovláčenné technologie prošly od té doby nezanedbatelným vývojem a není neobvyklé se s nanovlákný setkat i v běžně dostupných spotřebních produktech jako jsou funkční oděvy, baterie a filtrace. Své uplatnění ale nalézají v takřka všech odvětvích vědy a průmyslu. Dle definice jsou za nanovlákná označována vlákna s průměrem do 100 nm. V textilním průmyslu jsou většinou za nanovlákná považována i vlákna submikronová.

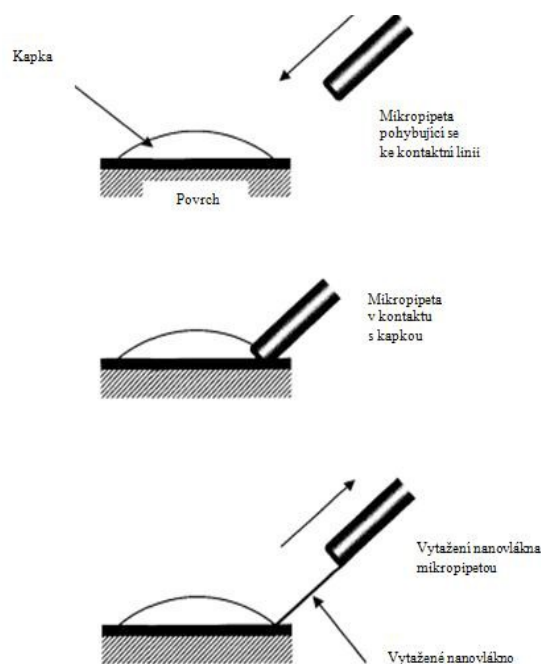
Existuje několik způsobů, kterými lze nanovlákná vyrobit:

- Tažení (drawing)
- Šablonová syntéza (template synthesis)
- Fázová separace (phase separation)
- Samosestavení (self-assembly)
- Melt-blown
- Odstředivé zvlákňování (forcespinning)
- Elektrostatické zvlákňování (DC electrospinning)
- Zvlákňování střídavým proudem (AC electrospinning)

Každá z uvedených metod má svá specifika a od toho se odvíjí také možnosti jejich využití. Největší prostor je vzhledem k zaměření práce věnován zvlákňování elektrickým polem.

Tažení (drawing)

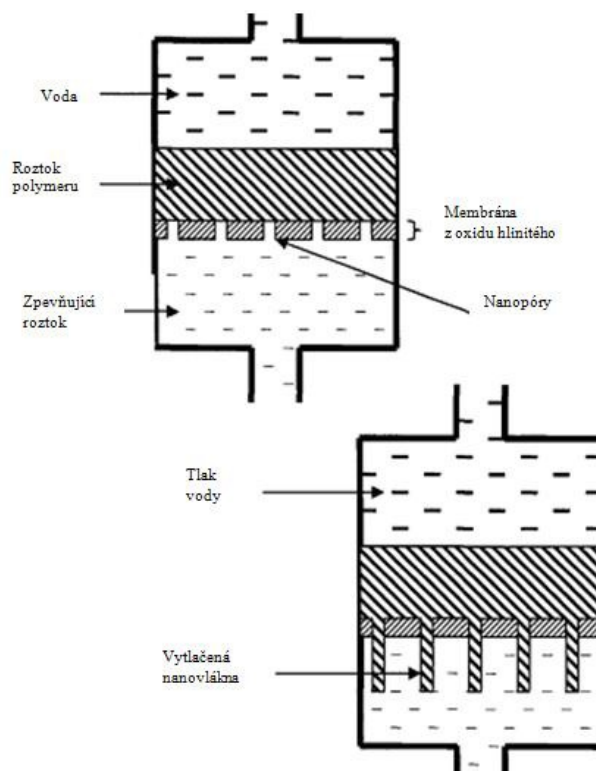
Výroba nanovláken metodou tažení je postup výhradně laboratorní. Mikropipeta o průměru několika mikrometrů je pomocí mikromanipulátoru přiblížena k okraji kapky roztoku, které se následně dotkne. Následné tažení pipetou směrem od kapky má za následek vytažení jednoho (nano)vlákna, jak zobrazuje obrázek 5. Rychlost tažení by měla být zhruba 10^{-4} m/s. Stabilita taženého vlákna silně závisí na viskozitě materiálu a rychlosti vypařování rozpouštědla. Pro tuto metodu výroby nanovláken jsou vhodné viskózně elastické materiály lépe snášející deformaci při tažení vlákna.



Obrázek 5: Tažení, převzato z Ramakrishna 2005

Šablonová syntéza (template synthesis)

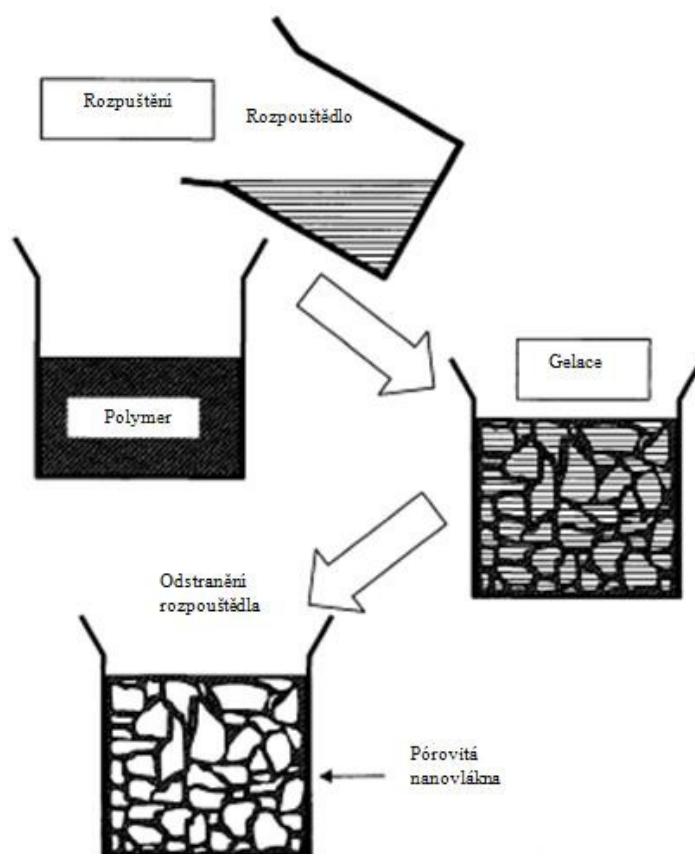
Výroba nanovláken pomocí této metody probíhá, jak již název napovídá, pomocí porézní šablony nebo membrány z oxidů kovů. Vlivem působícího tlaku proniká roztok polymeru nanopóry do zpevňujícího roztoku. Rozměr nanovláken je tedy ovlivněn především rozměrem pórů. Stejně jako metoda tažení, i syntéza šablonou je metodou převážně laboratorní.



Obrázek 6: Syntéza šablonou, převzato z Ramakrishna 2005

Fázová separace (phase separation)

Při fázové separaci je polymer nejprve smíchán s rozpouštědlem a je vytvořen homogenní roztok. Následně je roztok převeden do teflonové nádoby a teplota je upravena na teplotu gelace daného polymeru, která závisí také na koncentraci. Rozpouštědlo je poté vymýváno (například vodou nebo čímkoli, co nepůsobí jako rozpouštědlo pro použitý polymer). Gel je následně vysušen metodou mrazového sušení. Při výrobě nanovláken fázovou separací není možné řídit rozměry vláken, nicméně lze takto přímo vyrábět nanovláknenné vrstvy s porézní strukturou. Stejně jako metody předchozí, i fázová separace je metodou převážně pro laboratorní výrobu.



Obrázek 7: Fázová separace, převzato z Ramakrishna 2005

Samosestavení (self-assembly)

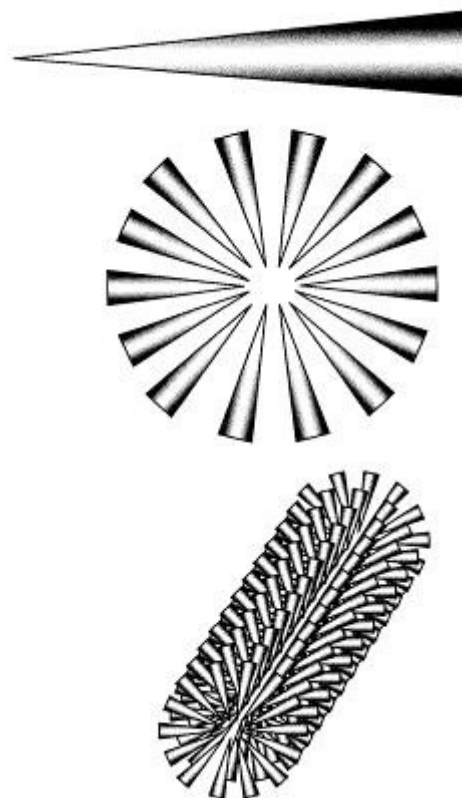
Metoda samosestavování je založena na vzájemné interakci menších molekul a jejich samovolném seskupení ve větší objekt. Molekuly mají obvykle koncentrické uspořádání jako na obrázku 8. Vláknna se při použití této metody tvoří velmi jemná, s průměrem 7~100 nm, a v délce několika desítek mikrometrů. Přesné řízení rozměrů však není možné. I tato cesta tvorby nanovláken je metodou převážně laboratorní.

Melt-blown

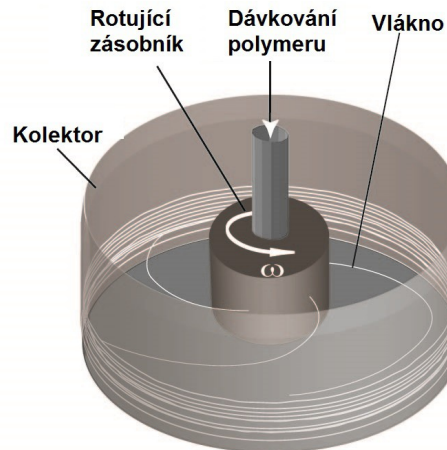
Metoda melt-blown umožňuje, na rozdíl od metod předchozích, výrobu nanovláken v objemu průmyslově významném a využitelném. Polymer nejprve prochází tavicím extrudérem a zvlákňován je pomocí zubového čerpadla a proudu horkého vzduchu. Vzniklá vlákna jsou sbírána na kolektor (síťový buben), ze kterého jsou navíjena jako celistvý, soudržný a homogenní pás. Tato technologie výroby je ale realizovatelná pouze s některými typy polymeru (např. high MFI polypropylene). Průměr takto vyrobených vláken se typicky pohybuje kolem 300 nm.

Odstředivé zvlákňování (forcespinning)

Výroba nanovláken pomocí odstředivého zvlákňování je další z metod perspektivních pro průmyslovou výrobu. Princip výroby je obdobný jako při výrobě „cukrové vaty“ - tavenina nebo koncentrovaný roztok jsou umístěny do rychle rotující hlavice s tryskami, kterými je tavenina (nebo roztok) vytlačována v důsledku působení odstředivé síly. Kolem hlavice je umístěn kolektor, na který jsou vlákna postupně sbírána. Jednou z výhod této technologie je takřka rovnoběžné uspořádání vláken, které umožňuje následné snadné spletení do příze. Typický rozměr takto vyrobených nanovláken se pohybuje v rozmezí 100 ~ 500 nm.



Obrázek 8: Self-assembly, převzato z Ramakrishna 2005



Obrázek 9: Forcespinning, převzato z www.harvard.edu

2.2.1 Elektrostatické zvlákňování (DC electrospinning)

První zmínky o chování kapalin v přítomnosti elektrického pole pocházejí již šestnáctého století. Tehdy William Gilbert, anglický doktor, fyzik a filosof, pozoroval změnu tvaru kapky vody poté, co k ní přiblížil elektrostaticky nabitý kousek jantaru. Na kapce se v této situaci vytvořil malý kužel, z jehož vrcholu začaly vylétat drobné kapky. Gilbert takto historicky prvně zaznamenal jev dnes

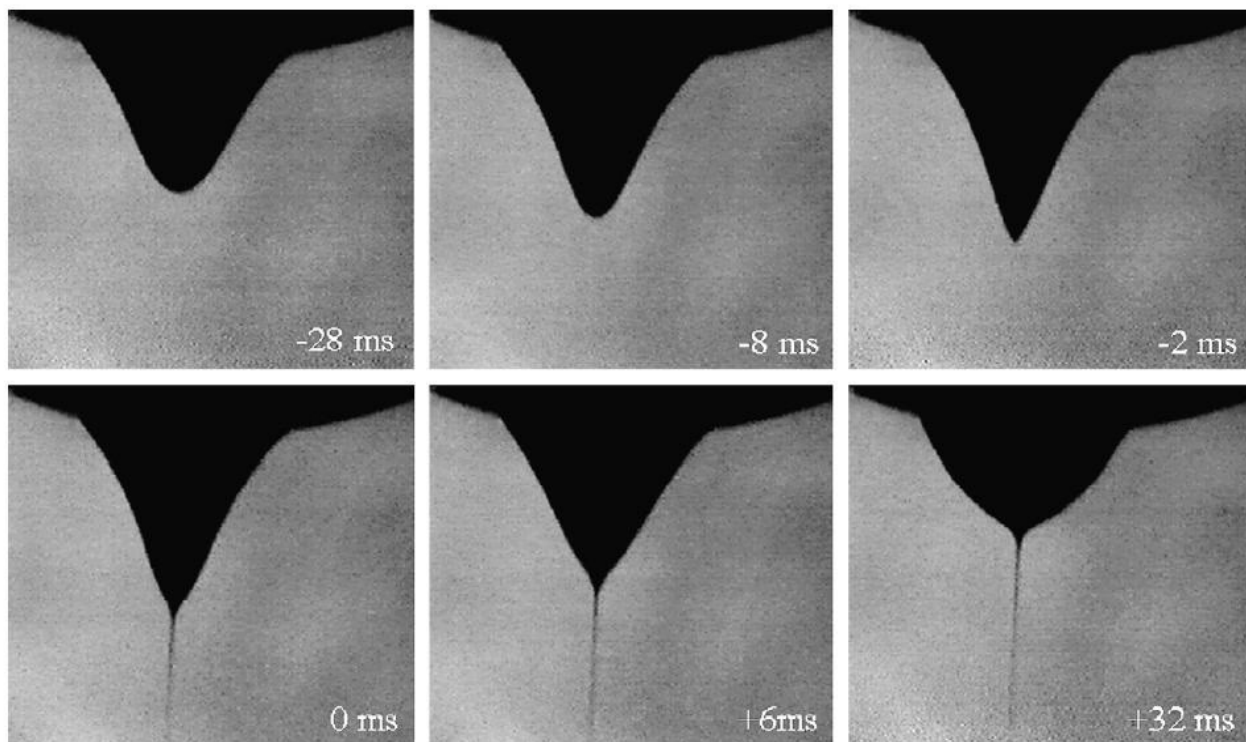
známý jako electrospraying. Až v roce 1887 popsal C. V. Boys ve své publikaci jménem „On the Production, Properties, and some suggested Uses of the Finest Threads“ proces výroby jemných vláken pomocí aplikace elektrického pole. Jím tehdy použité materiály byly například včelí vosk nebo gutaperča. Patenty na elektrostatické zvlákňování na sebe nenechaly dlouho čekat a první z nich pocházel z roku 1900 od J. F. Cooleyho (US). Výše již zmiňovaný A. Formhals se pak zasloužil o pokrok ke komercializaci elektrospinningu a mezi lety 1934 a 1944 vydal sérii patentů na nejrůznější zařízení pro velkoformátovou výrobu extrémě jemných vláken. Ačkoli byla technologie elektrostatického zvlákňování úspěšná, stále zde chyběl matematický model, který by popsal chování polymeru. S vysvětlením přišel v sedmdesátých letech devatenáctého století Sir Geoffrey Ingram Taylor, když matematicky vysvětlil vznik a tvar kužele vznikajícího na kapce v elektrickém poli. Název elektrospinning byl pak popularizován v letech devadesátých a to především výzkumnými skupinami Renekera a Rutledgeho. Existuje mnoho modifikací provedení této metody, které se liší především objemem vyrobených vláken a dávkováním zvlákňovaného roztoku.

Základním principem elektrostatického zvlákňování je aplikace vysokého napětí na polymerní roztok, ve kterém se začne indukovat elektrický náboj. Když indukovaný náboj dosáhne kritické hodnoty, vytvoří se za formace Taylorova kužele na povrchu polymeru tryska, která je unášena směrem k místu s nižším potenciálem – kolektoru. Morfologie vyrobených vláken závisí na mnoha faktorech, jako je okolní teplota, relativní vlhkost vzduchu, rychlost vypařování rozpouštědla, vzdálenost kolektoru, velikost použitého napětí, druh polymeru, povrchové napětí roztoku, jeho viskozita a koncentrace. Navíc lze mnoha způsoby modifikovat kolektor, čímž lze dosáhnout různého uspořádání vzniklých vláken.

Jedním z nejdůležitějších parametrů je koncentrace polymerního roztoku, která významně ovlivňuje viskozitu, povrchové napětí a elektrickou vodivost. Povrchové napětí roztoku nesmí být moc malé, aby se zabránilo samovolnému odtékání roztoku. Je-li ale povrchové napětí příliš vysoké, zabraňuje formování Taylorova kužele. Růst koncentrace roztoku (a na ní závislých veličin) za zachování ostatních podmínek povede ke zvětšení průměru vzniklých vláken. Zdroj napětí by pak měl být koncentraci roztoku přiměřený, aby umožnil překonat viskozitu a povrchové napětí a zformovala se tryska. Vzdálenost kolektoru od elektrody by taktéž měla být přiměřeně dlouhá, aby mezi elektrodou a kolektorem nedocházelo k jiskrovým výbojům a zároveň aby mohlo dojít k odpaření rozpouštědla.

Elektrický náboj, který je nezbytný pro elektrostatické zvlákňování, je v tomto případě v podobě přebytečného nebo nevykompenzovaného náboje obvykle ve formě kladně nebo záporně nabitých iontů. Všechny iontové roztoky obsahují nabitě molekuly a ionty. Pokud je množství kationtů

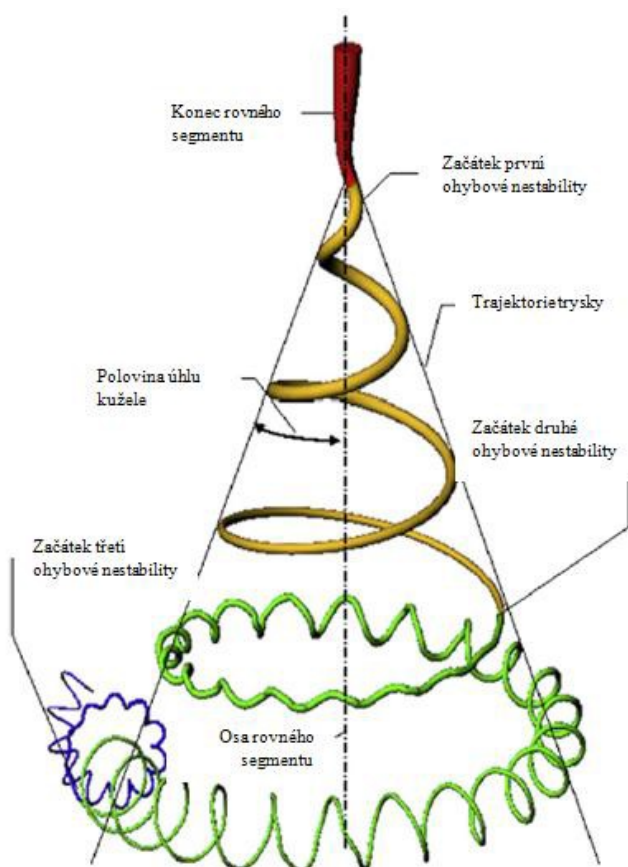
a aniontů stejné, roztok se chová neutrálně. Přebytké ionty obvykle vznikají na rozhraní mezi kovovým vodičem a roztokem. Elektrony přecházející z kovového vodiče do roztoku tvoří v roztoku anionty a naopak. K pohybům iontů pomocí difuze dochází z důvodu redukce repulsních interakcí mezi stejně nabitými ionty a zachování elektrického potenciálu na celém povrchu kapaliny.



Obrázek 10: Vznik trysky, převzato z Reneker, Yarin 2008

K samotnému vzniku vlákna dochází ve chvíli, kdy se tvar kapky polymeru přiblíží kuželu a elektricky nabitá tryska se prodlouží z jeho hrotu. Vznik trysky ilustruje obrázek 10. Povrch kapaliny je nejprve vytahován směrem ke kolektoru a zaujímá tvar kužele s oblou špicí. Rádus špice se postupně snižuje a v momentě jeho zániku se vytváří vlákenná tryska. Tryska se poté z kuželovitého tvaru vrací zpět do stabilnějšího oblého tvaru, který přetrvá až do chvíle zániku trysky.

Tryska je nejprve tvořena rovným úsekem se snižujícím se průměrem vlákna. Faktorem významně ovlivňujícím prodlužování vlákna jsou elastické síly, které působí v celé jeho délce. Následuje segment tvořený spirálou se zvětšujícím se průměrem, způsobený jevem zvaným elektrická ohybová nestabilita. Díky neustálému prodlužování a ztenčování vlákna nastane po několika otočeních spirály druhá ohybová nestabilita. Tento proces se neustále opakuje, dokud nedojde k zastavení prodlužování vlákna. Jev ilustruje obrázek 11.



Obrázek 11: Trajektorie trysky, převzato z Reneker, Yarin 2008

Kromě elektrické ohybové nestability mohou nastat při vzniku nanovlákn i další jevy jako větvení, tvorba perliček, vznik pórů nebo síťové struktury. K větvení nanovláken dochází zpravidla při příliš vysokém napětí, kdy se z povrchu primární trysky tvoří sekundární vlákna. Naopak perličkový efekt nastává při napětí příliš nízkém, kdy je tryska natolik nestabilní, že dochází k jejímu zhroucení a směrem ke kolektoru jsou unášeny celé kapičky polymeru (elektrospraying). Příčinou vzniku perličkového efektu je kapilární nestabilita, projevující se ve chvíli, kdy je povrchové napětí objemu kapaliny ve vláknenné trysce větší než napětí stejného množství kapaliny ve formě kapiček. Vznik těchto dvou jevů lze z části ovlivnit také koncentrací zvlákněvaného roztoku. Větvení vláken lze pozorovat převážně u koncentrovanějších roztoků.

Zatímco větvení a perličkový efekt jsou ve většině případů jevy nežádoucí, porozita vláken nachází vcelku široké spektrum využití a to především v medicíně, zejména ve tkáňovém inženýrství. Metod pro produkci porézních nanovláken je několik. První možností je použití těkavých rozpouštědel jako jsou chloroform, tetrahydrofuran nebo aceton. Tato metoda závisí nemalou měrou také na okolních podmínkách a použitém napětí. Druhou možností je použití směsi dvou polymerů s rozdílnou rozpustností a následné vymytí jedné ze složek. Příkladem může být roztok PVB v ethanolu s malým přídavkem PVA. Po zvláknění získáváme běžnou nanovláknennou

strukturu, avšak při následném promytí vodou, ve které je PVA rozpustný, ale PVB nikoli, získáváme porézní PVB nanovlákná. Obdobný postup lze aplikovat také s polymerním koloidním roztokem nanočástic^[34].

Efekt pavoučí sítě mezi vlákny vzniká v případě, že zvlákňovaný polymerní roztok obsahuje disociované složky (například rozpustné anorganické příměsi). Vzájemná interakce protikladných iontů má za následek tvorbu jemné síťovité struktury v mezivláknenných prostorech^[3].



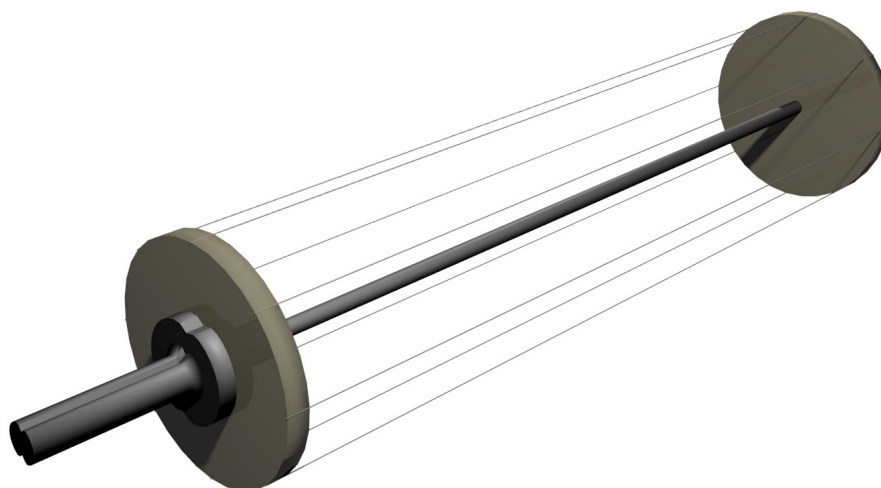
Obrázek 12: Efekt pavoučí sítě, převzato od M. Koškové 2013

První a také jednou z nejstarších metod je zvlákňování z jehly. Roztok polymeru je vytlačen injekční stříkačkou z jehly připojené ke zdroji vysokého napětí, na jejímž hrotu tvoří Taylorův kužel, a je tažen až k uzemněnému kolektoru. Znásobením počtu jehel a tedy i trysek lze docílit průmyslově využitelného objemu výroby.

Při zvlákňování z trnu (tyčky) je použita pouze kapka roztoku na kovovém trnu, sloužícím jako elektroda. Vzhledem k nemožnosti průběžného dávkování je tato metoda pouze laboratorní.

V roce 2004 patentoval tým prof. Oldřicha Jirsáka z Technické Univerzity v Liberci ve spolupráci s firmou Elmarco technologii elektrostatického zvlákňování z válečku (Nanospider™). Tato metoda umožňuje velkoobjemovou produkci nanovláknenných vrstev a na rozdíl od zvlákňování z pole jehel nevyžadují stroje náročnou údržbu. Váleček lze navíc dále modifikovat dle vlastností zvlákňovaného polymeru – v experimentální části práce byl například použit váleček s ostny. Zajímavou verzí této metody je také elektroda tvořená několika tenkými strunami (obrázek 13). Princip přitom zůstává stále stejný – elektroda (váleček) se brodí v polymeru, čímž je na její povrch plynule nanášen roztok polymeru v tenké vrstvě, ze které se tvoří Taylorovy kužely

v celé délce válečku. Nejnovější technologie firmy Elmarco používá již pouze samotnou strunu, na niž je posuvným jezdcem neustále nanášen polymer. Technologie zvlákňování z válečku a struny jsou v dnešní době nepoužívanějšími metodami pro průmyslovou výrobu nanovláken.



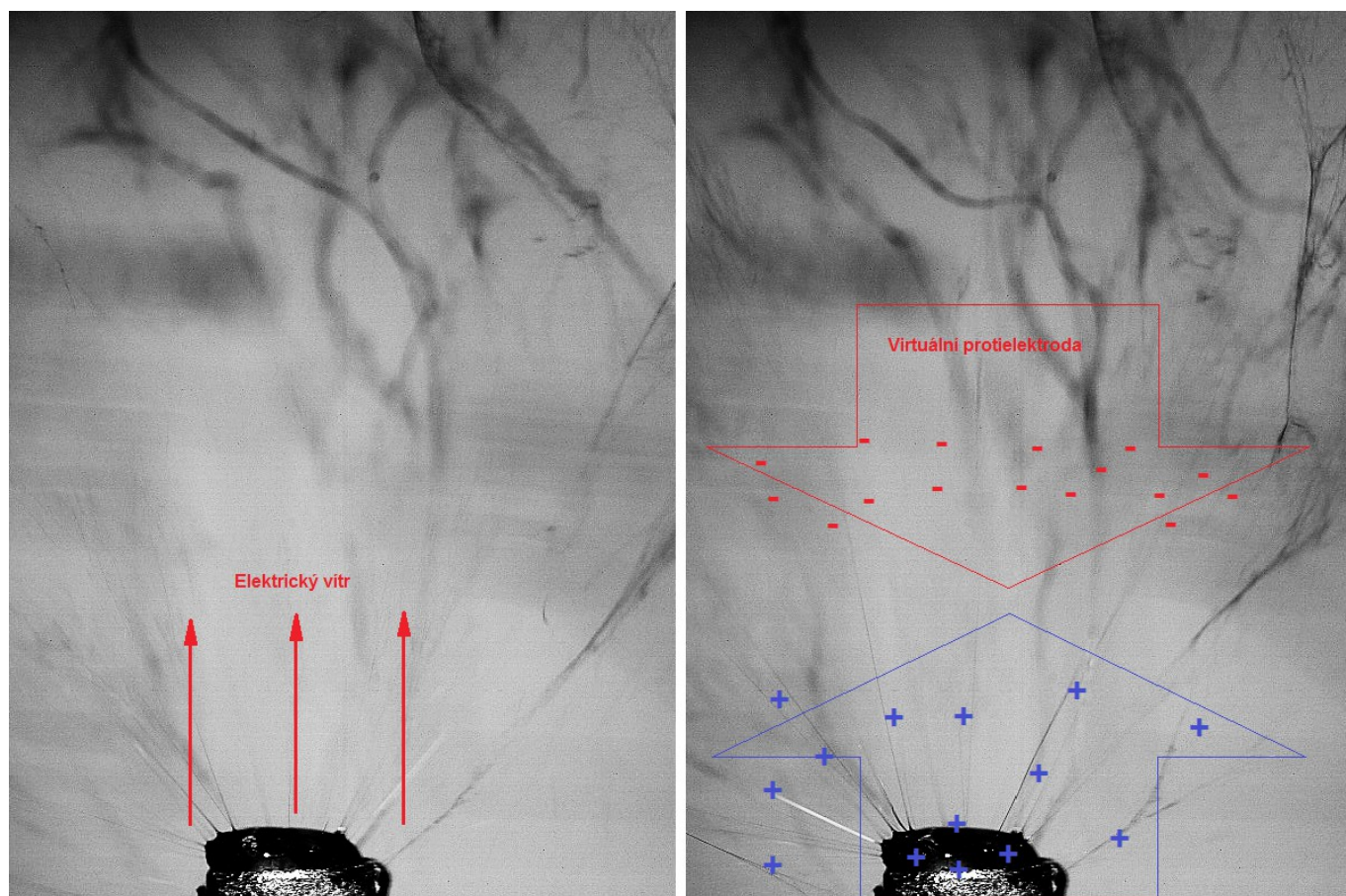
Obrázek 13: Strunový váleček

2.2.2 Zvlákňování střídavým proudem (AC electrospinning)

Tato relativně nová metoda výroby nanovláken nevyžaduje kolektor vyrobených vláken a protielektrodu – jako virtuální protielektroda zde funguje sekce již vzniklých vláken unášených elektrickým větrem. Vlastnosti vyrobených vláken závisí na parametrech stejných jako v případě zvlákňování elektrostatického – viskozita, koncentrace polymerního roztoku, typ polymeru, povrchové napětí. Oproti DC elektrospinningu je ale možno přizpůsobit frekvenci střídavého napětí a optimalizovat tak proces pro různé druhy a kombinace polymerů a rozpouštědel. Vzniklá vlákna jsou také v porovnání s DC elektrospinningem zarovnanější a výskyt ohybových nestabilit je výrazně nižší.

Na rozdíl od technologie DC elektrospinningu, která se může ukázat problematickou v aplikacích s dalšími technologiemi kvůli přítomnosti silného elektrického pole, lze AC elektrospinning přímo kombinovat s dalším zpracováním vzniklých nanovláken. Díky vlivu elektrického větru, kterým jsou vyrobená vlákna unášena, dostává vzniklý kruhový útvar podobu tzv. „elastického dýmu“. Mechanické vlastnosti a prostorové uspořádání vláken v elastickém dýmu vytvářejí dobré předpoklady pro udělení zákrutu a vytvoření příze. Stejně jako u DC elektrospinningu, i zde je možno jako zvlákňovací elektrodu použít jehlu nebo trn. Výrazný je také

rozdíl objemu zpracovaného polymeru za jednotku času, který je v případě AC elektrosponingu několikrát vyšší (v závislosti na typu zvlákňovací elektrody).



Obrázek 14: Elektrický vítr a virtuální protielektroda, převzato z Lukas 2013

2.3 Vybrané těžké kovy

Protože pro termín „těžký kov“ neexistuje standardizovaná definice, nemá termín samotný vlastně žádný význam. Existuje mnoho vysvětlení, mnohdy nesjednocených i v rámci jedné vědní disciplíny. Těžké kovy lze identifikovat dle hmotnosti, atomového čísla, toxicity nebo chemických vlastností, nicméně v oblasti chemie lze za těžké kovy považovat kovy a polokovy s atomovým číslem větším než 20 (vápník). Některé zdroje omezují těžké kovy pouze na kovy biologicky toxické, jako jsou rtuť nebo olovo, nicméně taková definice vyhovuje především oblasti biologie.

Podle chemických vlastností se kovy rozdělují na s, p, d a f prvky. Rozdíl je nejen v chemických vlastnostech a reaktivnosti, ale také ve vazbě, kterou tyto prvky mohou vytvářet. Díky tomu nacházejí těžké prvky, ačkoli mohou mít pro živé organismy nepříznivý vliv, velkou řadu aplikací ve všech vědních odvětvích.

Pro odstínění ionizujícího záření jsou vhodné prvky s atomovým číslem 60 a výše. Mají-li stínicí materiály přijít do styku s živými organismy, je žádoucí aby materiály nebyly pro daný organismus toxické a je záhodno vyvarovat se prvků jako rtuť, kadmium a olovo nebo použít biologicky neaktivní sloučeniny těchto prvků. Mezi používané prvky patří například baryum, wolfram, molybden, olovo, bismut, europium nebo gadolinium. Vzhledem k faktu, že zavedeným standardem v této oblasti je olovo, je účinnost jednotlivých stínících materiálů srovnávána právě s účinností olova.

2.3.1 Měď – $_{29}\text{Cu}$

Měď, vzhledem k nízkému atomovému číslu a nízké hustotě, nesplňuje podmínky pro použití jako materiál odstíňující ionizující záření, ale dopování polymerních nanovláken částicemi mědi má svůj smysl v použití například v technologii filtrace. Vzniklé nanovláknenné membrány vykazovaly dobré antibakteriální vlastnosti ^[35].

V zemské kůře se měď vyskytuje převážně v rudách a v zemském plášti je v koncentraci zhruba 50 ppm. Rudami mědi jsou většinou sulfidy (chalkopyrit), uhličitany (azurit, malachit). Ryzí měď se vyskytuje pouze výjimečně. Největší ložisko ryzí mědi bylo nalezeno v roce 1857 v Michiganu, USA, a obsahovalo zhruba 420 tun kovu ^[36].

2.3.2 Stroncium – $_{38}\text{Sr}$

Stejně jako měď, ani stroncium nesplňuje podmínku minimálního atomového čísla, ale při porovnání hmotnostních útlumových koeficientů je vidět, že stroncium by již mohlo najít v této oblasti jisté využití. Svou tradici má stroncium v katodových trubiciích a ve formě oxidu jako materiál pro odstínění nežádoucího záření ve starých televizorech. Vzhledem k tomu, že útlum

rentgenového záření je mimo jiné také funkcí hustoty, bylo by pro tyto účely možno využít i oxid strontnatý, jehož hustota je zhruba $4,7 \text{ g/cm}^3$. Použitím stroncia kovového by se zřejmě účinnost snížila, protože jeho hustota je méně než 3 g/cm^3 . Oxid strontnatý je také do jisté míry rozpustný v ethanolu či acetonu a bylo by tedy možno zakomponovat ho do struktury nanovláken nejen jako částice. Svým obsahem v zemské kůře je stroncium šestnáctým nejčastějším prvkem. Lze jej nalézt především jako minerály celestit a stroncianit. Celestit také tvoří jednu z největších nalezených geod, která má v nejširším místě průměr takřka 11 metrů.

2.3.3 Zirkon – $_{40}\text{Zr}$

Mezi přednosti zirkonu patří především vysoká chemická a tepelná odolnost a tvrdost. Díky těmto vlastnostem nachází zirkon a jeho oxid uplatnění ve speciálních vesmírných aplikacích jako konstrukční materiál. Nezanedbatelné využití má zirkon také jako brusný materiál. Na rozdíl od většiny používaných materiálů má oxid zirkonu ještě jednu zvláštnost – jeho tepelná dilatace je záporná a rozměry krystalů se tedy při zvýšené teplotě zmenšují. Tato vlastnost je ještě patrnější u zirkoničité soli kyseliny wolframové ^[37]. Tepelnou dilataci oxidu i wolframanu zirkonu lze stabilizovat malým přídatkem oxidu yttria.

Svým obsahem v zemské kůře je zirkon na osmnáctém místě s koncentrací zhruba 190 ppm. Kovový zirkon snadno a ochotně reaguje s vodou za vzniku plynného vodíku, což takřka znemožňuje výskyt kovového zirkonu v přírodě. Právě reakce zirkonového stínění v jaderných reaktorech elektrárny Fukushima v Japonsku s vodou během zemětřesení v roce 2011 měla za následek katastrofický scénář celé události, když vzniklý vodík vytvořil třaskavou směs se vzdušným kyslíkem a explodoval. Komerčně využívaný zirkon většinou obsahuje až 2,5 % hafnia, což ale vzhledem k podobnosti chemických vlastností obou prvků není ve většině případů nežádoucí.

2.3.4 Molybden – $_{42}\text{Mo}$

Molybden je prvkem s šestým nejvyšším bodem tání – 2896 K. To ho předurčuje k použití v aplikacích s extrémními teplotami a jako legující prvek ve vysokolegovaných ocelích. Pro svou nižší cenu je někdy používáno místo wolframu. Ve spojitosti s rentgenovým zářením je v nízkonapěťových trubicích (mammografie) wolframová katoda nahrazována katodou molybdenovou.

Molybden je na zemi čtyřiapadesátým nejčastějším prvkem s koncentrací zhruba 1,5 ppm. Vyskytuje se většinou s mědí a nalézt ho lze v minerálech wulfenitu, powellitu, ale především pak v molybdenitu (MoS_2). Do osmnáctého století byl molybden často zaměňován za olovo.

2.3.5 Kadmium – $_{48}\text{Cd}$

Kadmium nachází využití ve výrobě baterií, galvanickém pokovování a jako pigment. Uplatnění našlo také v jaderných reaktorech jako složka konstrukčních slitin. Jako barevný pigment se většinou používá sulfid kademnatý (CdS). Ve spojení s cínem, bismutem a olovem vytváří tzv. Woodův kov, slitinu tající již při teplotě $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, která je využívána jako pájka a své uplatnění nachází také v rozstřikovačích vody protipožárních systémů. Použití kadmia je v současné době kvůli jeho toxicitě přísně redukováno.

S koncentrací v zemské kůře pouhých $0,1\text{ ppm}$ je kadmium relativně vzácné. Jediný významný minerál obsahující kadmium, greenockit, se v přírodě většinou nachází společně se zinkem a jeho minerálem, sfaleritem. Kadmium je i proto vedlejším produktem při těžbě a hutním zpracování zinku (někdy také mědi nebo olova).

2.3.6 Baryum – $_{56}\text{Ba}$

Industriálních aplikací barya není mnoho. Ve slitině s hliníkem se používá pro odstranění nežádoucích plynů z vakuových trubíc, čehož bylo hojně využíváno při výrobě CRT obrazovek. Používáno je také jako součást materiálu pro vysokoteplotní supravodiče. V hutnictví se využívá při výrobě oceli, kdy je přídavkem barya redukována velikost uhlíkových zrn ve struktuře slitiny. Při rentgenografii trávicího traktu je síran barnatý používán jako kontrastní látka. Většina sloučenin barya (kromě např. síranu barnatého) je pro lidský organismus ve větší dávce prudce jedovatá. V nízké dávce může ale baryum fungovat také jako svalový stimulant.

Jako kov alkalických zemin je baryum značně reaktivní a v přírodě se tedy čisté nevyskytuje. Baryum je v zemské kůře čtrnáctým nejzastoupenějším prvkem s koncentrací zhruba 350 ppm . Hlavním zdrojem barya je minerál baryt (BaSO_4), jehož ložiska se nacházejí po celém světě. Baryum je také součástí poměrně vzácného drahokamu benitoitu (baryum, titan, křemík). Jediným nalezištěm benitoitu ve šperkařské kvalitě je Kalifornie. Tento drahokam lze také vzácně nalézt v pěticípé nebo ještě vzácnější šesticípé formě, zvané též „hvězda Davidova“, jíž je na světě evidovaných pouze čtyřadvacet exemplářů ^[8].

2.3.7 Cer – $_{58}\text{Ce}$

Hlavním průmyslovým využitím nachází cer jako katalyzátor pro oxidaci oxidu uhelnatého ve výfukových plynech a oxid ceru je příměsí dieselových paliv. Při výrobě optických komponent je jedním z nejlepších leštících materiálů oxid ceričitý. Uplatnění nachází i jako přísada při výrobě skel se selektivní UV filtrací. Je také legujícím prvkem slitin hořčíku, železa, hliníku nebo wolframu.

V zemské kůře je cer nejzastoupenějším vzácným prvkem vůbec ($0,005\text{ }\%$). Jeho nejvýznamnější

minerály allanit, monazit, bastnasit a synchysit jsou zdrojem nejen ceru, ale také thoria a dalších vzácných prvků.

2.3.8 Praseodym – ^{59}Pr

Své uplatnění nachází praseodym v celku široké řadě aplikací. Historicky byl praseodym složkou materiálu škrtačích kamínků v zapalovačích. Velké uplatnění nachází v barvení skel, kterým dává žlutozelenou barvu. Je také součástí skel pro svářečské brýle a štíty. V kombinaci se svým sousedním prvkem, neodymem, vytváří praseodym silné a odolné magnety. Slitina s niklem (PrNi_5) má tak silný magnetokalorický efekt, že se díky ní vědcům podařilo přiblížit se na tisícinu stupně absolutní nule.^[37] Primární využití nachází však praseodym ve slitinách hořčíku, používaných v leteckém průmyslu.

V zemské kůře se praseodym vyskytuje pouze v malých koncentracích (~ 9,5 ppm). Hlavním zdrojem jsou minerály monazit a bastnasit, ve kterých tvoří zhruba 5% celkového obsahu lanthanoidů.

2.3.9 Europium – ^{63}Eu

Z vzácných kovů je europium nejreaktivnější a čisté nemá takřka žádné využití. Pro svou vysokou schopnost zachytu neutronů je ale studováno pro možné použití ve stínění jaderných reaktorů. Oxid europa je používán jako červený luminofor v CRT obrazovkách a jako aktivátor některých yttriových luminoforů. Snad i díky svému názvu je používán na Euro bankovky pro ověření pravosti.

Stejně jako u praseodymu, hlavními zdroji europa jsou rovněž minerály monazit a bastnasit. Dalšími minerály obsahující europium jsou xenotim a loparit. Je-li malé množství europa přítomno ve fluoritu (CaF_2), aktivuje v minerálu fluorescenci. Ačkoli byl jev pojmenován po minerálu fluoritu, bylo později zjištěno, že jeho pravou příčinou je právě přítomnost europa.

2.3.10 Hafnium – ^{72}Hf

Navzdory tomu, že lze hafnium ve většině aplikací nahradit levnějším zirkonem, zachovává si tento prvek i tak svá specifika. Používáno je velmi často k výrobě kontrolních tyčí pro jaderné reaktory, kde je nejdůležitější jeho schopnost zachytu neutronů, která je až 600 krát vyšší než u zirkonu. Ve slitinách je používáno pro vesmírné aplikace. V elektronice nachází své uplatnění při konstrukci mikroprocesorů s architekturou 45 nm. Koncem dvacátého století probíhal také výzkum na použití hafnia a emise gama záření jeho isomeru jako zbraně^[38].

V zemské slupce se hafnium vyskytuje v koncentraci asi 5,8 ppm. Často ho lze nalézt parazitující v minerálu zirkonu (ZrSiO_4), kdy jsou až 4 % zirkonu nahrazeny hafniem. Největším zdrojem

hafnia jsou však minerály limenit a rutil, v jejichž přítomnosti se spolu se zirkonem často vyskytuje.

2.3.11 Wolfram – $_{74}\text{W}$

Největší uplatnění nalézá wolfram v těžářském průmyslu ve formě karbidu, který má vysokou teplotu tání a mechanickou odolnost. Dobrých mechanických vlastností wolframu je využíváno také ve slitinách, například v rychlořezných ocelích, kde může jeho obsah být až 18 %. Oxid wolframový se používá na výrobu wolframanů pro luminofory a v detektorech plynu. Pro své žlutozelené zbarvení je také často využíván jako pigment.

Zdrojem wolframu jsou minerály wolframit, scheelit, feberit a hubernit. Kvůli vysoké teplotě tání není při výrobě taven do ingotů, nýbrž je ve formě prášku smíchán s niklem a sintrován.

2.3.12 Rtuť – $_{80}\text{Hg}$

Rtuť nalézá největší uplatnění při výrobě průmyslových chemikálií a v elektronice. Navzdory své toxicitě měla rtuť historicky vcelku široké použití v medicíně, ať jako zubní výplň, či jako konzervant pro očkovací látky. V západní medicíně je v dnešní době použití rtuti minimální, nicméně v medicíně východní si minerál rtuti cinabarit do dnes udržuje významnou pozici. Vzhledem k faktu, že rtuť je jako jediný kov za normálních podmínek tekutá, je používána v teploměrech, zejména pro vysokoteplotní aplikace.

V zemské kůře je rtuť s koncentrací 0,08 ppm relativně vzácná, ale díky tomu, že se s většinou prvků v zemské kůře nemísí, jsou její ložiska vzhledem k její vzácnosti velmi koncentrovaná (1 – 2,5 %). Lze ji vzácně nalézt v ryzí formě, ale většinou se vyskytuje v formě minerálů cinabaritu, kordeolitu a livingstonitu.

2.3.13 Olovo – $_{82}\text{Pb}$

Použití olova předurčují už jeho fyzikální vlastnosti: dobrá tvárnost, vysoká hustota a nízký bod tání. Toho je využíváno například při výrobě munice pro malé zbraně. Je také složkou mnoha nízkoteplotních pájek. Významnou aplikací olova a olověných plátů je stínění ionizujícího záření, například při použití rentgenu. Olovo je zde využíváno ve formě bloků, plátů nebo skel. Ve stavebnictví se používá jako zvuková izolace.

V přírodě se olovo vyskytuje v ryzí formě, ale častěji v rudách se zinkem, stříbrem a mědí. Hlavním zdrojem je minerál galenit, obsahující až 86 % olova. Ekonomicky využitelné jsou rudy s obsahem již 3 % olova.

2.3.14 Bismut – $_{83}\text{Bi}$

Komerčních aplikací nemá bismut mnoho a většina z nich je farmaceutická nebo kosmetická. Jen zhruba 30 % produkce bismutu je používáno v metalurgii. V mnoha aplikacích je jím nahrazováno

olovo, jehož hustota je hustotě bismutu velmi blízká. Je tomu tak například u rybářských pomůcek či lovecké munice. Mnoho slitin bismutu má nízké body tání a jsou tedy používány jako nízkoteplotní pájky. BSCCO je sloučenina oxidů bismutu, stroncia, vápníku a mědi s nejvyšší teplotou supravodivého přechodu.

Koncentrace bismutu v zemské kůře je zhruba dvojnásobná oproti zlatu a je zhruba 0,05 ppm. Vzniká většinou jako vedlejší produkt při těžbě a zpracování ostatních prvků jako jsou olovo, cín nebo wolfram.

2.3.15 Uran – ${}_{92}\text{U}$

První použití uranu, resp. jeho oxidu, bylo zaznamenáno již v roce 79 našeho letopočtu, kdy byl používán jako žlutá barva keramických glazur. 1 % přídavek byl také používán pro barvení skel. V roce 1896 byla objevena Henri Becquerel radioaktivita ve vzorku uranové soli. Hlavní a takřka jediné využití má dnes uran v jaderných reaktorech. Isotop ${}^{238}\text{U}$ může být použit i pro odstínění gama a rentgenového záření, přičemž jím emitované alfa záření lze odstínit velmi snadno.

Uran je v zemské kůře jednapadesátým nejzastoupenějším prvkem a nalézt ho lze v mnoha minerálech. Nejběžnějšími minerály uranu jsou uranit, carnotit, uranofan a coffinit. Relativně vysoká koncentrace uranu je také ve fosfátových usazeninách. Nejbohatší rudy mohou obsahovat až 23 % uranu.

3 Experimentální část

V experimentální části je prvním krokem výběr vhodných sloučenin dle několika kritérií. Další část je věnována přípravě těchto sloučenin ve formě nanočástic a jejich charakterizaci pomocí zetasizeru a rastrovacího elektronového mikroskopu. Vzhledem k postupu přípravy, který vyloučil výskyt jiných prvků než ve výchozích sloučeninách, nebylo nutno využívat kvalitativní analýzy jednotlivých práškových materiálů. Následně byly pomocí DC a AC elektrospinningu zvlákněny disperze připravených částic v polymerních roztocích a vzniklé vlákenné vrstvy byly podrobeny analýze rastrovací elektronovou mikroskopií, tentokrát ve spojení s energiově disperzní rentgenovou analýzou (EDS). Útlum gama záření byl u kompozitních nanovláknenných vrstev testován pomocí soupravy ČEZ Gamabeta 1995. Závěrem experimentální části je pak diskuse výsledků a návrh dalšího postupu práce.

3.1 Materiál – vybrané sloučeniny

Jak již bylo zmíněno, materiály byly vybírány dle několika kritérií. Hlavními vlastnostmi materiálu určujícími schopnost zachytu rentgenového záření jsou hustota a hodnota lineárního nebo hmotnostního útlumového koeficientu. Pro pokrytí celého spektra je žádoucí, aby materiál obsahoval prvky z co možná nejvíce oblastí periodické tabulky. Ačkoli nejúčinnější jsou prvky s atomovým číslem 60 a více, neznamená to, že prvky s atomovým číslem nižším nelze efektivně využít. Prvním vybraným prvkem se stal zirkon s atomovým číslem 40.

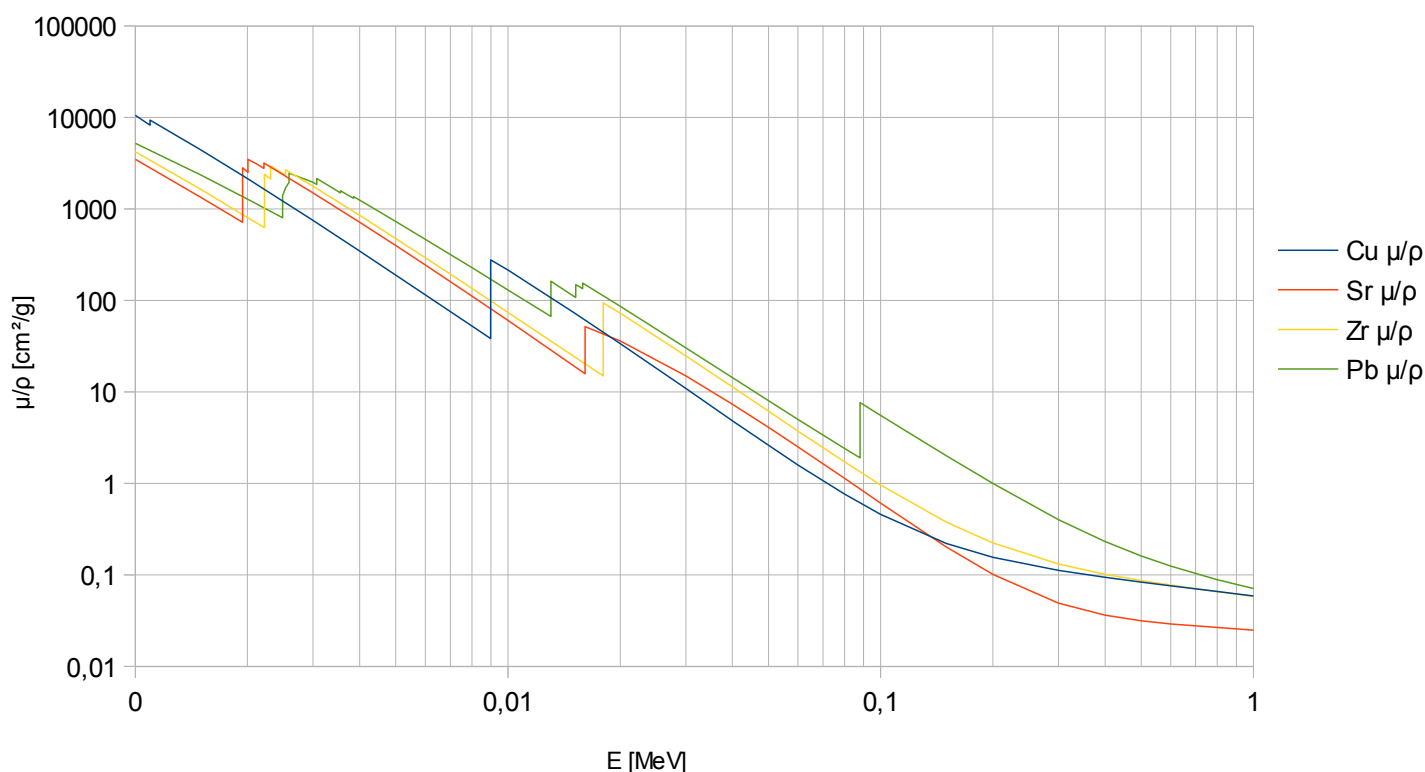
Materiál	Hustota [g/cm ³]	30 keV		100 keV	
		μ/ρ [cm ² /g]	μ [1/cm]	μ/ρ [cm ² /g]	μ [1/cm]
Cu	8,96	10,92	97,84	0,46	4,11
CuO	6,32	10,70	67,63	0,45	2,84
Sr	2,64	21,57	56,94	0,84	2,21
SrO	4,7	21,14	99,35	0,82	3,85
Zr	6,52	24,85	162,02	0,97	6,30
ZrO ₂	5,68	24,35	138,33	0,95	5,38
Pb	11,34	30,32	343,83	5,55	62,93
PbO	9,53	29,71	283,17	5,44	51,82

Tabulka 1: Útlumové koeficienty vybraných prvků s $Z \leq 40$

Tabulka 1 ukazuje hustoty a hodnoty hmotnostních útlumových koeficientů pro vybrané prvky a jejich oxidy ve srovnání s olovem. V grafu 1 je pak vidět srovnání hmotnostních útlumových koeficientů prvků pro spektrum rentgenova záření od 1 do 1000 keV. Do zhruba 15 keV jsou koeficienty srovnatelné, ale při vyšších energiích je již výrazně vidět výhoda zirkonu a olova oproti ostatním prvkům. Vynásobíme-li navíc hmotnostní útlumové koeficienty hustotou materiálu a získáme tak koeficienty lineární, rozdíl se ještě zvětší. Zirkon je vhodným materiálem také díky své dobré chemické stabilitě.

Hmotnostní útlumový koeficient

Cu, Sr, Zr vs. Pb



Graf 1: Hmotnostní útlumové koeficienty vybraných prvků s $Z \leq 40$

Další prvky byly vybrány ze skupiny s atomovými čísly mezi 40 a 60. Vzhledem k použití v nízkonapěťových katodových trubicích by vhodným materiálem mohly být soli kyseliny molybdenové. Hustota těchto materiálů však je ve většině případů výrazně nižší než u solí kyseliny wolframové. Použití kadmia je nevhodné kvůli jeho toxicitě a totéž platí, ač v menší míře, i pro baryum. Z této skupiny byly nakonec vybrány prvky cer a praseodym s atomovými čísly 58 a 59.

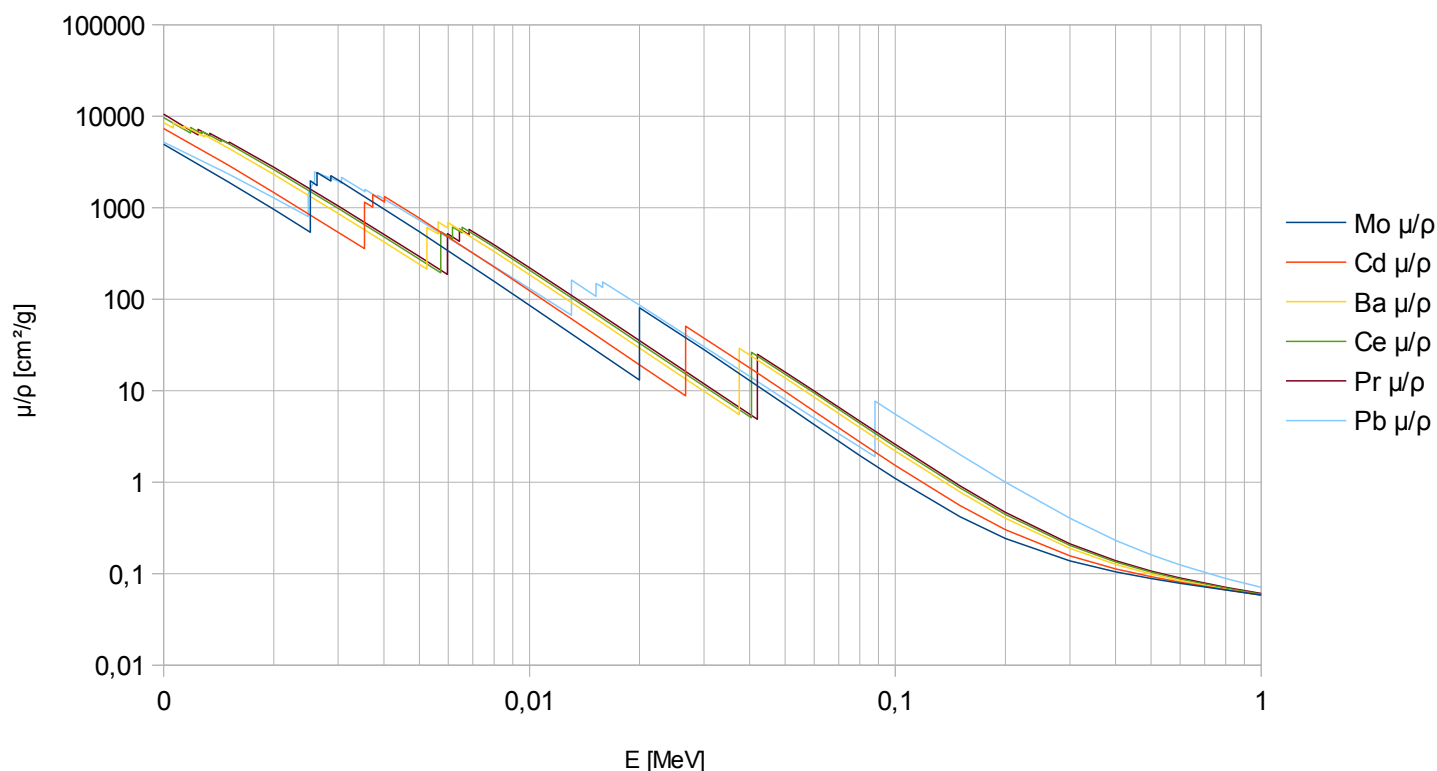
Materiál	Hustota [g/cm ³]	30 keV		100 keV	
		μ/ρ [cm ² /g]	μ [1/cm]	μ/ρ [cm ² /g]	μ [1/cm]
Mo	10,28	28,10	288,87	1,10	11,27
MoO ₂	6,47	27,54	178,17	1,07	6,95
Cd	8,65	37,65	325,67	1,52	13,18
CdO	8,15	36,90	300,71	1,49	12,17
Ba	3,51	9,90	34,76	2,20	7,71
BaO	5,72	9,71	55,52	2,15	12,31
Ce	6,77	11,19	75,76	2,45	16,55
CeO ₂	7,22	10,97	79,18	2,40	17,30
Pr	6,77	11,92	80,70	2,59	17,52
Pr ₂ O ₃	6,90	11,68	80,60	2,54	17,50
Pb	11,34	30,32	343,83	5,55	62,93
PbO	9,53	29,71	283,17	5,44	51,82

Tabulka 2: Útlumové koeficienty pro vybrané prvky $40 < Z < 60$

Z tabulky 2 je vidět, že při energii rentgenového záření 30 keV jsou efektivnější prvky molybden a zejména kadmium, které je při této energii srovnatelné s olovem. Z grafu 2 je ale vidět, že při energii pod 20 keV a nad 40 keV jsou účinnější prvky cer a praseodym.

Hmotnostní útlumový koeficient

Mo, Cd, Ba, Ce, Pr



Graf 2: Hmotnostní útlumové koeficienty vybraných prvků s $40 < Z < 60$

Pro odstínění rentgenova záření s energií od zhruba 100 keV výše je vhodné vybrat prvky s atomovým číslem vyšším než 60. Vzhledem k tomu, že lanthanoidy jsou již zastoupeny cerem a praseodymem, není potřeba využívat další jako europium nebo gadolinium, které se od ceru a praseodymu svými vlastnostmi výrazně neliší. Prvkem ideálním pro daný účel je hafnium, které je používáno v jaderných reaktorech jako materiál kontrolních tyčí. Díky vysoké hustotě a vysokému atomovému číslu je vhodným materiálem také wolfram. Rtuť, stejně jako kadmium, je toxická a nebyla by tedy pro použití vhodná. Olovo, jako materiál s dlouhodobou tradicí v aplikacích pro odstínění rentgenova záření, je pro tuto aplikaci také vhodné, nicméně lze ho částečně nahradit bismutem. Uran by pro tento materiál byl také vhodným prvkem, ale je zde možnost, že by představoval větší nebezpečí, než před jakým by chránil.

Materiál	Hustota [g/cm ³]	30 keV		100 keV	
		μ/ρ [cm ² /g]	μ [1/cm]	μ/ρ [cm ² /g]	μ [1/cm]
Eu	5,26	14,41	75,85	3,04	16,00
Eu ₂ O ₃	7,40	14,12	104,50	2,98	22,05
Hf	13,31	20,98	279,24	4,15	55,29
HfO ₂	9,68	20,56	199,02	4,07	39,41
W	19,25	22,73	437,55	4,44	85,43
WO ₃	7,16	22,28	159,49	4,35	31,14
Hg	13,53	28,41	384,39	5,28	71,42
HgO	11,14	27,84	310,16	5,17	57,63
Pb	11,34	30,32	343,83	5,55	62,93
PbO	9,53	29,71	283,17	5,44	51,82
Bi	9,78	31,52	308,27	5,74	56,13
Bi ₂ O ₃	8,90	30,89	274,92	5,62	50,06
U	19,10	41,28	788,45	1,95	37,32
UO ₂	10,97	40,45	443,78	1,91	21,01

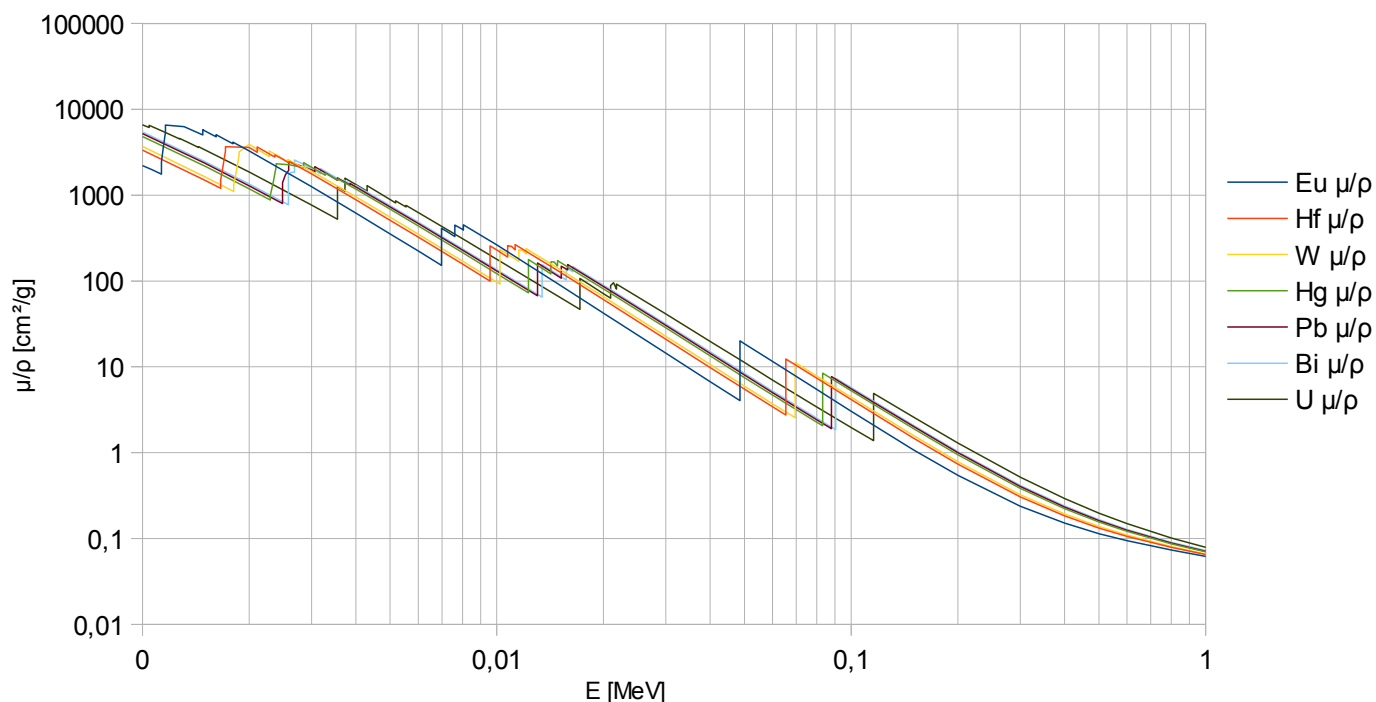
Tabulka 3: Útlumové koeficienty pro vybrané prvky $Z > 60$

Jak ukazuje tabulka 3 a graf 3, vybrané prvky se vzájemně dobře doplňují v pokrytí celého spektra od 10 do 120 keV. Z důvodu dobré dostupnosti byly pro práci vybrány prvky wolfram, bismut a olovo, ke kterým nakonec přibylo ještě hafnium.

Vybrané prvky byly pro výrobu kompozitních nanovlákných vrstev použity ve formě solí kyseliny wolframové, resp. směsí těchto solí a příslušných oxidů. Směs těchto sloučenin dostatečně pokrývá celé spektrum od 10 do 120 keV (energie rentgenového záření používané v radiologii).

Hmotnostní útlumové koeficienty

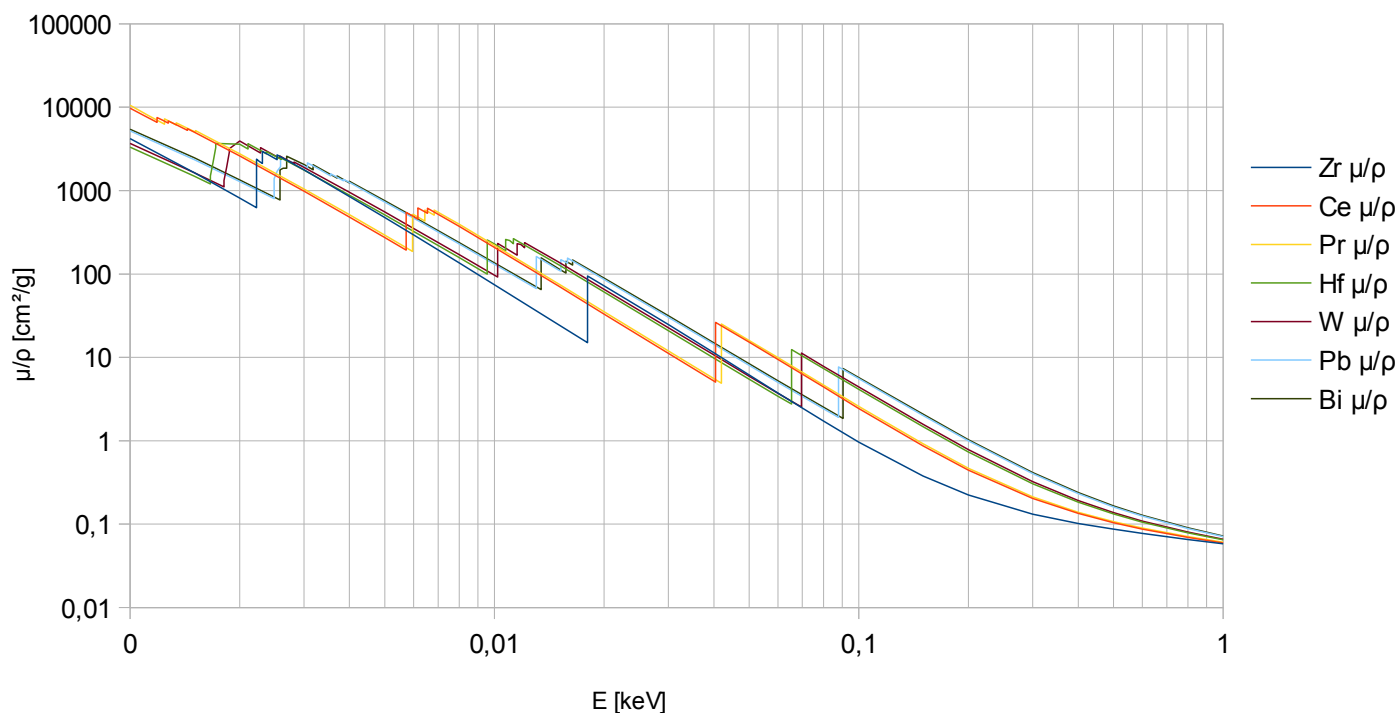
Eu, Hf, W, Hg, Pb, Bi, U



Graf 3: Hmotnostní útlumové koeficienty vybraných prvků s $Z > 60$

Hmotnostní útlumové koeficienty

Zr, Ce, Pr, Hf, W, Pb, Bi



Graf 4: Hmotnostní útlumové koeficienty konečných vybraných prvků

Sloučenina	Hustota [g/cm^3]	Rozpustnost ve vodě	Cena za 100g [CZK]
$\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$	5,09	zanedbatelná	1734
ZrO_2	5,68	zanedbatelná	907
$\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$	~ 6,2	nerozpustný	2871
CeO_2	7,22	nerozpustný	5481
$\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$	~ 7	zanedbatelná, stoupající s teplotou	2854
Pr_6O_{11}	6,9	zanedbatelná	4330
$\text{Hf}(\text{WO}_4)_2$	~ 8,5	nerozpustný	3585
HfO_2	9,68	nerozpustný	7060
PbWO_4	8,34	~ 0,0005 g/100 ml	2064
PbO	9,53	~ 0,008 g/100 ml	2034
$\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_2$	7,99	nerozpustný	1773
Bi_2O_3	8,9	nerozpustný	1366
WO_3	7,16	nerozpustný	1606

Tabulka 4: Hustota, rozpustnost a cena zvolených sloučenin

Tabulka 4 obsahuje kromě hustoty a rozpustnosti také cenovou kalkulaci pro jednotlivé sloučeniny. Data pro kalkulaci byla získána od Sigma-Aldrich. Kalkulace vychází z ceny výchozích sloučenin v dostatečné kvalitě.

3.2 Materiál – Příprava vybraných sloučenin

Výchozími látkami pro přípravu všech sloučenin byla kyselina wolframová a oxidy příslušných prvků. Klíčovými kroky přípravy všech sloučenin bylo převedení oxidů těžkých kovů na dusičnany, které následně reagovaly s kyselinou wolframovou, a termická reakce nezreagovaných dusičnanů a oxidů těžkých kovů s kyselinou wolframovou (resp. oxidem wolframovým). Vzniklé práškové materiály byly směsí wolframanů a oxidů.

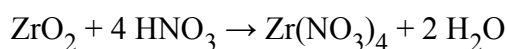
Druhou možností přípravy wolframanů je převedení kyseliny wolframové na wolframan sodný a jeho reakce s halogenidy těžkých kovů. Získaný produkt by však obsahoval alkalické sloučeniny, které by snižovaly hustotu produktu a tedy i účinnost zachytu rentgenového záření. Alkalické sloučeniny by bylo možné vymýt vodou, ale určité množství by v produktu mohlo přesto zůstat. Tento postup tedy nebyl praktikován.

Třetí možností je příprava reakcí dusičnanu těžkého kovu s wolframanem amonným. Při reakci ale může vznikat i určité množství dusičnanu amonného. Závěrečné žihání při teplotách 600 až 800 °C by pak muselo být prováděno nejprve na nižších teplotách, při kterých by se všechen dusičnan amonný rozložil. V případě, že by nedošlo k úplnému rozkladu a sloučenina byla vystavena teplotám vyšším, mohlo by dojít k explozi. Již samotná reakce dusičnanů těžkých kovů s wolframanem amonným je navíc silně exotermická. Tento postup byl vyzkoušen pro přípravu wolframanu praseodymitého a bismutitého. Bylo zjištěno, že čas potřebný pro výrobu stejného množství jako v případě použití metody první je zhruba trojnásobný a výsledek identický.

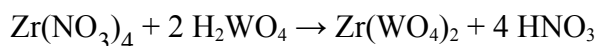
Závěrečným krokem v procesu přípravy práškových materiálů bylo mechanické mletí na přístroji Retsch CryoMill.

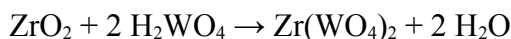
3.2.1 Wolframan zirkoničitý – $\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$

Prvním krokem byla příprava dusičnanu zirkoničitého podle reakce



Rozpustnost oxidu zirkoničitého v kyselině dusičné je ale minimální a dobře rozpustný je tento oxid v kyselině fluorovodíkové a horké kyselině sírové. Použitím těchto kyselin však vznikne fluorid nebo síran zirkoničitý, což by snížilo hustotu výsledného produktu, a proto je použita kyselina dusičná. 2,1 g oxidu zirkoničitého bylo částečně rozpuštěno v 100 ml 65 % kyseliny dusičné a roztok byl zahříván a míchán po dobu 2 hodin. Poté byla k roztoku přisypávána velmi jemně rozetřená kyselina wolframová v množství 8,4 g. Suspenze pak byla za teploty 100 °C míchána dalších 6 hodin. Kyselina byla poté odpařena na vodní lázni a vzniklý produkt vysušen.

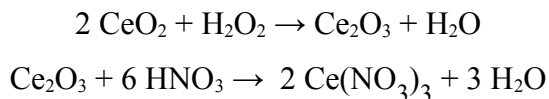




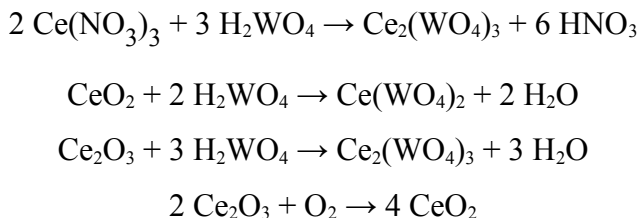
V tomto momentě již určitá část směsi zreagovala na wolframan zirkoničitý, nicméně velkou část stále tvořily malé částice kyseliny wolframové obklopené částicemi dusičnanu a oxidu zirkoničitého. Získaný produkt byl pak v peci žhán při 600 °C po dobu 10 hodin. Díky termické reakci tak zreagovaly další výchozí látky, nezreagovaný dusičnan se rozložil zpět na oxid a nezreagovaná kyselina wolframová se rozložila na bezvodý oxid wolframový. Výsledný produkt byl tedy směsí wolframanu zirkoničitého, oxidu zirkoničitého a oxidu wolframového v celkovém množství 10 g.

3.2.2 Wolframan ceritý – $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$

Oxid ceričitý (výchozí látka) je chemicky velmi stabilní a tedy takřka nerozpustný ve všech kyselinách. Proto prvním krokem byla redukce oxidu ceričitého na oxid ceritý dle reakce

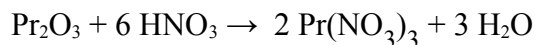


Oxid ceritý byl následně převeden na dusičnan rozpuštěním 3,36 g oxidu v 65 % kyselině dusičné. Další postup byl obdobný jako v případě přípravy wolframanu zirkoničitého. Do roztoku dusičnanu ceričitého byla za stálého míchání a ohřevu na teplotu 100 °C přisypávána kyselina wolframová (7,32 g) a suspenze byla míchána při teplotě 100 °C po dobu 6 hodin. Vysušený produkt byl následně žhán po dobu 10 hodin při teplotě 800 °C. Konečný produkt byl směsí wolframanu ceritého, wolframanu ceričitého, oxidu ceričitého a oxidu wolframového.



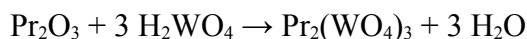
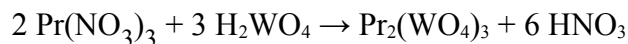
3.2.3 Wolframan praseodymitý - $\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$

Výchozí látkou byl oxid praseodymito-praseodymičitý, Pr_6O_{11} . Tento smíšený oxid je však ve vodném prostředí tvořen převážně oxidem praseodymitým. Oxid je dobře rozpustný v koncentrovaných kyselinách. Prvním krokem byla příprava dusičnanu rozpuštěním 3,2 g oxidu v 65 % kyselině dusičné



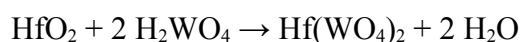
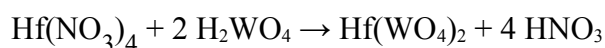
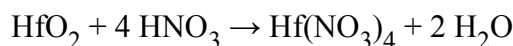
K roztoku byla za stálého míchání a ohřevu přidána kyselina wolframová v množství 7,31 g a suspenze byla při teplotě 100 °C míchána po dobu 6 hodin. Po odpaření kyseliny a vysušení byl získaný částečně zreagovaný produkt žhán při teplotě 800 °C po dobu 10 hodin.

Termickou reakcí při této teplotě z výchozích látek vznikl další wolframan praseodymitý. Konečný produkt byl směsí wolframanu praseodymitého, oxidu praseodymitého a oxidu wolframového.



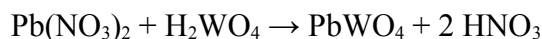
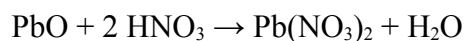
3.2.4 Wolframan hafničitý – $\text{Hf}(\text{WO}_4)_2$

Jak bylo řečeno v teoretické části práce, hafnium je svými vlastnostmi takřka totožné se zirkonem a rozpustné je pouze v koncentrované kyselině sírové a fluorovodíkové. Rozpustnost v kyselině dusičné je minimální. Postup přípravy wolframanu hafničitého byl stejný jako v případě wolframanu zirkoničitého. 3,11 g oxidu hafničitého bylo na jemno rozdrobeno v třecí misce a částečně rozpuštěno v horké koncentrované kyselině dusičné. Po dvouhodinovém míchání při teplotě 100 °C bylo do suspenze přisypáno 7,41 g kyseliny wolframové a za stálého ohřevu byla intenzivně míchána po dobu dalších 2 hodin. Po následném vysušení byl produkt žhán při teplotě 800 °C po dobu 10 hodin. Následkem termické reakce zreagovala další část výchozích látek a konečný produkt byl směsí wolframanu hafničitého, oxidu hafničitého a oxidu wolframového.



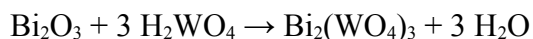
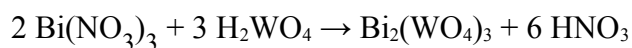
3.2.5 Wolframan olovnatý – PbWO_4

Rozpuštěním 4,9 g oxidu olovnatého v 65 % kyselině dusičné byl získán roztok dusičnanu olovnatého. Roztok byl nadále 2 hodiny míchán při teplotě 100 °C. Následně bylo k roztoku přidáno 5,4 g kyseliny wolframové a byl míchán po dobu dalších 6 hodin. Zbývající kyselina byla odpařena a získaný meziprodukt vysušen. Vysušený produkt byl poté žhán v peci při teplotě 800 °C po dobu 10 hodin. Výsledný produkt byl směsí wolframanu olovnatého, oxidu olovnatého a oxidu wolframového.



3.2.6 Wolframan bismutitý – $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$

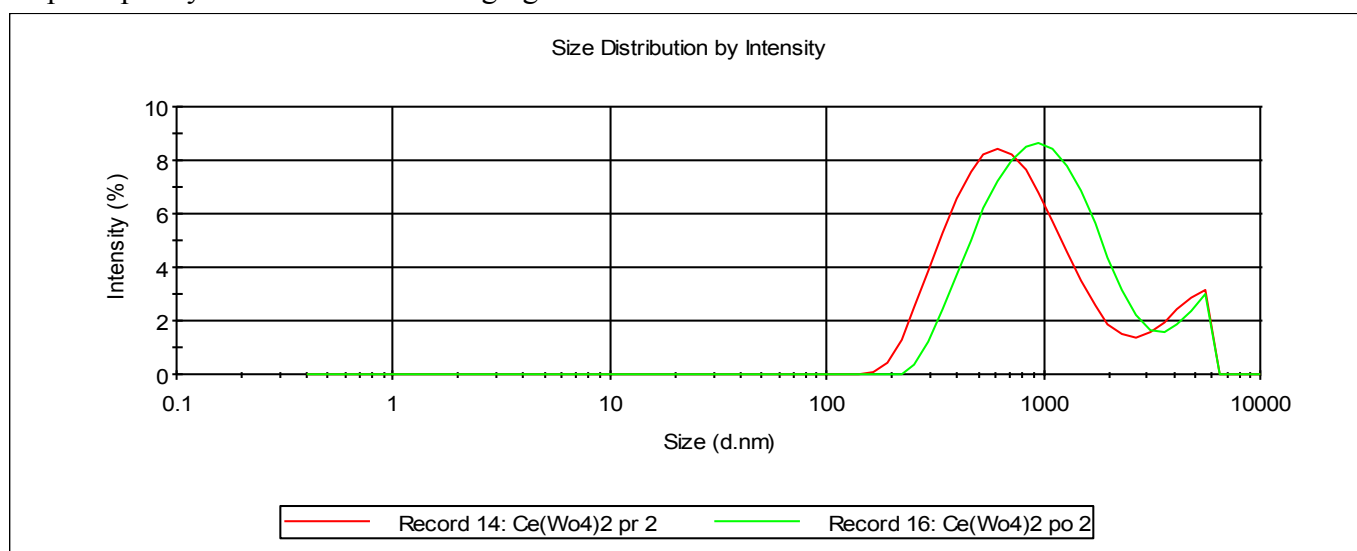
Rozpuštěním 4,01 g oxidu bismutitého v 65 % kyselině dusičné byl získán roztok dusičnanu bismutitého. K roztoku bylo poté přidáno 6,45 g kyseliny wolframové a suspenze byla při teplotě 100 °C míchána po dobu 6 hodin. Přebytečná kyselina byla poté odpařena a meziprodukt byl vysušen. Takto získaný meziprodukt byl následně žhán při teplotě 800 °C po dobu 10 hodin. Konečný produkt byl složen z wolframanu bismutitého, oxidu bismutitého a oxidu wolframového.



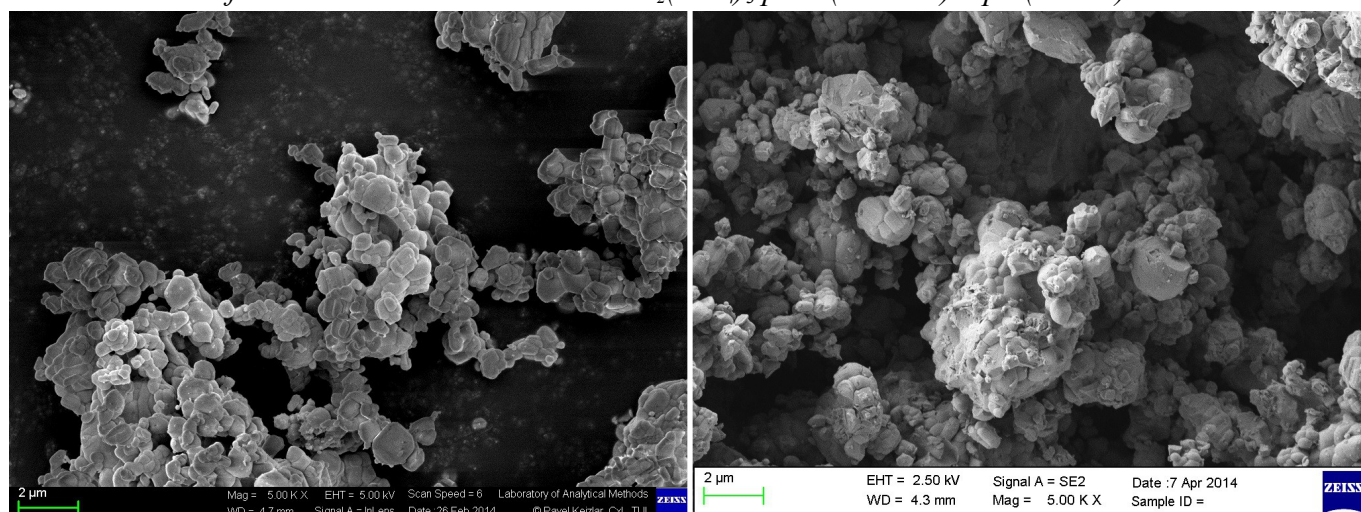
3.3 Charakterizace práškových materiálů

Morfologie částic byla charakterizována pomocí zetasizeru Nano ZS – ZEN3601 a rastrovacího elektronového mikroskopu Zeiss ULTRA Plus. Byla zároveň porovnávána velikost částic před a po mletí kulovým mlýnkem Retsch CryoMill. Měření bylo provedeno vždy dvakrát. Vzhledem k polymeru použitému v další kapitole experimentální části a očekávanému průměru vyrobených vláken byla vhodná velikost částic pod 1000 nm.

Prvními čtyřmi vyrobenými wolframany byly ceritý, praseodymitý, olovnatý a bismutitý. Velikost částic wolframanu ceritého před mletím se pohybovala mezi 700 a 750 nm. Velikost částic po mletí byla mezi 950 a 1050 nm. Z výsledků je vidět, že po mletí došlo k agregaci částic. Mletí částic není tedy v případě wolframanu ceritého nutné. Na snímku z SEM není rozdíl velikostí částic příliš patrný. Je také dobře vidět agregace částic.

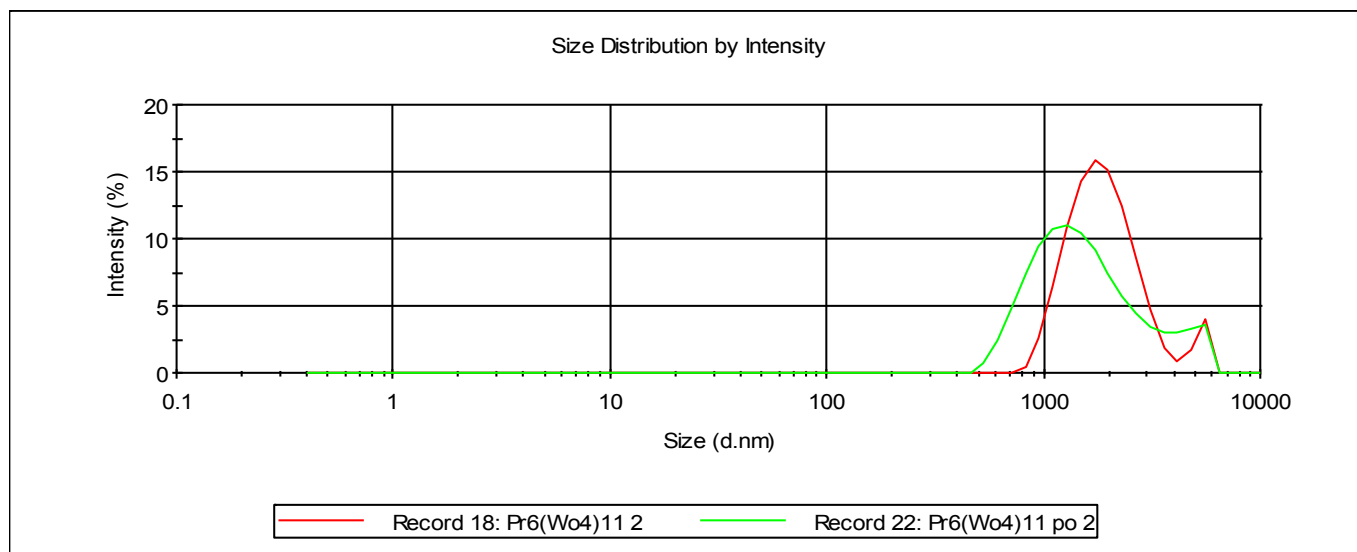


Graf 5: Distribuce velikosti částic $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ před (červená) a po (zelená) mletí

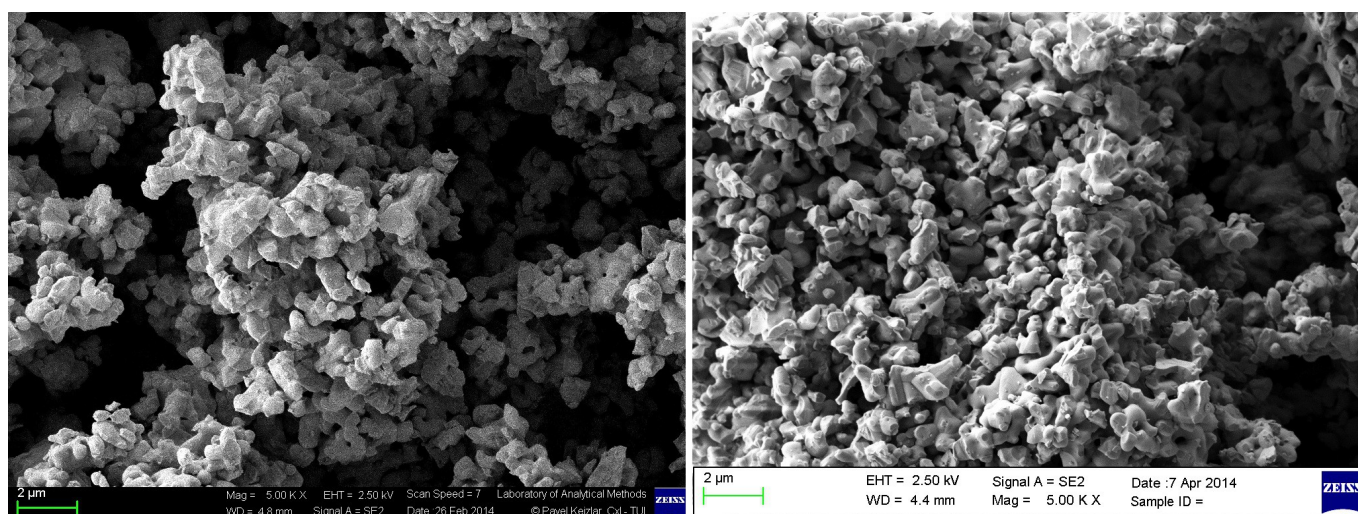


Obrázek 15: Částice wolframanu ceritého před (vlevo) a po (vpravo) mletí

Připravené částice wolframanu praseodymitého byly velikosti 2000 až 2300 nm. Průměrná velikost částic namletých byla zhruba 1400 nm. Použitím lepší technologie mletí by zřejmě bylo možno dosáhnout velikosti částic pod 1000 nm. Na SEM snímcích je vidět jisté snížení velikosti částic. Také je zde dobře patrný sklon částic k agregaci.

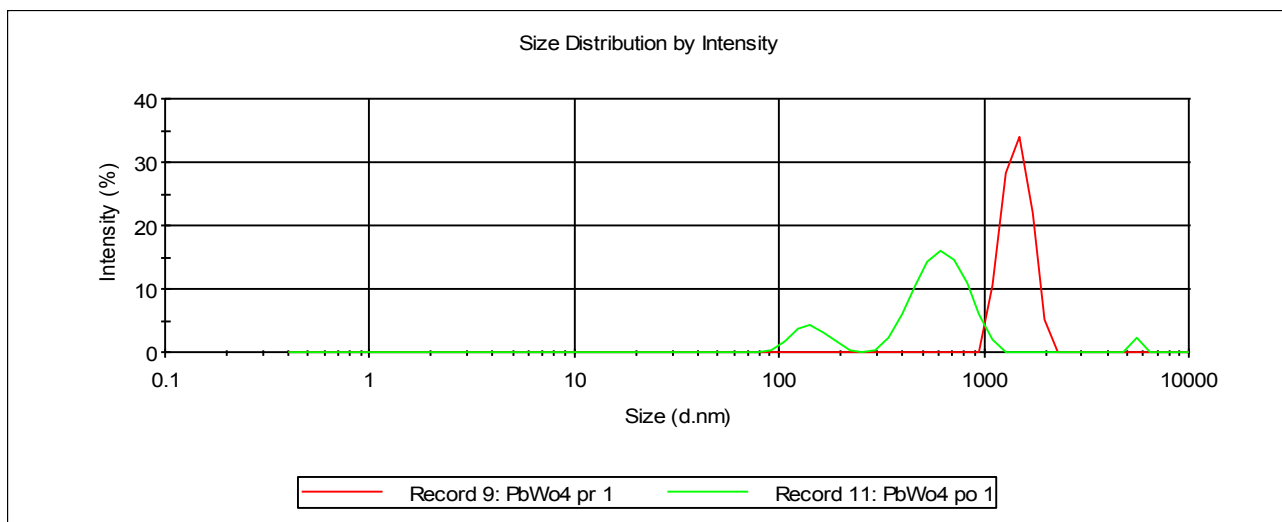


Graf 6: Distribuce velikosti částic $\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$ před (červená) a po (zelená) mletí

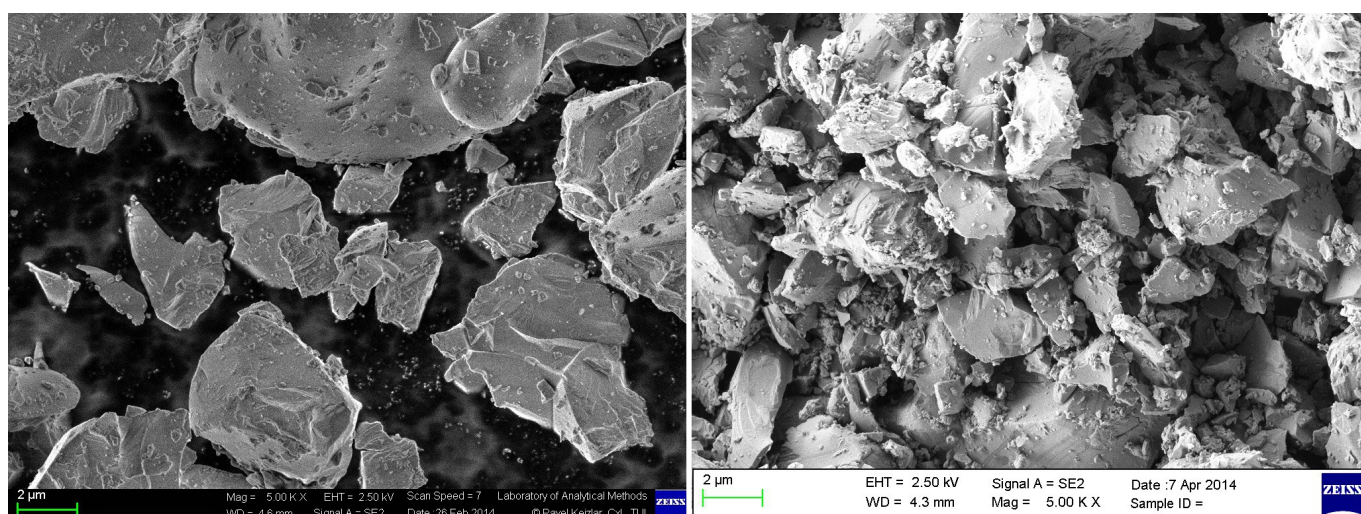


Obrázek 16: Částice wolframanu praseodymitého před (vlevo) a po (vpravo) mletí

Velký rozdíl ve velikosti částic před a po mletí je vidět u wolframanu olovnatého. Zatímco před mletím byla velikost částic zhruba 1400 nm, po mletí je nejvíce částic ve velikosti zhruba poloviční. Zhruba 12 % částic je velikosti desetinové oproti velikosti původní, tedy 140 nm. Ze SEM snímků je změna rozměru dobře patrná. Na rozdíl od částic wolframanu ceritého a praseodymitého je v případě wolframanu olovnatého sklon částic k agregaci výrazně nižší.

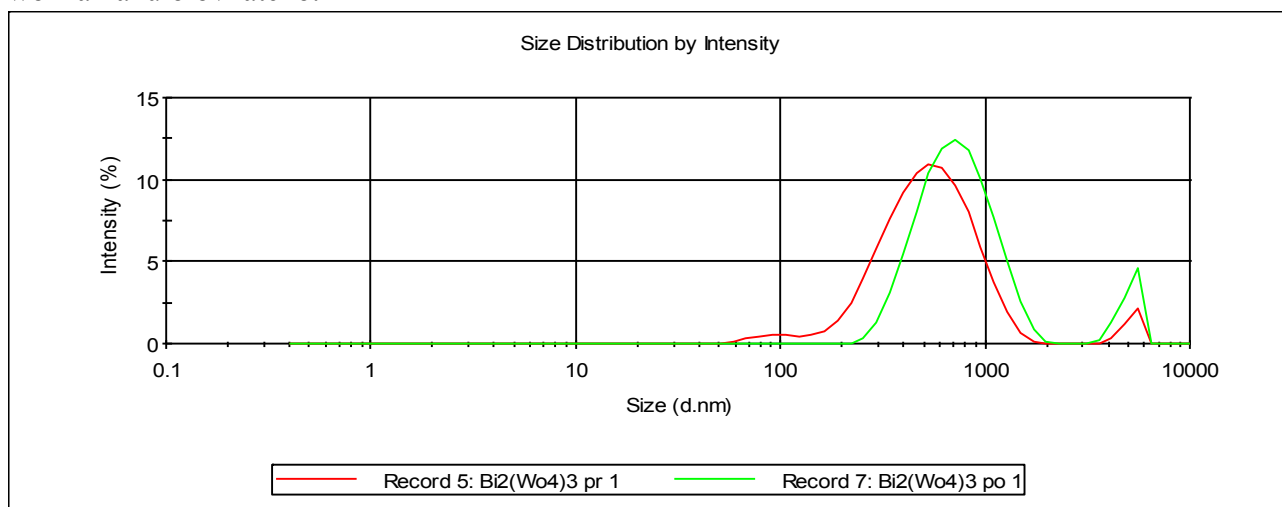


Graf 7: Distribuce velikosti částic PbWO₄ před (červená) a po (zelená) mletí

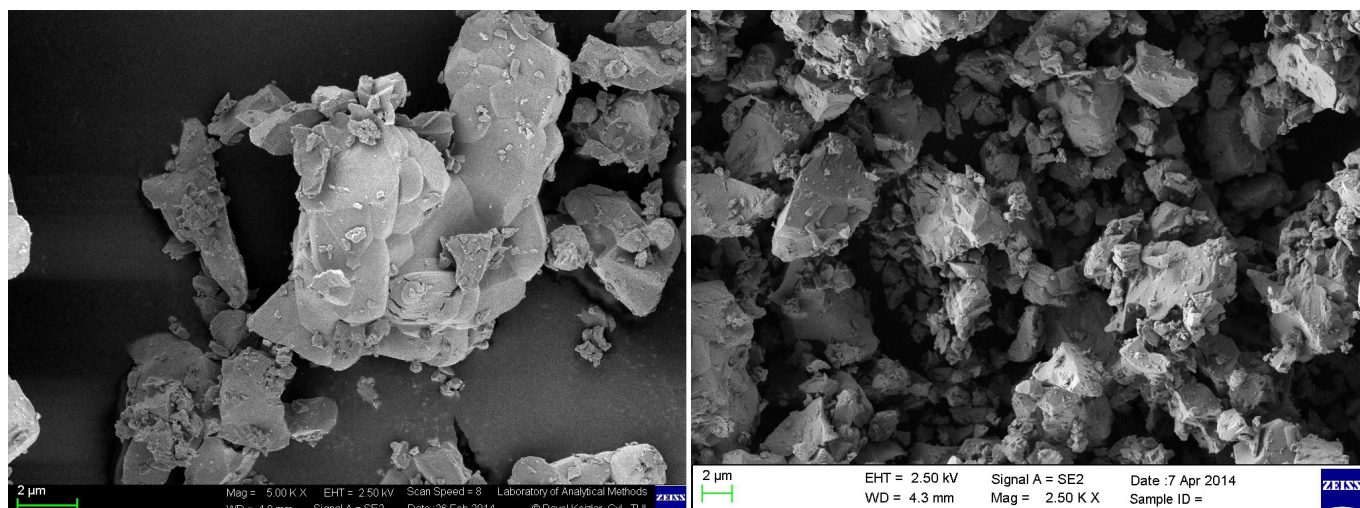


Obrázek 17: Částice wolframu olovnatého před (vlevo) a po (vpravo) mletí

Rozdíl velikosti částic wolframu bismutitého před a po mletí byl minimální. Po mletí se průměrný rozměr částic zvětšil ze zhruba 500 nm na 700 nm. I zde je tedy, ač v menší míře vidět sklon k agregaci částic. Na SEM snímku je patrné, že morfologie částic je podobná částicím wolframu olovnatého.



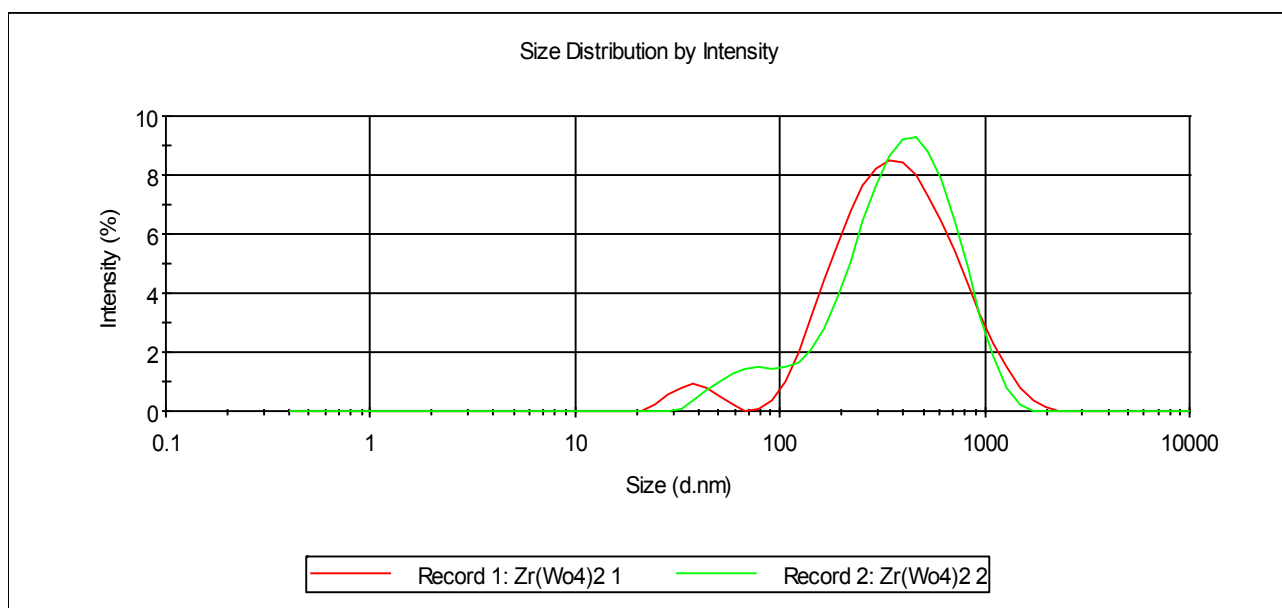
Graf 8: Distribuce velikosti částic Bi₂(WO₄)₃ před (červená) a po (zelená) mletí



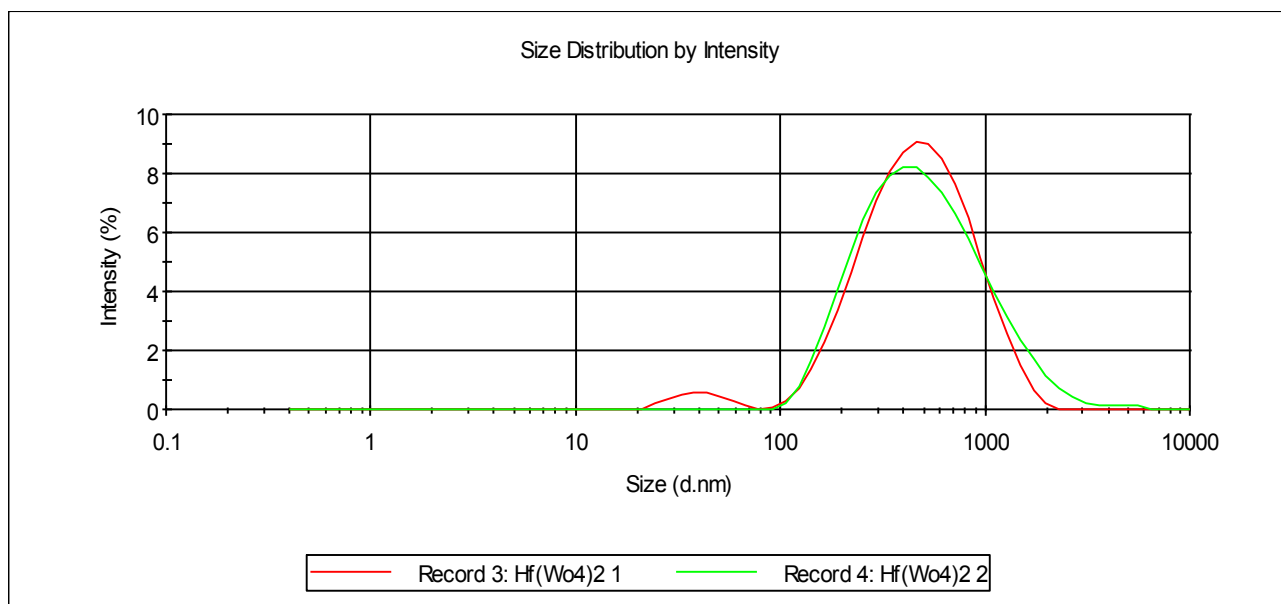
Obrázek 18: Částice wolframanu bismutitého před (vlevo) a po (vpravo) mletí

Ze získaných výsledků byl vyvozen závěr ten, že pohybuje-li se velikost částic pod hranicí 1000 nm, není proces mletí potřebný, ba dokonce může být nežádoucí. Tento fakt byl vzat v potaz v případě částic wolframanu zirkoničitého a hafničitého. Z grafů velikostní distribuce částic je jasně vidět, že velikost připravených částic těchto sloučenin se pohybuje okolo 500 nm. Částice měly vhodnou velikost a nebyly proto zpracovány procesem mletí. Křivka velikostní distribuce částic je pro obě sloučeniny takřka identická. Ze SEM snímků je vidět, že částice wolframanu hafničitého mají poměrně velký sklon k agregaci, srovnatelný s částicemi wolframanu ceritého nebo praseodymitého. U částic wolframannu zirkoničitého je vidět, že jejich sklon k agregaci je zanedbatelný.

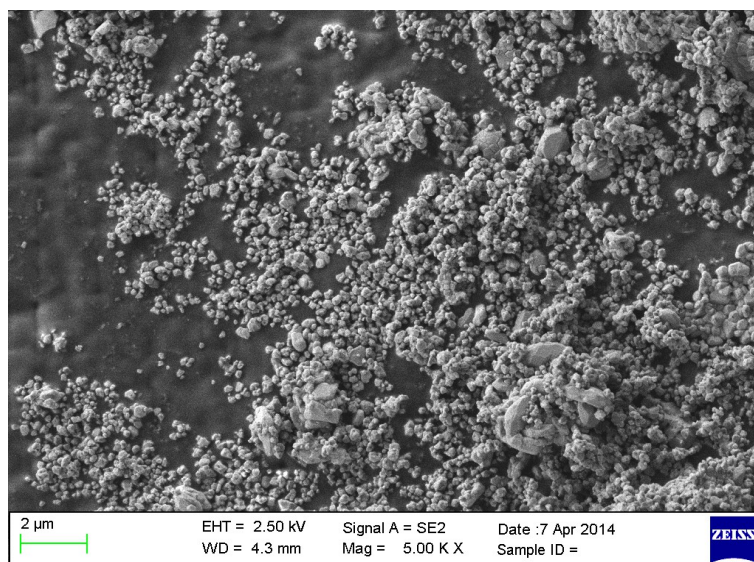
EDS analýza ukázala, že obsah těžkých kovů ve vyrobených práškových materiálech je 85 hm%. Zbylých 15 hm% hmotnosti materiálů přísluší kyslíku.



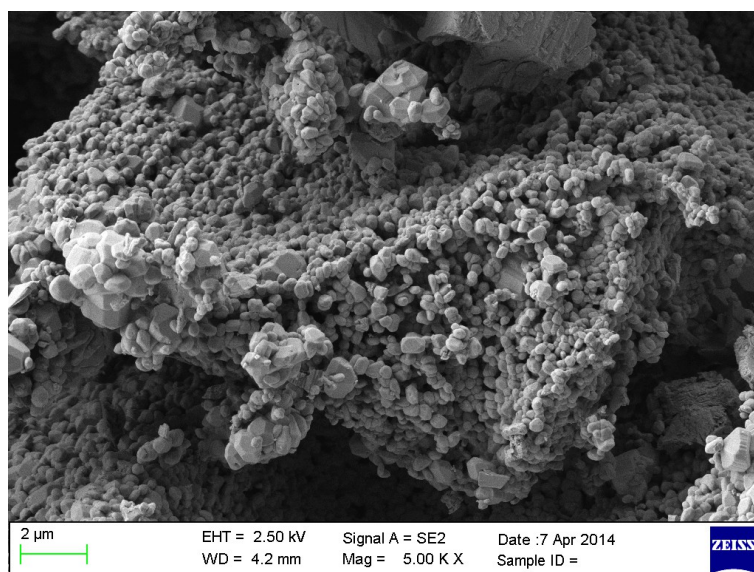
Graf 9: Distribuce velikosti částic $\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$ (2 měření)



Graf 10: Distribuce velikosti částic $\text{Hf}(\text{WO}_4)_2$ (2 měření)



Obrázek 19: Částice wolframanu zirkoničitého



Obrázek 20: Částice wolframanu hafničitého

3.4 Toxicita částic těžkých kovů

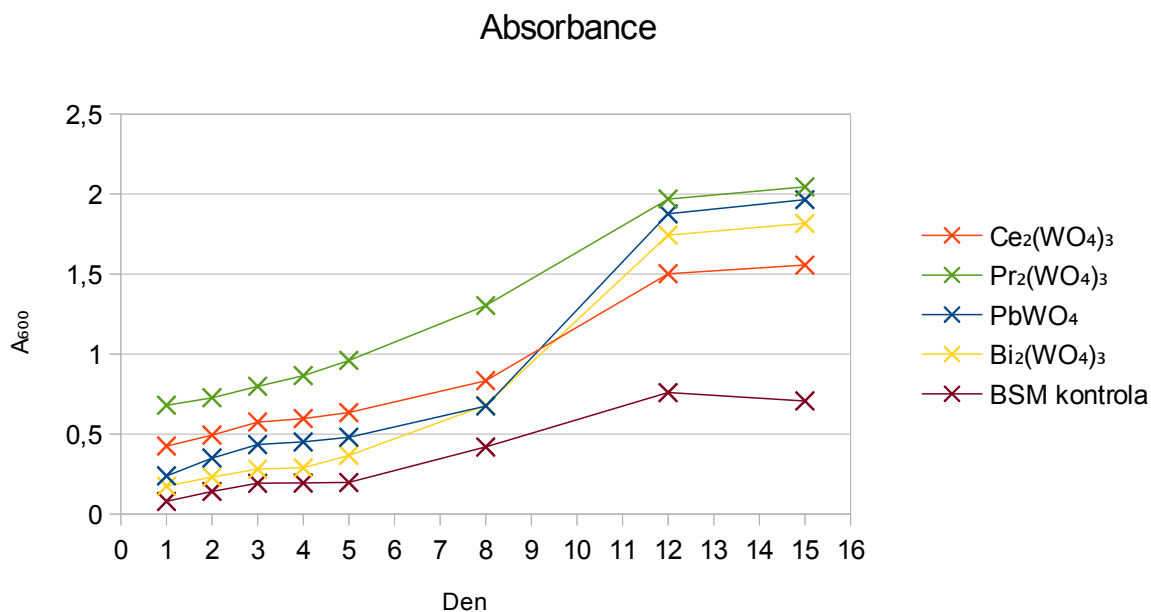
Protože možné budoucí využití připravených materiálů předpokládá kontakt s živými organismy, je žádoucí, aby byla prozkoumána toxicita těchto materiálů. Z důvodu omezené laboratorní kapacity nebyla testována toxicita u částic wolframanů zirkoničitých a hafničitých. Prvotní testy byly provedeny na bakterii *Escherichia coli* třemi metodami:

- Měření absorbance roztoku
- Live/dead analýza pomocí fluorescenční mikroskopie
- Měření respirační aktivity

Testované vzorky se skládaly z 18 ml BSM média, 2 ml roztoku *E. coli* ve fyziologickém roztoku s absorbancí při vlnové délce 600 nm $A_{600} = 0,922$, 0,02 g částic těžkých kovů (koncentrace 1 g/l) a 0,01 g glukosy (koncentrace 0,5 g/l). Složení kontrolního vzorku bylo identické s výjimkou absence částic těžkých kovů. Při vyhodnocení dat získaných při měření absorbance a live/dead fluorescenční mikroskopie je třeba brát v úvahu, že další glukosa pro výživu bakterií byla do roztoků přidána čtvrtý den od začátku experimentu v koncentraci 100 mg/l, pátý den v koncentraci 100 mg/l a osmý den v koncentraci 200 mg/l.

3.4.1 Absorbance

Z grafu absorbancí (graf 11) je dobře patrné, že u roztoků s částicemi těžkých kovů se její hodnota zvyšovala výrazněji více než v kontrolním roztoku. Mezi osmým a dvanáctým dnem bylo prováděno měření respirační aktivity bakterií v roztocích.



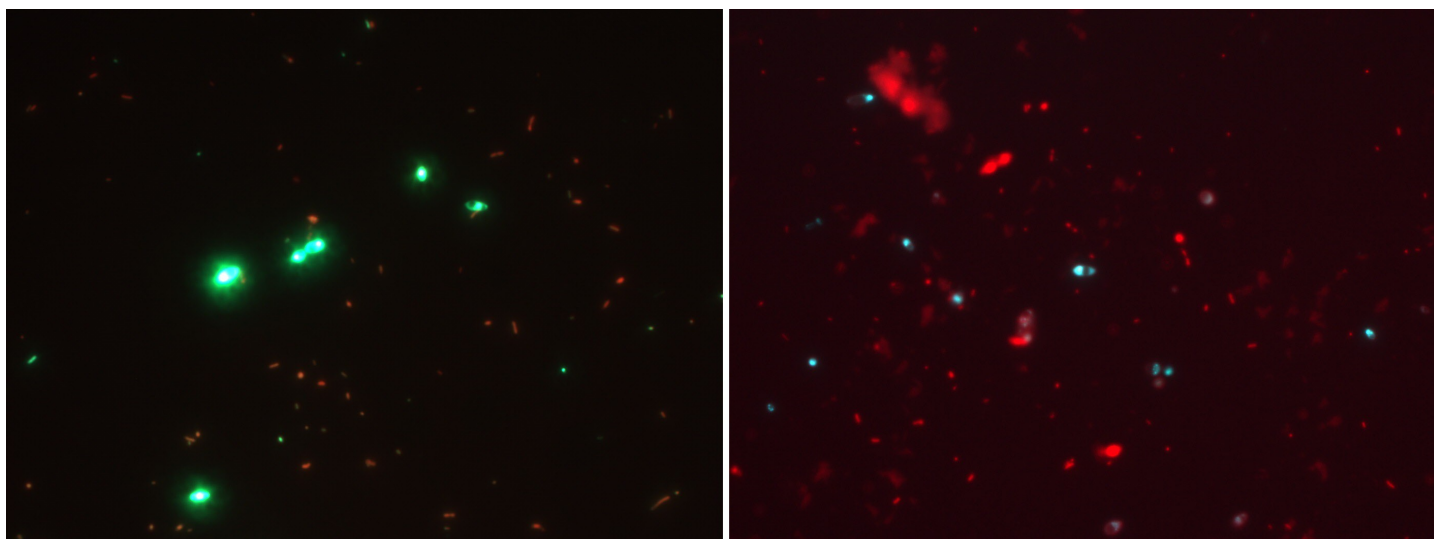
Graf 11: Absorbance roztoků s *E. Coli*

3.4.2 Live/dead analýza pomocí fluorescenční mikroskopie

Měření byla provedena v den nasazení bakterií *E. coli* do koloidního roztoku nanočástic a v den ukončení respirometrického testu. Získané výsledky shrnuté v tabulce 5 ukazují, že v přítomnosti testovaných nanočástic se počet živých buněk snížil u wolframanů bismutitého a olovnatého zhruba stejně jako v kontrolním roztoku. V roztoku wolframanu ceritého klesl počet živých buněk v porovnání s roztokem kontrolním zhruba polovičně. Zajímavé výsledky poskytl roztok částic wolframanu praseodymitého, ve kterém v den nasazení byl podstatně větší počet živých buněk než v roztocích ostatních. V den ukončení testu byl ale počet mrtvých buněk zhruba dvojnásobný v porovnání s roztokem kontrolním. To může být zapříčiněno faktem, že rozpustnost těchto částic je nepatrně vyšší než rozpustnost částic ostatních.

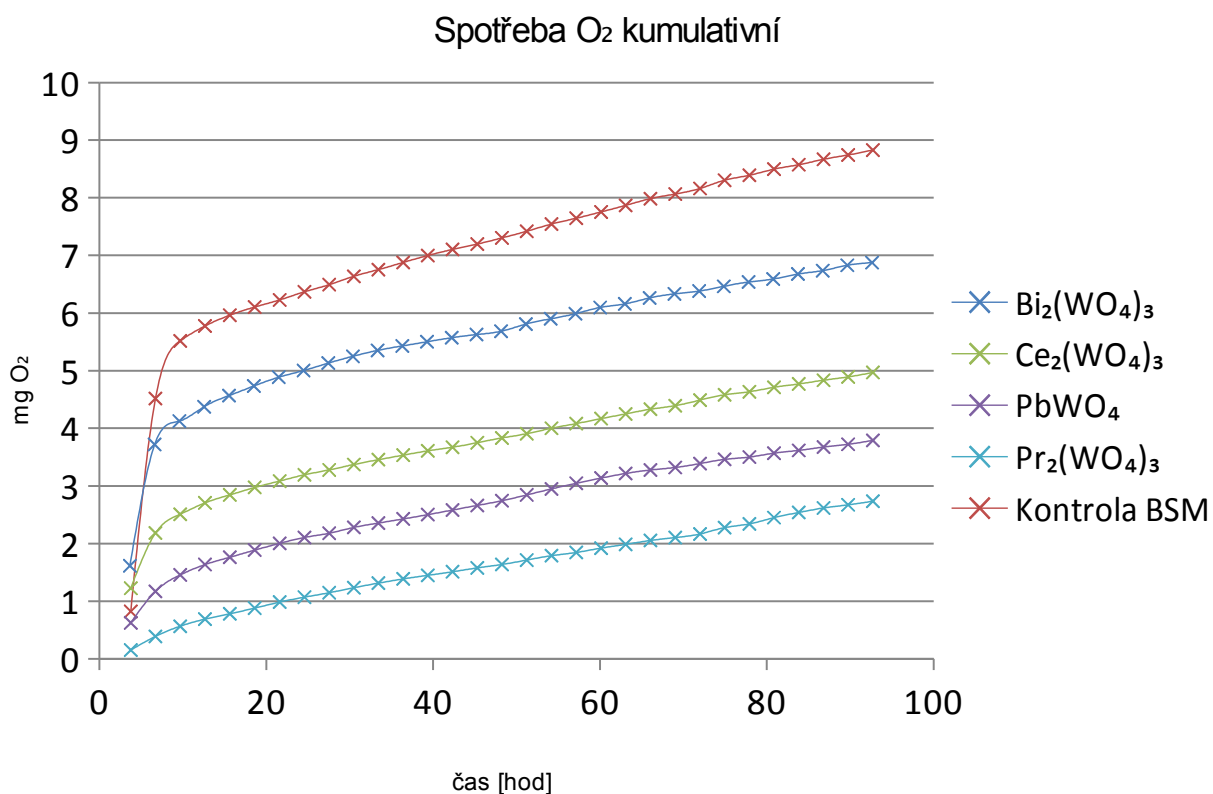
Datum	Vzorek	Pocet živých objektů [n]	Pocet mrtvých objektů [n]	Počet buněk celkem [n]	Procent živých buněk v obraze [%]	Procent mrtvých buněk v obraze [%]
24.3.2014	$\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$	131	110	241	54,36	45,64
4.4.2014	$\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$	23	69	92	25,00	75,00
24.3.2014	$\text{Ce}(\text{WO}_4)_2$	68	69	137	49,64	50,36
4.4.2014	$\text{Ce}(\text{WO}_4)_2$	129	227	356	36,24	63,76
24.3.2014	BSM kontrola	55	31	86	63,95	36,05
4.4.2014	BSM kontrola	110	184	294	37,41	62,59
24.3.2014	PbWO_4	171	149	320	53,44	46,56
4.4.2014	PbWO_4	58	155	213	27,23	72,77
24.3.2014	$\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$	151	22	173	87,28	12,72
4.4.2014	$\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$	10	49	59	16,95	83,05

Tabulka 5: Výsledky live/dead analýzy



Obrázek 21: Snímek roztoku částic wolframanu praseodymitého a *E. coli*, 1. den (vlevo) a 12. den (vpravo)

3.4.3 Měření respirační aktivity bakterií v roztoku nanočástic



Graf 12: Kumulativní spotřeba O₂

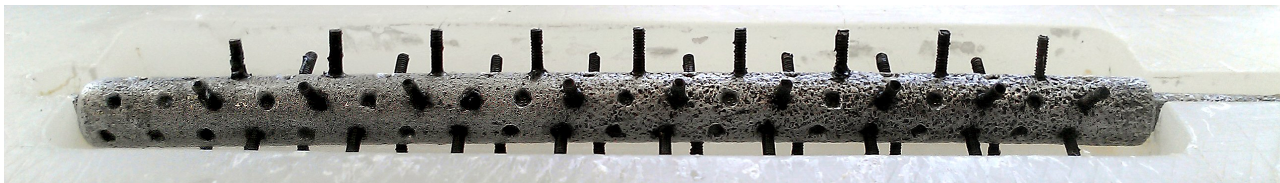
Pětidenní měření respirační aktivity bylo zahájeno osmý den po nasazení bakterií *E. coli* do koloidních roztoků nanočástic a kontrolního roztoku. Graf 12 ukazuje jednoznačný vliv na respirační aktivitu bakterií. Oproti křivce roztoku kontrolního ukazují křivky ostatní narůstající toxický vliv nanočástic. Nejvyšší toxický vliv nanočástic byl pozorován u vzorku wolframanu praseodymitého (jeho respirace byla nejnižší). Výsledky získané při měření respirační aktivity bakterií dobře korespondují s výsledky z luminescenční mikroskopie. V obou případech byla nejvyšší toxicita zjištěna u částic wolframanu praseodymitého.

3.5 Integrace částic do polymerních nanovláken

Jako materiál pro polymerní nanovlákná byla zvolena polyvinylbutyral (PVB). Průměr PVB nanovláken se většinou pohybuje v řádu stovek nanometrů (~ 400 nm). Pomocí DC a AC elektrospinningu pak byly zvlákněny 10 % roztoky PVB s 5 hm% dispergovaných částic těžkých kovů. Mimo jiné bylo možno také porovnat zachyt částic v nanovlákněch při použití těchto dvou metod. Protože zirkon a hafnium jsou pro požadovaný materiál pouze prvky doplňujícími, nebyly wolframany zirkoničitý a hafničitý použity pro integraci do polymerních nanovláken. Důvodem byl také fakt, že částice wolframanu hafničitého vykazovaly obrovskou sedimentaci již během jejich výroby a výrazně nižší hustota částic wolframanu zirkoničitého v porovnání s ostatními sloučeninami.

V 40 ml čistého etanolu bylo rozmícháno 1,86 g nanočástic sloučenin těžkých kovů. Jak bylo popsáno v předchozí kapitole, částice wolframanů měly v mnoha případech silný sklon agregovat. Dispergace částic v ethnaolu byla proto provedena ultrazvukem. Ke koloidnímu roztoku nanočástic v ethanolu bylo poté za stálého míchání přidáno 3,72 g PVB (Mowital® B 60 T, Kuraray America, Inc.). Po úplném rozpuštění polymeru byl roztok znovu promíchán ultrazvukem.

Navzdory relativně vysoké viskozitě polymerního roztoku byla u částic v roztoku rozptýlených zaznamenána silná sedimentace. Pro DC elektrostatické zvláknování byl proto zvolen specifický tvar válečku, který umožňoval neustálé promíchávání roztoku během procesu zvláknování (obrázek 19) a sedimentace částic tak byla částečně redukována. Použité zvláknovací napětí bylo 50 kV při vzdálenosti kolektoru 140 mm, rychlosti posuvu podkladu 0,05 m/s, relativní vzdušné vlhkosti 30 % a teplotě 25 °C. Získané kompozitní nanovláknenné vrstvy byly homogenní a nevykazovaly žádné výrazné stopy zabarvení a tedy i rozpustnosti anorganických sloučenin v ethanolu, na rozdíl od již dříve vyrobených nanovláken s integraovanými částicemi jodidu bismutitého, které zbarvily nanovláknennou vrstvu do oranžova.

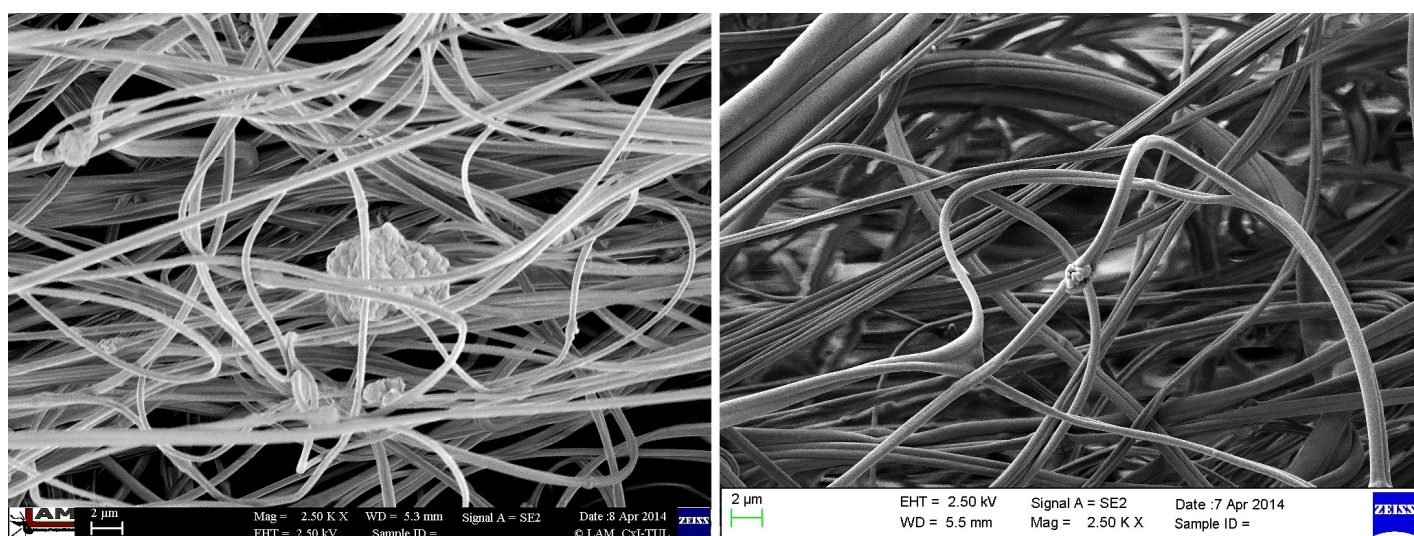


Obrázek 22: Zvláknovací váleček

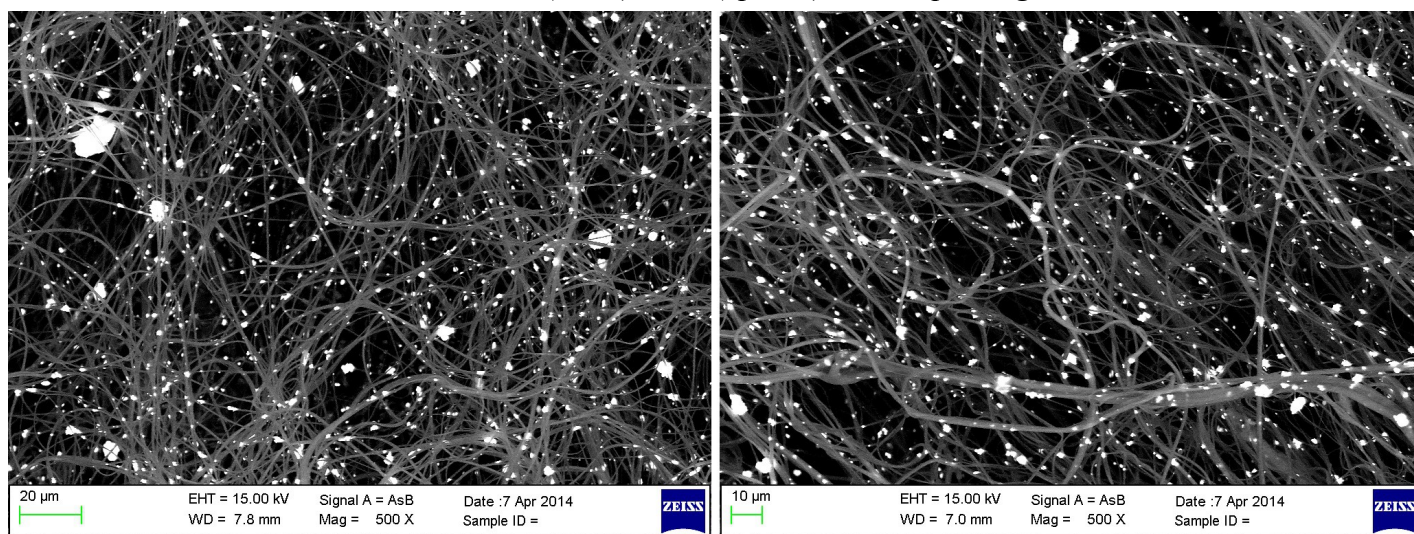
Pro AC elektrospinning bylo použito napětí 30 kV s frekvencí 50 Hz. Touto metodou se nepodařilo připravit homogenní vrstvu. Lze ale docílit výroby strojově zpracovatelné nanovláknenné příze dotované anorganickými částicemi. V blízké budoucnosti by tak tento materiál mohl dovolit výrobu funkcionalizovaných nanovláknenných tkanin. Zatímco čistý polymerní roztok je pro AC elektrospinning ideálním materiálem, při přidavku anorganických nanočástic proud vyrobených

nanovláken kolaboval.

Prvním zvlákněným vzorkem byl roztok PVB s dispergovanými nanočásticemi wolframanu ceritého. Ze SEM snímků je vidět, že do vláken o průměru 500 až 1000 nm byly zachyceny a uzavřeny částice o velikosti až desetkrát větší. To zároveň ukazuje, že navzdory dispergaci částic ultrazvukem je jejich sklon k agregaci stále vysoký. Zobrazení vzorku pomocí zpětně rozptýlených elektronů (BsE detektor; chemický kontrast) ukazuje, že částice jsou ve vlákenné struktuře rozmístěny rovnoměrně. Výsledky EDS analýzy potom ukazují, že cer a wolfram jsou ve vláknech získaných AC i DC elektrospinningem v zastoupení zhruba 5 hm%. Největší hmotnostní zastoupení (69,75 hm%) měl ve vzorku uhlík. Je ale nutno vzít v potaz, že vzorek byl připevněn uhlíkovou páskou a výsledek je tímto výrazně ovlivněn. Skutečný obsah uhlíku ve vzorku je tedy nižší a obsah těžkých kovů vyšší.

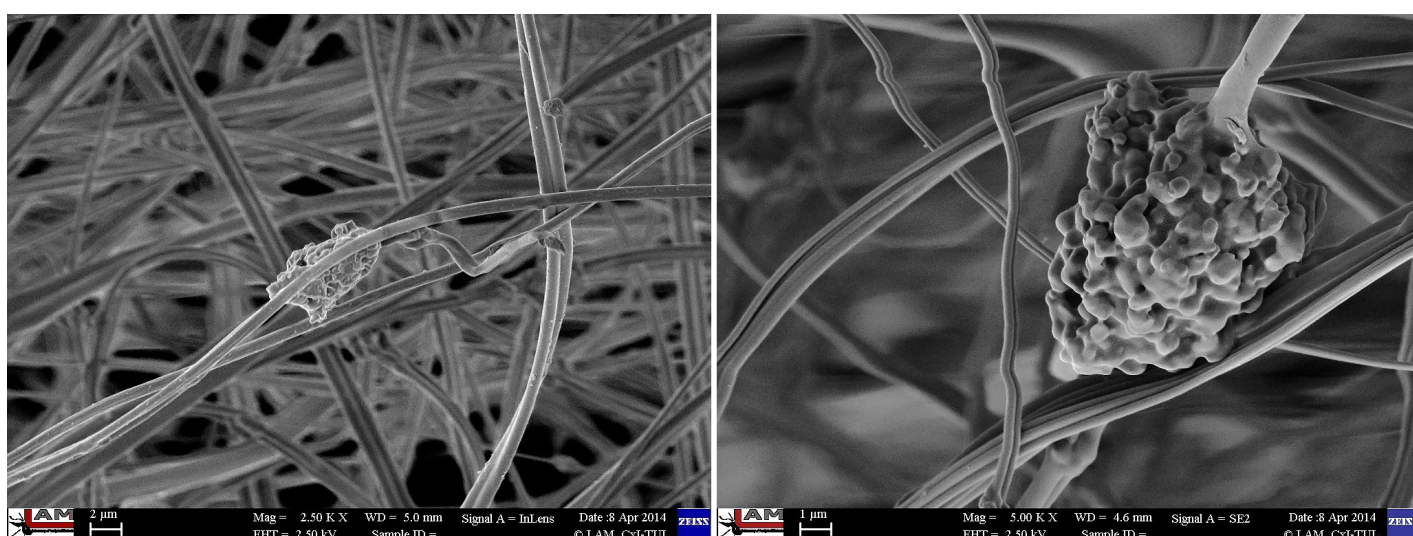


Obrázek 23: Obráz PVB vláknem s částicemi $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$, topografický kontrast, zvlákněno DC (vlevo) a AC (vpravo) elektrospinningem

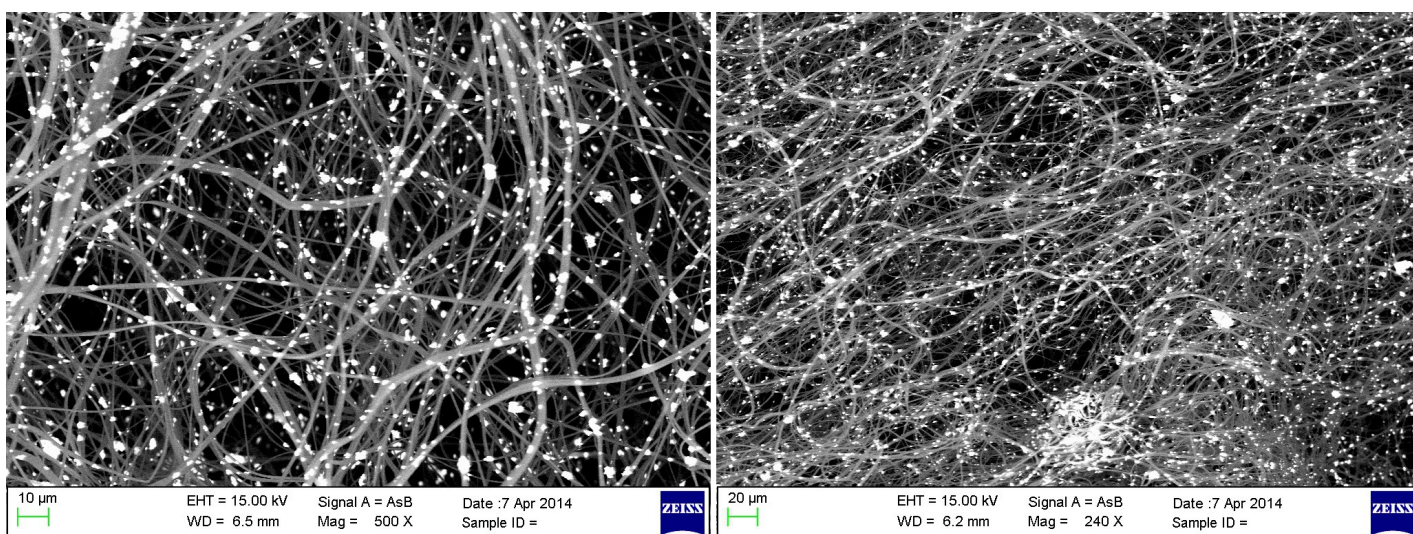


Obrázek 24: Obráz PVB vláknem s částicemi $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$, chemický kontrast, zvlákněno DC (vlevo) a AC (vpravo) elektrospinningem

Zvlákněním druhého vzorku, PVB s obsahem částic wolframanu praseodymitého, byla získána uniformní vlákna průměru zhruba 1000 nm. V zobrazení pomocí BsE detektoru je vidět, že částice jsou ve vlákenné struktuře rozptýleny rovnoměrněji než částice wolframanu ceritého a případné shluky částic jsou menší. Na obrázku 25 je vidět, že povrch částic i několikrát větších, než je průměr polymerních vláken, je celý potažen souvislou vrstvou polymeru a v předpokládané aplikaci by tedy nemělo docházet k uvolňování částic z vláken, čímž by se zamezilo přímému kontaktu uživatele s materiálem. EDS analýza ukázala, že vzorek zvlákněný DC elektrospinningem obsahoval zhruba 10 hm% těžkých kovů a vzorek zvlákněný AC elektrospinningem pouze 9 hm%. Rozdíl je malý, ale stejně jako v případě částic wolframanu ceritého, i zde je výsledek zkreslen materiálem podkladu, kterým byla uhlíková páska. Reálný rozdíl obsahu těžkých kovů v jednotlivých vzorcích je ve skutečnosti vyšší.

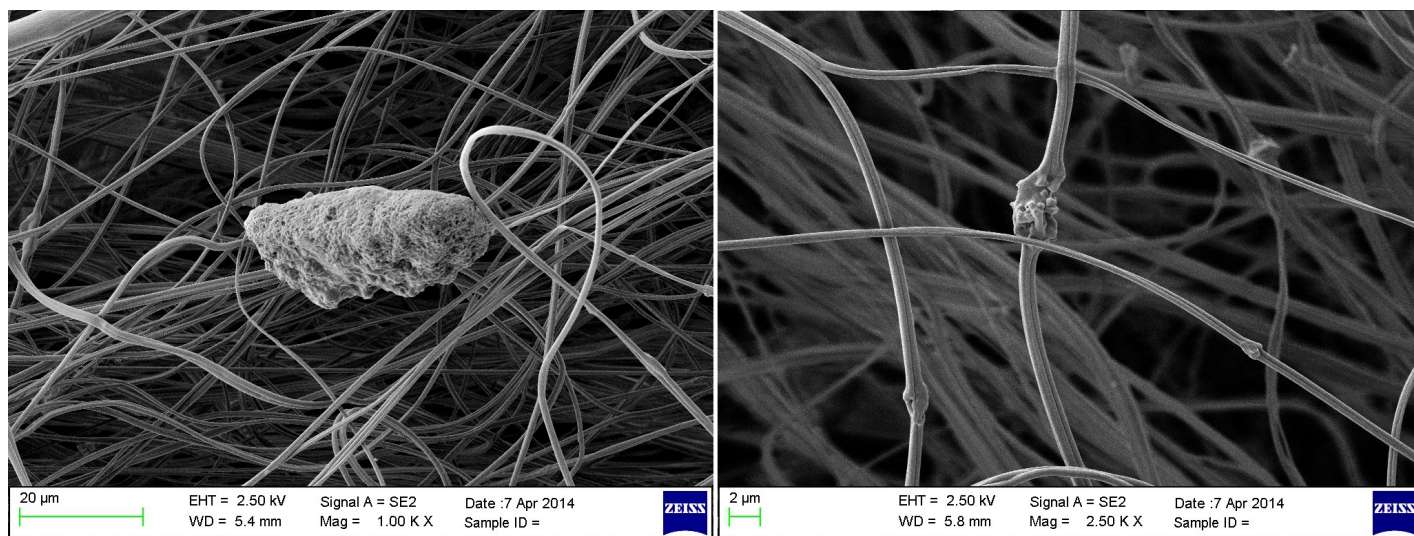


Obrázek 25: Obraz PVB vláknem s částicemi $\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$, topografický kontrast, zvlákněno DC (vlevo) a AC (vpravo) elektrospinningem

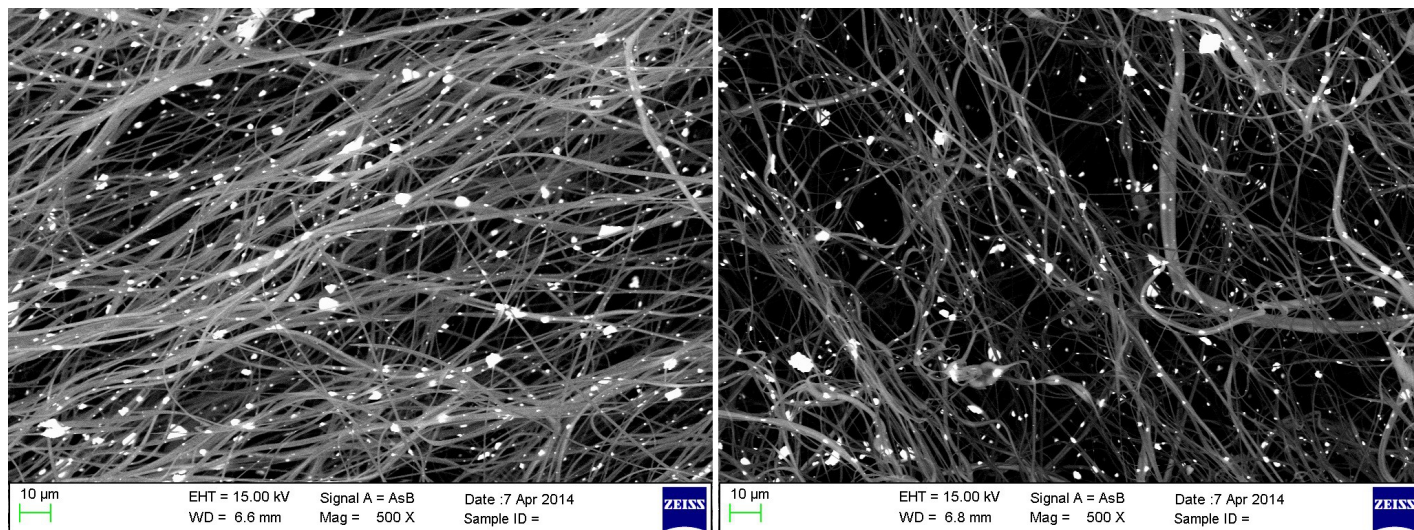


Obrázek 26: Obraz PVB vláknem s částicemi $\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$, chemický kontrast, zvlákněno DC (vlevo) a AC (vpravo) elektrospinningem

Polymerní vlákna získaná z polymerního roztoku s částicemi wolframanu olovnatého byla průměru 700 až 1000 nm. Většina vláken navíc tvořila svazky (DC i AC zvláknění). Snímky ze SEM ukazují, že i extrémně velké (v porovnání s průměrem vláken) shluky částic jsou ve vláknech zcela imobilizovány (obrázek 27). Znovu je ale pozorován problém se silným sklonem částic k agregaci. Snímky z BsE detektoru navíc ukazují, že větší agregáty částic vznikaly při zvláknění střídavým proudem. Částice byly v tomto roztoku dispergovány lépe než v případech předchozích a mnoho jich bylo uzavřených ve vláknech bez deformace morfologie jejich povrchu. Obsah těžkých kovů ve vláknech byl 5 hm% u DC i AC elektrospinningu. Skutečný obsah těžkých kovů je výrazně vyšší, protože i zde byla do EDS analýzy zanesena chyba použitým materiálem podkladové vrstvy.

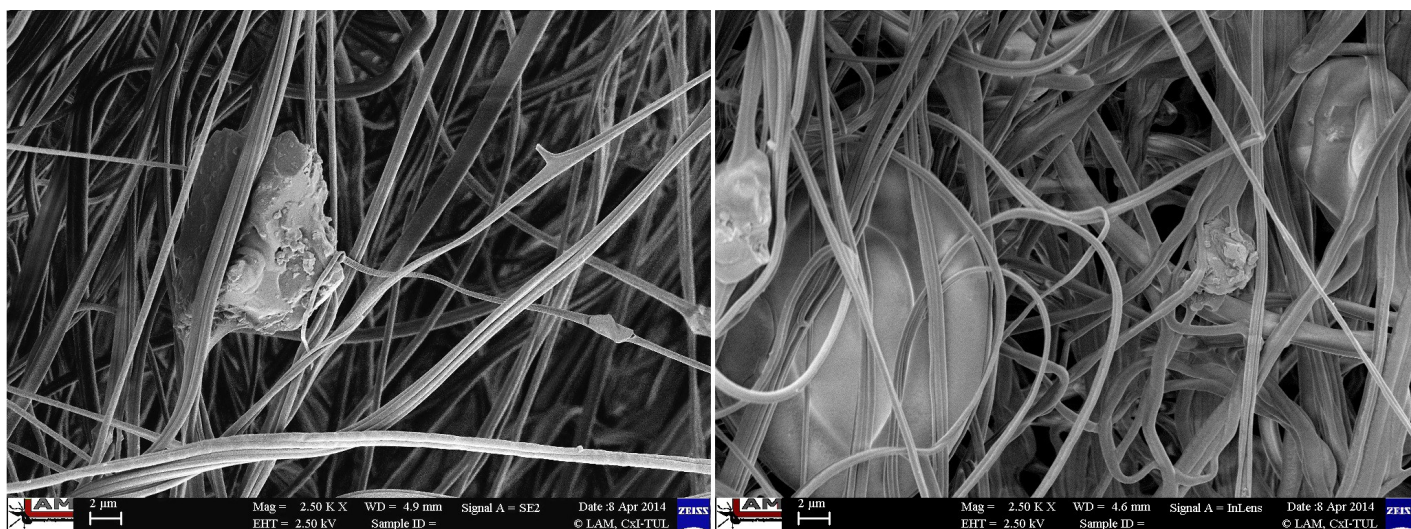


Obrázek 27: Obrázek PVB vláknem s částicemi PbWO_4 , topografický kontrast, zvlákněno DC (vlevo) a AC (vpravo) elektrospinningem

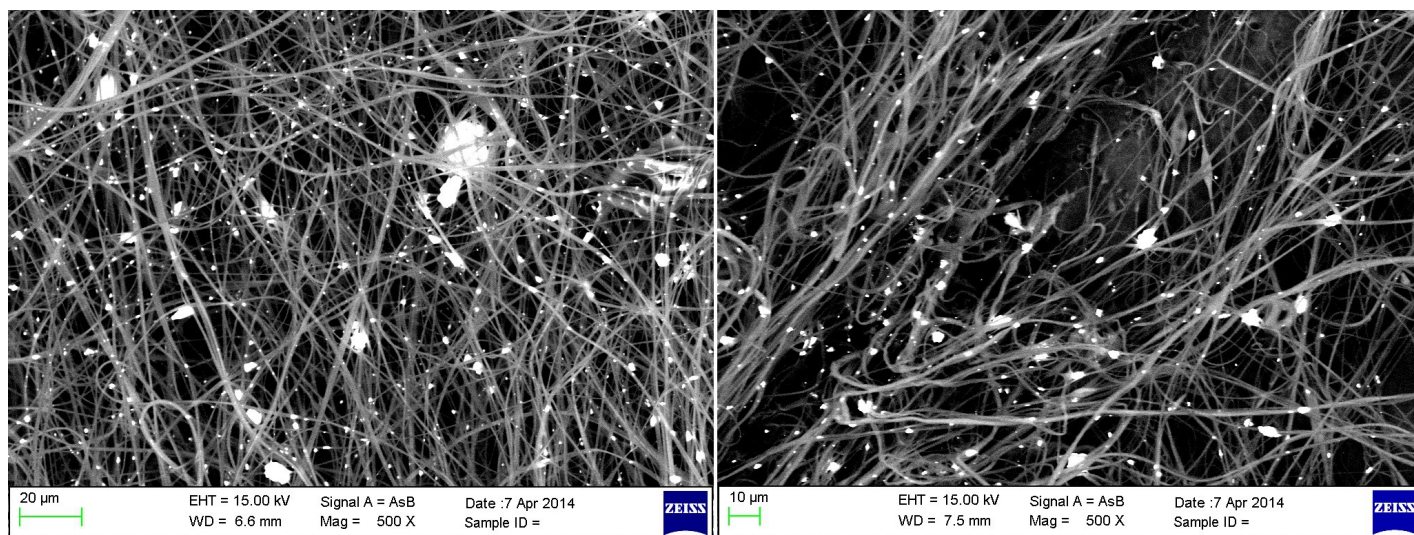


Obrázek 28: Obrázek PVB vláknem s částicemi PbWO_4 , chemický kontrast, zvlákněno DC (vlevo) a AC (vpravo) elektrospinningem

Morfologie nanovláken s částicemi wolframanu bismutiého byla velmi podobná jako v případě předchozím. Průměr vláken se pohyboval kolem hodnoty 700 nm a vlákna často tvořila svazky. Ve vzorcích zvlákněných střídavým proudem byl navíc patrný poměrně silný perličkový efekt, který je dobře vidět v pozadí na obrázku 27 vpravo. Je také vidět, že částice tvořily relativně velké agregáty. V obraze z BsE detektoru je však patrné, že kromě těchto agregátů je ve vláknech rozptýleno poměrně velké množství částic s velikostí menší než je průměr polymerních vláken a jako v případě částic wolframanu olovnatého, částice často nenarušují morfologii povrchu jednotlivých vláken. Výsledky EDS analýzy ukazují, že ve vláknech je oproti ostatním vzorkům mnohem menší množství těžkých kovů: 3,5 hm% u DC a necelé 2 hm% u AC elektrospinningu.



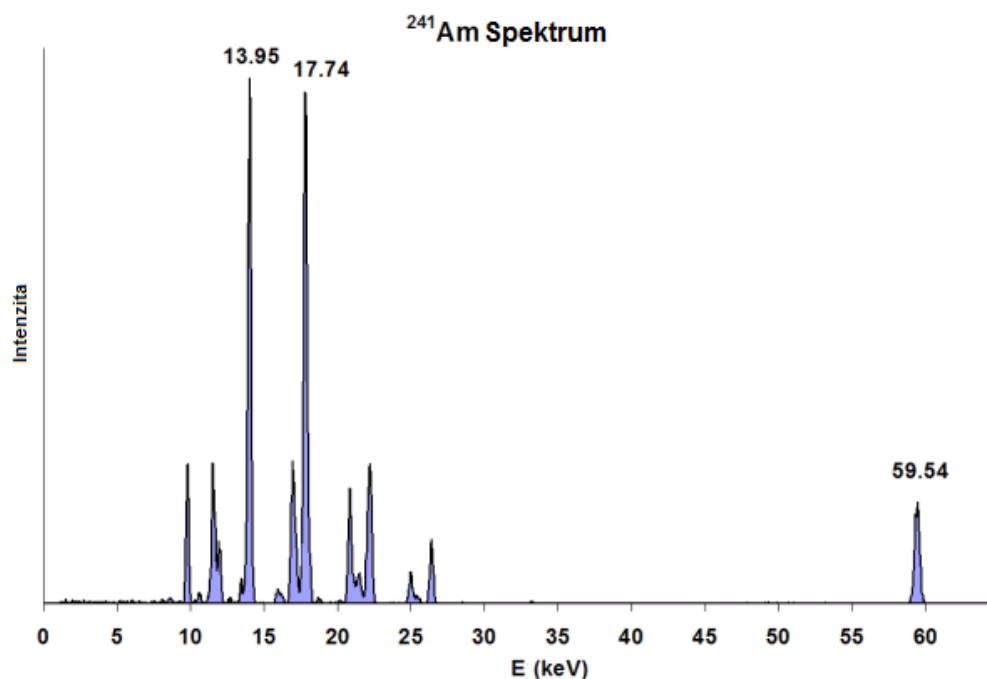
Obrázek 29: Obráz PVB vláknem s částicemi $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$, topografický kontrast, zvlákněno DC (vlevo) a AC (vpravo) elektrospinningem



Obrázek 30: Obráz PVB vláknem s částicemi $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$, chemický kontrast, zvlákněno DC (vlevo) a AC (vpravo) elektrospinningem

3.6 Útlum gama záření při průchodu kompozitní vrstvou

Měření útlumu bylo provedeno pomocí soupravy ČEZ Gamabeta (1995) s diskretním zdrojem gama záření ^{241}Am . Rentgenové spektrum zdroje je zobrazeno v grafu 13. Prvotní testy jednoznačně ukázaly, že připravené vrstvy mají jistou útlumovou schopnost. Největší útlumová schopnost byla zaznamenána u nanovlákněné vrstvy s integrovanými částicemi wolframanu praseodymitého.

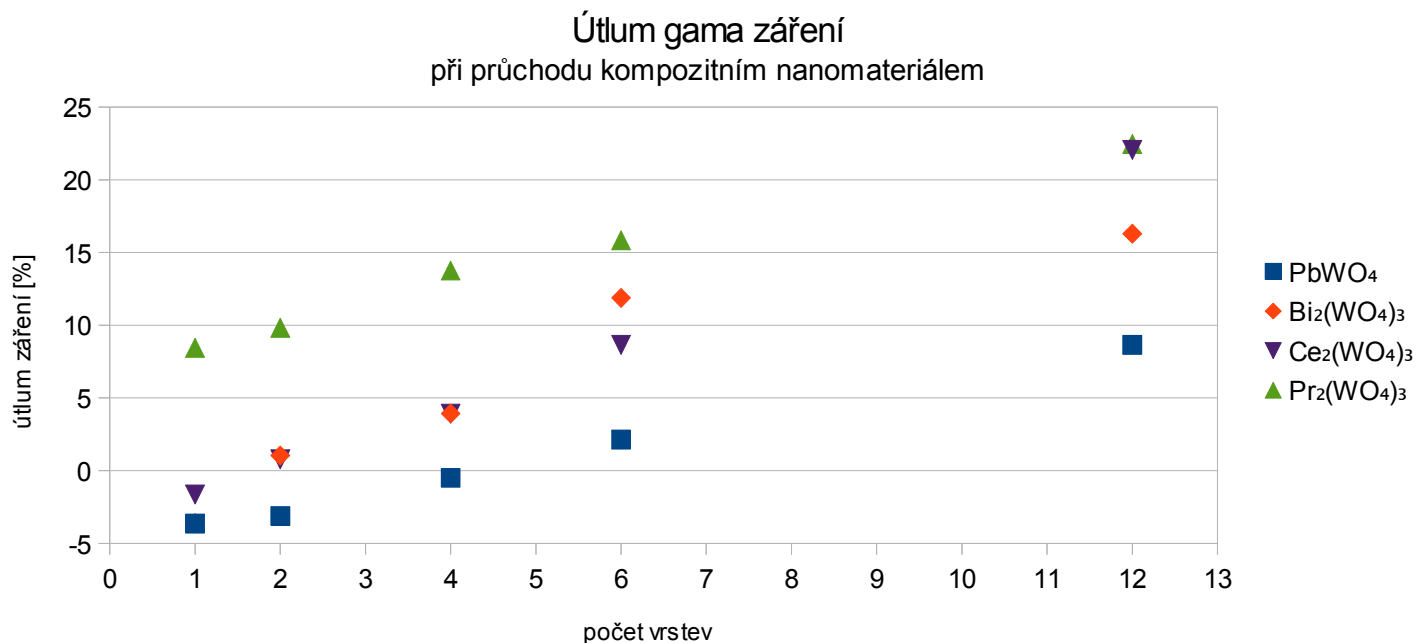


Graf 13: Rentgenové spektrum vzorku ^{241}Am

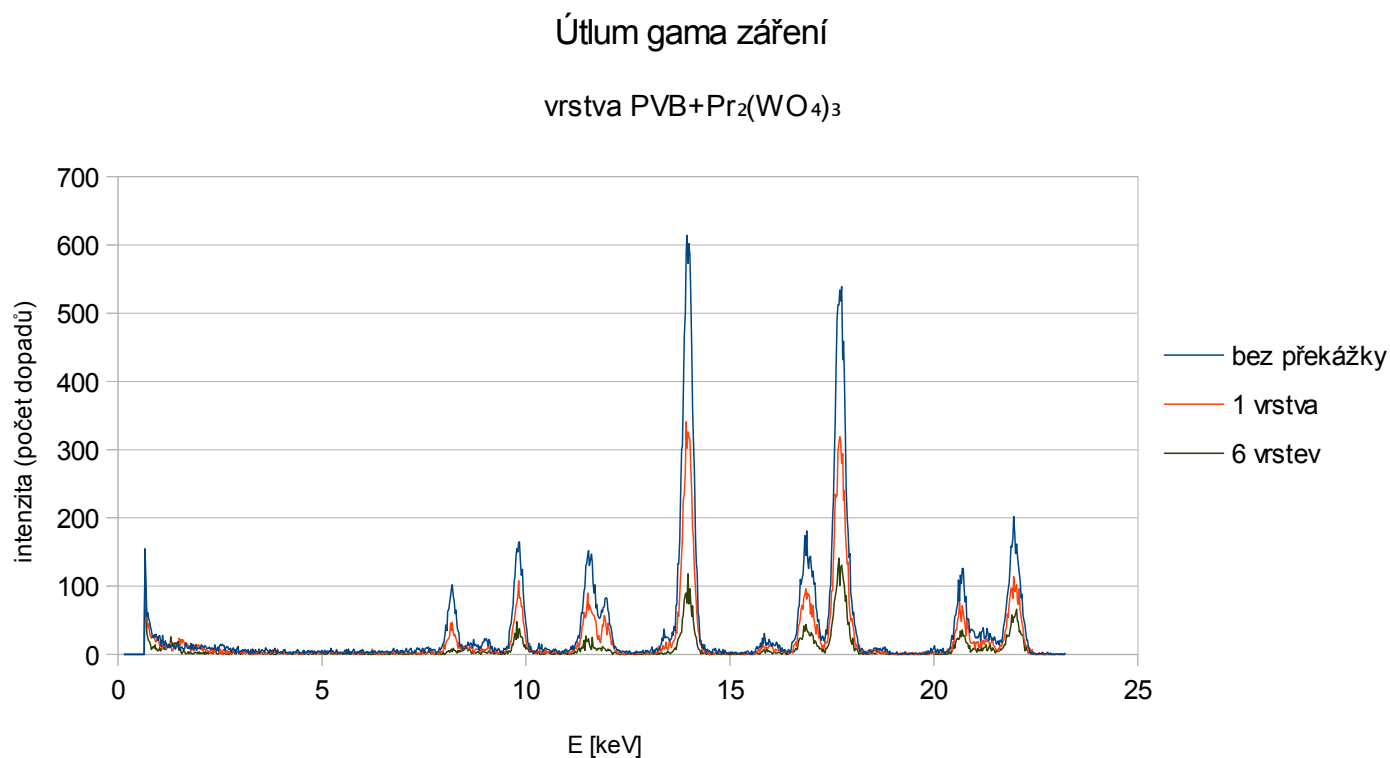
Nejprve byly proměřeny hodnoty radiace (počtu dopadů) v pozadí (bez zdroje gama záření) a samotného vzorku bez stínění vyrobenými materiály. Následně byly mezi vzorek a Geiger-Müllerův čítač vkládány vyrobené vrstvy a byl měřen počet dopadů po průchodu záření těmito vrstvami. Vrstvy byly skládány na sebe a útlum byl měřen vždy pro 1, 2, 4, 6 a 12 vrstev. Každé měření počtu dopadů bylo provedeno dvacetkrát, vždy po dobu 100 sekund.

Nejnižší útlum gama záření nastal u vrstvy s částicemi wolframanu olovnatého. Z grafu je vidět, že při použití jedné, dvou a čtyř se počet dopadů zvětšil, což poukazuje na fakt, že záření bylo rozptýleno, ale i tyto slabší dopady byly detektorem stále zaznamenatelné. Při použití dvanácti vrstev byl však útlum záření již téměř 10 %. Obdobného výsledku bylo dosaženo také s vrstvami wolframanu bismutitého. Vrstvy s částicemi wolframanů ceritého a praseodymitého vykazovaly při použití 12 vrstev materiálu útlum téměř 25%. Na závěr bylo provedeno měření útlumu záření při použití všech vyrobených materiálů v celkovém počtu 40-ti vrstev (10 vrstev každého vzorku). Naměřený útlum záření byl v tomto případě 46%.

Protože jako nejúčinnější materiál se jevila vrstva nanovláken s integrovanými částicemi wolframanu praseodymitého, byla její útlumová schopnost změřena také pomocí rentgenového spektrometru s rozsahem do 30 keV. Zdroj záření byl stejný jako při měření soupravou Gamabeta. I při tomto měření se ukázala útlumová schopnost kompozitního materiálu velmi dobrá.



Graf 14: Útlum gama záření při průchodu kompozitními nanomateriály



Graf 15: Útlum gama záření při průchodu vrstvou PVB s částicemi Pr₂(WO₄)₃

3.7 Diskuze výsledků

V experimentální části bylo připraveno šest sloučenin těžkých kovů ve formě směsí solí kyseliny wolframové a příslušných oxidů. Práškové materiály byly poté mechanicky mlety pomocí kulového mlýnku. Získané práškové materiály byly následně charakterizovány pomocí zetasizeru a rastrovacího elektronového mikroskopu s EDS analýzou a byla porovnávána morfologie částic před a po mletí. Byla také testována toxicita vyrobených materiálů. Čtyři z šesti připravených směsí byly poté rozptýleny v roztoku PVB, následně zvlákněním pomocí DC a AC elektrospinningu. Vzniklý kompozitní materiál byl zkoumán rastrovací elektronovou mikroskopií a EDS analýzou. Na závěr byla testována schopnost útlumu gama záření na vyrobených vrstvách.

Příprava a charakterizace vzorků

Pro přípravu vzorků byly oxidy těžkých kovů nejprve převedeny na dusičnany, které následně reagovaly s kyselinou wolframovou za vzniku směsi wolframamanů a oxidů příslušných prvků. Reakce byla dokončena za vysokých teplot (600 až 800 °C), které podpořily termickou reakci jednotlivých složek směsi a došlo tak k zvětšení zreagovaného podílu chemikálií ve směsi. EDS analýza získaných práškových materiálů ukázala obsah těžkých kovů v práškových materiálech 85 hm% a pouze 15 hm% kyslíku. Velikost částic po mletí byla menší než 1000 nm s výjimkou částic wolframanu praseodymitého, jehož částice měly průměrnou velikost 1400 nm. U vzniklých částic byl zaznamenán silný sklon agregovat.

V druhé části byly připravené částice dispergovány v 10 % roztoku PVB. Vzhledem k požadovanému rozměru částic a již dříve pozorované agregaci byla disperze částic v čistém etanolu a poté průběžně během rozpouštění polymeru prováděna pomocí ultrazvuku. Suspenze částic v roztoku PVB byly poté zvlákněny pomocí DC a AC elektrospinningu. Při zvláknění stejnosměrným napětím z ostatního válečku byla výroba vláken kontinuální a plynulá a ve vzniklých vláknech nedocházelo k výskytu sítí nebo perliček. Při zobrazení vlákněných struktur pomocí BsE detektoru bylo jasné vidět, že částice jsou ve vláknech pouze mechanicky zachyceny a že nedošlo k difuzi žádné složky práškových materiálů do vláken. SEM snímky ukazují, že ani disperzí ultrazvukem nebylo úplně zabráněno agregaci částic. Zároveň je ale vidět, že shluky částic i desetkrát větší než byl průměr vláken jsou ve vlákenné struktuře velmi dobře zachyceny a imobilizovány. Záchyt částic byl u DC i AC elektrospinningu takřka stejný, ale v druhém případě docházelo ke kolabování proudu nanovláken a to s největší pravděpodobností právě kvůli přítomnosti částic v polymeru. Hmotnostní poměr polymeru a těžkých kovů v suspenzích byl 2:1. EDS analýza kompozitních vlákněných struktur ale ukázala, že obsah částic ve vláknech je nižší než předpokládaných 50 hm%. To je způsobeno již zmiňovaným silným sklonem částic agregovat

a vzhledem k jejich vysoké hustotě také sedimentovat. Kontinuální ultrazvukovou disperzí částic v polymerním roztoku během procesu zvlákňování by zřejmě bylo možno agregaci a sedimentaci částic omezit a dosáhnout tak rovnoměrnějšího rozptýlení co možná nejmenších částic ve vláknech.

Toxicita

Výsledky všech metod zkoumání toxicity práškových materiálů se dobře shodují a je vidět, že největší vliv na aktivitu bakterií *E. coli* měly částice wolframanu praseodymitého. Toxický vliv však vykazovaly i ostatní vzorky (viz. grafy v příslušné kapitole). Zda je toxicita sloučenin způsobena složením, rozpustností nebo velikostí částic je stále předmětem zkoumání. Vzhledem k tomu, že test byl proveden pouze s bakterií *E. coli*, lze získané výsledky považovat pouze za orientační. Jednoznačně je ale vidět, že bakterie v prostředí s vyrobenými částicemi mohou přežívat. Pro komplexní analýzu toxicity by bylo vhodné provedení testů na více druzích bakterií a vzhledem k obecné tendenci těžkých kovů hromadit se v organismech také testů dlouhodobých. Je také důležité mít na paměti minimální kontakt uživatele s částicemi vzhledem k jejich zapouzdření v polymerních vláknech a tedy výrazné snížení možného toxického vlivu.

Útlum gama záření při průchodu vyrobeným kompozitním materiálem

Měření bylo realizováno pomocí soupravy ČEZ Gamabeta 1995 s diskrétním zdrojem záření s výraznými maximy při 13,95, 17,74 a 59,54 keV. Z výsledků je jasné vidět, že útlum záření při průchodu vrstvami není zanedbatelný a materiál by se pro požadovanou aplikaci dal efektivně využít. Z dat naměřených pomocí spektrometru a vrstev s wolframanem praseodymitým je vidět, že útlumová schopnost pro různé energie odpovídá hodnotám útlumového koeficientu. Naměřené hodnoty útlumu neodpovídají Beer-Lambertovu zákonu, popsanému v teoretické části práce a lze tedy předpokládat velmi významnou změnu vlastností materiálu v nano měřítku. Pro další vývoj a výzkum materiálu je třeba měření útlumu s širokospektrým zdrojem záření.

4 Závěr

V průběhu práce byly vyrobeny sloučeniny těžkých kovů ve formě solí kyseliny wolframové, které byly následně integrovány do struktury nanovláken polyvinylbutyralu. Použité těžké kovy byly zvoleny dle několika kritérií: hustoty, atomového čísla, hmotnostního útlumového koeficientu, rozpustnosti a toxicity.

Morfologie připravených práškových materiálů a kompozitních vlákenných materiálů byla zkoumána pomocí rastrovací elektronové mikroskopie s EDS analýzou. Velikost částic před integrací do nanovláken byla měřena pomocí zetasizeru. Ze získaných dat je vidět, že částice wolframanů ceritého, bismutitého, zirkoničitého a hafničitého není při přípravě nutno zpracovávat technologií mletí, protože rozměr připravených částic je menší než 1000 nm. Mechanické mletí bylo žádoucí v případě wolframanů praseodymitého a olovnatého. Při zvlákňování suspenze částic sloučenin těžkých kovů v polymerním roztoku se jako největší problém ukázala jejich agregace a sedimentace. Ze SEM snímků je ale vidět že navzdory silnému sklonu agregovat byly částice ve vláknech velmi dobře zapouzdřeny a imobilizovány a obraz z BsE detektoru prokazuje, že jejich rozptýlení ve vláknech je dostatečně rovnoměrné.

Testy toxicity na bakteriích *E. coli* ukázaly, že přítomnost nanočástic má na jejich činnost nezanedbatelný vliv. Nicméně bakterie v prostředí s nanočásticemi přežívaly po celou dobu experimentu (zhruba tři týdny). Příčina toxicity může být způsobena složením materiálu a jeho rozpustností (ač zanedbatelnou) nebo rozměrem částic. Komplexní toxikologická analýza je předmětem dalšího výzkumu.

Materiály vykazovaly dobrý potenciál pro útlum gama záření. Naměřené hodnoty ovšem neodpovídají množství materiálu, které předpokládá Beer-Lambertův zákon, což je pravděpodobně zapříčiněno rozměrem částic v nano měřítku.

Získaná data rozhodně prokazují potenciál vyrobených materiálů pro použití v požadovaných aplikacích. Další výzkum a vývoj těchto materiálů by se měl zabývat možnostmi snížení agregace a sedimentace částic a zvýšení obsahu těžkých kovů integrovaných ve vlákenné struktuře. Podařilo-li by se navíc optimalizovat podmínky pro AC elektrospinning, byl by učiněn krok k možné výrobě funkcionalizovaných nanomateriálů v podobě tkanin.

5 Seznam literatury

- [1] BARAKAT, N. A. M. Et al: Polymeric nanofibers containing solid nanoparticles prepared by electrospinning and their applications. *Chemical Engineering Journal*. 156, -2-. 487-495, (2010)
- [2] BARAKAT, Nasser A. M., M. F. ABADIR, Faheem A. SHEIKH, Muzafar A. KANJWAL, Soo Jin PARK a Hak Yong KIM, 2010. Polymeric nanofibers containing solid nanoparticles prepared by electrospinning and their applications. *Chemical Engineering Journal* [online]. 15.1., roč. 156, č. 2, s. 487–495 [vid. 24. duben 2014]. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2009.11.018
- [3] BARAKAT, N. A. M. Et al: Spider-net within the N6, PVA and PU electrospun nanofiber mats using salt addition: Novel strategy in the electrospinning process. *Polymer* 50, -18-, 4389-4396, (2009)
- [4] RAMAKRISHNA, S.: *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific Publishing, 2005. ISBN 9789812567611
- [5] RENEKER, Darrell H. a Alexander L. YARIN, 2008. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer* [online]. 13.5., roč. 49, č. 10, s. 2387–2425 [vid. 19. duben 2014]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2008.02.002
- [6] ANON., nedatováno. Blog. *X-ray Apron* [online]. [vid. 5. duben 2014]. Dostupné z: <http://www.xrayapron.com/blog/>
- [7] NASCIMENTO, Marcio Luis Ferreira, nedatováno. Brief history of X-ray tube patents. *World Patent Information* [online]. [vid. 25. březen 2014]. ISSN 0172-2190. Dostupné z: doi:10.1016/j.wpi.2014.02.008
- [8] POOL, Bob, 2013. California visitor's rare find: A star-shaped piece of benitoite. *Los Angeles Times* [online]. 17.8. [vid. 27. duben 2014]. ISSN 0458-3035. Dostupné z: <http://www.latimes.com/local/la-me-rare-gem-20130818,0,5946243.story>
- [9] PAPADOPOULOS, N. Et al., 2009. Comparison of Lead-free and Conventional x-ray aprons for Diagnostic Radiology. In: Olaf DÖSSEL a Wolfgang C. SCHLEGEL, ed. *World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering*, September 2009, Munich, Germany [online]. s. 544–546 [vid. 20. leden 2014]. ISBN 978-3-642-03901-0, 978-3-642-03902-7. Dostupné z: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-03902-7_155
- [10] SCUDERI, Gaetano J, Georgiy V BRUSOVANIK, David R CAMPBELL, Robert P HENRY, Brain KWON a Alexander R VACCARO, 2006. Evaluation of non-lead-based protective radiological material in spinal surgery. *The spine journal: official journal of the North American Spine Society* [online]. 10., roč. 6, č. 5, s. 577–582. ISSN 1529-9430. Dostupné z: doi:10.1016/j.spinee.2005.09.010
- [11] SCUDERI, Gaetano J et al, 2006. Evaluation of non-lead-based protective radiological material in spinal surgery. *The spine journal: official journal of the North American Spine Society* [online]. 10., roč. 6, č. 5, s. 577–582. ISSN 1529-9430.

- [12] ZHANG, Kai, Li Li ZHANG, X. S. ZHAO a Jishan WU, 2010. Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes. *Chemistry of Materials* [online]. 23.2., roč. 22, č. 4, s. 1392–1401 [vid. 24. duben 2014]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm902876u
- [13] DEMEO, Ronald, Joseph KUCHEROVSKY a Amit KURUPATHI, 2005. Radiation detectable and protective articles. US20050211930 A1. 29. září 2005.
- [14] KOŠKOVÁ, Martina, 2013, Implementace solí těžkých kovů do polymerních nanovláken, Bakalářská práce, Technická univerzita v Liberci
- [15] STROBINO, J. Louis J. a J. Louis J. STROBINO, 1943. X-Ray Shield [online]. 2328105. [vid. 9. říjen 2013]. 31. srpen 1943. Dostupné z: <http://www.google.cz/patents?id=i70PAAAAEBAJ>
- [16] NASCIMENTO, Marcio Luis Ferreira. Brief history of X-ray tube patents. *World Patent Information* [online]. [vid. 25. březen 2014]. ISSN 0172-2190. Dostupné z: doi:10.1016/j.wpi.2014.02.008
- [17] FITZGERALD, Shawne. *Tricho System* [online] [vid. 4. květen 2014]. Dostupné z: <http://www.museumofquackery.com/ephemera/tricho.htm>
- [18] RONALD L. KATHERN, 1980. *The First Fifty Years of Radiation Protection* [online]. Dostupné z: <http://www.physics.isu.edu/radinf/50yrs.htm>
- [19] Sprawls, Perry. *Radiation Penetration* [online]. Dostupné z: <http://www.sprawls.org/ppmi2/RADPEN/>
- [20] *Half-Value Layer* [online]. Dostupné z: <http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Radiography/Physics/HalfValueLayer.htm>
- [21] X-Ray Mass Attenuation Coefficients. *NIST* [online]. Dostupné z: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/chap2.html>
- [22] *Beer–Lambert law* [online]. [vid. 4. květen 2014]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Beer-Lambert_law
- [23] X-Ray Mass Attenuation Coefficients. *NIST* [online]. Dostupné z: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>
- [24] Lead Equivalence test procedure. *KIRAN* [online]. Dostupné z: <http://www.kiranxray.com/lead-equivalence.asp>
- [25] KOŠŤÁKOVÁ, E., Výroba polymerních nanovláken. [online]. [vid. 4. květen 2014]. Dostupné z: <https://moodle.fp.tul.cz/nano/pluginfile.php/689/course/section/266/Predn%C3%A1ska%20%205_TNA_E.Kostakova%20KNT,FT,TUL.pdf>

- [26] FibeRio Technology Corporation - How It Works. *FibeRio Technology Corporation* [online] [vid. 4. květen 2014]. Dostupné z: <http://fiberiotech.com/technology/how-it-works/>
- [27] ANTON, Formhals, 1938. Method and apparatus for the production of fibers. US2123992 A. 19. červenec 1938.
- [28] FORMHALS, Anton, 1943. Production of artificial fibers from fiber forming liquids. US2323025 A. 29. červen 1943.
- [29] 2014. *Electrospinning* [online]. [vid. 4. květen 2014]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Electrospinning&oldid=597618074>
- [30] BOYS, C. V., 1887. On the Production, Properties, and some suggested Uses of the Finest Threads. *Proceedings of the Physical Society of London* [online]. 1.4., roč. 9, č. 1, s. 8 [vid. 4. květen 2014]. ISSN 1478-7814. Dostupné z: doi:10.1088/1478-7814/9/1/303
- [31] PAUL, D. R. a L. M. ROBESON, 2008. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* [online]. 7.7., roč. 49, č. 15, s. 3187–3204 [vid. 4. květen 2014]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2008.04.017
- [32] 2014. *Nanocomposite* [online]. [vid. 4. květen 2014]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Nanocomposite&oldid=606958406>
- [33] Nanocomposites. *Michigan State University* [online]. Dostupné z: <http://www.cem.msu.edu/~kanatzid/Nanocomposites.html>
- [34] HAY, J. N. a S. J. SHAW, nedatováno. Nanocomposites - Properties and Applications [online]. Dostupné z: http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=921#_Gas_Barriers
- [35] MEHRABAN, Mona et al, 2013. Preparation of porous nanofibers from electrospun polyacrylonitrile/calcium carbonate composite nanofibers using porogen leaching technique. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 15.4., roč. 128, č. 2, s. 926–933 [vid. 21. duben 2014]. ISSN 1097-4628. Dostupné z: doi:10.1002/app.38091
- [36] SHEIKH, Faheem A., Muzafar A. KANJWAL, Saurabh SARAN, Wook-Jin CHUNG a Hern KIM, 2011. Polyurethane nanofibers containing copper nanoparticles as future materials. *Applied Surface Science* [online]. 15.1., roč. 257, č. 7, s. 3020–3026 [vid. 6. květen 2014]. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2010.10.110
- [37] EMSLEY, John, 2011. *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. B.m.: Oxford University Press. ISBN 9780199605637.
- [38] MARY, T. A., J. S. O. EVANS, T. VOGT a A. W. SLEIGHT, 1996. Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW₂O₈. *Science* [online]. 5.4., roč. 272, č. 5258, s. 90–92 [vid. 6. květen 2014]. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Dostupné z: doi:10.1126/science.272.5258.90

- [39] Collins, C.B., Davanloo, F., Iosif, M., et al. (1999). "Accelerated Emission of gamma Rays from the 31-yr Isomer of ^{178}Hf Induced by X-Ray Irradiation". *Physical Review Letters* 82 (4): 695–698. Bibcode:1999PhRvL..82..695C.doi:10.1103/PhysRevLett.82.695. Dostupné z: <http://www.hafniumisomer.org/isomer/PRL00695.pdf>