

Povrchová modifikace mikroplniv nanočásticemi pomocí mikrovlné syntézy

Bc. Lukáš Münster

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lukáš Münster**
Osobní číslo: **T11094**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Povrchová modifikace mikroplniv nanočásticemi pomocí mikrovlnné syntézy**

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše na téma práce.
2. Volba systému modifikovaných plniv, volba reakčního systému.
3. Experimentální studie, syntéza materiálů a jejich charakterizace.
4. Diskuze výsledků a formulace závěru.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. SILVA, AR; UNALI, G. Controlled Silver Delivery by Silver-cellulose Nanocomposites Prepared by a One-pot Green Synthesis Assisted by Microwaves. *Nanotechnology*. 2011, Vol.22(31), pp. 315605 (6). ISSN:1361-6528.
2. SIQUEIRA, G; BRAS, J; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers*. 2010, Vol. 2, no. 4, pp. 728-765. ISSN:2073-4360
3. WANG, Q; GENG, B; WANG, S. ZnO/Au Hybrid Nanoarchitectures: Wet-chemical Synthesis and Structurally Enhanced Photocatalytic Performance. *Environmental Science and Technology*. 2009, Vol. 43, no. 23, pp. 8968-8973. ISSN:0013-936X.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Pavel Bažant

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce:

11. února 2013

Termín odevzdání diplomové práce:

17. května 2013

Ve Zlíně dne 11. února 2013


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ/DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním bakalářské/diplomové práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že bakalářská/diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou/diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – bakalářskou/diplomovou práci - nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské/diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské/diplomové práce využít ke komerčním účelům.

Ve Zlíně 16.5.2013

LUKÁŠ MÜNSTER



Jméno, příjmení, podpis

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47b Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělěčně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlázení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce požít na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jim dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídnou k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Práce je rozdělena na dvě logické části. Teoretická část popisuje problematiku mikroplniv, konkrétně celulózu, dále charakterizuje nanočástice a detailně se věnuje popisu nanočástic oxidu zinečnatého a stříbra. Uvádí způsoby modifikace celulózy a definuje základy mikrovlnné syntézy. Praktická práce se zabývá dekorací mikrokrytalické alfa-celulózy nano- a sub-mikročásticemi oxidu zinečnatého a stříbra. K tomu bylo využito jednoduché, mikrovlnami asistované, simultánně vedené srážecí reakce zinečnatých a stříbrných solí ve vodném roztoku zásadou. Dekorovaná celulóza byla charakterizována metodami skenovací elektronové mikroskopie, energiově disperzní analýzy, infračervené spektroskopie a rentgenové difrakční analýzy. Dále byla provedena aktivace celulózy peroxidem vodíku a jodistanem sodným a prozkoumán její vliv na proces dekorace.

Klíčová slova: celulóza, oxid zinečnatý, stříbro, nanočástice, mikrovlny

ABSTRACT

This work is divided into two logic parts. Teoretical part describes overall filler topic and especially cellulose, furher it generally characterizes nanoparticles with focus on zinc oxide and silver nanoparticles. The work describes methods of modifications of cellulose and describes basics of microwave synthesis. Practical part of this work is focused on decoration of microcrystalline alpha-celulose with silver and zinc oxide nano and sub-microparticles. Simple, microwave assisted simultaneous hydrothermal precipitation of zinc and silver salt with alkaline was employed. Decorated cellulose was characterized by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and X-ray diffraction analysis. In next, activation of cellulose by hydrogen peroxide and potassium iodide was performed and its influence on decoration process examined.

Keywords: cellulose, zinc oxide, silver, nanoparticles, microwaves

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu diplomové práce Ing. Pavlu Bažantovi za cenné rady a nepostradatelnou pomoc při provádění experimentů, doc. Ing. et Ing. Ivu Kuřítkovi, Ph.D. et Ph.D. za věcné diskuze a připomínky, Ing. Michalu Machovském a Ing. Jakubu Sedlákovvi za zprostředkování SEM a FTIR problematiky, Ing. Miroslavu Pastorkovy za měření a vyhodnocení XRD analýz. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině za podporu po celou dobu mého studia.

Tato práce byla podpořena Interní grantovou agenturou Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně (projekt č. IGA/FT/2013/014)

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

.....

Lukáš Münster

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 MIKROPLNIVA	11
1.1 CELULÓZA	13
1.1.1 Obecný popis	13
1.1.2 Vlastnosti.....	18
1.1.3 Aplikace.....	19
2 NANOČÁSTICE	20
2.1 NANOČÁSTICE OXIDU ZINEČNATÉHO (ZNO)	22
2.1.1 Obecný popis	22
2.1.2 Vlastnosti.....	24
2.1.3 Aplikace.....	25
2.2 NANOČÁSTICE STRÍBRA (AG).....	25
2.2.1 Obecný popis	26
2.2.2 Vlastnosti.....	27
2.2.3 Aplikace.....	27
3 METODY MODIFIKACE	28
3.1 AKTIVACE POVRCHU CELULÓZY.....	28
3.1.1 Chemické.....	29
3.1.2 Plazmatické.....	32
3.2 RŮST NANOČÁSTIC	33
3.2.1 Pomocí mikrovln (MW)	33
4 CÍLE PRÁCE	37
II PRAKTICKÁ ČÁST	38
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
5.1 MW APARATURA	39
5.2 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE	40
5.3 PŘÍPRAVA MATERIÁLŮ	41
5.3.1 Aktivace povrchu celulózy	41
5.3.2 Růst nanočástic ZnO/Ag	42
5.4 CHARAKTERIZACE.....	46
6 VÝSLEDKY A DISKUZE	48
6.1 XRD.....	48
6.2 FTIR	55
6.3 SEM.....	57
6.4 EDX.....	62
ZÁVĚR	68

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	70
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	82
SEZNAM OBRÁZKŮ	84
SEZNAM TABULEK	86
SEZNAM PŘÍLOH	87

ÚVOD

Celulóza je jedním z nejběžnějších a nejrozšířenějších biopolymerů na světě. Díky své dostupnosti, biodegradabilitě a specifickým vlastnostem je považována za velmi důležitý obnovitelný zdroj pro vývoj biokompatibilního, k přírodnímu prostředí neškodného funkčního materiálu. Nachází se v celé řadě aplikací, jako jsou např. tenké filmy, tkaniny, práškové plniva, netkané textilie a mnohé další. Rostoucího zájmu se též dostává nanočásticím oxidu zinečnatého a stříbra v kombinaci právě s celulórou, ať bakteriálního nebo rostlinného původu, a to hlavně díky uděleným antibakteriálním vlastnostem. Ovšem co se týče nanočástic, je tento fenomén spojen s bezpečnostními riziky, zejména při výrobě a celkové manipulaci. Vlivy nanočástic na lidské zdraví jsou stále předmětem intenzivních diskuzí, hlavně pokud se jedná o celulózu ošetřenou nanočásticemi přítomnou v produktech textilního průmyslu nebo zdravotního sektoru. Právě z tohoto důvodu je nutné věnovat se výzkumu v této oblasti a přípravě nových materiálů, jako jsou kombinace nanočástic stříbra a sub-mikročásteček oxidu zinečnatého a jejich dalšímu zpracování pro případnou eliminaci negativních účinků. Tudíž je v této práci prezentována mikrovlnně asistovaná solvotermální syntéza inovovaných struktur nano- a sub-mikročásteček oxidu zinečnatého a stříbra na celulórových substrátech jako nosičích těchto částic s unikátními vlastnostmi.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 MIKROPLNIVA

Z historického hlediska sahají kořeny prvních plniv, resp. kompozitních materiálů, do více než 3000 př.n.l., kdy Sumerové a Babylóňané využívaly minerálně plněných pryskyřic a asfaltů jako podlahoviny a materiálu ke stavbě silnic. Jako dalších milníky historie aplikace plniv mohou být uvedeny oxidem zinečnatým plněný ebonit (Nelson Goodyear, 1851), kompozit dřevní moučky a šelaku (Samuel Peck, 1852), fenolové pryskyřice plněné celulózu, dřevní moučkou a azbestem (Leo Baekeland, 1907), využití kombinace sazí a přírodního kaučuku v pneumatikách (Binney a Smith, 1914) atd. [1].

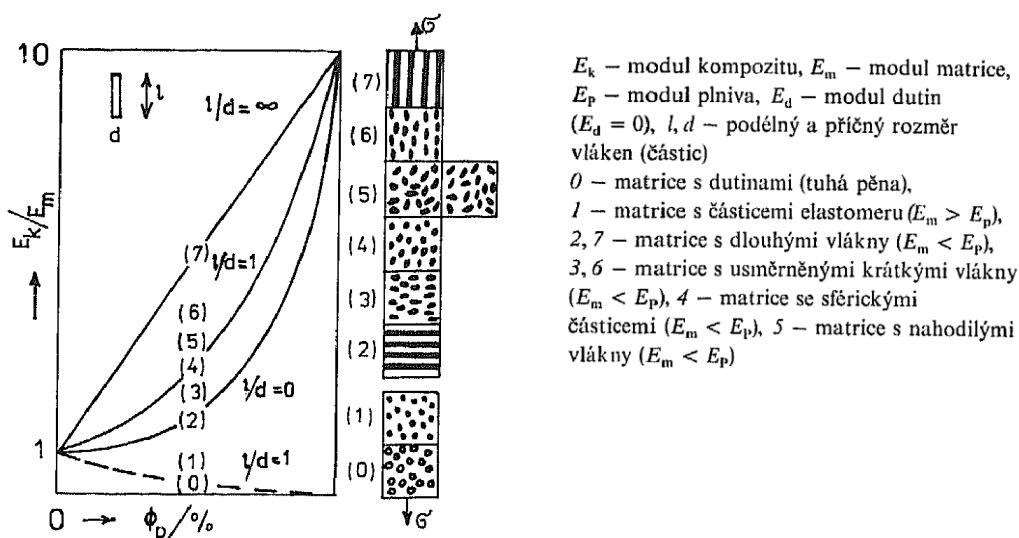
Komerční využití polymerů, a to zejména v oblasti konstrukčních plastů, elastomerů, nátěrů, adheziv atd., téměř vždy vyžaduje úpravu jejich vlastností pomocí nejrůznějších plniv (obecně aditiv). Tímto spojením vzniká nový materiál – kompozit, jenž je tvořen pevnou fází, tj. plnivem (potažmo mikroplnivem, jedná-li se o tvarově charakterizované částice o rozměrech v řádech mikrometrů), inkorporovanou do polymerní matrice [1, 2].

Jedná se o heterogenní systémy tvořené minimálně dvěma fázemi, obvykle rozdílného chemického složení, které se od sebe liší svými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi. Z mikrostrukturního pohledu lze pokládat za kompozity heterogenní systémy, u nichž je nejmenší rozměr pevné fáze větší než 10^{-8} m. Obsah práce není zaměřen na problematiku mikroplniv, proto bude v detailu uvedeno pouze stručné rozdělení a srovnání částicových a vláknitých plniv vhodných pro polymerní kompozitní systémy:

- Částicové – u polymerních kompozitů s částicovými plnivými jsou kromě tvaru (sférického, destičkového, jehlicového, nepravidelného) důležité jejich termomechanické vlastnosti (teplotní roztažnost, tuhost, deformační vlastnosti). Též distribuce velikosti částic a povrchová energie zřetelně ovlivňují mechanické vlastnosti. Malé částice obecně zvyšují konkrétní mechanickou vlastnost (např. pevnost v tahu) [3]. Jako příklad vlivu tvaru částic může být uvedena orientace destičkovitých i vláknitých částic během zpracování. Anorganická plniva (např. uhličitán vápenatý, oxidy křemíku a hliníku, malé skleněné kuličky o průměru 5 až 500 μm , jemně mletá slída, mikroskopické částice kovů) jsou tužší a zpravidla i pevnější než polymerní matrice, přičemž jsou málo plastické (mimo částice kovů), proto jsou jimi tvořené kompozity tužší než matrice a získávají podle typu plniva některé speciální fyzikální a mechanické vlastnosti (větší elektrickou a tepelnou vodivost, menší teplotní roztažnost,

lepší kluzné vlastnosti apod.). Málo tuhé elastomerní částice, které se snadno elasticky deformují, naopak zmenšují tuhost matrice, současně zvětšují jejich houževnatost a v některých případech zlepšují odolnost proti cyklické únavě [4].

- Vlákňité – z uvedených relací (Obr. 1) vyplývá, že vlákňitá výztuž při vhodné orientaci vláken k působícímu silovému toku umožňuje dosáhnout většího zvýšení tuhosti než plniva částicová. Její přínos je však ještě významnější, požaduje-li se kompozit s velkou pevností. Částicová plniva s výjimkou tzv. aktivních plniv s velmi malými rozměry, ale velkým povrchem částic (jako saze nebo silikagel) pevnost polymerních matric nezvyšují a často zmenšují jejich houževnatost [4].



Obr. 1 Vliv částicových a vlákňitých plniv na relativní změnu modulu pružnosti E polymerní matrice [4]

Dále z pohledu ztužujícího efektu, tj. interakce s matricí vedoucí ke zvýšení mechanických vlastností, lze mikroplniva dělit na ztužující a inertní:

- Ztužující – typicky používány v aplikacích vyžadujících zvýšené mechanické vlastnosti, konkrétně pevnost v tahu, tlaku, popř. v krutu. Ztužující efekt výrazně zvyšuje jak modul a creepové chování, tak tvrdost a chování za zvýšené teploty.

- Inertní – nejčastěji používány za účelem snížení ceny, ačkoliv též dramaticky ovlivňují hustotu, smršťování kompozitu, tvrdost a chování za zvýšené teploty [3].

Detailní rozdělení efektů různých typů plniv na vlastnosti matrice viz příloha P I. V praktické části bude věnována pozornost celulóze, proto bude dále podrobněji charakterizována.

1.1 Celulóza

V roce 1838 popsal francouzský chemik Anselme Payen odolný vláknitý materiál z rostlinného pletiva, který připravil pomocí působení kyselin, amoniaku a následné extrakce vodou, alkoholem a éterem. Na základě elementární analýzy determinoval molekulární vzorec $C_6H_{10}O_5$ a později ve své práci pro Francouzskou akademii poprvé použil výraz „celulóza“, jakožto jedné ze složek rostlinné masy [5].

Tisíce let před tímto objevem bylo vlastností celulózy využíváno ve formě dřeva, bavlny a dalších přírodních rostlinných vláken zejména jako zdroje energie, stavebního materiálu a oblečení. Chemicky surová celulóza jako materiál je známý již 150 let, jedním z pionýrů v této oblasti byla firma Hyatt Manufacturing, která v roce 1870 demonstrovala produkci termoplastického polymeru celuloidu (nitrát celulózy připravený reakcí celulózy a kyseliny dusičné [5]) v průmyslovém měřítku. Kobayashi a Shoda v roce 1992 úspěšně chemicky syntetizovali celulózu s použitím enzymů [6].

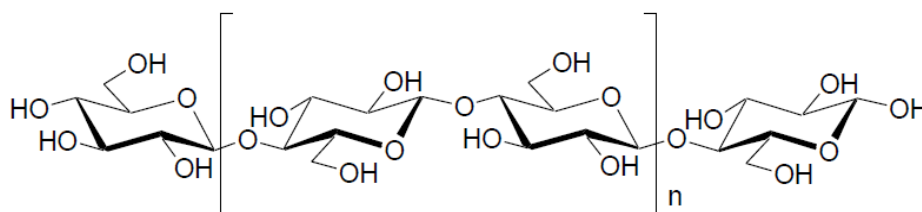
1.1.1 Obecný popis

Celulóza je považována za nejrozšířenější obnovitelný polymer na světě [7], který je biosyntetizován nespočtem živých organismů od vyšších a nižších rostlin, po vodní organismy, bakterie až houby [3, 8].

Jak již bylo zmíněno výše, celulóza je již dlouho komerčně využívaným materiálem. Jejím zdrojem může být bavlna (přes 94% celulózy), vlákna lýka (60 – 80% celulózy) ze lnu, konopí, agáve sisalu, juty a ramie nebo též dřeva (40 – 55% celulózy). Chemické slož-

ní některých známých druhů rostlin je uvedeno v příloze P II. Celulóza se skládá z lineárního homopolysacharidu složeného z β -D-glukopyranózových jednotek spojených pomocí β -1-4 vazeb [9, 10].

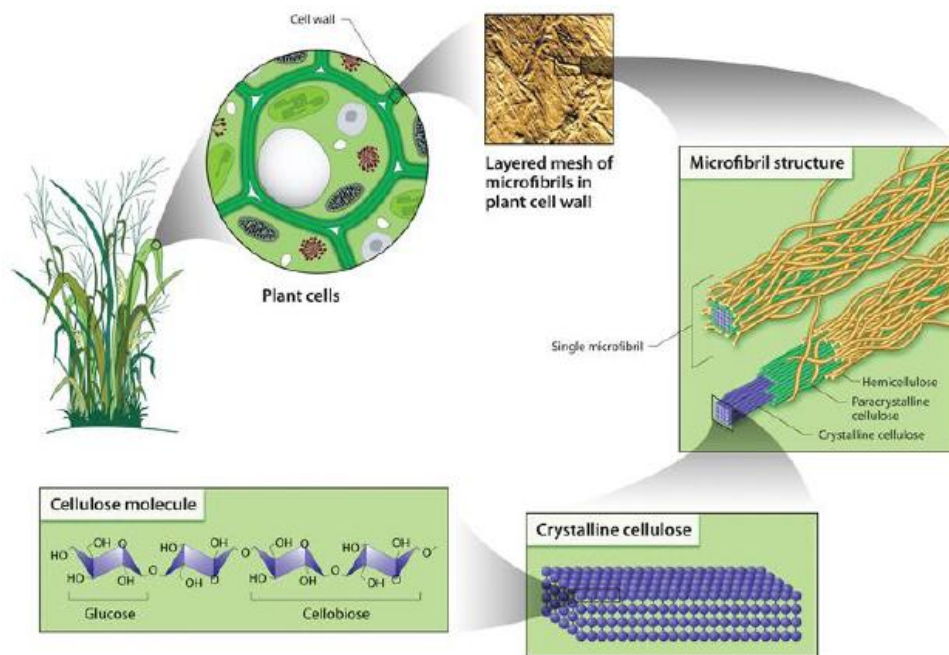
Základní chemická struktura celulózy je prezentována v Obr. 2. Každý monomer nese tři hydroxylové skupiny, díky nimž je schopen materiál formovat vodíkové můstky, což hraje velmi důležitou roli při řízení krystalizace a též určuje fyzikální vlastnosti celulózy [11].



Obr. 2 Základní chemická struktura celulózy s celobiózovou jednotkou [7]

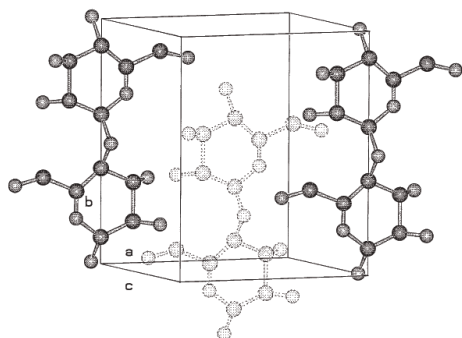
Celulóza je organizována v hierarchických strukturách ve všech rostlinách jako skeletální komponent a doprovodná substance hemicelulózy, ligninu a pektinu. Tato struktura vede k mimořádným vlastnostem přírodních kompozitních materiálů, např. dřevo, bavlna atd. [5].

Celulóza tvoří tzv. mikrofibrilární strukturu (Obr. 3), jež je formována během biosyntézy, kdy se řetězce molekul laterálně stabilizují pomocí vodíkových můstků [12, 13]. Jednotlivé mikrofibrilární útvary celulózy dosahují velikosti 2 – 20 nm [14, 15] a jsou propojeny podél osy neuspořádanými amorfními doménami [16].

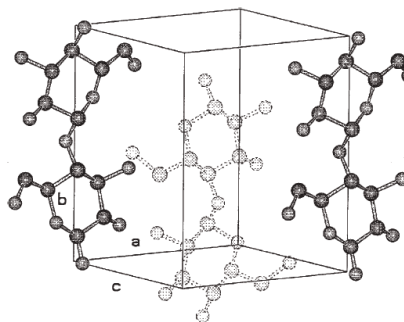


Obr. 3 Schéma buněčné stěny a mikrofibrilární struktura složená z celulózy [17]

IR spektroskopie a rentgenová difrakce celulózy rostlinného původu ukázaly vysoký podíl celulózy ve formě krystalů s rozptýlenými amorfními oblastmi. Nativní celulóza, konkrétně celulóza I, je krystalická forma celulózy. Termín „regenerovaná celulóza“ (viskóza), též známá jako celulóza II, je užíván pro celulózu vysráženou z roztoku, obvykle zásaditého [7]. Právě tyto dva výše zmíněné typy celulózy představují dvě hlavní polymorfni uspořádání. Jedná se o paralelní uložení řetězců (Obr. 4) u typu celulóza I [18, 19] a antiparalelní uložení řetězců (Obr. 5) celulózy II, jenž je zároveň termodynamicky nejstabilnější formou celulózy [9, 19, 20].



Obr. 5 Celulóza I [9]

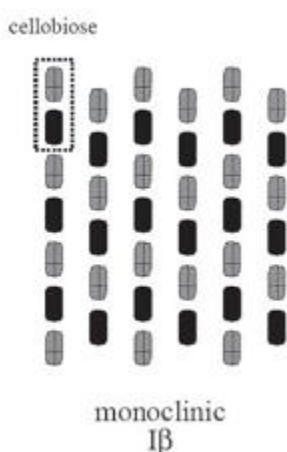
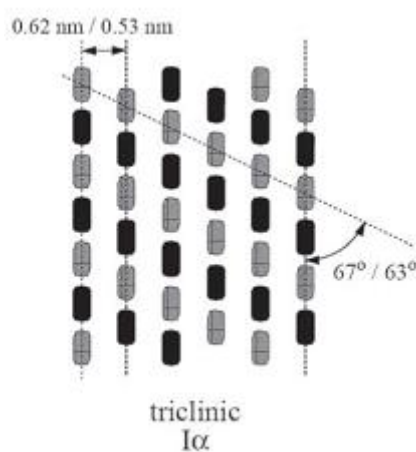


Obr. 4 Celulóza II [9]

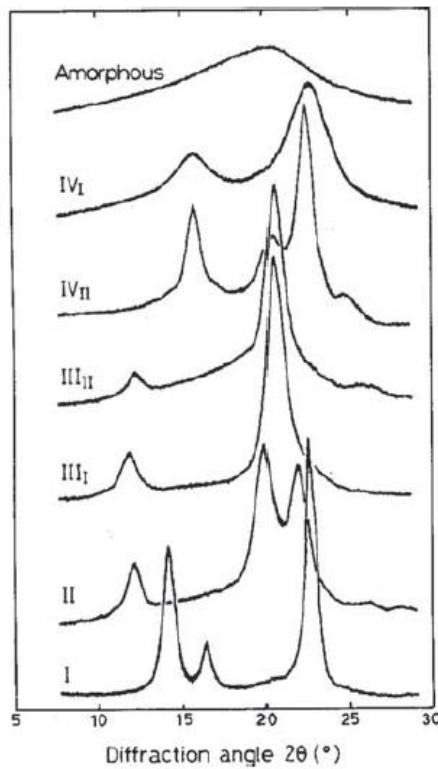
Celulóza I dále vykazuje krystalizaci v různých mřížkách. Existence přítomnosti dvou různých krystalických forem, I_α a I_β , byla demonstrována Attalou a VanderHartem [21]. Nativní celulóza je směs těchto krystalických forem a jejich poměr ovlivňuje některé fyzikální vlastnosti [20].

Celulóza I_β krystalizuje v monoklinické soustavě (Obr. 6), vyskytuje se především v jednoletých rostlinách (ramie, bavlna). Celulóza z mořského pláštěnce obsahuje přibližně 90 % I_β fáze [7].

Celulóza I_α krystalizuje v triklinické soustavě (Obr. 7), hlavním zdrojem tohoto typu je celulóza biosynteizovaná bakteriemi a řasami [7], přičemž sladkovodní řasa *Glaucozystis sp.* obsahuje přibližně 90 % I_α fáze. Působením teploty lze překlopit krystalickou formu do I_β fáze [20, 22].

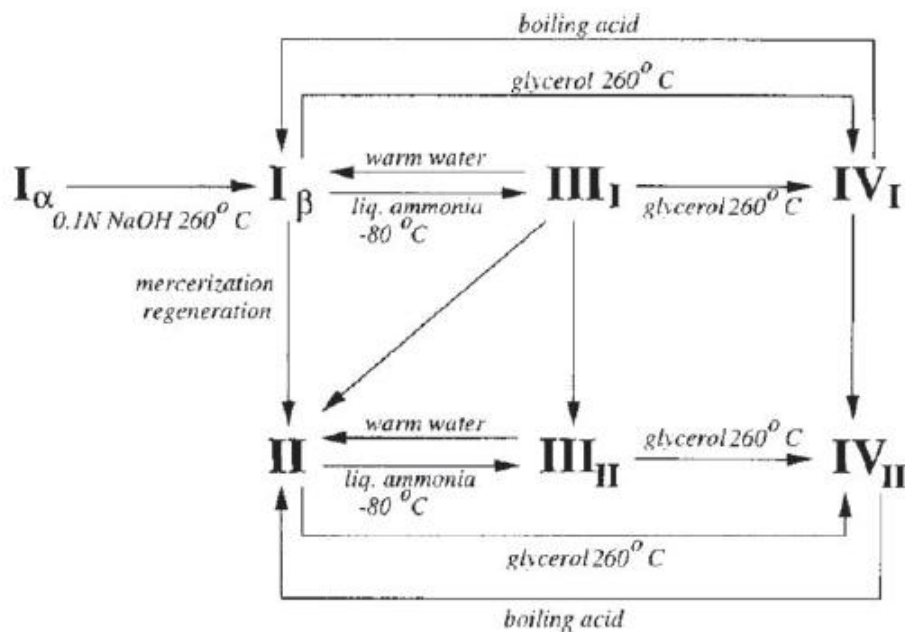
Obr. 7 Fáze I_β [9]Obr. 6 Fáze I_α [9]

Kromě výše zmíněných krystalických forem se celulóza vyskytuje ještě v dalších polymorfických strukturách s rozdílnými difrakčními vzory (Obr. 8), konkrétně III_I , III_{II} , IV_I a IV_{II} , které mohou být vzájemně konvertovány v závislosti na chemické úpravě a zdroji celulózy [7]. Schematické znázornění těchto konverzí je uvedeno v Obr. 9.



Nativní celulóza I, regenerovaná nebo mercerizovaná celulóza II, chemická reakce celulózy I a II s amoniakem za vzniku celulózy III₁ a III₂ a tepelně ošetřená celulóza IV₁ a IV₂.

Obr. 8 Difraktogram různých krystalických forem celulózy [9]



Obr. 9 Schéma konverzí mezi jednotlivými krystalickými formami celulózy [9]

1.1.2 Vlastnosti

Molekulární struktura uděluje celulóze charakteristické vlastnosti jako hydrofilitu, chiralitu, degradibilitu a širokou chemickou variabilitu díky vysoké donorové reaktivitě hydroxylových skupin, jež jsou schopny tvořit vodíkové můstky. Vlastnosti celulózy jsou tudíž dány její hierarchickou supramolekulární strukturou, jako příklad může být uveden fakt, že celulóza II je termodynamicky stabilnější než celulóza I [5, 20]. V rámci celulózy I je pak termodynamicky stabilnější formou typ I_{β} oproti typu I_{α} [23]. Dosažení různých supramolekulárních struktur a jejich terminologie je pak shrnuta v příloze P III.

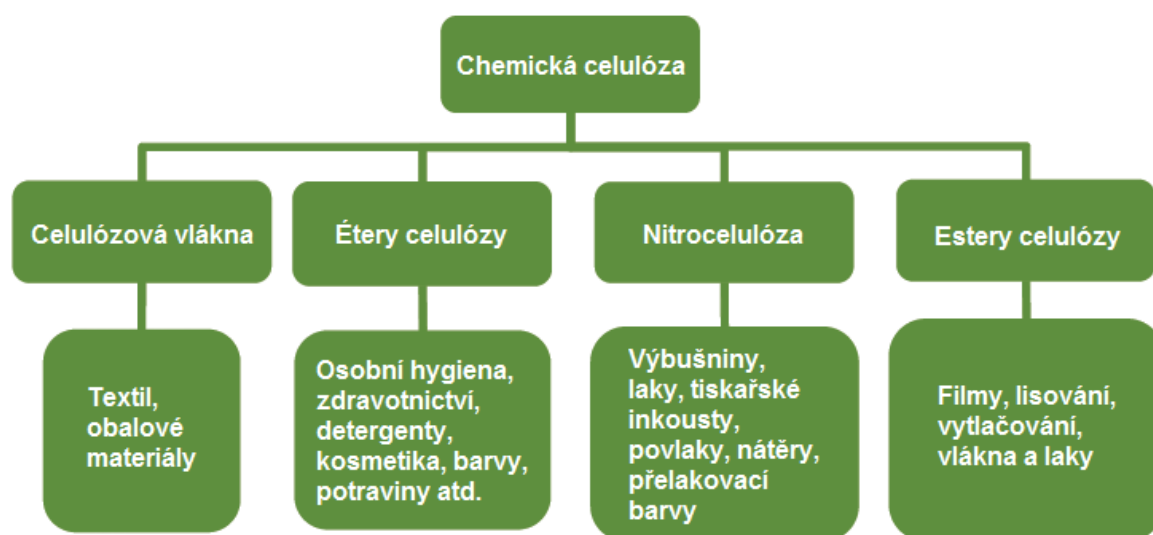
Z obecného hlediska je to přírodní látka bez chuti, zápachu s kontaktním úhlem 20 – 30 ° [24], je nerozpustná ve vodě a většině organických rozpouštědel, jako podstatná část organických sloučenin může být chemicky rozbita za vysokých teplot pomocí koncentrovaných kyselin [25] a může též podléhat degradaci teplem (při působení tlaku 25 MPa a teploty 320 °C u celulózy dochází k amorfizaci ve vodě) [26]. Celulytické mikroorganismy produkující enzymy štěpící celulózu též přispívají k rozkladu tohoto přírodního materiálu [27, 28]. Podle rozpustnosti celulózy v 17,5 % NaOH lze rozlišit tři další typy, a to nerozpustnou alfa-celulózu (považovanou za pravou celulózu), rozpustnou beta-celulózu, jež lze zpětně srážet kyselinami, a rozpustnou gama-celulózu, jež nelze zpětně vysrážet [29].

Vlastnosti celulózy jsou úzce spojeny s polymeračním stupněm, jež je definován původem a zpracováním surového materiálu. V případě dřeva se jedná o hodnoty 300 – 1700, bavlna a další vláknité rostliny mají polymerační stupeň v rozmezí 800 – 1000, podobné hodnoty vykazuje i bakteriální celulóza. Regenerovaná celulóza neboli viskóza, obsahuje pouze 250 – 500 jednotek na řetězec. Jak již bylo zmíněno výše, působením kyselin a enzymů štěpících celulózu (např. celulóza) má za následek kvantitativní rozpad až na D-glukózu. Částečná degradace řetězce práškové celulózy vede k přípravě mikrokryalické celulózy (např. Avicel) se stupněm polymerace mezi 150 – 300 [30, 31]. Kromě polymeračního stupně ovlivňuje vlastnosti celulózy další intermolekulární interakce, síťovací reakce, délky řetězců a jejich distribuce. Oproti syntetickým polymerům se celulóza liší svou výjimečnou polyfunkcionalitou, vysokou tuhostí řetězce a vysokou citlivostí vůči hydrolyze a oxidaci [9].

1.1.3 Aplikace

Celulóza je předmětem zájmu v řadě aplikací. Asi nejrozšířenější a nejznámější aplikací je využití celulózy k výrobě papíru a lepenky [5]. Pokud se jedná o výrobu průmyslových produktů, nejčastěji je využívána celulóza, jenž obsahuje více než 90 % alfa-celulózy, tj. vysoce rafinovanou, nerozpustnou celulózu, která je zbavena cukrů, pektinu a dalších rozpustných složek. Tato forma celulózy je taktéž známa pod pojmem „chemická buničina“ nebo ekvivalentně „chemická celulóza“. Právě variace kvality a složení chemické celulózy určuje její vhodnost pro různé koncové trhy. Celulóza určená k produkci regenerovaných vláken jako jsou rajon a celofán obvykle obsahuje 90 – 92 % alfa-celulózy. Při výrobě esterů celulózy, např. acetátu celulózy, materiálu vhodného pro tvorbu filmů a obalů, je potřeba celulózy o vyšší čistotě (95 – 96 % alfa-celulózy) [32].

Celosvětová produkce chemické celulózy činila v roce 2009 3,6 milionů tun, důležitost tohoto materiálu umocňuje fakt, že mezi lety 1998 až 2009 došlo k 24% nárůstu celosvětové produkce chemické celulózy. V též periodě došlo k 82% nárůstu produkce chemické celulózy v Evropě (z 520 000 tun v roce 1998 na 950 000 tun v roce 2009), k 27% nárůstu produkce v Asii, 19% nárůstu v Africe a pouze 1% nárůstu v Americe [33]. Možné aplikace chemické celulózy jsou shrnuty v Obr. 10.



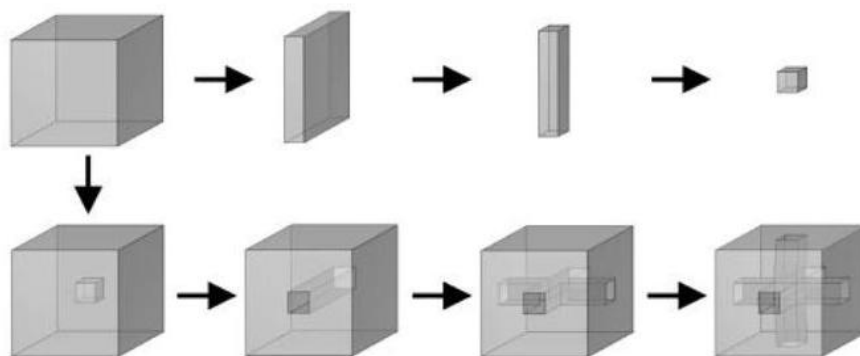
Obr. 10 Aplikace chemické celulózy [34]

2 NANOČÁSTICE

Nanočástice a technologie zabývající se jejich syntézou a aplikací nabývají v posledních letech na důležitosti. Jako jednou z prvních historicky doložených aplikací nanočástic, ač nevědomých, můžeme považovat výrobu barevných skel ve středověku, kdy byly použity malé částice zlata jako zdroj červených pigmentů. Teoretický fyzik, vizionář a nositel Nobelovy ceny Richard Feynman již v 60. letech minulého století předpověděl rozmach interdisciplinární nanovědy, avšak jeho myšlenky zůstaly téměř dvacet let bez povšimnutí, než se jimi začala seriózně zabírat vědecká společnost. Nanotechnologie, jakožto pojem pro technologii zpracování částic křemíku pod velikost jednoho mikronu, byl poprvé použit až v roce 1974 profesorem Noriou Taniguchim z Tokyo Science University [35].

Nanočástice jsou ultra jemné částice s alespoň jedním rozměrem v nanometrovém měřítku (Obr. 11), jinými slovy předpona „nano“ označuje hodnotu 10^{-9} , tedy jednu miliardtinu. Definice nanočástic se však může lišit v závislosti na typu materiálu nebo poli aplikace. V užším slova smyslu se jedná o částice menší než 10 – 20 nm, kde se fyzikální vlastnosti tuhých materiálů drasticky mění. Na druhou stranu, částice s rozměrem v rozptylu od 1 nm do 1 μm lze též nazývat nanočásticemi, popř. submikročáisticemi [36, 37].

Příklady velikosti vybraných nanočástic a dalších nano- a mikroskopických fenoménů jsou prezentovány v Obr. 12.



Obr. 11 Rozdělení hmoty na nanočástice a nanoporézní stav [38]

- Fullereny
- Nanočástice oxidu hlinitého
- Stříbrné nanočástice
- Nanočástice oxidu titaničitého
- Nanočástice železa
- Nanočástice oxidu ceru
- Zinečnaté nanočástice
- Nanočástice oxidů silikonu
- Dendrimery
- Nanojíly
- Nanočástice zlata
- SWCNTs
- MWCNTs

V praktické části bude věnována pozornost pouze nanočásticím ZnO a Ag, proto bude následující část práce zaměřena na tyto nanočástice a jejich popis.

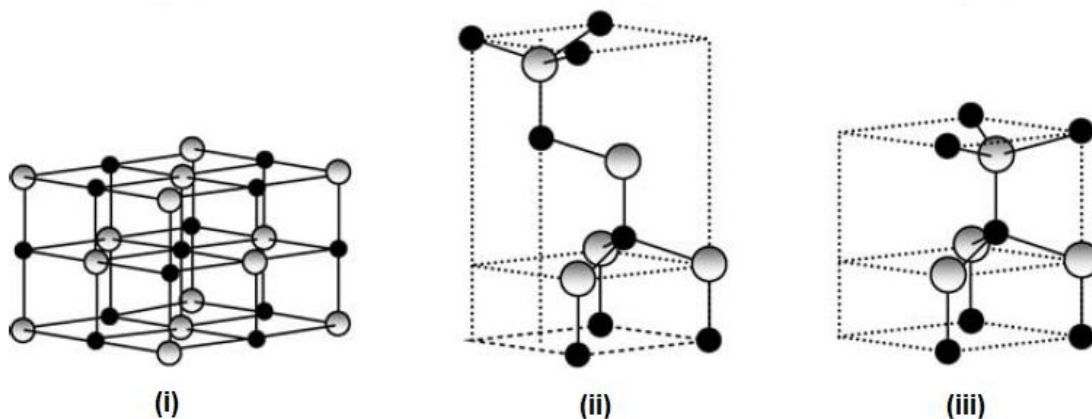
2.1 Nanočástice oxidu zinečnatého (ZnO)

Oxid zinečnatý je předmětem intenzivních studií již od roku 1935 [40], první zprávy o jeho elektrických [41] a optických vlastnostech [42] sahají do 50. let minulého století. Obecně je známý jako anorganický pigment zvyšující tepelnou vodivost, retardér hoření potlačující tvorbu kouře při plnění PVC, který mimo jiné vykazuje synergický efekt s použitím halogenovaných retardérů [43]. Též se v běžné praxi využívá jako neutralizátor kyselosti polyolefinů, jenž může vzniknout důsledkem použitých katalyzátorů (např. Ziegler Natta), kdy zbytky katalyzátoru mohou zapříčinit následnou korozivitu výrobku [3, 43]. V 80. letech minulého století započal intenzivní výzkum nanostruktur [44], jejich růstu a dalším vlastnostem bude věnována následující část práce.

2.1.1 Obecný popis

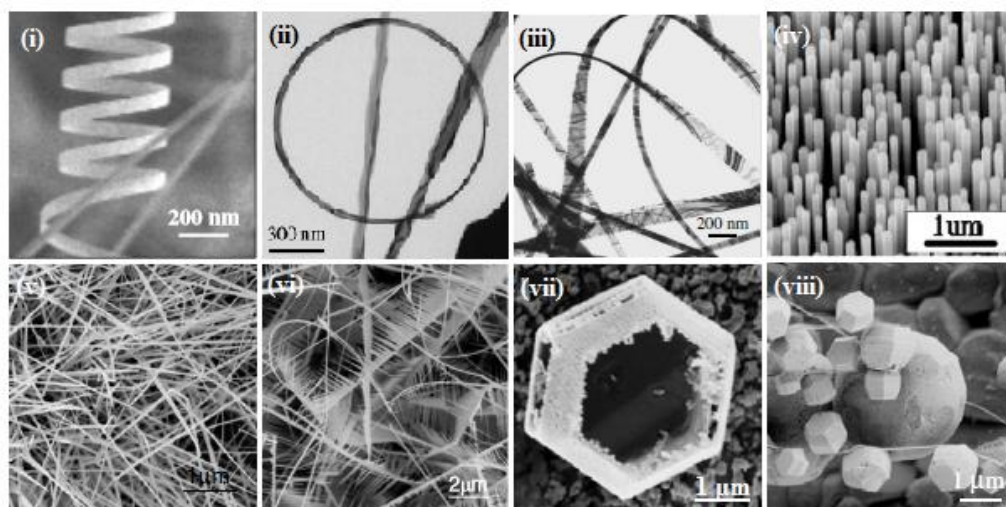
Většina podvojných sloučenin polovodičů II – VI skupiny (CdS, CdSe, ZnSe atd.) krystalizuje v kubické nebo hexagonální struktuře, kde je každý anion obklopen čtyřmi kationty umístěnými v rozích tetrahedronu a vice versa. Oxid zinečnatý se vyskytuje v různých krystalických strukturách a to jmenovitě v hexagonální struktuře, též známé jako wurtzit,

dále zinc blende a rocksalt, jež jsou schematicky zobrazeny v Obr. 13. Wurtzit je za běžných laboratorních podmínek termodynamicky forma ZnO, zinc blende může být stabilizována pouze růstem krystalů ZnO na hexagonálních substrátech [45] a rocksalt forma je stabilní pouze při relativně vysokých tlacích (10 GPa) a nelze ji epitaxiálně stabilizovat [46].



Obr. 13 Krystalické struktury: rocksalt (i), zinc blende (ii), wurtzit (iii) [47]

Konečná morfologie nanočástic ZnO je řízena procesními podmínkami syntézy, tj. teplotou a dobou působení, prekurzory, substráty, koncentrací a pH systému, popř. modulační tlaku v systému [48, 49, 50]. Těmito proměnnými lze dosáhnout různých tvarů nanočástic jako jsou nanotyčinky a nanovlákná, nanotrubičky, hvězdicovité útvary, radiální nanošroubovice, hexagonální mono- a dipyramidy, nanovločky a další 3D morfologie, z nichž některé jsou prezentovány v Obr. 14.



Obr. 14 Nanostruktury ZnO (i), (ii) [51], (iii) [52], (iv) [53], (v) [54], (vi) [55], (vii), (viii) [56]

2.1.2 Vlastnosti

Jako u většiny materiálu, tak i u ZnO, jsou fyzikální a chemické vlastnosti podmíněny krystalickou formou. V této části budou popsány hlavně vlastnosti stabilnější formy ZnO, tj. wurtzitu. Z fyzikálních a vlastností je výhoda možnosti růstu samostatných krystalických substrátů, např. oproti GaN. Jednou z aplikačně nejzajímavějších vlastností je bandgap (energetické mezera) 3,4 eV a vysoká hodnota vazebné energie excitonu 60 meV za laboratorní teploty, což je důležité pro potenciální aplikace v optických zařízeních a optoelektronice [48]. Co se týče mechanických vlastností, hodnoty Youngova modulu u wurtzitu dosahují $111,2 \pm 4,7$ GPa (v epitaxiálním směru 310 ± 40 GPa) a hodnoty tvrdosti $5,0 \pm 0,1$ GPa (v epitaxiálním směru $5,75 \pm 0,8$ GPa) [57, 58].

Mechanické vlastnosti jsou závislé na orientaci krystalů a jejich basálních rovin. Sledování těchto vlastností je důležité pro jejich budoucí možné využití v sestrojování nanozařízení [48, 58].

Aplikačně důležitou mechanickou vlastností je piezoelektrické chování a spontánní polarizaci ZnO krystalů wurtzitu, které jsou dány právě tetrahedrální koordinací a s ní souvisící polaritou atomů této formy. Závislosti jsou popsány v řadě studií zkoumajících napětové piezoelektrické koeficienty [59, 60].

Z hlediska tepelných vlastností pro vysokoteplotní aplikace jsou důležité hodnoty koeficientů teplotní roztažnosti $4,31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a tepelná vodivost $1,02 \pm 0,07 \text{ W/cm.K}$. Z dalších užitečných vlastností je významná biokompatibilita [48] a antibakteriální aktivita vůči mikroorganismům jako jsou gram pozitivní i gram negativní bakterie v různých závislostech (velikosti nanočástic atd.) [61, 62].

2.1.3 Aplikace

Oxid zinečnatý nalézá široké uplatnění skrze různé technologické aplikace a je důležitou sloučeninou nacházející se například barvách, kosmetice, farmaceutickém průmyslu, plastikářských a gumárenských technologiích, bateriích, mýdlech, elektrických zařízeních, textiliích, podlahovinách atd. S narůstajícím množstvím nejrůznějších technologií zabývajících se růstem ZnO nanostruktur, epitaxiálních vrstev, samostatných krystalů a nanočástic se otevírají další možné exotické aplikace. Nové nanostruktury, jako jsou např. uspořádaná nanovlákna, mohou být využitelné jako ploché displaye, zdroje emise elektrického proudu, dále pak plynové, chemické a biologické senzory [63] a emitory ultrafialového záření [64]. Epitaxiální vrstvy krystalů mohou být velkým přínosem pro vývoj v optoelektronice (emitory nebo detektory modrého a ultrafialového záření) [65], piezoelektrických aplikacích [66] a spintronice [67]. V kombinaci s GaN mohou též posloužit jako světelné zdroje [68]. Epitaxiální ZnO formace též slibují možnosti aplikace polovodivých transparentních filmů [69], které své uplatnění mohou nalézt např. v solární technice. Revoluci v existujících technologiích, například použití nanočástic v opalovacích krémech, barvách a povlacích lze sledovat již v dnešní době. Co více, odolnost ZnO proti radiačnímu záření z něj dělá vhodného kandidáta pro aplikace v kosmu [70].

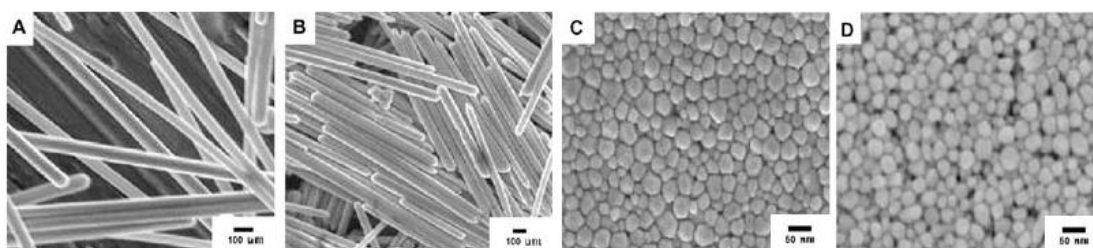
2.2 Nanočástice stříbra (Ag)

Stříbro je již po tisíce let historie široce využíváno v aplikacích zahrnujících klenotnictví, kuchyňské potřeby, oficiální měny, dentální slitiny, fotografii a exploziva. Stříbrné nádoby byly v antických časech používány k uchování vody a vína. Otec moderní medicíny Hippokrates věřil v blahodárné a léčivé účinky práškového stříbra při léčbě vředových one-

mocnění. Sloučeniny stříbra byly též hlavní zbraní proti infekcím ran v první světové válce a obecně do té doby, než byly objeveny antibiotika [71]. Jako jedna z prvních vědecky podložených zdravotních aplikací (C. S. F. Crede, 1884) může být zmíněno použití 1% roztoku dusičnanu stříbrného při léčbě akutní konjunktivitidy novorozenců [72]. Do dnešní doby se stále využívá sulfadiazinový stříbrný krém při léčbě popálenin. Z negativních účinků stříbra v historii lze vzpomenout na nevratnou změnu barvy pokožky, tj. argyrii nebo též argyrózu, k níž může docházet po dlouhodobém vystavení organismu působení sloučenin stříbra [73].

2.2.1 Obecný popis

Nanočástice stříbra jsou obecně menší než 100 nm a obsahují 20 – 15000 atomů stříbra [71]. Tyto částice již byly syntetizovány řadou metod, např. pomocí jiskrového výboje, elektrochemickou redukcí, ozařování roztoku a kryochemickou syntézou [74 – 78]. Morfologie zahrnuje sférické částice, tyčinky, krychle, vlákna a další mnohostěnné útvary, z nichž některé jsou prezentovány v Obr. 15. Důsledek velmi malé velikosti částic vede k nárůstu poměru povrchu k hmotnosti a tím umožňuje více atomům reakci s okolím. Unikátní interakce s bakteriemi a viry byly prezentovány v závislosti na jejich velikostech a tvarech [79].



Obr. 15 Nanostruktury stříbra [80]

Malá velikost uděluje částicím vysokou mobilitu jak v okolním prostředí, tak např. v těle hostitele. Různými technikami syntéz lze též ovlivnit povrchový náboj a aglomerační charakteristiky. Některé stříbrné částice mohou být povrchově ošetřeny, např. silikou s vyu-

žitím mikrovlnného záření [81], nebo mohou být hybridizovány s dalšími materiály za tvorby kompozitních systémů [82].

2.2.2 Vlastnosti

Při dosažení nanoskopických rozměrů, stejně jako mnoho dalších nanomateriálů, vykazují nanočástice stříbra neobvyklé a pozoruhodné fyzikálněchemické vlastnosti a biologickou aktivitu [79, 83, 84]. Mezi nejvíce užité vlastnosti pak zcela jistě patří antibakteriální aktivita a unikátní optické a elektrické vlastnosti, související s rozměrem a velikostí povrchu [85, 86].

S výjimkou výše zmíněné argyrie je stříbro považováno za relativně netoxické pro buňky savců. Otrava stříbrem se může objevit pouze u pracovníků chronicky vystavených působením stříbra. Zvlášť kovové stříbro vykazuje minimální zdravotní nebezpečí [87], nicméně je důležité nezapomínat, že některé materiály při dosažení určitého nanoskopického měřítko mohou zapříčinit vzrůst toxicity při kontaktů s tkání savců, např. uhlík [88].

2.2.3 Aplikace

Díky silné antibakteriální aktivitě nachází nanočástice stříbra uplatnění hlavně v textilním a medicínském sektoru. Jako příklad mohou být uvedeny povrchově ošetřené vlákna stříbrnými nanočásticemi v různých oděvech, spodním prádle či ponožkách [89]. Na trhu se též objevují pračky, mrazáky a klimatizace, jež využívají antibakteriálních účinků stříbra [90]. Použití těchto nanočástic zasahuje do každodenního života ve formě pracích detergentů, antibakteriálních sprejů, čističů vody, barev či hygienických pomůcek [91].

V medicínském sektoru se již nachází nepřeberné množství produktů obsahujících stříbrné nanočástice, např. obvazové materiály, prostředky k ošetření ran a popálenin, anti-koncepční pomůcky, chirurgické nástroje nebo též povrchově ošetřené protetické kostní náhrady [92, 93]. Mezi další významné aplikace pak spadá možnost využití stříbrných nanočástic v povrchově zesílené spektroskopii (SERS, SEIRA, fluorescence atd.) [94 – 96], při labelingu biologických vzorků a dalších terapeutických účelech [83, 97, 98], nebo též jako katalyzátoru [99].

3 METODY MODIFIKACE

V této části práce budou prezentovány některé z možných modifikací celulózy pomocí nanočástic oxidu zinečnatého a stříbra. Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole, kovové nanočástice podléhají v poslední dekádě intenzivnímu výzkumu, jenž otevírá nové možnosti přípravy pokročilých a vysoce funkčních materiálů majících aplikační potenciál v různých oblastech vědy zahrnujících snímací zařízení s inovovanými funkcemi [100], biomedicínu [101] a mnohé další. Vývoj metod imobilizování takovýchto nanočástic na různé povrchy bude velmi důležitým pro velké množství aplikací (např. vodivé substráty, optické snímače nebo specifické membrány). Řada postupů, jak fixovat kovové nanočástice na povrch různých substrátů, již byla vyvinuta a prezentována. Pro příklad mohou být uvedeny modifikace dendrimerů [102], polymerů [103] nebo mikrogelů [104]. Co se týče modifikace celulózy, existuje řada studií zabírajících se touto problematikou, např. růst platinových nanočástic na celulóze s využitím redukčních činidel [105], využití redukčních a stabilizačních vlastností celulózy při syntéze stříbrných, zlatých a platinových nanočástic [106], imobilizací stříbrných nanočástic na povrchu fibril bakteriální celulózy s využitím trietanolaminu jako chelačního a redukčního činidla [107], impregnaci bakteriální celulózy stříbrnými nanočásticemi máčením do roztoku dusičnanu stříbrného a depozicí nanočástic pomocí různých redukčních činidel [108], příprava celulóзовého nanokompozitu s ZnO nanočásticemi pomocí mikrovlnné syntézy a 1-butyl-3-methylimidazolium chloridu [109], dále depozice stříbrných nanočástic na celulózu ošetřenou jodistanem draselným [110] a mnohé další, jež budou dále diskutovány. K metodám povrchové modifikace celulózy nanočásticemi lze přistupovat různými směry a to buď předchozí aktivací povrchu celulózy, tj. zvýšením reaktivity, a následným růstem nanočástic nebo přímým růstem nanočástic pomocí různých mechanismů.

3.1 Aktivace povrchu celulózy

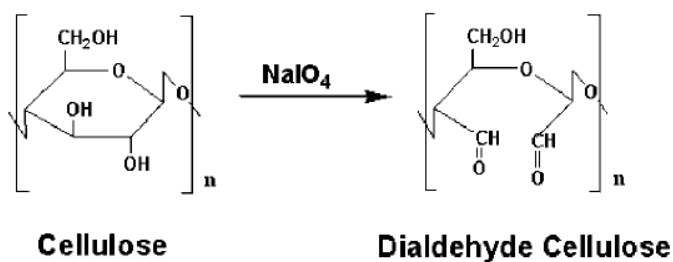
Aktivací povrchu je míněno zvýšení reaktivity pro vytvoření vhodných podmínek pro nukleaci a následný růst nanostruktur. Způsobů, jak aktivovat povrch celulózy, je celá řada, proto budou v detailu rozebrány jen některé, kterým bude posléze věnována pozornost v praktické části. Z obecného hlediska lze rozdělit metody aktivace povrchu celulózy na chemické a plazmatické.

3.1.1 Chemické

U chemických aktivací povrchu jsou jedněmi z nejdůležitějších a nejčastějších reakcí právě oxidace (částečná nebo úplná), které zavádí do struktur celulózy reaktivní karbonylové skupiny popř. i další jiné snadno detekovatelné např. pomocí IR spektroskopie.

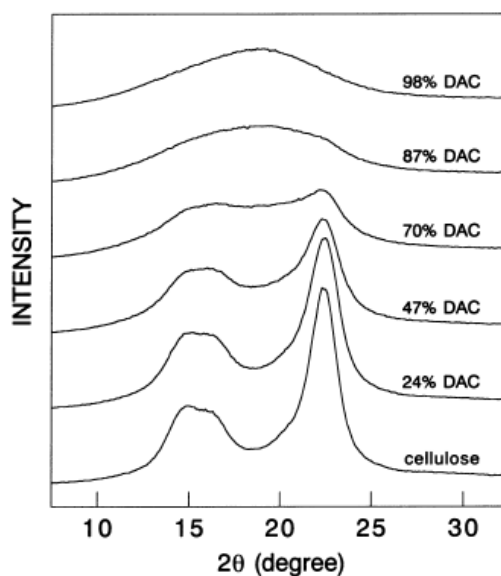
Oxidace pomocí NaIO_4

Jodistanová oxidace celulózy je vysoce specifická reakce konvertující 1,2-dihydroxylové (glykolové) skupiny na párové aldehydické skupiny bez dalších významnějších vedlejších reakcí [110, 111]. Pokud je aplikována na 1,4-glukany, dochází ke štípání C2-C3 vazby (Obr. 16). Kvantitativní pochopení této reakce s celulózou komplikuje složitost vyplývající z hemiacetalové vzniku aldehydu a krystalické povahy celulózy [111].



Obr. 16 Schéma jodistanové oxidace celulózy [110]

Výsledný produkt je nazýván dialdehydem celulózy (DAC) a díky své vysoké reaktivitě může sloužit jako prostředník k dosažení dalších užitných derivátů celulózy, např. dikarboxy celulózy, trikarboxy celulózy, glyoxalu [112, 113] nebo obecně k přípravě karboxylových kyselin, primárních alkoholů [114], iminů a primárních aminů [115]. Stupeň oxidace může být snadno kontrolován v závislosti na použitém množství jodistanu, jak dokazuje studie přípravy částečně oxidovaných celulóзовých materiálů vhodných jako náplň kolony ke kapalinové chromatografii [116], uvolňování léčiv [117], adsorpce iontů těžkých kovů [118] nebo proteinů [119]. Kompletně oxidovaný DAC je též rozpustný v horké vodě a následně může být použit jako síťovací činidlo [113]. V Obr. 17 pak lze vidět rozdíl v difrakčních vzorech v závislosti na stupni oxidace.

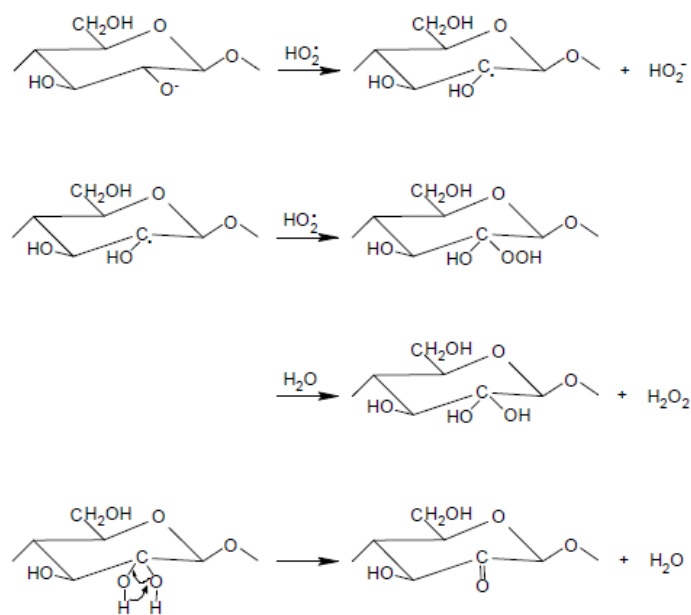


Obr. 17 Difraktogram celulózy a DAC [120]

Z hlediska průmyslových aplikací je tento postup využíván při produkci oxidovaného škrobu [121]. Mezi další aplikace takto modifikované celulózy může patřit použití v papírenském a textilním průmyslu jakožto klíždla nebo adhezivního komponentu, ztužovacího činidla v potravinářství nebo též při činění kůží v kožařském průmyslu [112].

Oxidace pomocí H_2O_2

Peroxid vodíku je nespecifické oxidační činidlo, jež atakuje většinu organických sloučenin. Lewin a Ettinger při studiu reakcí mezi peroxidem vodíku a čištěnými bavlněnými vlákny pozorovali závislost aktivity peroxidu na pH systému a ustanovili, že v alkalických roztocích se tvoří perhydroxylové radikály, které oxidují část hydroxylových skupin na pozici C2 nebo C3. Dosáhli tak oxycelulózy obsahující karboxylické či keto skupiny [122, 123]. Schéma transformace celulózy na oxycelulózu působením peroxidu vodíku v alkalickém prostředí je vyobrazen na Obr. 18.

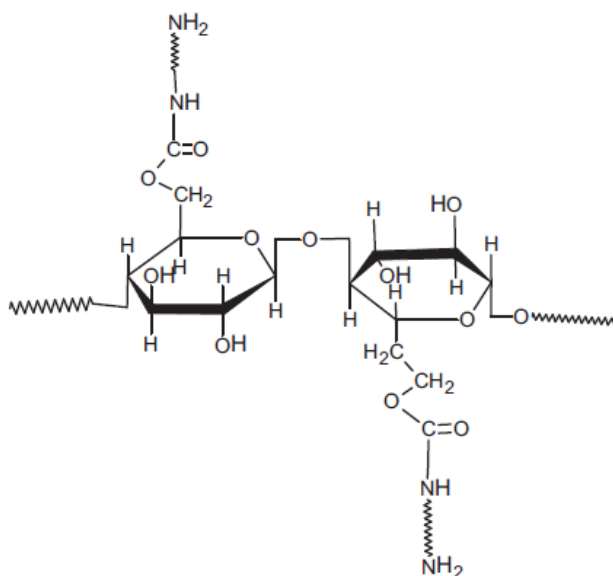


Obr. 18 Schéma oxidace celulózy peroxidem vodíku
v alkalickém prostředí [124]

Oxidační efekt peroxidu na celulózu je v porovnání s jinými metodami oxidace slabší, nicméně stále indukuje transformaci části celulózy na oxycelulózu [125]. Takto aktivované textilie lze využít např. jako nosiče pro biologicky aktivní komponenty – enzymy, stimulatory regenerace a epitelizace nebo též jako antibakteriální činidla [126]. Zajímavou vlastností může být taky možnost imobilizace tranzitních kovových atomů ve formě komplexů [123].

Další metody

Všechny výše zmíněné metody aktivace celulózy byly zaměřeny na oxidaci povrchu, tj. úpravu hydroxylových skupin na karboxylické či aldehydické. Z pohledu zvýšení reaktivity koncových řetězců na povrchu mikroplniva lze např. využít reakce celulózy s di- nebo triaminoalkany za vzniku aminoderivátu celulózy (Obr. 19). Tato technika lze využívat k povrchové aktivaci filmů, vláknitých částic popř. jiných forem celulózy a dále umožňuje vysoce selektivní implantaci nanočástic [127]. Praktická část bude zaměřena pouze na první dva typy aktivace povrchu celulózy.



Obr. 19 Schéma aminoderivátu celulózy [128]

3.1.2 Plazmatické

V této části budou pouze krátce prezentovány některé z možných plazmatických metod aktivace povrchu celulózy. Obecně se jedná o metody měnící povrch v řádech angströmů, zatím co makroskopické vlastnosti zůstávají zachovány a právě tohoto je využíváno hlavně v propagaci biokompatibility materiálů [129]. Mimo to mají plazmatické metody výhodu uniformní modifikace nezávislé na geometrii povrchu [130] a zavádění různých funkčních skupin přímo na inertní povrch [131].

Yasuda a Gazicki (1982) ve své studii dokázali, že povrchy ošetřené plazmatem v atmosféře dusíku, TFE a hexamethydisiloxanu vykazují vyšší kompatibilitu s buňkami krve, kdy nedocházelo k tak rychlé koagulaci. Co se týče celulózy a aktivace jejího povrchu, může být jako příklad uvedeno použití bakteriální celulózy ošetřené plazmatem v kyslíkové, dusíkové a CF_4 atmosféře. Výsledky ukázali zvýšení hydrofility povrchu bakteriální celulózy v případě ošetření plazmatem v kyslíkové a dusíkové atmosféře a zvýšení hydrofobity v atmosféře CF_4 [132].

3.2 Růst nanočástic

Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole, růst nanočástic z definovaných prekurzorů můžeme označit jako „Top down“ přístup v syntéze nanočástic. Tato část se bude věnovat růstu nanočástic působením mikrovlnného záření, které bude dále detailněji popsáno. Též bude stručně zmíněn příklad růstu nanočástic konvenčním indukčním ohřevem. Růst nanostruktur může být samozřejmě ještě dále rozšířen o metody čistě chemické, kdy dochází k depozici nanočástic za laboratorní teploty s použitím vhodných redukčních a srážecích činidel a též růst nanočástic konvenčním indukčním ohřevem. Tyto metody nebudou z důvodu rozsahu práce dále popisovány.

3.2.1 Pomocí mikrovln (MW)

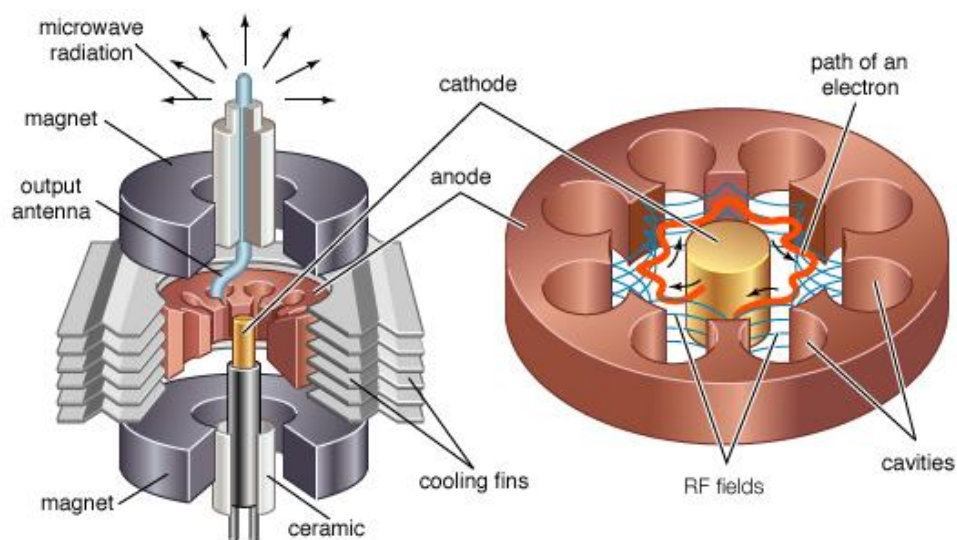
Mikrovlnná chemie je založena na efektivitě interakcí molekul v reakčních směsích (substráty, prekurzory, katalyzátory, redukční nebo srážecí činidla a rozpouštědla) a generovaném elektromagnetickém záření. Tento proces je závislý na specifické polaritě molekul. Pokud se jedná o MW syntézy používající např. vodu nebo jiné polární rozpouštědlo, dochází k absorpci mikrovlnného záření a jeho přeměnou na tepelnou energii, což značně akceleruje reakce v reakční směsi v porovnání s metodami konvenčního ohřevu [133, 134].

Efektivnost MW ohřevu dramaticky redukuje reakční časy (z dnů na minuty), což je potenciálně velmi důležité v procesním inženýrství pro účelné vytváření požadovaných produktů. [135]. Ačkoliv jsou MW asistované syntézy v konvenčních rozpouštědlech na vzestupu, pozornost je v posledních letech věnována také procesům využívající vlnnějších MW technik k životnímu prostředí použitím „zelenějších“ nanokatalyzátorů a rozpouštědel [133, 134]

Mikrovlnné záření

Jedná se o nedestruktivní, neionizující elektromagnetické záření ve frekvenčním rozsahu od 300 MHz do 300 GHz (mezi infračervenými a rádiovými vlnami) s vlnovou délkou 1 cm až 1 m. Aby nedocházelo k interferenci s vlnovými délkami, jež využívají telekomunikace, většina domácích i laboratorních mikrovlnných systémů pracuje na frekvenci 2,45

GHz, což odpovídá vlnové délce 12,2 cm. Interakce mezi tímto elektromagnetickým zářením a hmotou je kvantitativně určena dvěma fyzikálními veličinami, a to dielektrickou permitivitou a magnetickou susceptibilitou. MW záření je emitováno magnetronem (Obr. 20) a dále usměrňováno do mikrovlnné komory [135].

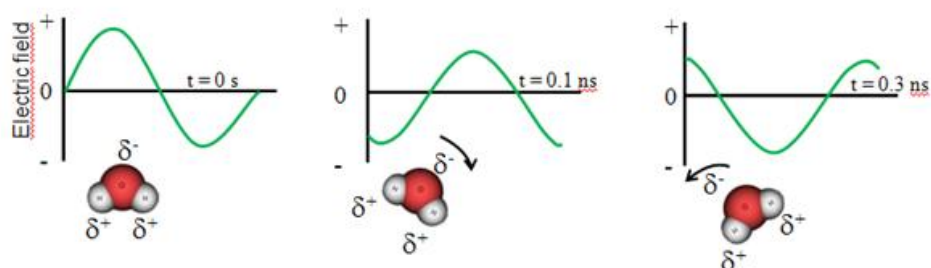


Obr. 20 Schéma magnetronu [136]

Efekty MW záření

Mezi významné efekty mikrovlnného záření patří právě absorpce MW a jejich konverze na tepelnou energii, což může být vysvětleno dvěma klíčovými mechanismy, a to dipólovou polarizací a iontovou kondukcí molekul vody. MW záření též indukuje netermální efekty, jež mohou přispět ke zvýšení reaktivity směsi při ozařování [134].

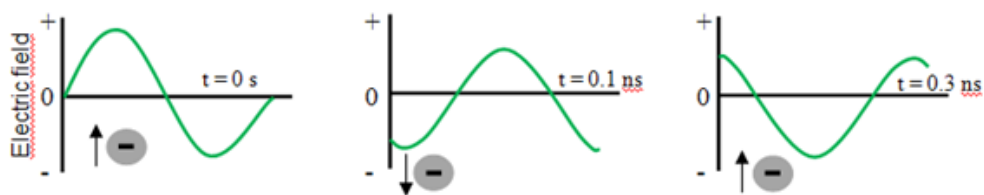
- Dipólová polarizace – je hlavní doménou u materiálů vykazujících tzv. permanentní dipól (např. voda, etanol, aceton), kdy se tyto materiály snaží přeorientovat v oscilačním elektromagnetickém poli (Obr. 21) [134, 135].



Obr. 21 Schéma dipólové polarizace [137]

Podstatným faktorem při dipólové polarizaci je využití frekvence 2,45 GHz, rotace permanentních dipólů se při této frekvenci začnou zpožďovat za oscilací elektrického pole, což je popisováno jako dielektrická ztráta, tj. množství vstupního elektromagnetického záření, které je absorbováno vzorkem a přeměněno na teplo. Při vysokých frekvencích nedochází k rotaci dipólů z důvodu nedostatku času potřebného k přeorientování dipólů v elektrickém poli, a tudíž nedochází k ohřevu. Druhým extrémním případem je využití nízkých frekvencí MW záření, kdy je doba změny směru elektrického pole delší než čas odezvy dipólů. V tomto případě opět nenastává ohřev materiálu působení MW [134, 135].

- Iontová konduktce – je důsledkem pohybu nabitých částic vlivem alternujícího elektrického pole (Obr. 22), kdy se tyto částice navzájem srážejí a vytvářejí teplo. Jedná se o mechanismus s mnohem silnějším tepelným efektem, než je tomu u dipólové polarizace. Tento mechanismus ohřevu má ještě podstatnější důsledky při použití iontových kapalin [134, 135].



Obr. 22 Schéma iontové konduktce [137]

Schopnost látek měnit elektromagnetickou energii na tepelnou je vyjádřena tzv. ztrátovým faktorem $\tan \delta$ (1), což je poměr dielektrických konstant materiálu, jmenovitě dielektrické ztráty ε'' , tj. množstvím absorbované MW energie přeměněné na teplo, a dielektrické konstanty ε' , jenž popisuje schopnost polarizovatelnosti látky [135].

$$\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (1)$$

S rostoucím ztrátovým faktorem rozpouštědla dochází k lepší absorpci MW záření a tím pádem i k rychlejšímu ohřevu. Rozpouštědla s vysokým ztrátovým faktorem se na jednu stranu rychleji ohřívají, avšak penetrační hloubka MW záření je relativně nízká, tudíž dochází k ohřevu jen tenké vrstvy. Naopak rozpouštědla s nízkým ztrátovým faktorem vykazují vyšší penetrační hloubku MW záření. S rostoucí teplotou systémů založených na organických rozpouštědlech nebo vodě hodnoty ztrátového faktoru klesají, tudíž je MW ohřev při vysokých teplotách méně efektivní [135].

4 CÍLE PRÁCE

Na základě zadání byla provedena volba systému modifikovaných plniv, volba reakčního systému:

- Jako mikroplnivo byla zvolena alfa-celulóza a její oxidované formy pomocí působení jodistanu sodného a peroxidu vodíku.
- Pomocí MW ohřevu alfa-celulózu a její oxidované formy modifikovat nanočásticemi ZnO, Ag a jejich kombinací z rozpustných prekurzorů – octan zinečnatý, dusčínan stříbrný a srážecí a redukční činidlo hexamethylentetramin.

Pro experimentální část byly stanoveny cíle:

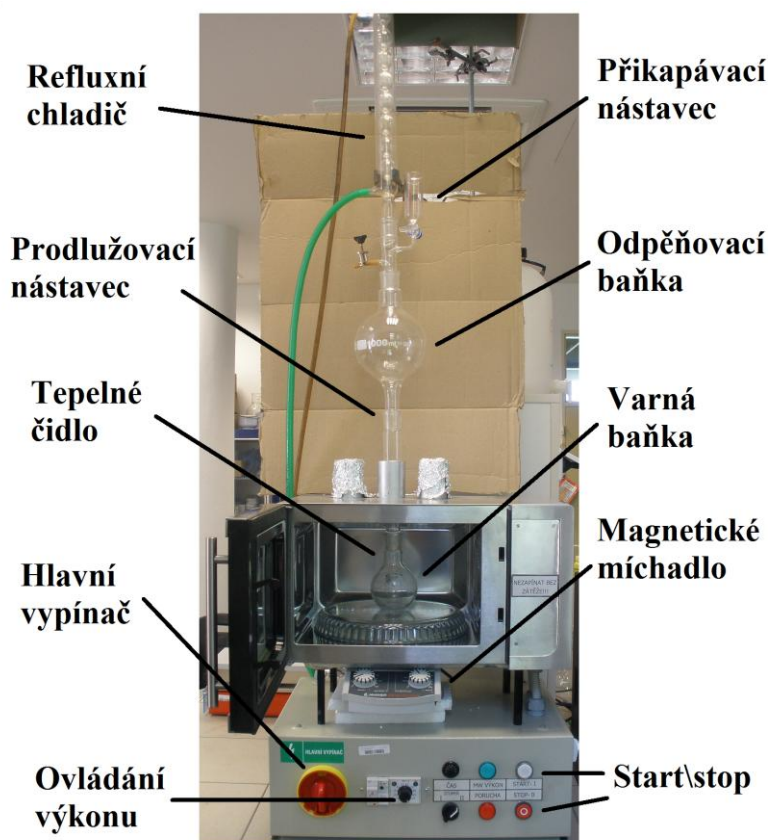
- Mikrovlnami asistovaná syntéza materiálů a jejich charakterizace (XRD, FTIR, SEM a EDX):
 - Připravit materiály modifikované Ag, ZnO, a jejich kombinací, na bázi
 - Alfa-celulózy
 - Aldehydizované celulózy
 - Oxidované celulózy
 - Prostudovat vliv koncentrace prekurzorů na syntézu modifikovaných mikroplniv

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 MW aparatura

Mikrovlnný generátor MWG1K-10 (Radan, Česká Republika) kombinovaný s mikrovlnnou pecí ECG MTD 230 SS pracuje při standardní frekvenci 2,45 GHz s maximálním výkonem 800 W. Mikrovlnný generátor umožňuje modulaci výkonu v rozmezí 10 – 100 %, při práci bylo vždy využíváno 100 % výkonu MW pece. Pozorování teploty bylo zprostředkováno infračerveným tepelným čidlem, umístěným na zadní straně MW pece. Dále bylo k zařízení připojeno magnetické míchadlo umístěné pod MW pecí. Tento otevřený systém se skládá z 250 ml varné baňky umístěné v reakční komoře MW pece, prodlužovacího nástavce vyvedeného střední hliníkovou vložkou (zbylé byly ucpány hliníkovou fólií), 1000 ml odpěňovací baňky, přikapávacího nástavce a refluxního chladiče. Výše zmíněné součásti MW aparatury jsou popsány v Obr. 23.



Obr. 23 MW aparatura

5.2 Použité materiály a chemikálie

Mikroplnivo:

- Prášková alfa-celulóza; výrobce: Sigma-Aldrich; CAS: 9004-34-6; objemová hustota: 3,1 – 4,3 cm³/g.

Oxidační činidla:

- Jodistan sodný NaIO₄; výrobce: Ing. Petr Švec, PENTA Chrudim; CAS: 7790-28-5; číslo šarže: 1705040512; M_r : 213,89 g/mol; relativní hustota: 3,87 g/cm³ (20 °C); pH: 5,2; čistota: p.a. (min. 99 %).
- Peroxid vodíku H₂O₂; výrobce: Ing. Petr Švec, PENTA Chrudim; CAS: 7722-84-1; číslo šarže: 1206290611; M_r : 34,02 g/mol; relativní hustota: 1,11 g/cm³ (20 °C); pH: 2 – 4 (100 g/l H₂O, 20 °C); čistota: p.a. 30 %.

Prekurzory:

- Octan zinečnatý dihydrát (CH₃COO)₂Zn.2H₂O; výrobce: Ing. Petr Švec, PENTA Chrudim; CAS: 5970-45-6; číslo šarže: 190707; M_r : 219,50 g/mol; relativní hustota: 1,74 g/cm³ (20 °C); pH: 6 – 8 (50 g/l H₂O, 25 °C); čistota: p.a. (min. 98,5 %).
- Dusičnan stříbrný AgNO₃; výrobce: Ing. Petr Švec, PENTA Chrudim; CAS: 7761-88-8; číslo šarže: 150807; M_r : 169,87 g/mol; relativní hustota: 4,35 g/cm³ (20 °C); pH: 5,4 – 6,4 (100 g/l H₂O, 20 °C); čistota: p.a. (min. 99 %).

Redukční činidla:

- Hexamethylenteramin (HMTA) C₆H₁₂O₄; výrobce: Lach-ner Neratovice; CAS: 100-97-0; číslo šarže: PP/2011/07757; M_r : 140,19 g/mol; relativní hustota: 1,331 g/cm³ (20 °C); pH: 8,5 – 9,5; čistota: p.a. (99,6 %).

Modifikátory pH:

- Hydroxid sodný NaOH; výrobce: Ing. Petr Švec, PENTA Chrudim; CAS: 1310-73-2; číslo šarže: 1608040811; M_r : 40,00 g/mol; relativní hustota: 2,35 g/cm³ (20 °C); pH: 14; čistota: p.a. (min. 98 %).

5.3 Příprava materiálů

Z chemikálií a materiálů zmíněných v předcházející kapitole byly připraveny nejprve vzorky aktivované celulózy jodistanem sodným a peroxidem vodíku. V dalším kroku byly syntetizovány pomocí MW ohřevu samostatné nanočástice ZnO, Ag a jejich kombinace o definovaných koncentračních závislostech. Dále byli vzorky oxidované celulózy (včetně neaktivované celulózy) modifikovány těmito nanočásticemi za působení MW.

5.3.1 Aktivace povrchu celulózy

Oxidace pomocí NaIO_4

Při oxidaci celulózy jodistanem sodným bylo postupováno dle [113]. 10 g alfa-celulózy bylo přidáno do 500 ml destilované vody a rozpuštěno spolu s 16,5 g jodistanu sodného. Tato reakční směs byla míchána za tmy magnetickým míchadlem při 500 ot/min po dobu 72 hodin. Po uplynutí výše zmíněného časového intervalu byl vzorek centrifugován při 6000 ot/min, separován a smíchan s 200 ml etylenglykolu aby došlo k odstranění zbytkových jodistanových anionů. Po této proceduře byl vzorek opět centrifugován při 6000 ot/min, separován, zředěn a promýván destilovanou vodou na nitrocelulóзовém filtru s velikostí pórů 0,40 μm . Výsledný produkt byl sušen při 40 °C do konstantní hmotnosti a zvážen. Takto připravený vzorek (DACxx) byl dále charakterizován a modifikován.

Oxidace pomocí H_2O_2

Při oxidaci celulózy peroxidem vodíku byly testovány různé metody. Vzorek PAXx byl připraven reakcí 1 g alfa-celulózy s 20 ml 30% H_2O_2 , který byl míchán na třepačce (250 kmitů/min) po dobu 10 minut a posléze promýván a filtrován destilovanou vodou na 0,40 μm filtru s následným vysušením (40 °C, do konstantní hmotnosti) a charakterizací. Jelikož byla popsána oxidace celulózy v zásaditém prostředí [123] byl připraven vzorek PBxx reakcí 1 g alfa-celulózy s 50 ml 5M NaOH, který byl míchán na třepačce (250 kmitů/min) po dobu 50 hodin s následným přidavkem 50 ml 30% H_2O_2 a dalším míchání na třepačce (250 kmitů/min) po dobu 15 hodin. Tento proces byl proveden za tmy. Po uplynutí

této doby byl vzorek centrifugován, promýván a filtrován destilovanou vodou na 0,40 μ m filtru s následným vysušením (40 °C, do konstantní hmotnosti) a charakterizací.

5.3.2 Růst nanočástic ZnO/Ag

ZnO/Ag – samostatně připravené nanočástice

Při přípravě samostatných nanočástic ZnO, Ag a jejich kombinace bylo postupováno následně. Navážky prekursoru ZnO nanočástic (octan zinečnatý dihydrát, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a Ag nanočástic (dusičnan stříbrný, AgNO_3) byly voleny v závislosti na jejich jednotném poměru látkového množství k redukčnímu a srážecímu činidlu (hexamethylentetramin, HMTA). Tato závislost je uvedena v Tab. 1.

Tab. 1 Poměr látkového množství a související navážky prekursorů a redukčního činidla

Kód série	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	AgNO_3	HMTA
(A) = 1	0,05 mol (10,975 g)	0,005 mol (0,849 g)	0,05 mol (7,001 g)
(B) = 1/10	0,005 mol (1,098 g)	0,0005 mol (0,085 g)	0,005 mol (0,700 g)
(C) = 1/50	0,001 mol (0,220 g)	0,0001 mol (0,017 g)	0,001 mol (0,140 g)

Při MW syntéze samostatných ZnO (popř. Ag) nanočástic byl vždy daný prekurzor rozpuštěn ve 100 ml, srážecí činidlo HMTA pak vždy v 50 ml dest. vody. Při MW syntéze kombinující jak ZnO, tak Ag nanočástice, byl vždy prekurzor ZnO nanočástic rozpuštěn v 80 ml a prekurzor Ag nanočástic ve zbylých 20 ml, srážecí činidlo pak opět v 50 ml dest. vody. Celkový objem reakční směsi pak vždy činil 150 ml.

MW syntéza vždy zahrnovala 2 minutový mikrovlnný předehřev roztoku prekursoru, popř. směsi prekursorů, s následným přidavkem redukčního a srážecího činidla HMTA skrze přikapávací nástavec. Následoval MW ohřev po dobu dalších 10 minut, tj. celkový čas všech prováděných syntéz činil 12 minut. V průběhu všech syntéz byla reakční směs intenzivně míchána magnetickým míchadlem při 250 ot/min. V Tab. 2 je uvedeno složení a značení vzorků, přičemž (A), (B) a (C) jsou odkazy na Tab. 1, tj. látkové množství a navážky

prekurzorů, jenž jsou značeny Zn^{+2} , Ag^{+} a HMTA. Symbol - (mínus) znamená, že látka není zahrnuta do syntézy.

Tab. 2 Složení a značení vzorků samostatně syntetizovaných nanočástic ZnO, Ag a jejich kombinace

Typ částic	(A)				(B)				(C)			
	#	Zn^{2+}	Ag^{+}	HMTA	#	Zn^{2+}	Ag^{+}	HMTA	#	Zn^{2+}	Ag^{+}	HMTA
ZnO	01	+	-	+	04	+	-	+	07	+	-	+
Ag/ZnO	02	+	+	+	05	+	+	+	08	+	+	+
Ag	03	-	+	+	06	-	+	+	09	-	+	+

U všech MW syntéz byl reakční systém po výše uvedené době MW ohřevu samovolně zchlazen na teplotu cca 50 °C, separován na filtru (velikost póru 0,23 μ m), sušen při 40 °C do konstantní hmotnosti a dále charakterizován.

ZnO/Ag – modifikace neaktivované alfa-celulózy

Při modifikaci neaktivované celulózy nanočásticemi ZnO, Ag a jejich kombinací byl postup téměř totožný, jako v předcházející kapitole s tím rozdílem, že byl k reakční směsi prekurzorů vždy přidán 1 g alfa-celulózy, který byl předem míchán na třepačce (250 km^{-1}/min) v 20 ml dest. vody po dobu 10 minut a následně filtrován. Posledním rozdílem oproti přípravě nanočástic z předchozí kapitoly bylo použití 0,40 μ m filtru při závěrečné filtraci již ochlazené reakční směsi. V Tab. 3 je uvedeno složení a značení vzorků, přičemž (A), (B) a (C) jsou odkazy na Tab. 1, tj. látkové množství a navážky prekurzorů, jenž jsou značeny Zn^{+2} , Ag^{+} a HMTA. Symbol - (mínus) znamená, že látka není zahrnuta do syntézy.

Tab. 3 Složení a značení vzorků neaktivované celulózy modifikované nanočásticemi ZnO, Ag a jejich kombinací

	Typ částic	(A)				(B)				(C)			
		#	Zn ²⁺	Ag ⁺	HMTA	#	Zn ²⁺	Ag ⁺	HMTA	#	Zn ²⁺	Ag ⁺	HMTA
Neaktivovaná alfa-celulóza	ZnO	10	+	-	+	13	+	-	+	16	+	-	+
	Ag/ZnO	11	+	+	+	14	+	+	+	17	+	+	+
	Ag	12	-	+	+	15	-	+	+	18	-	+	+

ZnO/Ag – modifikace alfa-celulózy oxidované H₂O₂

Při modifikaci H₂O₂ oxidované alfa-celulózy nanočásticemi ZnO, Ag a jejich kombinací byl postup totožný, jako v předcházející kapitole s rozdílem, že místo neaktivované celulózy byl vždy k reakční směsi prekurzorů přidán 1 g alfa-celulózy, který byl předem míchán na třepačce (250 kmitů/min) v 20 ml 30% peroxidu vodíku po dobu 10 minut a následně filtrován na 0,40μm filtru. V Tab. 4 je uvedeno složení a značení vzorků, přičemž (A), (B) a (C) jsou odkazy na Tab. 1, tj. látkové množství a navážky prekurzorů, jenž jsou značeny Zn²⁺, Ag⁺ a HMTA. Symbol - (mínus) znamená, že látka není zahrnuta do syntézy.

Tab. 4 Složení a značení vzorků H₂O₂ oxidované celulózy modifikované nanočásticemi ZnO, Ag a jejich kombinací

	Typ částic	(A)				(B)				(C)			
		#	Zn ²⁺	Ag ⁺	HMTA	#	Zn ²⁺	Ag ⁺	HMTA	#	Zn ²⁺	Ag ⁺	HMTA
H ₂ O ₂ oxidov. alfa-celulóza	ZnO	19	+	-	+	22	+	-	+	25	+	-	+
	Ag/ZnO	20	+	+	+	23	+	+	+	26	+	+	+
	Ag	21	-	+	+	24	-	+	+	27	-	+	+

ZnO/Ag – modifikace alfa-celulózy oxidované NaIO₄

Při modifikaci NaIO₄ oxidované alfa-celulózy nanočásticemi ZnO a Ag byl postup totožný, jako v předcházejících kapitolách. K reakční směsi prekurzorů byl přidán 1 g předem oxidované alfa-celulózy jodistanem popsané výše v této kapitole. Při dodržení postupů z předcházejících částí však došlo ke kompletnímu rozpuštění NaIO₄ oxidované alfa-celulózy, tudíž byla pevná fáze oddělena centrifugací a kapalná fáze byla odpařena v sušárně při 40 °C. Kvůli náročnosti procesu (odpařování velkých množství vody kapalně fáze) byl sledován a dále charakterizován pouze jeden vzorek připravený z nejvyšších navážek kombinace prekurzorů ZnO a Ag nanočástic. Kapalná fáze získaná tímto způsobem byla označena jako vzorek č. 28A a pevná fáze jako vzorek č. 28B.

ZnO/Ag – modifikace neaktivované alfa-celulózy s celulórou oxidovanou NaIO₄

Jako poslední MW modifikace mikroplniva nanočásticemi ZnO a Ag byla zvolena kombinace neaktivované alfa-celulózy a alfa-celulózy oxidované NaIO₄. Nejprve byla směs 1 g neaktivované alfa-celulózy a 1 g alfa-celulózy oxidována jodistanem rozpuštěna v 20 ml dest. vody a MW ohřívána 2 minuty. Po uplynutí této doby byly do reakčního systému zavedeny prekurzory ZnO a Ag nanočástic rozpuštěné v 80 ml dest. vody (konečný objem reakční směsi 100 ml). Tato směs byla poté MW ohřívána 2 minuty s následným přidavkem (skrze přikapávací nástavec) redukčního a srážecího činidla HMTA rozpuštěného v 50 ml dest. vody. Následoval 10 minutový MW ohřev, tj. celkový čas MW syntézy činil 14 minut. Výsledný produkt byl separován filtrací na 0,40μm filtru s následným vysušením (40 °C, do konstantní hmotnosti) a charakterizací. V Tab. 5 je uvedeno složení a značení vzorků, přičemž (A), (B) a (C) jsou odkazy na Tab. 1, tj. látkové množství a navážky prekurzorů, jenž jsou značeny Zn⁺², Ag⁺ a HMTA. Symbol - (mínus) znamená, že látka není zahrnuta do syntézy.

Tab. 5 Složení a značení vzorků NaIO_4 oxidované celulózy s neaktivovanou celulózou modifikovanou nanočásticemi ZnO a Ag

	Typ částic	(A)				(B)				(C)			
		#	Zn^{2+}	Ag^+	HMTA	#	Zn^{2+}	Ag^+	HMTA	#	Zn^{2+}	Ag^+	HMTA
Ox.+neak. celulóza	Ag/ZnO	29	+	+	+	30	+	+	+	31	+	+	+

5.4 Charakterizace

V této části budou krátce popsány metody a přístroje, jimiž byly charakterizovány výše zmíněné syntetizované materiály.

Krystalická struktura byla zkoumána pomocí rentgenové difraktometrie (XRD) s využitím multi-funkčního rentgenového difraktometru PANalytical X'Pert Pro MPD (PANalytical, Nizozemsko) s $\text{Cu-K}\alpha$ rentgenovým zdrojem emitujícím záření o vlnové délce 1,5418 Å pracujícího při 40 kV a 30 mA. K vyhodnocení složení vzorků z XRD byl použit software PANalytical X'Pert HighScore. Měření byla provedena v rozsahu 10 – 90 $2\theta^\circ$ pro vzorky samostatně syntetizovaných částic a v rozsahu 5 – 90 $2\theta^\circ$ pro vzorky čisté a modifikované alfa-celulózy.

Identifikace a strukturní charakterizace připravených vzorků byla provedena pomocí infračervené spektroskopie (FTIR). K tomuto účelu byl využit přístroj Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific, USA) v módu zeslabené úplné reflektance (ATR) s ZnSe krystalem se spektrálním rozsahem vlnových délek 680 – 4000 cm^{-1} , počtem skenů 64, rozlišením 2 a korekcí na atmosférické jevy. Dále pak v módu difúzní reflektance (DRIFT) s využitím neabsorbujícího materiálu KBr se spektrálním rozsahem vlnových délek 400 – 4000 cm^{-1} , počtem skenů 64, rozlišením 4 a korekcí na atmosférické jevy. Ke sběru dat byl využit spektroskopický software OMNIC SPECTA 2.

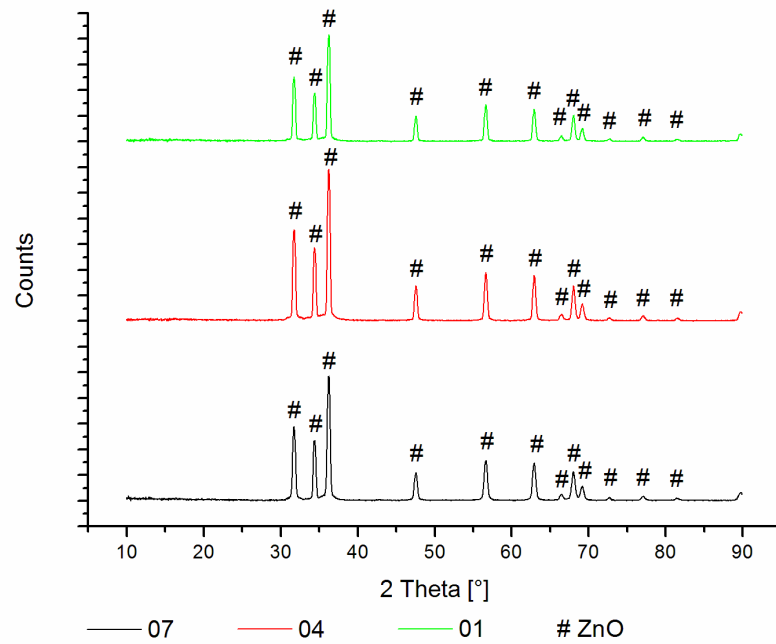
K sledování mikrofotografií byl využit skenovací elektronový mikroskop (SEM) Vega II LMU (Tescan, Česká Republika) vybaveným SE a BSE detektorem. Aby bylo možné toto sledování, bylo potřeba vzorky nejprve pokovit nanočásticemi zlata pomocí naprašo-

vačky SC 7640 (Quorum Technologies Ltd, UK). Veškeré snímání bylo provedeno při urychlovacím napětí 10 kV ve vakuu 10^{-3} Pa.

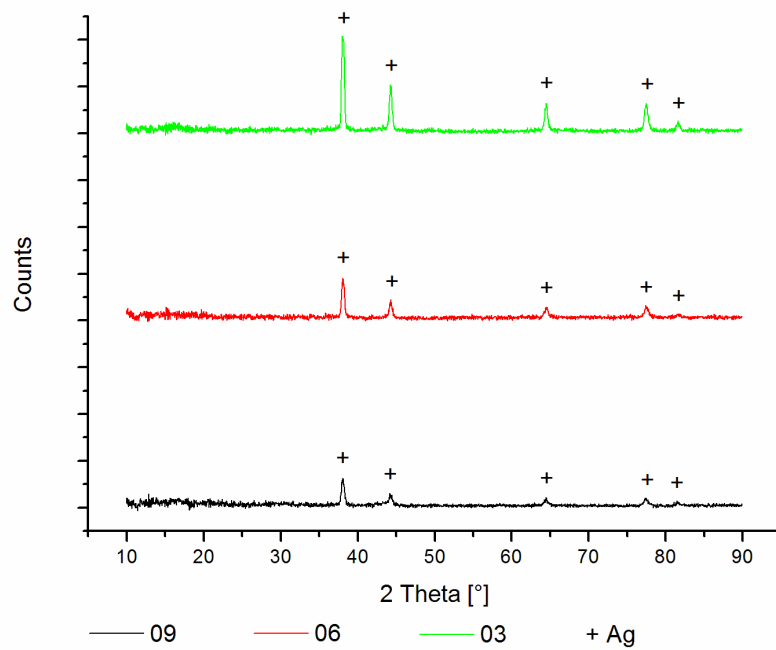
Prvková analýza byla provedena pomocí energiově disperzní rentgenové analýzy (EDX), analyzátor (Oxford Instruments INCA, UK) byl součástí SEM. Veškeré analýzy byly provedeny při urychlovacím napětím 30 kV.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

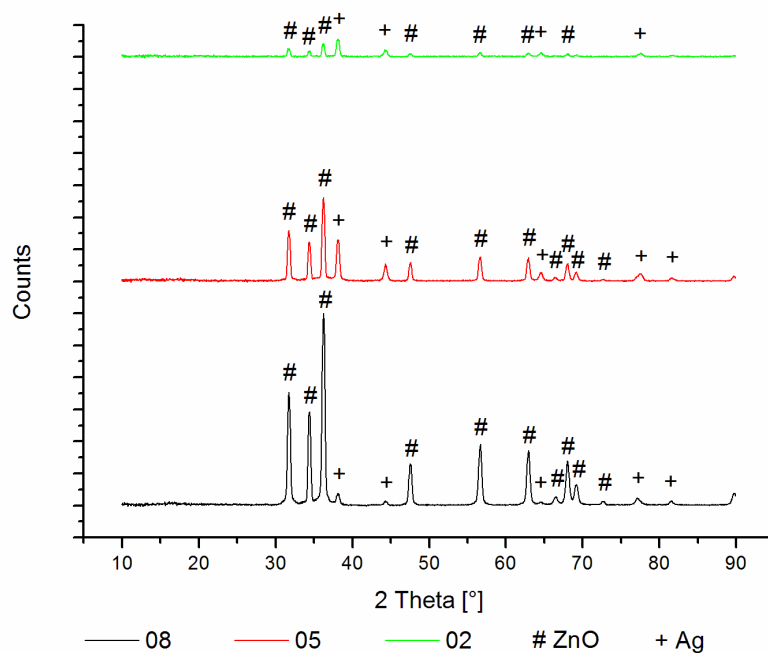
6.1 XRD



Obr. 24 Difraktogramy vzorků č. 01, 04 a 07



Obr. 25 Difraktogramy vzorků č. 03, 06 a 09

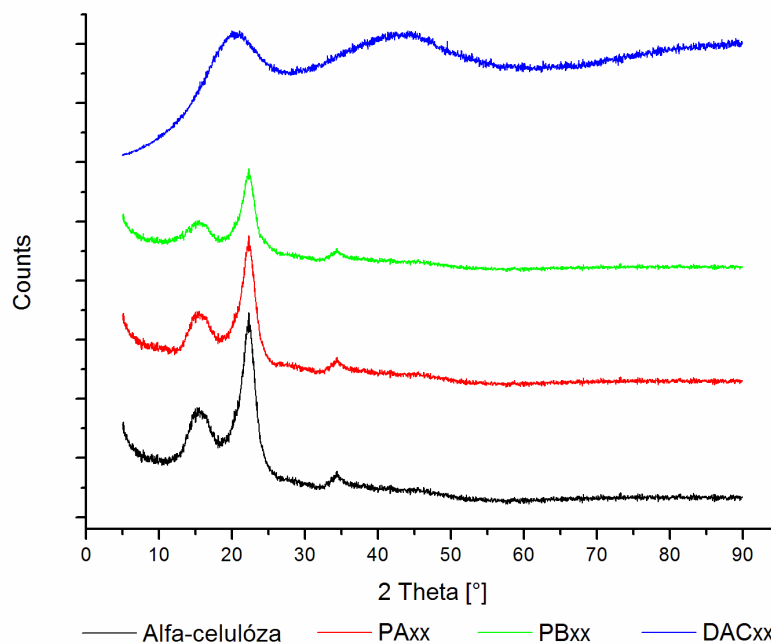


Obr. 26 Difraktogramy vzorků č. 02, 05 a 08

Dle krystalografické karty č. 01-079-0207 odpovídají difraktogramy vzorků č 01, 04 a 07 samostatně připravených částic krystalickým hexagonálním strukturám oxidu zinečnatého, tj. wurtzitu. Jedná se o charakteristické píky na pozicích 31,699; 34, 381; 36,182; 47,458; 56,464; 62,761; 66,218; 67,805; 72,474; 76,787; 81,255 $2\theta^\circ$. I přes snížení navážek prekurzoru ZnO částic (octan zinečnatý) na jednu desetinu, tj. na 0,005 mol prekurzoru (vzorek č. 04), a jednu padesátinu, tj. na 0,001 molu (vzorek č. 07), byl potvrzen vznik hexagonálních struktur ZnO. Experimentální data výše zmíněných vzorků jsou prezentovány v Obr. 24.

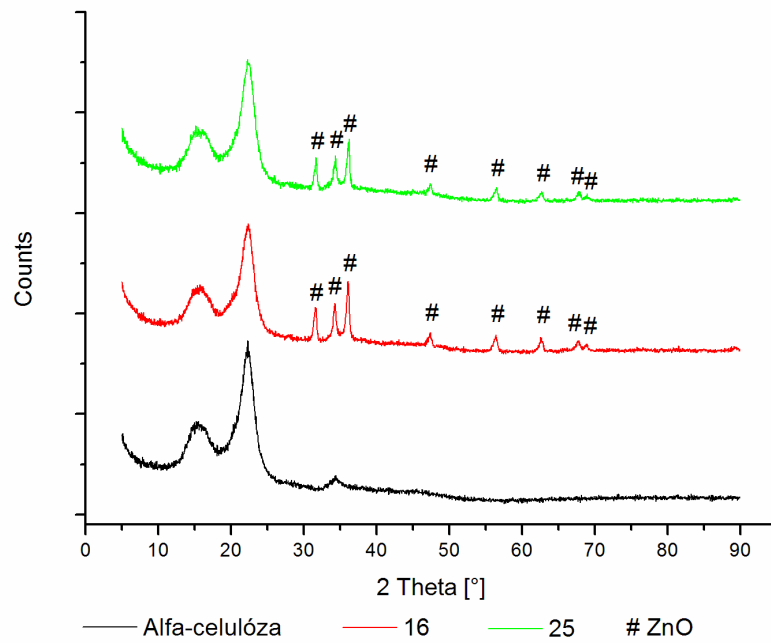
Dle krystalografické karty č. 01-087-0720 odpovídají difraktogramy vzorků č 03, 06 a 09 samostatně připravených částic krystalickým strukturám stříbrných částic. Jedná se o charakteristické píky na pozicích 38,201; 44,402; 64,603; 77,602; 81,758 $2\theta^\circ$. I přes snížení navážek prekurzoru Ag částic (dusičnan stříbrný) na jednu desetinu, tj. na 0,0005 mol prekurzoru (vzorek č. 06), a jednu padesátinu, tj. na 0,0001 molu (vzorek č. 03), byl potvrzen vznik struktur Ag. Experimentální data výše zmíněných vzorků jsou prezentovány v Obr. 25.

Při kombinaci prekurzorů ZnO a Ag částic o různých navážkách, potažmo koncentrací, byl pomocí XRD experimentálně ověřen vznik těchto krystalických struktur i při nejnižších navážkách (Obr. 26).

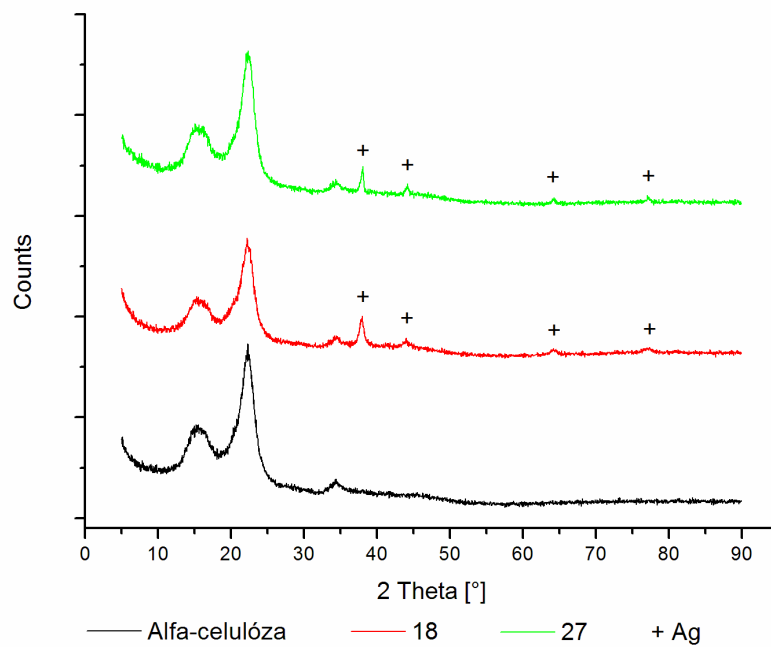


Obr. 27 Difraktogramy vzorků Alfa-celulóza, PAxx, PBxx a DACxx

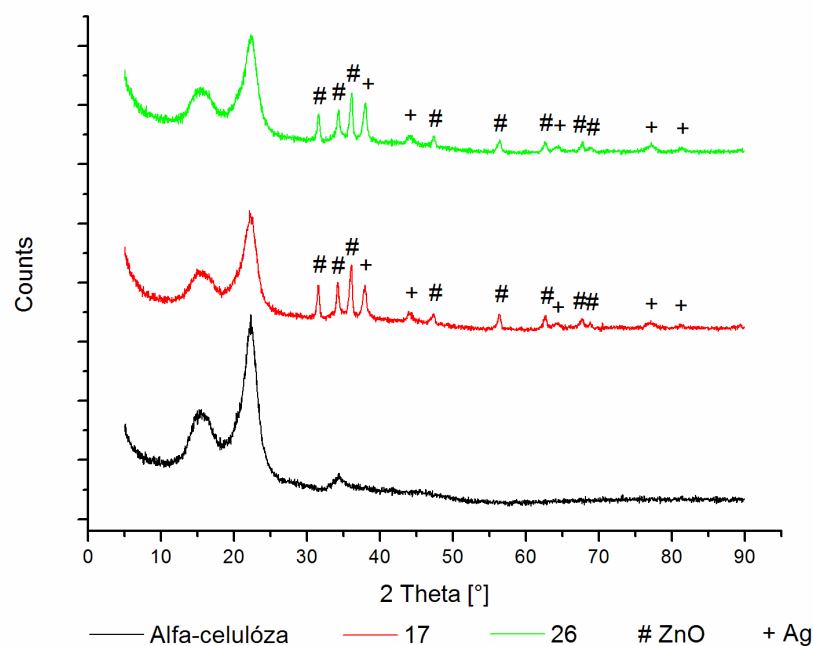
Dalšími vzorky zkoumanými pomocí XRD byly aktivované formy celulózy. Při srovnání s difraktogramem neaktivované alfa-celulózy nebyl u vzorků PAxx a PBxx pozorován významější rozdíl ve změně krystalinity. Pouze u vzorku PBxx, který byl 72 hodin míchán v 5M NaOH a posléze 15 hodin v 30% H₂O₂ lze sledovat mírný pokles intenzity píku na pozicích 15,55 a 22,35 2θ°, což může být právě důsledkem relativně agresivních procesních podmínek při pokusu o oxidaci, kdy mohlo docházet k "odpalování" koncových skupin na povrchu alfa-celulózy. U vzorku DACxx je však na první pohled patrná přeměna krystalické struktury v amorfni, což může být připsáno pravděpodobnému vzniku aldehydických skupin jodistanovou oxidací (Obr. 27).



Obr. 28 Difraktogram Alfa-celulózy v porovnání se vzorky č. 16 a 25



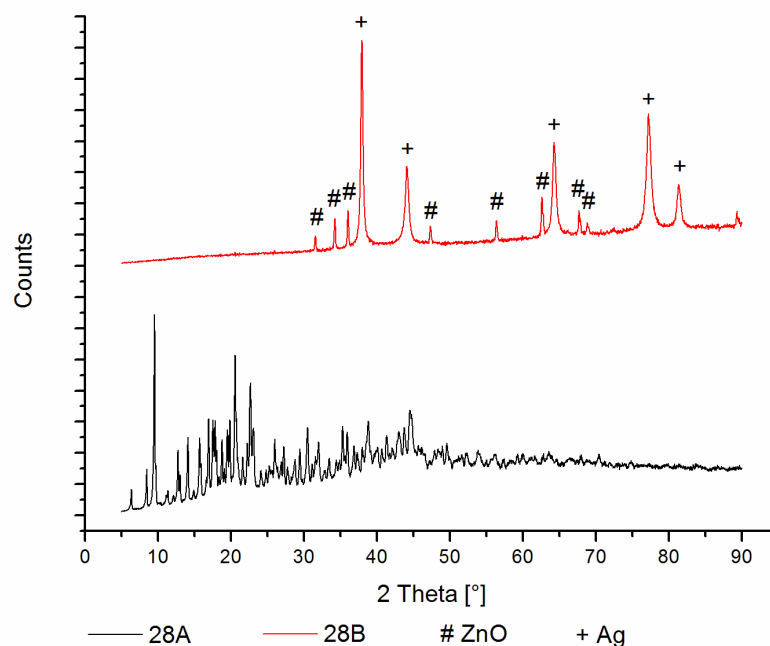
Obr. 29 Difraktogram Alfa-celulózy v porovnání se vzorky č. 18 a 27



Obr. 30 Difraktogram Alfa-celulózy v porovnání se vzorky č. 17 a 26

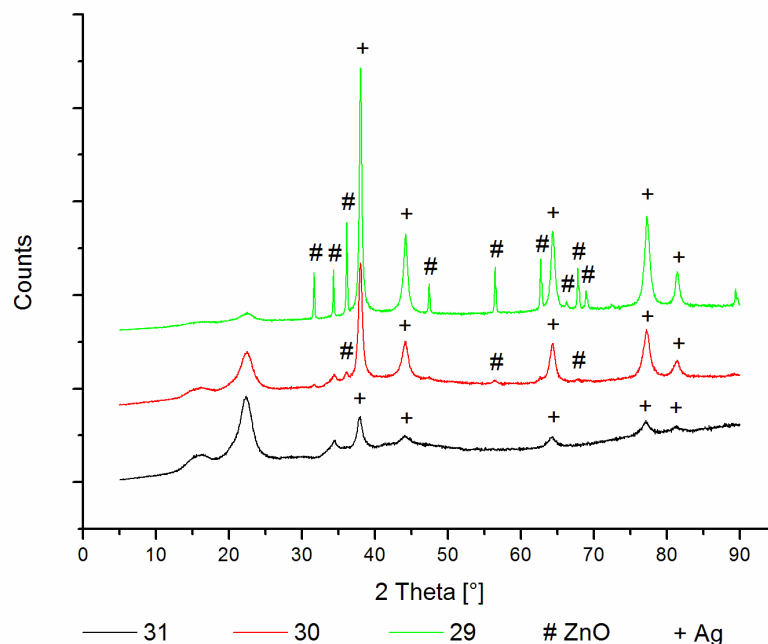
Při porovnávání difraktogramů vzorků č. 16 a 25 potvrdila XRD analýza přítomnost krystalické hexagonální struktury ZnO. Výše zmíněné sledované vzorky reprezentují nejnižší koncentrace použitého prekursoru ZnO částic na neaktivované celulóze (vzorek č. 16) a na H₂O₂ oxidované celulóze (vzorek č. 25). Při porovnání těchto dvou nebyl pozorován žádný rozdíl v difraktogramu (Obr. 28).

Přítomnost Ag krystalické struktury byla pomocí XRD potvrzena u vzorků č. 18 a 27 (Obr. 29). Opět se jednalo o nejnižší koncentrace prekursorů Ag nanočástic na neaktivované a H₂O₂ oxidované alfa-celulóze. Kombinace těchto krystalických struktur byla potvrzena i ve vzorcích č. 17 a 26 (Obr. 30).



Obr. 31 Difraktogram vzorků č. 28A a 28B

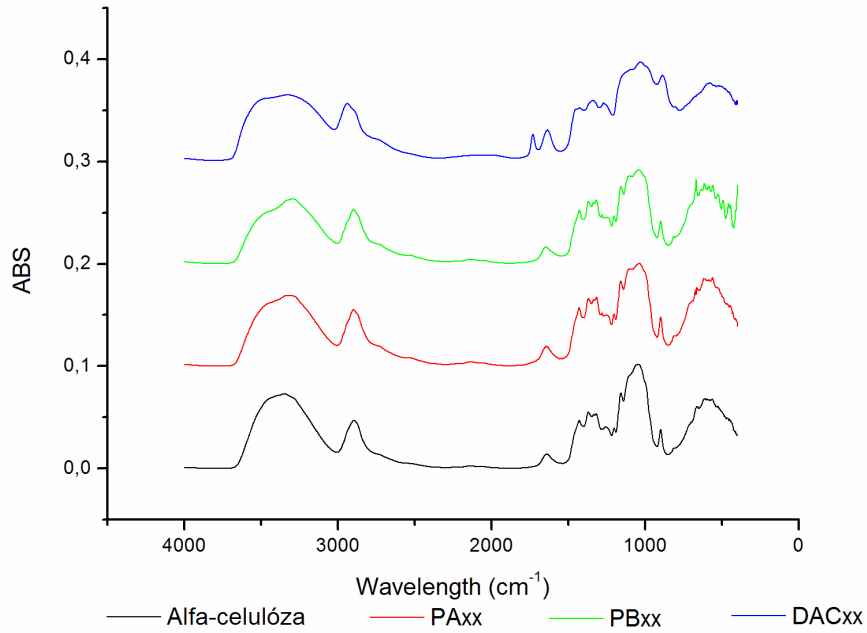
Výsledky XRD analýzy u vzorků 28A a 28B vykazovaly velmi rozdílné difrakční obrazce, jak je patrné na Obr. 31. Pevná fáze získaná centrifugací (vzorek 28B) ukázala velkou podobnost s difraktogramem vzorku samostatně připravených částic Ag s kombinací ZnO s rozdílem výrazně nižších charakteristických píků pro krystalické hexagonální struktury ZnO. Tento fakt může být přisouzen působení použitého dialdehydu celulózy, jenž je schopný vázat kovy, kdy mohlo dojít k přednostnímu vytvoření komplexů DAC a zinečnatých iontů. Difraktogram 28A (odpařená kapalná fáze) je silně zašuměný, tudíž z něj nelze usuzovat relevantní závěry. Je tu jen malá podobnost s nemodifikovaným DAC, a to ve tvaru a pozici amorfního hala kolem pozice na 20° a 45° .



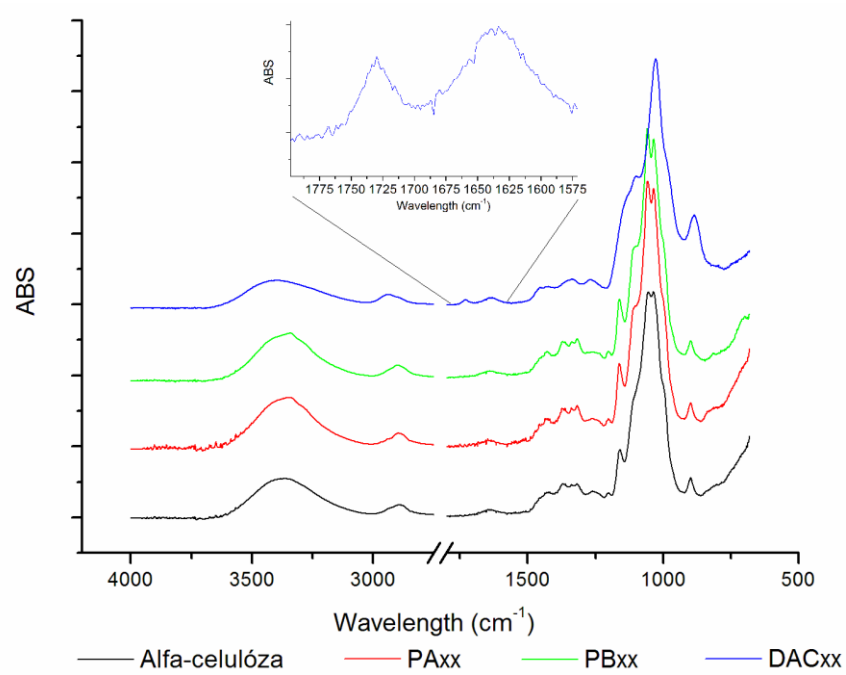
Obr. 32 Difraktogram vzorků č. 29, 30 a 31

V rentgenové difrakční analýze vzorků č. 29 a 30 byly pozorovány píky charakteristické pro ZnO krystalické hexagonální struktury a krystalické struktury stříbra. U vzorku č. 29 bylo v porovnání s ostatními detekované největší množství píků charakteristických pro ZnO hexagonální strukturu, tento trend se se snížením látkového množství prekursoru ZnO na desetinovou hodnotu výrazně snížil (vzorek č. 30) a při padesátinovém snížení látkového množství (vzorek č. 31) již nebyl detekován žádný z charakteristických píků ZnO struktur (Obr. 32). Tento fakt může být opět připsán přednostnímu záchytu zinečnatých iontů dialdehydem celulózy za tvorby komplexů. Co se týče detekce stříbrných krystalických struktur, tak byly detekovány ve všech výše zmíněných vzorcích, tudíž se dá předpokládat, že přídavek DAC v těchto syntézách měl na vývoj stříbrných krystalických struktur zanedbatelný vliv.

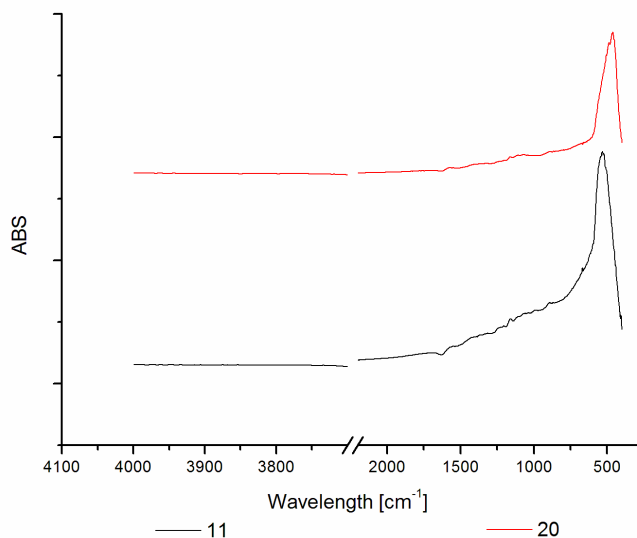
6.2 FTIR



Obr. 33 FTIR spektra alfa-celulózy a vzorků PAxx, PBxx a DACxx v módu DRIFT



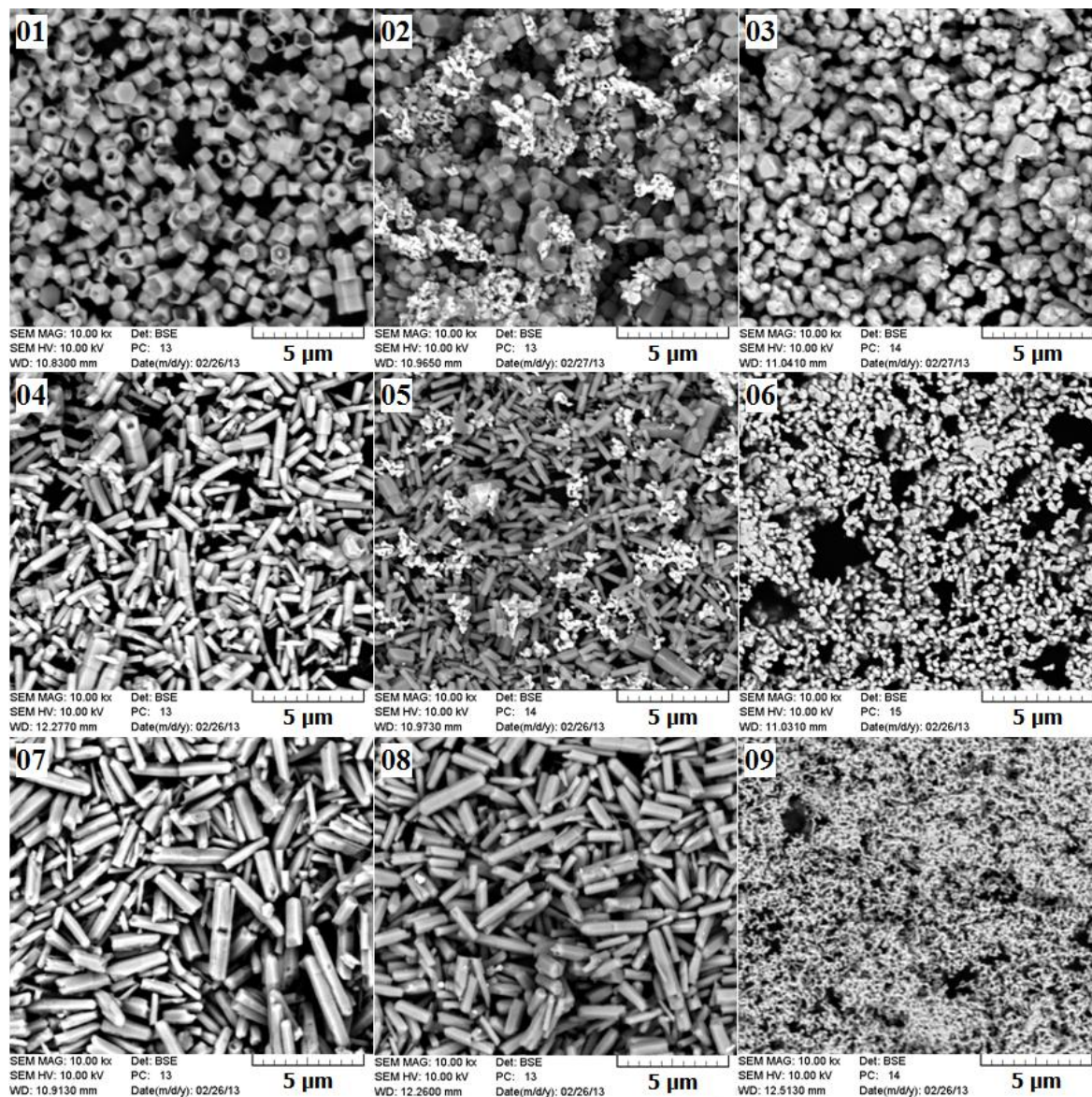
Obr. 34 FTIR spektra alfa-celulózy a vzorků PAxx, PBxx a DACxx v módu ATR



Obr. 35 FTIR spektra vzorků č. 11 a 20 v módu ATR

FTIR spektrální analýze byly nejprve podrobeny vzorky neaktivované alfa-celulózy (vzorek alfa-celulóza), dále vzorky oxidované celulózy PAXx, PBxx a DACxx, a to v módu DRIFT a ATR (Obr. 33 a Obr. 34). Co se týče referenční neaktivované celulózy, absorpční pík na 3362 cm^{-1} odpovídá O-H stretching vibracím, pík na 2897 cm^{-1} odpovídá stretching vibracím C-H skupin, pík na 1639 cm^{-1} odpovídá bending deformacím absorbovaných molekul vody, pík na 1429 cm^{-1} odpovídá symetrickým bending deformacím CH_2 skupin. Píky na pozicích 1367 , 1318 a 1253 cm^{-1} odpovídají O-H bending deformacím, C-H bending deformacím a C-O symetrickým stretching vibracím. Pík na pozici 1159 cm^{-1} odpovídá C-O nesymetrickým stretching vibracím. Pík na pozici 1111 cm^{-1} odpovídá C-OH skeletálním vibracím. Pík na pozici 1043 cm^{-1} odpovídá C-O-C skeletálním vibracím. Pík na pozici 859 cm^{-1} odpovídá deformačním vibracím glykosidických $\text{C}_1\text{-H}$ vazeb. Při aktivaci povrchu byla středem zájmu oblast vlnových délek kolem vlnočtu 1730 cm^{-1} , jenž odpovídá právě C=O vibracím, které jsou následně příčinou zvýšené reaktivity aktivované celulózy. Tento pík se zřetelně objevil pouze u celulózy ošetřené jodistanem sodným. Tento fakt ovšem neznamená, že by u oxidovaných vzorků celulózy peroxidem nutně nedošlo k aktivaci povrchu. Metoda FTIR analyzuje celý objem vzorku, tudíž je možné, že došlo k aktivaci pouze monomolekulární vrstvy povrchu celulózy. Jako dva reprezentativní vzorky ZnO modifikované celulózy byly uvedeny vzorky č. 11 a 20, kde je vidět pík v oblasti kolem 500 cm^{-1} , jenž odpovídá absorpčním pásům Zn-O vazeb (Obr. 35).

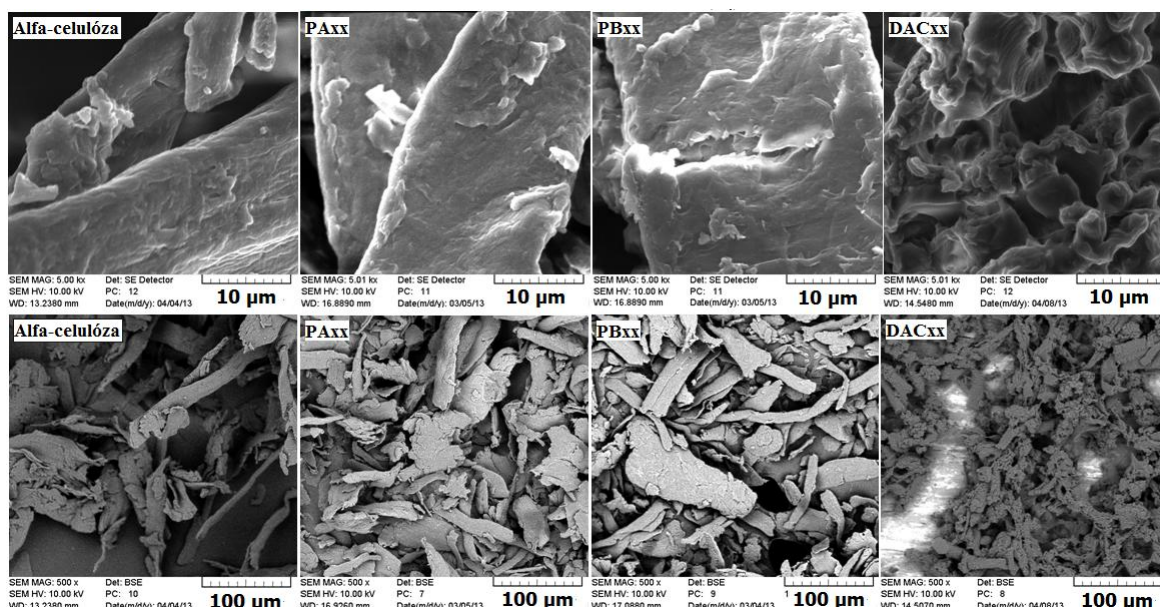
6.3 SEM



Obr. 36 SEM snímky série koncentračně závislých mikrovlnně asistovaných syntéz samostatných nanočástic ZnO, Ag a jejich kombinací

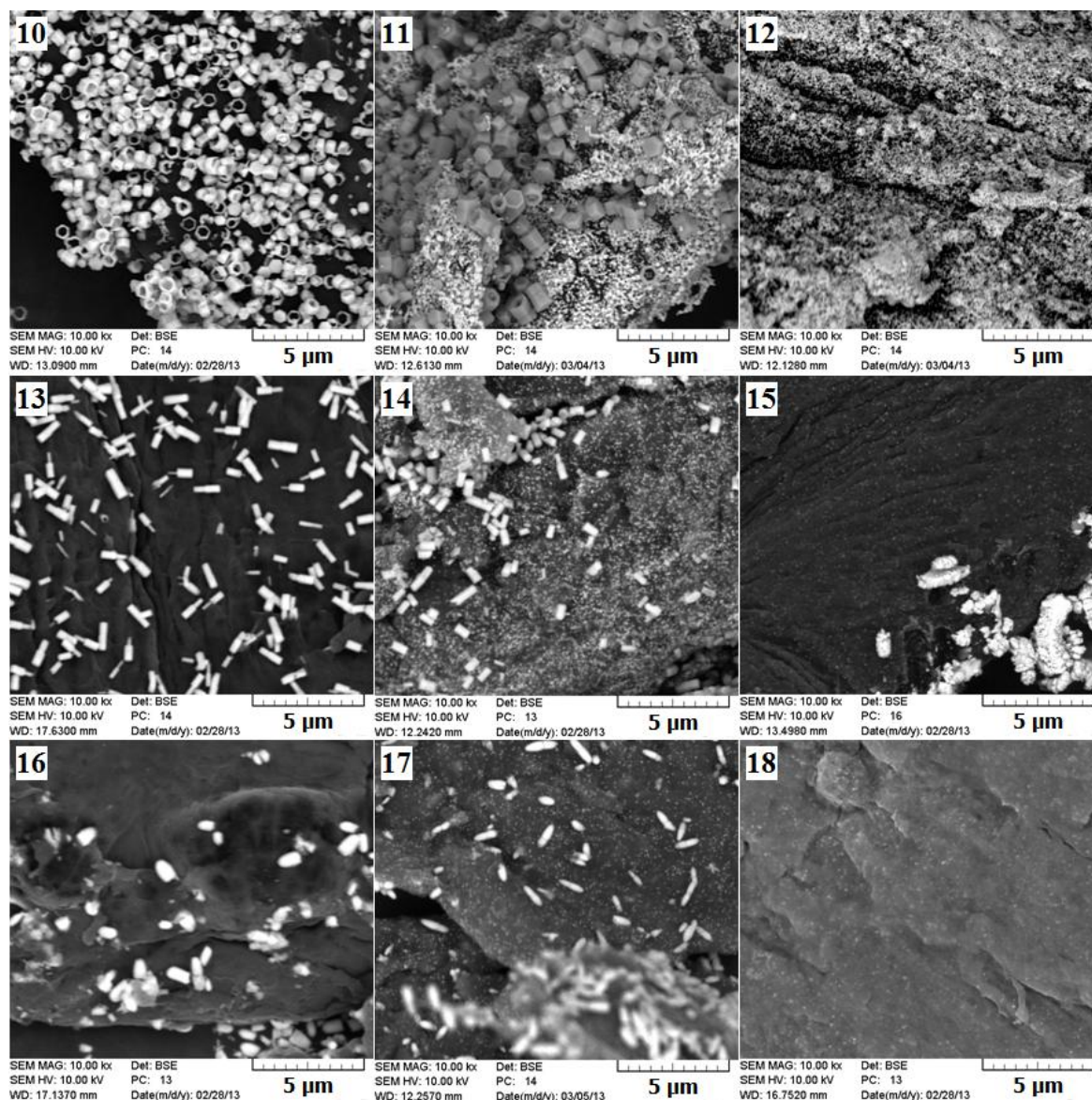
Na snímcích 01 až 09 můžeme vidět částice Ag, ZnO a jejich kombinace (Obr. 36). Značení snímků odpovídá tabelovaným vzorkům v Tab. 2. Na snímku 01 jsou pozorovány zcela osamocené hexagonální mikročástice ZnO o velikosti do 2 µm připomínající "matičky, kalichy". U snímku 02 jsou patrné kromě hexagonálních mikročástic i nanočástice stříbra, které jsou prezentovány jako světlé body. Velikost stříbrných nanočástic se pohybuje do průměru 200 nm. Snímek 03 je reprezentován pouze stříbrnými krystaly o velikosti do 2

μm . Snímek 04 a 05 zobrazují různorodé ZnO mikro tyčky o délce do 2 μm , u snímku 05 jsou navíc vidět i nanočástice stříbra, které jsou menší než u snímku 06. Největší ZnO hexagonální mikročástice v podobě tyček jsou prezentovány na snímku 07, délka ZnO mikročástic je přes 5 μm a to i u snímku 08, kde jsou navíc možné sledovat světlé body nanočástic stříbra. Nejmenší velikost nanočástic stříbra jsou ke spatření na snímku 09. Velikost nanočástic stříbra se pohybuje do průměru 100 nm.



Obr. 37 SEM snímky neaktivované alfa-celulózy, H_2O_2 oxidovaných vzorků celulózy PAXx a PBxx, a celulózy oxidované jodistanem sodným

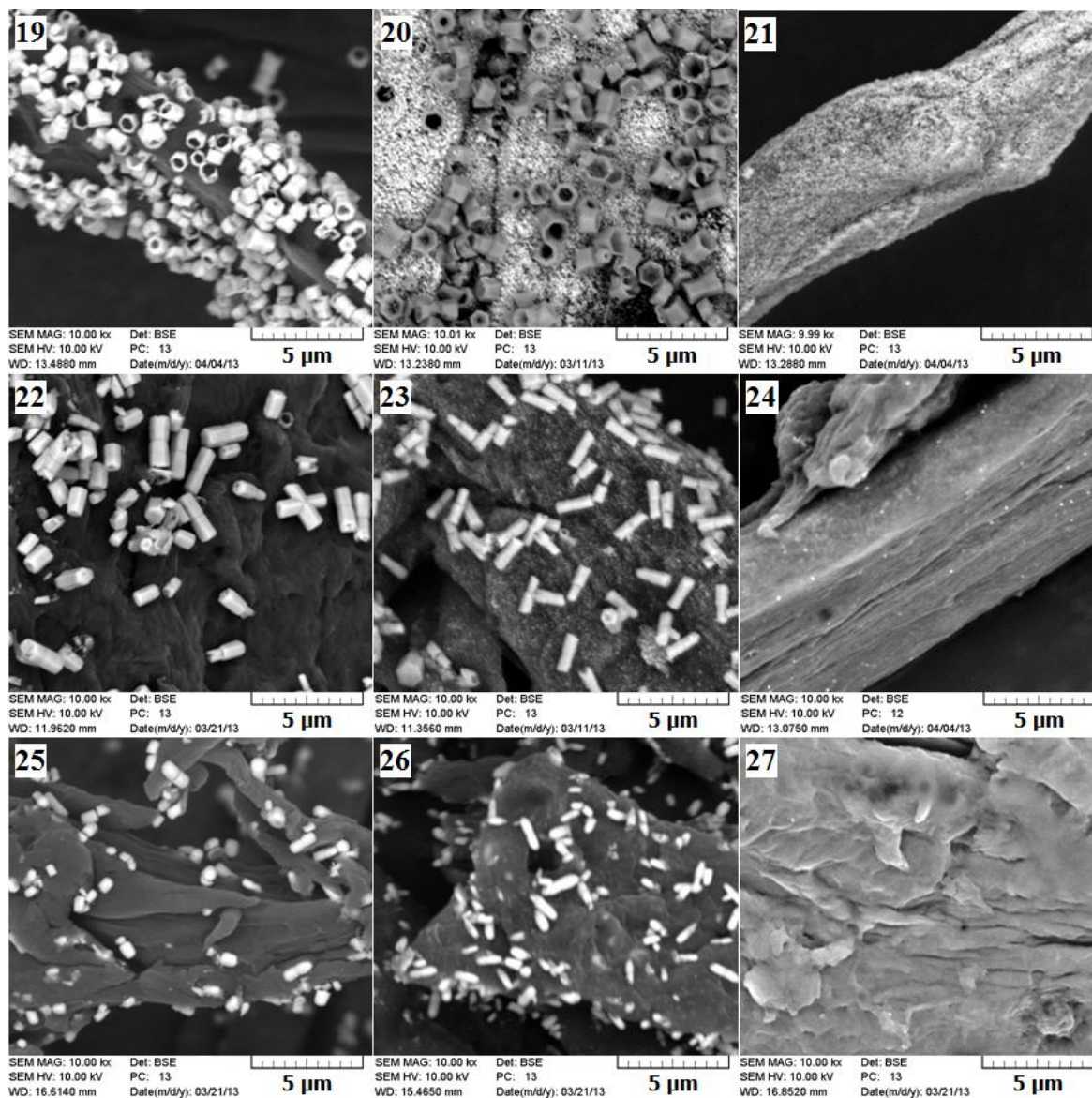
Z výše uvedených snímků je patrné, že působením H_2O_2 se morfologie mikročástic plniva nemění v porovnání s neaktivovanou celulózą. Co se týče aldehydizované celulózy jodistanem, je patrný rozpad struktury na menší elementy a celková změna morfologie vzorku (Obr. 37).



Obr. 38 SEM snímky částic Ag, ZnO a jejich kombinace na povrchu neaktivované celulózy

Na snímku 10 je patrné vidět hexagonální mikročástice "matičky" ZnO na povrchu celulózy o velikosti 1 µm. Snímek 11 demonstruje hexagonální bi-částice ZnO o velikosti do 1 µm a nanočástice stříbra (světlé body) o velikosti průměru do 200 nm opět na povrchu celulózy. Snímek 12 prezentuje pouze nanočástice stříbra na povrchu celulózy. Na snímku 13 jsou patrné hexagonální ZnO bi-tyčinky duté nebo plné. Primární fáze hexagonální struktury má délku 1 µm. Sekundární hexagonální struktura ZnO je dlouhá 500 nm oproti primární struktuře má daleko menší průměr, přibližně 100 nm. Na snímku 14 jsou pozorovány ZnO tyčky a stříbrné nanočástice stříbra na povrchu celulózy. Na snímku 15 jsou patrné pouze jednotlivé nebo shluky nanočástic stříbra. Snímky 16 – 18 poukazují na přítomnost

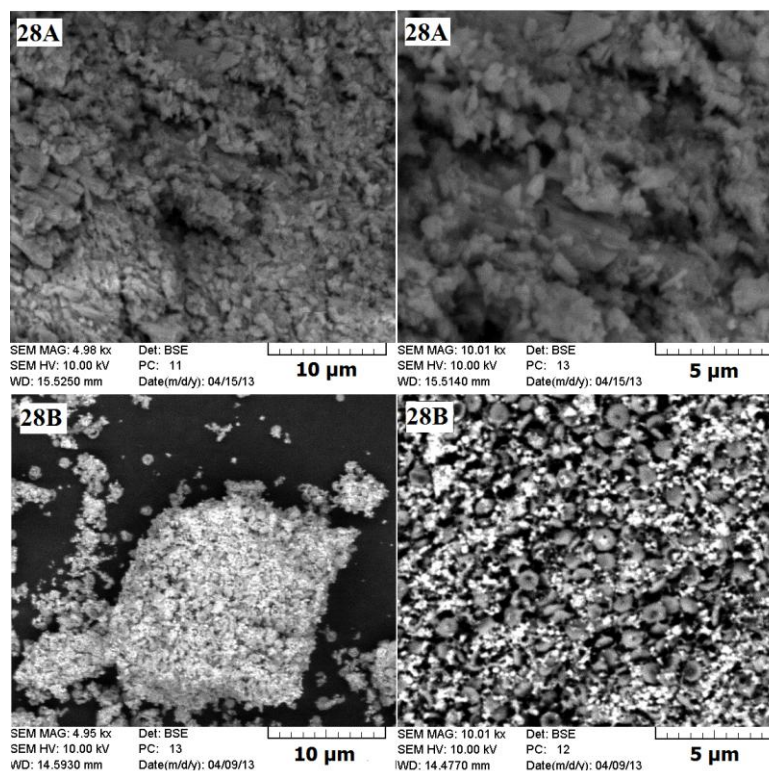
hexagonálních mikročastic ZnO nebo na přítomnost nanočástic stříbra na povrchu celulózy (Obr. 38).



Obr. 39 SEM snímky částic Ag, ZnO a jejich kombinace na povrchu H₂O₂ aktivované celulózy

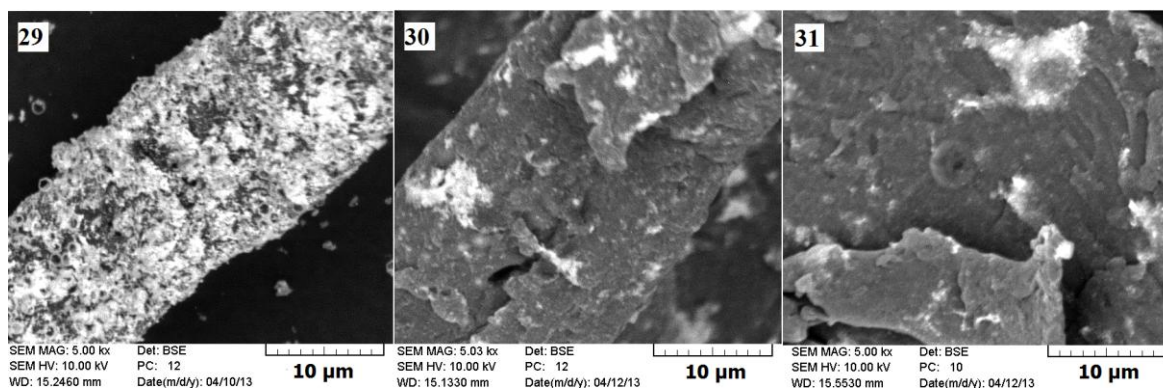
Na snímcích 19 až 27 jsou zobrazeny částice Ag, ZnO a jejich kombinace na povrchu peroxidem upravené celulózy (Obr. 39). Oproti předešlým případům si můžeme povšimnout, že povrchy celulózy jsou plně posety mikročasticemi ZnO, nanočasticemi stříbra či jejich kombinací, jak je vidět na snímku 19 – 21. Opět se jedná u většiny případů o hexa-

gonální mikrotyčky bi-mikro tyčky duté i plné nebo "matičkové"částice ZnO. Světlé body reprezentují přítomnost nanočástic stříbra. V porovnání snímků 22 a 23 se snímky 13 a 14 lze vidět vzrůst velikosti částic u snímků 22 a 23, což může být zapříčiněno oxidovaným substrátem.



Obr. 40 SEM snímky částic Ag, ZnO a jejich kombinace při MW syntéze s DAC

28A snímek reprezentuje odpařený produkt kapalně fáze z MW syntézy kombinace ZnO a Ag prekurzorů (Obr. 40). Kromě vysoce amorfni struktury nelze rozpoznat žádné částice. Naopak u snímku 28B, tj. pevné fáze se nachází shluky viditelných hexagonálních částic ZnO a sférických stříbrných částic. Přičemž hexagonální mikročástice ZnO mají velikost do 2 µm a stříbrné nanočástice velikost do 200 nm.

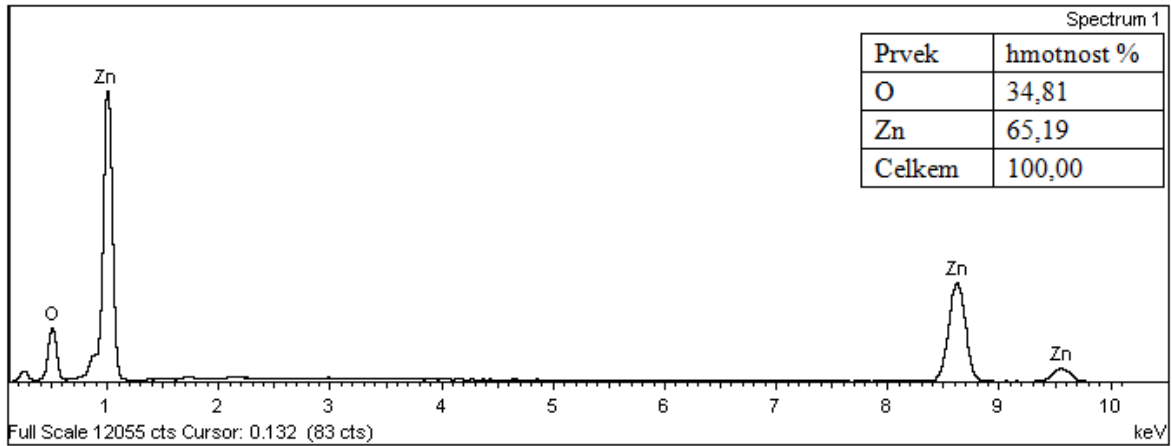


Obr. 41 SEM snímky kombinace neaktivované celulózy a DAC spolu s částicemi ZnO a Ag

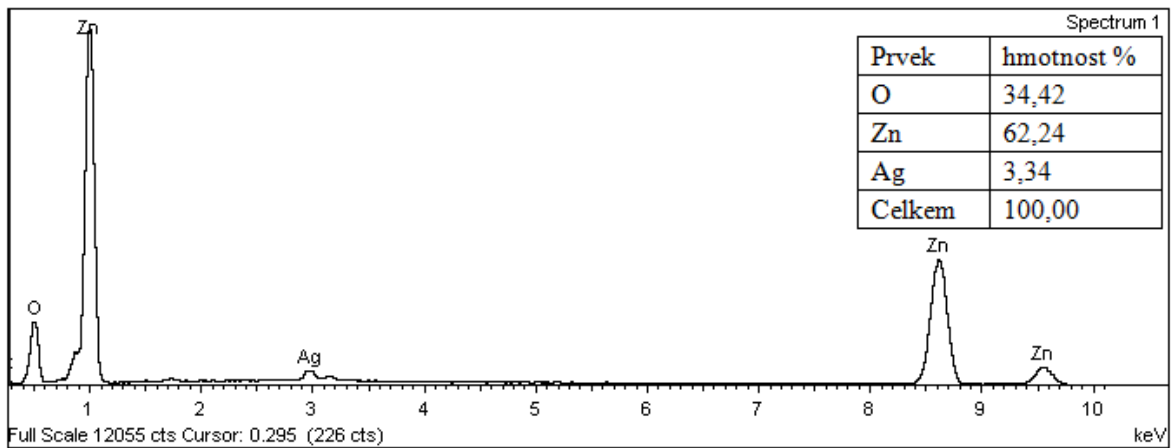
Snímky 29 – 31 reprezentují kombinaci neaktivované celulózy a DAC spolu s nejvyšší (29) desetinovou (30) a padesátinovou (31) koncentrací prekurzorů ZnO a Ag částic (Obr. 41). U snímku 29 je vidět zcela obalenou celulózu vyleptanými hexagonálními mikročásticemi ZnO o velikosti do 2 µm a nanočásticemi stříbra. U zbylých snímků jsou vidět povrchy celulózy, na kterých ulpěly shluky nanočástic stříbra. Kompletní obalení celulóзовého substrátu lze přisoudit adhezním vlastnostem DAC. Ze snímků je patrné, že velmi málo částic Ag a hlavně ZnO je přítomno mimo povrch celulózy.

6.4 EDX

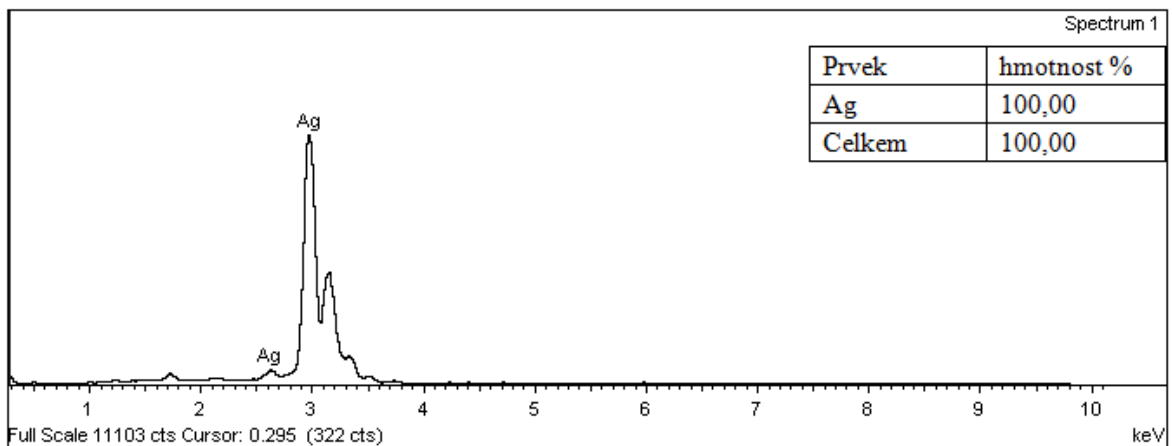
Při sledování prvkového složení byla věnována pozornost nejmenším použitým koncentracím prekurzorů ZnO, Ag částic a jejich kombinací. Pokud se i při nejmenších koncentracích prekurzorů zachytily tyto částice na povrchu jak aktivované, tak neaktivované celulózy, je rozumný předpoklad, že se tak stalo i u koncentrací vyšších. Též byla provedena prvková analýza u samostatně syntetizovaných částic.



Obr. 42 EDX analýza vzorku č. 07

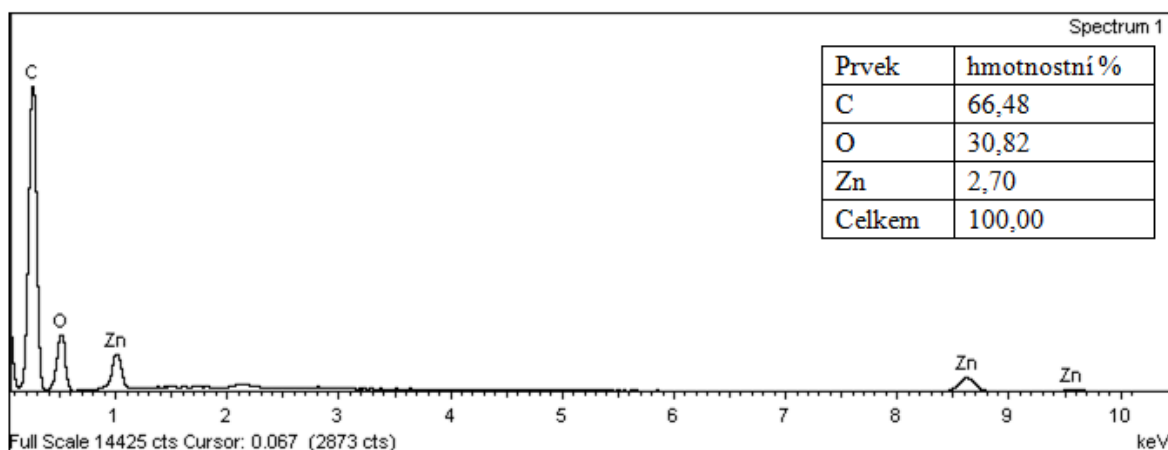


Obr. 43 EDX analýza vzorku č 08

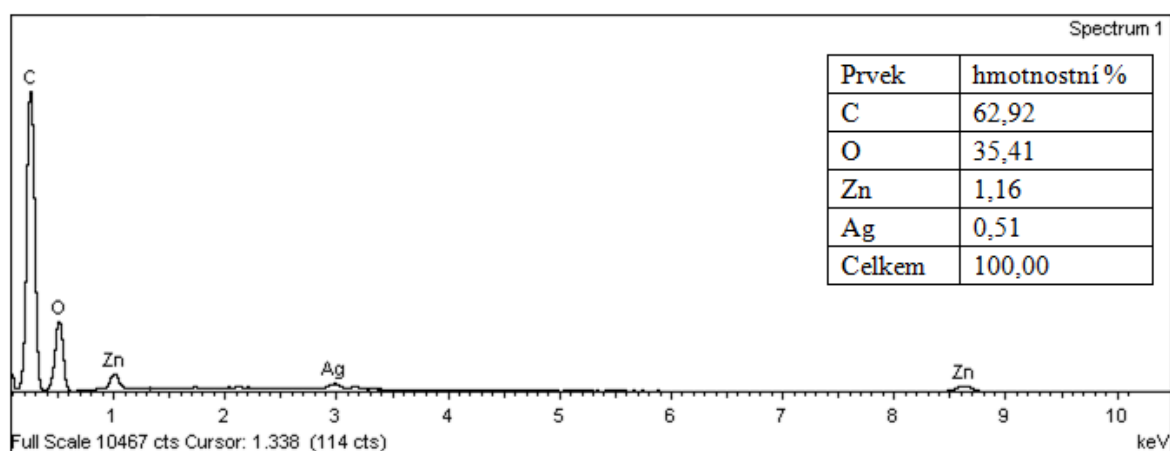


Obr. 44 EDX analýza vzorku č. 09

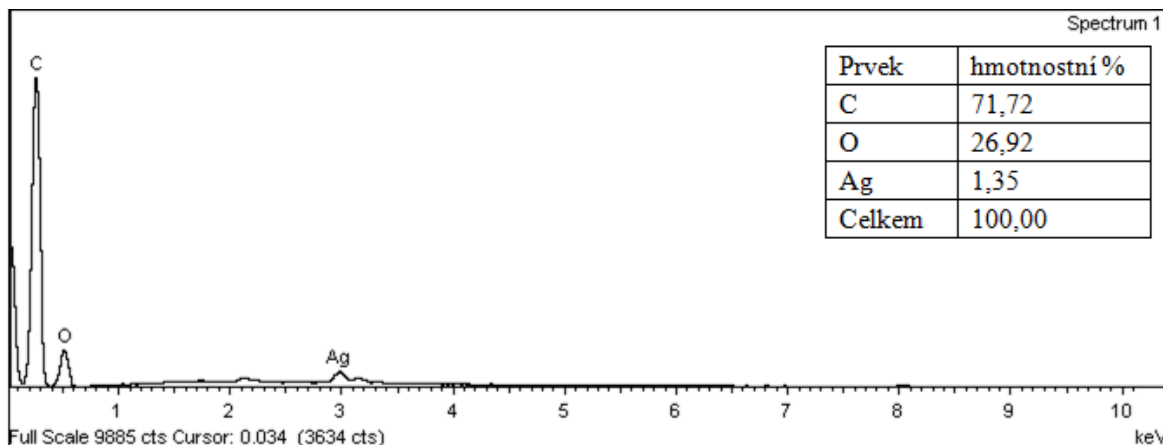
EDX analýza vzorků ze série samostatně připravených nanočástic při nejnižší koncentraci prekurzorů potvrdila přítomnost zinku u vzorku 07 v hmotnostním procentuálním zastoupení 65,19 % a přítomnost kyslíku 34,81 hmotnostních %, tudíž je reálně předpokládat přítomnost ZnO (Obr. 42). U vzorku 08 bylo pak detekováno stříbro v hmotnostním procentuálním zastoupení 3,34 %, zinek o zastoupení 62,24 hmotnostních % a kyslík 34,42 hmotnostních % (Obr. 43). U posledního reprezentativního vzorku této série (vzorek č. 09) bylo detekováno 100 hmotnostních % stříbra (Obr. 44). Výsledky se shodují s použitými postupy a prekurzory. Jako další testované vzorky byly prověřeny nejnižší koncentrace prekurzorů ZnO a Ag v povrchově modifikované neaktivované celulóze.



Obr. 45 EDX analýza vzorku č. 16

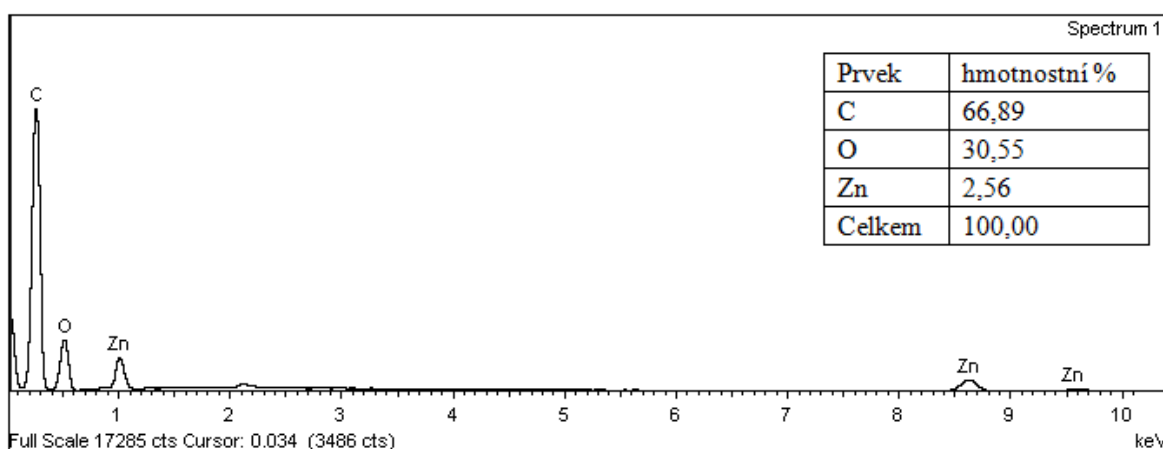


Obr. 46 EDX analýza vzorku č. 17

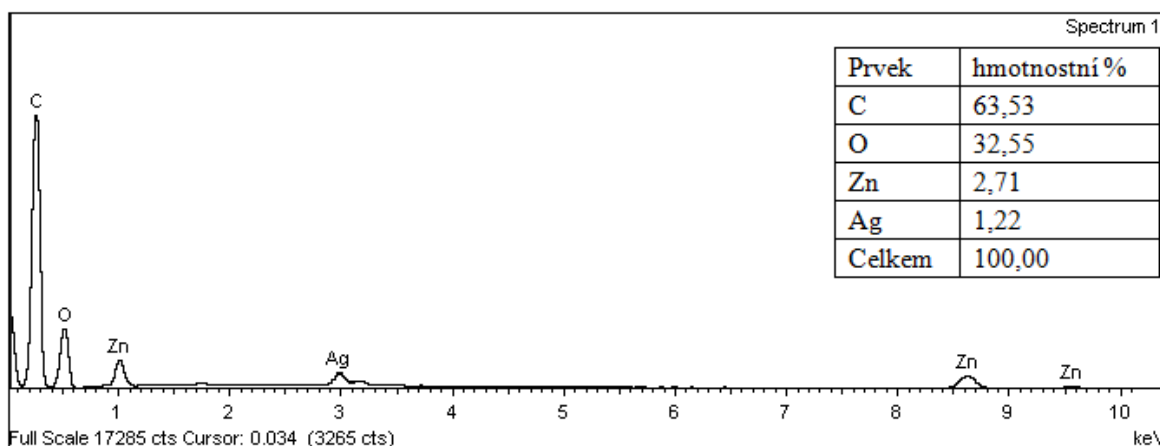


Obr. 47 EDX analýza vzorku č. 18

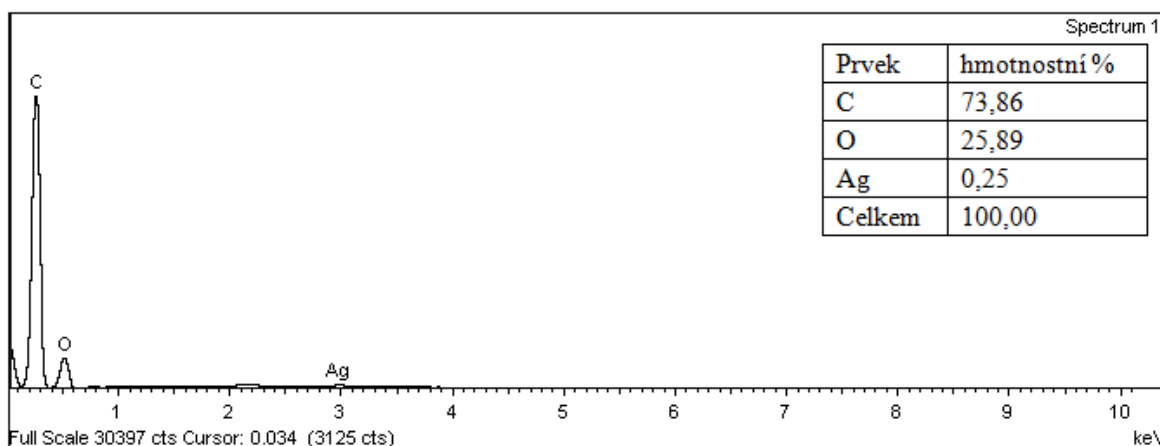
U vzorků série neaktivované celulózy modifikované částicemi ZnO, Ag a jejich kombinací byl u všech detekován uhlík a kyslík, což je důsledkem přítomnosti organického substrátu celulózy. Konkrétní hodnoty hmotnostních % u vzorku č. 16 pro zinek činily 2,70 %, pro uhlík 66,48 % a pro kyslík 30,82 % (Obr. 45). Vzorek č. 17 pak obsahoval 1,16 hmotnostních % zinku, 0,51 hmotnostních % stříbra, 62,92 hmotnostních % uhlíku a 35,41 hmotnostních % kyslíku (Obr. 46). Posledním reprezentativním vzorkem z této série byl vzorek č. 18 s obsahem stříbra 1,35 hmotnostních %, uhlíku 71,72 hmotnostních % a kyslíku 26,92 hmotnostních % (Obr. 47). Další analyzované vzorky pocházely ze série celulózy ošetřené H_2O_2 .



Obr. 48 EDX analýza vzorku č. 25



Obr. 49 EDX analýza vzorku č. 26



Obr. 50 EDX analýza vzorku č. 27

Prvkové složení vzorků H_2O_2 aktivované celulózy modifikované ZnO , Ag a jejich kombinací při nejnižších koncentracích jejich prekurzorů je graficky znázorněno výše. Vzorek č. 25 obsahoval dle EDX analýzy 2,56 hmotnostních % zinku, 66,89 hmotnostních % uhlíku a 30,55 hmotnostních % kyslíku (Obr. 48). Vzorek č. 26 obsahoval 2,71 hmotnostních % zinku, 1,22 hmotnostních % stříbra, 63,53 hmotnostních % uhlíku a 32,55 hmotnostních % kyslíku (Obr. 49). Poslední reprezentativní vzorek této série (27) obsahoval 0,25 hmotnostních % stříbra, 73,86 hmotnostních % uhlíku a 25,89 hmotnostních % kyslíku (Obr. 50).

Dále bude uvedeno prvkové složení vzorků 28A, 28B, tj. DAC modifikovaného nejvyšší koncentrací prekurzorů ZnO a Ag částic, a vzorků kombinace neaktivované celulózy a

DAC v koncentrační závislosti prekurzorů ZnO a Ag částic. Tyto hodnoty budou vyneseny v následující tabulce.

Tab. 6 EDX analýza vzorků 28A, 28B, 29, 30 a 31

	Prvek	28A	28B	29	30	31
Hmotnostní %	C	54,06	5,54	20,21	55,46	50,96
	O	30,58	18,97	24,33	38,75	47,68
	Zn	15,36	23,90	20,76	-	-
	Ag	-	51,59	34,70	5,79	1,35
	Celkem	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Vzorek 28A, tj. zbytek z kapalně fáze MW syntézy DAC s nejvyšší koncentrací ZnO a Ag prekurzoru obsahoval 15,36 hmotnostních % zinku, 54,06 hmotnostních % uhlíku a 30,58 hmotnostních % kyslíku. U tohoto vzorku nebylo detekováno žádné množství stříbra (částice zůstali v pevné fázi, tj. ve vzorku 28B). Vzorek 28B, tj. pevná fáze získaná centrifugací, obsahoval 23,90 hmotnostních % zinku, 51,59 hmotnostních % stříbra, pouze 5,54 hmotnostních % uhlíku a 18,97 hmotnostních % kyslíku. Vzorky z poslední série, tj. kombinace neaktivované celulózy a DAC s danými koncentracemi prekurzorů ZnO a Ag, ukázaly obsah zinku jen při použití nejvyšší koncentrace prekurzoru ZnO částic. Konkrétně pak vzorek č. 29, obsah zinku činil 20,76 hmotnostních %, dále pak obsah stříbra 34,70 hmotnostních %, obsah uhlíku 20,21 hmotnostních % a obsah kyslíku 24,33 hmotnostních %. Vzorek č. 30 při prvkové analýze ukázal množství stříbra 5,79 hmotnostních %, obsah uhlíku 55,46 hmotnostních % a obsah kyslíku 38,75 hmotnostních %. Vzorek č. 31 pak obsahoval 1,35 hmotnostních % stříbra, obsah uhlíku 50,96 hmotnostních % a obsah kyslíku 47,68 hmotnostních %.

ZÁVĚR

Pomocí mikrovlnně asistované solvotermální syntézy byly připraveny povrchově modifikované formy celulózy nanočásticemi oxidu zinečnatého, stříbra a jejich kombinacemi v třech různých koncentračních závislostech prekurzorů těchto částic a srážecího redukčního činidla hexamethylentetraminu. Modifikace nanočásticemi byly provedeny na neaktivované alfa-celulóze, celulóze oxidované peroxidem vodíku a celulóze oxidované (aldehydizované) jodistanem sodným. Též byly připraveny samostatně syntetizované nano- a mikročástice ZnO, Ag a jejich kombinace pomocí mikrovlnně asistované solvotermální syntézy v závislosti na koncentraci prekurzorů a srážecího redukčního činidla HMTA. Jak tyto samostatně syntetizované částice, tak veškeré formy modifikované celulózy s aktivačními meziprodukty byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakce (XRD), infračervené spektroskopie (FTIR), skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) a prvkové analýzy (EDX).

Z výsledků XRD analýzy vyplývá, že byly připraveny krystalické hexagonální struktury ZnO, kubické struktury Ag a jejich kombinace ZnO/Ag. Povrchy upravených, modifikovaných i nemodifikovaných celuloz obsahovaly tyto krystalické struktury ZnO, Ag, ZnO i při nejnižších koncentracích použitých prekurzorů. U vzorků 28A a 31 není patrné pozorovat krystalickou strukturu ZnO, což může být způsobeno vlivem dialdehydu celulózy, který je schopen vázat kovy a přednostně vytvářet komplex DAC a zinečnatých iontů. Tento fakt u vzorku 28B potvrzuje EDX analýza zjištěním přítomnosti Zn, O prvků.

FTIR spektroskopii bylo zřetelně prokázáno, že u celulózy ošetřené jodistanem sodným vznikají důležité C=O vibrační přechody, které zvyšují její reaktivitu. U celuloz modifikované peroxidem tento fakt nemůžeme spektroskopii FTIR potvrdit, ale ani vyvrátit. Aktivace celulózy mohla proběhnout jen v monomolekulární vrstvě a pro toto zjištění je zapotřebí jiné techniky např. XPS. Mimo jiné FTIR spektroskopie nám prokazatelně potvrdila přítomnost oxidu zinečnatého.

SEM potvrzuje změnu velikosti mikročástic ZnO i nanočástic Ag se změnou prekurzoru a srážecího činidla. Velikost částic stříbra roste s koncentrací prekurzoru jako jediného parametru syntézy. U ZnO dochází se snižující se koncentrací prekurzoru ke změně tvaru částic z "matiček" na mikrotyčinky. Na aktivovaném povrchu celulózy peroxidem docházelo k tvorbě bi-tyčinek ZnO a ve srovnání s neaktivovaným povrchem se jevíly částice ZnO větší. Nanočástice stříbra tvořily uniformější vrstvu na povrchu vzorků s aktivovaným po-

vrchem. Navíc částice ZnO i Ag přednostně ulpívaly na povrchu aktivované celulozy. Při snaze modifikovat DAC zvolenými nanočásticemi došlo pomocí mikrovlnné syntézy k rozpuštění dialdehydu v reakční směsi a k vzniku dvou fází, které byly následně odděleny centrifugací. V kapalně fázi během MW syntézy byly nasorbovány zinečnaté ionty, které vytvořili s DAC komplex což potvrzuje EDX analýza. Pevnou fázi pak tvořily kompaktní hexagonální struktury ZnO s nanočástice stříbra spojené pomocí adhezivních vlastnosti DAC, jež se během separace odstředěním usadily. U série neaktivní celulózy a DAC modifikované pomocí částic ZnO a Ag docházelo se snižováním koncentrace prekursoru zinku k přednostní tvorbě komplexu, tudíž nedocházelo k depozici ZnO sub-mikročásteč na povrch celulóžového substrátu. U nejvyšší koncentrace prekursoru ZnO docházelo k vyleptávání hexagonálních částic ZnO dialdehydem (tvorba komplexu). Velikosti nanočástic stříbra nevykazovaly změnu růstu závislosti na přídavku DAC.

EDX analýza potvrdila u všech vzorků prvkové složení zastoupené na substrátech i samostatných částic. U vzorku 28A byly prokázány prvky Zn a O oproti XRD, což naznačuje, že došlo ke tvorbě zinečnatého komplexu s DAC. Z hmotnostního zastoupení prvků u vzorku 28B bylo detekováno minimální množství uhlíku a velký podíl stříbrných, zinečnatých prvků, jež tvořily velké aglomeráty, což může být interpretováno jako povrchová impregnace nanočástic stříbra a sub-mikročásteč ZnO pomocí DAC.

Provedené experimenty ukazují velkou variabilitu a potenciál pro přípravu nanostrukturovaných plniv obsahujících Ag a ZnO částice, ale také jiné formy zinečnatých sloučenin. Pro další vývoj bude zapotřebí provést soubor charakterizačních metod např. XPS pro zjištění interakce mezi mikroplnivem a nano-, popř. sub-mikročástečemi.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SEYMOUR, R. and R. DEANIN. *History of Polymeric Composites*. Utrecht: VSP, 1987. ISBN 90-6764-082-4.
- [2] BOSSHARD, A. and H. SCHLUMPF. *Fillers and Reinforcements*. New York: Hanser Publishers, 1987. ISBN 3-446-15072-2.
- [3] HARPER, Charles. *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*. New York: McGraw Hill Professional, 2002. ISBN 0071384766.
- [4] MEISSNER, B. and V. ZILVAR. *Fyzika polymerů, Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: SNTL, 1987. ISBN 04-634-87.
- [5] KLEMM, Dietrich et al. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, vol. 44, pp. 3358-3393. ISSN 0570-0833.
- [6] KOBAYASHI, Shiro et al. Enzymatic Polymerization of α -D-Maltosyl Fluoride Utilizing α -Amylase as Catalyst A New Approach for Synthesis of Maltooligosaccharide. *Macromolecules*. 1992, vol. 25, pp. 3237-3241. ISSN 0024-9297.
- [7] SIQUEIRA, G., J. BRAS and A. DUFRESNE. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers*. 2010, vol. 2, pp. 728-765. ISSN 2073-4360.
- [8] HEUX, L., E. DINAND and M. VIGNON. Structural Aspects in Ultrathin Cellulose Microfibrils Followed by ^{13}C CP-MAS NMR. *Carbohydr. Polym.* 1999, vol. 40, pp. 115-124.
- [9] ZUGENMAIER, Peter. *Crystalline Cellulose and Derivatives: Characterization and Structures*. Berlin: Springer, 2008. ISBN 3540739343.
- [10] BRÄNNVALL, Elisabet. *Aspects on Strength Delivery and Higher Utilisation of the Strength Potential of Softwood Kraft Pulp Fibres*. Stockholm: Royal Institute of Technology, School of Chemical Science and Engineering, Department of Fibre and Polymer Technology, 2007. PhD. Thesis. ISBN 978-91-7178-662-3.
- [11] JOHN, M. and S. Thomas. Biofibres and Biocomposites. *Carbohydr. Polym.* 2008, vol. 71, pp. 343-364. ISSN 0144-8817.

- [12] DUFRESNE, A., J. CAVAILLE and M. VIGNON. Mechanical Behavior of Sheets Prepared from Sugar Beet Cellulose Microfibrils. *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, vol. 64, pp. 1185-1194. ISSN 0021-8995.
- [13] STENSTAD, Per et al. Chemical Surface Modifications of Microfibrillated Cellulose, *Cellulose*. 2008, vol. 15, pp. 35-45. ISSN 0969-0239.
- [14] LU, J., P. ASKELAND and L. DRZAL. Surface Modification of Microfibrillated Cellulose for Epoxy Composite Applications. *Polymer*. 2008, vol. 49, pp. 1285-1296. ISSN 0032-3861.
- [15] MONTANARI, Suzelei et al. Topochemistry of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Resulting from TEMPO-mediated Oxidation. *Macromolecules*. 2005, vol. 38, pp. 1665-1671.
- [16] AZIZI SAMIR, M., F. ALLOIN and A. Dufresne. Review of Recent Research into Cellulose Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Bio-macromolecules*. 2005, vol. 6, pp. 612-626. ISSN 1525-7797.
- [17] GENOMICS. GTL Roadmap: Systems Biology for Energy and Environment, U. S. Department of Energy Office of Science. *Genomicscience.energy.gov* [online]. 2005 [cit. 2013-05-13]. Dostupné z http://genomicscience.energy.gov/roadmap/pdf/GenomicsGTL_Roadmap_lowres.pdf
- [18] DINAND, Elizabeth et al. Mercerization of Primary Wall Cellulose and its Implication for the Conversion of Cellulose I → cellulose II. *Cellulose*. 2002, vol. 9, pp. 7-18. ISSN 0969-0239.
- [19] SUGIYAMA, J., J. PERSSON and H. CHANZI. Combined Infrared and Electron Diffraction Study of Polymorphism of Native Cellulose. *Macromolecules*. 1991, vol. 24, pp. 2461-2466. ISSN 1520-5835.
- [20] SAXENA, I. and R. BROWN. Cellulose Biosynthesis: Current Views and Evolving Concepts. *Ann. Bot.* 2005, vol. 96, pp. 9-21. ISSN 0305-7364.
- [21] ATALLA, R. and L. VANDERHART. Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms. *Science*. 1984, vol. 223, pp. 283-285.

- [22] SUGIYAMA, J., R. VUONG and H. CHANZI. Electron Diffraction Study on the Two Crystalline Phases Occurring in Native Cellulose From an Algal Cell Wall. *Macromolecules*. 1991, vol. 24, pp. 4168-4175.
- [23] ÁKERHOLM, M., B. HINTERSTOISSERB and L. SALMÉN. Characterization of the Crystalline Structure of Cellulose Using Static and Dynamic FT-IR Spectroscopy. *Carbohydr. Res.* 2004, vol. 339, pp. 569-578.
- [24] BISHOP, Charles. *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils*. Norwick: William Andrew, 2007. ISBN 0-8155-1535-9.
- [25] LINA, J., Y. CHANGB and Y. HSUB. Degradation of Cotton Cellulose Treated with Hydrochloric Acid either in Water or in Ethanol. *Food Hydrocolloids*. 2009, vol. 23, pp. 1548-1553.
- [26] SHIGERU, D., T. KAORU and H. KOKI. Cooking Cellulose in Hot and Compressed Water. *Chemical Communications*. 2006, vol. 31, pp. 3293-3295. ISSN 1359-7345.
- [27] LINKO, M. An Evaluation of Enzymatic Hydrolysis of Cellulosic Materials, in Advances in Biochemical Engineering, *Springer*. 1977, vol. 5, pp. 25-48. ISSN 0724-6145
- [28] BÉGUIN, P. and J. AUBERTA. The Biological Degradation of Cellulose. *FEMS Microbiology Reviews*. 1994, vol. 13, pp. 25-58.
- [29] BRAY, M. and T. ANDREWS. An Improved Method for the Determination of Alpha-, Beta-, and Gama- Cellulose. *Ind. Eng. Chem.* 1923, vol. 15, pp 377-378.
- [30] ROLLER, S. and S. JONES. *Handbook of Fat Replacers*. New York: Taylor & Francis, 2010. ISBN 0849325129.
- [31] OWAIN, G. and P. WILLIAMS. *Handbook of Hydrocolloids*. Cambridge: Woodhead, 2000. ISBN 1855735016.
- [32] DURBAK, Irene. Dissolving Pulp Industry, Market Trends. U. S Department of Agriculture, Forest Product Laboratory. *Fpl.fs.fed.us* [online]. 1993 [cit. 2013-05-02]. Dostupné z: <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplgtr/fplgtr77.pdf>
- [33] Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAOStat, ForeSTAT. *Faostat.fao.org* [online]. 2012 [cit. 2013-05-03]. Dostupné z: <http://faostat.fao.org/site/626/default.aspx#ancor>

- [34] HIGSON, A. and C. SMITH. NNFCC Renewable Chemicals Factsheet: Cellulose. NNFCC, The Bioeconomz Consultants. *Nnfcc.co.uk* [online]. 2003 [cit. 2013-05-05] Dostupné z: <http://www.nnfcc.co.uk/publications/nnfcc-renewable-chemicals-factsheet-cellulose>
- [35] EDWARDS, Steven. *The Nanotech Pioneers*. Weinheim: Wiley, 2008. ISBN 9783527612093.
- [36] HOSOKAWA, Masuo et al. *Nanoparticle Technology Handbook*. Amsterdam: Elsevier, 2007. ISBN 9780080558028.
- [37] SCHMID, Günter. *Nanoparticles: From Theory to Application*. Weinheim: Wiley, 2010. ISBN 9783527632367.
- [38] OZIN, G. and A. ARSENAULT. *The Nanotech Pioneers, Where are They Taking Us*. Cambridge: RSC, 2005. ISBN 085404664X.
- [39] OECD, List of Manufactured Nanomaterials and List of Endpoints for Phase One of the Sponsorship Programme for the Testing of Manufactured Nanomaterials. *Oecd.org* [online]. 2010 [cit. 2013-05-05]. Dostupné z: <http://search.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono%282010%2946&doclanguage=en>
- [40] BUNN, Charles. The Lattice Dimensions of Zinc Oxide. *Proc. Phys. Soc.* 1935, vol. 4, pp. 835-842.
- [41] HUTSON, Andrew. Hall Effect Studies of Doped Zinc Oxide Single Crystals. *Physical Review*. 1957, vol. 108, pp. 222-230.
- [42] HEILAND, G., E. MOLLWO and F. STOCKMANN. Electronic Processes in ZnO. *Solid State Phys.* 1959, vol. 8, p. 193.
- [43] PRITCHARD, Geoffrey. *Plastics Additives: An A – Z Reference*. Weinheim: Chapman & Hall, 1998. ISBN 9780412727207.
- [44] BAHNEMANN, D., C. KORMANN and M. HOFFMANN. Preparation and Characterization of Quantum-Size Zinc Oxide – A Detailed Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem.* 1987, vol. 91, pp. 3789-3798.

- [45] KIM, S., S. JEONG and C. CHO. Structural Reconstruction of Hexagonal to Cubic ZnO Film on Pt/Ti/SiO₂/Si Substrate by Annealing. *Appl. Phys. Lett.* 2003, vol. 82, pp. 563-566.
- [46] BATES, C., W. WHITE and R. ROY. New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide. *Science*. 1962, vol. 137, pp. 373-374.
- [47] MORKOÇ, H. and Ü. ÖZGÜR. *Zinc Oxide, Fundamentals, Materials and Device Technology*. Weinheim: Wiley, 2009. ISBN 978-3-527-40813-9.
- [48] JAGADISH, C. and S. PEARTON. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*. Amsterdam: Elsevier, 2006. ISBN 978-0-08-044722-3.
- [49] POLSHETTIWAR, V. and S. RAJENDER. *Aqueous Microwave Assisted Chemistry*. Cambridge: RSC, 2010. ISBN 978-1-84973-038-9.
- [50] MOEZZI, A., A. MCDONAGH and M. CORTIE. Zinc Oxide Particles: Synthesis, Properties and Applications. *Chemical Engineering Journal*. 2012, vol. 185-186, pp. 1-22. ISSN 13858947.
- [51] KONG, Xiang et al. Single-Crystal Nanorings Formed by Epitaxial Self-coiling of Polar-nanobelts. *Science*. 2004, vol. 303, pp. 1348-1351.
- [52] PAN, Z., Z. DAI and Z. WANG. Nanobelts of Semiconducting oxides. *Science*. 2001, vol. 291, pp. 1947-1949.
- [53] LIU, Jian et al. Homoepitaxial Regrowth Habits of ZnO Nanowire Arrays. *Nanoscale Research Letters*. 2011, vol. 6, pp. 619.
- [54] KONG, X., Y. DING and Z. WANG. Metal-Semiconductor Zn-ZnO Core-Shell Nanobelts and Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*. 2004, vol. 108, pp. 170-174.
- [55] WANG, Z., X. KONG and J. ZUO. Induced Growth of Asymmetric Nanocantilever Arrays on Polar Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 2003, vol. 91, pp. 185502-185506.
- [56] GAO, P. and Z. WANG. Mesoporous Polyhedral Cages and Shells formed by Textured Self-assembly of ZnO Nanocrystals., *J. Am. Chem. Soc.* 2003, vol. 125, pp. 11299-11305.
- [57] KUCHEYEV, Sergei et al. Mechanical Deformation of Single-Crystal ZnO. *Appl. Phys. Lett.* 2002, vol. 80, pp. 956-959.

- [58] COLEMAN, V., J. BRADBY and C. JAGADISH. Mechanical Properties of ZnO Epitaxial Layers Grown on a- and c-axis Sapphire. *Appl. Phys. Lett.* 2005, vol. 86, pp. 203105-203108.
- [59] CORSO, Andrea et al. Ab Initio Study of Piezoelectricity and Spontaneous Polarization of ZnO. *Phys. Rev. B.* 1994, vol. 50, pp. 10715-10721.
- [60] BHALLA, A., W. COOK and S. LIU. *Low Frequency Properties of Dielectric Crystals: Piezoelectric, Pyroelectric and Related Constants.* Berlin: Springer, 1993. ISBN 3540550658.
- [61] RAGHUPATHI, K., R. KOODALI and A. MANNA. Size-Dependent Bacterial Growth Inhibition and Mechanism of Antibacterial Activity of Zinc Oxide Nanoparticles. *Langmuir.* 2011, vol. 27, pp. 4020-4028.
- [62] LIU, H. and T. YANG. Photocatalytic Inactivation of Escherichia Coli and Lactobacillus Helveticus by ZnO and TiO₂ Activated with Ultraviolet Light. *Process Biochemistry.* 2003, vol. 39, pp. 475-481.
- [63] LIAO, Lei et al. Field Emission Property Improvement of ZnO Nanowires Coated with Carbon and Carbon Nitride Films. *Nanotechnology.* 2005, vol. 16, pp. 985.
- [64] SIRBULY, Donald et al. Semiconductor Nanowires for Subwavelength Photonics Integration. *J. Phys. Chem. B.* 2005, vol. 109, pp. 15190-15213.
- [65] LOOK, David. Recent Advances in ZnO Materials and Devices. *Mat. Sci. Eng. B.* 2001, vol. 80, pp. 383-387.
- [66] GARDENIERS, J., Z. RITTERSMA and G. BURGER. Preferred Orientation and Piezoelectricity in Sputtered ZnO Films. *J. Appl. Phys.* 1998, vol. 83, pp. 7844-7855.
- [67] NORTON, David et al. Ferromagnetism in Mn-Implanted ZnO:Sn Single Crystals. *Appl. Phys. Lett.* 2003, vol. 82, pp. 239-243.
- [68] NAUSE, Jeff. Fluorescent Substrate Offers Route to Phosphor-Free LEDs. *Comp. Semicond.* 2005, vol. 11, pp. 29.
- [69] HARTNAGEL, Hans. *Semiconducting Transparent Thin Film.* Bristol: Institute of Physics Pub., 1995. ISBN 9780750303224.

- [70] LOOK, David et al. Production and Annealing of Electron Irradiation Damage in ZnO. *Appl. Phys. Lett.* 1999, vol. 75, pp. 811-814.
- [71] CHEN, X. and H. SCHLUESENER. Nanosilver: A Nanoproduct in Medical Application. *Toxicology Lett.* 2008, vol. 176. Pp. 1-12.
- [72] RUSSELL, A. and W. HUGO. Antimicrobial Activity and Action of Silver. *Prog. Med. Chem.* 1994, vol. 31, pp. 351-370.
- [73] VAN DE VOORDE, Karen et al. Long-Term Use of Silver Containing Nose-Drops Resulting in Sysemic Argyria. *Acta Clin. Belg.* 2005, vol. 60, pp. 33-35.
- [74] SUN, Y. and Y. XIA, Shape Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science.* 2002, vol. 298, pp. 2176-2179.
- [75] ZHANG, Y., F. CHEN and J. ZHUANG. Synthesis of Silver Nanoparticles via Electrochemical Reduction on Compact Zeolite Film Modified Electrodes. *Chem. Commun.* 2002, vol. 7, pp. 2814-2815.
- [76] BOGLE, K., S. DHOLE and V. BHORASKAR. Silver Nanoparticles Synthesis and Size Control by Electron Irradiation. *Nanotechnology.* 2006, vol. 17, pp. 3204-3208.
- [77] SERGEEV, M., A. KASAIKIN and A. LITMANOVICH. Cryochemical Synthesis and Properties of Silver Nanoparticles Dispersion Stabilized by Poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate). *Mendeleev Commun.* 1999, vol. 9, pp. 130-132.
- [78] PYAENKO, A., K. SHIMOKAWA and M. YAMAGUCHI. Synthesis of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Pure Water. *J. Appl. Phys. A.* 2004, vol. A79, pp. 803-806.
- [79] ELECHIGUERRA, Jose et al. Interaction of Silver Nanoparticles with HIV-1. *J. Nanobiotech.* 2005, vol. 3, pp. 6.
- [80] GENG, J., Y. BI and G. LU. Morphology-Dependent Activity of Silver Nanostructures Towards the Electro-Oxidation of Formaldehyde. *Electrochem. Commun.* 2009, vol. 11, pp. 1255-1258.
- [81] BAHADUR, Newaz et al. Fast and Facile Synthesis of Silica Coated Silver Nanoparticles by Microwave Irradiation. *J. Colloid and Interface Sci.* 2011, vol. 355, pp. 312-320.

- [82] LESNIAK, Wojciech et al. Silver/Dendrimer Nanocomposites as Biomarkers: Fabrication, Charakterization, in Vitro Toxicity, and Intracellular Detection. *Nano Lett.* 2005, vol. 5, pp. 2123-2130.
- [83] LEE, K. and M. EL-SAYED. Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition. *J. Phys. Chem.* 2006, vol. 110, pp. 19220-19225.
- [84] EVANOFF, D. and G. CHUMANOV. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays. *ChemPhysChem.* 2005, vol. 6, pp. 1221-1231.
- [85] KELLY, Lance et al. The Optical Properties of Metal Nanocomposites: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B.* 2003, vol. 107, pp. 668-677.
- [86] FLEISCHMANN, M., P. HENDRA and A. MCQUILLAN. Raman Spectra of Pyridine Absorbed at a Silver Electrode. *Chem. Phys. Lett.* 1974, vol. 26, pp. 163-166.
- [87] DRAKE, P. and K. HAZELWOOD. Exposure-Related Health Effects of Silver and Silver Compounds: A Review. *Ann. Occup. Hyg.* 2005, vol. 49, pp. 575-585.
- [88] MAGREZ, Arnaud et al. Cellular Toxicity of Carbon-Based Nanomaterials. *Nano Lett.* 2006, vol. 6, pp. 1121-1125.
- [89] VIGNESHWARAN, Nandanathangam et al. Functional Finishing of Cotton Fabrics Using Silver Nanoparticles. *Nanosci. Nanotechnol.* 2007, vol. 7, pp. 1893-1897.
- [90] SAMSUNG, Samsung Silver Nano Technology. *Samsung.com* [online]. 2005 [cit. 2013-05-05]. Dostupné z:
<http://www.samsung.com/sg/consumer/learningresources/silvernano/silvernano/washingmachine.html>
- [91] CHENG, D., J. YANG and Y. ZHAO. Antibacterial Materials of Silver Nanoparticles Application in Medical Appliances and Appliances for Daily Use. *Chin. Med. Equip. J.* 2004, vol. 4, pp. 26-32.
- [92] COHEN, Michael et al. In Vitro Analysis of a Nanocrystalline Silver-Coated Surgical Mesh. *Surg. Infect.* 2007, vol. 8, pp. 397-403.
- [93] LANSDOWN, Alan. Silver in Health Care: Antimicrobial Effects and Safety in Use. *Curr. Probl. Dermatol.* 2006, vol. 33, pp. 17-34.

- [94] GARRELL, Robin. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Anal. Chem.* 1989, vol. 61, pp. 401-411.
- [95] MERKLIN G. and P. GRIFFITHS. Effect of Microscopic Surface Roughness in Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B.* 1997, vol. 101, pp. 5810-5813.
- [96] PARFENOV, Alex et al. Enhanced Fluorescence from Fluorophores on Fractal Silver Surface. *J. Phys. Chem. B.* 2003, vol. 107, pp. 8829-8833.
- [97] SCHULZ, David. Plasmon Resonant Particles for Biological Detection. *Curr. Opinion in Biotechnol.* 2003, vol. 14, pp. 13-22.
- [98] WEST, J. and N. HALAS. Engineered Nanomaterials for Biophotonics Applications: Improving Sensing, Imaging, and Therapeutics. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 2003, vol. 5, pp. 285–292.
- [99] SUKHOV, N., N. ERSHOV and V. MIKHALKO. Absorption Spectra of Large Colloidal Silver Particles in Aqueous Solution. *Russ. Chem. Bull.* 1997, vol. 46, pp. 197-199.
- [100] MAIER, Stefan et al. Plasmonics – A Route to Nanoscale Optical Devices. *Adv. Mat.* 2001, vol. 13, pp. 1501-1505.
- [101] DANIEL, M. and D. ASTRUC. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications Toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* 2004, vol. 104, pp. 293–346.
- [102] SCOTT, R., O. WILSON and R. CROOKS. Synthesis, Characterization, and Applications of Dendrimer-Encapsulated Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* 2005, vol. 109, pp. 692–704.
- [103] AGRAWAL, Mukesh et al. Polystyrene-ZnO Composite Particles with Controlled Morphology. *Chem. Mat.* 2007, vol. 19, pp. 1845–1852.
- [104] PICH, Andrij et al. Hybrid Microgels with ZnS Inclusions. *Macromolecules.* 2005, vol. 38, pp. 6610–6619.
- [105] BENAÏSSI, Karima et al. Synthesis of Platinum Nanoparticles Using Cellulosic Reducing Agents. *Green Chemistry.* 2010, vol. 12, pp. 220–222.

- [106] CAI, Jie et al. Nanoporous Cellulose as Metal Nanoparticles Support. *Biomacromolecules*. 2009, vol. 10, pp. 87–94.
- [107] BARUD, Hermane. Self-Supported Silver Nanoparticles Containing Bacterial Cellulose Membranes. *Mat. Sci. & Eng. C*. 2008, vol. 28, pp. 515–518.
- [108] MARIA, Luiz et al. Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Impregnated into Bacterial Cellulose. *Materials Letters*. 2009, vol. 63, pp. 797–799.
- [109] BAGHERI, M. and S. RABICH. Preparation and Characterization of Cellulose-ZnO Nanocomposite Based on Ionic Liquid ([C₄mim]Cl). *Cellulose*. 2013, vol. 20, pp. 699-705.
- [110] WU, M., S. KUGA and Y. HUANG. Quasi-One-Dimensional Arrangement of Silver Nanoparticles Templated by Cellulose Microfibrils. *Langmuir*. 2008, vol. 24, pp. 10494–10497.
- [111] KIM, Ung-Jin et al. Periodate Oxidation of Cellulose. *Biomacromolecules*. 2000, vol. 1, pp. 488-492.
- [112] HEARON, William. Patent US4082743 - Process for the production of dialdehyde cellulose from cellulose. US 4082743 A. 1978. *Google.com/patents* [online]. 2012 [cit. 2013-05-07]. Dostupné z: <http://www.google.com/patents/US4082743>
- [113] KIM, U., W. MASAHISA and S. KUGA. Solubilization of Dialdehyde Cellulose by Hot Water. *Carbohydr. Polym.* 2004, vol. 56, pp. 7-10
- [114] CASU, Benito et al. Stereoregular Acyclic Polyalcohols and Polyacetates from Cellulose and Amylose. *Macromolecules*. 1985, vol. 18, pp. 2762-2767.
- [115] KOSHIJIMA, Tetsuo et al. Chelating Polymers Derived from Cellulose and Chitin. *Cell. Chem. Tech.* 1973, vol. 7, pp. 197-208.
- [116] BOEDEN, Hans-Friedrich et al. Bead Cellulose Derivatives as Supports for Immobilization and Chromatographic Purification of Proteins. *Journal of Chromatography*. 1991, vol. 552, pp. 389-414.
- [117] LIU, Xiang et al. Chitosan Coated Cotton Fiber: Preparation and Physical Properties. *Carbohydr. Polym.* 2001, vol. 44, pp. 233-238.

- [118] BHATTACHARYYA, Dikabar et al. Novel Poly-glutamic Acid Functionalized Microfiltration Membranes For Sorption of Heavy Metals at High Capacity. *J. Membr. Sci.* 1998, vol. 141, pp. 121–135.
- [119] VARAVINIT, S., N. CHAOKASEM and S. SHOBSNGOB. Covalent Immobilization of a Glucoamylase to Bagasse Dialdehyde Cellulose. *W. J. Microbiol. Biotechnol.* 2001, vol. 17, pp. 721–725.
- [120] KIM, U. and S. KUGA. Thermal Decomposition of Dialdehyde Cellulose and its Nitrogen-Containing Derivatives. *Termochimica Acta.* 2001, vol. 369, pp. 79-85.
- [121] VEELAERT, S., D. WIT and H. TOUMOIS: An Improved Kinetic Model for the Periodate Oxidation of Starch. *Polymer.* 1994, vol. 35, pp. 5091-5097.
- [122] LEWIN, M. and A. ETTINGER. Oxidation of Cellulose by Hydrogen Peroxide. *Cell. Chem. Technol.* 1969, vol. 3, pp. 9-20.
- [123] SMITH, Sundar, Chemical Modification of Cellulose Fibers and Their Orientation in Magnetic Field. Toronto, 2011. PhD. Thesis. Center for Biomaterials and Biocomposites Processing Faculty of Forestry and Center for Environment, Faculty of Arts and Science.
- [124] ZERONIAN, S. and M. INGLESBY. Bleaching of Cellulose by Hydrogen Peroxide. *Cellulose.* 1995, vol. 2, pp. 265-272.
- [125] TOPALOVIC, Tatjana et al. Analysis of the Effects of Catalytic Bleaching on Cotton. *Cellulose.* 2007, vol. 14, pp. 385-400.
- [126] MATSUMOTO, Kouchi. Patent US5098417 - Cellulosic Wound Dressing with an Active Agent Ionically Absorbed Thereon. US5098417 A. 1990. *Google.com/patents* [online]. 2012 [cit. 2013-05-07]. Dostupné z: <http://www.google.com/patents/US5098417>
- [127] FERRARIA, Ana Maria et al. Hybrid Systems of Silver Nanoparticles Generated on Cellulose Surfaces. *Langmuir.* 2010, vol. 26, pp. 1996-2001.
- [128] BOUFI, Sami et al. Surface Functionalisation of Cellulose with Noble Metals Nanoparticles through a Selective Nucleation. *Carbohydr. Polym.* 2011, vol. 86, pp. 1586-1594.
- [129] BAZAKA, Kateryna et al. Plasma Assisted Surface Modification of Organic Biopolymers. *Acta Biomater.* 2011, vol. 7, pp. 2015-2028.

- [130] STROBEL, M., C. LYONS and K. MITTAL. *Plasma Surface Modification of Polymers*. Utrecht: VSP, 1994. ISBN 9067641642.
- [131] CHU, Paul et al. Plasma-Surface Modification of Biomaterials. *Mater Sci Eng R*. 2002, vol. 36, pp. 143-206.
- [132] KURNIAWAN, H., J. LAI and M. WANG. Biofunctionalized Bacterial Cellulose by Cold Plasma. *Cellulose*. 2012, vol. 19, pp. 1975-1988.
- [133] POLSHETTIWAR, V. and R. VARMA. Aqueous Microwave Chemistry: A Clean and Green Synthetic Tool for Rapid Drug Discovery. *Chem. Soc. Rev.* 2008, vol. 37, pp. 1546-1557.
- [134] POLSHETTIWAR, V. and R. VARMA. *Aqueous Microwave Chemistry: Synthesis and Catalysis*. Cambridge: RSC, 2010. ISBN 9781849730389.
- [135] LOUPY, André. *Microwaves in Organic Synthesis*. Weinheim: Wiley, 2006. ISBN 3-527-31452-0.
- [136] MICROWAVETUBES, Construction and Operating of Magnetron. *Microwavetubes.iwarp.com* [online]. 2001 [cit. 2013-05-05]. Dostupné z: http://microwavetubes.iwarp.com/How_Magnetron_Work.html
- [137] BILECKA, I. and M. NIEDERBERGER. Microwave Chemistry for Inorganic Nanomaterials Synthesis. *Nanoscale*. 2010, vol. 2, pp. 1358-1374. ISSN: 2040-3364.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ATR	Zeslabená úplná reflektance (Attenuated Total Reflectance)
BSE	Zpětně odražené elektrony (Back-scattered electrons)
CAS	Registrační číslo, identifikátor
CNW	Celulózové nanowhiskery
CNXL	Celulózové nanokrystaly
DAC	Dialdehyd celulózy
DRIFT	Difúzní reflektance
ε'	Dielektrická konstanta
ε''	Dielektrické ztráty
E_d	Modul dutin
EDX	Energiově disperzní analýza
E_k	Modul kompozitu
E_m	Modul matrice
E_p	Modul plniva
Φ	Procento plnění
FTIR, IR	Infračervená spektroskopie
HMTA	Hexamethylentetramin
MCC	Mikrokrystalická celulóza
MFC	Mikrofibrilární celulóza
M_r	Relativní molekulová hmotnost
MW	Mikrovlny
MWCNT	Vícestěnné uhlíkové nanotrubičky
NCC	Nanokrystalická celulóza
NF	Nanovlákna

NFC	Nanofibrilární celulóza
OECD	Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj
PMMA	Polymethymetakrylát
PVC	Polyvinylchlorid
SE	Sekundární elektrony
SEIRA	Povrchově zesílená infračervená spektroskopie
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
SERS	Povrchově zesílená Ramanova spektroskopie
SWCNT	Jednotěnné uhlíkové nanotrubičky
$\tan \delta$	Ztrátový faktor
TFE	Tetrafluorethylen
Wh	Whiskers
WPMN	Organizace působící pod OECD (Working Party on Manufactured Nanomat.
XRD	Rentgenová difrakční analýza

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Vliv částicových a vláknitých plniv na relativní změnu modulu pružnosti E polymerní matrice [4]</i>	12
<i>Obr. 2 Základní chemická struktura celulózy s celobiózovou jednotkou [7]</i>	14
<i>Obr. 3 Schéma buněčné stěny a mikrofibrilární struktura složená z celulózy [17]</i>	15
<i>Obr. 5 Celulóza I [9]</i>	15
<i>Obr. 4 Celulóza II [9]</i>	15
<i>Obr. 7 Fáze I_{β} [9]</i>	16
<i>Obr. 6 Fáze I_{α} [9]</i>	16
<i>Obr. 8 Difraktogram různých krystalických forem celulózy [9]</i>	17
<i>Obr. 9 Schéma konverzí mezi jednotlivými krystalickými formami celulózy [9]</i>	17
<i>Obr. 10 Aplikace chemické celulózy [34]</i>	19
<i>Obr. 11 Rozdělení hmoty na nanočástice a nanoporézní stav [38]</i>	20
<i>Obr. 12 Porovnání nano- a mikroskopických domén [36]</i>	21
<i>Obr. 13 Krystalické struktury: rocksalt (i), zinc blende (ii), wurtzit (iii) [47]</i>	23
<i>Obr. 14 Nanostruktury ZnO (i), (ii) [51], (iii) [52], (iv) [53], (v) [54], (vi) [55], (vii), (viii) [56]</i>	24
<i>Obr. 15 Nanostruktury stříbra [80]</i>	26
<i>Obr. 16 Schéma jodistanové oxidace celulózy [110]</i>	29
<i>Obr. 17 Difraktogram celulózy a DAC [120]</i>	30
<i>Obr. 18 Schéma oxidace celulózy peroxidem vodíku v alkalickém prostředí [124]</i>	31
<i>Obr. 19 Schéma aminoderivátu celulózy [128]</i>	32
<i>Obr. 20 Schéma magnetronu [136]</i>	34
<i>Obr. 21 Schéma dipólové polarizace [137]</i>	35
<i>Obr. 22 Schéma iontové kondukce [137]</i>	35
<i>Obr. 23 MW aparatura</i>	39
<i>Obr. 24 Difraktogramy vzorků č. 01, 04 a 07</i>	48
<i>Obr. 25 Difraktogramy vzorků č. 03, 06 a 09</i>	48
<i>Obr. 26 Difraktogramy vzorků č. 02, 05 a 08</i>	49
<i>Obr. 27 Difraktogramy vzorků Alfa-celulóza, PAXx, PBxx a DACxx</i>	50
<i>Obr. 28 Difraktogram Alfa-celulózy v porovnání se vzorky č. 16 a 25</i>	51
<i>Obr. 29 Difraktogram Alfa-celulózy v porovnání se vzorky č. 18 a 27</i>	51

<i>Obr. 30 Difraktogram Alfa-celulózy v porovnání se vzorky č. 17 a 26</i>	52
<i>Obr. 31 Difraktogram vzorků č. 28A a 28B</i>	53
<i>Obr. 32 Difraktogram vzorků č. 29, 30 a 31</i>	54
<i>Obr. 33 FTIR spektra alfa-celulózy a vzorků P_{Axx}, P_{Bxx} a DAC_{xx} v módu DRIFT</i>	55
<i>Obr. 34 FTIR spektra alfa-celulózy a vzorků P_{Axx}, P_{Bxx} a DAC_{xx} v módu ATR</i>	55
<i>Obr. 35 FTIR spektra vzorků č. 11 a 20 v módu ATR.....</i>	56
<i>Obr. 36 SEM snímky série koncentračně závislých mikrovlnně asistovaných syntéz samostatných nanočástic ZnO, Ag a jejich kombinací.....</i>	57
<i>Obr. 37 SEM snímky neaktivované alfa-celulózy, H₂O₂ oxidovaných vzorků celulózy P_{Axx} a P_{Bxx}, a celulózy oxidované jodistanem sodným.....</i>	58
<i>Obr. 38 SEM snímky částic Ag, ZnO a jejich kombinace na povrchu neaktivované celulózy</i>	59
<i>Obr. 39 SEM snímky částic Ag, ZnO a jejich kombinace na povrchu H₂O₂ aktivované celulózy</i>	60
<i>Obr. 40 SEM snímky částic Ag, ZnO a jejich kombinace při MW syntéze s DAC</i>	61
<i>Obr. 41 SEM snímky kombinace neaktivované celulózy a DAC spolu s částicemi ZnO a Ag</i>	62
<i>Obr. 42 EDX analýza vzorku č. 07.....</i>	63
<i>Obr. 43 EDX analýza vzorku č 08.....</i>	63
<i>Obr. 44 EDX analýza vzorku č. 09.....</i>	63
<i>Obr. 45 EDX analýza vzorku č. 16.....</i>	64
<i>Obr. 46 EDX analýza vzorku č. 17.....</i>	64
<i>Obr. 47 EDX analýza vzorku č. 18.....</i>	65
<i>Obr. 48 EDX analýza vzorku č. 25.....</i>	65
<i>Obr. 49 EDX analýza vzorku č. 26.....</i>	66
<i>Obr. 50 EDX analýza vzorku č. 27.....</i>	66

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Poměr látkového množství a související navážky prekurzorů a redukčního činidla</i>	<i>42</i>
<i>Tab. 2 Složení a značení vzorků samostatně syntetizovaných nanočástic ZnO, Ag a jejich kombinace</i>	<i>43</i>
<i>Tab. 3 Složení a značení vzorků neaktivované celulózy modifikované nanočásticemi ZnO, Ag a jejich kombinací</i>	<i>44</i>
<i>Tab. 4 Složení a značení vzorků H₂O₂ oxidované celulózy modifikované nanočásticemi ZnO, Ag a jejich kombinací</i>	<i>44</i>
<i>Tab. 5 Složení a značení vzorků NaIO₄ oxidované celulózy s neaktivovanou celulózou modifikované nanočásticemi ZnO a Ag</i>	<i>46</i>
<i>Tab. 6 EDX analýza vzorků 28A, 28B, 29, 30 a 31</i>	<i>67</i>

SEZNAM PŘÍLOH

P I: Efekt typu plniva na vlastnosti matrice

P II: Chemické složení některých známých druhů rostlin

P III: Dosažení různých supramolekulárních struktur a jejich terminologie

PŘÍLOHA P I: EFEKT TYPU PLNIVA NA VLASTNOSTI MATRICE

[3]

	Skleněné vlákna	Azbest	Wollastonit	Uhlíkové vlákna	Whiskers	Syntetické vlákna	Celulóza	Slída	Mastek	Grafit	Quartz prášek	Křemík	Kaolín	Skleněné kulíčky	Uhlíktan vápenatý	Oxidy kovů	Saze
Pevnost v tahu	+	+		+	±			+	0					+			
Pevnost v tlaku	+								+		+			+	+		
Elastický modul	+	+	+	+	+			+	+		+	+		+	+	+	+
Rázová pevnost	±	-	-	-	-	+	+	±	-		-	-	-	-	±	-	+
Snížení teplotní roztažnosti	+	+			+			+	+		+	+	+			+	
Snížení smrštění	+	+	+	+				+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Zlepšení tepelné vodivosti		+	+	+					+	+	+	+			+		+
Vyšší teplota měknutí	+	+	+	+				+	+				+		+	+	
Elektrická vodivost				+						+							+
Elektrický odpor			+					+	+			+	+			+	
Tepelná stabilita			+					+	+		+	+	+			+	+
Chemická odolnost		+	+					+	0	+			+	+			
Lepší odolnost vůči oděru				+				+	+	+			+				
Rychlost vytlačování	±	+						+					+		+		
Oděr nástrojů	-	0			0	0	0		0	0	-			0	0		0
Redukce ceny	+	+	+				+	+	+	+	+	+	+	+	+		

+ velký pozitivní vliv, + pozitivní vliv, 0 žádný vliv, - negativní vliv

PŘÍLOHA P II: CHEMICKÉ SLOŽENÍ NĚKTERÝCH ZNÁMÝCH DRUHŮ ROSTLIN [9]

Zdroj	Složení [%]		
	Celulóza	Hemicelulóza	Lignin
Tvrdé dřevo	43 – 47	25 – 35	2 – 8
Měkké dřevo	40 – 44	25 – 29	1 – 5
Bagasa	40	30	10
Kokosové vlákno	32 – 43	10 – 20	4
Kukuřičný klas	45	35	5
Kukuřičná lodyha	35	25	5
Bavlna	95	2	0,4
Len (máčený)	71	21	6
Len (nemáčený)	63	12	13
Konopí	70	22	2
Konopí pita	78	4 – 8	4
Agáve	73	4 – 8	2
Juta	71	14	2
Kenaf	36	21	2
Ramie	76	17	6
Agáve sisal	73	14	2
Chřestnatec	80	10	3
Pšeničná sláma	30	50	5

PŘÍLOHA P III: DOSAŽENÍ RŮZNÝCH SUPRAMOLEKULÁRNÍCH STRUKTUR CELULÓZY A JEJICH TERMINOLOGIE [7]

Akronym	Název	Zdroj	Proces
CNW	Celulózové nanowhiskery	Ramie	H ₂ SO ₄ hydrolýza
		MCC	H ₂ SO ₄ hydrolýza
		MCC	H ₂ SO ₄ hydrolýza
		Vlákna trávy	H ₂ SO ₄ hydrolýza
		MCC	LiCl:DMAc
CNXL	Celulózové nanokrystaly	Bavlněné filtrační papíry Whatman	H ₂ SO ₄ hydrolýza
		Bakteriální celulóza	H ₂ SO ₄ hydrolýza
		Bavlna	H ₂ SO ₄ hydrolýza
		MCC	H ₂ SO ₄ hydrolýza
		MCC	Sonifikace
CNW-HCl	Celulózové nanowhiskery	Bavlněné liny	HCl hydrolýza
Wh	Whiskery	Celulózová vlákna	H ₂ SO ₄ hydrolýza
NF	Nanovlákna	Pšeničná sláma	HCl + mechanicky
NCC	Nanokrystalická celulóza	MCC	H ₂ SO ₄ hydrolýza
MFC	Mikrofibrilární celulóza	Dužina získaná skrz Gaulinův homogenizátor	Homogenizátor
		Dužina Daicel	-
		Dužina Daicel	-

NFC	Nanofibrilární celulóza	Siřičitanová drť celulózy	Mechanicky
MCC	Mikrokrystallická celulóza	Alfa-celulózové vlákna	hydrolýza
-	Celulózové krystality	Bavlněné filtrační papíry Whatman	H ₂ SO ₄ hydrolýza
-	Nanocelulóza	Vlákna Agáve sisalu	H ₂ SO ₄ hydrolýza
-	Celulózové mikrokristaly	Bavlněné filtrační papíry Whatman	HCl hydrolýza
-	Nanovlákna	Lusky sójových bobů	Chemické ošetření + vysokotlaký defibrilátor