



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

NANOVLÁKNA S MAGNETICKÝMI VLASTNOSTMI

Bakalářská práce

<i>Studijní program:</i>	B3942 – Nanotechnologie
<i>Studijní obor:</i>	3942R002 – Nanomateriály
<i>Autor práce:</i>	Karel Havlíček
<i>Vedoucí práce:</i>	Ing. Jan Grégr
<i>Konzultant:</i>	Doc. Ing. Eva Košťáková, Ph.D.



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Karel Havlíček
Osobní číslo: M12000087
Studijní program: B3942 Nanotechnologie
Studijní obor: Nanomateriály
Název tématu: Nanovláknna s magnetickými vlastnostmi
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. Prostudujte problematiku přípravy ferritových magnetických prášků.
2. Prostudujte problematiku přípravy nanovláken vhodných pro inkorporaci magnetických prášků.
3. Proveďte vlastní experimenty přípravy alespoň dvou magnetických prášků a experimenty přípravy polymerních PVB nanovláken s částicemi CoFe₂O₄.
4. Proveďte charakterizaci získaných produktů.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Ayyappan, S., John Philip, a Baldev Raj. A facile method to control the size and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles. Materials Chemistry and Physics 115, červen 2009, 712717.
2. Ju, Young-Wan, Jae-Hyun Park, Hong-Ryun Jung, Sung-June Cho, a Wan-Jin Lee. Fabrication and characterization of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanofibers by electrospinning. Materials Science and Engineering: B 147, leden 2008, 712.
3. Pablico-Lansigan, Michele H., Shu F. Situ, a Anna Cristina S. Samia. Magnetic particle imaging: advancements and perspectives for real-time in vivo monitoring and image-guided therapy. Nanoscale 5, 2013, 4040.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Jan Grégr

Katedra chemie

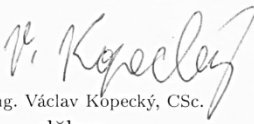
Konzultant bakalářské práce:

doc. Ing. Eva Košťáková, Ph.D.

Katedra netkaných textilií a nanovlákněných materiálů

Datum zadání bakalářské práce: **10. října 2013**

Termín odevzdání bakalářské práce: **15. května 2015**


prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan




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

V Liberci dne 10. října 2014

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.

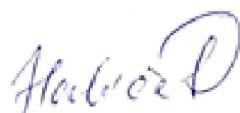
Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

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: 14. 5. 2015

Podpis:



Poděkování

Jmenovité poděkování patří v první řadě mé konzultantce doc. Evě Košťákové, bez které by tato bakalářská práce nebyla tak zajímavá, a která mi pomohla s řadou analýz a zajištěním různých metod přípravy nanovláken.

A samozřejmě velké poděkování patří mému vedoucímu Ing. Janu Grégrovi, který mi poskytl řadu odborných informací a celou dobu mě vedl tím správným směrem.

Další poděkování patří: Ing. Pavlu Kejzlarovi za SEM, dr. Pavlu Pokornému, Ing. Lence Blažkové a dr. Jiřímu Chvojkovi za pomoc při zvláknování, dr. Petru Hánovi za fyzikální měření, dr. Martinu Slavíkovi za odborné rady, Ing. Martinu Stuchlíkovi za analýzu TGA, dr. Janě Müllerové za FTIR spektroskopii a pokusy o Ramanovo spektrum, Ing. Janě Horákové za testy cytotoxicity, Ing. Denise Zálešákové za ochotu a pomoc v laboratoři a Mgr. Janě Karpíškové za měření povrchu.

Abstrakt

Tato bakalářská práce si klade za cíl vysvětlit a dokázat možnost přípravy nanovláken se specifickými magnetickými vlastnostmi.

Teoretická část je zaměřena především na vysvětlení obecných pojmů spojených s přípravou, vlastnostmi a analýzou nanočástic, nanovláken a jejich nanokompozitů. Na základě informací z této sekce lze plně porozumět praktickým záležitostem, které jsou shrnuty v další části.

Praktická část obsahuje všechny laboratorní postupy využitě v této práci a zaměřuje se hlavně na různé způsoby přípravy magnetických nanovláken a jejich charakterizaci, která je nezbytná pro pochopení vzniklých produktů. V závěrečné části jsou pak diskutovány výsledky celé práce a možné využití pro další účely.

Klíčová slova

Nanočástice, ferity, magnetická nanovlákná, elektrostatické zvlákňování, kompozity.

Abstract

This bachelor thesis aims to explain and demonstrate the possibility to prepare nanofibers with specific magnetic properties.

The theoretical part is focused on explaining the general concepts associated with the preparation, properties and analysis of nanoparticles, nanofibers and their nanocomposites. Based on information from this section we can fully understand the practical matters, which are summarized in the next section.

Practical part contains all laboratory procedures used in this work and focuses mainly on the different ways of preparing magnetic nanofibres and their characterization, which is necessary for understanding the resulting product. The final section discusses the results of this thesis and possible use for other purposes.

Keywords

Nanoparticles, ferrites, magnetic nanofibers, electrostatic spinning, composites.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů	9
1 ÚVOD	10
2 TEORETICKÁ ČÁST	11
2.1 Nanočástice	11
2.1.1 Stabilizace nanočástic	11
2.1.2 Vliv reakce na velikost nanočástic	15
2.2 Nanovláknna	16
2.2.1 Metody přípravy nanovláken	16
2.2.2 Magnetická nanovláknna	19
2.3 Metody příprav feritů	20
2.3.1 Koprecipitace	21
2.3.2 Metoda SOL-GEL	21
2.3.3 Hydrotermální metoda	22
2.3.4 Mikrovlnná syntéza	22
2.3.5 Mikroemulze	23
2.4 Ferit kobaltu CoFe_2O_4	24
2.4.1 Struktura CoFe_2O_4	25
2.4.2 Magnetické vlastnosti CoFe_2O_4	26
2.5 Nanokompozity	27
2.5.1 Vlastnosti a stavba nanokompozitů	27
2.5.2 Nanokompozity v medicíně	28
2.6 Metody charakterizace produktů	29
2.6.1 Elektronová mikroskopie	30
2.6.2 Spektrální analýza	32
2.6.3 Povrchová analýza	33
2.6.4 Měření magnetických vlastností	34
2.7 Aplikace magnetických nanovláken	35
2.8 Bezpečnost a toxicita	36

3 PRAKTICKÁ ČÁST	37
3.1 Použité přístroje a chemikálie	37
3.2 Nanočástice CoFe_2O_4 a Fe_3O_4	38
3.2.1 Příprava nanočástic CoFe_2O_4 koprecipitací	38
3.2.2 Příprava nanočástic CoFe_2O_4 SOL-GEL metodou	39
3.2.3 Zakoupené nanočástice Fe_3O_4	40
3.2.4 Cytotoxicita magnetických nanočástic	40
3.4 Příprava a hodnocení nanovláken	42
3.4.1 Příprava nanovláken „electrospinningem“ z trnu	42
3.4.2 Příprava nanovláken AC „electrospinningem“	49
3.4.3 Příprava nanovláken na Nanospideru TM	53
3.4.4 Příprava nanovláken „forcespinningem“	55
3.4.5 Příprava nanovláken zvlákňováním z jehly	56
3.4.6 Příprava nanovláken metodou „drawing“	57
3.4.7 Průměry magnetických nanovláken	58
3.4.8 FTIR spektroskopie	60
4 DISKUZE	61
4.1 Připravené nanočástice	61
4.2 Zvlákňovací roztoky	62
4.3 Připravená nanovlákná	63
4.4 Charakterizace produktů	65
5 ZÁVĚR	66
SEZNAM LITERATURY	67

Seznam použitých zkratek a symbolů

NP – nanočástice

MNP – magnetické nanočástice

PEG – polyethylenglykol

TEOS – tetraethoxysilan

RITC – rhodamin isothiokyanát

TEM – transmisní elektronová mikroskopie

XRD – rentgenová difrakce

FESEM – skenovací elektronová mikroskopie emitujícího pole

TIPS – tepelně indukovaná fázová separace

RTG – rentgenové záření

UV-VIS – ultrafialové-viditelné

FEG – pole emitujících elektronů

AO – atomový orbital

MP – magnetické pole

TGA – termogravimetrická analýza

MTT – (3-(4,5)-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl tetrazolium bromide)

SEM – skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie

PVB – polyvinylbutyral

PCL – polykaprolakton

EDS – energiově disperzní spektroskopie

HMP – homogenní magnetické pole

1 ÚVOD

Téma této bakalářské práce spojuje dva důležité obory dnešní doby – chemii a nanotechnologii. Obě vědní disciplíny jsou pro dnešní svět nepostradatelné, a proto jsem si jako svou bakalářskou práci vybral právě přípravu magnetických nanovláken, jejichž uplatnění začíná být stále rozmanitější a v budoucnu se rozšíří do běžného celosvětového průmyslu.

Magnetické nanočástice resp. nanovlákná nachází uplatnění nejen v průmyslu, ale i v podstatně jemnějším odvětví – biomedicině. Právě zde je důležité připravit takové látky, jejichž toxicita nebude ohrožovat lidské zdraví a životní prostředí, avšak zároveň musí efektivně a cíleně působit na biologické části organismu, kde mají být využity. Pro správnou funkci těchto nanolátek je potřeba při jejich přípravě zajistit řadu důležitých aspektů tj. stabilizace, správná velikost a tvar, magnetické vlastnosti a bezpečnost při přípravě samotné. Důležitá je následná analýza, které je nutno podrobit připravené produkty, aby bylo možné odhalit případné odchylky od výše uvedených vlastností. Pro rozbor je využívána řada metod a přístrojů, které jsou schopny tyto vlastnosti změřit a vyhodnotit, což umožní další postup ve zdokonalování přípravy.

Tato práce si klade za cíl připravit magnetická nanovlákná různými technologickými postupy a zároveň prozkoumat možné koncentrace MNP (magnetické nanočástice) v těchto vláknech. Prvků, z nichž lze magnetické nanočástice a tedy i magnetická nanovlákná připravit je celá řada, ale jen některé vyhovují. Z hlediska toxicity a následného zpracování připadají v úvahu pouze ty, které lze použít pro bezpečnou práci v laboratoři, a které se vyznačují vlastnostmi, jež vyhovují konečnému zpracování a použití.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Nanočástice

Nanočástice jsou submikronové skupiny [mezi 1 nm a 100 nm podle obvyklé definice, lze do této skupiny řadit i NP (nanočástice) velké několik stovek nanometrů] tvořené z anorganických nebo organických materiálů (například polymerní látky), které mohou nebo nemusí být biologicky odbouratelné.¹

Fyzikální a chemické vlastnosti nanomateriálů bývají mimořádně úzce spojeny s jejich velikostí a tvarem nebo-li morfologií. Jejich význam v současnosti je především ten, že charakteristiky NP jsou odlišné od částic větších velikostí stejného složení. Magnetické a elektrické vlastnosti či povrchové jevy se tedy u NP projevují zcela jinak, než u takových částic větších velikostí a tento jejich potenciál se dále využívá pro výzkumné a praktické účely. Výsledkem je, že vědci své úsilí zaměřují na rozvoj jednoduchých a efektivních metod pro výrobu nanomateriálů s řízenou velikostí a morfologií.^{1,2}

2.1.1 Stabilizace nanočástic

Magnetické NP nejsou za běžných podmínek příliš stabilní po delší dobu a mají tendence agregovat, což je dáno jejich velkým povrchem a snahou snižovat energii systému. Funkcionalizace povrchu je jednou z metod pro doladění konečné vlastnosti částic, aby mohly být použity pro cílené aplikace.

Jejich velká reaktivita již se vzdušným kyslíkem tvoří velkou překážku v udržení jejich magnetických vlastností. Velmi podstatná část v přípravě těchto NP je jejich stabilizace resp. ochrana vhodným činidlem. Nejjednodušší způsob se zdá být ochrana vrstvou, která je neprostupná, takže se kyslík nemůže dostat na povrch magnetických částic. Takové už jsou dále aplikovatelné buď v praxi, nebo v laboratorních podmínkách pro konjugaci s jinými funkčními skupinami.

Používané strategie ochrany NP lze rozdělit do dvou hlavních skupin: organické povlaky, včetně povrchově aktivních látek a polymerů, nebo povlaky s anorganickými složkami, včetně oxidu křemičitého, uhlíku, drahých kovů nebo oxidů.^{3,4}

Alternativním způsobem může být dispergace částice do husté hmoty (nejčastěji polymeru) za vzniku kompozitu, který zabraňuje nebo alespoň minimalizuje aglomeraci a oxidaci. Naproti tomu jednotlivě chráněné nanokrystaly jsou volně dispergovatelné a stabilní v různých médiích v důsledku ochranného pláště kolem nich.³

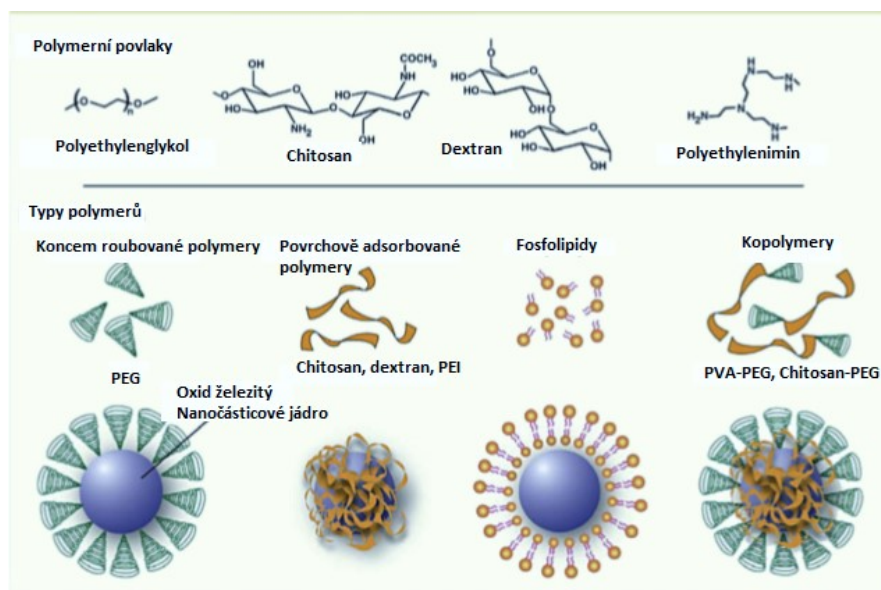
Polymerní povlaky

Tyto povlaky poskytují sterickou bariéru, která zabraňuje NP aglomerovat a vázat jiné molekuly. Některé důležité aspekty, pokud jde o polymerní povlaky, mohou mít vliv na výkon MNP včetně povahy chemické struktury polymeru (například hydrofilnosti, biodegradace, atd.), délky nebo molekulové hmotnosti polymeru, způsob, jakým je polymer ukotven, konformace polymeru a stupeň pokrytí povrchu částice.

Molekulová hmotnost a geometrické orientace polymeru na povrchu částice ve formě smyček, ocásků, koncově naroubovaných kartáčů nebo jako zcela zapouzdřené polymerní skořápky mají vliv nejen na odolnost NP proti kontaminaci, ale také přispívají k jejich efektivní hydrodynamické velikosti.⁴

Mezi několika přírodními a syntetickými polymery používanými jako povlaky na MNP pro biomedicínské aplikace lze jako nejčastější uvést dextran, který je biologicky kompatibilní a biodegradabilní. Dextranové povlaky mohou být zapojeny přímo v průběhu přípravy v koprecipitačních technikách, ale také ho lze konjugovat na funkcionalizovanou nanočástici (např.: karboxymethyl dextran vázaný prostřednictvím Schiffovýchází).

Pro kontrolu konformace polymeru a poskytnutí stabilní kovalentní vazby na povrch částic oxidů železa byly rozvinuty bifunkční PEG silany, které jsou schopné tvořit samostatně sestavené monovrstvy (SAM) a zvýšit tím hustotu polymerních řetězců na povrchu NP. Kromě toho terminální aminové nebo karboxylové skupiny vystupující z povrchu NP poskytují místo pro konjugaci funkčních ligandů, o čemž svědčí i řada provedených experimentů.^{3, 4, 6}



Obr. 1: Ilustrace znázorňující příklady polymerů, které lze vázat na povrch jader magnetických nanočástic.⁶

Nepolymerní stabilizace

Obecně platí, že elektrostatické nebo sterické odpuzování je používáno pro rozestoupení NP resp. jejich udržení ve stabilním koloidním stavu. V případě feritických roztoků jsou povrchové vlastnosti magnetických částic hlavní faktory, které určují koloidní stabilitu.

Hlavním opatřením pro zvýšení stability feritických kapalin je kontrola povrchového náboje a použití povrchově aktivních látek. Například při syntéze NP pomocí srážení v hydroxidu sodném popř. amonném se obvykle částice nabíjí negativně, což vede k nechtěné aglomeraci. Povrchově aktivní látky mohou být chemicky ukotvené nebo fyzikálně adsorbované na MNP za vzniku jednoduché nebo dvojité vrstvy, která vytváří odpudivé síly vyvážené magnetickými a van der Waalsovými silami působící na NP. Z toho vyplývá, že díky sterickému odpuzování jsou magnetické částice stabilizovány v suspenzi.

Povrchová deprivatizace některých magnetických částic (např. NP magnetitu) je možná pomocí řady vyšších organických kyselin – kyseliny olejové, kyseliny laurové, kyseliny alkylfosforečné aj., které je stabilizují v organických rozpouštědlech. Navíc lze při použití alkylfosforečných kyselin získat termodynamicky stabilní disperze MNP, což vyplývá z měření teploty a entalpie desorpce při řadě studií těchto systémů.^{4, 5}

Liposomy a micely

Metody, kdy jsou ke stabilizaci využívány liposomy resp. micely, se uplatňují především v biomedicínských aplikacích (roznášení léčiv). Vývoj liposomů pro podávání léků může být považován za jeden z nejstarších forem nanomedicíny. Příznivým rysem je možnost zapouzdření velkého množství MNP jader a jejich následné doručení do cíle bez ředění a tedy s maximální účinností.

Mnoho micelární systém založený především na fosfolipidech a fosfoderivátech je studován pro možnou aplikaci podávání léčiva a navíc díky biokompatibilním vlastnostem se tyto systémy snadno použijí jako povlaky MNP s cílem podpořit krevní oběh a biologickou distribuci látek.⁴

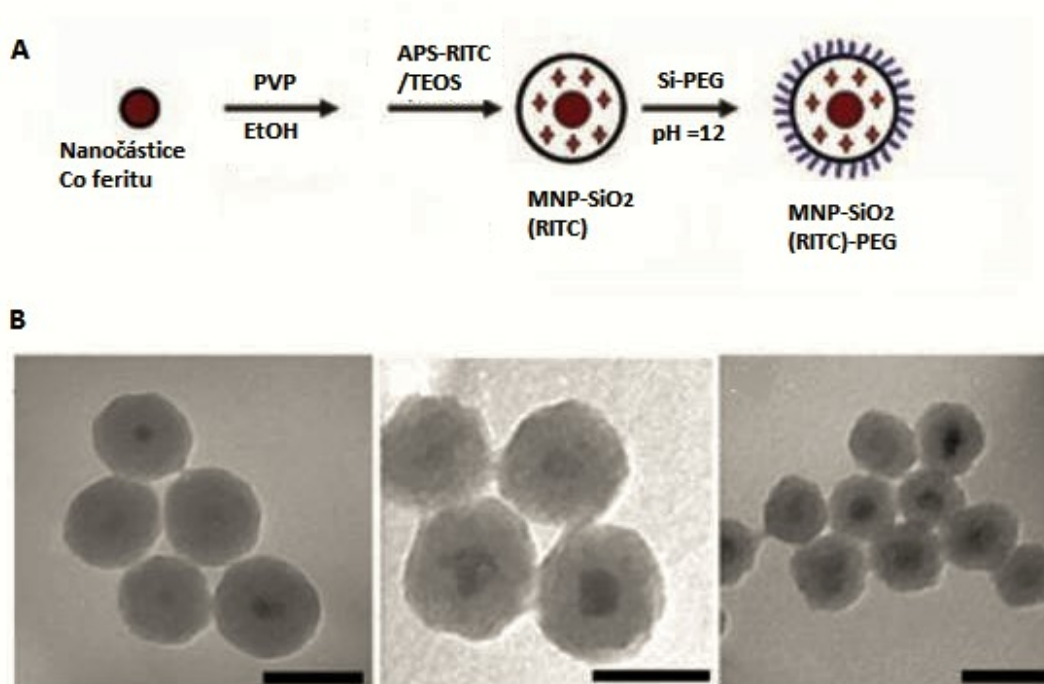
Anorganické povlaky

Kromě organických a polymerních povlaků se k zapouzdření využívající látky z řad anorganické chemie jako je oxid křemičitý, zlato nebo jiný ušlechtilý kov, uhlík, aj. Tyto inertní povlaky poskytují stabilitu NP v roztoku, ale také ochranu proti chemickému odbourávání magnetických jader a zabraňují uvolňování potenciálně toxických látek.

Křemíkové slupky jsou výhodné jako ochranné povlaky na MNP vzhledem k jejich stabilitě ve vodném prostředí a relativně snadné syntéze. Výhodou, kterou poskytuje povrch obohacený o oxid křemičitý, je přítomnost povrchových silanových skupin, které snadno reagují s alkoholy a silanových vazebných skupin, které nejsou stabilní pouze v nevodných rozpouštědlech, ale také poskytují ideální ukotvení pro kovalentně vázané specifické ligandy. Kromě toho povrch oxidu křemičitého zajišťuje vysokou stabilitu suspenzí částic při velkých objemových podílech, změnách pH nebo koncentrací elektrolytu. Tudíž křemíkové slupky nejen chrání magnetické jádro, ale mohou také zabránit přímému kontaktu jádra s dalšími činidly spojenými s povrchem oxidu křemičitého, a vyhnout se tak nežádoucím interakcím. Sol-gel metody používající jako silikáty TEOS (tetraoxosilan) se obecně používají nejvíce pro výrobu povlaků s řízenou tloušťkou a zajišťují tak velmi specifické vrstvy. Přestože bylo dosaženo velkého pokroku v oblasti křemičitých povlaků NP, syntéza jednotlivých křemičitých vrstev s kontrolovanou tloušťkou v měřítku nanometrů je stále náročná.

Nanášení jiných oxidů je mnohem méně rozvinuté, a proto alternativní metody, které by umožnily např. stabilizaci v alkalickém prostředí, jsou stále více potřebné. Zlato nabízí několik výhod jako povrchový materiál pro MNP díky své nízké chemické reaktivitě a jedinečné schopnosti tvořit samostatně sestavené monovrstvy na povrchu MNP a to díky použití alkanthiolů. Zlatý povlak je zvláště zajímavý, protože takový povrch může být dále funkcionalizován thiolovými skupinami. Tato úprava umožňuje propojení funkčních ligandů, což může vést k materiálům vhodným pro katalytické a optické aplikace.

I když se dosud většina studií zaměřuje na vývoj polymerních nebo křemičitých ochranných povlaků, tak nedávné studie MNP ukázaly, že pro stabilizaci je vhodné použít materiály na bázi uhlíku, které mají mnoho výhod oproti výše zmíněným povlakům, jako je například podstatně vyšší chemická a tepelná stabilita nebo i biokompatibilita. Dobře vyvinuté uhlíkové vrstvy poskytují účinnou bariéru proti oxidaci a kyselé erozi. Tedy MNP potažené uhlíkovou maticí mající tyto vlastnosti jsou použitelné v řadě náročných aplikací a mají velký potenciál do budoucnosti.^{4, 5, 7}



Obr. 2: (A) Schematické znázornění celkového syntetického postupu MNP-SiO_2 (RITC)-PEG. (B) TEM snímky Co feritu-křemičitého. $\text{TEOS} / \text{MNP} = 0,12 \text{ mg} / 4 \text{ mg}$, měřítko = 100 nm (vlevo), $\text{TEOS} / \text{MNP} = 0,06 \text{ mg} / 4 \text{ mg}$, měřítko = 50 nm (střed), $\text{TEOS} / \text{MNP} = 0,03 \text{ mg} / 4 \text{ mg}$, měřítko = 50 nm (vpravo).⁷

2.1.2 Vliv reakce na velikost nanočástic

Spinelidyⁱ feritů (obzvláště feritu kobaltu) jsou zajímavé z hlediska jejich magnetických vlastností, které ovšem silně závisí na postupu a technice přípravy. Existují různé přípravy MNP, ale většina jich je založena na mokré cestě, která zahrnuje následné kalcinace za účelem přeměny prekursoru do určité nanokrystalické fáze. Kalcinace může výrazně ovlivnit velikost částic a magnetické vlastnosti. Navíc obvykle vede k pevné agregaci částic, což je nepříznivý jev pro práci s nimi.^{9, 11}

Velikost NP je závislá na rozpustnosti, mezifázové energii a polaritě rozpouštědla (vyjádřena dielektrickou konstantou). Logicky platí, že čím větší polarita resp. dielektrická konstanta, tím větší částice při syntéze vznikají. Například přítomnost ethanolu v médiu ukazuje na tvorbu menších částic s nižší polydisperzitou.^{9, 10}

Velký podíl na velikosti NP má také teplota, při které probíhá jejich syntéza. Je prokázáno, že se vzrůstající teplotou roste i velikost částic a teploty nad 80 °C jsou vhodné k růstu nanokrystalů.^{9, 11}

ⁱ Spinelidy jsou skupiny minerálů s obecným chemickým vzorcem AB_2O_4 , které krystalizují v kubické krystalové soustavě. Ion A obsahuje tetraedrické uzly a ion B oktaedrické uzly aniontové mřížky.⁸

Teplota při syntéze (°C)	Průměrná velikost částic z XRD (nm)	Velikost částic z FESEM a TEM (nm)
40	2.4	9
60	5.6	16
80	29.6	34
90	33.5	37
100	47.4	47

Tab. 1: Vliv reakční teploty na velikost nanočástic CoFe_2O_4 .⁹

2.2 Nanovlákná

Nanovlákná jsou ultra-jemná pevná vlákna o průměru menším než 500 nm a vyznačují se řadou specifických vlastností: mimořádně velký povrch (plocha) na jednotku hmotnosti (např. nanovlákná s průměrem 100 nm mají specifický povrch $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$), velké množství velmi malých pórů, vynikající mechanické vlastnosti, vysoká axiální pevnost, nízká plošná hmotnost aj.^{12, 13}

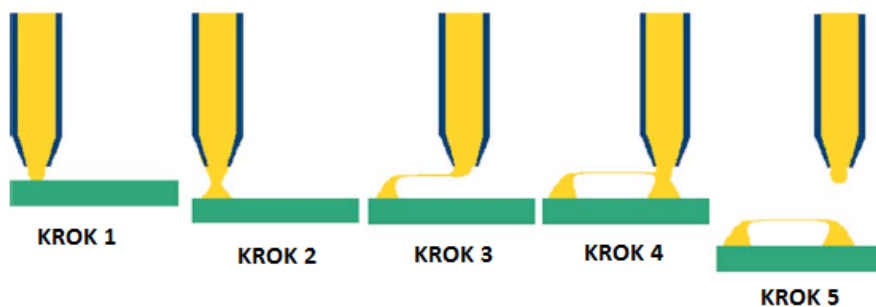
Dalším zajímavým aspektem je skutečnost, že při použití nanovláken je možné měnit nejen jejich morfologii a jejich obsah, ale také jejich povrchovou strukturu vykonávající různé funkce. Nanovlákná mohou být snadno funkcionalizována téměř ihned po syntéze a kromě toho je možné řídit jejich sekundární struktury pro přípravu nanovláken jádro/plášť, nanovláken s dutými interiéry a nanovláken s porézní strukturou.¹²

2.2.1 Metody přípravy nanovláken

Při přípravě nanovláken se sledují běžné parametry, jako jsou tloušťka a průměrná délka vlákna, plošná nebo objemová hmotnost, porozita, distribuce pórů a měrný povrch. V současnosti existuje řada postupů pro přípravu nanovláken, ovšem některé jsou zastaralé nebo se příliš nepoužívají.¹³ V následujících odstavcích proto uvedu pouze některé z nich.

Tažení z kapky („Drawing“)

Při metodě „drawing“ je k povrchu kapky prekursoru (roztok nebo tavenina polymeru) na stabilní podložce přiložena kapilára, která se odtahuje definovaným způsobem a konstantní rychlostí. Mezi kapkou a ústím kapiláry vzniká vlákno, které může za vhodných podmínek dosáhnout submikronových průměrů. Metoda neumožňuje řídit tloušťku vláken, ale výhodou je, že poskytuje jednotlivá nanovlákná.^{13, 14}



Obr. 3: Schematické kroky při jednom způsobu „drawing“ zvlákňování. Tažení vlákna z polymeru mikropipetou.¹⁴

Fázová separace

Metoda založená na oddělování dvou fyzikálně odlišných fází. Existuje řada způsobů provedení této separace, ale jako nejpraktičtější se jeví metoda tepelně indukované fázové separace (TIPS).^{13, 15}

TIPS začíná v termodynamicky nestabilním homogenním roztoku polymeru, který má tendenci se dělit do bohaté a chudé fáze polymeru za určitých teplotních podmínek. Po odstranění rozpouštědla polymerně bohatá fáze ztuhne za vzniku matrice, zatímco polymerně chudá fáze dá za vznik pórům. Na jiném základě může za daných podmínek dojít k rozdělení na fáze kapalina-kapalina nebo pevná fáze-kapalina. Separace kapalina-kapalina jsou typické v roztocích polymeru s horní kritickou teplotou a doprovázejí tvorbu bikontinuální fázové struktury.

Tyto procesy jsou ovlivněny řadou faktorů (teplota, koncentrace polymeru, vlastnosti rozpouštědla), které je zapotřebí kontrolovat a správně nastavit na začátku procesu.

Metoda oddělování fází (především TIPS) může realizovat i nanovláknenné struktury s průměrem vlákna 50-500 nm. Kromě toho tato technika má dobrý potenciál při přípravě kompozitních nanovláknenných maticí pomocí dvou a více oddělovacích fází.^{15, 16}

Foukání taveniny („Meltblowing“)

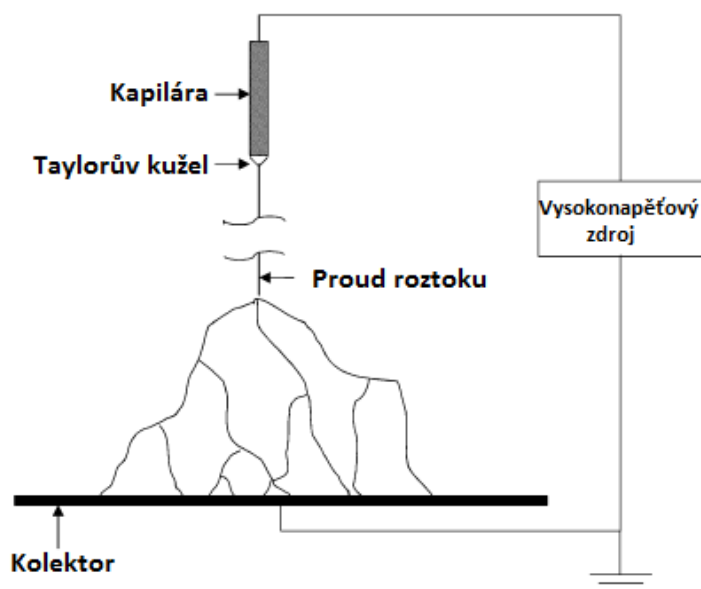
„Meltblowing“ je jedním z nejpopulárnějších způsobů výroby různých netkaných textilií mikro rozměrů. Při tomto způsobu se tavenina polymeru (nebo roztok polymeru) vydává tryskou do vysokorychlostního horkého proudu vzduchu. Tento proud táhne (tváří) polymer, výrazně urychluje jeho rozprostírání a intenzivní třepání a ohýbání umožňuje polymer dostatečně natáhnout.

Vlastnosti vzniklých vláken nezávisí jen na konstrukčních parametrech zařízení (např. tvar trysek), ale také na vlastnostech polymerní taveniny a parametrech proudícího vzduchu (charakter proudění, teplotní gradient). Výhodou této metody je možnost efektivně zpracovávat polymery z taveniny (např. polyethylen, polypropylen, polyethylentereftalát).^{13, 17}

I přes široké využívání v průmyslu není tato metoda zcela z fyzikálního hlediska objasněna. Nedávné výzkumy však přispěly k pochopení základních mechanismů „meltblowing“ procesu a jeho modelování. Také byla objasněna úloha turbulence v okolí proudu plynu, která nebyla donedávna známa.¹⁸

Elektrostatické zvlákňování („Electrospinning“)

Elektrostatické zvlákňování je poměrně nový a efektivní výrobní proces, který může být použit k výrobě polymerních vláken různých složení a průměrů (od několika mikronů po vlákna s průměrem menším než 100 nm). Tento elektrostatický způsob zpracování využívá elektrického pole vysokého napětí k vytvoření pevných vláken z polymerního materiálu (roztok nebo tavenina). Tímto procesem lze řídit nanášení polymerního vlákna do cílového substrátu a vytvářet kompozitní nanovlákna nebo bezešvé trojrozměrné tvary.^{19, 20}



Obr. 4: Obecné schéma zařízení pro „electrospinning“. ¹⁹

Je známo mnoho způsobů elektrostatického zvlákňování, jako je zvlákňování z jehly, z tyčky, z válečku, popř. jiné. Všechny jsou založeny na obdobném principu a využívají se k přípravě nanovláken různého složení a struktury.²¹

Existují v zásadě tři prvky, které nutně musí elektrostatické zvlákňovací přístroj obsahovat: vysokonapěťový zdroj, kapiláru s pipetou nebo jehlu malého průměru a kovové sběrné plátno (kolektor). Principem „electrospinningu“ je udržování roztoku polymeru u konce kapiláry resp. jehly pomocí povrchového napětí. Po vložení dostatečného elektrického pole se roztok začne protahovat a dojde tak k vytvoření tzv. Taylorova kužele, což je umožněno repulzními silami uvnitř nabitých kapek. K vytvoření proudového vlákna z vrcholu kužele, který je sbírán na kolektor, dojde poté, co síla elektrického pole překoná povrchové napětí.²²

Elektrostatické zvlákňování je tedy poměrně jednoduchý a univerzální způsob jak vytvořit z polymeru vysoce funkční nanovlákná, která mohou do budoucna znamenat převrat ve světě konstrukčních materiálů. Zároveň je možné touto metodou zvláknit širokou škálu polymerů resp. biopolymerů ve formě roztoků a tavenin, jenž tento proces zvlákňování činí velmi univerzálním.¹⁹

2.2.2 Magnetická nanovlákná

Jednorozměrné magnetické nanostruktury jako jsou nanotrubičky, nanodrátky a nanovlákná v poslední době přitahují velkou pozornost, protože vykazují některé charakteristické vlastnosti, které nejsou znatelné v částicové nebo hromadné formě.²³

Při přípravě takových nanostruktur je potřeba dosáhnout dostatečné disperze magnetických nanočástic a zvolit vhodný způsob zhotovení těchto nanovláken. Obecně platí, že rozložení NP v nanovlákněch je silně závislé na řadě faktorů (disperze částic v polymerním roztoku, použité napětí, okolní podmínky aj.) a na metodě použitého zvlákňování. Vzhledem k vysokému poměru povrch/objem mají magnetické NP tendenci se shlukovat (snižování vlastní energie). K překonání tohoto problému se používají stabilizátory (viz kapitola 2.1.1). Mimo elektrostatické zvlákňování polymerního roztoku s rozptýlenými nanočásticemi lze magnetická kompozitní nanovlákná připravit i napráškovaním NP na již připravená polymerní nanovlákná.

V poslední době byla úspěšně vyrobena magnetická nanovlákná, která mají strukturu jádro/plášť s jednotlivě dispergovatelnými magnetickými NP a to pomocí elektrostatického zvlákňování. Takové nanostruktury jsou perspektivní pro specifické aplikace, protože každá složka může být funkcionalizována bez ovlivnění druhé.^{23, 24}

Tyto nanostruktury jsou také potenciálně užitečné v některých oblastech jako jsou datové úschovny, senzory, dodávání léků do biologického systému, neprůstředné vesty a mnohé další.²⁵

V článku²³ lze najít přípravu magnetických nanovláken metodou koaxiálního elektrostatického zvlákňování, kde jako polymer využívají PET a magnetickou složku zajišťuje Fe_3O_4 . Výsledkem je kompozit jádro/plášť, který poskytuje poměrně hladké rozložení MNP uvnitř vláken, avšak výsledná nanovlákná jsou omezoována množstvím těchto částic v kompozitu.

Magnetická kompozitní nanovlákná připravená z želatinové suspenze (opět s využitím Fe_3O_4) jsou popsána v článku⁶⁵. Zde bylo poukázáno na strukturu nanovláken připravovaných elektrostatickým zvlákňováním při použití různých koncentrací MNP ve zvlákňovacím roztoku (max. 20 hm%). Želatinová matrice umožňuje použití takovýchto kompozitů v biomedicínských aplikacích.

Nejnovější trendy při přípravě magnetických vláken se snaží využít nanovlákná z „electrospinningu“ v podobě PVP + dusičnany solí, které sestaví ferrity při zahřívání nanovláken nad 600°C. Domnívají se, že tyto produkty najdou uplatnění v nových aplikacích jako ferromagnetické struktury v nanokompozitech, v separačních nanokompozitních membránách, dále též jako anodické materiály pro Li-ion baterie, katalyzátory a případně další elektronické „nanosoučástky“.^{67, 68, 69, 70, 71}

Lze najít řadu obdobných vědeckých studií popisujících přípravu magnetických nanovláken převážně pro využití v biomedicínských oborech. Obvykle jsou používány stejné metody zvlákňování (především elektrostatické zvlákňování z jehly) a koncentrace částic zpravidla nepřesahuje větší množství než je 20% hmotnostních procent. V rámci tohoto výzkumu je celá řada dalších možností pro vylepšení stávajících produktů, a proto je tato práce zaměřena na přípravu magnetických nanovláken různými metodami zvlákňování s různými koncentracemi MNP.^{23, 24, 74, 75}

2.3 Metody příprav feritů

V posledních letech se vydává stále více publikací popisujících účinné syntetické cesty pro tvarově kontrolované, vysoce stabilní a monodisperzní MNP. Existuje několik populárních metod včetně koprecipitace (srážení), termického rozkladu, micelární syntézy, hydrotermální syntézy, laserové pyrolýzy, které jsou zaměřeny na syntézu právě těchto vysoce kvalitních částic.⁴

Podle použité metody se budou syntetizované částice lišit magnetickými vlastnostmi, stálostí, energií volného povrchu a především velikostí. Příprava je pouze prvním krokem, dále nesmíme zapomenout na jejich stabilizaci, aby nedocházelo k agregaci MNP. Poslední fází je analýza, která prokáže sledované parametry a na základě kterých můžeme usoudit kvalitu připravených nanočástic.

2.3.1 Koprecipitace

Srážení je levný a jednoduchý způsob přípravy feritů, kde je velikost a distribuce ovlivněna relativní rychlostí nukleace a růstu během procesu. Pro ochranu před oxidací a jejich aglomerací jsou částice obvykle potaženy specifickou povrchově aktivní látkou (kyselina olejová, isopropylalkohol, aj.), která potom přejde do zvoleného média (ethanol, methanol, aj.).²⁶

Tato metoda zahrnuje nukleaci, růst jader a sekundární procesy. Nukleace může nastat pouze tehdy, když koncentrace iontů dosáhne kritického přesycení a zároveň toto přesycení zaručuje, že bude vytvořeno velké množství malých částic. Obecně platí, že velikost částic je určena především průběhem nukleace a růstu a ty jsou v první řadě závislé na úrovni přesycení. V praxi je obtížné udržet homogenní úroveň přesycení v celém objemu reakční nádoby během koprecipitace, a tedy tato metoda neposkytuje příliš velkou kontrolu nad velikostí NP.²⁷

2.3.2 Metoda SOL-GEL

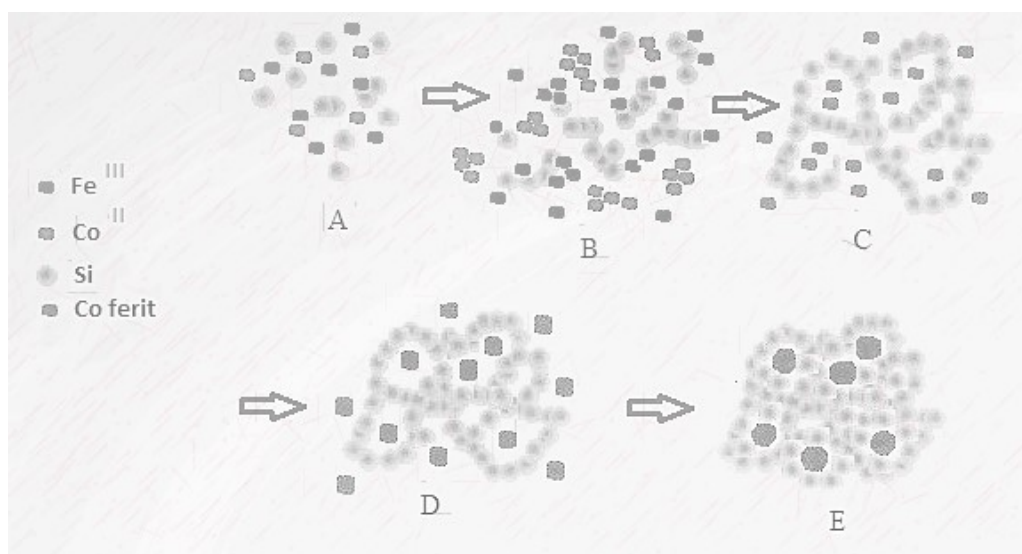
Mezi mnoha chemickými postupy v kapalně fázi, které jsou uváděny v literatuře a používaných pro syntézu feritových nanočástic, je SOL-GEL proces pravděpodobně nejúčinnější a nejrealizovatelnější pro tvorbu vysoce čistých, homogenních a krystalických nanočástic.

Obecně metody SOL-GEL lze rozdělit na hydrolytické a bezvodé. V případě bezvodého procesu se využívá organických aprotických rozpouštědel pro lepší ovlivnění mikrostruktury vznikajícího oxidického materiálu. Dále se však budu zabývat pouze prvně zmíněnou hydrolytickou metodou.^{28, 29}

Hydrolytická SOL-GEL metoda je nízkoteplotní proces, který zahrnuje hydrolýzu a kondenzační reakce prekurzorů kovů (solí nebo alkoxidů), které vedou k vytvoření trojrozměrné anorganické sítě. Kovové hydroxylové skupiny (M-OH) jsou vytvořeny v průběhu hydrolýzy. Tyto skupiny následně kondenzují do pevných, tuhých a nevratných kov-oxo kovových můstků (MOM).²⁸

Síťová struktura a morfologie konečného produktu závisí v praxi na relativních příspěvcích hydrolyzy a kondenzace. Tyto příspěvky mohou být řízeny změnou experimentálních podmínek: typ kovu, typ organického pojiva, molekulární struktura prekurzoru, typ katalyzátoru a rozpouštědla, teplota a koncentrace alkoxidu.

SOL-GEL umožňuje přípravu materiálů v různých formách (prášky, tenké vrstvy, monolity) s požadovanými vlastnostmi (tvrdost, chemická, tepelná a mechanická odolnost). Tepelné zpracování vede k materiálu s různou specifickou povrchovou plochou a porézností.³⁰



Obr. 5: Ilustrace průběhu SOL-GEL přípravy Co feritu.³⁰

2.3.3 Hydrotermální metoda

Při hydrotermální syntéze je hlavní výhodou vyšší výtěžek reakce, poměrná jednoduchost a možnost připravit širokou škálu nanostrukturovaných materiálů.³¹

Tato syntéza využívá při reakci teplotu, která je vyšší než teplota varu čistého rozpouštědla a provádí se v nerezovém autoklávu, nejčastěji s teflonovou vložkou. Po dokončení reakce je důležité nechat autokláv dlouhou dobu chladnout a poté se MNP selektují například použitím permanentního magnetu.³²

2.3.4 Mikrovlnná syntéza

U této syntézy byly prokázány dvě hlavní výhody, a to urychlení chemické reakce a v určitých případech i poměrně vysoké výtěžky. Způsobů provedení mikrovlnných metod je mnoho a lze najít přípravy NP pomocí upravené domácí mikrovlnné trouby.³³

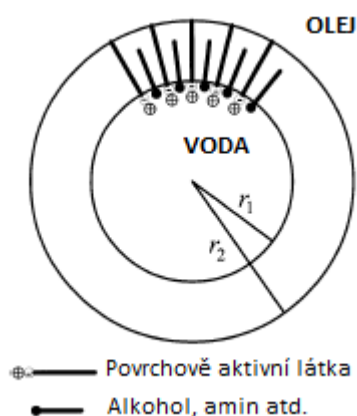
Mikrovlnné záření je speciální způsob ohřevu a za určitých podmínek může být reakční doba reakce značně snížena. Je možné tuto metodu použít pro syntézu různých materiálů. Důležitá je přísada v reakci, a to například povrchově aktivní PEG 400, který se snadno adsorbuje na povrchu oxidu kovu a modifikuje kinetiku růstu rostoucího koloidu, který nakonec vede až do anizotropního růstu krystalů.

Obecný postup je jednoduchý. Po smíchání reagujících látek a přidavku povrchově aktivní látky se reagující směs vloží na kratší dobu do mikrovlnného zařízení, kde je směs vyhřáta mikrovlnným zářením.

Mikrovlnně asistovaná reakce v přítomnosti PEG 400 je úspěšně použitelná např. pro syntézu ZnO nanotyček s průměrem 10 až 25 nm a délce 60 až 200 nm. Použitelnost metody se však dá rozšířit i na další syntézu oxidů kovů.³⁴

2.3.5 Mikroemulze

Mikroemulze je termodynamicky stabilní izotropní disperze dvou nemísitelných kapalin, kde mikrooblast jednoho nebo obou kapalin je stabilizována pomocí mezifázového filmu povrchově aktivních molekul. Smícháním dvou identických mikroemulzí obsahující požadované reakční složky se budou mikrokapky průběžně srážet, splývat, dělit se a nakonec se utvoří micely. V tomto smyslu může být mikroemulze použita jako nanoreaktor pro tvorbu nanočástic.



Obr. 6: Model Schulmanovy reverzní micely, publikováno v roce 1943.³⁵

Kulovité agregáty, popsané Schulmanem a zastoupeny na obrázku 6 jsou běžně označovány jako reverzní micely, a jsou obecně charakterizovány pomocí ω_0 , molární poměr vody k povrchově aktivní látce S:

$$\omega_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{S}] \quad (1)$$

Malá velikost reverzních micel je podrobená kontinuálnímu Brownovu pohybu, a to i při pokojové teplotě. Srážky mezi micelami jsou časté a přibližně jedna kolize z tisíce vede k tvorbě krátkodobého dimeru tvořeného z povrchově aktivní molekuly vyloučené do objemu olejové fáze. Během 100 ns životnosti dimeru si dvě reverzní micely před rozdělením vymění obsah jejich vodných jader, což má za následek rovnováhu distribuce veškerého obsahu. Vzhledem k výše uvedenému modelu zpětného působení micel je vhodnost reverzních micel jako nanoreaktorů naprosto zřejmá.

Pokud velikost objemu v reverzních micelách může být řízena úpravou ω_0 a Brownův pohyb částic umožňuje distribuci reakčních složek, pak nejenže můžeme reakce provádět uvnitř micelárního jádra, ale také produkty budou mít téměř jednotnou velikost a stejný tvar.³⁵

Charakteristika nanočástic								
Metoda syntézy	Velikost		Ovlivnění tvaru	Syntéza	Reakce			Stabilizace
	Rozsah	Distribuce			Teplota	Čas	Výtěžek	
SOL-GEL	3-150 nm	Výrazná	Dobré	Snadná	20-90 °C	hodiny/dny	Střední	V průběhu Reakce
Koprecipitace	10-50 nm	Výrazná/omezená	Špatné	Snadná	20-90 °C	minuty	Vysoký	V průběhu Reakce
Tep. rozklad	2-20 nm	Velmi omezená	Velmi dobré	Složité	100-330 °C	hodiny	Vysoký	V průběhu Reakce
Mikroemulze	4-15 nm	Omezená	Dobré	Složité	20-70 °C	hodiny/dny	Nízký	V průběhu Reakce
Hydrotermální	10-150 nm	Omezená	Velmi dobré	Snadná	100 + °C	hodiny/dny	Střední	V průběhu Reakce

Tab. 2: Porovnání jednotlivých metod syntézy feritů.³

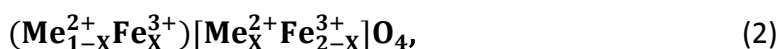
2.4 Ferit kobaltu CoFe_2O_4

Mezi spinelidy feritů je oxid železito-kobaltnatý CoFe_2O_4 obzvláště zajímavý vzhledem k jeho magnetickým vlastnostem (silná anizotropie, schopnost odolávat demagnetizaci při pokojové teplotě, aj.) a dobré mechanické a chemické stabilitě.⁹

Existuje řada způsobů přípravy těchto feritů, včetně všech uvedených v kapitole 2.3. Každá z těchto syntéz poskytuje různé velikosti částic o specifických vlastnostech, proto je důležité pro přípravu vybrat metodu, která je vhodná pro naše účely.

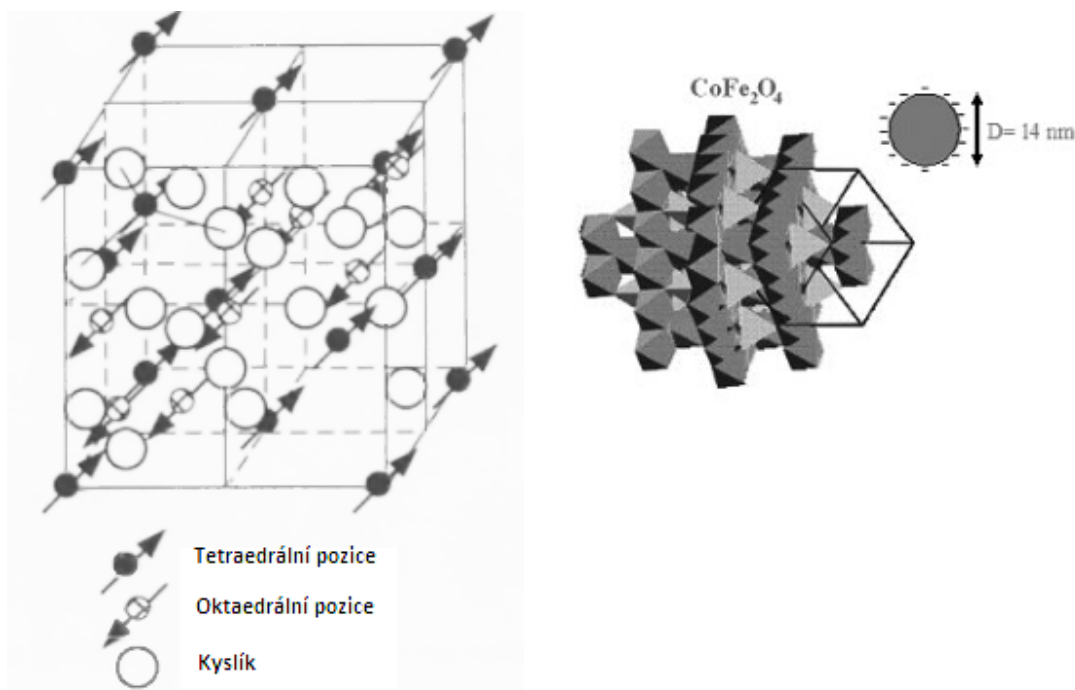
2.4.1 Struktura CoFe_2O_4

Ferit kobaltu patří do skupiny feritů se spinelovou strukturou, kde v této struktuře obecného vzorce AB_2O_4 atomy kyslíku formují uzavřený kubický tvar a kde A/B kationty obsazují tetraedrální resp. oktaedrální intersticiální místa mříže. Obecně platí, že spinelová struktura feritu může být reprezentována vzorcem:



kde kulaté a hranaté závorky představují tetraedrální resp. oktaedrální polohy. Stupeň inverze X je úměrný trojnásobnému kationtu (Fe^{3+}) zabírající tetraedrální polohy.²⁷

Ve spinelidech lze obecně najít dvě možnosti rozložení iontů. První z nich tzv. normální struktura obsazuje B^{3+} ionty do oktaedrické pozice, ale většinou se neobsadí všechny, a proto se do zbylých míst navážou A^{2+} ionty a tedy zabírají část oktaedru, ale i celý tetraedr. Druhá je inverzní struktura, která je typická pro ferit kobaltu. Zde se nachází inverzní rozložení kationtů a z toho důvodu jsou tetraedrické pozice obsazeny B^{3+} ionty a v oktaedru jsou navázány jak A^{2+} tak B^{3+} ionty.^{27, 36, 38}



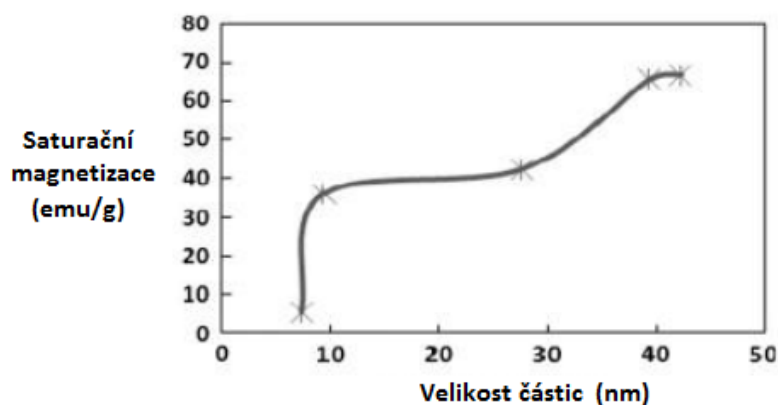
Obr. 7: Charakteristický tvar, rozměr a krystalografická struktura CoFe_2O_4 . Hodnota mřížkového parametru $a = 8,20 \text{ \AA}$.^{37, 38, 39}

2.4.2 Magnetické vlastnosti CoFe_2O_4

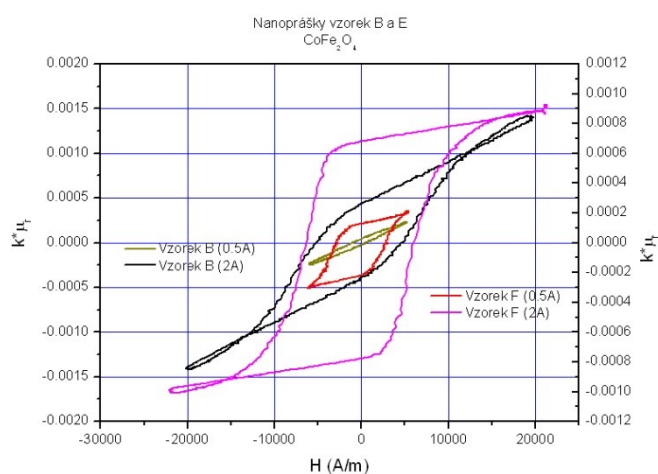
U feritů platí, že pokud průměr částic snížíme na určitou velikost, tak mohou tyto nanočástice vykazovat tzv. superparamagnetické vlastnosti, které jsou velmi zajímavé z hlediska vědeckého tak praktické využití.⁴⁰

Magnetické vlastnosti feritů přímo souvisí s distribucí kationtů nad tetraedrální a oktaedrickou polohou v mříži. Vzhledem k tomu, že magnetické momenty iontů jsou uspořádány paralelně v každé podmříži a antiparalelně mezi dvěma podmřížemi, tak rozdíl magnetických momentů mezi oběma podmřížemi dává celkový magnetický moment na feritovém krystalu.²⁷

Co-ferit má velmi vysokou kubickou magnetokrystalickou anizotropii a spolu s přiměřenou saturační magnetizací jsou tyto materiály vhodné při výrobě izotropních permanentních magnetů, magnetických záznamových zařízení a tzv. ferrofluidních kapalin.³⁹ Řada magnetických vlastností je závislá na teplotě, při které probíhala syntéza nanočástic, na teplotě žhání, velikosti částic a na koncentraci kobaltu.⁴¹



Obr. 8: Graf zobrazující závislost saturační magnetizace na velikosti částic.⁴¹



Obr. 9: Graf zobrazující magnetickou hysterezi vzorku Co-feritu.⁷³

2.5 Nanokompozity

Příprava struktur, kdy do organických polymerů vkládáme anorganické prvky, je jedna z možných cest vylepšování stávajících materiálů. V případě kompozitních tedy heterogenních látek můžeme mluvit o lepších vlastnostech, než u homogenních. U kompozitů s rozměrem anorganických částic do 100 nm mluvíme o nanokompozitech, jejichž vlastnosti jsou natolik jedinečné, že daleko přesahují klasické produkty polymerní chemie.⁴²

Polymerní nanokompozity obsahující nanoplňivo přitahují velkou pozornost především v posledních letech, a to v důsledku jejich jedinečných mechanických, tepelných a elektrických vlastností, kterých je obtížné dosáhnout za použití konvenčních plniv. Tyto výborné charakteristiky v kombinaci s nízkou hustotou vytváří vhodné materiály pro širokou škálu technologických odvětví, jako jsou telekomunikace, elektronika a dopravní průmysl, zejména pro letecké aplikace, kde je důležité dosažení nízké hmotnosti. Obor polymerních nanokompozitů se vyvinul velmi rychle, protože poslední desetiletí jsou materiály typu - vrstvených silikátů, uhlíkatých nanotubic, grafenu ve velké míře rozšířené a vysoce použitelné pro nanoplňiva, která začleňujeme do polymerních matic.⁴³

2.5.1 Vlastnosti a stavba nanokompozitů

Z pohledu složení existuje spousta druhů nanokompozitů, ale v dalších odstavcích se budu zabývat pouze kompozity anorganicko-organickými.

Anorganicko-organické nanokompozity se obecně spojují s polymerními kompozity složených z nanoanorganických stavebních bloků a polymerní matrice. Stavební bloky zahrnují: vrstvené křemičitany (např. montmorillonit, hektorit, saponit), kovové nanočástice (např. Au, Ag), oxidy (např. SiO₂, TiO₂, Al₂O₃), polovodiče (např. PBS, CD) atd. Cílem je kombinovat charakteristické vlastnosti polymerů s těmi z anorganického materiálu. Malá velikost nanoplňiva přináší velmi velké mezifázové plochy, které vedou k význačným specifikacím. Naopak velmi vysoká povrchová energie podporuje shlukování do větších částic, a tedy důsledkem je špatná nanočásticová disperze v nanokompozitu, která obvykle vede k degradaci jeho vlastností.

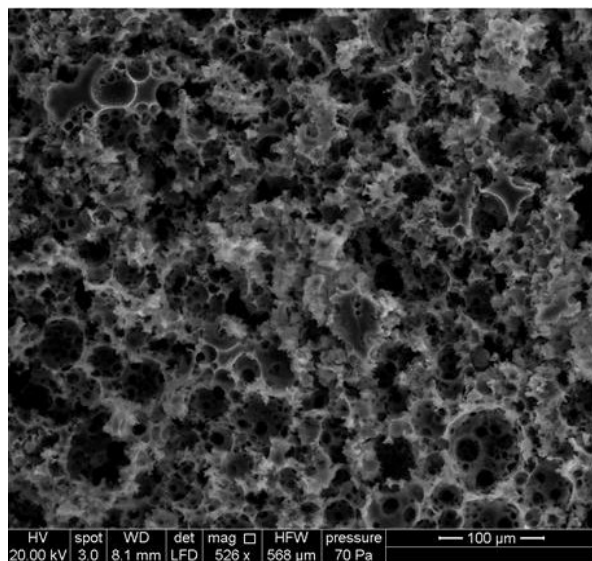
Nanokompozity polymer/vrstevnatý silikát (PLS) přilákaly velký vědecký a průmyslový zájem z důvodu mimořádného zlepšení vlastností dosažených při velmi

nízkém obsahu plniva. Charakteristiky jako je pevnost, modul pružnosti, odolnost, radiační a požární odpor, snížená teplota roztažnosti a propustnost byly pozorovány u těchto nanokompozitů, což z nich dělá ideální materiál pro použití v potravinářství, automobilovém průmyslu, elektrotechnice atd.⁴³

Do popředí se také dostávají magnetické nanokompozity a jejich význačné magnetické vlastnosti umožňují jejich aplikaci v mnoha odvětvích průmyslu a elektroniky. Magnetismus v případě takových nanokompozitů je mnohem silnější než při použití samostatných MNP.⁴⁴ V případě magnetických nanokompozitů můžeme z hlediska stavby rozlišovat několik typů, v nichž jsou složky uspořádány:

1. *Jádro částice, která je zapouzdřena v matrixu materiálu, tvoří magnetizační složka.*
2. *Magnetizační složka je rovnoměrně rozptýlena v celém objemu materiálové matrice.*
3. *Magnetizační složka slouží zároveň i jako matrix.*⁴⁵

Všechny typy jsou důkladně zkoumány a ve světě dochází k nárůstu použití těchto materiálů jak v průmyslu tak i např. v biomedicině, kde je kladen důraz na biodegradabilitu a zdravotní nezávadnost těchto produktů.



Obr. 10: Snímek nanokompozitu polymer/magnetit.⁴⁶

2.5.2 Nanokompozity v medicíně

Použitelnost polymerní nanotechnologie a nanokompozitů pro biomedicínské / biotechnologické aplikace je rychle se rozvíjející oblast vývoje. Jednou z oblastí intenzivního výzkumu je elektrostatická výroba nanovlákných bioresorbovatelných skafoldů pro aplikace v tkáňovém inženýrství. Použitím nanokompozitu pro růst můžeme získat jedinečný nanokompozitní systém. Další oblastí jsou elektricky vodivá

nanovláknna na bázi konjugovaných polymerů, která lze využít pro regeneraci růstu nervů v biologickém systému.

Polymerní matrice nanokompozitů byly také navrženy pro aplikace léčiv v biologickém systému (cílená doprava a uvolnění z matrice). Použitím nanočástic se může poskytnout pomalejší a řízené uvolňování daného léku. Dále pak lze předejít vedlejším účinkům a zlepšit mechanickou integritu použitím nanokompozitů na bázi hydrogelu. Nanočástice oxidu železa byly zkoumány pro různé aplikace včetně podávání léků, vylepšení kontrastních látek, imunoanalýzy a buněčné terapie. Pro tyto výzkumy se často používá magnetit Fe_3O_4 ve formě polymerních mikrokuliček nebo mikrokapslí zahrnující biologicky rozložitelné přírodní polymery. Pro konkrétní příklad lze zmínit použití železných a kobaltových nanočástic zapouzdřených v polydimethylsiloxanu při léčbě odchlípení sítnice.⁴⁷

2.6 Metody charakterizace produktů

Nedílná součást připravovaných nanomateriálů, ať už nanočástic, nanovláken či jiných struktur, je i jejich charakterizace. Tu můžeme rozlišit podle toho, zda chceme znát spíše chemické či fyzikální vlastnosti nanomateriálů a podle toho, jaká výstupní data potřebujeme pro další práci.

Z chemického pohledu se nejčastěji stanovuje složení vzorku (celkové a povrchové), fázové vztahy a popř. odolnost proti chemickým látkám. Jako fyzikální veličiny sledujeme především strukturu, velikost částic a vlastnosti magnetické, elektrické, mechanické a optické.

Dříve používané mechanické metody jsou dnes téměř zcela nahrazeny metodami, které jsou plně automatické a umožňují nahlédnout až na úroveň atomů. Z hlediska charakterizace produktů nanovelikosti je kladen velký důraz na přesnost a ostrost zobrazovacích metod, které umožňují zkoumat jednotlivé části materiálu ve vysoké detailu, stejně tak u analytických metod je potřeba velmi přesných stanovení. V posledních letech se do popředí dostává především elektronová mikroskopie, jejíž pokrok dopředu je velmi znatelný a jejíž multifunkčnost velmi usnadňuje práci s materiály nanorozměrů.

Charakterizačních metod je celá řada, a proto se v dalších odstavcích budu zabývat pouze metodami, které jsou podstatné pro definování nanovláknenných vrstev a magnetických nanočástic popř. kompozitů.

2.6.1 Elektronová mikroskopie

Vývoj elektronové mikroskopie zaznamenává obrovský pokrok od 30. let 20. století, kdy poprvé v roce 1939 byl vyroben elektronový mikroskop s rozlišením 10 nm firmou Siemens.

Interakce elektronů e^- s hmotou

Zdrojem informací o zkoumané látce jsou fyzikální jevy, které vznikají po dopadu proudu rychlých elektronů na povrch vzorku. *Primární elektrony*, urychlené na rychlost srovnatelnou s rychlostí světla, narážejí na atomy zkoumaného vzorku a dochází k jejich rozptylu. Kinetická energie urychleného elektronu je:

$$eU = \frac{1}{2}mv^2. \quad (3)$$

Odražené elektrony se pružně odrazí od atomů vzorku bez ztráty své rychlosti, kdy energie odražených elektronů se pohybuje kolem hodnoty 50 eV.^{48,49}

Pokud e^- předá část své energie atomu a dále se pohybuje s nižší kinetickou energií E_k (nepružný rozptyl), dochází k ionizaci atomu vzorku a následnému uvolňování *sekundárních elektronů*. Energie těchto e^- je nižší (1-10 eV) a uvolňují se pouze z tenké povrchové vrstvy.

Část primárních elektronů je vzorkem pohlcena a tyto e^- se nazývají jako absorbované elektrony. Množství absorbovaných elektronů závisí na velikosti proudu a na jeho chemickém složení (čím větší je Z atomů ve vzorku, tím více e^- se absorbuje). Pokud je vzorek tenký, tak jím může část elektronů projít - *prošlé elektrony*, přičemž je možné, že dojde k elastickému rozptylu primárního svazku, tj. k vychýlení letících elektronů z jejich původního směru.

V místě dopadu primárního svazku elektronů dále dochází ke vzniku *rentgenova záření* o $\lambda = 0,01 - 10$ pm. Energie fotonů RTG je přibližně 0,1-100 keV. Rentgenové spektrum, emitované vzorkem, je tvořeno sérií spektrálních čar, jejichž poloha (vlnová délka) je charakteristická vždy pro určitý prvek (tzv. charakteristické záření). Kromě toho je vždy přítomna i spojitá složka, která tvoří pozadí nebo-li šum. RTG je produkováno z povrchové vrstvy vzorku o síle max. prvních jednotek mikrometrů. V některých případech se může energie vyzářit i ve formě infračerveného nebo UV-VIS záření – hovoříme o tzv. katodoluminiscenci.⁴⁸

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Využívá se k zobrazení povrchu vzorků za využití sekundárních elektronů (metoda SEI, z anglického Secondary Electron Imaging), odražených elektronů (metoda BEI, z anglického Back Scattered Electron Imaging; označovaná též BSE), nebo katodoluminiscenční (CL) záření. Tato mikroskopie přináší především velkou hloubku ostrosti – trojrozměrný aspekt.

Zdrojem elektronů je opět buď termoemisní zdroj (wolframové vlákno, krystal LaB6) - na základě průchodu elektrického proudu dojde k zahřátí vlákna a úniku elektronů, nebo autoemisní zdroj (FEG) – elektrony emituje studené wolframové vlákno vyleptané do hrotu. Svazek elektronů je usměrněn elektronovou optikou a těsně nad vzorkem je deflekcí cívkou, která vychyluje svazek tak, že přejíždí po řádcích celou plochu vzorku a odražené či sekundární e^- jsou v detektoru převáděny na optický signál na obrazovce.

Pracovní prostor skenovacího mikroskopu je vakuován (tlak pod 10^{-6} Pa) a vzorky musí být vodivé. Obraz vzniká na základě různé emise sekundárních (resp. odražených) elektronů v závislosti na chemickém složení jednotlivých fází ve vzorku. Rozlišovací schopnost SEM je kolem 2-10 nm a dosažitelné zvětšení až 200 000x.^{48, 49}

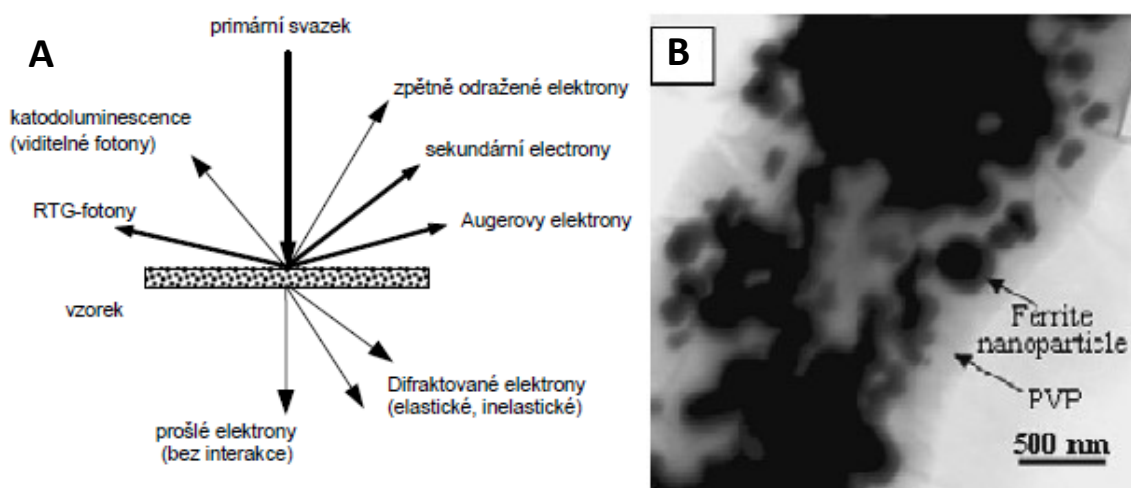
Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Zdroj proudu primárních elektronů zajišťuje nejčastěji katoda z tenkého wolframového drátku ($\Phi \sim 0,1$ mm) ve tvaru písmene V, přímo žhavená na teplotu kolem 2800 K. Žhavená katoda má vysoký záporný potenciál (napětí 40-100 kV) a anoda je uzemněna. Mezi katodou a anodou jsou elektrony urychleny až na rychlost srovnatelnou s rychlostí světla. Prostorem tubusu mikroskopu pak elektrony postupují již pouze setrvačností.

Pracovní prostor elektronového mikroskopu musí být jako u SEM vakuován. Nezbytnou podmínkou získání obrazu je, aby elektrony prošly vzorkem. Prošlé e^- jsou zpracovány elektromagnetickou optikou, která zvětší obraz. Elektrony pak dopadají na luminiscenční stínítko (tvořené obvykle směsí ZnS a CdS), čímž se vytvoří viditelný obraz. Odklopením stínítka lze výsledný obraz exponovat na fotografický film. Obraz vzniká na základě rozdílné "propustnosti" elektronů materiály s různým chemickým složením.

Rozlišovací schopnost transmisních mikroskopů je až 0,1 nm, což je řádově vzdálenost atomů v krystalové mřížce. Platí, že čím vyšší urychlovací napětí použijeme, tím vyšší rozlišení získáme.

Speciální musí být příprava vzorku pro TEM. Tloušťka vzorku se obvykle pohybuje mezi 5-300 nm a používají se práškové preparáty nanesené na speciální folie, nebo se materiál řeže na ultratenké řezy. V jiném případě se zhotovují repliky vzorku pro pozorování morfologie. Studovaný vzorek se natře roztokem např. kolodia, nechá se zaschnout a pak se mechanicky oddělí od vzorku pomocí lepicí pásky. Vzorky pro TEM musí být vodivé a uzemněné.^{48, 50}



Obr. 11: (A) Signály vznikající v transmisním a skenovacím elektronovém mikroskopu.⁵⁰
(B) TEM snímek magnetických nanovláken PVP/ Fe_3O_4 .⁷⁵

2.6.2 Spektrální analýza

Do spektrální analýzy lze zařadit metody, které jsou založeny na interakci vzorku s elektromagnetickým zářením či vyzařování tohoto záření vzorkem samotným (FTIR, XRS, UV/VIS aj.). Při těchto metodách dochází k výměně energie mezi látkou a zářením, přičemž sledujeme emisní nebo absorpční interakce.

Při emisi detekujeme záření emitované vzorkem, kdy emise může být vyvolána teplem, elektrickou energií aj. Přijetím této energie se atomy nebo molekuly dostávají do méně stabilních energeticky bohatých stavů a přebytečné energie se zbavují v podobě vyzařeného elektromagnetického záření.

Naopak při absorpci detekujeme záření absorbované vzorkem. Využívá se při ní vlnové délky z různých oblastí spektra elmg. záření a dle použitého záření a charakterů analyzovaného vzorku se tato analýza dělí na mnoho metod.^{51, 54, 55}

FTIR nebo-li infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací je metoda, která byla v této práci použita pro identifikaci jednotlivých koncentrací feritů v nanovlákněch (více v odstavci 3.4.8).

Typ záření	Vlnověet [cm ⁻¹]	Frekvence [Hz]	Energie [kJ/mol]	Interakce s hmotou
Gama záření	10 ⁸ - 10 ¹⁰	3.10 ¹⁸ - 3.10 ²⁰	10 ⁶ - 10 ⁸	Přeskoky jaderných částic
RTG	10 ⁶ - 10 ⁸	3.10 ¹⁶ - 3.10 ¹⁸	10 ⁴ - 10 ⁶	Ionizace
UV záření	10 ⁴ - 10 ⁶	3.10 ¹⁴ - 3.10 ¹⁶	100 - 10 ⁴	Přechody e ⁻
VIS záření	10 ⁰ - 10 ⁴	3.10 ¹² - 3.10 ¹⁴	1 - 100	Přechody e ⁻
IR záření	1 - 100	3.10 ¹⁰ - 3.10 ¹²	0,01 - 1	Vibrace a rotace molekul
MW záření	0,001 - 1	3.10 ⁸ - 3.10 ¹⁰	10 ⁻⁴ - 0,01	Rotace molekul
Rádiové záření	10 ⁻⁴ - 0,001	3.10 ⁶ - 3.10 ⁸	10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁴	Přechody jaderného spinu

Tab. 3: Typy elektromagnetického záření a jejich vlastnosti. ^{52, 53}

2.6.3 Povrchová analýza

V praxi se ukazuje užitečné považovat za „povrch“ první (přibližně tříatomovou) vrstvičku pevné fáze, která má určitou tloušťku, složení a uspořádání. Povrch reprezentuje rozhraní mezi různými fázemi. U nejsvrchnějších atomových vrstev materiálu není splněna podmínka, která platí v hloubce materiálu, a to sice že atomy jsou obklopeny ostatními atomy tvořící určitou fázi a lze tedy říci, že povrch je unikátní. Vazebná nevysycenost povrchové vrstvy způsobuje zvýšenou reaktivitu, kterou vnímáme nejčastěji v souvislosti s různými katalytickými účinky a adsorpčními jevy. Povrch a jeho povaha, která může být vyjádřena ve formě informace o prvkovém složení (kvalitativně i kvantitativně) vč. informace o vazebném stavu, o distribuci prvků plošně i hloubkově, je podstatná v mnohem širších souvislostech a v řadě technologických oblastech, z nichž jednou jsou i nanotechnologie.

Chemické složení povrchů může být studováno celou řadou metod, z nichž k nejpoužívanějším patří elektronové spektroskopie a to především rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy) a Augerova elektronová spektroskopie (AES – Auger Electron Spectroscopy). Obě tyto metody jsou v dnešní době běžnou součástí výzkumných i aplikovaných laboratoří.

Metody XPS a AES jsou založeny na principu měření energetického rozdělení elektronů emitovaných z povrchu pevné látky vlivem ozáření primárními fotony nebo elektrony. Měřicí zařízení se skládá ze zdrojů primárního záření a energetického analyzátoru. Analyzátoři v elektronových spektroskopiích pracují jako energetické filtry s elektrostatickým polem, které propustí pouze elektrony s danou energií. ^{56, 57}

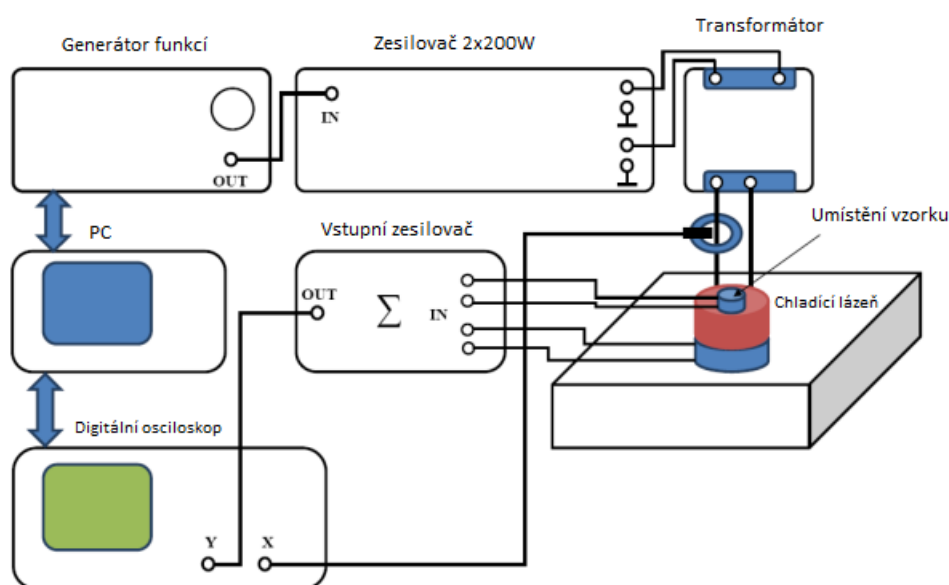
2.6.4 Měření magnetických vlastností

Magnetické pole je část prostoru, ve kterém působí magnetické síly a obecně platí, že pohyb nějaké elektricky nabitě částice je doprovázen právě magnetickým polem. Zdroje MP mohou být makroskopické (cívka) nebo mikroskopické (atom vodíku, magnetické nanočástice) a tvar lze popsat magnetickými indukčními siločarami (myšlené uzavřené neprotínající čáry, které symbolizují nejen průběh magnetického pole, ale i silové účinky).

Zařízení, jimiž se měří magnetické pole či magnetický moment, se nazývají magnetometry. Jedná se o přístroje, které jsou založené na měření velikosti a směru magnetické indukce B nebo magnetického momentu m (tedy magnetizace).⁵⁸ Existuje velké množství metod a přístrojů pro měření magnetických vlastností, avšak níže uvedu pouze jeden způsob, který umožňuje měření specifických vzorků.

Na katedře fyziky TUL byl vyvinut nový systém pro měření magnetické odezvy (hysterezní smyčky) malých vzorků s nízkou hustotou (např. nanoprášky kovových oxidů zapouzdřené v polymerní matrici).

Princip systému je založen na odečítání lineární odezvy v magnetickém poli. Diferenciální výstup následně poskytuje přímý příspěvek nelineárních vlastností materiálu vzorku.



Obr. 12: Experimentální uspořádání měřícího zařízení.⁷²

Hysterezní smyčka je pak nakreslena vynesemím intenzity magnetického pole H proti magnetické indukci B , magnetické polarizaci J , magnetizaci M nebo relativní permeabilitě μ_r (obr. 9).⁷²

2.7 Aplikace magnetických nanovláken

Vzhledem k výjimečným vlastnostem nanokompozitních magnetických vrstev je jejich využití velmi multioborové a v blízké budoucnosti zcela běžné. Možné aplikace se najdou v řadě průmyslových odvětví, biomedicíně a výzkumu obecně. Inkorporace takových materiálů do IT technologií a lékařství je spíše otázka budoucnosti, ale již dnes se velmi usilovně pracuje na výzkumu. Studium mnou připravovaných nanovláken je zaměřeno spíše na použití v oblasti medicíny, a proto se dále budu zabývat pouze touto oblastí využití.

Mikro a nanočástice zabudované v polymerech, které obsahují léčiva a působící jako nosiče, nabízejí skvělé příležitosti léčebných terapií, zejména pro systémové aplikace. Začlenění feromagnetických nebo superparamagnetických vlastností do těchto systémů nabízí další možnosti v oblasti dopravování léčiv. V důsledku toho se v posledních letech zvyšuje zájem o magnetické polymerní nanokompozity. Polymerní mikročástice nebo mikrotrubičky s feromagnetickými vlastnostmi byly již použity v oblasti biotechnologie a biomedicíny jako je separace, léčba nádorů a odstranění nádorových buněk. Zvláštní význam v magnetických systémech podávání léků je možnost používat externí magnetické pole pro vedení nosičů léčiv na přesné cílové oblasti těla a tím výrazně snížit zbytečné poškození zdravé tkáně.⁵⁹

Vzhledem k tomu, že magnetický gradient klesá se vzdáleností k cíli, tak hlavní omezení dodávky magnetického léčiva se týká stability vnějšího pole, které lze použít k získání potřebného magnetického gradientu k řízení doby zdržení NP v požadované oblasti. Permanentní magnety Nd-Fe-B, které mají vynikající magnetické vlastnosti, mohou dosáhnout účinného magnetického pole v hloubce 10 až 15 cm v těle. Je však třeba poznamenat, že magnetické nosiče se hromadí nejen na požadovaném místě, ale i v dalších oblastech dosahu externího zdroje. Je tedy zřejmé, že geometrie magnetického pole je velmi důležitá a je třeba ji vzít v úvahu při navrhování procesu magnetického cílení léčiva.

Dalším klíčovým požadavkem je biologická odbouratelnost nebo intaktní vylučování magnetického jádra. Existuje mnoho polymerů, které jsou považovány za biologicky odbouratelné, avšak složitější je to v případě plniva – tedy magnetických nanočástic. Pro nebiodegradovatelná jádra je třeba zvláštní povlak, aby se zabránilo expozici.¹

2.8 Bezpečnost a toxicita

Oblast nanotechnologií se ukázala jako nejvíce komerčně životaschopná technologie tohoto století. Umělých nanostrukturovaných materiálů jako fullereny, nanočástice, nanoprášky, nanotrubičky, nanovlákná, dendrimery a nanokompozity jsou na celém světě vyráběny ve velkých množstvích vzhledem k jejich široké možnosti použití. Vliv těchto nanostrukturovaných materiálů na člověka je nevyhnutelný, protože mohou do těla pronikat přes plíce nebo jiné orgány prostřednictvím potravin, nápojů, léků a zároveň působí na různé orgány a tkáně jako je mozek, játra, ledviny, srdce, tlusté střevo, slezina, kostní dřeň, krev, atd., a může způsobit cytotoxický účinek. Interakce nanomateriálů s biologickými systémy a toxicita do značné míry závisí na jejich vlastnostech jako je velikost, koncentrace, rozpustnost, chemické a biologické vlastnosti a stabilita. Toxicita nanostrukturovaných materiálů může být snížena různými chemickými přístupy (povrchové úpravy, funkcionalizace) a důkladné analýzy zajistí, co možná nejmenší dopad na lidský organismus.⁶⁰

Další možné hledisko bezpečnosti se týká magnetického pole působící na organismus. I když jsou v těle látky, které by mohly mít negativní odezvu na poměrně silné magnetické pole, které by bylo nutno využívat při cílené dopravě léků, je dokázáno, že při použití magnetů se silou pole do 2 T neuškodí žádné z částí organismu. Dokonce snahy o zvýšení hranice na 4 T v roce 1996 a znovu v roce 2003 (pro dospělé jedince) až na 8 T dokázali, že i když tyto hodnoty snižují průtok lidské krve o 30%, tak dopad na lidské tělo není extrémní resp. životu nebezpečný.¹

3 PRAKTICKÁ ČÁST

3.1 Použité přístroje a chemikálie

Použití chemikálií je podrobně popsáno v jednotlivých postupech níže. Téměř pro všechny polymerní roztoky byl používán jako polymer PVB Kuray Movital B60H s relativní molekulovou hmotností 60 000 a jako rozpouštědlo technický ethanol. Při použití chloroformu jako rozpouštědla byl brán v poměru 9:1 s ethanolem. PCL byl od firmy Polyscientific o relativní molekulové hmotnosti 43 000 – 50 000. Při práci byla dodržována bezpečnost dle technických listů a bylo dbáno na zdraví moje i ostatních.

Pro dispergování nanočástic v roztoku byl použit ultrazvuk Sonicator Q500 od firmy QSONICA v laboratoři KNT – všechny roztoky byly ultrazvukovány po dobu 30 sekund při amplitudě 50 %.

Pro míchání polymerních roztoků bylo použito míchadlo MAG HS 7 značky VITRUM – míchání probíhalo různou dobu, která závisela na rychlosti rozpouštění polymeru. Samotné zvlákňování probíhalo na různých zařízeních, jejichž schéma je popsáno u jednotlivých postupů. Všechna zařízení, na kterých bylo zvlákňováno, jsou kromě Nanospideru sestavena na TUL. Nanospider NS 1WS500U pro zvlákňování ze struny je značky Elmarco.

Analýza produktů byla provedena na následujících zařízeních: snímky ze skenovací elektronové mikroskopie - FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus a VEGA3 firmy TESCAN, termogravimetrie – TGA500 od Ta Instruments, FTIR spektroskop – Nicolet iZ10 (metoda ATR na krystalu z Ge), viskozita měřena na rotačním viskozimetru HAAKE RotoVisco1 firmy Thermo SCIENTIFIC a elektrická vodivost byla stanovena na přístroji inoLab pH / Cond 720 od firmy MANEKO.

SEM na zařízení Fe-SEM Carl Zeiss provedl Ing. Kejzlar z KMT a na zařízení VEGA3 Doc. Košťáková z KNT. TGA analýza byla provedena Ing. Stuchlíkem a FTIR spektroskopie dr. Müllerovou z KCH. Cytotoxicita produktů byla stanovena na KNT Ing. Horákovou.

3.2 Nanočástice CoFe_2O_4 a Fe_3O_4

Nanočástice oxidu železito-kobaltnatého byly připraveny dvěma různými postupy – koprecipitací a SOL-GEL metodu. Jednotlivé přípravy vycházely z článků, které jsou uvedeny v odstavcích níže.

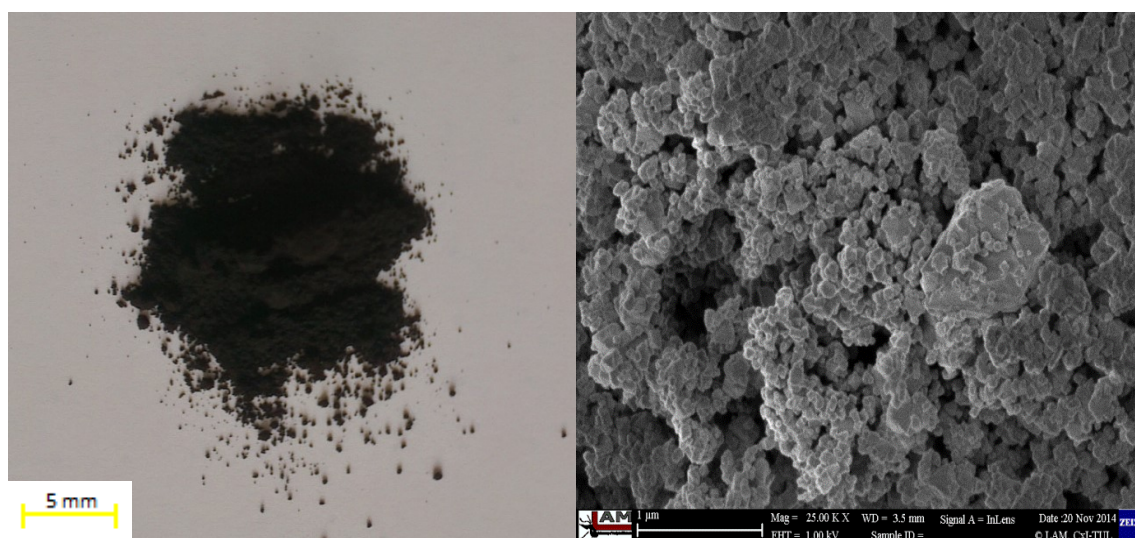
Pro porovnání vlastností byl zakoupen magnetický prášek oxidu železito-železnatého u firmy Sigma-Aldrich o velikosti částic 50 nm (uváděno výrobcem).

3.2.1 Příprava nanočástic CoFe_2O_4 koprecipitací

Chlorid železitý hexahydrát $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (34,6 g) byl rozpuštěn v 25 ml vody a smíchán s 25 ml roztokem hexahydrátu chloridu kobaltnatého $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,2 g). Do předem připraveného roztoku 500 ml NaOH o pH=12 byl po malých dávkách přidáván roztok chloridů.



Pro funkcionalizaci bylo do směsi přidáno 20 ml izopropylalkoholu. Směs byla přivedena k reakční teplotě 80 °C a hodinu míchána a zchlazena na laboratorní teplotu. Roztok s vyloučenými částicemi byl 5 krát dekantován (jednou s přidavkem ethanolu) a obsah kádinky zfiltrován. Sraženina byla sušena přes noc při 100°C a následně žhána při 600 °C po dobu 10 hodin v elektrické peci. Vzniklý produkt (19,5 g) byl namletý na nanomlýnku a podroben analýze. Postup práce vychází z článku ⁹.



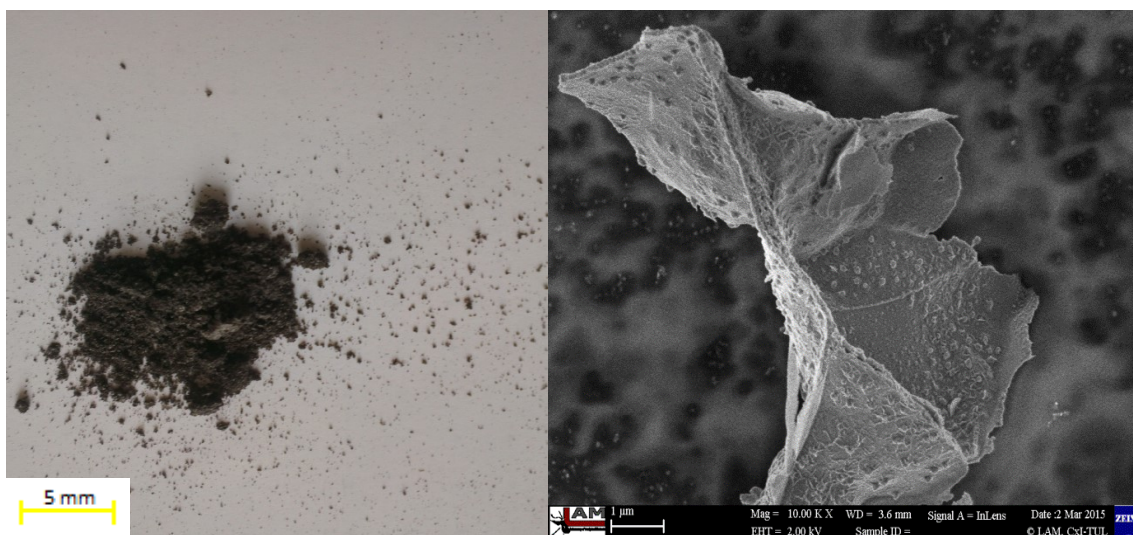
Obr. 13: Obrázek feritu (vlevo) a snímek částic ze SEM (vpravo) vyrobených koprecipitací.

3.2.2 Příprava nanočástic CoFe_2O_4 SOL-GEL metodou

Dusičnan kobaltnatý hexahydrát $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8,2 g) a dusičnan železitý nonahydrát $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (22,7 g) byly nejprve odděleně rozptýleny v deionizované vodě a další půl hodinu míchány. Do každé disperze bylo přidáno chelatační činidlo kyseliny citronové (celkem 4 moly na celou směs) a směs se nechala reagovat za intenzivního míchání po dobu cca půl hodiny. Oba roztoky pak byly smíchány dohromady a míchány po dobu 15 hodin na magnetickém míchadle při 300 ot/min. pH se následně upravilo na hodnotu 8,5 přidáním zředěného hydroxidu amonného. Poté byla směs zahřívána v digestoři až na teplotu, kdy došlo k samovolnému nastartování reakce ve fázi GEL. Nejprve došlo k rychlému houstnutí GEL fáze, přičemž ze spodní části se nejprve pomalu a následně rychle začaly uvolňovat jemné částice magnetického prášku obalené kyselinou citronovou.



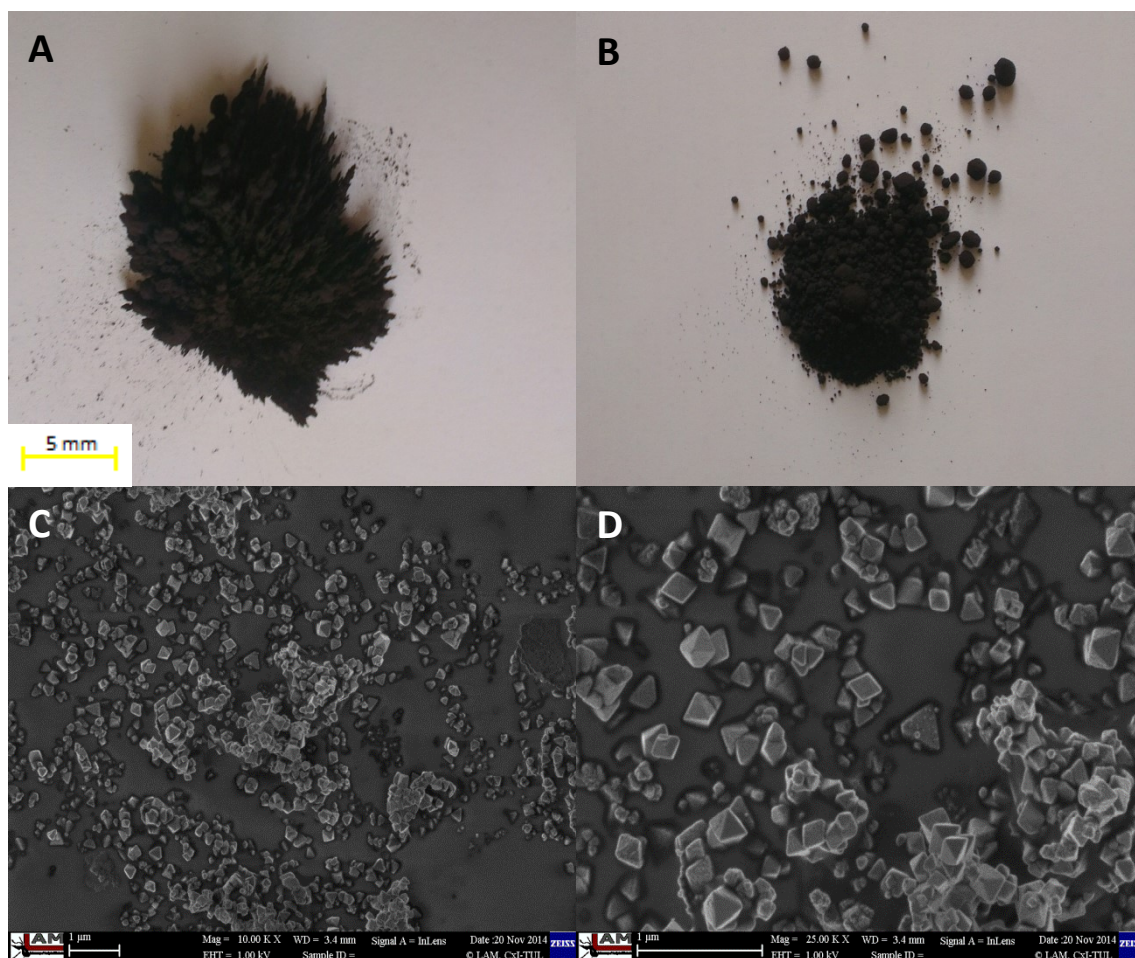
Konečné tepelné zpracování pro co nejmenší velikost částic bylo provedeno na základě TGA analýzy nežíhaného produktu (nanočástice obalené kyselinou citronovou a jejími sloučeninami) v peci při teplotě 250 °C po dobu 10 hodin. Produkt (5 g), který byl podle snímků ze SEM (obr. 14) ve formě „nanoplátek“, se nechal ultrazvukem v roztoku rozbít na jemnější částice. Pracovní postup vycházel z článku ⁶¹.



Obr. 14: Obrázek feritu (vlevo) a snímek částic ze SEM (vpravo) vyrobených SOL-GEL metodou.

3.2.3 Zakoupené nanočástice Fe_3O_4

Nanočástice Fe_3O_4 od firmy Sigma-Aldrich jsou připravené tepelným rozkladem a mají následující vlastnosti: velikost 20-30 nm (měřeno v programu ImageJ⁶⁶), povrch 60 m²/g, teplota tání 1538 °C, hustota 4,8-5,1 g/cm³.⁶² Tyto částice byly použity jak pro porovnání vlastností jednotlivých feritů a jejich použitelnosti do zvláknovacích roztoků, tak pro určení kvality magnetických prášků dostupných na trhu.

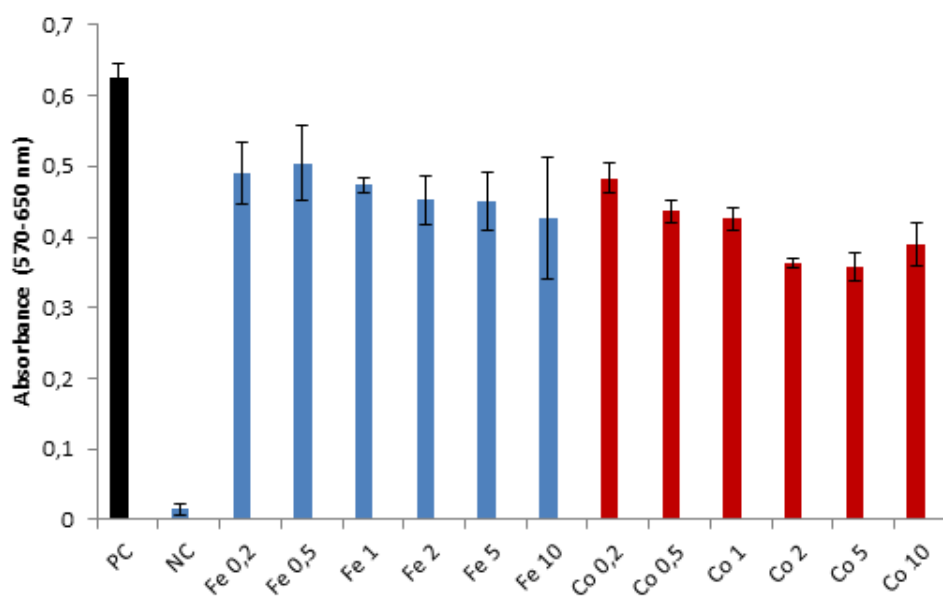


Obr. 15: A), B) Obrázek Fe_3O_4 prášku po přiložení a bez magnetu. C), D) SEM snímky feritu.

3.2.4 Cytotoxicita magnetických nanočástic (ISO 10993)

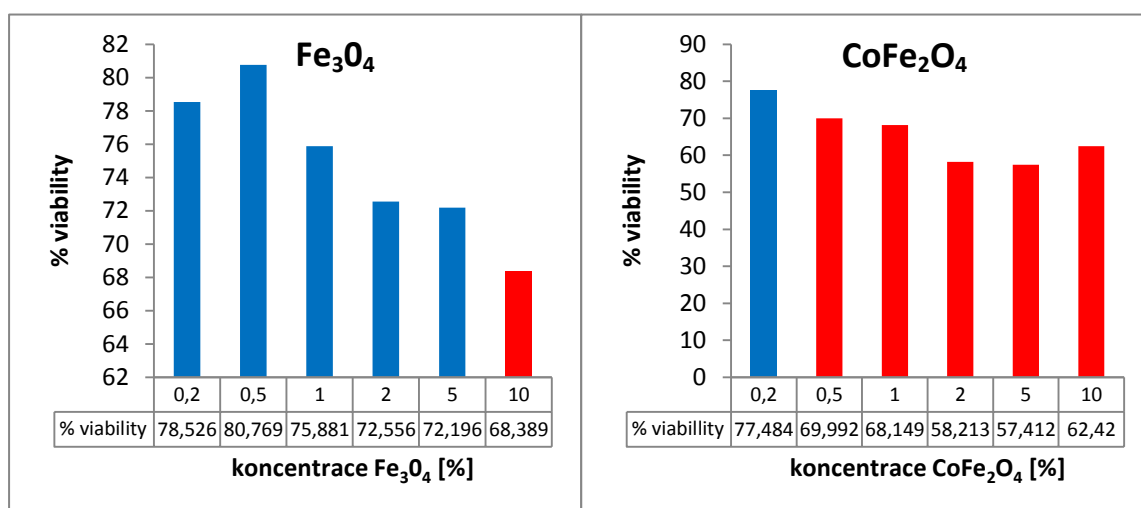
Myši 3T3 fibroblasty byly nasazeny do 96-jamkové destičky (1*104) a kultivovány 24 hodin při 37 °C. Poté bylo na buňky působeno různými koncentracemi magnetických nanočástic (0,2; 0,5; 1; 2; 5, 10 %) Fe_3O_4 (označení Fe) a CoFe_2O_4 (označení Co). Jako pozitivní kontroly (PC) sloužily buňky v médiu, k negativním kontrolám (NC) byl přidán Triton. Látky se nechaly působit po dobu 24 hodin a poté bylo odsáto médium a k 150 µl média bylo přidáno 50 µl MTT. Po 4 hodinách byly vzniklé krystaly

formazanu rozpuštěný okyseleným isopropanolem a byla změřena absorbance při 570 a 650 nm (obr. 16). Každý materiál byl testován čtyřikrát.



Obr. 16: Vyhodnocení MTT po 24 hodinách působení magnetických částic o různých koncentracích.

Následně byly hodnoty absorbance přepočítány na % viability proti pozitivním kontrolám (neovlivněné buňky v médiu). Za cytotoxické působení jsou považovány ty látky, které snižují viabilitu buněk pod 70 % oproti kontrolám. (od Ing. Horákové, KNT)



Obr. 17: Grafy s vyhodnocení cytotoxicity částic Fe₃O₄ a CoFe₂O₄.

3.4 Příprava a hodnocení nanovláken

Nezbytnou součástí tvorby magnetických nanovláken je syntéza MNP popsaná výše a dále pak příprava zvlákňovacích roztoků, která je popsána u jednotlivých zvlákňovacích technologií.

Pro zjištění vlastností a koncentrace nanočástic ve vláknech je důležitá následná analýza, kdy jako primární metody byly využity SEM a TGA. K důkazu magnetických vlastností byl používán neodymový válečkový magnet od firmy UNIMAGNET s.r.o.

3.4.1 Příprava nanovláken „electrospinningem“ z trnu

Zařízení pro zvlákňování z trnu (obr. 18) se skládá z kovové tyčky, na kterou je přivedeno elektrické napětí z kladného zdroje (v mém případě bylo voleno vždy napětí 24 kV) a z kolektoru, na kterém se zachytávají vznikající nanovlákná. Kapka polymerního roztoku je vkládána na horní část tyčky, kde po přivedení napětí začne docházet ke zvlákňovacímu procesu.



Obr. 18: Zařízení pro zvlákňování z trnu.²¹

Pro tuto technologii bylo připraveno celkem devět magnetických roztoků o různých koncentracích za použití Fe_3O_4 i CoFe_2O_4 (tab. 4).

Při „electrospinningu“ byly sledovány hodnoty vlhkosti prostředí, které se pohybovaly mezi 27-30 %RH a teplota byla v rozmezí od 22 do 24 °C. Tato technologie byla především použita jako prvotní zkouška, zda jsou dané polymerní roztoky vhodné pro zvlákňování a pro stanovení nejvyšších možných koncentrací, které by se v nanovlákněch uchytily a byly zde stálé. Pro zjištění, zda jsou magnetická nanovlákná toxická pro organismy, byl použit jako polymer PCL, který samotný toxicitu nevykazuje – na těchto produktech byly provedeny testy cytotoxicity, stejně jako v případě nevázaných MNP.

Roztok č.	Fe ₃ O ₄ [g]	CoFe ₂ O ₄ [g]	PVB [g]	PCL [g]	Et-OH [g]	CH ₃ Cl [g]
1.	2,5	-	5,0	-	50,0	-
2.	-	1,5	3,0	-	30,0	-
3.	3,5	-	3,5	-	31,5	-
4.	-	3,0	3,0	-	27,0	-
5.	3	-	-	4,8	-	24,5
6.	-	3,0	-	4,8	-	24,5
7.	1,05			2,1		12,9
8.	4,2			2,1		12,9
9.	1,0	-	0,5	-	4,5	-
10.	2,0	-	0,67	-	5,8	-
11.	3,6	-	0,4	-	3,6	-

Tab. 4: Přehled složení zvlákňovacích roztoků pro zvlákňování z tyčky.

Při přípravě roztoků bylo postupováno tak, že nejprve bylo naváženo předem vypočítané množství ethanolu resp. chloroformu, do kterého byl přidán příslušný feritový prášek a v takto vzniklé směsi byl rozpuštěn polymer. Koncentrace PVB byla až na první dva roztoky 10%ní (původně byla použita koncentrace 9% PVB, ale při této hodnotě byla tloušťka nanovláken nedostačující). Již rozpuštěný zvlákňovací roztok se pod ultrazvukem nechal po dobu 30 sekund dispergovat. Takto připravený polymerní roztok byl nanášen na kovovou tyčku, kde po zapnutí napětí docházelo ke zvlákňování na papír resp. spunbond, který byl připevněn na kolektoru.

U některých zvlákňovacích roztoků byla stanovena hustota, elektrická vodivost a viskozita oproti čistému vzorku PVB (10 % v ethanolu), který sloužil jako základní porovnávací prvek ke zjištění změny vlastností po přidání feritových částic.

Hustota byla stanovena vážením, kdy do předem zváženého 5 ml odměrného válce byl nalit daný vzorek (přesně 5 ml) a válec i se vzorkem byl zvážen. Po odečtení hmotností naplněného a čistého válce a vydělení objemu vyšla hodnota hustoty roztoku.

Roztok	Hustota ρ [g/cm ³]
Čisté PVB (10%)	0,82
3. (1:1 Fe ₃ O ₄ :PVB)	0,86
4. (1:1 CoFe ₂ O ₄ :PVB)	0,85

Tab. 5: Hustoty roztoků – čisté PVB v ethanolu a roztoky 3,4 (1:1 Fe₃O₄:PVB, 1:1 CoFe₂O₄:PVB).

Elektrická vodivost i viskozita byly měřeny pro roztok č. 3 (1:1 Fe₃O₄:PVB). Měření probíhalo za laboratorních podmínek – teplota $t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, vlhkost $\Phi = 41\text{ \%RH}$, tlak $p = 1013\text{ hPa}$. Hodnoty pro čisté PVB jsou v tab. 6 převzaty od výrobce, který je udává pro konkrétní roztoky (o různých hmotnostních procentech s ethanolem).

Viskozita byla měřena na rotačním viskozimetru s titanovou deskou a kuželem. Měření bylo provedeno celkem pětkrát a hodnoty zpracovány a zprůměrovány v programu Excel.

Pro odhad viskozity jiných systémů s větší resp. menší koncentrací částic lze aproximativně použít Einsteinovu rovnici pro viskozitu:⁶³

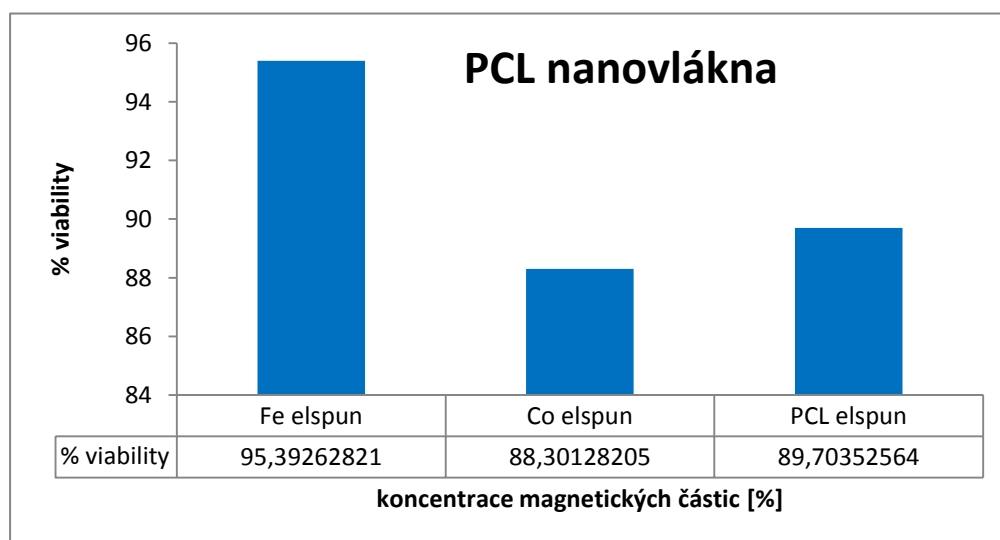
$$\eta = \eta_0(1 + 2,5 \times \varphi) \quad (6)$$

popisující u zředěných systémů závislost viskozity na koncentraci disperzního podílu.

Roztok	Vodivost G [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Viskozita η [Pa.s]
Čisté PVB (10%)	10,0	0,175
3. (1:1 Fe ₃ O ₄ :PVB)	26,6	0,217

Tab. 6: Elektrická vodivost a viskozita čistého PVB v ethanolu a roztoku 3 (1:1 Fe₃O₄:PVB).

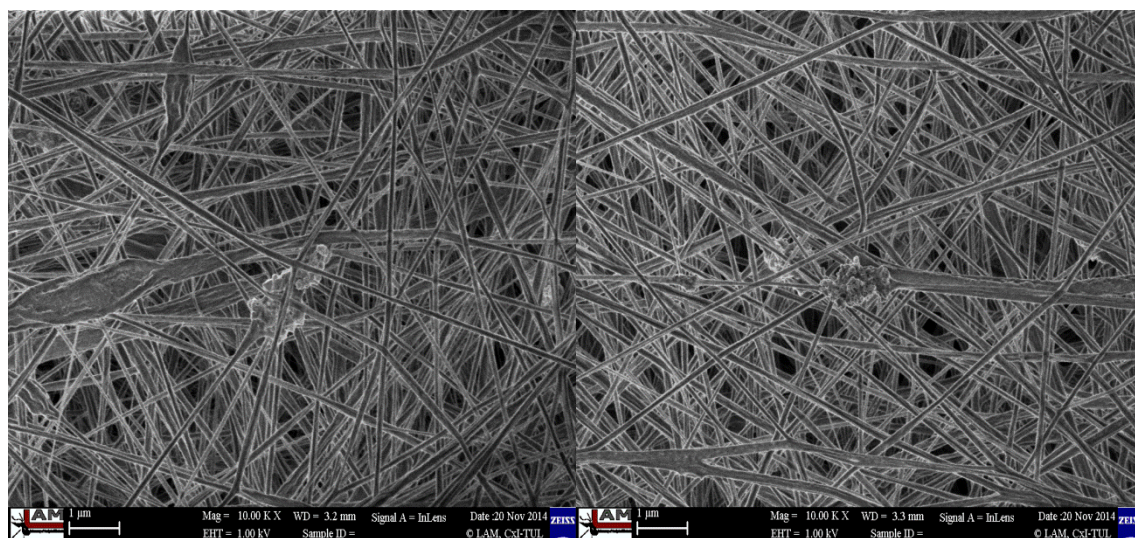
U cytotoxicity vláken s PCL byl proveden postup obdobně, jako je popsáno v odstavci 3.2.4. Vyhodnocení viability je znázorněno níže (obr. 19).



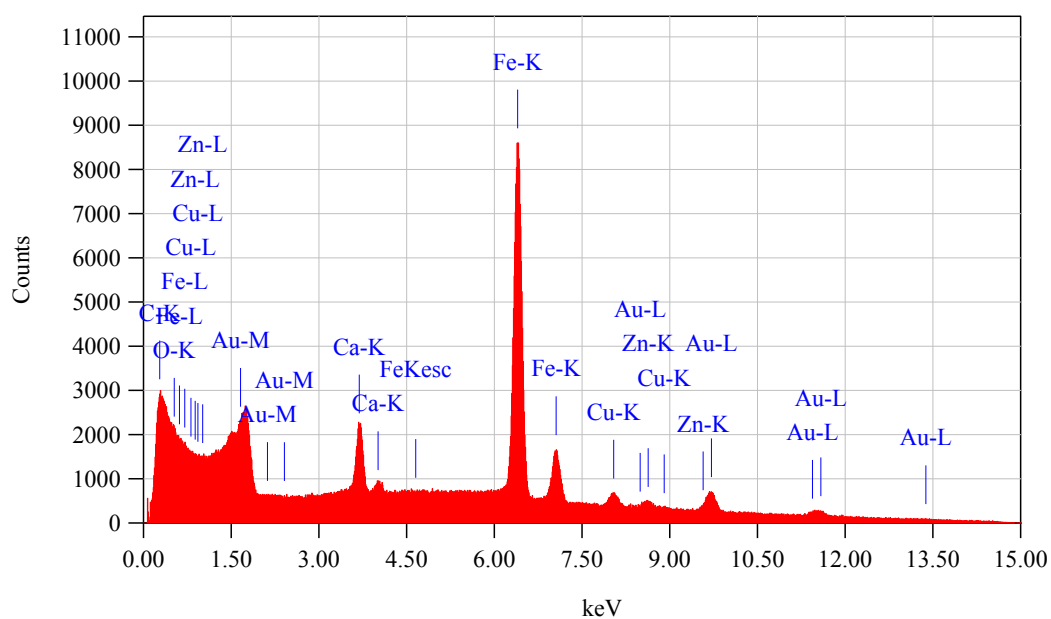
Obr. 19: Graf vyhodnocení cytotoxicity vláken PCL s Fe₃O₄ a CoFe₂O₄.

Analýza vláken probíhala z důvodu malého výtěžku převážně na SEM a EDS, pouze v případě vyšších koncentrací bylo provedeno TGA pro co nejlepší zjištění hmotnostních procent částic v polymerní matrici.

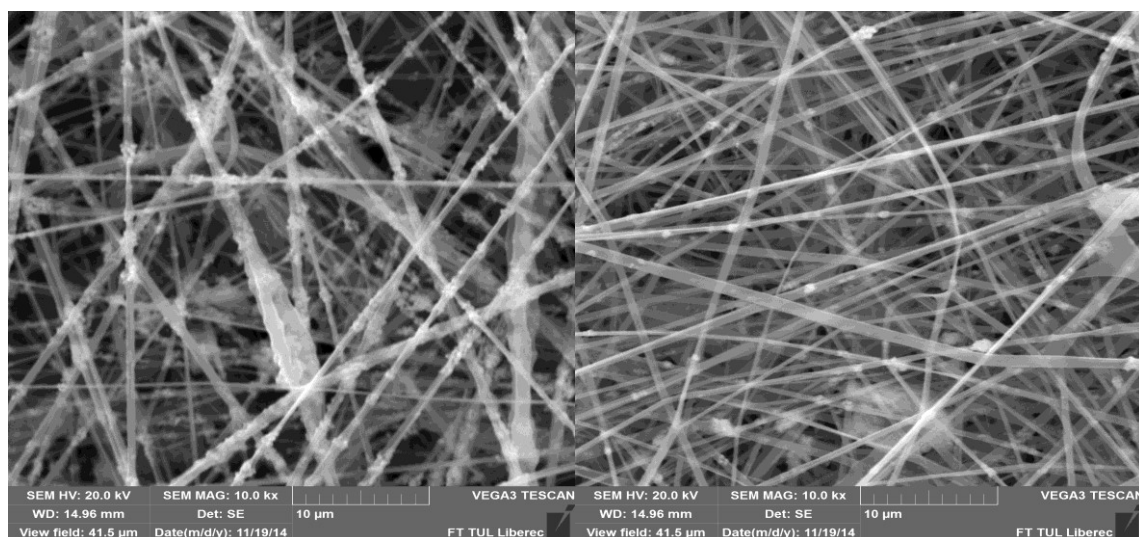
Úprava vláken pro SEM spočívá ve vystřížení čtverce vláken o přibližné velikosti 5×5 mm. Vzorek musí být vodivý a dostatečně čistý bez velkých prachových částic na povrchu.



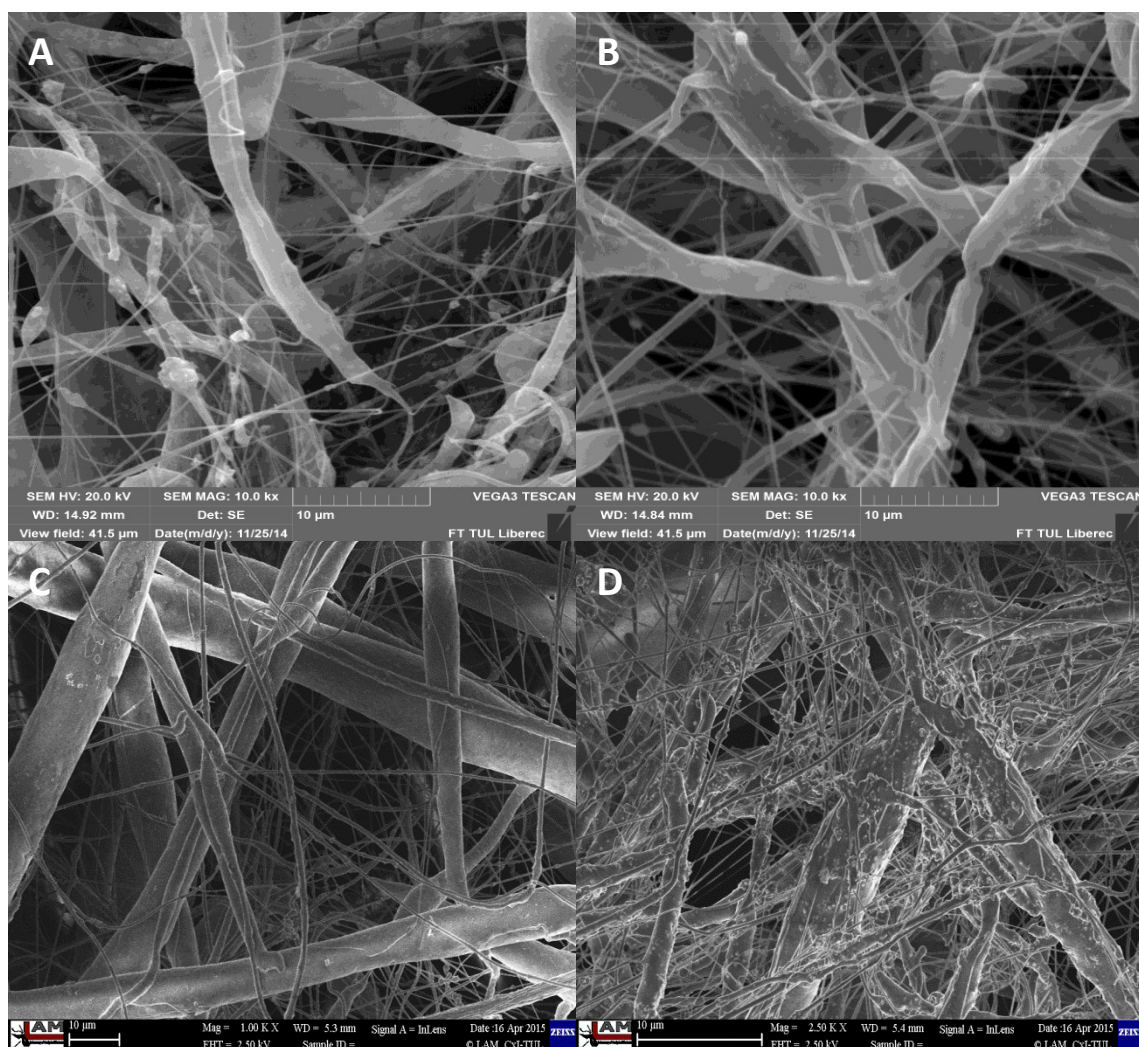
Obr. 20: Snímky SEM magnetických nanovláken z tyčky. (Vlevo) vlákna 1:2 Fe_3O_4 :PVB, (vpravo) vlákna 1:2 CoFe_2O_4 :PVB.



Obr. 21: Plošná EDS analýza nanovláken 1:2 Fe_3O_4 :PVB. Urychlovací napětí 15kV, 5000x přiblíženo. Analýza provedena na přístroji JED-2300 AnalysisStation.



Obr. 22: SEM (vlevo) vlákna 1:1 Fe_3O_4 :PVB, (vpravo) vlákna 1:1 CoFe_2O_4 :PVB z tyčky.



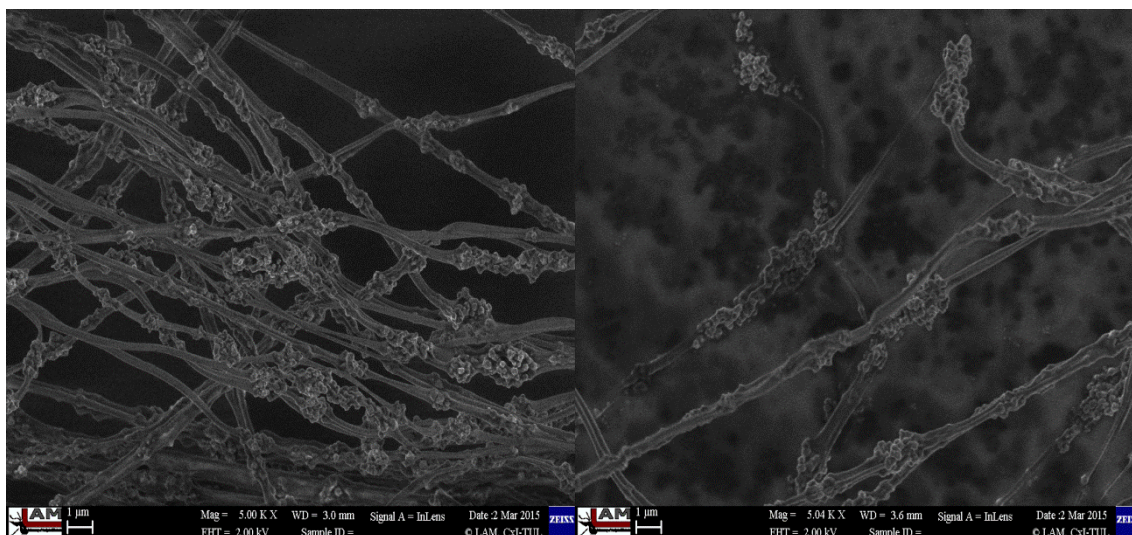
Obr. 23: SEM (A) vlákna 1:1 16% PCL: Fe_3O_4 , (B) vlákna 1:1 16% PCL: CoFe_2O_4 , (C) vlákna 2:1 14% PCL: Fe_3O_4 , (D) vlákna 1:2 14% PCL: Fe_3O_4 .

Vzorky PCL (14%) magnetických nanovláken byly připraveny pro analýzu na počítačové tomografii (CT) tak, jak je zobrazeno na obr. 24. Nanovlákná s nižší koncentrací NP v PCL vláknech (1:2 Fe_3O_4 :PCL) jsou umístěna svisle. Vodorovně jsou pak položena PCL vlákna s vyšší koncentrací NP. Takto vzniklý obrazec nanovláken byl následně na Nanospideru překryt vrstvou čistého PCL, aby byla samotná magnetická nanovlákná chráněna a mohl být vyhodnocen vliv krycí vrstvy při analýze na CT.

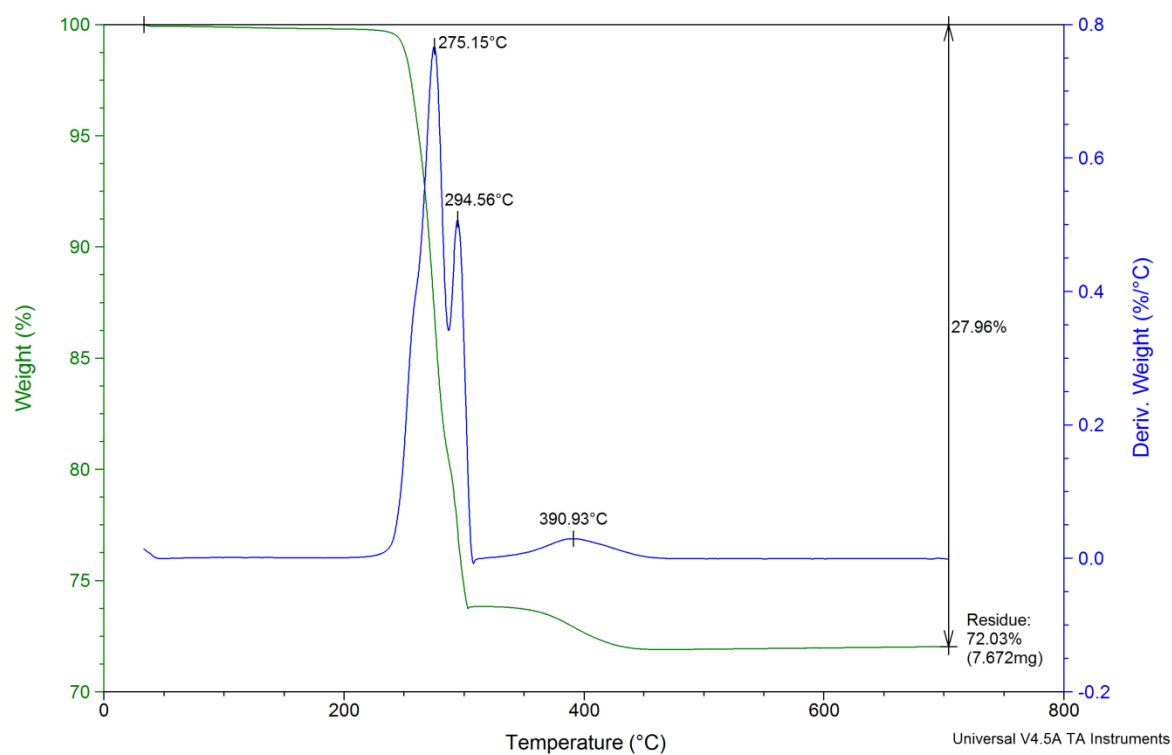


Obr. 24: Fotografie PCL magnetických nanovláken pro analýzu na CT.

Pro koncentrace od 2:1 Fe_3O_4 :PVB byla zvláknována silnější vrstva pro dostatečné množství vzorku pro TGA, díky které lze sledovat maximální možné koncentrace feritů ve vláknech. TGA je instrumentální analytická metoda, při které se stanovuje hmotnostní úbytek vzorku v průběhu zahřívání na stanovenou teplotu, kdy je množství residua (nespáleného podílu) váženo na velmi přesných analytických vahách. Inkorporované ferity jsou stále i za vysokých teplot oproti polymerní matrici, takže se tato metoda jeví jako velice vhodná pro analýzu takových to magnetických nanovláken.



Obr. 25: Snímky SEM magnetických nanovláken z tyčky. (Vlevo) vlákna 2:1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:PVB}$, (vpravo) vlákna 3:1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:PVB}$.



Obr. 26: Ukázka grafu zobrazující úbytek hmotnosti magnetických nanovláken 3:1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:PVB}$ z tyčky při TGA. Hmotnost analyzovaného vzorku 10,6510 mg, SV 60 ml/min, 25 °C/min, set 750°C. Hmotnost residua 7,672 mg.

Vzorek nanovláken	Hmotnost residua/ hmotnost navážky m [mg]	Hmot. procenta w [%] Fe ₃ O ₄ ve vzorku
2:1 Fe ₃ O ₄ :PVB	4,5570 / 6,7680	67,33
3:1 Fe ₃ O ₄ :PVB	7,6720 / 10,6510	72,03
9:1 Fe ₃ O ₄ :PVB	6,2210 / 7,2760	85,50

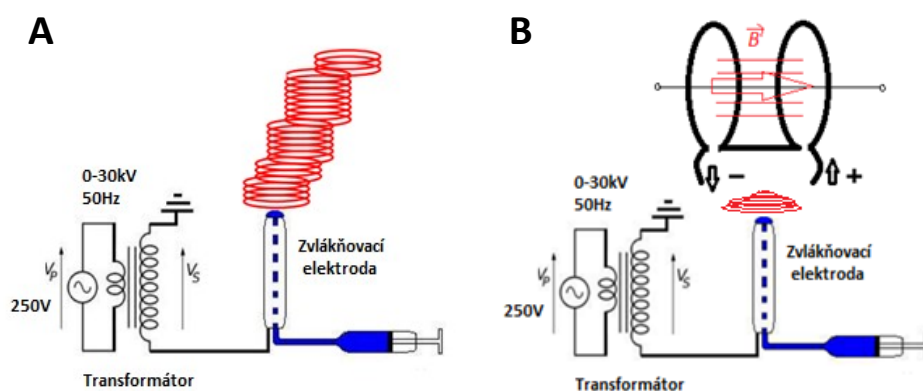
Tab. 7 Přehled výsledků TGA pro vyšší koncentrace feritů v nanovlákních z tyčky.

3.4.2 Příprava nanovláken AC „electrospinningem“

Schéma zařízení pro přípravu nanovláken electrospinningem s použitím střídavého zdroje elektrického napětí je znázorněno na obr. 27. Mezi základní součásti patří zdroj střídavého napětí, transformátor a zvlákňovací elektroda. Jedná se „bez kolektorové“ zvlákňovací zařízení, kdy vznikající vlákna jsou zachycována na rotující válec popř. namotáváním na delší nevodivou tyč. Při práci je nutné dodržovat vzdálenost od přístroje větší, než je vzdálenost přeskoková – může dojít k elektrickému výboji, který je v tomto případě pro člověka až smrtelný.

Při zvlákňování v homogenním magnetickém poli (obr. 27B) jsou součástí zařízení Helmholtzovy cívky, což jsou dva kruhové závity na společné ose za sebou, jejichž vzdálenost je rovna jejich poloměru.

Proces zvlákňování probíhal za běžných laboratorních podmínek a parametry byly nastaveny dle průběhu zvlákňování, přičemž dávkování roztoku do elektrody se pohybovalo v rozmezí 15-20 $\mu\text{l/s}$, napětí bylo nastaveno na 30 kV a frekvence 50 Hz.



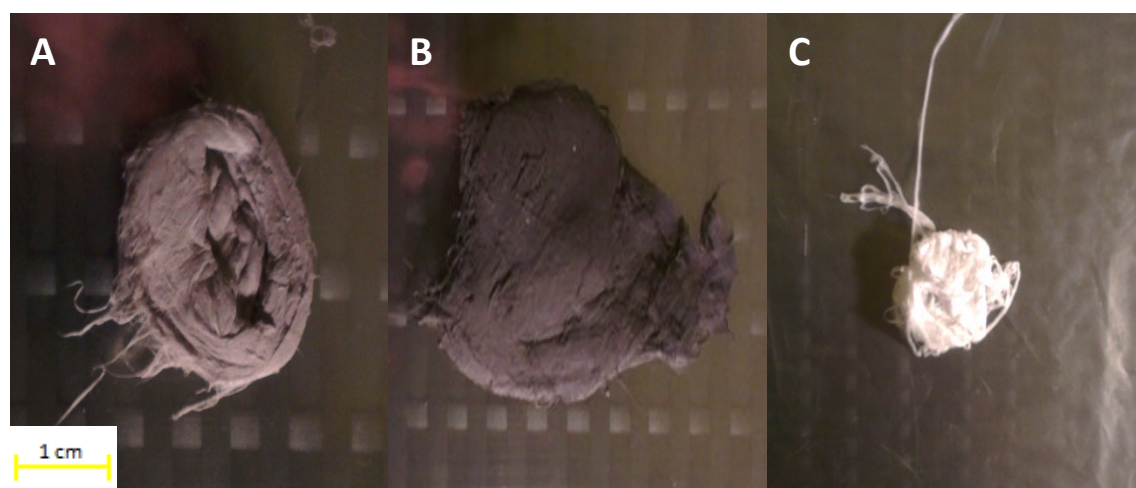
Obr. 27: A) Schématické znázornění zařízení AC „electrospinningu“ bez HMP a za B) s HMP. ⁷³

Příprava roztoků probíhala stejným způsobem jako je popsána v odstavci 3.4.1. Celkem bylo použito šest magnetických roztoků, přičemž PCL nešlo danou metodou zvláknit, a proto není dále uváděno. Směs Fe_3O_4 s PVB (1:1) v ethanolu byla zvlákněna navíc v HMP pro zjištění vlivu magnetického pole na proces zvláknování takovýchto látek. Jako základní vzorek pro porovnání vlastností a vzhledu byl dále zvlákněn čistý PVB (10%) v ethanolu (obr. 28).

Obecný postup probíhal tak, že nejprve byla naplněna injekční plastová stříkačka zvláknovacím roztokem, kdy na ústí jehly byla připevněna dutá elektroda, do které se daný roztok dával automatickou pumpou. Po vytvoření malé kapky na povrchu elektrody došlo ke zvláknování, kdy vlákna byla ručně namotávána na dlouhou plastovou tyč. Obdobně proces probíhal po připojení Helmholtzových cívek pro vytvoření HMP.

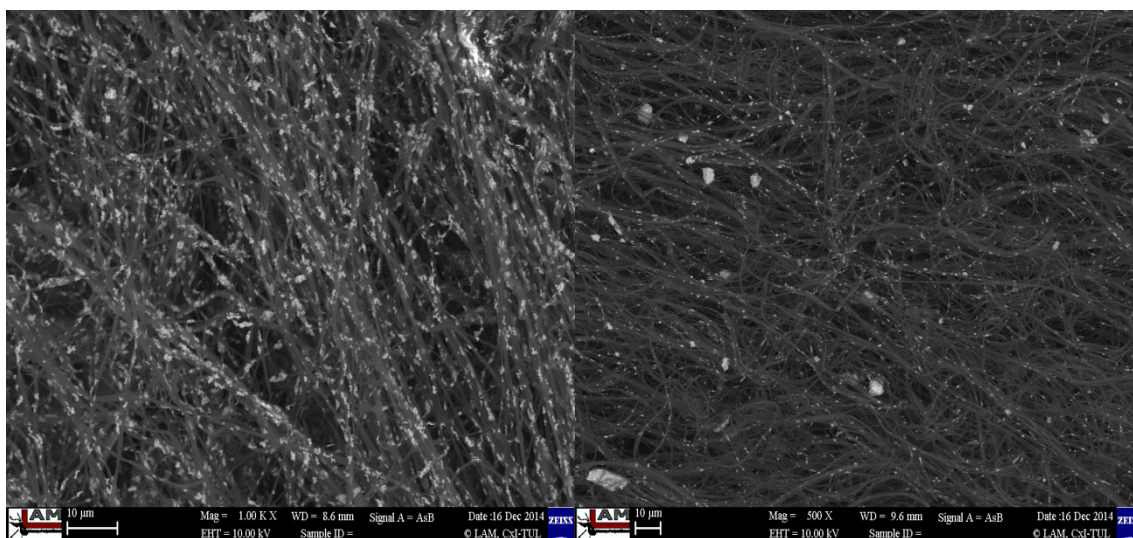
Roztok č.	Fe_3O_4 [g]	CoFe_2O_4 [g]	PVB [g]	Et-OH [g]
1.	2,5	-	5,0	45,0
2.	-	1,5	3,0	27,0
3.	3,5	-	3,5	31,5
4.	-	3,0	3,0	27,0

Tab. 8: Přehled složení zvláknovacích roztoků pro AC „electrospinning“.

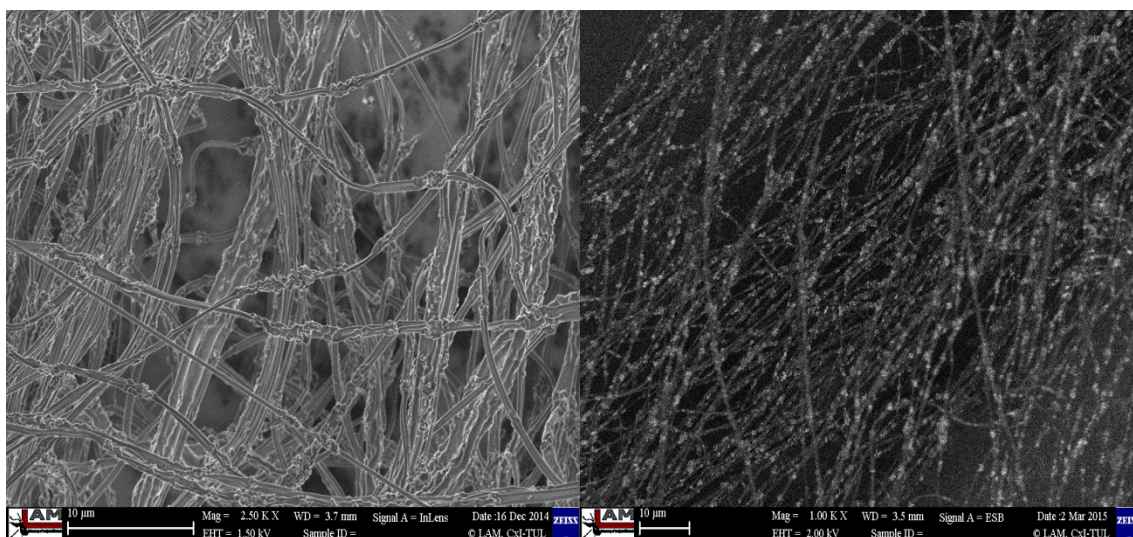


Obr. 28: Obrázky nanovláken z AC „electrospinningu“. A) 1:1 CoFe_2O_4 s PVB, B) 1:1 Fe_3O_4 s PVB, C) čistý PVB pro porovnání.

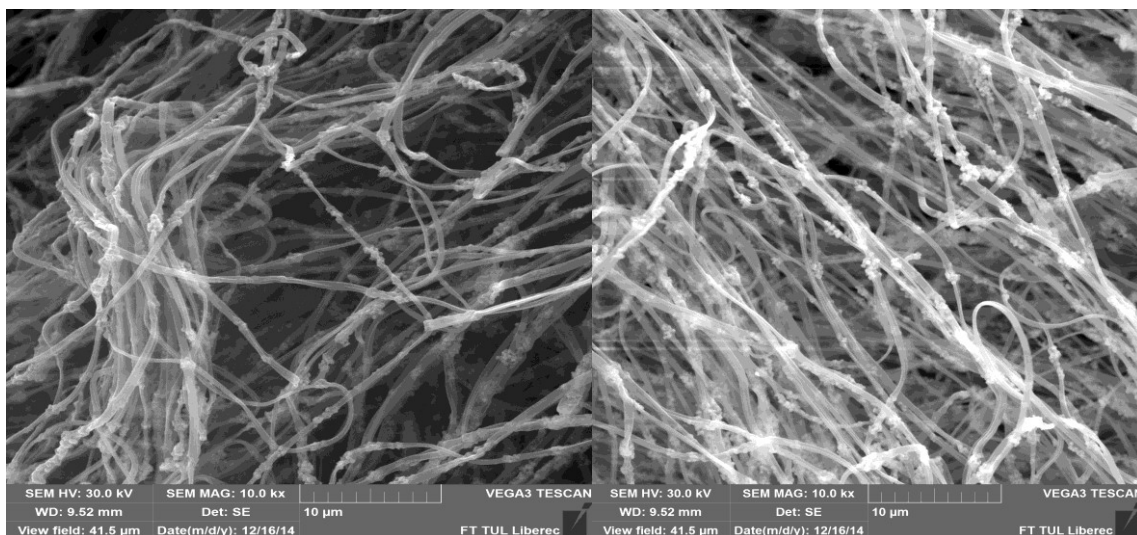
Připravená nanovláknina byla hodnocena na základě výsledků SEM a TGA. Pro porovnání výsledků byla dále provedena EDX (energieově disperzní X-ray) analýza, která se ukázala jako nevhodná pro stanovení procentuálního zastoupení feritových nanočástic ve vzorku, protože tato metoda poskytuje menší rozlišovací schopnosti a horší poměr signál/šum, což je pro tyto vzorky nevhodné, a proto nejsou výsledky EDX analýzy uvedeny.



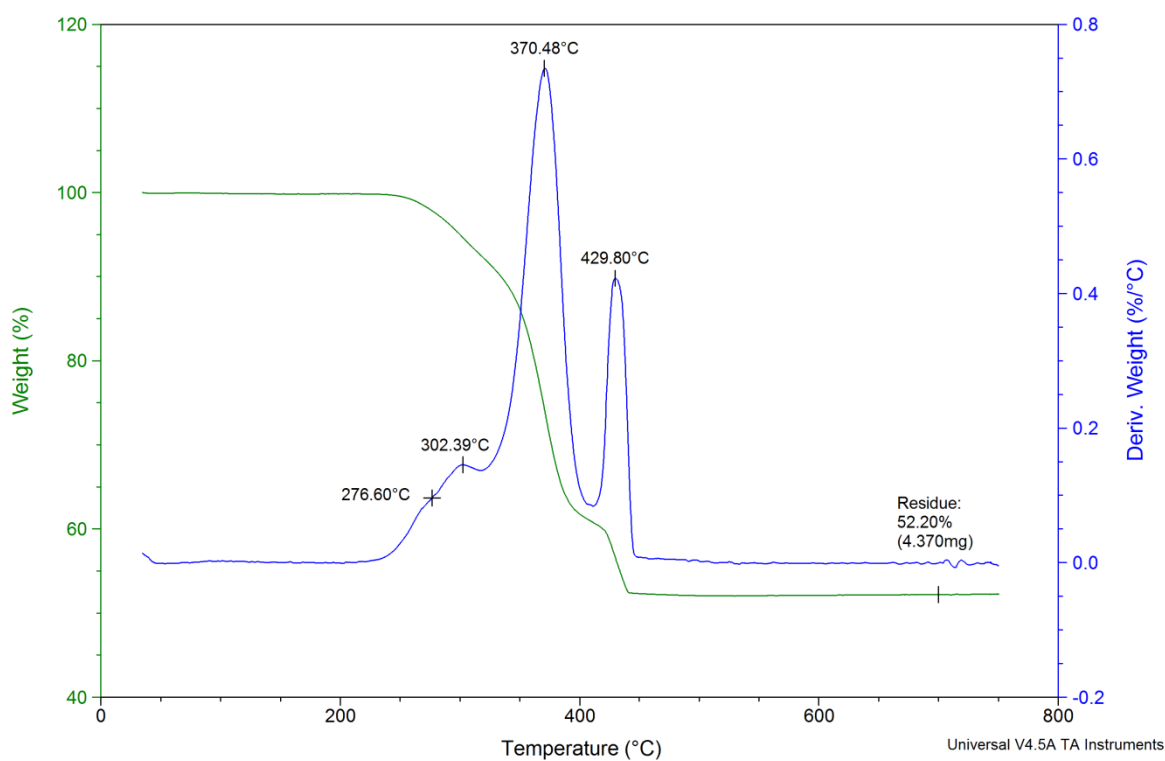
Obr. 29: Snímky SEM magnetických nanovláken z AC „electrospinningu“. (Vlevo) vlákna 1:2 Fe_3O_4 :PVB, (vpravo) vlákna 1:2 CoFe_2O_4 :PVB.



Obr. 30: Snímky SEM magnetických nanovláken z AC „electrospinningu“. (Vlevo) vlákna 1:1 Fe_3O_4 :PVB, (vpravo) vlákna 1:1 CoFe_2O_4 :PVB.



Obr. 31: Snímky SEM magnetických nanovláken z AC „electrospinningu“ v HMP. (Vlevo) vlákna 1:1 Fe_3O_4 :PVB ve spodní části HMP, (vpravo) vlákna 1:1 Fe_3O_4 :PVB ve středu HMP.



Obr. 32: Ukázka grafu zobrazující úbytek hmotnosti magnetických nanovláken 1:1 Fe_3O_4 :PVB z AC „electrospinningu“ při TGA. Hmotnost analyzovaného vzorku 8,3720 mg, SV 60 ml/min, 25 °C/min, set 750 °C. Hmotnost residua 4,370 mg.

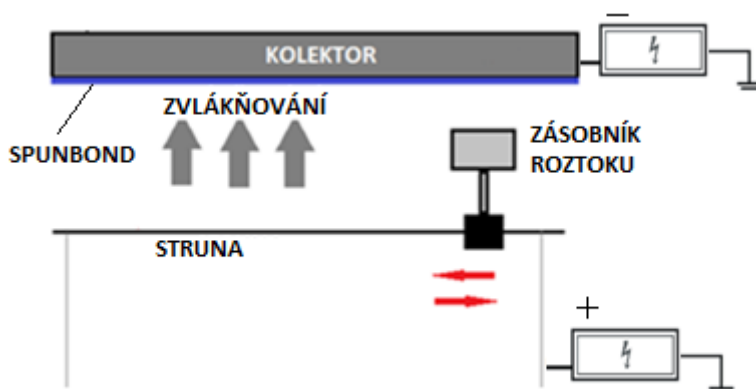
Vzorek nanovláken	Hmotnost residua/ hmotnost navážky m [mg]	Hmot. procenta w [%] feritů ve vzorku
1:2 Fe ₃ O ₄ :PVB	3,1880 / 9,3350	34,15
1:2 CoFe ₂ O ₄ :PVB	2,1750 / 9,0940	23,91
1:1 Fe ₃ O ₄ :PVB	4,3700 / 8,3720	52,20
1:1 CoFe ₂ O ₄ :PVB	2,7430 / 7,4190	36,97

Tab. 9 Přehled výsledků TGA pro magnetická nanovlákná z AC „electrospinningu“.

3.4.3 Příprava nanovláken na Nanospideru™

Nanospider je technologie, která využívá zvlákňování z volné hladiny roztoku polymeru v silném elektrostatickém poli. Jedná se tedy o elektrostatickou metodu, kde lze využít různé typy zvlákňovacích elektrod, na kterých dochází ke zvlákňování z tenké vrstvy roztoku polymeru. Díky vysoké produktivitě se toto zařízení používá nejen pro výzkumné účely, ale i pro malovýrobu nanovláken bez použití zvlákňovacích trysek.

Pro přípravu magnetických nanovláken na tomto zařízení byla použita stacionární strunná elektroda o průměru 0,5 mm napnutá mezi dvěma pevnými body (obr. 33). Princip celého procesu je obdobný jako u jiných elektroztvlákňovacích metod s tím rozdílem, že je zde nabíjen i kolektor. Na strunu je přiváděno kladné napětí a na kolektor záporné napětí. Díky vysokému rozdílu potenciálů dochází k tvorbě nanovláken z polymerního roztoku. Tento roztok je aplikován pojízdným zásobníkem a vznikající vlákna jsou zachytávána na spunbond posouvající se po kolektoru.⁶⁴



Obr. 33: Základní schéma zařízení Nanospideru™ se strunnou zvlákňovací elektrodou.

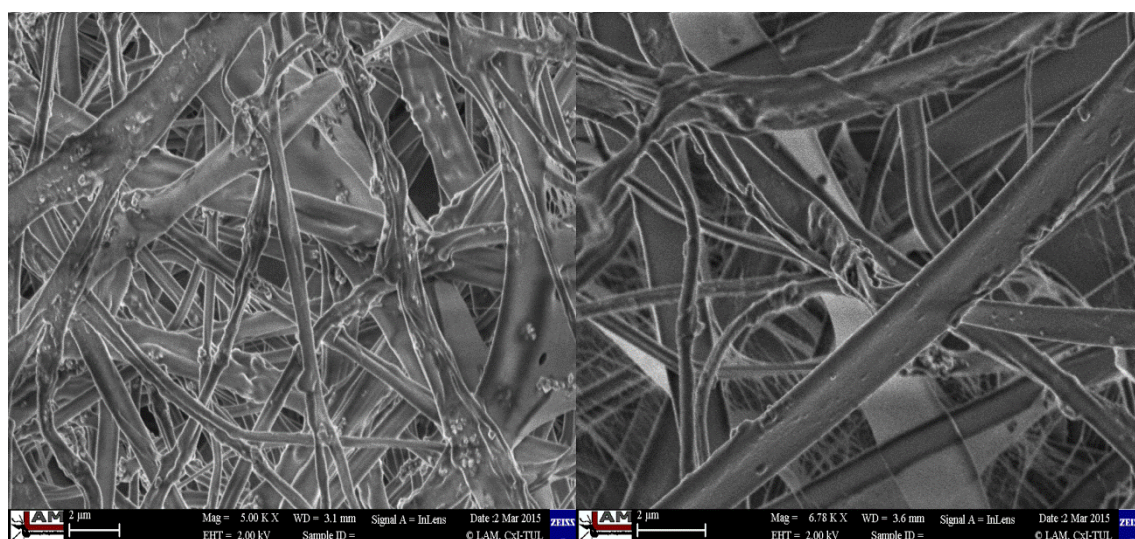
Produktivita je ve velké míře ovlivněna vzdáleností a počtem Taylorových kuželů vznikajících při procesu v elektrickém poli. Čím více kuželů se v průběhu utváří, tím je počet vznikajících vláken vyšší a výrazněji je ovlivněna homogenita a morfologie nanovlákněné vrstvy.

U zařízení a zvlákňovacího procesu samotného je důležité nastavit parametry okolního a vnitřního prostředí na požadované hodnoty. Proces je pak ovlivňován především parametry a základními fyzikálními vlastnostmi zvlákňovacího magnetického roztoku (viskozita, hustota atd.).

Vnitřní teplota t_{in} byla v průběhu procesu konstantních 24,5 °C a teplota okolí t_{out} se pohybovala okolo 25 °C. Vlhkost uvnitř přístroje nepřekročila hodnotu 18 % RH, při průtoku vzduchu 45,2 m³/hod. Vzdálenost kolektoru od strunné elektrody byla po celou dobu 176 mm, rychlost odtahování spunbondu s nanovláknem 27 mm/min se nastavila dle potřebné tloušťky vrstvy a dávkovač roztoku se pohyboval rychlostí 180 mm/sec. Hodnota kladného napětí přiváděného na strunu byla 60,3 kV při elektrickém proudu 0,025 mA a celkové elektrické napětí mezi elektrodami bylo přibližně 70 kV. Magnetický zvlákňovací roztok byl připraven dle popisu v odstavci 3.4.1.

Roztok č.	Fe ₃ O ₄ [g]	CoFe ₂ O ₄ [g]	PVB [g]	Et-OH [g]
1.	6,0	-	6,0	54,0
2.	-	6,0	6,0	54,0

Tab. 10: Přehled složení zvlákňovacích roztoků pro Nanospider™.



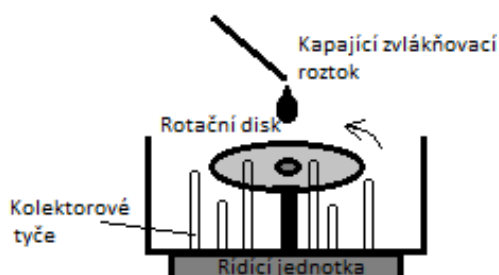
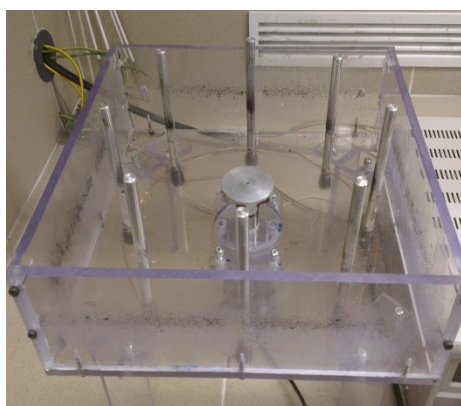
Obr. 34: Snímky SEM magnetických nanovláken z Nanospider™. (Vlevo) vlákna 1:1 Fe₃O₄:PVB, (vpravo) vlákna 1:1 CoFe₂O₄:PVB.

Vzorek nanovláken	Hmotnost residua/ hmotnost navážky m [mg]	Hmot. procenta w [%] feritů ve vzorku
1:1 Fe ₃ O ₄ :PVB	1,8520 / 4,5210	40,96
1:1 CoFe ₂ O ₄ :PVB	0,6736 / 3,7150	18,13

Tab. 11: Přehled výsledků TGA pro magnetická nanovlákná z NanospideruTM.

3.4.4 Příprava nanovláken „forcespinningem“

„Forcespinning“ nebo-li odstředivé zvlákňování je metoda, která nevyužívá elektrostatických sil k vytváření vláken, ale využívá se zde pouze odstředivé síly. Polymerní roztok, který je přikapáván do malého rezervoáru uprostřed rotujícího disku, je zvlákňován odstředivými silami a vznikající vlákna se zachytávají na tyčkové kolektory umístěné po obvodu disku (obr. 35). Proces je ovlivňován především viskozitou roztoku, jeho koncentrací a rychlostí rotace disku (zvlákňovací hlavy).

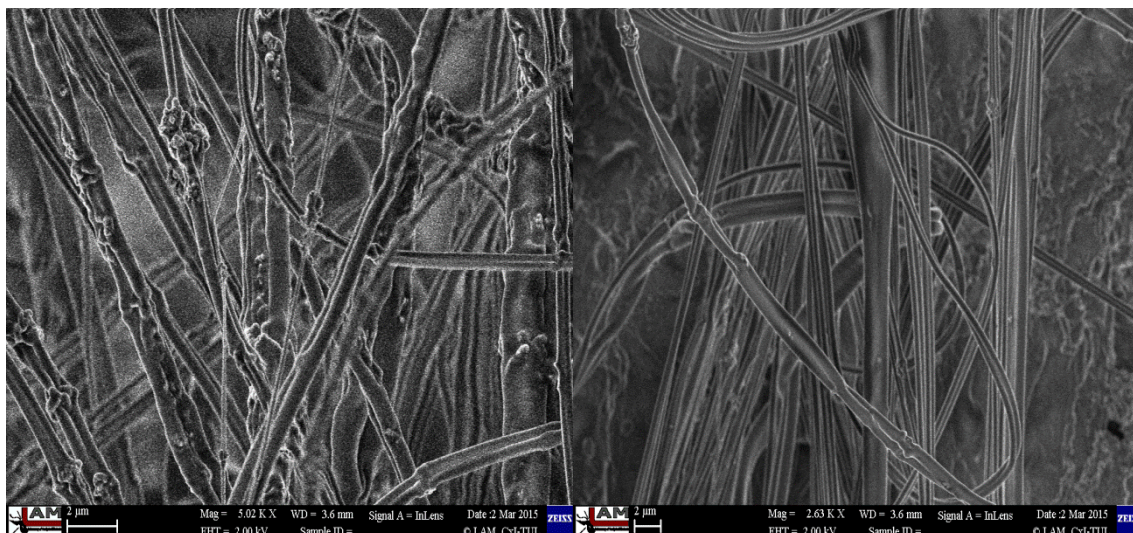


Obr. 35: (Vlevo) fotografie, (vpravo) schéma zařízení pro „forcespinning“.

Zvlákňování pomocí odstředivých sil probíhalo tak, že do středu zvlákňovací hlavy (rezervoáru) byl po zapnutí kontinuálně přikapáván roztok magnetického polymerního roztoku, kdy rotace byla nastavena na rychlost 4072 ot/min, což odpovídá 7 m/s. Po vytvoření pevné krusty na povrchu hlavy byla rotace vypnuta a vzniklý povlak musel být odstraněn pro následné další zvlákňování. Vzniklá magnetická nanovlákná zachycená po obvodu kolektorů byla sbírána namotáním na papír a následně analyzována na SEM. Roztoky byly připraveny dle tab. 12 stejným postupem jako v předchozích postupech a zvlákňování probíhalo při $t = 23,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vlhkosti 39 % RH.

Roztok č.	Fe_3O_4 [g]	CoFe_2O_4 [g]	PVB [g]	Et-OH [g]
1.	3,5 g	-	3,5	31,5
2.	-	3,5	3,5	31,5

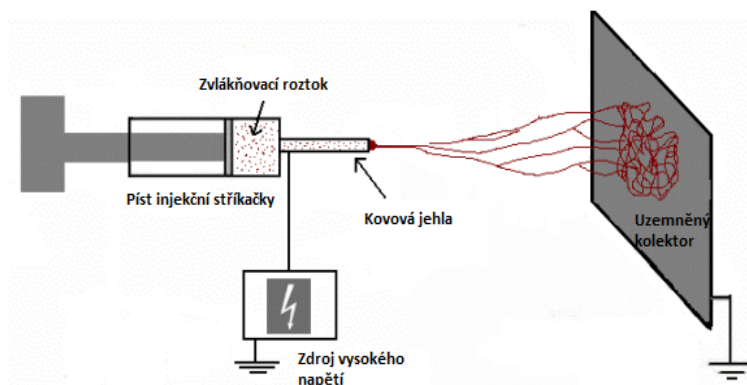
Tab. 12: Přehled složení zvlákňovacích roztoků pro „forcespinning“.



Obr. 36: Snímky SEM magnetických nanovláken z „forcespinningu“. (Vlevo) vlákna 1:1 Fe_3O_4 :PVB, (vpravo) vlákna 1:1 CoFe_2O_4 :PVB.

3.4.5 Příprava nanovláken zvlákňování z jehly

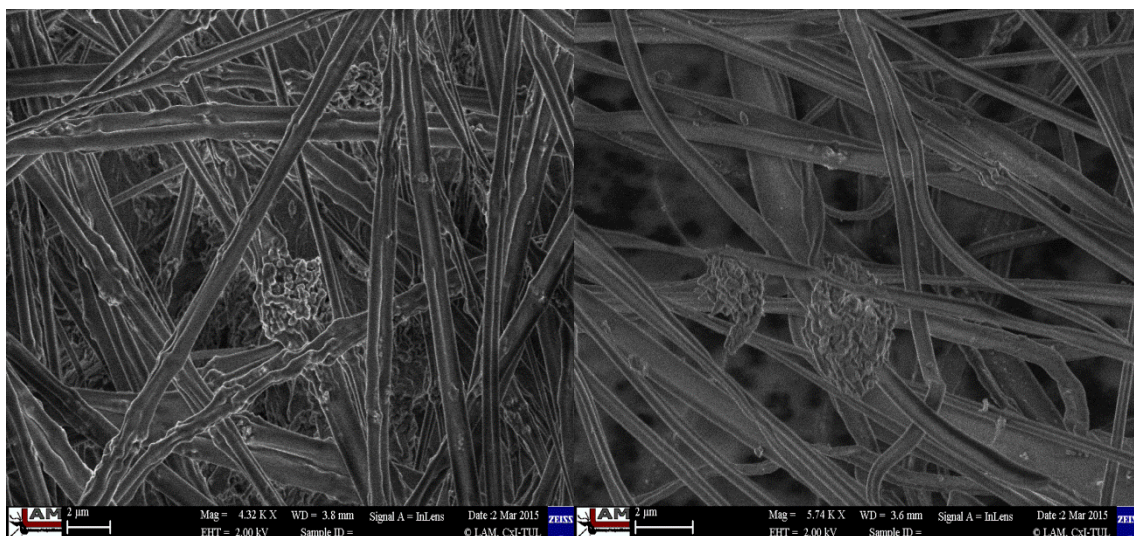
Zvlákňování z jehly (obr. 37) je základní metoda elektrostatického zvlákňování, která využívá elektrické pole k vytvoření Taylorova kužele na konci kovové jehly, ze kterého probíhá tvorba nanovláken zachytávajících se na protilehlém kolektoru. Tato metoda je obecně velmi málo produktivní a je ovlivněna především viskozitou polymeru, velikostí kapky vytvořené na konci jehly (souvisí s počtem vytvořeným Taylorových kuželů) a velikostí přivedeného elektrického napětí.



Obr. 37: Schéma zařízení pro elektrostatické zvlákňování z jehly (trysky).²¹

Stříkačka naplněná roztokem byla vložena do dávkovacího otvoru tak, aby mohlo pomocí automatické pumpy docházet ke stlačování pístu a tedy zvolenému dávkování polymerního roztoku. Kovový hrot byl připevněn na plastový konec stříkačky a napojen na záporný zdroj vysokého napětí. Vznikající magnetická nanovlákná byla zachytávána na papír připevněný na kolektor.

Použité roztoky byly stejné jako u „forcespinningu“ viz tab. 12. Optimální dávkování polymerního roztoku bylo nastaveno na 5 ml/hod a na kovovou jehlu bylo přivedeno napětí 20 kV. Zvlákňování probíhalo při teplotě 23 °C a vlhkosti 45 % RH.



Obr. 38: Snímky SEM magnetických nanovláken z jehly. (Vlevo) vlákna 1:1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:PVB}$, (vpravo) vlákna 1:1 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{:PVB}$.

3.4.6 Příprava nanovláken metodou „drawing“

Princip metody je popsán v teoretické části (odstavec 2.2.1). „Drawing“ nebo-li tažení poskytuje příliš tlustá vlákna, proto byla tato metoda vyzkoušena pouze orientačně a to tak, že polymerní roztok o dostatečné koncentraci PVB v Et-OH (25%) byl nanesen na papír a mezi dvěma nanesenými kapkami byly pomocí úzké kapiláry taženy jednotlivá vlákna bez pomoci přístroje.

Tažná vzdálenost byla 50 mm a za časový interval 15 min byla „nataháno“ 100 vláken. Roztoky byly připraveny dle tab. 13 tak, že do ethanolu byl nejprve přidáván PVB do té doby, dokud nebylo možné tahat jednotlivá vlákna. Následně bylo přidáno vypočítané množství magnetických částic, vše důkladně promícháno a následně dispergováno ultrazvukem po dobu 45 sekund.

Roztok č.	Fe ₃ O ₄ [g]	CoFe ₂ O ₄ [g]	PVB [g]	Et-OH [g]
1.	2,5	-	5,0	15,0
2.	-	2,5	5,0	15,0

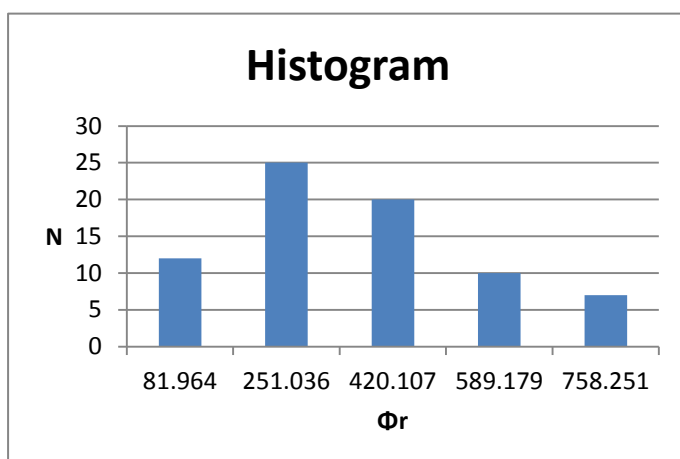
Tab. 13: Přehled složení zvláknovacích roztoků pro „drawing“.



Obr. 39: Snímky SEM magnetických nanovláken z metody „drawing“. (Vlevo) vlákna PVB s Fe₃O₄, (vpravo) vlákna PVB s CoFe₂O₄.

3.4.7 Průměry magnetických nanovláken

Tloušťka magnetických nanovláken byla měřena v programu ImageJ ⁶⁶. Průměrná tloušťka nanovláken byla stanovena zprůměrováním jednotlivých náhodných měření. Zkratka SD (StdDev) použitá v tab. 14 vyjadřuje standartní odchylku. Rozměry vláken jsou v některých případech velmi rozdílné, a proto je někdy hodnota StdDev vysoká.



Obr. 40: Ukázka histogramu průměru magnetických nanovláken 1:1 Fe₃O₄:PVB z tyčky.

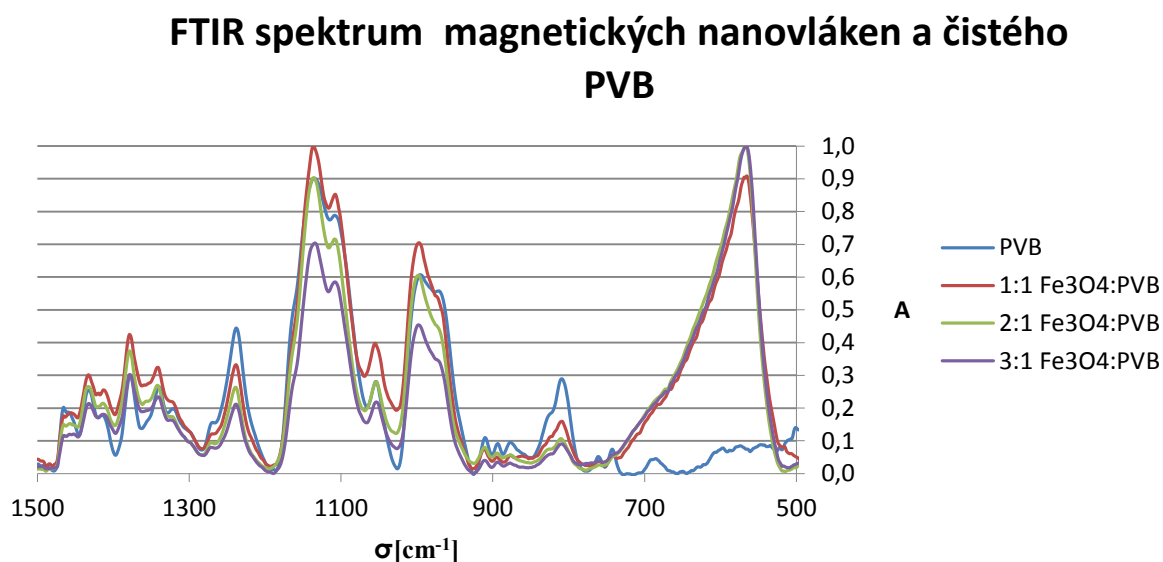
Pro zkoumání rozlišnosti nanovláken (z hlediska jejich rozměrů) lze mimo standartní odchylky použít tzv. histogram (obr. 40), který představuje grafickou podobu distribuce jednotlivých nanovláken o konkrétní tloušťce. V této práci je uveden histogram pouze pro představu a to pro tloušťku magnetický nanovláken 1:1 Fe_3O_4 :PVB z tyčky.

Měřená nanovlákná	Průměr nanovláken [nm]	SD [nm]
1. 1:2 Fe_3O_4 :PVB - tyčka	129,1	28,4
2. 1:2 CoFe_2O_4 :PVB - tyčka	143,2	33,9
3. 1:1 Fe_3O_4 :PVB - tyčka	462,7	141,7
4. 1:1 CoFe_2O_4 :PVB - tyčka	239,8	71,6
5. 1:1 PCL (16%) s Fe_3O_4 - tyčka	1101,7	578,9
6. 1:1 PCL (16%) s CoFe_2O_4 - tyčka	1076,4	449,9
7. 1:2 PCL (14%) s Fe_3O_4 - tyčka	786,2	444,3
8. 2:1 PCL (14%) s Fe_3O_4 - tyčka	857,7	415,2
9. 2:1 Fe_3O_4 :PVB - tyčka	248,4	50,5
10. 3:1 Fe_3O_4 :PVB - tyčka	327,3	62,7
11. 1:2 Fe_3O_4 :PVB - AC	442,1	108,0
12. 1:2 CoFe_2O_4 :PVB - AC	342,4	84,2
13. 1:1 Fe_3O_4 :PVB - AC	451,2	120,8
14. 1:1 CoFe_2O_4 :PVB - AC	388,6	178,4
15. 1:1 Fe_3O_4 :PVB - struna	362,5	86,7
16. 1:1 CoFe_2O_4 :PVB - struna	379,8	143,4
17. 1:1 Fe_3O_4 :PVB - odstředivě	398,5	130,6
18. 1:1 CoFe_2O_4 :PVB - odstředivě	421,5	138,8
19. 1:1 Fe_3O_4 :PVB - jehla	371,6	95,9
20. 1:1 CoFe_2O_4 :PVB - jehla	300,3	98,8
21. PVB (25%) s Fe_3O_4 - tažení	860,0	226,5
22. PVB (25%) s CoFe_2O_4 - tažení	1216,1	393,7

Tab. 14: Přehled průměrů připravených magnetických nanovláken.

3.4.8 FTIR spektroskopie

FTIR (fourier transform infrared) spektroskopie je metoda, která sleduje průchod infračerveného záření vzorkem za změny vibračně rotačních stavů molekuly. Výstupem této metody (jak je patrné z grafu) je infračervené spektrum – grafické znázornění závislosti absorpce na vlnočtu.



Obr. 41: FTIR spektrum zkoumaných magnetických nanovláken.

FTIR spektroskopie byla provedena pro řadu koncentrací Fe₃O₄ v PVB ke zjištění, zda lze pomocí této metody stanovit koncentrace feritů v nanovlákních.

V pásu vlnočtu od 500-700 cm⁻¹ lze pozorovat vibrace vazeb Fe–O⁷⁶, které se samozřejmě zvětšují s rostoucí koncentrací této složky ve vláknech. V rozmezí vlnočtů 1050-1200 cm⁻¹ se nachází deformační vibrace vazeb C–CO (v rovině). Na páse 1200-1290 cm⁻¹ vidíme potlačení průchodu infračerveného záření se zvyšující se koncentrací Fe₃O₄. Okolí kolem vlnočtu 1400 cm⁻¹ je charakteristické pro deformační vibrace C–H vazeb v uhlovodíkovém řetězci.

Na základě jednotlivých spekter je tedy možné vyvodit stoupající trend koncentrace Fe₃O₄ v PVB vláknech podle toho, jak byla daná magnetická nanovláknina připravená (s jakou koncentrací Fe₃O₄).

4 DISKUZE

4.1 Připravené nanočástice

Magnetické nanočástice oxidu železito-kobaltnatého byly připraveny koprecipitací a SOL-GEL metodou. Náročnost provedení byla srovnatelná a na základě SEM analýzy lze vyvodit, že magnetické nanočástice, které poskytuje SOL-GEL metoda, jsou odlišného uspořádání a nedochází k takové agregaci, jako je to v případě MNP z koprecipitace.

V případě SOL-GEL metody bylo jako stabilizační činidlo využito kyseliny citronové, která je schopna v průběhu procesu dokonale „obalit“ jednotlivé částice, a tak zabránit seskupování do velkých shluků. Isopropylalkohol, který byl aplikován u koprecipitace, se jeví jako nedostatečné stabilizační činidlo pro zamezení agregačních procesů.

Podstatným faktorem, který ovlivňuje velikost částic, je teplota žíhání. Čím vyšší teplota žíhání, tím se velikost částic zvětšuje, proto byla na základě zjištěných hodnot stanovena ideální spodní teplota na 250 °C, tedy na teplotu, která není příliš vysoká, ale je dostatečná pro odstranění zbytkových sloučenin v magnetickém prášku.

Porovnáním výtěžností daných reakcí se dostaneme k tomu, že koprecipitační metoda se svou produktivitou blíží (při správném provedení) téměř 100 % a metoda SOL-GEL je přibližně o 10-15% méně produktivnější, což je dáno především velmi rozdílným průběhem vzniku nanočástic. MNP připravené SOL-GEL metodou vznikají velmi rychle, kdy z velmi zahuštěné GEL fáze se ve velmi krátké době vylučují dané nanočástice. Oproti tomu koprecipitační proces je pomalý, kdy postupným spolusrážením iontů z roztoku vznikají nanočástice postupně během delší doby.

Z hlediska výsledných magnetických vlastností lze říci, že reakční odezvy na magnet jsou u nanočástic z obou metod stejné, ať jsou ve vodném prostředí, či v suché formě.

Struktura je u obou připravených feritů spíše tetraedrální a jednotlivé částice z koprecipitační metody nepřesahují velikosti 50 nm. Připravené nanočástice SOL-GEL metodu jsou ve formě nanoplátek o tloušťce přibližně 40 nm a průměru 1-2 μm.

Koupený ferit oxidu železito-železnatého má svou strukturu převážně oktaedrickou, přičemž velikost částic je srovnatelná s vyrobenými nanočásticemi, ale oproti MNP z koprecipitační metody se částice téměř vůbec neshlukují. Magnetické vlastnosti koupeného Fe_3O_4 jsou v porovnání s vyrobenými CoFe_2O_4 navenek totožné.

Struktura MNP a jejich vzájemné shlukování jsou vlivnými faktory pro zvlákňování magnetických roztoků resp. pro výsledný obsah plniva (MNP) v polymerní matici.

4.2 Zvlákňovací roztoky

Magnetická nanovláknena byla připravována z polymerních roztoků, kde jako polymerní matrice byl využit PVB resp. PCL, který byl rozpuštěn v ethanolu a magnetickou složkou byl feritový prášek.

Barva zvlákňovacích roztoků byla vždy za použití Fe_3O_4 černá a v případě CoFe_2O_4 spíše tmavě šedá, což je ovlivňováno pouze barvou magnetických prášků. S rozpouštěním PVB nebyl problém, zato PCL musel být na magnetické míchačce míchán přes noc, aby došlo k dokonalému rozpuštění v chloroformu. Celá směs (tedy s magnetickým nanopráškem) byla ultrazvukována přesně 30 sekund, aby nedošlo k příliš velkému ohřevu směsi, ale zároveň bylo dosaženo dokonalého rozptýlení částic v roztoku. Důležitým předpokladem, pro co nejlepší rozložení částic ve výsledných nanovláknenech, je právě disperze MNP, přičemž díky velké hustotě částic dochází k rychlé sedimentaci, což je nepříznivý jev při tvorbě magnetických nanovláken. Je proto důležité roztok „ultrazvukovat“ těsně před samotným zvlákňováním a zároveň, pokud to proces dovoluje, míchat roztok i během zvlákňování.

Elektrická vodivost i viskozita roztoku byly měřeny pouze pro čistý PVB a vzorek 1:1 Fe_3O_4 :PVB z důvodu nevhodnosti těchto černých, hrubých roztoků pro sondu u konduktometru a rotační zařízení u viskozimetru. Vodivost se přidáním částic příliš nezvýší, oproti tomu viskozita se přidáním MNP zvyšuje. Z měření a výpočtů vyplývá, že viskozita se přidáním částic přibližně zvyšuje dle Einsteinovy rovnice pro viskozitu (6). Odchylka k vyšším hodnotám je dána tím, že nanočástice Fe_3O_4 zaujímají převážně oktaedrický tvar, což přesně neodpovídá Einsteinově definici, kde se počítá s dokonale hladkými kulovými částicemi. Jelikož viskozita zvlákňovacích roztoků výrazně ovlivňuje proces tvorby nanovláken, je proto důležité volit vhodný objem pevných částic v roztoku, tak i samotnou koncentraci PVB v ethanolu. U velmi vysokých nebo naopak velmi nízkých hodnot viskozit zvlákňovacích roztoků nedochází k dostatečné efektivitě při přenosu MNP do polymerní matrice. Vysoká viskozita způsobuje, že dochází ke vzniku kapkovitých defektů v nanovláknenech a tedy špatnému rozložení. Při nízké viskozitě dochází k tomu, že polymerní složka není dostatečně silná pro „unesení“ relativně těžkých částic při zvlákňovacím procesu a tyto částice ve

velkém počtu zůstávají na startu. Podobný proces nastane i tehdy, pokud je koncentrace feritových částic v roztoku příliš vysoká, kdy se do nanovláken sice dostane velké množství feritových částic, ale dochází k tomu, že velké množství nanočástic zůstane na startu a polymer je velmi rychle zvlákňován, takže musí být neustále obnovován zvlákňovací roztok na elektrodě.

Vytvořením koncentrace vyšší jak 10:1 ferit:PVB vzniká ferofluidní kapalina, která se vyznačuje velmi specifickými reakcemi na magnet, což ale není předmětem této práce. Takové to koncentrace již není možné za běžných podmínek zvlákňovat, jelikož poměr ferit:PVB je tak nevyrovnaný, že polymer již nestačí na „unesení“ těchto částic až ke kolektoru, kde výsledná magnetická nanovlákná vznikají.

4.3 Připravená nanovlákná

Byly připraveny různé vzorky magnetických nanovláken pomocí odlišných technologií. Vzorky z jednotlivých zvlákňovacích procesů se výrazně odlišují, ať je to strukturou a orientací vláken nebo objemovým obsahem feritových nanočástic. U každé metody bylo možné pozorovat řadu odlišností v průběhu zvlákňování i odlišný způsob samotné tvorby vláken.

Základní metoda pro přípravu nanovláken byla tyčka. Magnetická nanovlákná vykazují velikost v řádu desítek nanometrů a rozprostření feritů (především v případě Fe_3O_4) je v celém objemu vláken. U všech metod se pro zvlákňování jeví lépe Fe_3O_4 než CoFe_2O_4 a to především díky již zmíněnému shlukování částic u kobaltového feritu. Při tvorbě nanovláken z tyčky lze dosáhnout poměrně velkého objemového podílu feritů avšak pouze za předpokladu, že zvlákňovací roztok bude vyhovovat svou viskozitou. V porovnání s ostatními metodami se tato dá považovat za nejefektivnější z hlediska množství feritů, které se do vláken dostanou, ale nevýhodou je dosti nízká produktivita, která se pohybuje kolem 0,05 g magnetických nanovláken za minutu. V rámci této metody byly připraveny i nanovlákná z PCL. Nejprve byl zvlákňován 16%ní PCL a následně 14%ní. Vyšší koncentrace poskytovala příliš silná vlákna, avšak při snížení došlo k výraznému ztenčení vláken a úbytku velkých defektů. Magnetická nanovlákná z PCL byla podrobena testům cytotoxicity, a bylo zjištěno, že žádná nejsou pro živé buňky toxická. Nejlépe vyhovují vlákna s Fe_3O_4 . Při zkoumání samotných nanočástic lze dospět k závěru, že vyšší koncentrace částic jsou pro buňky více toxické (hodnoceno dle viability buněk), a to především nanočástice CoFe_2O_4 , kde vyšší toxicitu

pravděpodobně způsobuje přítomný kobalt a také možné residuální chemické zbytky v prášku po přípravě v laboratoři. Nicméně toxicita obou feritových NP je tlumena vlákny, kde jsou tyto částice zapouzdřeny.

Magnetická nanovlákna připravená na AC „electrospinningu“ jsou uspořádaná do hustších útvarů a nevzniká zde velké množství defektů. V průběhu zvlákňování bylo možné pozorovat opožděnou reakci vláken na magnet po jeho přiložení k těmto delším vláknům. Nejpravděpodobněji trvá určitou chvíli, než dojde k uspořádání magnetických domén nanočástic směrem k magnetu a tím lze tento jev pozorovat. Dále byl proveden experiment v HMP, kdy mělo být docíleno ještě lepšího rozložení feritů ve vláknech a orientace těchto vláken měla být uspořádanější. Z dosavadních výsledků nelze popsat výrazné změny stavu vláken oproti zvlákňování bez HMP. Pouze analýza specifického povrchu BET (*od Mgr. Karpíškové*) ukazuje nepatrně menší povrch nanovláken ($0,91 \text{ m}^2/\text{g}$) zvlákňovaných v HMP než mají nanovlákna bez použití HMP ($1,05 \text{ m}^2/\text{g}$). Do budoucna bude snaha o zajištění metod vedoucí ke kvalitnější analýze.

V případě Nanospideru lze za největší výhodu považovat jeho vysokou produktivitu (přibližně 3 g/min). Výrazná byla odlišnost průběhu zvlákňování jednotlivých roztoků s Fe_3O_4 a s CoFe_2O_4 , kdy v druhém případě docházelo k podstatně vyšší tvorbě nanovláken v průběhu procesu. Je to dáno tím, že tvořená vlákna neunášela takové množství MNP jako v případě Fe_3O_4 , což plyne i z výsledků TGA.

Výsledná nanovlákna utváří spíše chaotické uspořádání a objemový podíl feritů ve vláknech je podstatně menší než u předchozích dvou metod. Menší efektivita je zapříčiněna dosti velkou rychlostí zvlákňování, která je příliš vysoká pro 100% přesun nanočástic do nanovláken. Tento nedostatek by mohl být odstraněn mírným snížením rychlosti procesu a zároveň nepatrným zvýšením koncentrace PVB v ethanolu (cca 11-12 %), což by však mělo za následek větší tloušťku vláken.

Další metody („forcespinning, jehla, drawing“) se řadí spíše mezi méně produktivní. Rozložení částic ve vláknech je obdobné mimo „drawing“, kdy tato metoda je zcela nevhodná pro přípravu magnetických nanovláken z důvodu malé produktivity i technologického postupu, který neumožní „vytažení“ částic do vláken.

Tloušťka připravených magnetických nanovláken (tab. 14) silně závisí na viskozitě zvlákňovacího roztoku, rozložení NP (s čímž souvisí i shlukování částic) a na metodě zvlákňování. Metody AC „electrospinning“ a Nanospider poskytují spíše zploštělé tvary nanovláken, zatímco ostatní metody produkují více válcové tvary.

4.4 Charakterizace produktů

Možností charakterizací magnetických nanovláken je celá řada, avšak velké omezení nastává s dostupností těchto metod a s přípravou vzorků. Jako základní analýzy byly prováděny SEM a TGA. Nejvhodnější metoda pro zjištění obsahu magnetických nanočástic ve vláknech je TGA, která přesně stanoví na základě přesného vážení, přesný obsah MNP ve vzorku. U těchto částic nedochází vlivem vysoké teploty k výrazné změně jejich chemické struktury naproti tomu vlákna PVB se vypařují již při podstatně nižších teplotách.

Snímky ze SEM jsou nejvhodnější na posouzení orientace a velikosti vláken. Zároveň při této analýze byla provedena u některých vzorků i EDS analýza, která díky své nepřesnosti nebyla uvedena v této práci. Další možností zobrazení by byla transmisní elektronová mikroskopie (TEM), která by dokonale zobrazila rozložení částice na vláknech, ale v současné době pro charakterizaci nanovláken s anorganickými částicemi není TEM v ČR zpracována.

Metoda FTIR spektroskopie poskytuje užitečné informace o výskytu magnetických nanočástic v polymerních nanovlákních a to na základě specifických vibrací jednotlivých chemických vazeb. Pomocí této metody lze úspěšně charakterizovat i velmi malé množství vzorku (méně než u TGA).

Využití magnetických nanovláken v medicínských aplikacích vyžaduje testy toxicity pro živé organismy. Byla provedena cytotoxicita PCL vláken s ferity, která potvrdila větší nezávadnost těchto produktů pro živé buňky. Dále byla tato magnetická nanovlákní připravena pro CT, bohužel díky náročnosti těchto experimentů bude výsledek znám až později.

5 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo připravit magnetická nanovlákná různými metodami zvlákňovacích procesů a vhodně je charakterizovat pomocí dostupných analýz.

Bylo pracováno s celkem šesti různými metodami zvlákňování s odlišnými koncentracemi magnetických prášků Fe_3O_4 a CoFe_2O_4 a takto vzniklá nanovlákná byla analyzována především pro zjištění struktury a objemového podílu MNP.

Každá metoda poskytovala různé druhy magnetických nanovláken s odlišnými parametry, které závisely i na inkorporovaných magnetických nanočásticích, které byly připraveny v laboratoři nebo zakoupeny pro porovnání. Nejvýhodnější magnetický prášek pro tvorbu magnetických nanovláken je zakoupený oxid železito-železnatý, u kterého nedochází k agregacím a jeho magnetické vlastnosti jsou pro toto použití vhodné.

Největší produktivitu vláken avšak s nízkým obsahem částic lze najít u Nanospideru. Přesně opačného charakteru jsou vlákna z tyčky, tedy s velkým obsahem částic, ale s malou produktivitou. Mezi tyto dvě metody lze řadit AC „electrospinning“, při kterém se do vláken dostane velké objemové množství částic a počet vznikajících vláken je o něco menší než u Nanospideru. Nejvyšší možné koncentrace částic ve vláknech bylo dosaženo u tyčky, a jak výsledek ukazuje, tak je možné pracovat i s velmi vysokými hmotnostními podíly plniv a polymerní matrice, kde záleží především na zvolení vhodných zvlákňovacích podmínek a na přípravě přesně definovaného viskózního roztoku.

Možností využití takových to nanovláken v běžném životě je celá řada. Nelze vyloučit i jejich aplikace v medicínských oblastech, kdy nebyla na základě jednodušších testů cytotoxicity prokázána značná toxicita pro živé buňky.

Měření magnetických vlastností produktů je velmi náročné a omezuje se na dostupnost měřících zařízení. Do budoucna bude vyvíjena snaha o měření těchto vlastností především na FÚ ČR, kde je zařízení dostupné. Avšak i bez těchto měření lze říci, že nanovlákná reagují na přítomnost magnetu velmi silně a to tím více, čím je koncentrace MNP ve vláknech vyšší.

Cytotoxicita, maximální objemové množství feritů ve vláknech, magnetické vlastnosti a další parametry připravovaného magnetického materiálu byly zjišťovány v průběhu práce. Avšak toto téma nabízí do budoucna řadu dalších otázek a možných experimentů, a proto bude i nadále vyvíjena snaha o další výzkum a vývoj v této oblasti.

SEZNAM LITERATURY

- ¹ ARRUEBO M., FERNÁNDEZ-PACHECO R., IBARRA M. R., SANTAMARÍA J. Magnetic nanoparticles for drug delivery. *Nano today*. 2007, roč. 2, č. 3, s. 22–32.
- ² MATHEW D. S., JUANG R. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2007-05, roč. 129, č. 1-3, s. 51–65. ISSN 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2006.11.001.
- ³ LU A., SALABAS E. L., SCHÜTH F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2007-02-12, roč. 46, č. 8, s. 1222–1244. ISSN 14337851, 15213773. DOI: 10.1002/anie.200602866.
- ⁴ VARANDA L. C., JÚNIOR M. J., BECKJÚNIOR W. Magnetic and multifunctional magnetic nanoparticles in nanomedicine: challenges and trends in synthesis and surface engineering for diagnostic and therapy applications. *Biomedical Engineering, Trends in Materials Science: InTech* [online]. 2011.
- ⁵ LAURENT S., FORGE D., PORT M., ROCH A., ROBIC C., VANDER ELST L., MULLER N. R. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chemical Reviews* [online]. 2008-06, roč. 108, č. 6, s. 2064–2110. ISSN 0009-2665, 1520-6890. DOI: 10.1021/cr068445e.
- ⁶ BUCAK S., YAVUZTURK B., DEMIR A. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Surface Modifications and Application in Drug Delivery. *Recent Advances in Novel Drug Carrier Systems* [online]. 2012-10-31. ISBN 978-953-51-0810-8.
- ⁷ YOON T. J., KIM J. S., KIM B. G., YU K. N., CHO M. H., LEE J. K. Multifunctional nanoparticles possessing a "magnetic motor effect" for drug or gene delivery. *Angew Chem Int Ed*. 2005, roč. 44, s. 1068–1071.
- ⁸ LIU CH., ZOU B., RONDINONE J., ZHANG J. Z. Reverse Micelle Synthesis and Characterization of Superparamagnetic MnFe₂O₄ Spinel Ferrite Nanocrystallites. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000, roč. 104, č. 6, s. 1141–1145. DOI: 10.1021/jp993552g.
- ⁹ QU Y., YANG H., YANG N., FAN Y., ZHU H., ZOU G. The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated CoFe₂O₄ nanoparticles. *Materials Letters* [online]. 2006-12, roč. 60, č. 29-30, s. 3548–3552. ISSN 0167577X. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.03.055.
- ¹⁰ AYYAPPAN S., PHILIP J., RAJ B. A facile method to control the size and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2009-06, roč. 115, č. 2-3, s. 712–717. ISSN 02540584. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2009.02.005.
- ¹¹ VÁZQUEZ C., LÓPEZ-QUINTELA M. A., BUJÁN-NÚÑEZ M. C., RIVAS J. Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. 2011-04, roč. 13, č. 4, s. 1663–1676. ISSN 1388-0764, 1572-896X. DOI: 10.1007/s11051-010-9920-7.
- ¹² CHRONAKIS I. S. Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning proces. *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2005-08, roč. 167, č. 2-3, s. 283–293. ISSN 09240136. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2005.06.053.
- ¹³ PETRÁŠ D., KIMMER D., SOUKUP K., KLUSOŇ P. Bezpečná nanovlákná. *Chem. Listy*. 2009, roč. 103, s. 1009–1016.
- ¹⁴ NAIN A. S., WONG C. J., AMON C., SITTI M. Drawing suspended polymer micro-/nanofibers using glass micropipettes. *Applied Physics Letters* [online]. 2006, roč. 89, č. 18, s. 183105. ISSN 00036951.
- ¹⁵ ZHAO J., HAN W., CHEN H., TU M., ZENG R., SHI Y., CHA Z., ZHOU CH. Preparation, structure and crystallinity of chitosan nano-fibers by a solid–liquid phase separation technique. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2011-02-01, roč. 83, č. 4, s. 1541–1546. ISSN 01448617. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.10.009.

- ¹⁶ LIU X., MA P. X. Phase separation, pore structure, and properties of nanofibrous gelatin scaffolds. *Biomaterials* [online]. 2009-09, roč. 30, č. 25, s. 4094–4103. ISSN 01429612. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.04.024.
- ¹⁷ YARIN A. L., SINHA-RAY S., POURDEYHIMI B. Meltblowing: Multiple polymer jets and fiber-size distribution and lay-down patterns. *Polymer* [online]. 2011-06., roč. 52, č. 13, s. 2929. ISSN 00323861. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.04.039.
- ¹⁸ SINHA-RAY S., YARIN L. A., POURDEYHIMI B. Prediction of angular and mass distribution in meltblown polymer lay-down. *Polymer* [online]. 2013-01, roč. 54, č. 2, s. 860–872. ISSN 00323861. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.11.061.
- ¹⁹ FRENOT A. a I., CHRONAKIS S. Polymer nanofibers assembled by electrospinning. *Current opinion in colloid & interface science*. 2003, roč. 8, č. 1, s. 64–75.
- ²⁰ LI D., XIA Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *Advanced Materials* [online]. 2004-07-19, roč. 16, č. 14, s. 1151–1170. ISSN 0935-9648, 1521-4095. DOI: 10.1002/adma.200400719.
- ²¹ KOŠŤÁKOVÁ Eva. Úvod do elektrostatického zvlákňování. *KNT, FT, TUL* [PDF].
- ²² HUANG Z., ZHANG Z., KOTAKI M., RAMAKRISHNA S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology* [online]. 2003-11, roč. 63, č. 15, s. 2223–2253. ISSN 02663538. DOI: 10.1016/S0266-3538(03)00178-7.
- ²³ SUNG Y. K., AHN W. B., KANG J. T. Magnetic nanofibers with core (Fe₃O₄ nanoparticle suspension)/sheath (poly ethylene terephthalate) structure fabricated by coaxial electrospinning. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2012-03, roč. 324, č. 6, s. 916–922. ISSN 03048853. DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.03.004.
- ²⁴ SONG T., ZHANG Z. Y., ZHOU J. T. Fabrication of magnetic composite nanofibers of poly(ε-caprolactone) with FePt nanoparticles by coaxial electrospinning. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2006-08, roč. 303, č. 2, s. e286–e289. ISSN 03048853. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.01.247.
- ²⁵ ZHANG X., DAI Q., HUANG X., TANG X. Synthesis and characterization of novel magnetic Fe₃O₄/polyphosphazene nanofibers. *Solid State Sciences* [online]. 2009-11, roč. 11, č. 11, s. 1861–1865. ISSN 12932558. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.08.003.
- ²⁶ HOUSHIAR M., et. al. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2014-12, roč. 371, s. 43–48. ISSN 03048853. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.06.059.
- ²⁷ GYERGYEK S., et. al. Influence of synthesis method on structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. 2010-05, roč. 12, č. 4, s. 1263–1273. ISSN 1388-0764, 1572-896X. DOI: doi:10.1007/s11051-009-9833-5.
- ²⁸ SAJJIA M., OUBAHA M., HASANUZZAMAN M., OLABI G. A. Developments of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol–gel process. *Ceramics International* [online]. 2014-01, roč. 40, č. 1, s. 1147–1154. ISSN 02728842. DOI: doi:10.1016/j.ceramint.2013.06.116.
- ²⁹ PIERRE A. C. *Introduction to sol-gel processing*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1998. ISBN 0792381211, 9780792381211.
- ³⁰ SANTINA N., et. al. Study of Multifunctional Nanocomposites Formed by Cobalt Ferrite Dispersed in a Silica Matrix Prepared by Sol-Gel Process. In: Farzad EBRAHIMI, ed. *Nanocomposites - New Trends and Developments* [online]. ISBN 978-953-51-0762-0. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/nanocomposites-new-trends-and-developments/study-of-multifunctional-nanocomposites-formed-by-cobalt-ferrite-dispersed-in-a-silica-matrix-prepar>.
- ³¹ ZHAO L., et. al. Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2008-02, roč. 181, č. 2, s. 245–252. ISSN 00224596. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.10.034.

- ³² DAOU, T. J., et. al. Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanoparticles. *Chemistry of Materials* [online]. 2006-09, roč. 18, č. 18, s. 4399–4404. ISSN 0897-4756, 1520-5002. DOI: 10.1021/cm060805r.
- ³³ BENSEBAA F., ZAVALICHE F., L'ECUYER P., COCHRANE W. R., VERES T. Microwave synthesis and characterization of Co–ferrite nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2004-09, roč. 277, č. 1, s. 104. ISSN 00219797. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.04.016.
- ³⁴ LIU J., et. al. A simple microwave-assisted decomposing route for synthesis of ZnO nanorods in the presence of PEG400. *Materials Letters* [online]. 2007-09, roč. 61, č. 22, s. 4409–4411. ISSN 0167577X. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.02.014.
- ³⁵ CUSHING B. L., KOLESNICHENKO L. V., O'CONNOR J. CH. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chemical Reviews* [online]. 2004-09, roč. 104, č. 9, s. 3893–3946. ISSN 0009-2665, 1520-6890. DOI: 10.1021/cr030027b.
- ³⁶ SUBIAS G., GARCIA J., PROIETTI G. M., et. al. *X-ray resonant scattering of (004n+2) forbidden reflections in spinel ferrites*: Phys. Rev. B, 2004. ISBN 70155105.
- ³⁷ PAULA F. L. O., et al. Gravitational and magnetic separation in self-assembled clay-ferrofluid nanocomposites. *Braz. J. Phys.* [online]. 2009, roč. 39, s. 163-170. ISSN 0103-9733.
- ³⁸ MOHAMED R. M., RASHAD M. M., HARAZ A. F., SIGMUND W. Structure and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite powders synthesized using organic acid precursor method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2010-07, roč. 322, č. 14, s. 2058–2064. ISSN 03048853. DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.01.034.
- ³⁹ GRIGOROVÁ M., et. al. Magnetic properties and Mossbauer spectra of nanosized CoFe₂O₄ powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 1997-06, roč. 183, s. 163-172.
- ⁴⁰ XINYONG L., CHEN G., PO-LOCK Y., KUTAL C. Preparation and characterization of superparamagnetic nanocrystalline cobalt ferrite materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 1997-06, roč. 21, s. 1881-1883.
- ⁴¹ EL-OKR M. M., SALEM A. M., SALIM S. M., EL-OKR R. M., ASHOUSH M., TALAAT M. H. Synthesis of cobalt ferrite nano-particles and their magnetic characterization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2011-04, roč. 323, č. 7, s. 920–926. ISSN 03048853. DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.11.069.
- ⁴² JESENÁK K. Polymérne ílové nanokompozity. *Chem.Listy* [online]. 2007, roč. 101, s. 657-664.
- ⁴³ DÍEZ-PASCUAL A. M., GÓMEZ-FATOU A. M., ANIA F., FLORES A. Nanoindentation in polymer nanocomposites. *Progress in Materials Science* [online]. 2015-01, roč. 67, s. 1–94. ISSN 00796425. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.002.
- ⁴⁴ LIU C. H., et al. Preparation and characterization of Fe₃O₄/Ag composite magnetic nanoparticles. *Inorganic Materials* [online]. 2008, roč. 44, č. 3, s. 291-295. ISSN 1608-3172.
- ⁴⁵ BRUCE I. J., et. al. Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2004-12, roč. 284, s. 145–160. ISSN 03048853. DOI: 10.1016/j.jmmm.2004.06.032.
- ⁴⁶ Polymer-based magnetic nanocomposites from soft templates. *INL* [online]. [cit. 2014-12-11]. Dostupné z: <http://inl.int/projects/69#>.
- ⁴⁷ PAUL D. R., ROBESON M. L. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* [online]. 2008-07, roč. 49, č. 15, s. 3187–3204. ISSN 00323861. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.04.017.
- ⁴⁸ DOLNÍČEK Z., SULOVSĚ P. *Laboratorní metody výzkumu* [online]. B.m.: Univerzita Palackého v Olomouci, 2005. Dostupné z: http://www.geology.upol.cz/Soubory/2005_Dolnicek_Zdenek_Metody_laboratorniho_vyzkumu.pdf.

- ⁴⁹ ŠAFÁŘOVÁ K. Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie. In: *Workshop: Mikroskopické techniky SEM a TEM, Olomouc* [online]. Dostupné z: http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova_sem.pdf.
- ⁵⁰ KARLÍK M. TEM: pohled do nitra materiálů. *Čs. čas. Fyz* [online]. 2005, roč. 55, s. 457–464.
- ⁵¹ KLOUDA P. *Moderní analytické metody*. 2., upr. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.
- ⁵² NOVOTNÁ R., ŠILHA T., TRÁVNÍČEK Z. *Spektrální metody studia chemických látek*. Olomouc, 2011. Dostupné z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Spektralni_metody.pdf.
- ⁵³ OTYEPKOVÁ E., PRUCEK R., KVÍTEK L., PANÁČEK A., OTYEPKA M. *Základy vybraných experimentálních chemických metod* [online]. B.m.: Univerzita Palackého v Olomouci. Dostupné z: <http://aplchem.upol.cz/predmety/ZVEM/SKRIPTA/ZVEM.pdf>.
- ⁵⁴ DENDISOVÁ M., ŽVÁTORA P., MATĚJKA. *Ramanova spektrometrie* [online]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>.
- ⁵⁵ Atomic Spectroscopy. *ANDOR* [online]. [cit. 2014-12-11]. Dostupné z: <http://www.andor.com/learning-academy/atomic-spectroscopy-atomic-absorption,-emission-and-fluorescence-techniques>.
- ⁵⁶ JANDERKA P., ŠKVARLA J. Studium, pokročilá analýza a mapování povrchů metodou XPS/ESCA S XPS spektrometry thermo scientific. *CHEMAGAZÍN* [online]. 2010, roč. 20, č. 4, s. 24-26.
- ⁵⁷ MAŠEK K., BÁBOR P. Metody povrchové a tenkovrstvé analýzy prvkového složení (XPS, AES, SIMS), difrakce fotoelektronů. *Materials structure* [online]. 2011, roč. 18, č. 4, s. 251-257.
- ⁵⁸ ČUDA J. Měření makroskopických magnetických veličin pomocí magnetometrů. *Katedra experimentální fyziky PŘF UP*, Olomouc 2010. Dostupné z: <http://nanosystemy.upol.cz/upload/10/cuda-mereni.pdf>.
- ⁵⁹ TAN S. T., WENDORFF H. J., PIETZONKA C., JIA H. Z., WANG Q. G. Biocompatible and Biodegradable Polymer Nanofibers Displaying Superparamagnetic Properties. *ChemPhysChem* [online]. 2005-08-12, roč. 6, č. 8, s. 1461–1465. ISSN 1439-4235, 1439-7641. DOI: 10.1002/cphc.200500167.
- ⁶⁰ SINGH, SURYA, NALWA, HARI SINGH. Nanotechnology and health safety – Toxicity and risk assessments of nanostructured materials on human health. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2007-09, roč. 7, č. 9, s. 3048–3070. ISSN 1533-4899. DOI: <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2007.922>.
- ⁶¹ SAJJIA M., OUBAHA M., HASANUZZAMAN M., OLABI G. A. Developments of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol-gel process. *Ceramics International* [online]. 2014-01, roč. 40, č. 1, s. 1147–1154. ISSN 02728842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.06.116.
- ⁶² ALDRICH CHEMICAL CO. Nanomaterials – Controlled Synthesis & Properties. *Material Mattere*. 2009, roč. 4, č. 1. ISSN 1933–9631.
- ⁶³ BARTOVSKÁ L. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. ISBN 80-708-0579-X.
- ⁶⁴ Technologie Nanospider™. *ELMARCO®*. [online]. [cit. 2015-03-27]. Dostupné z: <http://www.elmarco.cz/technologie/technologie/>.
- ⁶⁵ WANG S., et. al. Magnetic composite nanofibers fabricated by electrospinning of Fe₃O₄/gelatin aqueous solutions. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2014-12, roč. 190, s. 126–132. ISSN 09215107. DOI: 10.1016/j.mseb.2014.10.001.
- ⁶⁶ RASBAND W. S. ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2014.

- ⁶⁷ MAENSIRI S., SANGMANEE M., WIENGMOON A. Magnesium Ferrite (MgFe_2O_4) Nanostructures Fabricated by Electrospinning. *Nanoscale Research Letters*. 2008, roč. 4, s. 221-228. DOI: 10.1007/s11671-008-9229-y.
- ⁶⁸ LI D., HERRICKS T., XIA Y. Magnetic nanofibers of nickel ferrite prepared by electrospinning. *Appl. Phys. Lett.* 2003, roč. 83, s. 4586. DOI: 10.1063/1.1630844.
- ⁶⁹ JU Y. W., PARK J. H., JUNG H. R., CHO S. J., LEE W. J. Fabrication and characterization of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanofibers by electrospinning. *Mater. Sci. Eng. B*. 2008.
- ⁷⁰ SAENSUK O., MAENSIRI S., BOOTCHANONT A., SWATSITANG E. Fabrication and magnetic properties of electrospun $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanofibers. *Microelectronic Engineering*. 2014 roč. 126, s. 158-164.
- ⁷¹ XIANG J., CHU Y., SHEN X., ZHOU G., GUO Y. Electrospinning preparation, characterization and magnetic properties of cobalt–nickel ferrite ($\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) nanofibers. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012, roč. 376, s. 57–61.
- ⁷² HÁNA P. TUL. *Hysteresis magnetic loops measurements*. Liberec, 2015.
- ⁷³ TUL. *Pokročilé techniky elektrostatického zvlákňování* [online]. [cit. 2015-05-01]. Dostupné z: <https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/689/course/section/1113/Prezentace%204.pdf>.
- ⁷⁴ ZHANG D., KARKI B. A., RUTMAN D., YOUNG P. D., WANG A., COCKE D., HO H. T., GUO Z. Electrospun polyacrylonitrile nanocomposite fibers reinforced with Fe_3O_4 nanoparticles: Fabrication and property analysis. *Polymer* [online]. 2009, roč. 50, č. 17, s. 4189–4198. ISSN 00323861. DOI: 10.1016/j.polymer.2009.06.062.
- ⁷⁵ WANG H., TANG H., HE J., WANG O. Fabrication of aligned ferrite nanofibers by magnetic-field-assisted electrospinning coupled with oxygen plasma treatment. *Materials Research Bulletin* [online]. 2008, roč. 44, č. 8, s. 1676–1680. ISSN 00255408. DOI: 10.1016/j.materresbull.2009.04.006.
- ⁷⁶ LOPEZ A. J., et al. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Fe_3O_4 MAGNETIC NANOFLUID. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 2010, roč. 30, s. 60-66.