

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ



Ing. Bc. Jarmila Studničková

Anorganická nanovlákna na bázi oxidu křemičitého

AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE

Název disertační práce: **ANORGANICKÁ NANOVLÁKNA NA BÁZI
OXIDU KŘEMIČITÉHO**

Autor: **Ing. Bc. Jarmila Studničková**

Obor doktorského studia: textilní technika

Forma studia: kombinovaná

Školící pracoviště: KTC TU v Liberci

Školitel: Doc. Ing. Jaroslav Odvárka, DrSc.

Školitel specialista: Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.

Liberec 2008-03-03

1. Předmět a cíl práce

- Ověřit možnost přípravy anorganických nanovláken čistého oxidu křemičitého elektrostatickým zvlákňováním polymerních roztoků připravených metodou sol-gel
- navrhnout a optimalizovat složení výchozího polymerního roztoku s ohledem na schopnost zvlákňovat
- zjistit základní vlastnosti optimálně připraveného nanovláknenného materiálu
- zjistit vlastnosti tohoto materiálu s ohledem na jeho potenciální zdravotní nebezpečnost
- ověřit možnost přípravy anorganických nanovláken oxidu křemičitého s obsahem stříbra elektrostatickým zvlákňováním polymerních roztoků připravených metodou sol-gel
- ověřit antibakteriální účinnost připraveného nanovláknenného materiálu s obsahem stříbra.

Anorganická nanovláknenná vrstva na bázi oxidu křemičitého byla připravena elektrostatickým zvlákňováním polymerních roztoků připravených pomocí metody sol – gel (obr. 1). Základní zkoušky zvlákňování byly provedeny laboratorně, následná příprava většího množství nanovláken pro zjišťování vlastností pak v poloprovozním měřítku. Připravená nanovláknenná vrstva byla vystavena teplotní stabilizaci. Pro antibakteriální testy bylo vytvořeno malé množství nanovláken z oxidu křemičitého s obsahem stříbra a dále byla na část nanovláken z čistého oxidu křemičitého nanosená vrstva oxidu křemičitého s obsahem stříbra metodou sol-gel. Měření vlastností připravených nanovláken zahrnovalo vedle jejich základních fyzikálních a chemických vlastností i vlastnosti související s jejich potenciální aplikovatelností, tedy testy jejich zdravotní nezávadnosti a antibakteriální testy. V rámci experimentální práce byly prováděny přípravy nanovláknenných vrstev i testování jejich vlastností. Experimenty v dizertační práci byly členěny dle schématu na obr. 2.

2. Přehled současného stavu problematiky

Ke tradičnímu procesu zvlákňování při výrobě anorganických vláken (např. zvlákňování skloviny za velmi vysokých teplot) přibývá elektrostatické zvlákňování, které umožňuje navíc získání ultrajemných vláken, které nebylo možno tradičními způsoby vyrobit. Populární jsou nanovláknena z oxidů kovů a jejich příprava za pomoci metody sol-gel a elektrostatického zvlákňování. [1 - 11] Tímto postupem bylo rovněž zvlákňováno i několik dvousložkových oxidických materiálů, například NiFe_2O_4 [12], NiCo_2O_4 [13], PbZrO_3 [14], NiTiO_3 [15], $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ [16] a dalších.

Výroba anorganických nanovláken při využití metody sol-gel probíhá :

- elektrostatickým zvlákňováním samotného anorganického solu
- elektrostatickým zvlákňováním organického polymeru obsahujícího anorganické složky (převážně jejich oxidy)
- povrstvením již vyrobené nanovláknenné vrstvy z organického polymeru solem anorganického oxidu a její následné tepelné úpravy pro odstranění organických látek.

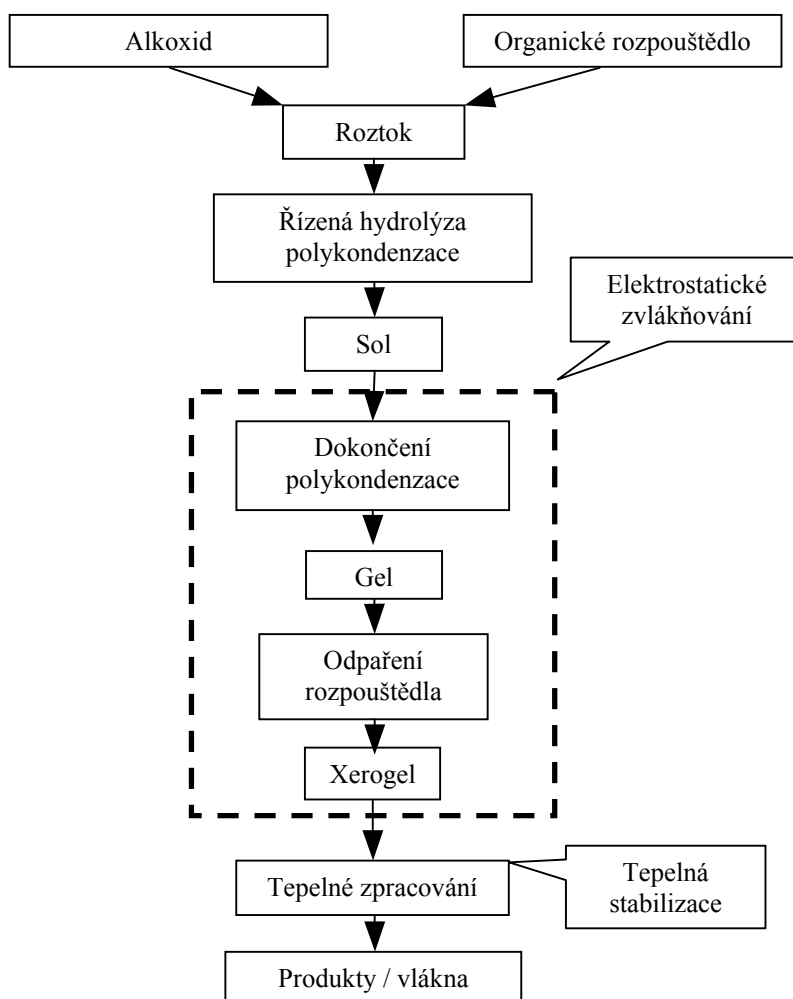
Vyrobená nanovláknenná vrstva je pro odstranění organických látek z organického polymeru vystavena zvýšené teplotě v navazujícím procesu (tzv. kalcinace). Chemikálie pro přípravu výchozích polymerních roztoků jsou tvořeny vzájemnými kombinacemi vhodných alkoxidů (tetraethoxysilan, izopropoxid titanu atd.) nebo anorganických oxidů, dále alkoholů (izopropylalkohol, ethanol), kyselin (HNO_3 , HCl , CH_3COOH) a organických polymerů (např. PVA, PVP, PEO). Všechny popisované experimentální přípravy

anorganických nanovláken poukazují na problematickou mísitelnost jednotlivých komponent, byly prováděny zvláknováním malých objemů solů a zvláknování probíhalo z kapiláry popř. injekční stříkačky.

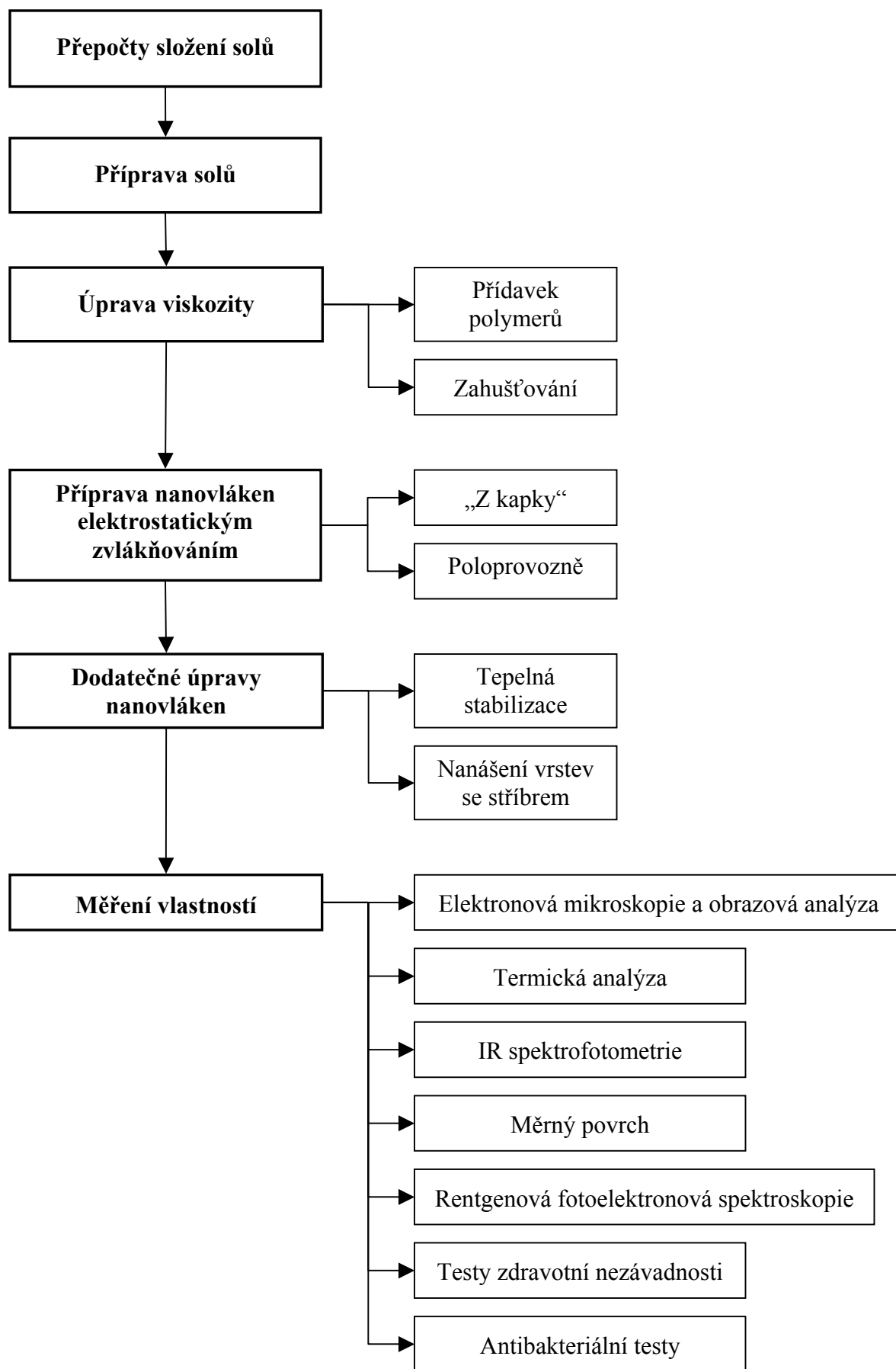
Vlákna oxidu křemičitého lze vyrobit z roztoku připraveného metodou sol-gel mimo klasické technologie [17, 18] i protlačením otvorem definovaného průměru (řádově μm) [18 - 20], šablonovou syntézou (template method) [21] nebo elektrostatickým zvláknováním. Při elektrostatickém zvláknování nanovláken na bázi oxidu křemičitého [2, 22, 23] bylo používáno relativně nízké napětí (cca 10 až 22 kV). Způsoby úpravy viskozity pro úspěšné zvláknování se různí a v řadě případů byl přidáván organický polymer.

Z již výše uvedeného důvodu (příprava velmi malých objemů, zvláknování z kapiláry, injekční stříkačky) byla vyrobená množství nanovláknenného materiálu velmi malá a možnost jeho dalšího testování byla tímto faktem značně omezena. Nejvýrazněji se tato skutečnost projevila v oblasti testování zdravotní nezávadnosti [24 - 31], která je v souvislosti s těmito nanovláknennými materiály klíčovou oblastí pro jejich budoucí možné využití.

Jako nanovlákna s antibakteriální účinností jsou v literatuře zmiňována především nanovlákna z organických polymerů, u kterých byl do polymerního roztoku dávkován AgNO_3 . [32 - 36] Antibakteriální účinnost těchto nanovláken je připisována přítomnosti stříbra ve formě nanočástic, které vznikají fotoredukci UV zářením. Jiné práce však významnější efekty připisují kationtu Ag^+ . [37]



Obrázek 1 - Obecné schéma přípravy nanovláken ze solů.



Obrázek 2 - Schéma členění provedených experimentálních prací.

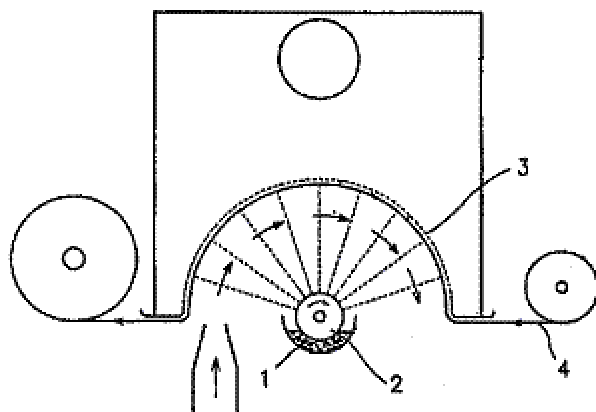
3. Použité metody

Metoda sol-gel

Termínem metody sol-gel je označována skupina postupů přípravy skelných, skelně krystalických nebo krystalických materiálů, jejichž společným znakem je homogenizace výchozích složek ve formě roztoku, jejich převod na sol a následně na gel při zachování homogenity. [38] Výchozími surovinami pro přípravu těchto koloidních roztoků jsou nejčastěji alkoxyd kovů pro jejich snadnou reakci s vodou. Nejčastěji používanými alkoxyd kovů jsou alkoxydysilany, jako například tetramethoxysilan (TMOS) a tetraethoxysilan (TEOS), nebo alkoxytitanáty (tetra-n-butylorthotitanát). Vedle alkoxydů jsou používány i jiné anorganicko-organické sloučeniny (např. acetylacetonáty), anorganické soli (např. chloridy nebo dusičnany) nebo stabilizované vodné soly (např. Ludox, Tosil). [39, 40] Tato práce se přednostně zabývá postupem vycházejícím z alkoxydů.

Elektrostatické zvlákňování

Elektrostatické zvlákňování používá sílu elektromagnetického pole k výrobě polymerních nanovláken z polymerního roztoku nebo polymerní taveniny s průměrem v řádu desítek a stovek nanometrů. Modifikace základní konfigurace elektrostatického zvlákňování byla vynalezena na Technické univerzitě v Liberci (TUL) Katedrou netkaných textilií a následně patentována (obr. 3). [41] Princip zařízení vychází ze skutečnosti, že je možné vytvořit Taylorův kužel také z tenké vrstvy roztoku polymeru. Narozdíl od ostatních metod tento způsob výroby nanovláken nepoužívá žádných trysek ani kapilár pro tvorbu vláken, ale používá rotující válec, který je částečně ponořený v roztoku polymeru. Jak se válec otáčí, nanáší na sebe určité množství roztoku polymeru, to je přinášeno na vrchní část válce, kde se tvoří Taylorův kužel – počátek tvorby nanovláken.



- 1 – polymerní roztok
- 2 – otáčející se nabitá elektroda
- 3 – protielektróda
- 4 – nosný materiál nanovláknenné vrstvy

Obrázek 3 – Princip zvlákňování z tenké vrstvy roztoku, patent TUL. [41]

Elektronová mikroskopie a obrazová analýza

K vyhodnocení průměrů nanovláken byly použity snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu (Vega Tescan, Brno, KTM FT TUL). Jejich vyhodnocení bylo provedeno pomocí obrazové analýzy Lucia G.

Termická analýza

Byla sledována závislost termomechanických vlastností na teplotě pomocí přístroje pro termomechanickou analýzu TMA CX04R. Měření TGA (termogravimetrie) bylo provedeno ve Společné laboratoři chemie pevných látek UMCh AV ČR a UPa na přístroji DMA DX047 firmy R.M.I.

IR spektrofotometrie

Měření reflexních IR spekter vzorků nanovláken bylo provedeno na přístroji FTIR Spectrometer Spectrum-One (Perkin-Elmer, USA). K měření byla použita reflexní technika pomocí ATR nástavce na krystalu ze ZnSe.

Stanovení měrného povrchu

Měrný povrch tepelně stabilizovaných (180 °C, 2 hod) nanovláken ze solu J18 po extrakci hexanem byl stanoven na přístroji ASAP 2020 (ÚFCH AV ČR Praha). Vyhodnocení bylo provedeno firemním programem firmy Micromeritics, USA.

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Pro charakterizaci povrchu vzorků nanovláken modifikovaných stříbrem byla použita rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS). Vlastní měření a základní vyhodnocení bylo provedeno v Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR v Praze. Měření fotoelektronových spekter byla provedena na spektrometru ESCA3 MkII (VG Scientific, Anglie). K excitaci elektronů bylo použito záření Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV). Hemisférický analyzátor elektronů byl provozován v režimu FAT (fixed analyzer transmission).

Testy zdravotní nezávadnosti

Testy byly prováděny na Ústavu skla a keramiky VŠCHT v Praze. Vyrobená nanovláčková vrstva byla z důvodu ověření její zdravotní nezávadnosti (výroba, použití a manipulace s materiálem) podrobena testům simulujícím rozpouštění nanovláken v plicním prostředí. Pro měření rychlosti rozpouštění bylo použito dvou uspořádání testu (statický, dynamický).

Antibakteriální testy

Antibakteriální testy vyrobených nanovláken byly prováděny na několika vybraných bakteriálních kmenech na KCH FP TUL. Byly testovány tyčkovité a kulovité bakterie, jednalo se zejména o patogenní kmeny, které způsobují velké problémy při léčbě kožních ran: *Acinetobacter baumannii*, *Klebsiella pneumoniae*, *Stafylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*.

K určení antibakteriálních účinků testovaných vzorků nanovláken oxidu křemičitého s obsahem stříbra byla jako základ použita norma pro testování textilních materiálů AATCC 147 [42]. Tato norma byla přizpůsobena testovaným nanovláčkovým vzorkům a účelům, pro které jsou tyto vzorky určeny.

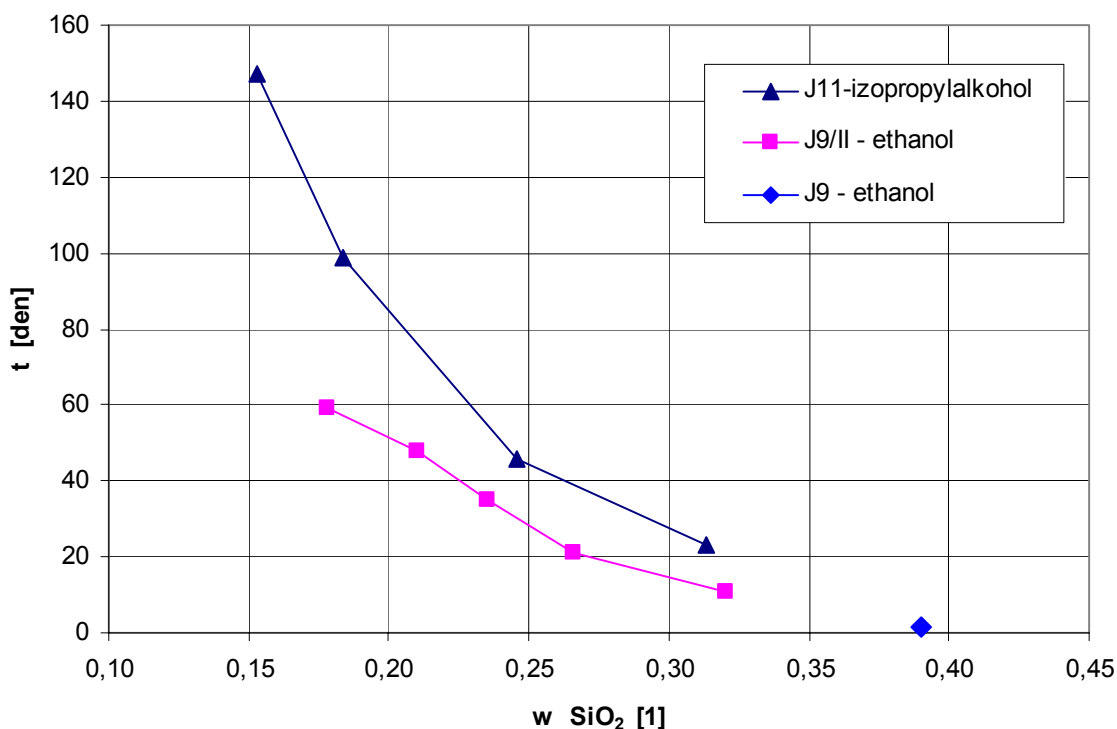
4. Přehled dosažených výsledků

Volba složení výchozích roztoků

Z faktorů ovlivňujících proces hydrolyzy a polykondenzace při metodě sol-gel jsou nejdůležitější koncentrace a povaha katalyzátorů, koncentrace alkoxydu a vody a hlavně jejich molární poměry. Pro přípravu solů s lineárními makromolekulami je použitelná pouze kyselá katalýza. Z rozboru požadavků na zvláknitelnost solů a ze zákonitostí sol-gel procesů vyplynulo, že pro přípravu výchozích roztoků je třeba při výpočtech složení preferovat hodnotu parametru molárního poměru $k = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ v rozmezí 2 až 2,5 společně s podmínkou kyselé katalýzy. Koncentrace primárního pravého roztoku systému tetraethoxysilan + voda + izopropylalkohol je omezena vzájemnou nemísitelností složek voda + tetraethoxysilan. Při výpočtech výchozího složení solu byly zohledňovány meze nemísitelnosti tetraethoxysilanu s alkoholy. Hlavním kritériem při výběru vhodného rozpouštědla byla stabilita solu v čase, která byla lepší u izopropylalkoholu.

Roztoky pro přípravu nanovláken na bázi oxidu křemičitého

Pro zjištění minimálního potřebného zahuštění solu k dosažení jeho zvláknitelnosti, zjištění doby použitelnosti zahuštěného solu a vlivu druhu použitého alkoholu jako rozpouštědla na stabilitu solu byl proveden pokus se soly s odlišnými rozpouštědly (ethanol, izopropylalkohol).



Graf 1 – Závislost doby do okamžiku gelace solů na jejich konečném zahuštění. Obsah SiO_2 v solu označený w je vyjádřen jako hmotnostní zlomek.

Jak ukazují výsledky (graf 1), sol obsahující jako rozpouštědlo izopropylalkohol (J11) dosahuje prokazatelně vyšší stability v čase při odpovídajícím stupni zahuštění než soly

s ethanolem, minimální stupeň zahuštění solů nutný pro jejich úspěšné zvláknění je dle experimentálního zjištění v této práci 29 až 32 hmotn. % SiO₂.

Příprava nanovláken pomocí elektrostatického zvláknování

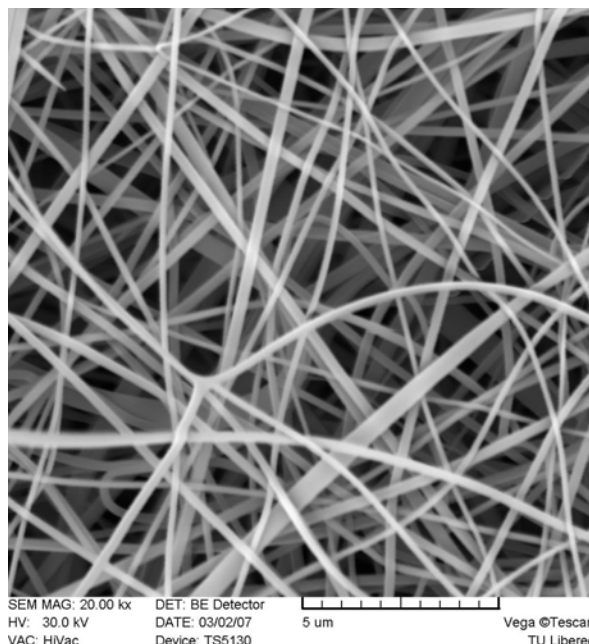
Anorganická nanovláknenná vrstva vznikla elektrostatickým zvláknováním zahuštěného solu. Makroskopicky byla vrstva pravidelná s mírným zvlněním (obr. 4).

Analýza průměrů nanovláken, porozita

Vyhodnocením SEM snímků nanovláknenné vrstvy (např. obr. 5) pomocí obrazové analýzy Lucia G byla získána data, ze kterých byly sestaveny pro jednotlivé sledované nanovláknenné vrstvy histogramy průměrů nanovláken (obr. 6). Je patrné, že data jsou asymetrická a nevyhovují modelu normálního rozdělení. Z výsledků statistického vyhodnocení hodnot průměrů nanovláken můžeme konstatovat, že pro testovaná data bylo jako optimální statistický model nalezeno logaritmicko normální rozdělení.

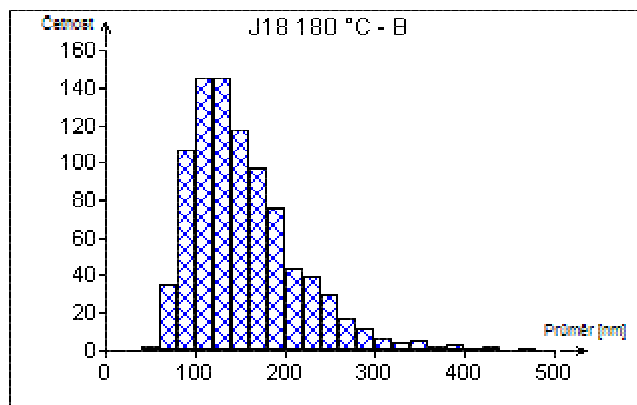


Obrázek 4 - Nanovláknenná vrstva ze solu J18, poloprovozní zvláknování. (digitální fotoaparát, skutečná velikost)



Obrázek 5 - Nanovláknenná vrstva ze solu J18, poloprovozní zvláknování. (elektronová mikroskopie)

Pomocí obrazové analýzy Lucia G byly vyhodnocovány SEM snímky nanovláknenné vrstvy také z hlediska hodnocení mezivláknenné porozity. Byla měřena plocha tzv. mezivláknenných pórů, tj. volné plochy mezi jednotlivými vlákny v nanovláknenné vrstvě. Odhad střední hodnoty průměrů nanovláken a hodnoty velikostí ploch pórů jsou uvedeny v tab 1. Soubor J11/II obsahuje data získaná souhrnným vyhodnocením SEM snímků z různých míst nanovláknenné vrstvy vytvořené při odlišných výrobních podmínkách během prvního poloprovozního zvláknování. Soubor J18 nest. (nestabilizováno) obsahuje data získaná vyhodnocením SEM snímků nanovláknenné vrstvy vytvořené při optimálních výrobních podmínkách bez tepelné stabilizace a soubor J18 180 °C vyhodnocením snímků nanovláknenné vrstvy vytvořené při optimálních výrobních podmínkách tepelně stabilizované (180 °C, 2 hod).



Obrázek 6 - Histogram průměrů nanovláken zjištěných zpracováním SEM snímků nanovláčkové vrstvy ze solu J18 po stabilizaci (180 °C, 2 hod) pomocí obrazové analýzy Lucia G, (osa x – průměr [nm], osa y – četnost).

Tabulka 1 – Souhrn výsledných středních hodnot průměrů nanovláken a velikostí ploch pórů pro nanovláčkové vrstvy J11/II, J 18 nest. a J18 180 °C.

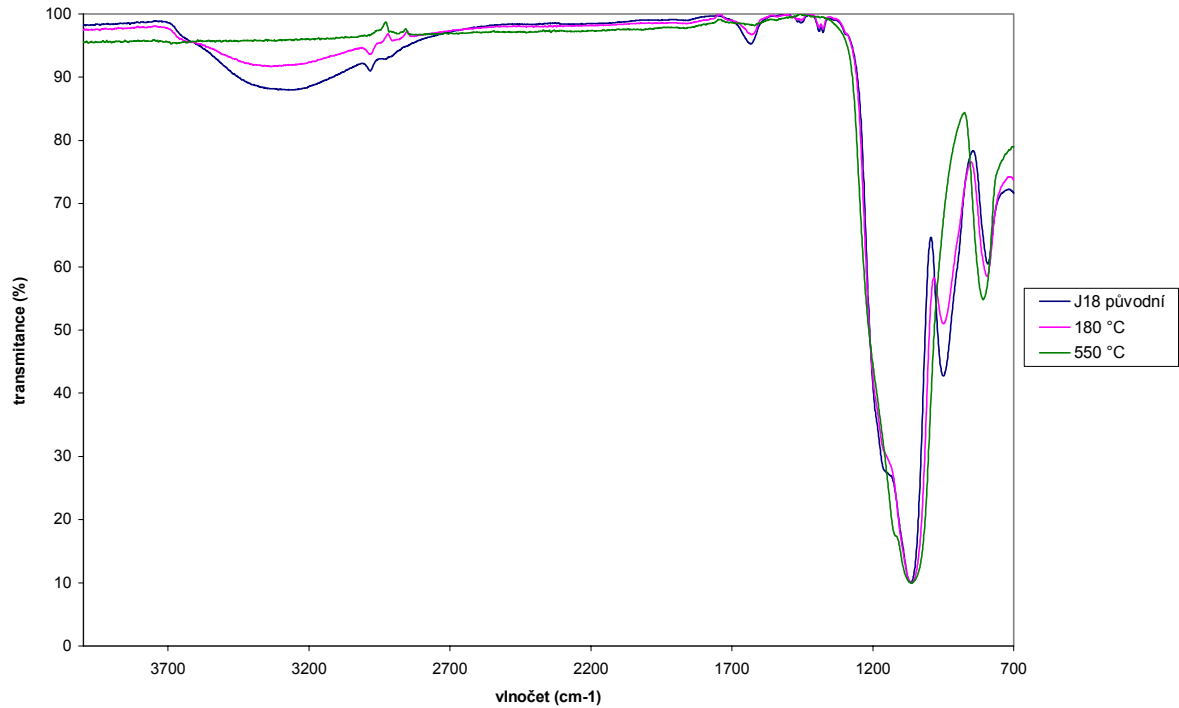
	J11-II	J 18. nest.	J 18 180 °C
Odhad střední hodnoty průměru nanovláken [nm] (Lognorm. rozdělení)	172	182	159
Odhad střední hodnoty plochy všech pórů > 300 [nm²] (vč. extrémů)	960	540	490
Odhad střední hodnoty plochy pórů < 1000 [nm²]	390	330	300

IR spektrofotometrie

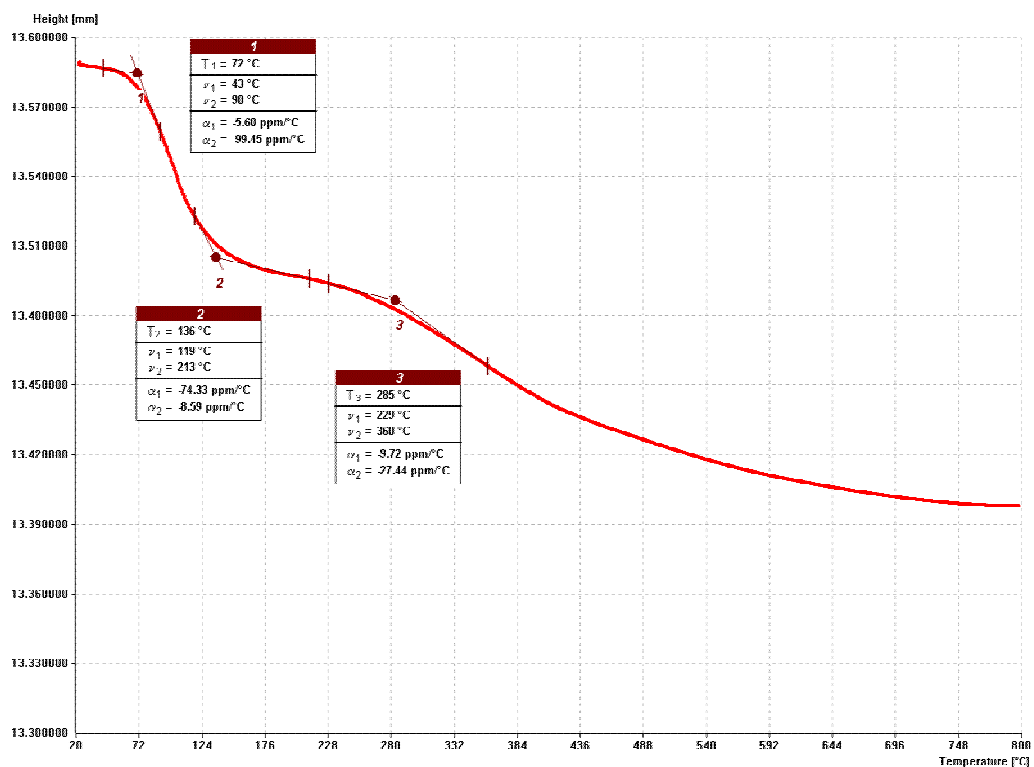
Dočištění povrchu nanovláčkové vrstvy od nežádoucích naadsorbovaných organických látek bylo provedeno extrakcí v hexanu nebo tepelným zpracováním (550 °C, 30 min). V IR spektru nejsou po extrakci popř. tepelné úpravě (graf 2) přítomny žádné jiné pásy než pásy odpovídající amorfnímu SiO₂ a skupinám Si – OH.

Tepelné vlastnosti nanovláčkové vrstvy

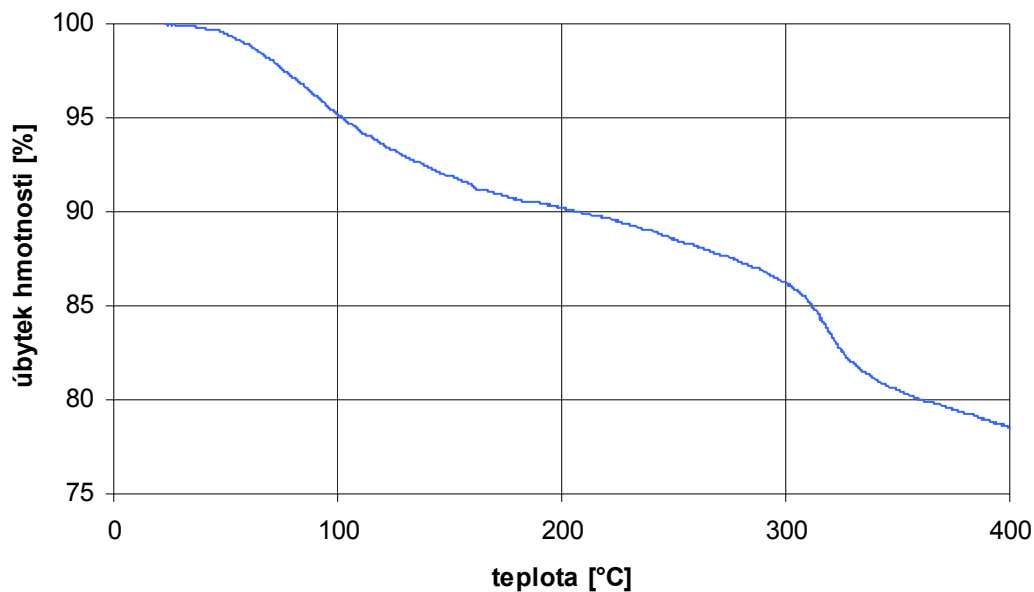
Ze závislosti (graf 3) je dobře patrné, že rozměrové změny testovaného materiálu při TMA nastávají ve dvou dobře odlišených teplotních oblastech kolem teploty 100 °C a kolem teploty 350 °C. Tyto změny jsou spojeny s uvolňováním plynných látek, jak bylo potvrzeno metodou TGA (graf 4).



Graf 2 - IR spektrum nanovláčkové vrstvy ze solu J18, původní – nestabilizovaná, 180 °C – stabilizovaná 180 °C 2 hod, 550 °C – tepelná úprava 550 °C 30 min. Reflexní technika, ATR nástavec.



Graf 3 - Termomechanická analýza nanovláčkové vrstvy oxidu křemičitého ze solu J18 nestabilizované (rychlost ohřevu 1 °C/ min).

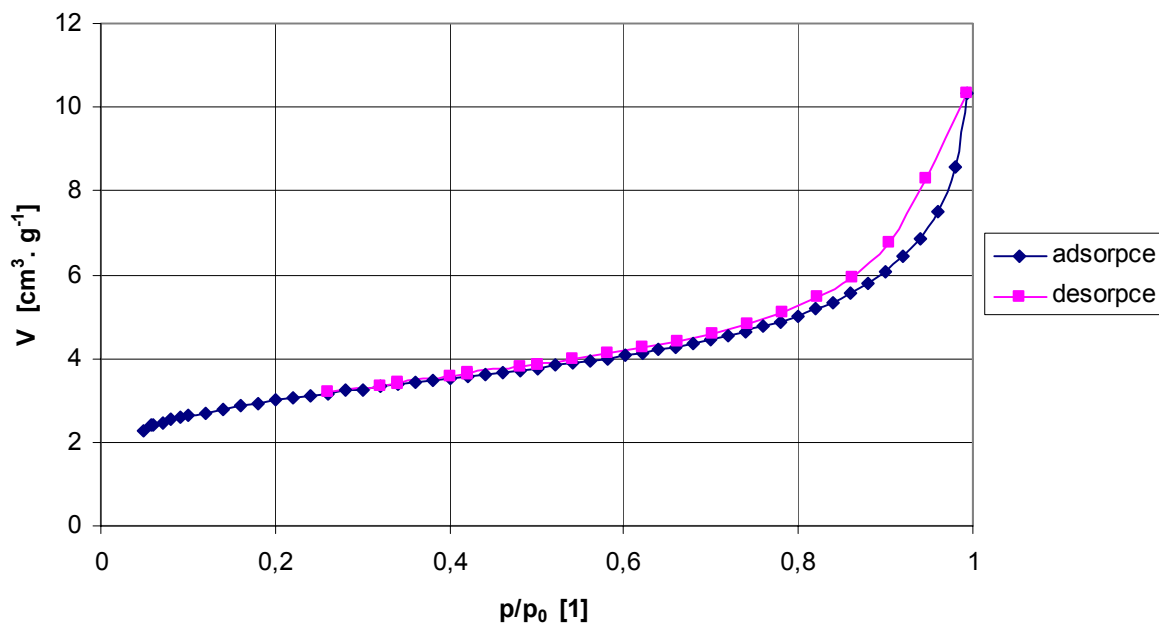


Graf 4 - Termogravimetrická analýza nanovláknenného materiálu ze solu J18, rychlost ohřevu 1°C/min.

Vlastnosti povrchu nanovláken

Na vzorku nanovláknenné vrstvy byl stanoven metodou dusíkové adsorpce měrný povrch nanovláken na $10,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a objem pórů pod 25 nm byl zanedbatelný (graf 5). Na základě těchto výsledků lze připravená nanovláknena J18 považovat za neporézní.

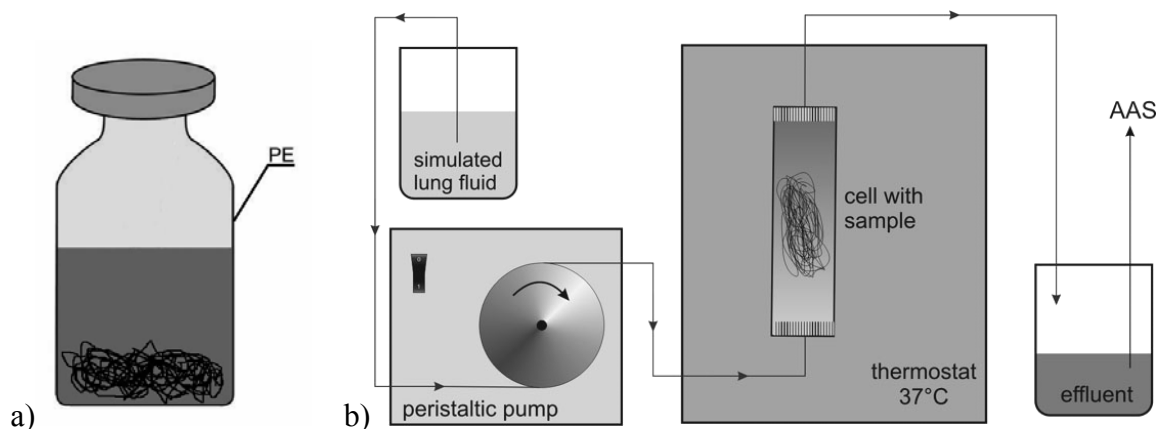
Z hodnot vazebných energií Ag $3d_{5/2}$ elektronů (368,5 eV) stanovených metodou XPS v nanovláknenném materiálu s obsahem stříbra ve hmotě nelze provést jednoznačnou identifikaci oxidačního stavu přítomného Ag. Hodnoty Augerových parametrů (AP) však dovolují vyloučit přítomnost kovového Ag ve vzorku a oxidační stav stříbra charakterizovat jako kationt stříbrný.



Graf 5 - Dusíková adsorpce, adsorpčně desorpční izoterma nanovláken oxidu křemičitého ze solu J18, p/p_0 – relativní tlak adsorbátu, p_0 – tlak nasycených par adsorbátu při teplotě měření.

Testy zdravotní nezávadnosti

Za účelem sledování rozpustnosti byla nanovlákna podrobena testům v destilované vodě s pH upraveným pomocí TRIS (tris(hydroxymethyl)aminomethan) a HCl na hodnotu 7,4. Tento korozní roztok může v prvním přiblížení simulovat prostředí extracelulární plicní tekutiny. Pro měření rychlosti rozpouštění bylo použito dvou uspořádání testu (obr. 7).



Obrázek 7 - Schématické uspořádání a) statického a b) dynamického testu. [43]

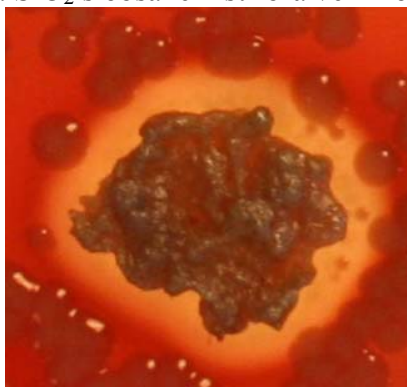
Simulated lung fluid – simulovaná plicní tekutina, peristaltic pump – peristaltické čerpadlo, cell with sample – cela se vzorkem, thermostat – termostat, effluent – odtok.

Při dynamickém a statickém testu rozpouštění nanovláken v simulované plicní tekutině se rychlost rozpouštění pohybovala v rozmezí 43 až 104 ng.cm⁻².h⁻¹. Těmito hodnotami se nanovlákna blíží materiálu HT Stonewool, který je považován za bezpečný [44].

Vzhledem k tomu, že se jedná o nový materiál a dosud zjištěné rychlosti rozpouštění jsou blízko spodní hranice rychlostí, považovaných za bezpečné, bude vhodné ověřit reprodukovatelnost testů dalšími testy in vitro případně vyloučit jejich nebezpečnost testy in vivo.

Antibakteriální testy

Při souhrnném porovnání antibakteriálního účinku všech testovaných materiálů (nanovláken s přidavkem stříbra do solu, nanovláken s dodatečnou aplikací stříbra na nanovláčennou vrstvu a doprovodného antibakteriálně upraveného materiálu) ze všech testovaných vzorků výrazně nejvyšší antibakteriální účinek vykazují vzorky z nanovláčenné vrstvy ze solu J19 (nanovlákna SiO₂ s obsahem stříbra ve hmotě) (obr. 8).



Obrázek 8 - Nanovláčenný materiál ze solu J19, 180 °C 2 hod v přítomnosti bakterie *Klebsiella pneumoniae* („hallo zóna“ detail).

5. Zhodnocení výsledků a nových poznatků

Rychlý rozvoj nových vědeckých poznatků, nových objevů a technologií je provázen stále užší spoluprací často i velice odlišných vědních disciplín. Provázáním poznatků z chemie, textilních technologií, materiálového inženýrství a bakteriologie řeší tato dizertační práce problematiku přípravy a vlastností anorganických nanovláken, vytvořených elektrostatickým zvlákněním polymerních solů připravených metodou sol-gel. V této dizertační práci bylo nově využito metody sol-gel i pro přípravu polymerních roztoků, které stály na počátku přípravy anorganických nanovláken. Dizertační práce svými výsledky rozšiřuje možnosti využití této technologie i na přípravu anorganického nanovláknenného materiálu, který se po nadějných předběžných testech zdravotní nezávadnosti s velikou pravděpodobností bude moci díky svým unikátním vlastnostem v budoucnosti řadit mezi vysoce žádané nové anorganické materiály. V nanovláknenné vrstvě ze solu J19 (přídavek stříbra do polymerního roztoku před zvlákněním, stříbro obsaženo ve hmotě nanovláken) je stříbro přítomno ve formě kationtu. V organických materiálech je redukováno na kovové stříbro, které se dál může shlukovat na nanočástice. Dle získaných výsledků materiál ze solu J19 vykazuje slibné antibakteriální účinky, proto lze v budoucnosti uvažovat i o jeho případném možném konkrétním využití především ve zdravotnictví, zejména kožním lékařství při léčbě těžce se hojících kožních ran, např. bércových vředů, dekubitů a dalších hnisavých kožních ložisek. Další oblastí potenciální aplikace jsou nanovláknena z čistého oxidu křemičitého pro filtraci, jako nosič katalyzátorů a biochemických látek a také jako součást kompozitních materiálů.

6. Práce autora se vztahem ke studované problematice

- [1] Studničková, J., Exnar, P., Chaloupek, J.: Silicon oxide nanofibers. In: 13th International Conference STRUTEX (Structure and Structural Mechanics of Textile Fabrics), Liberec, November 2006. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2006, s. 173-178. ISBN 80-7372-135-X.
- [2] Studničková, J., Exnar, P., Chaloupek, J., Grábmüllerová, J., Müllerová, J., Maršálková, M.: Preparation and Characterization of Silicon Oxide Nanofibers. In: Proceedings of VIIth Int. Conference "Preparation of Ceramic Materials", B. Plešingerová a T. Kuffa (ed.), Herlany, 18.-20.6.2007. Košice, Hutnická fakulta TU v Košiciach 2007, s. 108-112. ISBN 978-80-8073-806-8.
- [3] Brázda, L., Studničková, J., Exnar, P., Helebrant, A.: Simulation of SiO₂ nanofibers dissolution in the lung environment. In: Proceedings of VIIth Int. Conference "Preparation of Ceramic Materials", B. Plešingerová a T. Kuffa (ed.), Herlany, 18.-20.6.2007. Košice, Hutnická fakulta TU v Košiciach 2007, s. 139-143. ISBN 978-80-8073-806-8.
- [4] Studničková, J., Maršálková, M., Exnar, P., Grábmüllerová, J., Müllerová, J.,: Thermal Properties of Silicon Oxide Nanofibers. In: 6th Int. Conference TEXCSI 2007, J.Militký a M. Maršálková (ed.), Liberec, 5.-7.6.2007. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2007, s. 117-118. ISBN 978-80-7372-207-4.
- [5] Studničková, J., Brázda, L., Helebrant, A., Exnar, P.: Health aspects of silicon oxide nanofibers. In: 14th International Conference STRUTEX (Structure and Structural Mechanics of Textile Fabrics), Liberec, November 2007. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2007, s. 263-268. ISBN 978-80-7372-271-5.
- [6] Brázda, L., Studničková, J., Exnar, P., Helebrant, A.: Kinetics of SiO₂ nanofibres dissolution in the simulated lung environment In: 9th Conference ESG, Trenčín, 22.-26.6.2008. In press.

7. Literatura

- [1] Choi, S.-S. a kol.: J. Mater. Sci. Lett. **39**, 2004, s. 1511-1513.
- [2] Choi, S.-S. a kol.: J. Mater. Sci. Lett. **22**, 2003, s. 891-893.
- [3] Guan, H. a kol.: Inorg. Chem. Comm. **6**, 2003, s. 1302-1303.
- [4] Viswanathamurthi, P. a kol.: Chem. Phys. Lett. **374**, 2003, s. 79-84.
- [5] Kotani, Y. a kol.: J. Sol-Gel Sci. Technol. **19**, 2000, s. 585-588.
- [6] Viswanathamurthi, P. a kol.: Scripta Materialia **49**, 2003, s. 577-581.
- [7] Ding, B. a kol.: Nanotechnology **14**, 2003, s. 532-537.
- [8] Dai, H. a kol.: Nanotechnology **13**, 2002, s. 674-677.
- [9] Shao, C. a kol.: Nanotechnology **13**, 2002, s. 635-637.
- [10] Viswanathamurthi, P. a kol.: Inorg. Chem. Comm. **7**, 2004, s. 679-682.
- [11] Yuan, X.-C. a kol.: J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 2002, s. L81-L84.
- [12] Li, D., Herricks, T., Xia, Y.: Appl. Phys. Lett. **83**, 2003, s. 4586-4588.
- [13] Guan, H. a kol.: Solid State Comm. **131**, 2004, s. 107-109.
- [14] Wang, Y., Santiago-Aviles, J. J.: Nanotechnology **15**, 2004, s. 32-36.
- [15] Dharmaraj, N. a kol.: Mater. Chem. Phys. **87**, 2004, s. 5-9.
- [16] Choi, S.-S. a kol.: J. Sol-Gel Sci. Tech. **30**, 2004, s. 215-221.
- [17] Peltola, T. a kol.: Biomaterials **22**, 2001, s. 589-598.
- [18] Xu, Y. a kol.: J. Mater. Process. Tech. **101**, 2000, s. 44-46.
- [19] Kursawe, M., Glaubitt, W., Thierauf, A.: J. Sol-Gel Sci. Tech. **13**, 1998, s. 267-271.
- [20] Rodrigo, L. a kol.: J. Biomed. Mater. Res. **55**, 2001, s. 460-467.
- [21] Zhang, M. a kol.: J. Mater. Sci. Lett. **18**, 1999, s. 1911-1913.
- [22] Zhang, G. a kol.: Mater. Sci. Eng. **B 116**, 2005, s. 353-358.
- [23] Srinivasan, D., Rao, R., Zribi, A.: J. Electron. Mater. **35**, 2006, s. 504-509.
- [24] Maxim, L. D. a kol.: Regul. Toxicol. Pharmacol. **35**, 2002, s. 357-378.
- [25] Hesterberg, T.W., Hart, G.A.: In: Battery Conference on Applications and Advances. Long Beach: CA, USA, 2000, s. 135-140. ISBN 0-7803-5924-0.
- [26] Brázda, L. a kol.: In 7th International conference Preparation of Ceramic Materials, Herl'any, 18th-20th June 2007. Košice: Technical University of Košice, 2007, s. 139-143. ISBN 978-80-8073-806-8.
- [27] Hesterberg, T. W. a kol.: Toxicol. Appl. Pharmacol. **151**, 1998, s. 262-275.
- [28] Hesterberg, T. W. a kol.: Fund. Appl. Toxicol. **20**, 1993, s. 464-476.
- [29] Hesterberg, T. W. a kol.: Environ. Health Perspect. **102**, 1994, s.133-137.
- [30] Hesterberg, T. W., Hart, G. A.: Crit. Rev. Toxicol. **31**, 2001, s. 1-53.
- [31] Mattson, S. M.: Environ. Health Perspect. **102**, 1994, s. 87-90.
- [32] Yang, Q. B. a kol.: Synthetic Met. **137**, 2003, s. 973-974.
- [33] Son, W. K. a kol.: Macromol. Rapid Comm. **25**, 2004, s. 1632-1637.
- [34] Jin, W. J. a kol.: Macromol. Rapid Comm. **26**, 2005, s. 1903-1907.
- [35] Hong, K. H. a kol.: J. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys. **44**, 2006, s. 2468-2474.
- [36] Hong, K. H.: Polymer Engin. & Sci. **47**, 2007, s. 43-49.
- [37] Feng, Q. L. a kol.: J. Biomed. Mater. Res. **52**, 2000, s. 662-668.
- [38] Plško, A., Exnar, P.: Silikáty **33**, 1989, s. 69-81.
- [39] Mauritz, K.: *Mauritz – Sol-Gel Research* [online]. [cit. 2007-03-09]. <<http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html>>.
- [40] Matoušek, J., Hradecká, H., Novotný, M.: *Ústav skla a keramiky – Koroze skel v myčkách* [online]. Poslední revize 3.2.2004 [cit. 2007-04-13]. <<http://www.vscht.cz/sil/chemtech/vyzkum/sol-gel/sol-gel.htm>>.

- [41] Jirsák, O., Sanetník, F., Lukáš, D., Kotek, V., Martinová, L., Chaloupek, J.: Patent CZ 294 274, 14.09.2004, WO/2005/024101, 17.03.2005.
- [42] AATCC Test Method 147-2004. Antibacterial Activity Assessment of Textile Materials: Parallel Streak Method. 2004.
- [43] Brázda, L. a kol.: In 7th International conference Preparation of Ceramic Materials, Herl'any, 18th-20th June 2007. Košice: Technical University of Košice, 2007, s. 139-143. ISBN 978-80-8073-806-8.
- [44] Studničková, J. a kol.: In: 14th International Conference STRUTEX (Structure and Structural Mechanics of Textile Fabrics), Liberec, November 2007. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2007, s. 263-268. ISBN 978-80-7372-271-5.

8. Summary

Two types of inorganic nanofiber webs made up of Silicon Oxide were prepared by the electrospinning of sol prepared by the sol-gel method. These included:

- An inorganic nanofiber web consisting of pure Silicon Oxide.
- An inorganic nanofiber web consisting of Silicon Oxide with the addition of Silver.

Statistical analysis of nanofiber diameters obtained by SEM image analysis showed that the diameter distribution of pure Silicon Oxide nanofibers corresponds to that of lognormal distribution. The thermal properties (thermal analysis) and porosity of the nanofiber web were also tested. Inorganic nanofibers can be a potential health risk when inhaled, therefore tests of their speed of dissolution in simulated pulmonary fluid were further conducted. The speed of this dissolution during static and dynamic tests was similar to that of HT Stonewool material, which is considered safe.

Silicon Oxide nanofibers with the addition of Silver have shown significant, highly effective antibacterial properties. Their future application in the area of healthcare can be considered.

Riassunto

Due tipi di strati di nanofibre inorganiche di ossido di silicio sono stati preparati tramite electrospinning di una soluzione preparata con il metodo sol-gel:

- Uno strato di nanofibre inorganiche consistenti di ossido di silicio puro
- Uno strato di nanofibre inorganiche consistenti di ossido di silicio con aggiunta di argento.

L'analisi statistica del diametro delle nanofibre, ottenuta col metodo dell'analisi di immagine SEM, ha mostrato che la distribuzione del diametro delle nanofibre di ossido di silicio puro corrisponde a una distribuzione log-normale. Anche le proprietà termiche (analisi termica) e la porosità dello strato di nanofibre sono state analizzate. Le nanofibre inorganiche sono un possibile rischio per la salute se inalate, e quindi sono state condotti degli ulteriori test sulla velocità di soluzione in un fluido polmonare fittizio. La velocità di dissoluzione durante test statici e dinamici è risultata simile a quella dei materiali HT Stonewool, che sono considerati sicuri.

Le nanofibre di ossido di silicio con aggiunta di argento hanno mostrato delle proprietà antibatteriche significative e altamente efficaci. La loro applicazione futura nell'area della sanità sarà considerata.

Vydala Textilní fakulta, Technické univerzity v Liberci
jako interní publikaci pod pořadovým číslem
DFT/9/2008 v počtu 20 výtisků