

Studentská vědecká a odborná činnost 2016

Mechatronika

30. květen 2016

**Technická univerzita v Liberci
Univerzitní náměstí 1410/1
budova G,
461 17 Liberec**



Recenzent: Maroš Tunák

Editor: Veronika Tunáková

© Technická univerzita v Liberci – 2016

ISBN 978-80-7494-282-2

Obsah

MECHATRONIKA – bakalářský a navazující studijní program

Jan BRZOBOHATÝ		
	Řízení platformy mobilního robota ve vyšším programovacím jazyce	6
Adéla COUFALOVÁ		
	Posouzení vhodnosti uhlíkové nanostruktury pro kolonizaci bakteriální populací	16
Marek ČIHÁK		
	Nanočástice hydroxyapatitu a jejich příprava	26
Matěj HEJDA		
	Studium interakce mezi grafenem a klastry karboranů v závislosti na jejich elektrických vlastnostech a dipólovém momentu	33
Markéta KLÍČOVÁ		
	Příprava nanovláken na bázi kyseliny hyaluronové metodou elektrostatického zvlákňování	43
Stanislav NEVYHOŠTĚNÝ		
	Inkorporace oxidů těžkých kovů do polymerních nanovláken	53
Tomáš PAŠKA		
	Příprava mikročástic wolframanů těžkých kovů mikroemulzní metodou	60
Vojtěch SAMEŠ		
	Webový portál akademického senátu TUL	66
Michal TREGLER		
	Studium mezních stavů v procesu plošného tváření	76

MECHATRONIKA

bakalářský a navazující studijní program

Řízení platformy mobilního robota ve vyšším programovacím jazyce

Mgr. Jan Brzobohatý

Sekce - MECHATRONIKA,

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, 1. ročník

Magisterský studijní program – ELEKTROTECHNIKA A INFORMATIKA

Abstrakt: Hlavním cílem projektu je vytvoření programu pro manuální ovládání robotické platformy za použití hardwarového ovladače. Bylo úspěšně navrženo a naprogramováno ovládání pro přímý pohyb, rádiusový pohyb, úzký průjezd a konfiguraci robotické platformy. Robot byl úspěšně otestován na krátkém úseku ve vnitřních prostorech.

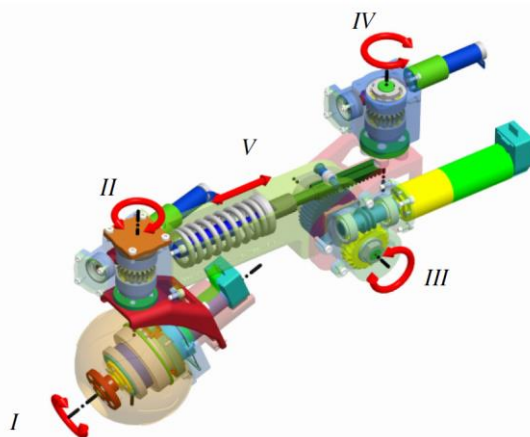
Klíčová slova: robot, platforma, motor, ovládání, řízení, Epos, C#

1 Úvod

Hlavním cílem projektu je vytvoření programu pro manuální ovládání robotické platformy za použití hardwarového ovladače. Robotická platforma má čtyři nohy, přičemž každá noha má 4 osy otáčení včetně pohonu kol. Cílem je vytvoření algoritmů, které budou za pomoci ovládání těchto os vykonávat určité praktické pohyby. Vývoj platformy by měl do budoucna směřovat k pohybu v obtížném terénu.

2 Robotická platforma

Robotická platforma byla navržena tak, aby umožňovala pohyb jak v urbanizovaném prostředí, tak i ve volné přírodě. „Z těchto důvodů byla zvolena konfigurace se čtyřmi nohama, z nichž každá je opatřena kolem. Kolo bylo zvoleno kulového tvaru, protože takové kolo je schopné jízdy i při větším odklonu osy rotace od pojezdové plochy. Každá noha má pět stupňů volnosti, z nichž čtyři jsou přímo ovládány samostatnými elektromotory a pátý se vymezuje působením síly v pružině a tlumiči“ (Denk Miroslav 2011, str. 14–15). Stupně volnosti jsou vyznačeny na následujícím obrázku.



Obrázek 1: Skutečná geometrie podvozkové nohy¹

¹ (Denk Miroslav 2011, str. 15)

- I. rotace kola
- II. pivotace kola
- III. vyrovnávání terénu
- IV. rejd
- V. pružení a tlumení

„Rotací kola se uvádí celé vozidlo do pohybu. Změnou úhlu pivotace se dosahuje změny směru jízdy. Stupeň volnosti označený jako rejd (IV) slouží ke změně rozvoru a rozchodu kol a bude také využíván při překonávání překážek. Stupeň volnosti na obr. 1.12 a obr. 1.13 vyznačený jako III je úhel, který umožňuje vyrovnávání nerovností terénu a změnu světlé výšky podvozku. Ve fyzické realizaci bude ovládání řešeno součinností elektromotoru a tlačné pružiny (V) tak, že elektromotor prostřednictvím šnekové převodovky bude ovládat předpětí pružiny“ (Denk Miroslav 2011, str. 16).

„Základní idea realizace ovládání je taková, že 16 z 20 stupňů volnosti celého podvozku bude přímo nebo nepřímo ovládáno elektromotorem². Ke každému motoru přísluší řídicí jednotka. Kontrolní jednotky jsou zapojeny do série s využitím sběrnice CAN. Dále je každý elektromotor opatřen převodovkou a snímačem polohy“ (Denk Miroslav 2011, str. 17).

Pro realizaci akčních členů robota byly využity výhradně výrobky firmy Maxon Motor. Konkrétně byl robot osazen stejnosměrnými motory z řady *EC* a *EC-max*. Pro pohon rejdu a rotace kol byla využita 40W verze tohoto motoru. Pro pohon pivotace byl zvolen nejslabší motor s výkonem 8 W a nejsilnější motorem s výkonem 80 W byla osazena osa pro vyrovnávání terénu a změnu světlé výšky podvozku (Denk Miroslav 2011, str. 18–19).

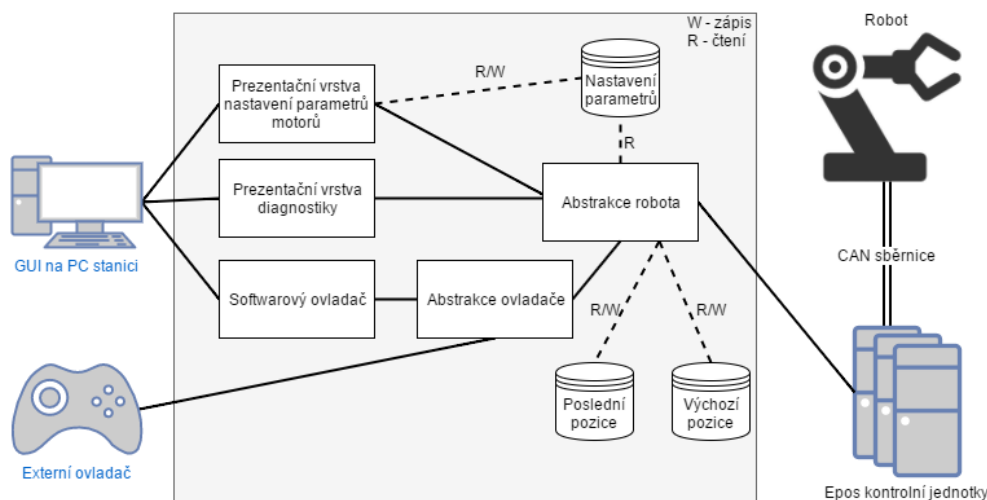
Vzhledem k tomu, že výstupní otáčky motorů jsou poměrně vysoké (6640–13600 rpm) a nominální momenty (8,04–37,5 mNm) nedostačují pro základní manévry, jsou motory osazeny převodovkami s různými převodovými poměry. Všechny motory byly osazeny planetovými převodovkami s převodovými poměry 21:1, 29:1, 86:1. Největší poměr byl přidělen ose pro změnu světlé výšky a nejmenší převodový poměr byl přidělen motorům, které pohání kola podvozku a rejd (Denk Miroslav 2011, str. 19–20).

Každý z motorů obsahuje senzor polohy pracující na principu Hallova efektu. „Tyto vestavěné senzory mají nízký počet pulsů na otáčku, a proto byly motory doplněny o inkrementální snímače (encodery), které mají několikanásobně více pulsů na otáčku, a je tedy možné stanovit polohu motoru přesněji“ (Denk Miroslav 2011, str. 21).

„Čtveřice motorů, která zajišťuje pohon kol, je navíc vybavena bezpečnostní brzdou. Brzda katalogového označení AB 20 301213 obsahuje permanentní magnet a udržuje hřídel motoru v zabrzděné poloze, pokud není systém napájen. V případě, že dojde k výpadku energie, bude tedy motor zabrzděn. U ostatních motorů není použita brzda, protože její funkci nahrazuje samosvornost šnekových převodovek“ (Denk Miroslav 2011, str. 23).

² „Přímým ovládním je myšleno, že silový účinek vyvozený elektromotorem bude přenášen na poháněný element pomocí převodovky k danému motoru příslušející, jak je tomu u pohonu kola. V nepřímém ovládním je přidána šneková převodovka, která zajišťuje samosvornost. Toho je využito u pohonů stupňů volnosti nazvaných rejd, pivotace a vyrovnávání terénu.“ (Denk Miroslav 2011, str. 17)

3 Architektura aplikace



Obrázek 2: Přehled architektury systému

Na obrázku výše je návrh architektury aplikace, ve kterém jsou vidět základní komponenty aplikace a jejich vzájemné propojení. Z návrhu je tedy vidět, že uživatel může nezávisle na sobě komunikovat s aplikací buď přes GUI, nebo přímo externím ovladačem. Prezentační vrstva aplikace je rozdělena do tří logických částí. Klíčovou komponentou je Abstrakce robota, která obstarává veškerou komunikaci s robotem a obsahuje veškeré pohybové algoritmy. Z návrhu je také vidět, že jsou do počítače ukládány tři druhy dat. Zaprvé je ukládáno nastavení parametrů jednotlivých motorů, které je při každém připojení nahráno do řídicích jednotek. Zadruhé je ukládána výchozí pozice robota, kterou si uživatel může změnit. A jako poslední jsou při vypnutí aplikace ukládány poslední pozice všech motorů, aby bylo možné při dalším zapnutí robota nahrát tyto hodnoty do řídicích jednotek jako aktuální pozice.

4 Uživatelské rozhraní

Jak už bylo řečeno v předchozí kapitole, aplikace umí pracovat s obecným fyzickým gamepadem. Nicméně u gamepadu, který nepodporuje rozhraní Xbox360, není zaručeno mapování všech ovládacích prvků a v žádném případě není zaručeno stejné mapování u každého gamepadu. Na druhou stranu gamepady podporující standart Xbox360 poskytují pevně stanovené mapování tlačítek a vždy poskytují stejné ovládací prvky. Proto je doporučeno k ovládání robota použít ovladač podporující standart Xbox360. Mapování ovládacích prvků takového gamepadu je zobrazeno na obrázku níže. Kromě velkého množství dvoustavových tlačítek takový ovladač disponuje dvěma joysticky v přední části a dvěma vícestavovými tlačítky v zadní části.

Levý joystick je použit pro přímý pohyb robota, přičemž směr naklonění joysticku udává směr pohybu a míra naklonění udává rychlost pohybu. Pravý joystick je využit pro rádiusové zatáčení, přičemž směr naklonění joysticku udává vzdálenost středu kružnice, po které se bude robot pohybovat. Míra naklonění opět určuje rychlost pohybu. Zadní vícestavová tlačítka jsou využita pro zúžený průjezd a díky tomu je možné udávat míru zúžení.

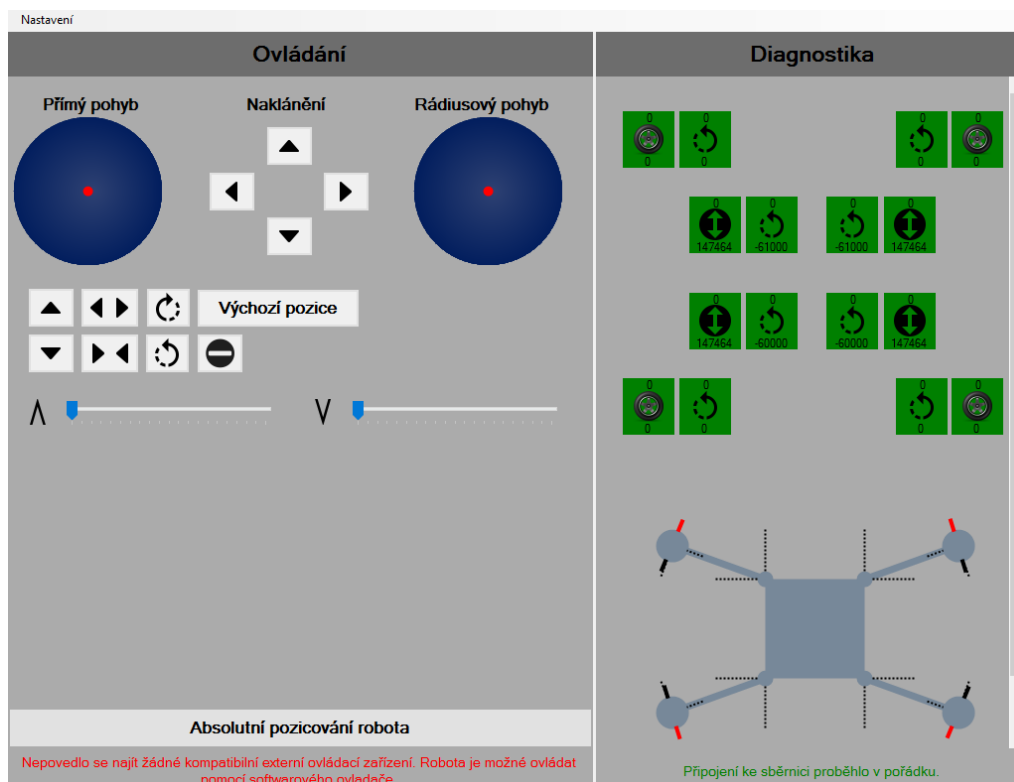


Obrázek 3: Mapování tlačítek ovladače pro ovládání robota

V průběhu vývoje aplikace byla změněna logika pro veškeré tlačítkové vstupy. V první implementaci při držení tlačítka docházelo ke generování události každých 200 ms, což umožňovalo jednoduchou implementaci a zaručovalo bezpečnost, protože při ztrátě informace se maximálně jeden puls neprovedl. Nicméně i přes malou periodu generování událostí bylo znatelné, že pohyb robota není plynulý. Z toho důvodu bylo přistoupeno k implementaci přes náběžnou a sestupnou hranu tlačítka. Při náběžné hraně je započat pohyb do krajní pozice, a pokud je detekována sestupná hrana tlačítka, je pohyb ukončen. Pohyb je případně ukončen i v případě, že se daný prvek dostal do krajní pozice. Tato metoda umožňuje plynulý pohyb, ale pokud dojde na ovladači nebo na sběrnici robota ke ztrátě informace o sestupné hraně, bude robot pokračovat až do krajní pozice.

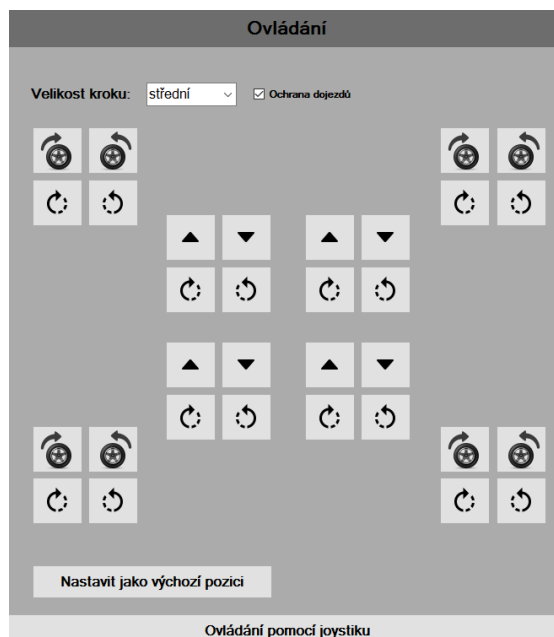
Níže na obrázku je zobrazena hlavní obrazovka GUI, která je rozdělena na dvě části. První obrazovka představuje softwarovou emulaci ovladače a poskytuje úplně stejné možnosti ovládání jako fyzický ovladač.

Pravá část obrazovky obsahuje diagnostiku robota v podobě jednotlivých motorů, přičemž u každého motoru je uvedena jeho aktuální rychlost a pozice. Pokud na nějakém motoru nastane chyba, je označen červeně a po najetí myši na chybný motor se zobrazí chybová hláška. Kromě této diagnostiky je na stejné obrazovce i vizualizace robotické platformy, která je využitelná i bez připojeného robota a je možné na ní efektivně testovat pohybové algoritmy.



Obrázek 4: Obrazovka se softwarovým ovladačem a diagnostikou robota

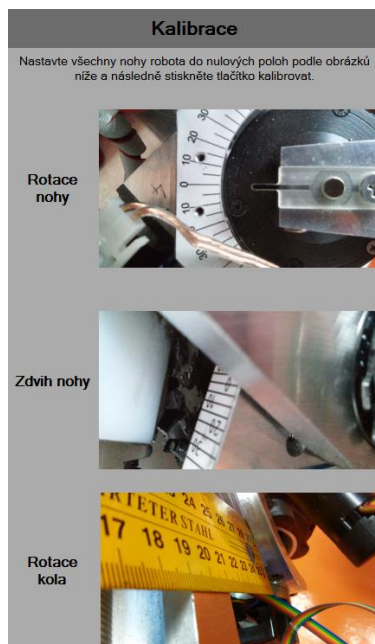
Pokud je ovládací GUI přepnuto do absolutního pozicování, je levá část obrazovky změněna (viz Obrázek 5) a je možné ovládat každý motor zvlášť. S motory jde po krocích pohybovat stisknutím příslušného tlačítka a v GUI je možné navolit velikost tohoto kroku. Po stisknutí tlačítka „Nastavit jako výchozí pozici“ je aktuální pozice všech motorů permanentně nastavena jako výchozí pozice.



Obrázek 5: GUI pro absolutní pozicování

Při prvním spuštění nebo po posledním chybném vypnutí aplikace je uživatel vyzván k recalibraci všech motorů. V tom případě je na levé straně GUI zobrazeno absolutní

pozicování (viz Obrázek 5) a na pravé straně je zobrazeno, do jakých poloh má uživatel motory nastavit (viz Obrázek 6), aby byly v nulových polohách a všechny pohybové algoritmy se tak propočítávaly správně.

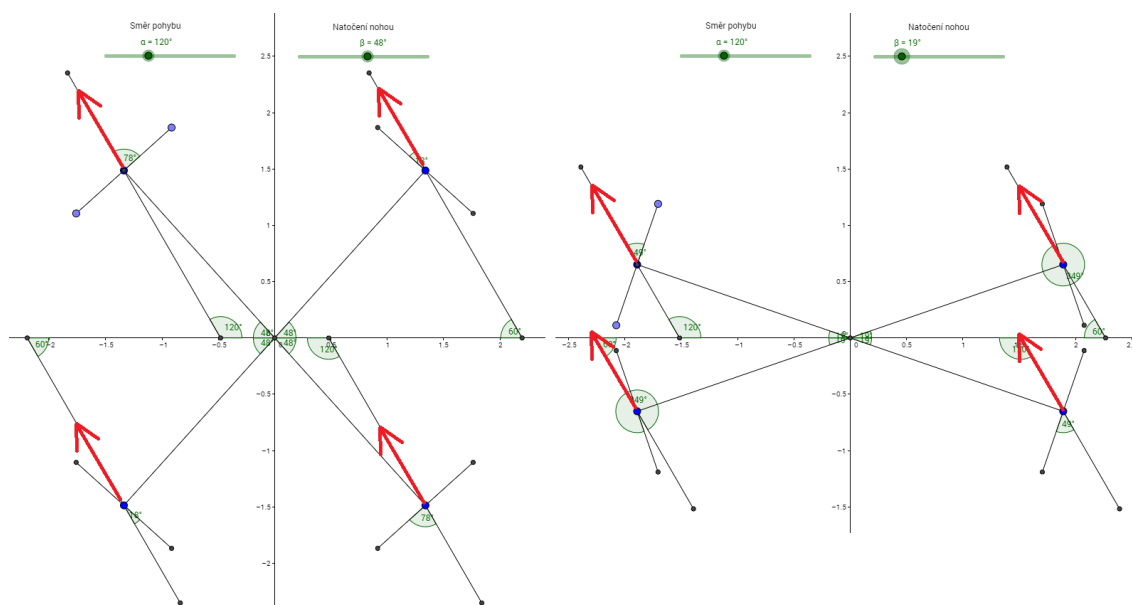


Obrázek 6: GUI pro kalibraci

5 Matematické modely

Aby bylo možné v různých stavech robota provádět přímý nebo rádiusový pohyb, musel být pro tyto dva algoritmy vytvořen matematický model. Účelem a výstupem takového modelu je správné natočení kol, aby bylo dosaženo pohybu v požadovaném směru nebo rádiusu.

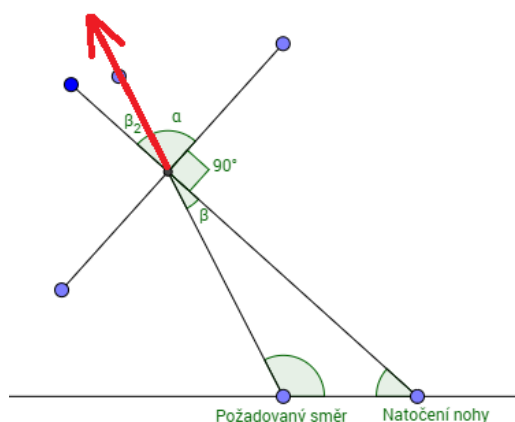
Na obrázku níže je vidět geometrická reprezentace matematického modelu pro přímý pohyb, na kterém je červenými šipkami naznačen výsledný směr pohybu kol. Natočení kol je v přímém směru závislé pouze na zadaném směru a natočení nohou vůči základně robota, což jsou tedy jediné dva vstupní parametry matematického modelu.



Obrázek 7: Matematický model pro přímý pohyb

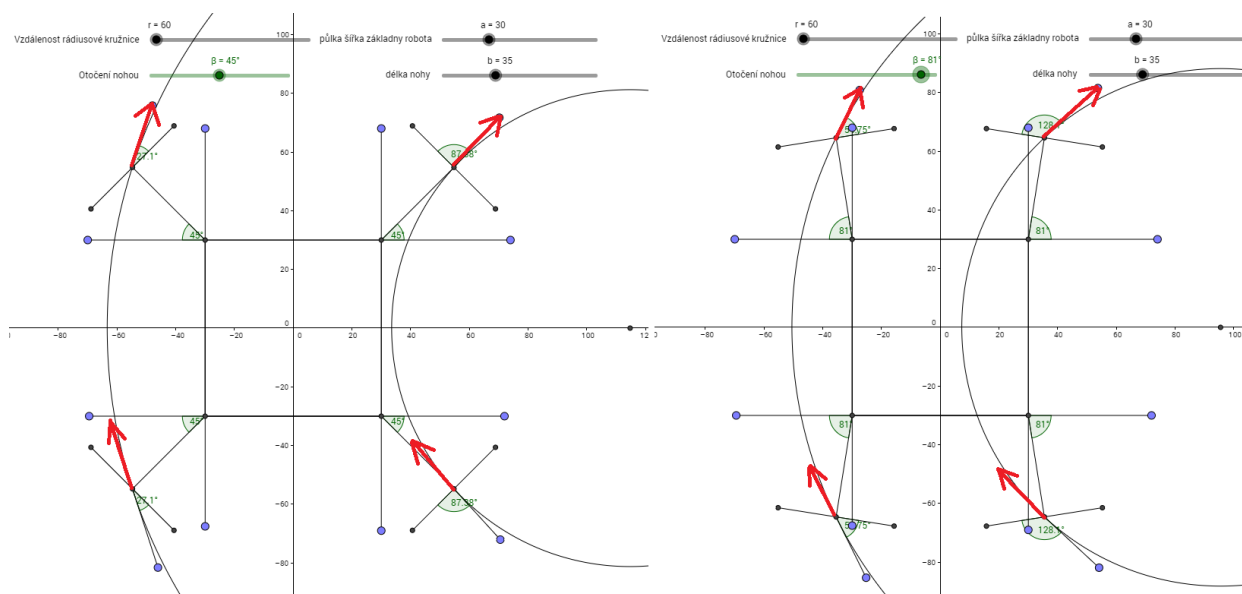
Ve výpočtu požadovaného úhlu natočení kola je využíváno shodnosti dvou úhlů. Jak je vidět na následujícím obrázku, úhly β a β_2 se shodují. Výsledný vztah tedy vypadá takto:

$$\alpha = 180 - 90 - (180 - \text{požadovaný směr} - \text{natočení nohy})$$



Obrázek 8: Matematický model pro přímý pohyb podrobně

Matematický model pro rádiusový pohyb je mnohem složitější, protože závisí na více proměnných. Vstupem matematického modelu je vzdálenost středu rádiusových kružnic od středu robota. Model je závislý na vzdálenosti středu rádiusových kružnic, otočení nohou, šířce základny robota a délce nohou. Z toho šířka základny je konstanta a délka nohy není skutečná délka nohy, ale jedná se o přepočítání na délku půdorysu nohy. Půdorys nohy lze přepočítat pomocí goniometrických vztahů ze skutečné délky nohy a úhlu, který noha svírá s rovinou základny. Výpočet je tedy závislý i na míře zdvihu robota, protože se zdvihem se mění délka půdorysu nohy. Požadovaný směr kola je tečna k rádiusové kružnici v bodě konce nohy (viz Obrázek 9).



Obrázek 9: Matematický model pro rádiusový pohyb

Pro výpočet směru pohybu kol u rádiusového pohybu bylo využito matematického aparátu z analytické geometrie. Postup výpočtu byl následující:

1. Určení rovnice přímky představující nohu
2. Určení bodu na konci nohy
3. Určení rovnice rádiusové kružnice
4. Určení rovnice tečny k rádiusové kružnici v bodě konce nohy
5. Určení rovnice kolmice k noze v bodě konce nohy
6. Výpočet odchylky kolmice na nohu a tečny

Na rozdíl od přímého pohybu je u rádiusového pohybu kromě směru kol nutné propočítávat i různou rychlost jednotlivých kol. Kola, která se pohybují po velkém rádiusu, se musí pohybovat rychleji než kola, která se pohybují po menším rádiusu. Z toho důvodu je zvolen algoritmus výpočtu, kdy je kolu s nejdelším rádiusem přiřazena požadovaná rychlost a ostatním kolům je nastavena rychlost otáčení podle poměru délky oblouků na rádiusových kružnicích se středovým úhlem o velikosti 10° .

Oba algoritmy uvedené v této kapitole jsou propočítávány pro každou nohu zvlášť. Robot se tudíž může nacházet v libovolné konfiguraci. Nicméně je potřeba upozornit, že na oba algoritmy bude mít vliv přesnost nastavení referenčních poloh motorů uživatelem. Protože v závislosti na nich se vypočítává skutečná poloha prvků robota a promítnou se tedy přímo do uvedených výpočtů.

6 Řešení mechanických a elektrických omezení

Hned při prvních jednoduchých pohybech robota více osami najednou se ukázalo, že připojení přes RS232, která má podle standartu maximální rychlost 115 Kb/s, není zdaleka dostačující. U jednotlivých motorů docházelo ke zmatelnému zpoždění a nezdědky kdy docházelo i ke ztrátám informace. Problém mohl být vyřešen dvěma způsoby. Zaprvé mohla být připojena další a novější řídicí jednotka s možností USB komunikace. Tato jednotka by sloužila pouze jako rozhraní mezi počítačem a robotem. Vzhledem k tomu, že maximální rychlost USB 2.0 podle standartu je 480 Mbit/s a maximální rychlost CAN sběrnice 1 Mb/s, tak by teoreticky bylo dosaženo skoro 9-krát větší rychlosti přenosu dat než s RS232. Druhým řešením bylo připojení externí karty, která bude přímo komunikovat s CAN sběrnicí. Tato varianta poskytuje stejnou rychlost komunikace jako předchozí s USB 2.0. Obě varianty nabízejí stejné zlepšení. Zde byla zvolena varianta externí karty připojené přes USB rozhraní (tzv. USB-to-CAN provedení) a to konkrétně od firmy IXXAT. S touto variantou již nedocházelo ke zmatelnému zpoždění, ani ke ztrátám informace.

Při prvních pohybech robota bylo zmatelné, že stejné motory na různých nohách platformy reagují jinak. Zejména motory pro pohyb kol na některých nohách se rozkmitávaly a z důvodu velkého odběru proudu končily v chybových stavech. Proto muselo dojít k upravení parametrů regulátorů na jednotlivých řídicích jednotkách a také k jejich sjednocení v rámci stejných motorů na různých nohách.

Vzhledem k nezanedbatelné vůli většiny pohybových os není možné přesně určit polohu dané osy z pozice získané z motoru. Vůle jsou pravděpodobně způsobeny šnekovými převodovkami, které jsou za každým z motorů. Získání informací o opravdovém stavu robota zmatelně stěžovaly i pružiny na jednotlivých nohách. Vzhledem k absenci čidel na noze nebylo možné zjistit, v jakém stavu se přesně noha nachází a tudíž i to, jak dlouhá je například samotná noha nebo v jaké výšce se robot nachází. Kromě toho se robot díky pružinám a jejich

nekonzistentnímu nastavení při libovolném pohybu pohupoval ze strany na stranu. Problém s vůlemi bohužel vyřešen nebyl, ale na druhou stranu nepředstavoval významné výpočetní výchyly v pohybových algoritmech. Nicméně problém s pružinami byl znatelný, a proto byly pružiny provizorně utáhnuty na maximální tuhost.

Výkon některých motorů se v jistých stavech robota ukázal jako nedostatečný a musel být kompenzován kontrolou stavu robota před každou změnou pohybu a přízpůsobením algoritmů. Nejčastěji se tento problém týkal natočení kol, která bylo potřeba nastavovat do správného směru při změně výšky robota, při natáčení nohou a samozřejmě při jízdě. Druhý zásadní problém nastal při příliš velké výšce robota, protože v takovém případě nebylo možné otáčet koly vůbec. A to z toho důvodu, že při příliš velkém zdvihu robota bylo otáčení kol v příliš ostrém úhlu ke kolmici k zemi. Docházelo tedy k tomu, že nejslabší motory pro otáčení kol de facto zvedaly celou váhu robota. Z toho důvodu byla ve všech algoritmech omezena manipulativní výška robota.

Při velké výkonové zátěži robota docházelo zejména při jeho zdvihu, a proto v tomto případě nejčastěji docházelo k poklesu proudu na řídicích jednotkách, které se tak dostávaly do chybových stavů. Z toho důvodu byly co nejbližší řídicím jednotkám (na svorkovnici robota) přidány kondenzátory, které pokrývají krátkodobé proudové špičky a brání poklesu palubního napětí.

Zásadní problém z uživatelského hlediska se ukázala být absence absolutních snímačů na motorech. Z toho důvodu nebylo možné po spuštění robota určit, v jakých skutečných polohách se motory nacházejí. Tento problém může být řešen různými nekomfortními způsoby. Jeden zdoluhavý způsob spočívá v dojezdu motorů do krajních poloh při pomalé rychlosti, aby nedošlo k mechanickému poškození. V případě velkého proudu na motoru je rozeznáno, že motor je v koncové poloze. Tento způsob je dobrý v tom, že proběhne zcela automaticky, ale může být jednoduše narušen překážkou, která bude vyhodnocena jako krajní stav. Druhým problémem této metody (a důvodem, proč nakonec nebyla tato metoda použita) je výskyt proudových špiček na motoru v některých polohách kvůli převodovkám.

Druhý a zde použitý způsob vyžaduje značnou uživatelskou interakci. Je potřeba, aby uživatel nastavil každý motor zvlášť do referenční polohy, a to s maximální přesností, protože na tom závisí veškeré výpočty v pohybových algoritmech. Nevýhodou této metody je, že je zdoluhavá, nepřesná a hraje v ní roli lidský faktor. Pokud uživatel nastaví referenční hodnoty znatelně špatně, může dojít k mechanickému poškození robota. Aby tuto konfiguraci nemusel uživatel dělat při každém zapnutí, jsou aktuální polohy motorů při vypnutí uloženy do počítače a při dalším zapnutí jsou do řídicí jednotky nahrány jako referenční hodnoty. Pokud dojde ke spadnutí aplikace nebo robot skončí v takovém chybovém stavu, že nebude schopen vrátit pozici motorů, bude vyžadována po zapnutí aplikace nová kalibrace. Nicméně je tu riziko, že pokud se někdo připojí k robotovi přes jiné zařízení, aplikace na původním počítači nijak nepozná, že robot se mezitím hýbal a bude předpokládat, že je v poloze, ve které byl při vypnutí aplikace.

7 Závěr

Aplikace pro ovládání robota byla navržena tak, aby umožňovala ovládání jak z grafického uživatelského rozhraní, tak externím hardwarovým ovladačem. Aplikace disponuje diagnostikou připojení a stavu všech motorů a navíc poskytuje softwarovou vizualizaci robota, která umožňuje testovat algoritmy bez fyzického připojení robota. Aplikace je navržena tak, aby bylo možné přidávat další pohybové algoritmy bez velkého zásahu do architektury a aby bylo možné měnit ovládací prvky a případně i dodavatele motorů.

Konkrétně jsou v aplikaci implementovány algoritmy pro zdvih, zúžení / rozšíření, zúžený průjezd, rotaci, přímý pohyb, pohyb po rádiusu.

Při vývoji aplikace se vyskytlo několik elektromechanických problémů s robotem, přičemž některé byly vyřešeny a některý byly kompenzovány softwarově. Jako uživatelsky velice nepřívětivá se ukázala být absence absolutních snímačů polohy motorů, protože bez nich nebylo možné určit, kde se motory při prvním zapnutí nacházejí. Proto musí uživatel každý motor zvlášť uvést nejdříve do referenční polohy, aby mohla být tato poloha zaznamenána. Tento lidský faktor má bohužel neblahý vliv i na následné výpočty pohybových algoritmů, které v případě nepřesného nastavení nemusí fungovat zcela správně.

Druhým závažným problémem při vývoji byl malý výkon motorů a vysoký odběr proudu. Při vysoké zátěži docházelo k poklesům napětí na napájecím obvodu, což bylo částečně vyřešeno přidáním kondenzátorů na svorkovnici robota. Nicméně v některých polohách motory neměly dostatečnou sílu, aby vykonaly danou operaci. Z toho důvodu musely být některé polohy softwarově zakázány a algoritmy se tím v mnoha případech zkomplikovaly.

Robot byl nakonec otestován ve vnitřních prostorách na krátkém úseku a všechny pohybové algoritmy proběhly v pořádku. Do budoucna by bylo dobré robota vybavit absolutními snímači a případně dalšími užitečnými čidly, aby bylo možné získávat více informací z polohy a stavu robota. V případě dalšího modelu by se hodilo robota osadit výkonnějšími motory, které budou lépe odpovídat jeho účelu.

Literatura

1. DENK, Miroslav. 2011. *Simulace a realizace ovládní robotizovaného podvozku*. Liberec. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, Katedra mechaniky, pružnosti a pevnosti. Vedoucí práce doc. Ing. Miroslav Šír, CSc.
2. EELES, Peter a Peter CRIPPS. 2011. *Architektura softwaru*. Vyd. 1. Brno: Computer Press, 328 s. ISBN 978-80-251-3036-0.
3. MAXON MOTOR AG. 2006. *EPOS Positioning Controller: Documentation Communication Guide*. Sachseln.

POSOUZENÍ VHODNOSTI UHLÍKOVÉ NANOSTRUKTURY PRO KOLONIZACI BAKTERIÁLNÍ POPULACÍ

Coufalová Adéla

Sekce - MECHATRONIKA,
Fakulta Mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, 3. ročník
Bakalářský studijní program – NANOMATERIÁLY

Abstrakt:

Tato práce se zabývá hodnocením tenkých vrstev TiCN nanosených na chirurgické oceli AISI 316. Vzorky byly připraveny v Centrální laboratoři aplikované fyziky na Bulharské akademii věd v Plovdivu, za použití metody PVD napařování elektrickým obloukem. Každá z osmi vrstev měla rozdílné podmínky depozice. Při depozici byl měněn poměr plynů, napětí, proud i doba depozice.

Cílem bakalářské práce bylo určit, které z vlastností TiCN povrchů mají nejvýraznější vliv na adhezi mikroorganismů. Dále byla hledána spojitost mezi takovými vlastnostmi povrchu a parametry při nanášení vrstvy. Vzorky, které byly vyhodnoceny jako nejvhodnější pro kolonizaci bakteriální populací, byly na závěr diskutovány z hlediska chemické stálosti, tloušťky vrstvy a adheze vrstvy k substrátu.

Klíčová slova: tenké vrstvy, TiCN, implantáty, biokompatibilita, kolonizace bakteriální populací

1. Úvod

Tělní implantáty jsou běžnou součástí dnešní medicíny. Setkáme se s nimi v ortopedii, traumatologii, stomatologii i dalších lékařských oborech. Základním parametrem pro materiál určený k výrobě implantátu je jeho biokompatibilita a mechanická odolnost. Například kovové slitiny vykazují výborné mechanické vlastnosti, ale při jejich aplikaci občas dochází k negativní imunitní odpovědi organismu způsobené obsahem alergenních prvků ve slitině (Mitura 2005).

Řešením tohoto problému je pokrytí povrchu implantátu tenkou vrstvou. Docílí se tak zachování potřebných mechanických vlastností implantátu a zároveň je dosaženo potřebných chemických a biologických vlastností povrchu. Pro tyto účely se často využívají tenké uhlíkové vrstvy, protože jsou chemicky inertní a zároveň vykazují vysokou korozní odolnost a tvrdost (Tůmová et al. 2007). Kromě běžně využívaných DLC (uhlíkových vrstev podobných diamantu) se využívají také uhlíkové vrstvy s přidaným kovem jako například karbonitrid titanové (TiCN) tenké vrstvy.

Práce se skládá ze dvou na sebe navazujících částí. V první části jsou vyhodnoceny fyzikálně-chemické vlastnosti jednotlivých TiCN tenkých vrstev. Byly studovány vlastnosti, které mají vliv na přilnutí biologického materiálu na povrch studovaných vzorků (chemické složení, drsnost a hydrofilita). Dále byla studována chemická stálost, tloušťka vrstvy a adheze vrstvy k substrátu z důvodu potenciálního využití vzorků v medicínských aplikacích. Druhá část této práce je věnována vyhodnocení biologické interakce bakteriálního kmene *Escherichia coli* s povrchem studovaných vzorků. Byla především sledována ochota mikroorganismů kolonizovat jednotlivé vzorky.

2. Popis studovaných vzorků

Bylo studováno 8 vzorků tenkých vrstev TiCN nadeponovaných na oceli. Jako kontrola bylo u mikrobiologických testů využíváno mikroskopické podložní sklíčko. Sklo bylo zvoleno jako kontrola, protože je inertní a biologicky neaktivní.

2.1. Depozice vrstev

Vrstvy TiCN byly deponovány na chirurgickou ocel AISI 316, která je velmi odolná vůči korozi a nízký obsah uhlíku umožňuje její dobrou řeznou obrobiteľnost.

Celkem bylo testováno osm vzorků (S-01 až S-08) připravených v Centrální laboratoři aplikované fyziky na Bulharské akademii věd v Plovdivu, za použití metody PVD napařování elektrickým obloukem (Cathodic Arc Plasma Deposition). Podmínky depozice jednotlivých druhů vrstev jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Parametry depozice jednotlivých vrstev.

	Vzorek							
	S-01	S-02	S-03	S-04	S-05	S-06	S-07	S-08
Poměr plynů C₂H₂/N₂ [sccm]	11/180	20/160	30/140	30/140	30/140	75/150	75/150	93/80
Napětí U [V]	- 40	- 40	- 40	- 60	- 40	- 40	- 40	- 40
Proud I [A]	85	85	85	85	125	85	125	85
Doba depozice t [min]	120	120	120	120	120	120	120	60

3. Použité metody

3.1. Metody pro hodnocení fyzikálně-chemických parametrů materiálu

- Mikroskopie
- Dynamická kapková metoda
- Kalotest
- Scratch test
- Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

3.2. Metody pro hodnocení biologické interakce s materiálem

- Kultivační metody
- Hodnocení pomocí SEM

4. Výsledky a diskuze

U vzorku S-02 došlo již při prvních biologických testech k narušení vrstvy, a proto nebyl tento vzorek vyhodnocován ani zahrnut do korelací. Chirurgická ocel použitá jako substrát pro vzorek S-02 byla nejspíše nedostatečně očištěna před depozicí vrstvy TiCN.

Při vyhodnocování získaných dat byla nejprve provedena korelace mezi naměřenými fyzikálně-chemickými vlastnostmi a parametry při nanášení vrstev.

V druhé polovině praktické části byla vyhodnocena biologická interakce a data získána z mikrobiologických testů byla vztažena k vlastnostem vrstev. V diskuzi jsou komentována pouze ta data, která vykazují významnější korelaci s biologickými testy. Vlastnosti, které dle získaných výsledků nemají na kolonizaci bakteriální populace vliv, jsou v tabulkách uvedena, ale není jim věnována hlubší pozornost. Cílem bylo potvrzení či vyvrácení teorií o vlivu vlastností povrchu na vznik a růst biofilmu a zároveň určení, který ze studovaných vzorků TiCN tenkých vrstev (S01 - S08) je nejvhodnějším povrchem pro kolonizaci bakteriální populací.

Vzorky, které byly vyhodnoceny jako nejvhodnější pro kolonizaci bakteriální populací, byly na závěr diskutovány z hlediska chemické stálosti, tloušťky vrstvy a adheze vrstvy k substrátu, kvůli jejich potenciálnímu využití například jako kloubní implantáty.

4.1. Vliv depozice na fyzikálně-chemické parametry vrstev TiCN

4.1.1. Chemické složení

Chemické složení bylo nejvíce ovlivněno průtokem plynů při depozici. Čím větší průtok acetylenu při depozici, tím větší bylo procentuální zastoupení uhlíku a kyslíku v chemickém složení tenké vrstvy TiCN. Naopak se zvyšujícím se průtokem dusíku vzniká vyšší procentuální zastoupení dusíku a titanu v nanesené vrstvě. Procentuální chemické složení vzorků je v tabulce 2.

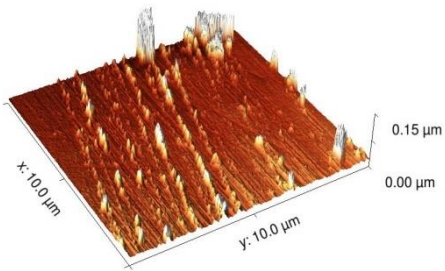
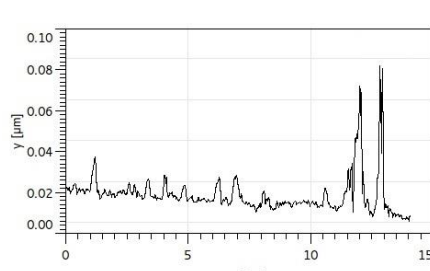
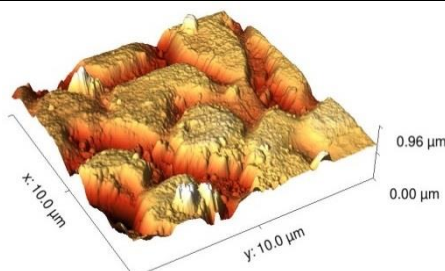
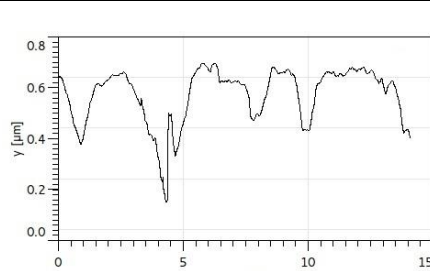
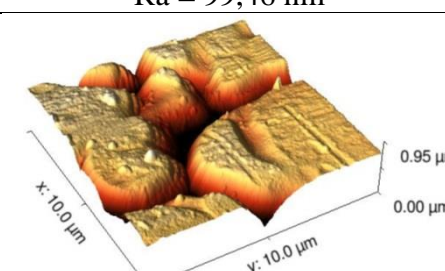
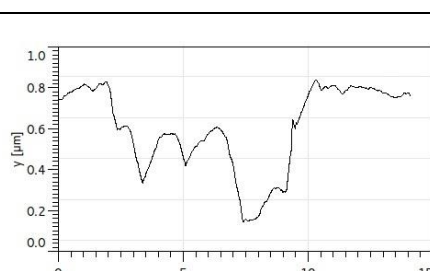
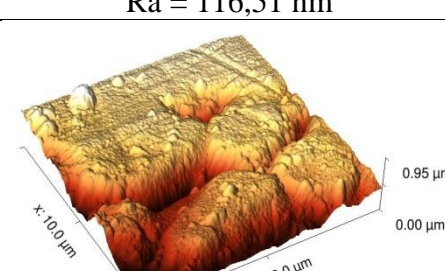
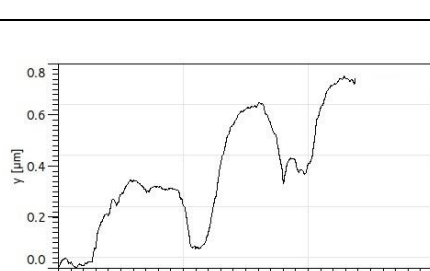
Tabulka 2: Procentuální chemické složení jednotlivých vrstev.

[%]	Vzorek							
	S-01	S-02	S-03	S-04	S-05	S-06	S-07	S-08
C	9,00	23,08	32,80	30,42	23,15	46,96	38,33	53,09
N	41,21	28,14	30,73	31,69	34,60	22,07	26,25	12,73
O	2,52	10,84	6,93	5,35	3,44	10,37	7,00	20,24
Ti	47,26	37,95	29,54	32,53	38,81	20,59	28,42	13,94

4.1.2. Drsnost

Jediným parametrem depozice, který podle naměřených dat ovlivnil plošnou drsnost povrchu, byl proud. U většiny vzorků byl proud při procesu nanášení vrstvy 85 A. Pouze u vzorků S-05 a S-07 byl proud vyšší, a to 125 A. Právě u těchto dvou vzorků byla drsnost nejnižší ze všech osmi studovaných vzorků. Větší proud měl tedy za následek méně drsný povrch. Pro možnost posouzení morfologie jednotlivých povrchů byly vytvořeny 3D a 2D profily (tabulka 3).

Tabulka 3: Příklad vyhodnocení povrchů pomocí AFM.

Vzorek	3D profil	2D profil
K	 <p>Ra = 4,28 nm</p>	
S-01	 <p>Ra = 99,46 nm</p>	
S-02	 <p>Ra = 116,51 nm</p>	
S-03	 <p>Ra = 151,95 nm</p>	

4.1.3. Hydrofilita a hydrofobicita povrchu

Dle definice spadají všechny testované povrchy mezi hydrofilní. Největší hydrofilita byla naměřena u kontroly v podobě mikroskopického podložního sklíčka a u vzorku S-01. Nejméně hydrofilní byly vzorky S-02 a S-05. Naměřené kontaktní úhly jsou uvedeny v tabulce 4. Dle provedených korelací neměl žádný z parametrů depozice výrazný vliv na tuto vlastnost povrchu.

Tabulka 4: Kontaktní úhel u jednotlivých povrchů.

[°]	Vzorek								
	K	S-01	S-02	S-03	S-04	S-05	S-06	S-07	S-08
θ	33,84	47,80	72,86	61,35	58,47	68,86	56,23	51,55	57,52

4.1.4. Tloušťka vrstvy

Podle naměřených dat závisí tloušťka nadeponované vrstvy na proudu použitým při depozici. Čím vyšší proud, tím větší tloušťka TiCN vrstvy. U vzorků S-05 a S-07, kdy byl proud při nanášení vyšší, než u ostatních vzorků, byla vrstva nejtlustší (až 2,38 μm). Tloušťky karbonitrid titanových vrstev u jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5: Tloušťka jednotlivých vrstev.

[nm]	Vzorek							
	S-01	S-02	S-03	S-04	S-05	S-06	S-07	S-08
t	664,2	718,2	1020,0	734,2	1534,4	1265,0	2382,8	1370,5

4.1.5. Adheze vrstvy k substrátu

Adheze vrstvy k substrátu (tabulka 6) závisela, stejně jako předchozí vlastnosti, na proudu použitým při depozici. Čím vyšší proud při depozici, tím větší adheze TiCN tenké vrstvy k substrátu. Největší adheze odpovídala vzorkům S-05 a S-07, dále potom vzorkům S-06 a S-08.

Charakteristika kritických míst při vyhodnocování vrypu:

- LC₁ - zatížení v místě, kde došlo ke vzniku první trhliny
- LC₃ - zatížení v místě prvního odhalení substrátu.

Tabulka 6: Vyhodnocení Scratch testu.

[N]	Vzorek							
	S-01	S-02	S-03	S-04	S-05	S-06	S-07	S-08
LC ₁	7,5	7,2	7,5	7,5	8,5	8,1	8,5	7,8
LC ₃	9,6	9,3	9,1	9,5	10,8	10,0	10,7	10,0

4.1.6. Vyluhovatelnost

Po šedesáti dnech vyluhování vzorků byl v roztoku detekován chrom, nikl a titan (tabulka 7). Množství vyluhovaného chromu a niklu bylo výrazně vyšší u vzorku S-05, a to o jeden až dva řády oproti vzorkům ostatním.

Bylo také stanoveno množství vyluhovaného organického uhlíku (tabulka 8). Vyluhovatelnost uhlíku se u většiny vzorků pohybovala kolem hodnoty 2,5 mg/l, až na vzorek S-03, u kterého byla naměřena hodnota 4,1 mg/l a vzorek S-08, ze kterého se vylouhovalo dokonce 14,1 mg/l. V případě dusíku byly téměř všechny vzorky pod hranicí detekce (méně než 1 mg/l); pouze ze vzorku S-08 se vylouhovalo 1,9 mg/l dusíku.

Tabulka 7: Množství vylouhovaných prvků.

[mg/l]	Vzorek							
	S-01	S-02	S-03	S-04	S-05	S-06	S-07	S-08
Cr	0,0013	0,0013	0,0029	0,0019	0,6551	0,0135	0,0211	0,0038
Ni	0,0004	0,0002	0,0045	0,0425	0,3420	0,0435	0,0348	0,0107
Ti	0,0002	0,0003	0,0003	0,0013	0,0001	0,0023	0,0011	0,0008

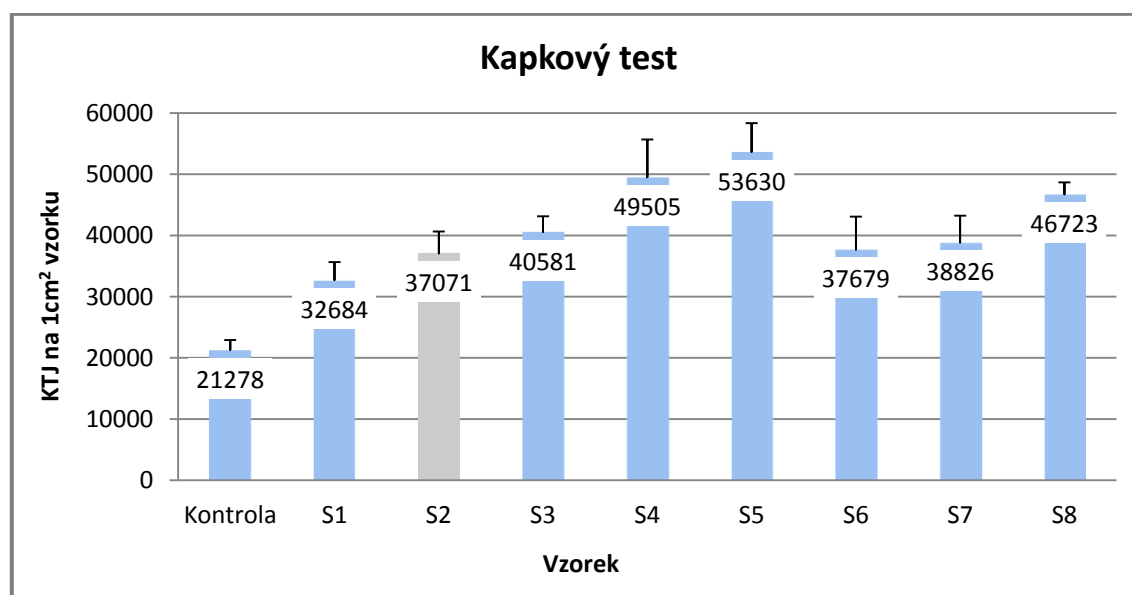
Tabulka 8: Množství vylouhovaného organického uhlíku.

[mg/l]	Vzorek							
	S-01	S-02	S-03	S-04	S-05	S-06	S-07	S-08
TOC	2,2	2,3	4,1	2,7	2,5	2,8	2,4	14,1

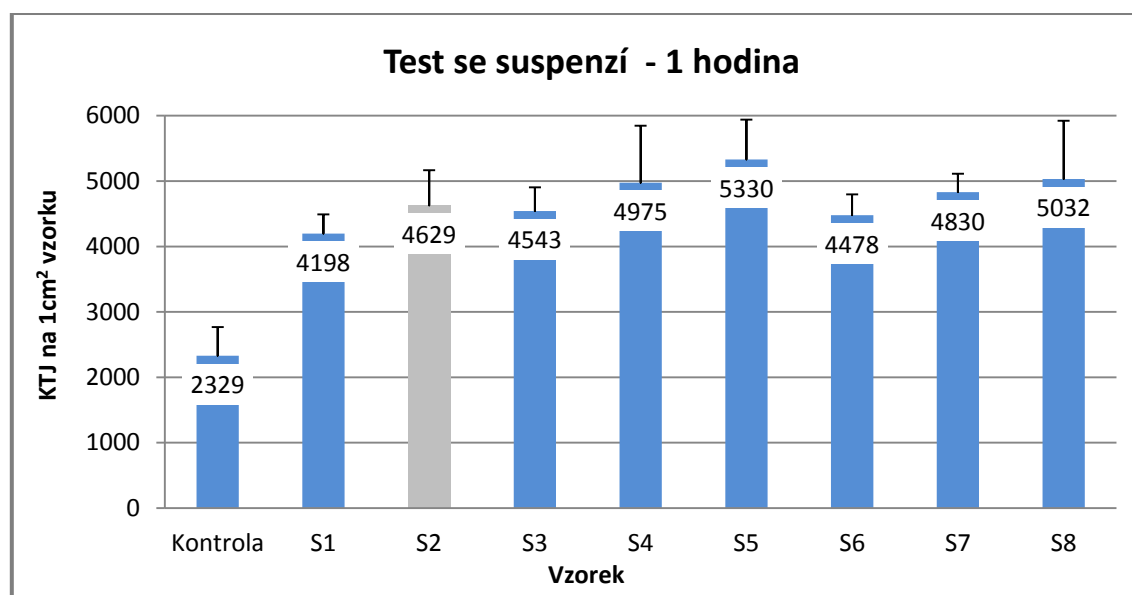
4.2. Biologická interakce s tenkými vrstvami

4.2.1. Kapkový test a test se suspenzí (1 hodina)

Byly provedeny dvě kultivační metody, během nichž byly bakterie v kontaktu s povrchem po dobu jedné hodiny - kapkový test a test se suspenzí. Počet KTJ na 1 cm² vzorku je znázorněn v grafech 1 a 2. Výsledky těchto dvou metod spolu korelovaly na 91 %. Povrch vzorku S-05 byl kolonizován nejvíce, dále pak vzorek S-04 a S-08.



Graf 1: Kapkový test (U vzorku S-02 došlo již při prvních biologických testech k narušení vrstvy, a proto nebyl tento vzorek vyhodnocován ani zahrnut do korelací.)



Graf 2: Test se suspenzí - 1 hodina (U vzorku S-02 došlo již při prvních biologických testech k narušení vrstvy, a proto nebyl tento vzorek vyhodnocován ani zahrnut do korelací.)

Analýza chemického složení povrchu byla provedena pomocí EDX analýzy na rastrovacím elektronovém mikroskopu. Podle naměřených dat nelze žádný z chemických prvků obsažených na povrchu vrstvy označit za rozhodující při kolonizaci bakteriální populací.

Drsnost povrchu je jedním z parametrů, který by měl tvorbu bakteriálního biofilmu na povrchu podporovat. V případě, že do vyhodnocení souvislosti drsnosti s tvorbou biofilmu zahrnujeme i kontrolní vzorek v podobě sklíčka, vyjde nám korelační koeficient vysoký (0,46 pro kapkový test a 0,60 pro test se suspenzí). Podložní sklíčko má mnohonásobně nižší plošnou drsnost než ostatní vzorky a zároveň byl povrch sklíčka znatelně méně kolonizován, než vzorky oceli s vrstvou TiCN.

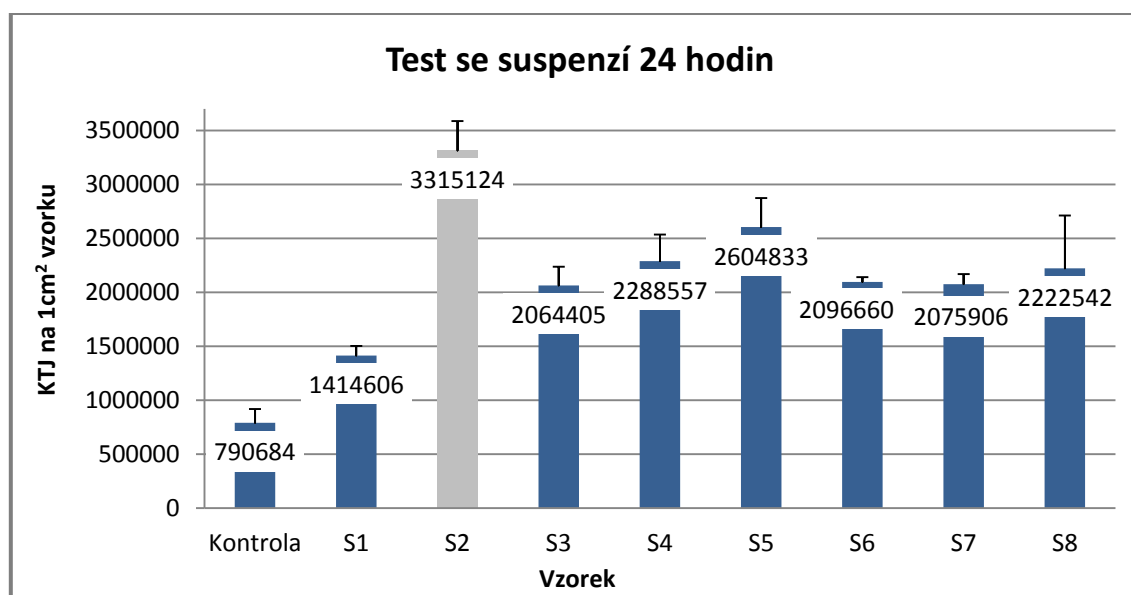
Největší vliv měla hydrofilnost povrchu. Čím větší kontaktní úhel, tedy čím méně hydrofilní povrch vzorku, tím lépe bakterie k povrchu adherují, a to korelačním koeficientem 0,90 - 0,93. Potvrzuje to teorii, že bakterie lépe adherují k povrchům hydrofobním, o které mluví Palmer (2007). Korelační koeficienty jsou uvedeny v tabulce 9.

4.2.2. Test se suspenzí (24 hodin)

Dále byl proveden test se suspenzí, při němž byly bakterie v kontaktu s povrchem po dobu 24 hodin. Počet vzniklých kolonií na 1 cm² vzorku je znázorněn v grafu 3.

Povrch vzorku S-05 byl i po 24 hodinách nejvíce kolonizován, dále opět vzorky S-04 a S-08. Vyšší korelační koeficient byl naměřen v souvislosti testu s plošnou drsností povrchu, a to 0,56. Více se začalo projevovat i chemické složení povrchu. Pro obsah uhlíku ve vrstvě byl naměřen korelační koeficient 0,42. Naopak pro obsah dusíku -0,35 a pro obsah titanu -0,37.

Stejně jako u hodinových kultivačních testů vyšel nejvyšší korelační koeficient 0,95 u hydrofilnosti povrchu. Čím méně hydrofilní povrch, tím více byl kolonizován bakteriální populací.



Graf 3: Test se suspenzí - 24 hodin (U vzorku S-02 došlo již při prvních biologických testech k narušení vrstvy, a proto nebyl tento vzorek vyhodnocován ani zahrnut do korelací.)

Porovnání korelačních koeficientů se nachází v tabulce 9.

Tabulka 9: Korelační koeficienty mezi chemickým složením, plošnou drsností povrchu, hydrofilitou a mikrobiologickými kultivačními testy.

Korelační koeficienty				
		Kapkový test	Suspenze 1 h	Suspenze 24 h
Chemické složení povrchu	C	0,16	0,27	0,42
	N	-0,16	-0,29	-0,35
	O	0,11	0,20	0,19
	Ti	-0,14	-0,23	-0,37
Plošná drsnost		0,46	0,60	0,56
Hydrofilita povrchu		0,93	0,90	0,95

5. Závěr

Cílem této práce bylo vyhodnocení závislosti mezi parametry depozice tenké vrstvy, fyzikálně-chemickými vlastnostmi a biokompatibilními vlastnostmi povrchu tenkých vrstev TiCN. U sedmi vzorků nanesených na chirurgické oceli AISI 316 byla na základě naměřených dat diskutována jejich vhodnost pro potenciální využití v biomedicínských aplikacích.

Biologická interakce byla vyhodnocena na základě tří druhů kultivačních testů. Při zanedbání výsledků u vzorku S-02 (odůvodnění viz. diskuze str. 39) vypovídají všechny tři testy o největší kolonizaci bakteriální populací v případě vzorku S-05, dále pak u vzorků S-04, S-07 a S-08. Takto hovoří výsledky jak po jednohodinovém, tak i dvacetičtyřhodinovém kontaktu bakteriální suspenze s povrchem.

Nejvýraznější vliv na tvorbu biofilmu z hlediska fyzikálně-chemických parametrů měla hydrofobicita povrchu. Čím více byl vzorek hydrofobní, tím více bakterií se na jeho povrchu přichytilo, a to s korelačním koeficientem až 0,95. Plošná drsnost povrchu měla na tvorbu biofilmu rovněž pozitivní vliv, ale nižší (s korelačním koeficientem 0,46 – 0,60). Jako třetí významný faktor ovlivňující adhezi bakterií se uvádí chemické složení povrchu. Nicméně v případě našich vzorků s TiCN vrstvami měl obsah jednotlivých prvků na povrchu minimální vliv na tvorbu biofilmu. Pouze obsah uhlíku vykazoval po 24 hodinách slabý pozitivní efekt.

Dílním cílem této bakalářské práce bylo odhalení závislosti mezi vlastnostmi majícími pozitivní vliv na biologickou interakci a parametry při nanášení vrstvy. Dle provedených korelací neměl žádný z parametrů depozice výrazný vliv na výslednou hydrofobicitu povrchu. Na plošnou drsnost povrchu měl výrazný vliv proud použitý při depozici. U vzorků deponovaných při vyšším proudu, byla drsnost nejnižší. Chemické složení bylo nejvíce ovlivněno poměrem plynů při depozici.

Vzorky, které byly vyhodnoceny jako nejvhodnější pro kolonizaci bakteriální populací, byly podrobeny dalšímu zkoumání. Tloušťka vrstvy i adheze vrstvy k substrátu měla u takových vzorků dobré výsledky. Vzorek S-05, však vykazoval zřetelně nižší chemickou stálost oproti ostatním vzorkům. Po šedesáti dnech bylo u tohoto vzorku detekováno vysoké množství vylouhovaného chromu a niklu, což řadí vzorek S-05 mezi nevhodné pro biomedicínské aplikace.

Po provedených testech a následném vyhodnocení biologických, fyzikálních i chemických vlastností lze za nejvhodnější povrchy pro biomedicínské aplikace označit vzorky S-04, S-07 a S-08. Jedná se však pouze o první krok v pozorování biologické interakce těchto TiCN tenkých vrstev.

V plánovaném pokračování této práce bych se ráda zaměřila na dvě oblasti. V první řadě na bližší vyšetření vlivu depozice na hydrofobicitu povrchu, která vykazuje u TiCN tenkých vrstev největší vliv na tvorbu biofilmu. Dále bych ráda provedla stejné vyhodnocení u dalších tenkých vrstev a dalších typů bakteriálních populací, které mohou být využívány v biomedicínských aplikacích a porovnála výsledky s již otestovanými vrstvami TiCN. Také by bylo vhodné vytvořit či ověřit další biologické metody hodnocení těchto vrstev (například fluorescenční hodnocení adherovaných bakterií na povrchu, hodnocení metabolické aktivity bakterií v přítomnosti vrstev apod.). Dalším směrem výzkumu pro TiCN tenké vrstvy je modifikace povrchu například atmosférickou plasmou, která by měla vyvolat změny na povrchu vzorků a ovlivnit tak adhezi bakteriálních populací. Jako poslední krok bych ráda vyzkoušela testy s tkáňovými buňkami (svalové či kostní), které by mohli být posledním krokem před reálným nasazením daných vrstev v biomedicině.

Seznam použité literatury

BLAŽEK, Tomáš, 2015. *Studium vlastností tenkých vrstev a jejich aplikace v medicíně*. 2015. B.m.: Liberec: Technická univerzita Liberec, Fakulta strojní.

MITURA, Katarzyna, 2005. Interactions between carbon coatings and tissue. *Surface & Coatings Technology*. 13. 11., roč. 201-(2006), č. 2117–2123.

PALMER, Jon, Steve FLINT a John BROOKS, 2007. Bacterial cell attachment, the beginning of a biofilm. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* [online]. 6. 7., roč. 34, č. 9, s. 577–588 [vid. 2016-duben-28]. ISSN 1367-5435, 1476-5535. Dostupné z: doi:10.1007/s10295-007-0234-4

TŮMOVÁ, Štěpánka, Petr LOUDA a Zbigniew ROZEK, 2007. *Uhlíkové vrstvy a jejich aplikace v medicíně. Jemná mechanika a optika*. 3. ISBN 0447-6441.

Celá tato práce je založena na mnou vypracované bakalářské práci Posouzení vhodnosti uhlíkové nanostruktury pro kolonizaci bakteriální populací, ve které se nachází i teoretický úvod a seznam literatury, na které byla práce vystavěna.

Nanočástice hydroxyapatitu a jejich příprava

Čihák Marek

Sekce - MECHATRONIKA,

Fakulta mechatroniky, 3. ročník

Bakalářský studijní program – NANOMATERIÁLY

Abstrakt:

Tato práce se zabývá nanočásticemi hydroxyapatitu (HAP), konkrétně jejich přípravou a následnou charakterizací. Teoretická část práce popisuje, jakými metodami je možné hydroxyapatit a jeho nanočástice připravit. Cílem experimentální práce bylo jednu z metod popsanych v teoretické části zvolit a prozkoumat možnosti přípravy nanočástic HAP touto metodou. V této práci byla zvolena metoda precipitační. U ní byl prověřen hlavně vliv procesních parametrů na finální vlastnosti částic, resp. nanočástic, a jak je možné docílit předem určeného složení, struktury a velikosti produktu. Mezi podmínky, které nejvíce ovlivňují tvorbu hydroxyapatitu, patří teplota, pH, koncentrace výchozích látek, správný molární poměr vápníku k fosforu v reaktantech a také doba stárnutí suspenze. Vzniklé nanočástice byly analyzovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu s jednotkou EDS, Ramanova spektrometru a dynamického rozptylu světla. U vybraného vzorku byla ověřena také biokompatibilita.

Klíčová slova:

Hydroxyapatit, nanočástice, metody přípravy hydroxyapatitu, precipitační metoda

ÚVOD

Již několik desítek let se vědecké týmy věnují přípravě hydroxyapatitu s požadovanými vlastnostmi, morfologií a strukturou. Velká pozornost je věnována hlavně nanočásticím hydroxyapatitu podobným těm, které jsou obsažené v kostním matrixu. Důvodem jsou především jejich specifické vlastnosti a široké využití v medicíně. Důležitá je v tomto ohledu hlavně biokompatibilita nanočástic, která je zajištěna také správným molárním poměrem vápníku k fosforu, a to cca. 1,67. Během dlouhých let výzkumu se pro přípravu takových

nanočástic nejvíce osvědčily metody precipitační, solgel a hydrotermální. Ovšem metoda sol-gel je pro přípravu poněkud finančně náročnější, hlavně kvůli dostupnosti reaktantů, proto je většinou volena metoda precipitační. Pro charakterizaci syntetizovaných částic hydroxyapatitu je možno zvolit mezi mnoha metodami v závislosti na tom, zda potřebujeme analyzovat složení, velikost, strukturu, morfologii nebo biokompatibilitu. Pro velikost částic je nejčastěji používána disperzní analýza, ovšem u té nebývá dosaženo takové přesnosti v důsledku aglomerace částic do klastrů, nebo elektronová mikroskopie, která je používána i k analýze struktury. Důležité je při analýze určit chemické složení produktu, to je většinou zařizováno pomocí Ramanovy spektrometrie, energiově-disperzní spektrometrie, která je zároveň použita k určení molárního poměru Ca/P. Další možností analýzy je použití rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF).

1 HYDROXYAPATIT

Hydroxyapatit je přirozeně se vyskytující minerál, který má hned několik zbarvení, a to žluté, hnědé nebo i zelené, ovšem ve formě prášku má bílou barvu. Patří mezi skupinu vápenatých fosforečnanů, resp. apatitů, vyskytujících se v přírodě s podobnou strukturou (hexagonální) avšak s různými složkami ve struktuře, jako například fluor, chlor nebo voda, navázanými kovalentními vazbami. Zdrojů hydroxyapatitu je hned několik, patří mezi ně například lidské kosti, kosti skotu, rybí kosti, korály, skořápky vajec a další. Ovšem takto získaný hydroxyapatit s sebou může nést potenciální zdravotní rizika a při aplikaci v medicíně může být zdrojem infekce a příčinou onemocnění, proto se hojněji používá hydroxyapatit syntetizovaný. Souhrnný vzorec hydroxyapatitu je $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, ovšem jeho krystalovou jednotku tvoří dvě molekuly, proto se jako vzorec uvádí $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Ze vzorce je vidět, že syntetizovaný hydroxyapatit má molární poměr Ca/P přibližně 1,67. Poměr Ca/P může být při výrobě i jiný, ovšem takto připravený HAP není natolik podobný hydroxyapatitu přirozeně se vyskytujícímu v lidských kostech. Odchytky v molárním poměru vedou ke změnám struktury i vlastností, což může být v případě medicínských aplikací nežádoucí. [1]

1.1 Aplikace

Jak již bylo zmíněno, hydroxyapatit ve formě nanočástic se hojně využívá hlavně v medicíně. Nejvíce se jedná o náhrady kostní nebo zubní tkáně ve formě augmentačních materiálů a implantátů, využívá se také k povlakování dentálních implantátů nebo také jako znečistlivující látka při bělení zubů či mineralizující složka zubní pasty. Povlakování HAP se provádí hlavně u titanových nebo ocelových implantátů za účelem snížení míry odmítnutí

implantátu tělem. Nanočástice hydroxyapatitu jsou hlavní složkou smaltu v zubním lékařství, proto se jeví zuby zářivě bílé a mají sníženou reflektivitu světla, důvodem jsou zmenšené póry na povrchu smaltu. Nanočástice HAP jsou pro medicínské aplikace výhodnější než částice větší, jelikož lépe densifikují k větším povrchům a v důsledku mají větší tvrdost a lepší mechanické vlastnosti. Mezi další využití nanočástic HAP patří také transport léčiv. [1, 2]

1.2 Metody přípravy

Mokrý metody se nejčastěji používají k přípravě nanočástic. Výhodou těchto metod je možnost kontrolovat morfologii a velikost vznikajících částic, resp. nanočástic. To se uskutečňuje změnou reakčních podmínek, jako je teplota, pH, koncentrace výchozích látek, doba stárnutí, teplota sušení. Ovšem jednou z nevýhod je nižší teplota reakcí v porovnání se suchými metodami, což způsobuje přítomnost jiných sloučenin než jen hydroxyapatitu. Mokrým procesem je také snížena krystalinita produktu. Přípravy založené na roztocích, v organickém rozpouštědle nebo ve vodě, mohou být uskutečněny několika technickými cestami zahrnující různé chemické příměsi nebo použité aparatury. Velkým problémem u mokrých metod je znečištění produktu během syntézy, často se jedná o různé soli způsobené příměsí měnící pH roztoku (NaOH, NH₄OH,...). To se nejčastěji řeší stáčením na centrifuze a následným několikanásobným promýváním původním rozpouštědlem. [3]

1.2.1 METODA PRECIPITAČNÍ

Nejjednodušší metodou přípravy nanočástic hydroxyapatitu je metoda precipitační. Principem metody je pomalé přikapávání jednoho reagentu k druhému, čímž vznikne finální produkt. Nejvhodnějším rozpouštědlem pro tuto metodu je voda nebo ethanol, ovšem v ethanolu vznikají částice větší velikosti. Precipitace se provádí za různých podmínek, počínaje laboratorní teplotou a kyselým pH, až po teplotu blízkou bodu varu rozpouštědla a zásadité pH. Po precipitaci následují další možné úpravy produktu, jako například stárnutí, což má velký vliv na finální podíl hydroxyapatitu v produktu a velikost částic. Tedy čím je delší doba stárnutí, tím více částice aglomerují, ale tím se také mění poměr množství různých sloučenin ve finálním produktu včetně hydroxyapatitu. Produkt se ve finále promyje, aby se zbavil nežádoucích iontů, filtruje a suší, popřípadě vypaluje. Při vyšší teplotě a silně zásaditém pH reakce vzniká vysoce čistý produkt. Mohou se také použít různá chelatační, stopovací či disperzní činidla, která kontrolují morfologii a velikost částic. Mezi taková činidla patří například PEG, PEG-OH, močovina, EDTA a další. [3]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Cíle experimentální části

Hlavním cílem této práce bylo prozkoumat zvolenou precipitační metodu a ověřit vliv reakčních podmínek na vznik a vlastnosti částic hydroxyapatitu. V průběhu práce byl zkoumán především vliv teploty a pH precipitační reakce na velikost a tvar připravených částic HAP. Prvním úkolem experimentální části BP byla volba reaktantů a reakčních podmínek vhodných pro přípravu nanočástic hydroxyapatitu. Samotná příprava HAP byla provedena jako série několika experimentů, jejichž parametry jsou uvedeny na Obr. 1. Experimenty byly plánovány tak, aby umožnily ověření dopadu hlavních reakčních podmínek, jako jsou teplota a pH, na vznikající částice. V další fázi práce byly vytvořené nanočástice charakterizovány z hlediska tří nejvýznamnějších vlastností - tedy čistoty produktu, tak aby byla ověřena přítomnost hydroxyapatitu a sekundárních fází, molárního poměru hlavních složek, který je významný pro další aplikace a velikosti částic, aby byla potvrzena přítomnost nanočástic v produktu a jejich struktura. Na základě těchto analýz byl stanoven vliv jednotlivých podmínek reakce na vlastnosti HAP při použití zvolených reaktantů. Vzhledem k předpokládané aplikaci vytvořených nanočástic, tedy aplikaci pro medicínské účely, bylo u jednoho vybraného vzorku provedeno ověření biokompatibility.

Číslo EXP	Teplota (°C)	pH
1	37	9
2	37	10
3	37	11
4	50	9
5	50	10
6	50	11
7	80	9
8	80	10
9	80	11

Obrázek 1. Provedené experimenty.

2.2 Postup syntézy

Do trojhrdlé baňky bylo přidáno $1,5 \cdot 10^{-3}$ molů roztoku tetrahydrátu dusičnanu vápenatého, který byl za stálého míchání přiveden na teplotu stanovenou pro daný experiment. Po změření pH roztoku bylo do systému přidáno činidlo upravující pH k dosažení předem zvolené hodnoty. Po ustálení bylo za stálého míchání do roztoku postupně přidáváno $9 \cdot 10^{-4}$ molů hydrogenfosforečnanu diamonného. Dávkování bylo prováděno na přístroji Schumed Injectomat cp-PS rychlostí 25-30 ml/h. Během této reakce bylo pH udržováno na stejné hodnotě. Po skončení precipitace bylo znovu změřeno pH roztoku. Vzniklá suspenze byla ponechána stárnout 24 hodin za stálé teploty a míchání. Hodnota pH suspenze byla změřena

také po 24 hodinách. Naměřené hodnoty během syntézy jsou popsány na Obr. 2. Po uplynutí této doby byla suspenze nanočástic opakovaně pročištěna centrifugací za účelem odstranění vedlejších produktů reakce. Stáčení probíhalo při 3000 otáčkách za minutu po dobu 5 minut a poté bylo rozpouštědlo vždy vyměněno destilovanou vodou. Tento postup promývání byl proveden třikrát. V dalším kroku byly vzorky připravovány na analýzu.

EXP	Teplota (°C)	pH ₀	V ₁ (ml)	pH ₁	V ₂ (ml)	pH _k	pH ₂₄
1	37	5,73	0,3 (1M NaOH)	11,07	2 (1M NaOH)	9,44	9,35
2	37	5,85	0,55 (25% NH ₄ OH)	10,99	1,9 (25% NH ₄ OH)	10,18	10,02
3	37	5,89	0,4 (25% NH ₄ OH)	11,09	9,2 (25% NH ₄ OH)	10,80	10,76
4	50	7,47	0,04 (25% NH ₄ OH)	9,07	0,6 (25% NH ₄ OH)	9,00	9,08
5	50	7,11	1,5 (25% NH ₄ OH)	10,96	3 (25% NH ₄ OH)	9,99	9,87
6	50	7,77	1,5 (25% NH ₄ OH)	11,01	16 (25% NH ₄ OH)	10,90	10,87
7	80	7,03	0,04 (25% NH ₄ OH)	9,30	1,5 (25% NH ₄ OH)	9,00	9,01
8	80	6,7	0,35 (1M NaOH)	10,51	3,6 (1M NaOH)	10,36	10,13
9	80	6,95	9 (25% NH ₄ OH)	10,5	33 (25% NH ₄ OH)	10,26	10,18

Obrázek 2. Naměřené hodnoty při syntéze hydroxyapatitu.

3 Závěr

V této práci byla prozkoumána precipitační metoda, ve které vystupovaly jako výchozí reaktanty tetrahydrát dusičnanu vápenatého a hydrogenfosforečnan diamonný. Prověřovány byly vlivy základních reakčních faktorů na finální vlastnosti produktu. Pro 9 experimentů byly zvoleny 3 různé teploty a 3 různé hodnoty pH. Měření bylo prováděno hlavně na velikost vznikajících částic, jejich strukturu a morfologii, a také jejich čistotu a molární poměr vápníku k fosforu, z důvodu snahy o dosažení vhodného poměru, v našem případě 1,67. Pro zjištění chemického složení a čistoty produktu byly vzorky podrobeny analýze na energiově-disperzní spektrometrii a na Ramanově spektrometrii. Všechny vzorky vykazovaly přítomnost hydroxyapatitu a vysokou čistotu, co se týče nečistot ve formě sekundárních fází. Molární

poměry Ca/P se pohybovaly v rozmezí od 1,63 do 2,03, tedy odchylka od vhodného poměru nebyla příliš velká, ale přesného poměru se dosáhnout nepodařilo. I když byly reaktanty míchány v přesném poměru, na základě dosažených výsledků se zdá, může, že na nárůst nebo pokles hodnoty molárního poměru může mít vliv teplota reakce. Při nejvyšší teplotě, tedy 80°C, bylo totiž dosaženo nejvyššího poměru Ca/P a při nižších teplotách, kde jejich rozdíl nebyl tak velký, byl poměr relativně nižší. Společně s EDS analýzou byly vzorky snímány na SEM. To bylo provedeno z důvodu zjištění velikosti částic, ale hlavně pro ověření struktury částic. U všech experimentů byly v produktu pozorovány částice podlouhlé, při vyšších reakčních teplotách, až jehličkové, které byly vytvořeny při nejnižší reakční teplotě (37°C). Velikost částic nebylo možné u většiny vzorku změřit, ovšem ze snímků lze konstatovat, že se při teplotách 37°C a 80°C s rostoucím pH částice zmenšovaly, to bylo právě u 80°C ověřeno také měřením, kdy byla velikost částic při pH 9 přibližně 580×90 nm a při pH 10 už to bylo 270×70 nm. Při teplotě 50°C částice s rostoucím pH spíše narůstaly, nemůžeme tedy prokázat úplnou závislost velikosti částic na teplotě. Analýza pomocí dynamického rozptylu světla byla provedena pouze pro experimentu číslo 6, z důvodu zjištění okamžité tvorby klastrů a zkrusování výsledků měření. Pro časový vývoj nebyl jednoznačně prokázán vývoj velikosti částic nebo klastrů, ovšem rozdíl mezi prvním a posledním odběrem byl, i když minimální, prokázán, viz Obr. 3. U stejného experimentu byla také analyzována biokompatibilita, která je velmi důležitou vlastností syntetizovaného hydroxyapatitu. Z těchto testů vyšel hydroxyapatit připravený precipitační metodou za teploty 50°C a pH 10 jako zcela kompatibilní a bez cytotoxického efektu

Literatura

- [1] Ulrich, Frederico. "Hydroxyapatite: Properties, Uses and Applications." Hydroxyapatite: Properties, Uses and Applications. Fluidinova, 2015. [cit. 26-04-2016]. Dostupné z: <http://fluidinova.com/hydroxyapatite-properties-uses-and-applications>
- [2] AZoM.com. Hydroxyapatite – properties and applications. In: www.azom.com [online]. 23.02.2001. 13.06.2013. [cit. 2016-05-05]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=107>
- [3] SADAT-SHOJAI, Mehdi, Mohammad-Taghi KHORASANI, Ehsan DINPANAHI-KHOSHARGI a Ahmad JAMSHIDI. Synthesis methods for nanosized

hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*[online]. 2013, 9(8), 7591 - 7621 [cit. 2016-05-05]. ISSN 17427061. Dostupné z: doi: 10.1016/j.actbio.2013.04.012.

Studium interakce mezi grafenem a klastry karboranů v závislosti na jejich elektrických vlastnostech a dipólovém momentu

Matěj Hejda

Sekce – MECHATRONIKA

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, 3. ročník

(vypracováno ve spolupráci s FZÚ Akademie věd, Praha)

Bakalářský studijní program - NANOMATERIÁLY

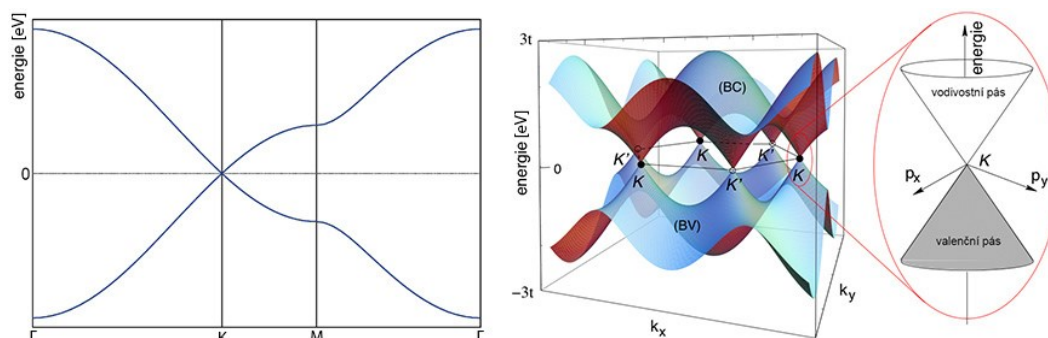
Abstrakt: Praktické aplikace grafenu, hlavně v odvětví senzoryky a v optoelektronice, jsou podmíněny porozuměním tomu, jaké jsou interakce mezi samotným uhlíkovým nanomateriálem a vnějšími adsorbovanými molekulami a jak tyto interakce ovlivňují některé důležité vlastnosti grafenu. V této práci byla provedena depozice rozdílných karboranových klastrů na grafen a samotná míra interakce byla měřena pomocí metody AFM a KPFM. Bylo změřeno, že pro fyzisorbované molekuly bez funkčních chemických skupin nedochází k jejich jednotné orientaci, která je klíčová pro cílenou modifikaci výstupní práce povrchu, nezávisle na tom, jak jsou rozloženy uhlíkové atomy v molekule. Dále byl měřením experimentálně potvrzen předpoklad, že vliv deponovaných alkalických kovů ze solí karboranů na výstupní práci je výrazně větší, než efekt samotných organických molekul.

Klíčová slova: grafen, karborany, výstupní práce, KPFM, povrchový potenciál

1 GRAFEN

Grafen je materiál, který v posledních několika letech zažívá obrovský boom. Tato jediná, atomárně tlustá vrstva uhlíkových atomů je složena z uhlíkových hexagonů, což lze připodobnit k nekonečnému systému konjugovaných benzenových jader. Běžně se tento uhlíkový alotrop (a další obdobné materiály) označuje jako 2D krystal. Dříve se očekávalo, že podobné 2D struktury nebudou samy o sobě stabilní při jakýchkoliv teplotách vyšších než absolutní nula. To je důsledkem výkladu Mermin-Wagnerova teorému, který tvrdí, že se podobné, čistě 2D struktury se symetrickou mřížkou zhroutí vlivem dalekodosahových fluktuací (Fasolino et al. 2007, s. 2). Navzdory předpokladům byly však grafenové vločky izolovány metodou mechanické exfoliace (také zvaná „*Scotch-Tape method*“, což v překladu znamená „metoda lepicí pásky“) a v roce 2010 odměněny Nobelovou cenou za fyziku do rukou Andreje Geima a Konstantina Novoselova z University of Manchester.

Grafen je obecně klasifikován jako polovodič s nulovým zakázaným pásem. Samotné nosiče náboje (elektrony) v grafenu vykazují velmi vysokou mobilitu, mnohem vyšší, než v křemíku, který v současné době dominuje elektronice. Toto je způsobeno nízkou koncentrací míst, kde by docházelo k rozptylu (Fuchs et al. 2011, s. 3) a nezvyklou pásovou strukturou. Valenční a vodivostní pás v grafenu se totiž v k -prostoru dotýkají v tzv. Diracových bodech \mathbf{D} a \mathbf{D}' , které zároveň leží v \mathbf{K} a \mathbf{K}' bodech symetrie Brillouinovy mřížky (Goerbig 2011, s. 7). V těsném okolí těchto bodů je závislost $E(\vec{k})$ lineární, čímž dostaneme efektivní hmotnost těchto elektronů $m^* \sim \left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)^{-1}$ rovnou nule. Zatímco běžně je závislost $E(\vec{k})$ parabolická, tvar $E(\vec{k}) = \pm c|k|$ připomíná disperzní relaci relativistických částic $E^2 = p^2c^2 + m^*c^4$ pro $m^* = 0$. Tyto částice se řídí Diracovou distribuční funkcí a elektrony jsou proto nazývány „nehmotné Diracovy fermiony“ (Fuchs et al. 2011, s. 269).



Obrázek 1: grafická znázornění pásových struktur grafenu, kde obě varianty názorně ukazují, jak se pásy dotýkají v Diracových bodech, převzato z (Fuchs 2013, s. 5)

Samotný epitaxní grafen na karbidu křemíku vzniká tak, že je substrát zahříván a během sublimace křemíku dochází k tvorbě uhlíkových monovrstev. Grafen, zformovaný na Si-stěně substrátu, je dobře kontrolovatelný a produkují se velké plochy mono/dvojvrstev, zatímco růst na C-stěně je charakteristický nedodržením Bernalova uspořádání, různým natočením vrstev a absencí nulté grafenové vrstvy (*buffer layer*), která je jinak kovalentně vázána na substrát (Kazakova et al. 2013). Neboť k iniciaci růstu grafenu dochází souběžně se „schody“ teras substrátu, lze na vzorku očekávat stejnou orientaci teras a případných dalších grafenových vrstev (Ouerghi et al. 2012, s. 2).

1.1 Fyzisorpce molekul a její využití

Na rozdíl od kovalentní funkcionalizace, která výrazně zasahuje do elektronových vlastností grafenu, potlačuje sp^2 hybridizaci a zavádí zde rozptýlová centra, neovlivňují fyzisorbované molekuly tak výrazně elektronovou strukturu povrchu (Mali et al. 2015, s. 1568).

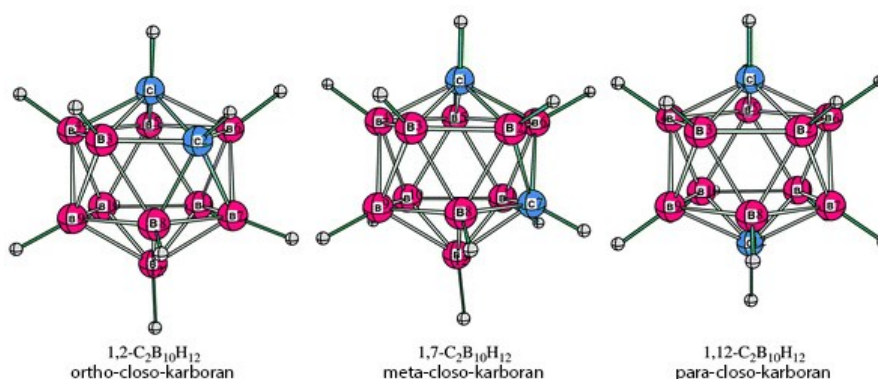
Již během vývoje prvotních grafenových zařízení se ukázalo, že předpovídané vlastnosti tohoto materiálu by mohly výborně posloužit pro novodobé, pevnolátkové molekulární senzory/detektory. Příkladem těchto vlastností je například nízká hodnota vnitřního šumu (Balandin 2013, s. 551), vysoká citlivost mobility nosičů náboje na vnější vlivy (Schedin et al. 2007, s. 652) nebo fakt, že grafen, jakožto 2D krystal, nemá žádné atomy „skryté“ uvnitř materiálu, díky čemuž jsou všechny atomy využitelné pro detekci. Atraktivním teoretickým využitím je aplikace grafenového FET (*field-effect transistor*) pro detekci jednotlivých nukleových bází v novodobých DNA sekvencerech (Dontschuk et al. 2015). Wehling et al. (2008) prokázal, že vnějšími molekulami NO_2/N_2O_4 dochází k měřitelnému *p*-dopování grafenu. Blízkým tématem a zároveň nutností pro materiály některých odvětví elektroniky (jako například LED diody, fotovoltaické články) je schopnost modulovat výstupní práci povrchu, neboť na této bariéře závisí účinnost zařízení (Choy 2012, s. 87). Právě depozice organických molekul a tvorba jejich samouspořádaných monovrstev se ukazuje jako vhodný přístup k podobným povrchovým úpravám, hlavně díky rozsáhlým možnostem přípravy organických molekul s přesně definovanými strukturními a elektrickými vlastnostmi (Natan et al. 2007, s. 4103).

2 KARBORANY

V této studii byly jako deponované organické molekuly zvoleny molekuly closo-karboranů. Důvodem této volby byl výskyt několika různých izomerů stabilního klastru $C_2B_{10}H_{12}$, kde se různé izomery významně liší svým dipólovým momentem, jehož vliv byl u povrchu primárně studován.

Closo-borany obecně splňují předpis $B_nH_n^{2-}$ a atom bóru se nachází na každém vrcholu uzavřeného Δ -mnohostěnu s n vrcholy, kde nedochází k žádným B-H-B vazbám (Shriver et al. 2014, s. 369). Myšlenou náhradou buňky $(BH)^{2-}$ isoelektronovou $(CH)^-$ lze získat closo-karborany, které jsou využity v experimentální části. Konkrétně se jedná o

- sůl $K[CB_{12}H_{12}]$, bílá krystalická látka rozpustná ve vodě i v ethanolu, vykazující hygroskopické vlastnosti,
- $1,2-C_2B_{10}H_{12}$, často označovaný jako *ortho*-karboran,
- $1,7-C_2B_{10}H_{12}$, často označovaný jako *meta*-karboran a
- $1,12-C_2B_{10}H_{12}$, často označovaný jako *para*-karboran.



Obrázek 2: izomery closo-karboranu $C_2B_{10}H_{12}$, převzato z (Jemmis et al. 2006, s. 161)

Právě *o*- a *m*-karborany mají dipólové momenty, což zachycuje Tabulka 1. K přesmykům mezi jednotlivými izomery dochází při zahřívání (Jemmis et al. 2006, s. 161).

Tabulka 1: experimentálně změřené dipólové momenty využívaných karboranových klastrů, převzato z (Balaz et al. 2007, s. 7009)

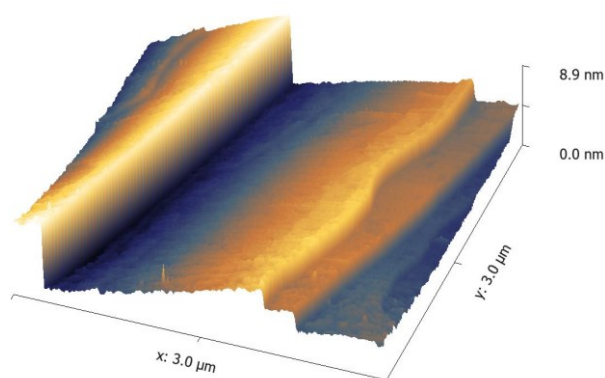
molekula	dipólový moment [Debye]
$1,2-C_2B_{10}H_{12}$	$4,53 \pm 0,05$
$1,7-C_2B_{10}H_{12}$	$2,85 \pm 0,05$
$1,12-C_2B_{10}H_{12}$	0

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Dodaný grafen byl připraven epitaxním růstem v argonové atmosféře na n -dopovaném karbidu křemíku 6H-SiC(0001). Měření bylo provedeno na přístroji Veeco Dimension 3100 NV v režimu TappingMode© se dvěma hroty: **Multi75Al-G** (dále jen hrot A) – n -dopované

křemíkové raménko, rezonanční frekvence 75 kHz, odrazová část potažena hliníkovou reflexní vrstvou, a **Multi75E-G** (dále jen hrot B) – *n*-dopované křemíkové raménko, rezonanční frekvence 75 kHz, z obou stran potažen vodivou Cr/Pt vrstvou. Jelikož využívané molekuly nejsou nijak chemicky funkcionalizovány, jako např. v práci Hohmana a kolektivu (2009), je využita nekovalentní fyzisorpce. Iontové klastry byly rozpuštěny v destilované vodě, zatímco všechny tři izomery karboranu byly rozpuštěny v absolutním ethanolu od společnosti Penta s.r.o. Pro depozici všech bylo použito metody nanášení kapky (*drop casting*). Koncentrace roztoku byla pokusy a následnou extrapolací zvolena na $\sim 100 \text{ mg/l}$. Protože nebyla měřena absolutní hodnota W vrstev, ale jen ΔW , kalibrační KPFM měření nebylo nutno provádět. Napětí V_{DC} bylo přiváděno **na hrot** (*tip bias*) a byl využit režim **AM-KPFM**. Měření potenciálu probíhalo v režimu *two-pass Lift*, kde výška nadzvednutí hrotu nad povrch byla $h_{lift} = 10 \text{ nm}$.

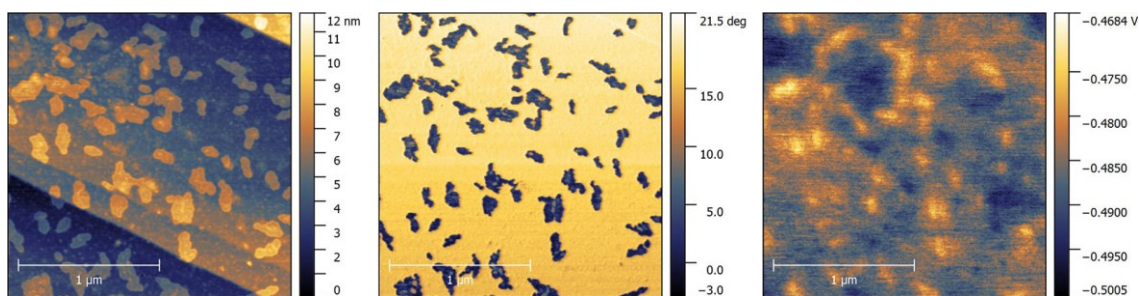
Při měření topografie lze pozorovat velmi hladký, jednotný povrch a tzv. terasy, které vznikají na substrátu a na jejichž povrchu se nachází grafenové vrstvy. Výška teras se různila, prakticky výhradně se ale pohybovala mezi 2-7 nm. Díky citlivosti metody lze u hran také pozorovat jemné vyvýšení (možné další vrstvy). Vzorek byl také podroben mapování oblasti $10 \times 10 \mu\text{m}$ Ramanovou spektroskopií s cílem spojit data z této spektroskopie s AFM a jednoznačně tak prokázat výskyt dvojvrstev. Lokalizace stejného místa oběma metodami se nezdařila, bylo ale potvrzeno, že na grafenu se nachází oblasti jedno- i dvojvrstvého grafenu.



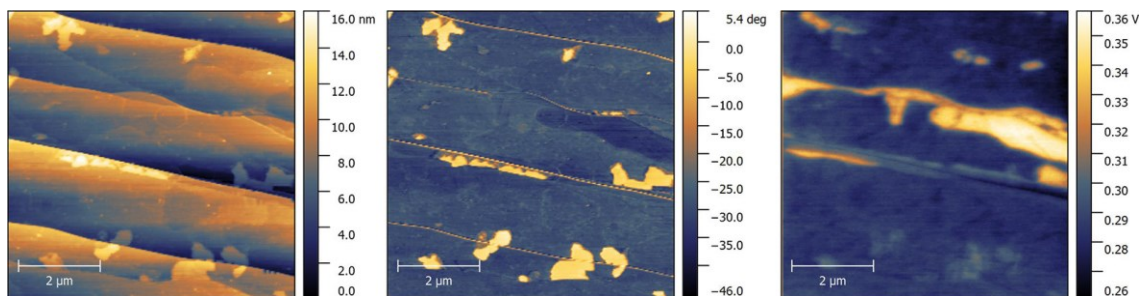
Obrázek 3: 3D vykreslení povrchu epitaxního grafenu na karbidu křemíku

3.1 ortho-C₂B₁₀H₁₂

První měřené molekuly byly ortho-karborany 1,2-C₂B₁₀H₁₂. Rastr z měření zachycuje Obrázek 4 a Obrázek 5. Fázová informace zde jasně rozlišuje dva různorodé materiály: podklad a nanesené molekuly. Rozdíl průměrného potenciálu pozadí, odečteného plošně z větších oblastí bez molekul, a průměrného potenciálu molekul, odečteného plošně z deseti náhodně vybraných výraznějších, větších molekul, je při měření hrotem A roven $13 \pm 4 \text{ mV}$.



Obrázek 4: rastr měření, provedeného s *ortho*-karborany a hrotem A; zleva: topografie, fáze a povrchový potenciál

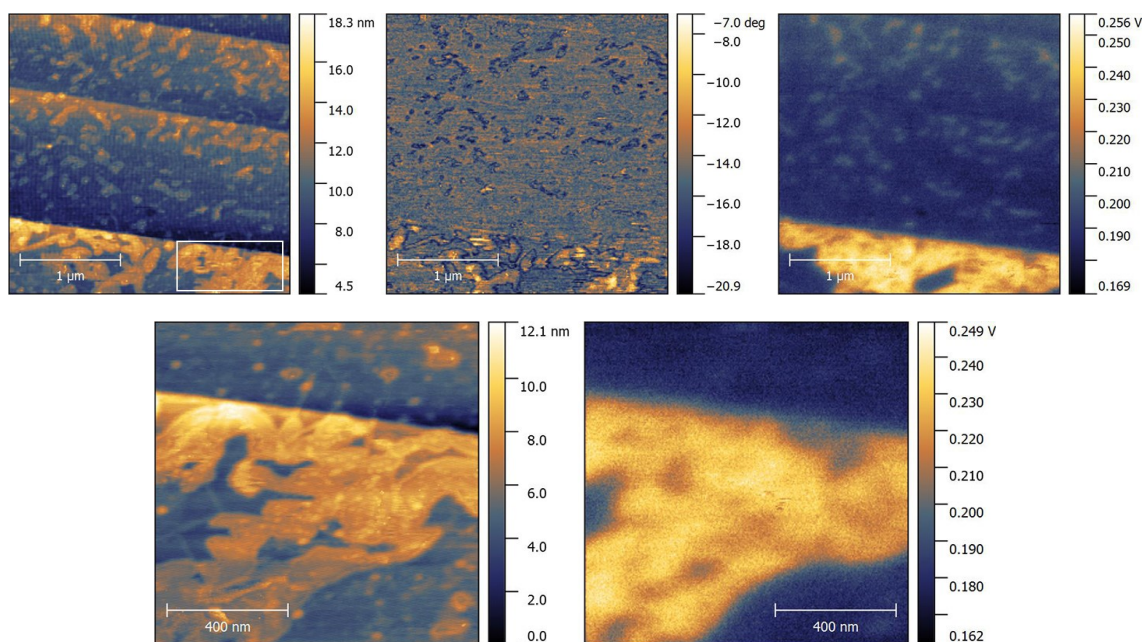


Obrázek 5: rastr měření, provedeného s *ortho*-karborany a hrotem B; zleva: topografie, fáze a povrchový potenciál

Na Obrázku 5 je vidět, že efekt, který mají tyto molekuly fyzisorbované na povrch, je malý, menší, než mají nehomogenity samotného grafenu. Rozdíl mezi vrstvami grafenu byl v literatuře nalezen pro 4H-SiC jako $\sim 15 - 50$ mV a pro 6H-SiC jako 50 mV, na našem vzorku byl průměrný rozdíl mezi vrstvami změřen na $\Delta V_{1-2} = +52$ mV. Samotné molekuly lze jasně rozpoznat z informace nesené fází. Průměrná výška oblastí, kde byly rozpoznány molekuly, je ~ 3 nm. Z mapování je vidět, že změna povrchového potenciálu je velmi malá. Rozdíl povrchového potenciálu pozadí, odečteného plošně, a průměrného potenciálu celé plochy čtyř velkých spodních monovrstev se zde rovná 14 ± 3 mV.

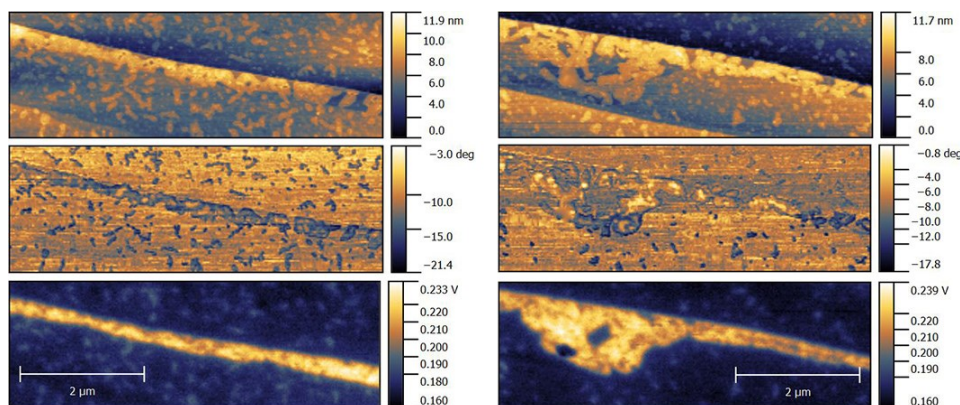
3.2 meta-C₂B₁₀H₁₂

Druhými zkoumanými molekulami byly klastry 1,7-C₂B₁₀H₁₂, které utvořily 2 – 3 nm vysoké ostrůvky, které zároveň bylo možno pozorovat na potenciálové mapě (vpravo). Velmi zajímavý jev nastal v dolní části, kde potenciál jasně napovídá existenci dodatečných vrstev grafenu podél hrany terasy. Molekuly zde podle topografie utvořily větší, souvislé vrstvy s výškou 3 – 5 nm. Nabízí se varianta, že molekuly vnímají energetický rozdíl podkladu a **proto se zde zachycují s vyšší preferencí**. Potenciálový rozdíl výrazné oblasti ve spodní části oproti oblastem bez molekul je 51 ± 5 mV. Bodový potenciálový rozdíl molekul oproti podkladu na horních dvou terasách je v průměru 12 ± 3 mV.



Obrázek 6: molekuly meta-karboranu na povrchu s přiblížením, měřeny hrotem B; nahore zleva: topografie, fáze a povrchový potenciál; dole zleva: topografie a povrchový potenciál

Tomu, že dané karboranové klastry preferují místa s vyšším potenciálem podkladu, napovídá i Obrázek 7, pořízený za stejných podmínek na přidružené oblasti.

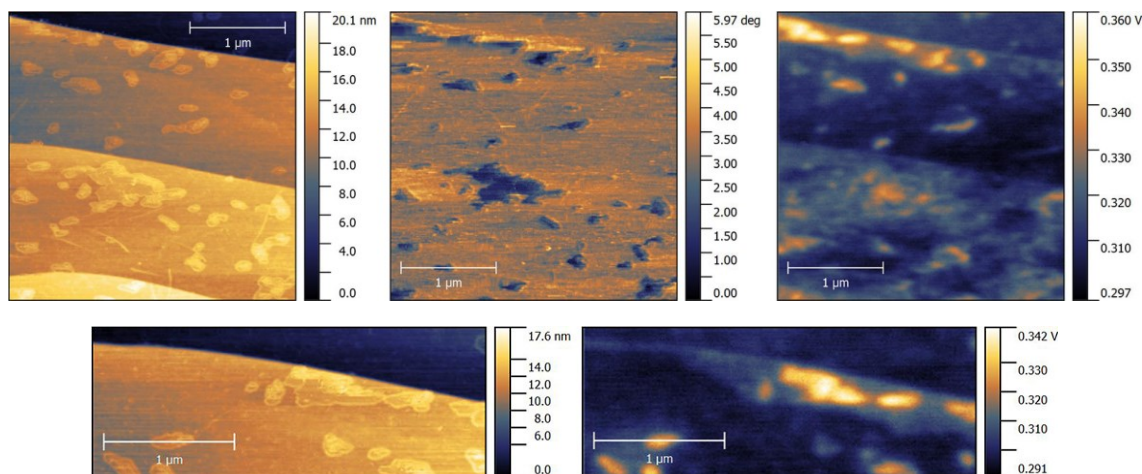


Obrázek 7: meta-karborany na grafenu, měřeno hrotem B; vlevo i vpravo shora: topografie, fáze a povrchový potenciál

Na tomto obrázku je dobře vidět, jak předpokládané dodatečné grafenové vrstvy rostou od hrany terasy, a na fázové informaci vlevo lze vidět, jak je plošná hustota molekulových ostrůvků právě na této hraně vyšší, než v okolí. Fáze vpravo je obtížně čitelná, neboť v polovině došlo ke změně vlastností hrotu vlivem nečistoty. Výška adsorbovaných vrstev v souladu s předchozím rastrem odpovídá 3 – 5 nm.

3.3 para-C₂B₁₀H₁₂

Průběh měření klastrů 1,12-C₂B₁₀H₁₂ zachycuje Obrázek 8.

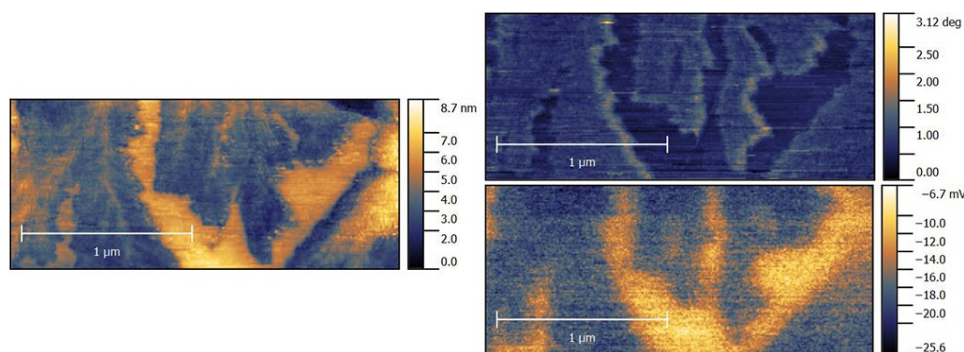


Obrázek 8: *para-karborany na grafenu, měřeno hrotem B, s přiblížením oblasti horní hrany; zleva nahoře: topografie, fáze a potenciál; zleva dole: topografie a povrchový potenciál*

Průměrná výška ostrůvků se pohybuje mezi 2 – 3 nm. Jak je vidět z mapy potenciálů, celkový největší rozdíl (~ 40 mV) lze nalézt u hrany horní terasy. Mapa vyšších potenciálů zde tvarem odpovídá topografickému tvaru ostrůvků, změna je však vyšší, než v jakékoliv jiné části obrázku, lze tedy předpokládat vliv podkladu. Možné vysvětlení také je, že se jedná o vyšší lokální hustotu samotných molekul. Obecně se nejvýraznější ostrůvky rozdílem potenciálů pohybují kolem 25 ± 4 mV a ty nejméně výrazné (ale stále viditelné) kolem 11 ± 3 mV, což potvrzují i další provedené rastry. Je tedy zřejmé, že efekt není jednotný.

3.4 sůl K⁺[CB₁₂H₁₂]⁻

Již dříve bylo pozorováno, že depozice iontů alkalických kovů na povrch způsobuje drastické snížení výstupní práce (Kiejna a Wojciechowski 1996, s. 224). Tento jev byl experimentálně pozorován a pro ověření měřen i dodatečným novým hrotem (typu B). V místech, kde se vůbec nenacházelo rozpouštědlo se solí, se absolutní potenciál povrchu rovnal v průměru ~ 330 mV, což se shoduje i s několika předchozími měřeními stejným hrotem na povrchu, kde se nacházely neiontové molekuly. V oblastech, kde se však rozpouštědlo se solí vyskytovalo, se průměrná hodnota pozadí posunula na přibližně -19 mV, bez jakýchkoliv výrazně viditelných změn na topografii, což potvrzuje i Obrázek 9. Pozorování lze vysvětlit adsorpcí velmi drobných draselných iontů, které n-dopují povrch. Měřený rozdíl potenciálu samotných molekul proti pozadí byl velmi malý, menší než 10 mV. Výška pozorovaných ostrůvků je 2 – 3 nm.



Obrázek 9: povrch s nanesenými molekulami $K^+[CB_{12}H_{12}]$, měřeno hrotem B
vlevo topografie, vpravo shora: fáze a povrchový potenciál

3.5 Interpretace naměřených dat

Pro porovnání výsledků s teorií a dokázání náhodné orientace molekul použijeme zjednodušený model nekonečného deskového kondenzátoru. Z Helmholtzovy rovnice vyplývá napětí mezi póly tohoto myšleného kondenzátoru v závislosti na hustotě výskytu dipólů

$$\Delta V = \frac{\mu_N \rho_{dip}}{\epsilon_0} \quad (1)$$

kde μ_N je kolmá komponenta celkového působícího dipólového momentu. Z výsledků práce Thomase a kolektivu (2015), kde je uvedena struktura monovrstev, byla vypočtena maximální číselná hustota atomů na jednotku plochy $3,8 \times 10^{18} m^{-2}$. Z toho vyplývá, že rozdíl výstupní práce hypoteticky nekonečnou monovrstvu je přímo úměrný velikosti dipólového momentu molekul

$$\Delta V = 1,431 V \cdot \mu_N \rightarrow \Delta W = e\Delta V = 1,431 eV \cdot \mu_N \quad (2)$$

Reálný efekt by byl jistě menší – zmenšený o efekt depolarizace díky vzájemné interakci molekul, vlivem screening efektu a tím, že molekuly netvoří předpokládaný nekonečný deskový kondenzátor. Pro rámcovou představu je ale tento přibližný model dostatečný.

Tabulka 2: modelový výpočet hypotetického systému a reálně měřené hodnoty

molekuly	dipól [Debye]	ΔW (výpočet) [meV]	ΔW (změřeno) [meV]
1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₂	$4,53 \pm 0,05$	až 6480	14 ± 3
1,7-C ₂ B ₁₀ H ₁₂	$2,85 \pm 0,05$	až 4078	12 ± 3
1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₂	0	0	11 ± 3

V souladu s tím, že byly využity molekuly bez funkcionalizace, bylo pozorováno, že nedochází k jednotné orientaci na povrchu, jako tomu je u speciálně připravených molekul. Neboť pole souhlasně orientovaných dipólů je jev energicky nevýhodný, lze očekávat střídavé uspořádání dipólů. Neuspořádaná orientace ale zároveň vede k majoritnímu potlačení efektu dipólů, což potvrzují všechna experimentální měření a díky čemuž se ani jeden změřený výsledek zdaleka neblíží hypotetickému modelu souhlasně orientovaného 2D pole. To je zřejmé i z Tabulky 4, kde jsou měřené hodnoty řádově menší než hodnoty z modelu orientovaných molekul. Vypočtený model v sobě nezahrnuje redukující efekty vzájemného působení molekul a povrchu

a měřené výsledky jsou díky amplitudové modulaci Kelvinovy sondy pravděpodobně několikrát menší, než je reálná hodnota, stále je ale jasně vidět, že hodnoty jsou velmi odlišné a tedy že nedošlo k orientaci molekul na povrchu. Navíc je vidět, že i molekula bez dipólového momentu ovlivnila povrchový potenciál, což naznačuje, že dipóly zde nejsou zdrojem interakce. Dříve pozorovaný efekt, kdy dochází k preferenci natočení molekuly karboranu tak, aby byl uhlíkový atom blíže k substrátu (Zeng et al. 1994), zde nebyl pozorován. Možným vysvětlením je to, že tento poměrně slabý efekt zanikl vlivem snahy dipólů uspořádat se do výhodného stavu. Lze předpokládat, že při energeticky výhodné orientaci dipólů opačnými póly k sobě dochází k přitahování klastrů, což se jeví jako možné vysvětlení konzistentnějších výsledků měření u polárních molekul ve srovnání s nepolárními.

Pro všechny tři strukturní izomery byla pozorována přibližně konstantní potenciálová změna blízko $+13 \text{ meV}$. Interpretace těchto výsledků je v některých případech velmi obtížná, neboť není možno rozlišit, kde se jedná čistě o efekt samotných molekul a kde se jedná o efekt dodatečných grafenových vrstev/substrátu. Obecně lze na všech měřeních pozorovat delokalizaci rozdílu potenciálů i mimo samotné molekuly. Důvodem může být jak omezené prostorové rozlišení metody, tak fakt, že dochází k přenosu náboje. Zvýšení okolního povrchového potenciálu je v souladu s p-dopováním povrchu. Na molekulách byl měřen vyšší potenciál, což je ekvivalentní vyšší hodnotě výstupní práce.

Velmi zajímavým jevem, pozorovaným u meta-karboranu, byla citlivost na vlastnosti substrátu. Měření naznačují, že místa, kde se vyskytují dodatečné grafenové vrstvy, jsou upřednostňována a dochází zde k tvorbě větších ostrůvků, pravděpodobně díky rozdílným elektrickým vlastnostem dvojvrstvy. Bez dalšího měření a ověření nelze s jistotou tvrdit, že se opravdu jedná o domény vícevrstvého grafenu, orientace vůči podkladovým terasám i měřený potenciálový rozdíl tomu ale nasvědčují. Pro *ortho*- a *para*-karboran nebyl podobný jev pozorován především díky obtížnosti nalezení dvojvrstev na uniformním povrchu, neboť grafen byl připravován s cílem syntetizovat pouze jedinou monovrstvu a veškeré dodatečné vrstvy jsou vedlejšími produkty. Tento jev poukazuje na výhodnější energetickou adsorpci na vícevrstvěm grafenu a měl by být podrobněji prozkoumán v dalším výzkumu.

Výrazný posun povrchového potenciálu ($\Delta V \sim -350 \text{ mV}$) byl pozorován u depozice solí, hlavním zdrojem posunu však s velikou pravděpodobností jsou draselné ionty, které vzorek *n*-dopují. Tomu odpovídají i zdroje z literatury. Samotné vrstvičky, které se zde vytvořily, mají neznámé zastoupení obou látek a změna, kterou se projevují na povrchovém potenciálu, je velmi malá, největší pozorovaná byla $\sim 10 \text{ mV}$.

Celkovým přínosem této práce je ověření chování molekulárních klastrů bez chemické funkcionalizace při depozici na povrch. Toto chování je v souladu s teoretickými předpoklady. Bylo prokázáno, že grafen není vhodný pro detekci klastrů ve formě solí a že změna výstupní práce materiálu nezávisí na dipólovém momentu molekul bez funkčních skupin, ačkoliv dipólmoment může ovlivňovat formování samotných vrstev molekul. Bylo též pozorováno, že počet vrstev grafenu může mít vliv na míru adsorpcí molekul na povrchu, což je jev, jehož pozorování nebylo zmíněno v žádném literárním pramenu. Výsledky této práce by mohly být přínosem v dalším vývoji moderních grafenových zařízení.

Literatura

- BALANDIN, A., 2013. Low-frequency $1/f$ noise in graphene devices. *Nature Nanotechnology* [online]. 8. 5., roč. 8, č. 8, s. 549–555. ISSN 1748-3387. Dostupné z: doi:10.1038/nnano.2013.144
- BALAZ, S., A. N. CARUSO, N. P. PLATT, D. I. DIMOV, N. M. BOAG, J. I. BRAND, Ya. B. LOSOVYJ a P. A. DOWBEN, 2007. The Influence of the Molecular Dipole on the Electronic Structure of Isomeric Icosahedral Dicarbadodecaborane and Phosphacarbadodecaborane Molecular Films. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 6., roč. 111, č. 25, s. 7009–7016. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp0703760
- DONTSCHUK, N., A. STACEY, A. TADICH, K. J. RIETWYK, A. SCHENK, M. T. EDMONDS, O. SHIMONI, Ch. I. PAKES, S. PRAWER a J. CERVENKA, 2015. A graphene field-effect transistor as a molecule-specific probe of DNA nucleobases. *Nature Communications* [online]. 24. 3., roč. 6, s. 6563. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms7563
- FASOLINO, A., J. H. LOS a M. I. KATSNELSON, 2007. Intrinsic ripples in graphene. *Nat Mater* [online]. 11., roč. 6, č. 11, s. 858–861. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat2011
- FUCHS, J., 2013. *Dirac fermions in graphene and analogues: magnetic field and topological properties* [online]. Paříž [vid. 2016-duben-03]. Université Pierre et Marie Curie. Dostupné z: <http://arxiv.org/abs/1306.0380>
- FUCHS, J., M. O. GOERBIG a B. PLAÇAIS, 2011. Grafen. Když se kvantová mechanika a relativita potkají při obyčejném tahu tužkou. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. roč. 56, č. 4, s. 265–275. ISSN 0032-2423.
- GOERBIG, M. O., 2011. Electronic properties of graphene in a strong magnetic field. *Reviews of Modern Physics* [online]. roč. 83, č. 4, s. 1193. Dostupné z: doi:<http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.83.1193>
- HOHMAN, J. N., P. ZHANG, E. I. MORIN, P. HAN, M. KIM, A. R. KURLAND, P. D. MCCLANAHAN, V. P. BALEMA a P. S. WEISS, 2009. Self-Assembly of Carboranethiol Isomers on Au{111}: Intermolecular Interactions Determined by Molecular Dipole Orientations. *ACS Nano* [online]. 24. 3., roč. 3, č. 3, s. 527–536. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/nn800673d
- CHOY, W., 2012. *Organic Solar Cells: Materials and Device Physics*. 1. vyd. B.m.: Springer Science & Business Media. ISBN 978-1-4471-4823-4.
- JEMMIS, Eluvathingal D., Elambalassery G. JAYASREE a Pattiyil PARAMESWARAN, 2006. Hypercarbons in polyhedral structures. *Chem. Soc. Rev.* [online]. roč. 35, č. 2, s. 157–168. ISSN 0306-0012, 1460-4744. Dostupné z: doi:10.1039/B310618G
- KAZAKOVA, O., T.L. BURNETT, J. PATTEN, L. YANG a R. YAKIMOVA, 2013. Epitaxial graphene on SiC(0001): Functional electrical microscopy studies and effect of atmosphere. *Nanotechnology* [online]. roč. 24, č. 21. ISSN 09574484 (ISSN). Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/24/21/215702
- KIEJNA, A a K. WOJCIECHOWSKI, 1996. *Metal surface electron physics*. 1. vyd. Oxford: Pergamon Press. ISBN 978-0-08-053634-7.
- MALI, K. S., J. GREENWOOD, J. ADISOEJOSO, R. PHILLIPSON a S. DE FEYTER, 2015. Nanostructuring graphene for controlled and reproducible functionalization. *Nanoscale* [online]. 2. 1., roč. 7, č. 5, s. 1566–1585. ISSN 2040-3364, 2040-3372. Dostupné z: doi:10.1039/C4NR06470D
- NATAN, A., L. KRONIK, H. HAICK a R. T. TUNG, 2007. Electrostatic Properties of Ideal and Non-ideal Polar Organic Monolayers: Implications for Electronic Devices. *Advanced Materials* [online]. 3. 12., roč. 19, č. 23, s. 4103–4117. ISSN 09359648, 15214095. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200701681
- OUERGLI, A., M. G. SILLY, M. MARANGOLO, C. MATHIEU, M. EDDRIEF, M. PICHER a F. SIROTTI, 2012. Large-Area and High-Quality Epitaxial Graphene on Off-Axis SiC Wafers. *ACS Nano* [online]. 24. 7., roč. 6, č. 7, s. 6075–6082. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/nn301152p
- SHRIVER, D. F., M. T. WELLER, T. OVERTON, J. ROURKE a F. A. ARMSTRONG, 2014. *Inorganic chemistry*. 6. vyd. New York: W.H. Freeman and Company. ISBN 1-4292-9906-1.
- SCHEDIN, F., A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, E. W. HILL, P. BLAKE, M. I. KATSNELSON a K. S. NOVOSELOV, 2007. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials* [online]. 9., roč. 6, č. 9, s. 652–655. ISSN 1476-1122, 1476-4660. Dostupné z: doi:10.1038/nmat1967
- THOMAS, J. C., I. BOLDOG, H. AULUCK, P. BERECIARTUA, M. DUŠEK, J. MACHÁČEK, Z. BASTL, P. S. WEISS a T. BAŠE, 2015. Self-Assembled Carborane Analogue of Mercaptobenzoic Acid on Au{111}. *Chemistry of Materials* [online]. 11. 8., roč. 27, č. 15, s. 5425–5435. ISSN 1520-5002. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.5b02263
- WEHLING, T. O., K. S. NOVOSELOV, S. V. MOROZOV, E. E. VDOVIN, M. I. KATSNELSON, A. K. GEIM a A. I. LICHTENSTEIN, 2008. Molecular Doping of Graphene. *Nano Letters* [online]. 1., roč. 8, č. 1, s. 173–177. ISSN 1530-6984, 1530-6992. Dostupné z: doi:10.1021/nl072364w
- ZENG, H., D. BYUN, J. ZHANG, G. VIDALI, M. ONELLION a P. A. DOWBEN, 1994. Adsorption and bonding of molecular icosahedra on Cu(100). *Surface Science* [online]. 1. 7., roč. 313, č. 3, s. 239–250. ISSN 0039-6028. Dostupné z: doi:10.1016/0039-6028(94)90045-0

PŘÍPRAVA NANOVLÁKEN NA BÁZI KYSELINY HYALURONOVÉ METODOU ELEKTROSTATICKEHO ZVLÁKŇOVÁNÍ

Klíčová Markéta

Sekce - MECHATRONIKA,
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, 3. ročník
Bakalářský studijní program – NANOTECHNOLOGIE

Abstrakt: Tato práce se zabývá nalezením optimálních podmínek pro zvláknění kyseliny hyaluronové (HA) metodou elektrostatického zvláknění z volné hladiny. Kyselina hyaluronová je přírodní polysacharid s širokým využitím v oblasti tkáňového inženýrství. Vytvoření nanovláknenné vrstvy metodou elektrostatického zvláknění je, jako u většiny biopolymerů, obtížné. Problémem je jejich přílišná viskozita ve vodných roztocích a polyelektrolytická povaha. Tato práce shrnuje výběr dosavadních pokusů o vytvoření nanovláken na bázi kyseliny hyaluronové. Na teoretickou část navazuje část praktická, která ukazuje postup a dosažené výsledky vlastního snažení o vytvoření nanovláken, především ve směsi s nosným polymerem, kterým byl zvolen polyethylenoxid (PEO). Podařilo se takto zvláknit vysokomolekulární i nízkomolekulární kyselinu hyaluronovou v různých poměrech HA:PEO.

Klíčová slova: elektrostatické zvláknění, biopolymer, kyselina hyaluronová, polyethylenoxid, nanovláknna

1 Úvod

Metoda zvaná electrospinning, česky elektrostatické zvláknění, je poměrně všestranná a efektivní metoda k získání kontinuálních vláken s průměry v nanometrech. [1] Nanovláknna mají řadu unikátních vlastností, např. velký měrný povrch, vysokou pórovitost a malou velikost jednotlivých pórů. [2] Tyto vlastnosti dávají nanovláknům potenciál pro široké využití v řadě oblastí. V posledních letech se nanovláknenné materiály staly předmětem zájmu v oblasti biomedicíny. Pro tyto účely je nezbytné používat biokompatibilní a biodegradabilní materiály, pro metodu elektrostatického zvláknění tedy biopolymery. Jedním z biopolymerů, který lze zvláknit touto metodou je kyselina hyaluronová (HA). Biokompatibilita této kyseliny umožňuje využití HA v tkáňovém inženýrství, pro léčení ran, dopravu léčiv či k výrobě umělých cév. [3]

Tvorba nanovláknenných struktur je ovšem velmi obtížná. Se snahou zachování biokompatibility přichází omezení ve výběru rozpouštědel a HA pouze ve vodných roztocích vykazuje vysokou viskozitu, což výrazně znesnadňuje elektrostatické zvláknění. Zároveň jsou komplikací elektrické vlastnosti biopolymerů. [3] V této práci se k usnadnění procesu zvláknění užívá biokompatibilní nosný polymer a medicínsky přijatelné příměsi.

Použitelnost vyrobených nanovrstev HA v biomedicině, ověřili např. Kim a kolektiv [4], kteří zkoumali nanovláknenné vrstvy HA/kolagenu a výsledky ukazují, že tyto vrstvy mohou být použitelné jako nosiče pro tkáňové inženýrství.

2 Cíle praktické části

Cílem praktické části bylo nalezení optimálních podmínek pro zvláknění roztoků kyseliny hyaluronové ve směsi s nosným polymerem za použití medicínsky přijatelných rozpouštědel pro zachování biokompatibility a pro potenciální využití v tkáňovém inženýrství. Nanovláknna byla vytvořena metodou elektrostatického zvláknění z volné hladiny.

Praktická část je rozdělena do tří hlavních kapitol a jedné podkapitoly:

- Zvlákňování roztoků vysokomolekulární HA,
- Zvlákňování roztoků vysokomolekulární HA ve směsi s nosným polymerem,
- Zvlákňování roztoků nízkomolekulární HA ve směsi s nosným polymerem,
 - Štěpení HA.

Výsledky jsou uvedeny u každé kapitoly a shrnuty v diskusi.

2.1 Materiály

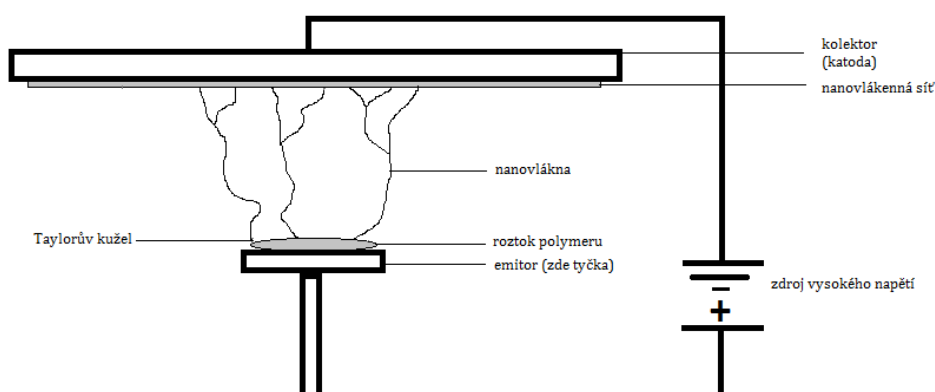
Byla zvolena kombinace přírodního a syntetického polymeru. Jako přírodní polymer byla zvolena prášková kyselina hyaluronová bakteriálního původu v kosmetické kvalitě. $M_w = 1,3$ MDa, $\rho = 0,143$ g/cm³, obsah proteinu pod 0,1%. Jako syntetický polymer byl použit polyethylenoxid, $M_w = 400\ 000$ g/mol, od firmy Sigma-Aldrich. Jako rozpouštědla a příměsi byly použity deionizovaná voda (DIW, 0,08 μ S/cm), ethanol, p.a. (Penta), DMSO (Penta), vodný roztok NH₃ (24-28% ; Penta), pro snížení povrchového napětí roztoku TRITON X – 100 (Sigma Aldrich).

2.2 Metody

2.2.1 Elektrostatické zvlákňování

Na Obr. 1 je popis tyčkové aparatury, která byla použita během praktické části. Bylo tedy zvlákňováno z volné hladiny, použitý kolektor byl kovový, vzdálenost elektrod fixně nastavená na 0,1 m. Průměr emitoru (tyčkové elektrody) byl 0,01 m. Tato aparatura byla vybrána pro své výhody snadné údržby, nastavitelnosti vzdálenosti mezi emitorem a kolektorem a také pro ověření, zda je možné zvlákňování z volné hladiny, a tudíž, zda budou mít testované směsi potenciál pro zpracování na poloprovodním zařízení Nanospider™, což by znamenalo možnost výroby nanovrstvy v průmyslovém měřítku. Nanospider™ nebyl použit primárně kvůli požadavkům na minimální objem zvlákňovacích roztoků.

Obrázek 1 - Schéma zařízení pro elektrostatické zvlákňování



2.2.2 Štěpení HA

Ke štěpení HA bylo přistoupeno na základě článku, který uvádí Um a kolektiv [5], kde se předpokládalo usnadnění procesu zvlákňování po rozštěpení HA na nízkomolekulární fragmenty. Při samotném procesu bylo vycházeno ze studie Kinetics of Hyaluronan Hydrolysis in Acidic Solution at Various pH Values [6].

3 Zvlákňování roztoků vysokomolekulární HA

3.1 Příprava zvlákňovacích roztoků

Byly připraveny 0,75% (w/w) vodné roztoky vysokomolekulární HA o hodnotách pH = 9,5 ; pH = 8 ; pH = 6 ; pH = 5 ; pH = 4.

3.2 Parametry zvlákňování

Aplikované napětí se pohybovalo v hodnotách (40-50) kV, laboratorní podmínky byly 22,1°C a 49,6%.

3.3 Výsledky

V první části byla ověřena reakce vystavení 0,75% (w/w) vodných roztoků vysokomolekulární (HMW) HA elektrostatickému poli. Nejlépe na vystavení elektrostatickému poli reagovaly zásadité roztoky o hodnotě pH=8 a pH=9,5. To je vysvětleno tím, že při tomto pH se pohybujeme ve velké vzdálenosti od izoelektrického bodu HA, který je okolo 2,5 [7]. Jako příměsi byly používány 1M NaCl [8], DMSO [9] a směs 1M NaCl:DMSO (1:1 w/w). Co se vytvoření vláken týká, zvlákňování roztoků nevedlo k úspěšnému výsledku.

3.4 Diskuse výsledků

Zvlákňovací pokusy s roztoky čisté HA nevedly k vytvoření vláken. Neúspěšné zvlákňování mohlo být ovlivněno přílišnou viskozitou roztoků, ale nelze s určitostí tvrdit, jelikož viskozity nebyly měřeny. Zároveň se zdá, že negativní vliv mohly mít i okolní podmínky, vlhkost vzduchu dosahovala vysokých hodnot, což značně znesnadňuje odpařování rozpouštědla [10]. Z tohoto důvodu bylo přistoupeno ke zvlákňování HA ve směsi s nosným polymerem. V dalších pokusech již byly použity látky, které usnadní odpařování rozpouštědla, k tomu účelu byl použit EtOH [5]. Také byly přidávány látky ke snížení povrchového napětí, byl použit ředěný roztok TRITON [11], případně IPA. Brenner a kolektiv [3] také upozorňují na pozitivní vliv NH₄OH, respektive NH₄OH:DMF. DMF nebylo použito vzhledem ke snaze zachování co nejvyšší biokompatibility.

4 Zvlákňování roztoků vysokomolekulární HA ve směsi s nosným polymerem

4.1 Příprava zvlákňovacích roztoků

Byl připraven roztok 1% (w/w) HA v DIW. Rovněž byly připraveny vodné roztoky polymeru PEO. Byl připraven 10% (w/w) PEO v DIW a 10% (w/w) PEO v 50% (w/w) EtOH. Byly vytvořeny řady roztoků, poměry jsou uvedeny v tabulce 1.

4.2 Parametry zvlákňování

Aplikované napětí se pohybovalo v hodnotách (36-40) kV, okolní podmínky při zvlákňování byly následující. Teplota se pohybovala v rozmezí (23,4 – 24,9)°C a vlhkost vzduchu byla (27,8 – 31,4)%.

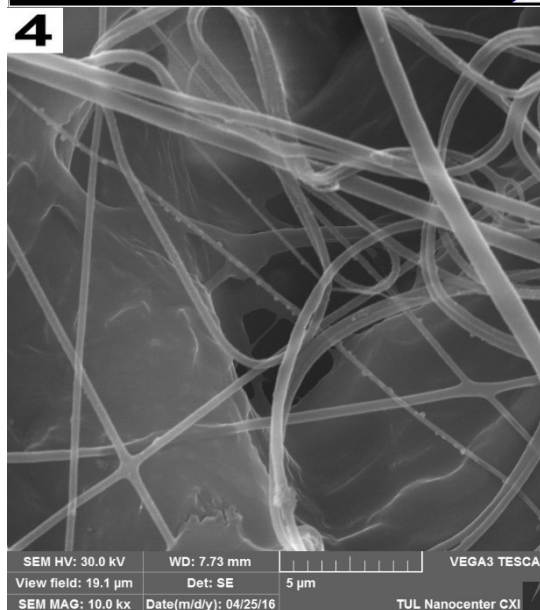
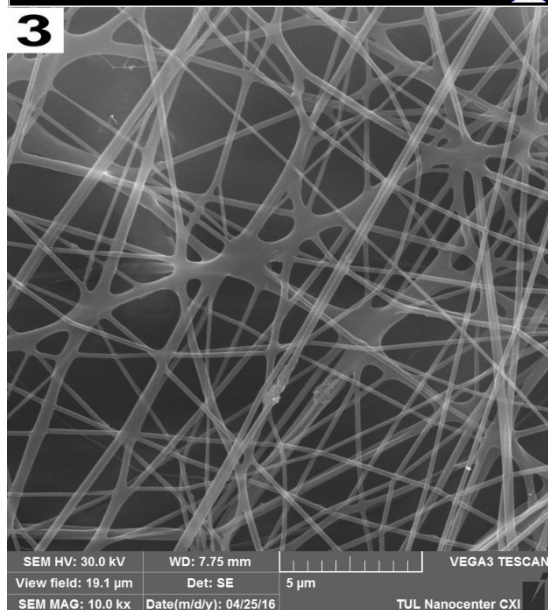
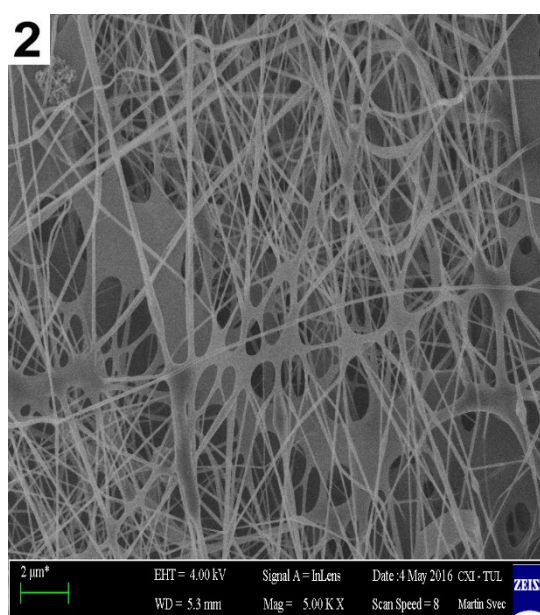
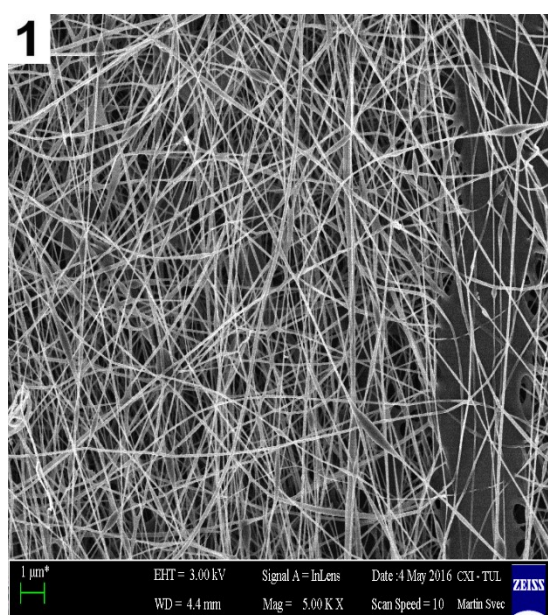
4.3 Výsledky

4.3.1 Morfologie vláken

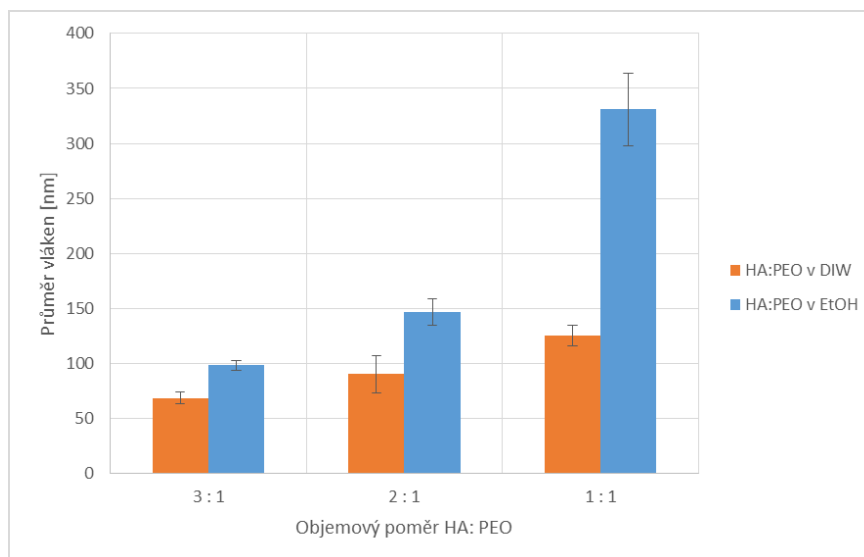
Tabulka 1 – Složení roztoků vysokomolekulární HA a průměr vytvořených vláken

Složení zvláknovacích roztoků a příslušný průměr vytvořených vláken			
HA v DIW : PEO v DIW		HA v DIW : PEO v EtOH	
Poměr (v/v)	Průměr [nm]	Poměr (v/v)	Průměr [nm]
3:1	(68,41 ± 5,49)	3:1	(98,2 ± 4,69)
2:1	(90,17 ± 16,94)	2:1	(146,45 ± 11,88)
1:1	(125,48 ± 9,14)	1:1	(330,91 ± 32,98)

Obrázek 2- SEM snímky nanovláken. (1) HA:PEO v DIW, 3:1 (v/v). (2) HA:PEO v EtOH, 3:1 (v/v). (3) HA:PEO v DIW, 1:1 (v/v). (4) HA:PEO v EtOH, 1:1 (v/v).



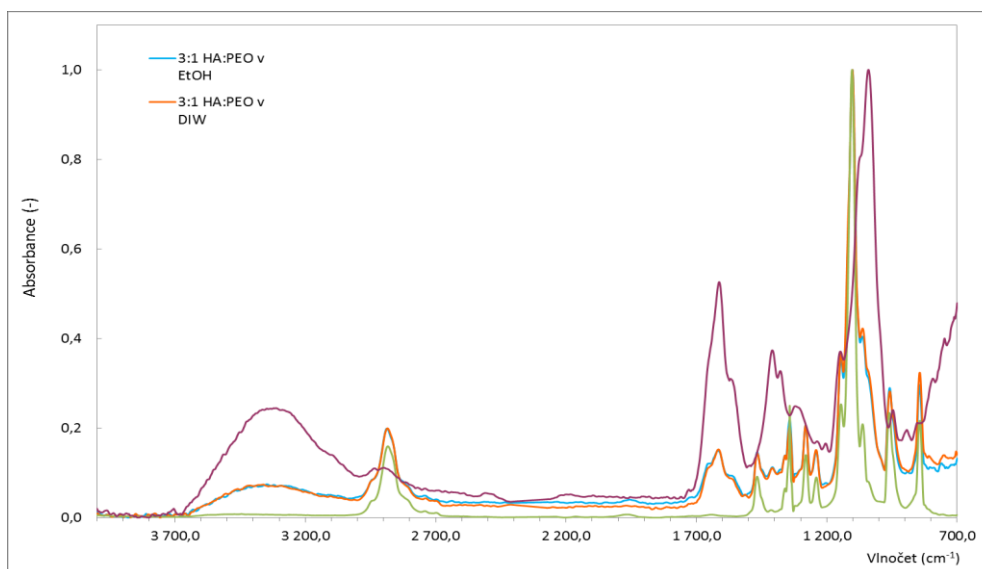
Obrázek 3 - Vliv podílu PEO na průměr vláken



4.3.2 Analýza chemického složení (FTIR)

IR spektrum kyseliny hyaluronové vykazuje několik absorpčních maxim typických pro její makromolekulu. Jedná se především o maxima na vlnových délkách 3400 cm^{-1} , $1550 - 1750\text{ cm}^{-1}$ a 1410 cm^{-1} a 1050 cm^{-1} . Oproti tomu spektrum PEO se vyznačuje dvěma výraznými absorpční maxima v oblastech 2900 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} , která jsou připisována vibracím vazby C-H a C-O etheru.

Výrazná odlišnost spekter zvláknovaných polymerů umožnila ověření jejich přítomnosti v připravených nanovlákních. Jak je patrné z grafu na Obr. 4, oba testované vzorky nanovláken PEO/HA vykazují kombinaci výrazných charakteristik obou obsažených složek. Určení množství HA ve vzorcích však nebylo možné.



Obrázek 4 - FTIR spektrum roztoků HA/PEO

4.4 Diskuse výsledků

V této části byly úspěšně zvlákněny roztoky 1% (w/w) HA v DIW ve směsi s 10% (w/w) PEO v DIW a 10% PEO (w/w) v 50% (w/w) EtOH v různých poměrech za přítomnosti NH_4OH a TRITON. Při zvláknění vodných roztoků bylo pozorováno velmi špatné odpařování rozpouštědla, zejména se zvyšujícím se podílem PEO. Vlákna na kolektor dopadala mokrá, tudíž bylo přidáno malé množství EtOH za výrazného zlepšení odpařování vody. Obrázek 2 ukazuje rozmanitou morfologickou charakteristiku. Morfologie a průměr vláken byly ovlivněny rozpouštědlem. Z průměru vláken, uvedených v tabulce 1, je patrný výrazný nárůst průměru vláken ve směsi s PEO rozpuštěným v 50% (w/w) EtOH. Na Obr. 2 (1) je vidět, že dochází k mírné tvorbě perliček, jedná se o roztok HA:PEO v DIW v poměru 3:1, koncentrace HA tudíž nejspíš byla příliš nízká. Roztok HA:PEO v 50% (w/w) EtOH v poměru 3:1 (Obr. 2 (2)) tuto charakteristiku nevykazuje, tvoří propojená a spojitá vlákna, bez kapiček, ale jsou patrné vady vláken. HA:PEO v EtOH v poměru 1:1 (Obr. 2 (4)) vykazoval značnou viskozitu a zhoršenou reakci na vystavení elektrostatickému poli. Přenos hmoty nastal až po přidání 1M NaCl. Vlákna nejsou hladká a mají velmi nepravidelný tvar. Přítomnost HA ve vytvořené vrstvě vláken byla dokázána pomocí FTIR, viz Obr. 4.

5 Zvláknění roztoků nízkomolekulární HA ve směsi s nosným polymerem

V této části bylo zapotřebí provést:

- štěpení HA,
- analýzu rozštěpené HA,
- zvláknění nízkomolekulární HA.

5.1 Štěpení HA

5.1.1 Příprava roztoku

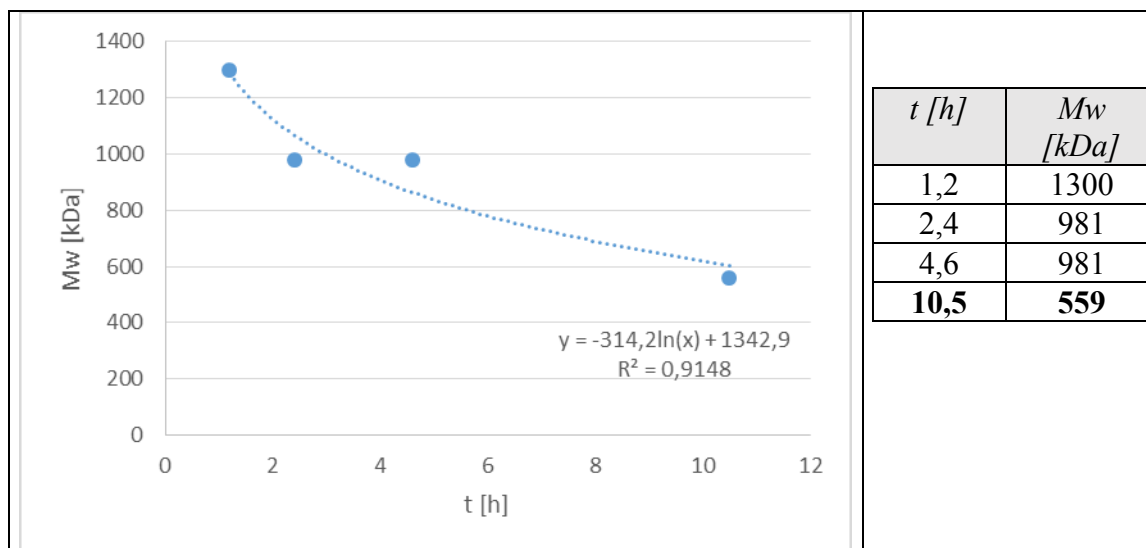
Byl připraven roztok 0,25 % (w/v) HA o $\text{pH}=5,9$. Byla zvolena hydrolýza při $\text{pH}=2$, roztok byl okyselen použitím 99% CH_3COOH .

5.1.2 Postup

Ve studii, kterou uvádí Tømmeraas a Melander [6], bylo vypočteno, že při $\text{pH}=2$ (měřeno při 25°C) platí pro kyselé katalyzovanou hydrolýzu při 60°C hodnota rychlostní konstanty $k_h = 4 \cdot 10^{-7} \text{h}^{-1}$. Hydrolýza byla prováděna 1,2 h; 2,3 h; 4,6 h a 10,5 hodin pro rozštěpení na předpokládanou molekulovou hmotnost 800 000 g/mol, 600 000 g/mol, 400 000 g/mol a 200 000 g/mol. Vzorky byly následně dialyzovány po dobu 96 hodin a po ukončení dialýzy byla provedena lyofilizace, která trvala 48 hodin.

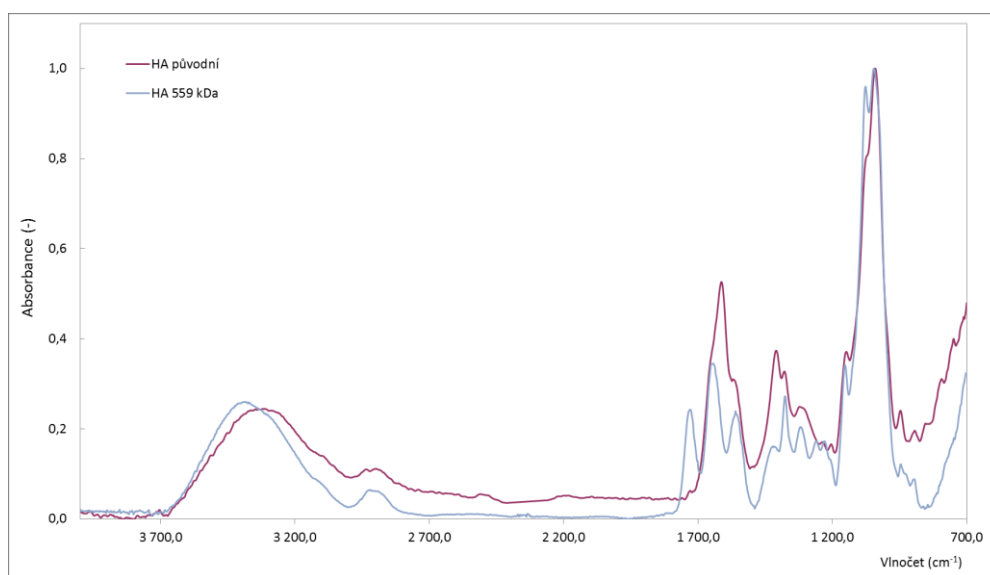
5.1.3 Výsledky štěpení HA a diskuse

Na Obr. 5 je pro přehlednost znázorněna závislost průměrných molekulových hmotností HA (zjištěných na základě chromatogramů zaznamenaných pomocí UV detekce a dat pořízených ELSD detektorem) na čase hydrolýzy. Výsledky vykazují odchýlení od teoretických hodnot. Nebyl možný určit hlavní důvod odchýlení od předpokládaných hodnot, hydrolýza však byla prováděna při 60°C . Tuto teplotu se nepodařilo udržet stabilně a docházelo k odchýlkám.

Obrázek 5 - Závislost dosažené molekulové hmotnosti na čase t [h]

Rovněž byla provedena analýza FTIR. Ze srovnání spekter původní vysokomolekulární kyseliny hyaluronové a téhož po štěpení hydrolyzou po dobu 10,5 hodin (Obr. 6) je patrné, že vlivem štěpení makromolekul došlo ke změně chemické struktury HA - a to zejména v oblasti 1630 a 1820 cm^{-1} . Nejvýznamnější změna byla pozorována u maxima na vlnové délce 1750 cm^{-1} , které souvisí s vazbou C=O esteru.

Obrázek 6 - Srovnání spekter původní HA a HA po hydrolyze 10,5 h



5.2 Zvláknování roztoků nízkomolekulární HA

5.2.1 Příprava roztoků

Byly připraveny 5% (w/w) roztoky nízkomolekulární HA (LMW HA), která byla získána štěpením 10,5 h. Zároveň byly připraveny vodné roztoky polymeru PEO. Byl připraven 10% (w/w) PEO v 50% (w/w) EtOH a 10% (w/w) PEO v DIW. Objemové poměry byly voleny stejně jako v případě vysokomolekulární HA pro možnost srovnání.

5.2.2 Parametry zvlákňování

Aplikované napětí se pohybovalo v hodnotách (27 – 32,5) kV, okolní podmínky při zvlákňování byly následující. Teplota se pohybovala v rozmezí (24,7 – 24,9)°C a vlhkost vzduchu byla (29,5 – 31,4)%.

5.2.3 Výsledky

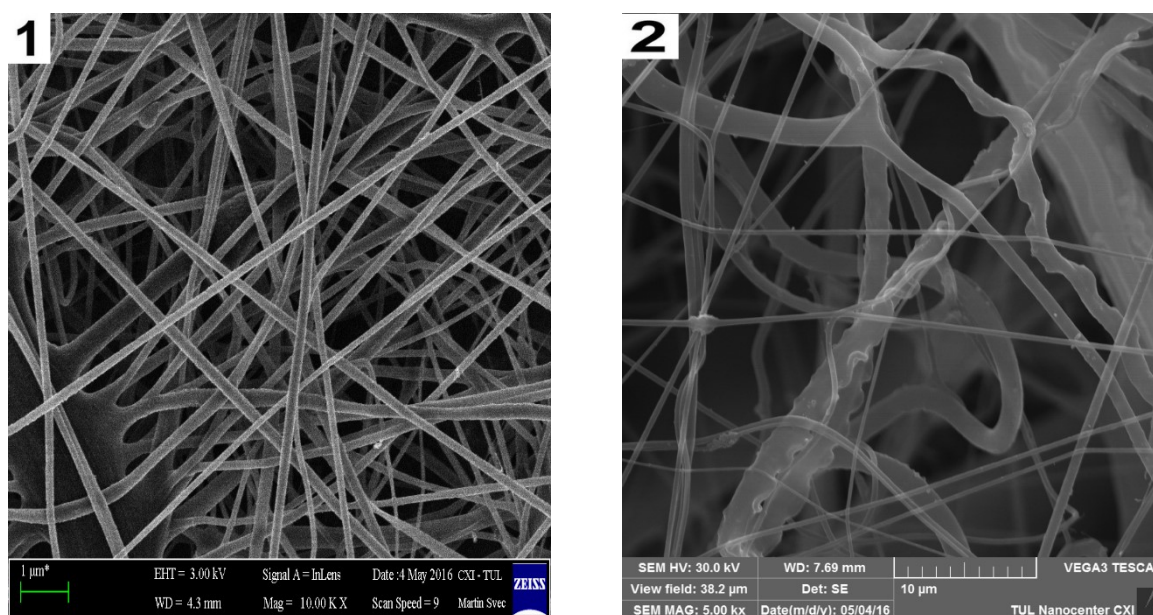
Morfologie vláken

Tabulka 1 - Složení a značení roztoků vysokomolekulární HA

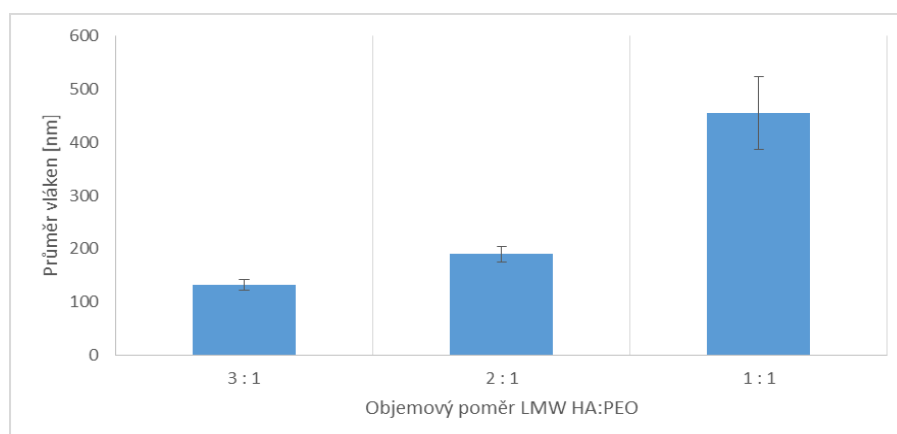
Složení roztoků a příslušný průměr vytvořených vláken			
HA v DIW : PEO v DIW		HA v DIW : PEO v EtOH	
Poměr (v/v)	Průměr [nm]	Poměr (v/v)	Průměr [nm]
3:1	(131,83±9,68)	3:1	/
2:1	(190,27±14,74)	2:1	/
1:1	(455,33±67,89)	1:1	/

Průměry vláken, vytvořených z roztoku HA v DIW : PEO v EtOH, nejsou uvedeny v tabulce, jelikož roztoky tvořily gel a zvlákňování nebylo možné.

Obrázek 7 - SEM snímky nanovláken. (1) LMW HA:PEO v DIW, 3:1 (v/v). (2) LMW HA:PEO v DIW, 1:1 (v/v).



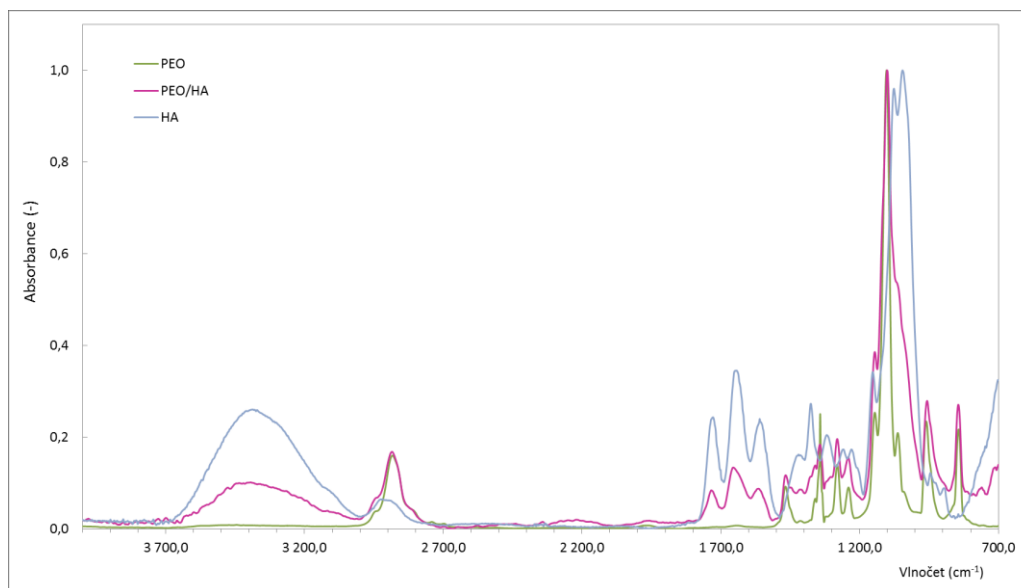
Obrázek 8 - Vliv podílu PEO na průměr vláken



Analýza chemického složení (FTIR)

FTIR analýza nanovláken LMW HA_{559kDa}/PEO prokázala stejně jako v předchozím případě přítomnost obou složek PEO a HA v připravených nanovlákních.

Obrázek 9 -FTIR spektrum 3:1 LMW HA/PEO



5.2.4 Diskuse výsledků

Došlo k úspěšnému zvláknění roztoků nízkomolekulární HA o koncentraci 5% (w/w) v DIW ve směsi s 10% (w/w) PEO ($M_w = 400\,000$ g/mol) v DIW. Roztoky ve směsi s 10% (w/w) PEO v 50% (w/w) EtOH nebylo možné zvláknit, jelikož tvořily gel. V porovnání se zvlákněním vysokomolekulární HA jsou průměry vyšší, na druhou stranu bylo možné získat hladká vlákna bez kapiček v majoritním objemovém podílu LMW HA (Obr. 7 (1)). Pro úspěšné zvláknění nebyla nutná aplikace tak vysokého napětí jako v případě zvláknění HMW HA. Hodnoty se pohybovaly v rozmezí (27 - 32,5) kV. Pro usnadnění procesu zvláknění byla k roztokům přidána směs 1M NaCl:TRITON (1:1 v/v). Po přidání této směsi probíhalo nejlépe zvláknění právě směsi LMW HA:PEO v DIW v poměru 3:1, zvláknění probíhalo z povrchu celé kapky. Směs LMW HA:PEO v DIW v poměru 1:1 vytvořila neuniformní vlákna, s rozdílným průměrem, pohybujícím se ve vysokých hodnotách, a hrubým povrchem (Obr. 7 (2)). Důkaz přítomnosti HA v nanovlákněné vrstvě byl opět proveden pomocí FTIR. Intenzita absorbance na vlnových délkách typických pro HA byla dostatečně vysoká a je tedy možné říci, že kyselina hyaluronová je v připravených nanovlákních přítomná v nezanedbatelném a prokazatelném množství (viz Obr. 9).

6 Závěr

Tato práce se zabývala elektrostatickým zvlákněním kyseliny hyaluronové jako přírodního polymeru s širokým využitím v tkáňovém inženýrství a to především ve směsi s nosným polymerem PEO. Pro usnadnění procesu elektrostatického zvláknění bylo také přistoupeno ke štěpení HA - a to sice kysele katalyzovanou hydrolyzou. Ve výsledku se tak podařilo vytvořit nanovlákněné vrstvy vysoko- i nízkomolekulární HA ve směsi s PEO. Zvláknění směsi HA/PEO, kde HA tvoří majoritní část objemového podílu (navíc hmotnostní podíl HA ve směsi lze zvýšit použitím nízkomolekulární HA), považuji za celkový přínos s ohledem na to, že zvláknění bylo provedeno z volné hladiny za použití biologicky přijatelných rozpouštědel. Za nejzajímavější z vytvořených nanovlákněných vrstev považuji vzorek G,

tedy LMW HA:PEO v DIW (3:1), kde byl dosažen nejvyšší podíl HA a byla formována hladká nanovlákná s průměrem $131,83 \pm 9,68$ nm.

Nanovláknenné vrstvy s obsahem HA považují za materiál s potenciálem pro budoucí použití, proto se domnívám, že by bylo vhodné v práci pokračovat. Zjevně je žádoucí ověřit tvorbu těchto vrstev na zařízení Nanospider™ pro produkci vláken v průmyslovém měřítku.

Vzhledem k tomu, že oba použité polymery jsou ve vodě rozpustné, bude v budoucnu nutné se zabývat také možnostmi síťování vytvořených nanovláknenných vrstev, tak aby byla zvýšena jejich stabilita při současném zachování biokompatibility.

Zdroje

- [1] BHARDWAJ, Nandana a Subhas C. KUNDU, 2010. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* [online]. 5., roč. 28, č. 3, s. 325–347 [vid. 2016-březen-30]. ISSN 0734-9750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2010.01.004
- [2] LIU, Yang, Guiping MA, Dawei FANG, Juan XU, Hongwen ZHANG a Jun NIE, 2011. Effects of solution properties and electric field on the electrospinning of hyaluronic acid. *Carbohydrate Polymers* [online]. 10. 1., roč. 83, č. 2, s. 1011–1015 [vid. 2016-květen-03]. ISSN 0144-8617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2010.08.061
- [3] BRENNER, Eric K., Jessica D. SCHIFFMAN, Ebony A. THOMPSON, Laura J. TOTH a Caroline L. SCHAUER, 2012. Electrospinning of hyaluronic acid nanofibers from aqueous ammonium solutions. *Carbohydrate Polymers* [online]. 4. 1., roč. 87, č. 1, s. 926–929 [vid. 2016-květen-03]. ISSN 0144-8617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2011.07.033
- [4] KIM, Taek Gyoung, Hyun Jung CHUNG a Tae Gwan PARK, 2008. Macroporous and nanofibrous hyaluronic acid/collagen hybrid scaffold fabricated by concurrent electrospinning and deposition/leaching of salt particles. *Acta biomaterialia*. roč. 4, č. 6, s. 1611–1619.
- [5] UM, In Chul, Dufei FANG, Benjamin S. HSIAO, Akio OKAMOTO a Benjamin CHU, 2004. Electro-spinning and electro-blowing of hyaluronic acid. *Biomacromolecules*. roč. 5, č. 4, s. 1428–1436.
- [6] TØMMERAAS, Kristoffer a Claes MELANDER, 2008. Kinetics of Hyaluronan Hydrolysis in Acidic Solution at Various pH Values. *Biomacromolecules* [online]. 1. 6., roč. 9, č. 6, s. 1535–1540 [vid. 2016-květen-04]. ISSN 1525-7797. Dostupné z: doi:10.1021/bm701341y
- [7] KONG, Ming a Hyun Jin PARK, 2011. Stability investigation of hyaluronic acid based nanoemulsion and its potential as transdermal carrier. *Carbohydrate Polymers* [online]. 30. 1., roč. 83, č. 3, s. 1303–1310 [vid. 2016-duben-28]. ISSN 0144-8617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2010.09.041
- [8] YOUNG, DENICE SHANETTE, 2006. *Hyaluronic Acid-based Nanofibers via Electrospinning*. B.m. North Carolina State University.
- [9] BURGERT, Ladislav, Radim HRDINA, David MASEK, Vladimír VELEBNÝ, 2012. Hyaluronan fibres, method of preparation thereof and use thereof [online]. [vid. 2016-květen-05]. 2012. Dostupné z: <http://www.google.com/patents/WO2012089179A1>
- [10] LI, Zhenyu a Ce WANG, 2013. Effects of Working Parameters on Electrospinning. In: *One-Dimensional nanostructures* [online]. B.m.: Springer Berlin Heidelberg, SpringerBriefs in Materials, s. 15–28 [vid. 2016-květen-04]. ISBN 978-3-642-36426-6. Dostupné z: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-36427-3_2
- [11] FERRI, James K. a Kathleen J. STEBE, 2000. Which surfactants reduce surface tension faster? A scaling argument for diffusion-controlled adsorption. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 1. 2., roč. 85, č. 1, s. 61–97 [vid. 2016-květen-05]. ISSN 0001-8686. Dostupné z: doi:10.1016/S0001-8686(99)00027-5

Inkorporace oxidů těžkých kovů do polymerních nanovláken

Nevyhoštěný Stanislav

Sekce - MECHATRONIKA,

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, 2. ročník

Navazující magisterský studijní program – NANOTECHNOLOGIE

Abstrakt: V předchozím výzkumu byla potvrzena abnormální efektivita nano a mikro částic sloučenin těžkých kovů pro zeslabení ionizujícího (gamma a rentgenového) záření. Tato práce se proto zabývá vývojem dalších materiálů vhodných pro stejnou aplikaci a zdokonalováním procesu výroby těchto materiálů. Pro tyto účely byly vybrány oxidy prvků z řady lanthanoidů, konkrétně lanthanu, praseodymu, neodymu, gadolinia, holmia, erbia, thulia a lutecia. Tyto oxidy jsou pak doplněny sloučeninami jódu, hafnia, wolframu a bismutu. Materiály jsou vybírány tak, aby dostatečně zeslabovaly ionizující záření až do energie 100 keV. Částice byly produkovány tepelným rozkladem citrátových prekurzorů. Částice, které nebylo možno vyrobit tímto procesem, byly podrobeny mletí v kulovém mlýnku. Pro lepší kontrolu rozměrů anorganických částic byly také provedeny experimenty s produkcí anorganických nanovláken z oxidů lanthanoidů. Částice sloučenin těžkých kovů byly pomocí bezjehlového elektrostatického zvláknování inkorporovány do nanovláken poly(vinylbutyralu). Vzorky byly charakterizovány pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, termální gravimetrické analýzy, energiově disperzní rentgenové spektroskopie a rentgenové fluorescenční analýzy. V závěru bylo provedeno měření zeslabení gamma záření ze vzorku ^{241}Am (cca 14, 18 a 60 keV fotony).

Klíčová slova: radiační ochrana, bezolovnaté materiály, elektrospinning, lanthanoidy, těžké kovy, nanočástice, nanovlákná

1 Nanokompozity

Nanomateriály jsou důležitou technologií současné doby. Ačkoli v přírodě byly nanomateriály vždy přítomné, lidstvo se teprve v posledních několika desetiletích postupně učí tyto materiály cíleně vyrábět a využívat pro speciální aplikace. Dobrým příkladem je takzvaný „lotosový efekt“ - hydrofobita povrchu lotosových listů díky nanostruktuře. Stejně pozoruhodný je jev zbarvení motýlých křídel pomocí interference světla na nanočásticích na jejich povrchu. Stejně tak se v ovzduší nachází velké množství jemných uhlíkatých nebo oxidických nanočástic vzniklých vulkanickou činností, požáry nebo spalováním fosilních paliv.

V posledních desetiletích se nanomateriálům dostává velké pozornosti a nacházejí použití prakticky ve všech technických disciplínách. Tyto materiály lze najít v mikro a nano elektronice, polymerních biomateriálech, cílené dopravě léčiv, palivových článcích, polymerních filmech, nanovláknách, litografii, ochranných prostředcích a mnohých dalších aplikacích. Nejlepších vlastností je však v mnoha případech dosaženo kombinací nanomateriálů s materiály konvenčními, ve většině případů jako maticí pro nanostruktury.

Nejpopulárnějšími materiály dnešní doby jsou bezesporu polymery. Nanokompozity založené na polymerech se staly důležitou oblastí současného výzkumu a vývoje. Přítomností nanostruktur v matici se v kompozitu mohou objevit vlastnosti, které se v makro a mikro měřítku neprojeví, jako vodivost, elasticita, zvýšená pevnost, změna barvy nebo zvýšená reaktivita.

1.1 Polymerní nanovlákná s anorganickými solemi

Problematika syntézy anorganických nanočástic jako disperzní složky pro kompozitní materiály je přinejmenším stejně důležitá jako výroba samotného výsledného materiálu.

I v této fázi se dá efektivně využít jednoduchá, ale vysoce produktivní metoda elektrostatického zvlákňování. Syntéza anorganických nanočástic je typicky časově náročná a vyžaduje speciální chemikálie. Výsledné částice je pak nutno stabilizovat pro zachování morfologie. Vliv použití nanovláken místo nanočástic má na výslednou hodnotu měrného povrchu materiálu prakticky zanedbatelný vliv a keramická nanovlákna vykazují menší tendence k agregaci než částice a není tedy nutná jejich stabilizace.

Běžně jsou anorganická vlákna vyráběna přidávkem rozpustné anorganické soli do roztoku polymeru a kalcinací vláken získaných elektrospinningem tohoto roztoku. Pro pokus byl použit 16 % vodný roztok PVA. Přidávkem dusičnanů a citrnanů těžkých kovů a destilované vody pak byl tento roztok zředěn na úroveň 8 až 10 %. Obsah anorganických sloučenin ve zvlákňovacích roztocích se pohyboval od 5 do 50 %. Polymerní roztoky s koncentrací sloučenin těžkých kovů nad 30 % musely být zředěny kvůli příliš vysoké viskozitě.

První experimenty ale ukázaly, že klasické elektrostatické zvlákňování není vhodnou metodou pro zpracování připravených roztoků. Anorganické ionty výrazně mění vodivost polymerních roztoků. V elektrickém poli byly roztoky destabilizovány a po krátké době se objevila první vlákna (anorganické soli v polymerním roztoku výrazně prodlužují hydrodynamický relaxační čas). Vzniklých vláken bylo ale pouze zanedbatelné množství, na kolektor dopadala nevysušená a rychle se tedy znovu rozpouštěla. Tato metoda tedy nebyla dále testována.

Pro vyzkoušení všech možností byl nakonec proveden také experiment se zvlákňováním střídavým napětím. Kapka polymerního roztoku s citrnanem neodymitým byla umístěna na kovovou elektrodu s průměrem 7 mm, připojenou k 35 kV zdroji střídavého napětí. Stejně jako v případě klasického elektrospinningu, i zde byl pozorován výrazně delší hydrodynamický relaxační čas než v případě použití roztoku samotného polymeru, který byl ale v porovnání s experimenty se stejnosměrným napětím zhruba desetkrát kratší. Při mechanickém narušení kapky zvlákňovaného roztoku na elektrodě však bylo pozorováno okamžité zvýšení množství vyrobených vláken. Opakovaným rozrušováním povrchu kapaliny pomocí dlouhé tyčky z nevodivého materiálu bylo pak možné dosáhnout vyšší produktivity téměř kontinuálně. Stejný efekt byl pozorován i při použití duté elektrody se systémem dávkování zvlákňovaného roztoku. Díky mechanickému rozrušování povrchu kapaliny bylo tak možné použít vyšší dávkování roztoku. Vlákna vzniklá tímto procesem byla téměř suchá a byla unášena elektrickým větrem vzhůru směrem od elektrody. Proud vláken tak bylo možno sbírat na rotační kolektor pro další zpracování. Navzdory dobré funkčnosti metody je její očividnou nevýhodou potřeba systému pro kontinuální rozrušování povrchu kapaliny, většinou v podobě další osoby jako asistenta.

Problém kontinuálního rozrušování povrchu kapaliny pro vyšší produkci byl vyřešen otočením elektrody s dávkovacím systémem zvlákňovaného roztoku do horizontální polohy a zvýšením dávkování. Vysoké dávkování způsobilo, že polymer začal z elektrody odkapávat, čímž se povrch kapaliny rozrušil a zvýšilo se množství vyrobených vláken. Při každém odkápnutí polymeru byly navíc strženy nevysušené svazky vzniklých vláken, které zůstaly přichyceny na elektrodě. Odkapávající roztok spolu se strženými nevysušenými vlákny byl sbírán do kádinky a mohl tak být znovu použit pro další zvlákňování. Vzniklá vlákna byla sbírána na síťový kolektor ve vzdálenosti zhruba 40 cm od elektrody. Tento systém zvlákňování byl velmi efektivní, nevyžadoval vícečlennou obsluhu a při dávkování roztoku z 25 ml injekční stříkačky bylo nutné doplňovat zvlákňovací roztok v intervalech zhruba 30 minut. Kvůli orientaci zvlákňovací elektrody byla ale ke kolektoru unášena i vlhká vlákna. V případě vertikální orientace elektrody k tomuto jevu nedocházelo, pravděpodobně proto, že vlhká vlákna byla příliš těžká aby byla vynesena elektrickým větrem vzhůru. Tento problém byl vyřešen přidáním 450 W tepelného zářiče ke kolektoru. Proud stoupajícího teplého vzduchu vlákna efektivně vysoušel a zachycená vlákna se tak opětovně nerozpouštěla.

Vyrobená nanovlákna byla následně kalcinována v peci při teplotách 180, 230, 300 a 700 °C. Tento postup byl zvolen podle výsledků z termální gravimetrické analýzy. Při tomto procesu byly všechny organické látky rozloženy na oxid uhličitý a vodu a ve spalovací misce zůstala pouze oxidická vlákna. Objem vzorku se kalcinací výrazně zmenšil. Hmotnost výsledného produktu se odvíjela od koncentrace sloučenin těžkých kovů ve zvlákněvaném roztoku a molárního poměru dusičnanů a kyseliny citronové při syntéze citronanů a pohybovala se mezi 25 a 50 % hmotnosti navážky.

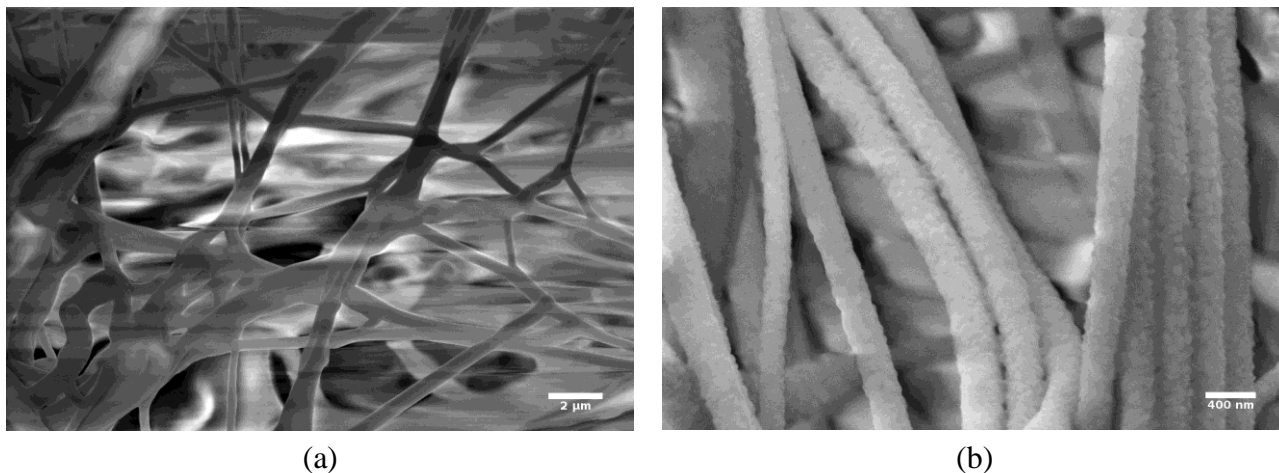


Obrázek 1: Experimentální zařízení pro výrobu vícesložkových nanovláken

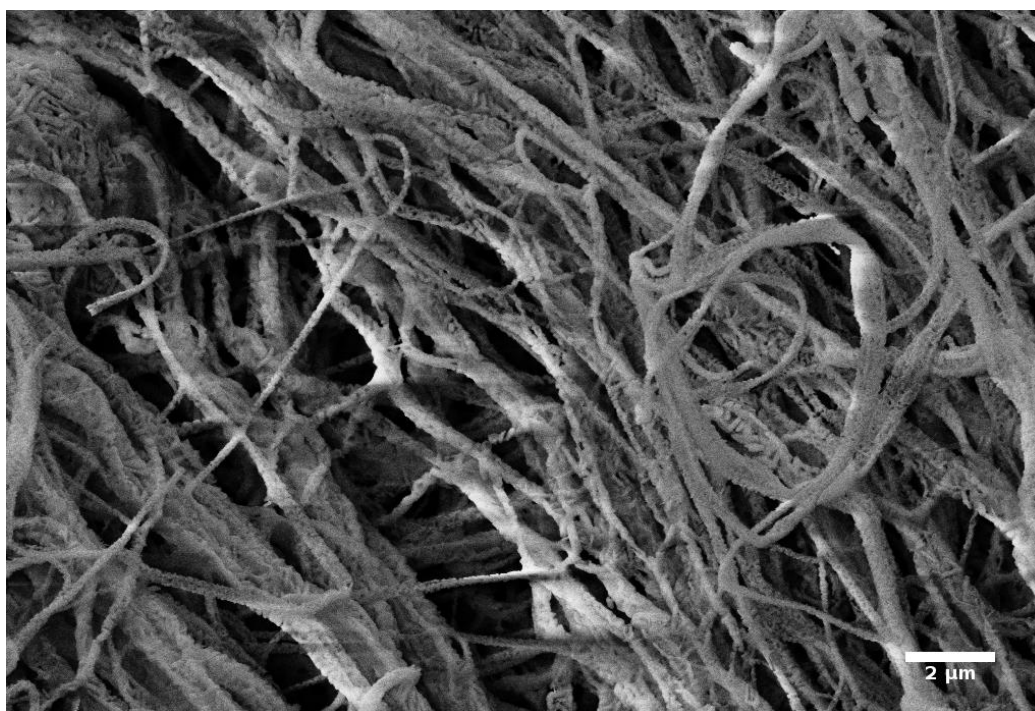
První experimenty byly provedeny se zvlákněním roztoků PVA a dusičnanů erbitého, neodymitého a lanthanitého. Roztoky obsahovaly od 20 do 50 % dusičnanů a od 12 do 8 % polymeru. Již při koncentracích dusičnanů nad 30 % byla ale viskozita roztoků tak vysoká, že jejich zvláknění bylo následně velmi obtížné a vzniklá vlákna dopadala na kolektor nevysušená. Jako optimální složení roztoku, při kterém není jeho viskozita příliš vysoká a zároveň je obsah těžkých kovů co nejvyšší, bylo zvoleno 25 % dusičnanů těžkých kovů a 12 % poly(vinyl alkoholu) v destilované vodě. Průměry vláken vyrobených z tohoto roztoku se pohybovaly mezi 500 a 1000 nm a byl pozorován efekt pavoučí sítě v mezivlákněných prostorách, který byl způsoben právě přítomností iontových sloučenin v roztoku. Zvláknění muselo být provedeno s čerstvým roztokem, protože již po několika hodinách byl z roztoku cítit zápach octa. Protože polymerní molekuly do jisté míry komplexují kovové ionty, vzniká z dusičnanových aniontů v roztoku kyselina dusičná, která polymery degraduje. Po dostatečně dlouhé době (několik dní) vznikl z roztoku drolivý gel.

I pro odstranění problémů s degradací polymeru byly dále místo dusičnanů používány citronany. Koncentrace citronanů těžkých kovů byla volena v rozmezí od 10 do 50 %. Stejně jako u dusičnanů byla ale viskozita nejkoncentrovanějších roztoků příliš vysoká a bylo nutné je před zvlákněním zředit. Ve vyrobených vláknech nebyl pozorován tak silný efekt pavoučí sítě a jejich průměry se pohybovaly v užším rozmezí než u dusičnanů, 500 až 700 nm. Místa se ve struktuře vláken vyskytly i větší útvary, bylo jich ale výrazně méně než v předchozím případě.

Při testování jednotlivých postupů přípravy roztoků pro zvláknování střídavým proudem byla také objevena metoda přípravy dutých keramických nanovláken z oxidů lanthanoidů. Toho lze dosáhnout použitím většího množství kyseliny citronové a nevysoušením vzniklého citronanu. Přesný mechanismus tohoto jevu ale není jasný. Experiment byl úspěšně opakovaně vyzkoušen se sloučeninami erbia, neodymu a gadolinia.



Obrázek 2: (a) Polymerní vlákna s dusičnanem erbitým, (b) Vlákna oxidu erbitého po kalcinaci.



Obrázek 3: Porézní keramická nanovlákna oxidu lanthanitého po kalcinaci vláken s obsahem citronanu lanthanitého

1.2 Inkorporace částic do polymerních nanovláken

Vyrobené nanočástice oxidů těžkých kovů byly inkorporovány do polymerních nanovláken pomocí elektrostatického zvláknování. Jako materiál pro výrobu vláken byl zvolen poly(vinyl butyral) (PVB) pro dobré mechanické vlastnosti, možnost použití netoxického a levného rozpouštědla, dobré smáčení povrchu anorganických nanočástic, nízkou cenu a nerozpustnost

ve vodě. Vzniklá polymerní vlákna jsou tedy, narozdíl od v přechozích krocích použitého PVA, odolnější proti mechanickým vlivům a vlhkosti. Vhodnost použití tohoto polymeru byla potvrzena již v předchozím výzkumu.

Pro zvlákňování byla zvolena koncentrace polymeru v ethanolu 10 %. Při této koncentraci vznikají vlákna s průměry mezi 200 a 600 nm (záleží na provozních podmínkách elektrostatického zvlákňování). Tato vlákna dobře zapouzdřují inkorporované částice všech velikostí a ani větší agregáty částic, které jsou ve vzorku přítomny, se tak z vlákenné struktury neuvolní. Obsah anorganických částic v roztoku se pohyboval od 5 do 30%. Zvlákňování bylo provedeno ze speciálního válečku s hroty, které snižují sedimentaci částic v polymerním roztoku kontinuálním promícháváním. Vzdálenost kolektoru od elektrody byla 140 mm a připojené stejnosměrné napětí bylo podle obsahu anorganických sloučenin v polymerním roztoku mezi 25 a 40 kV. Posuv podkladového materiálu byl nastaven na hodnotu 0,05 m/s.

Z anorganických částic byla vytvořena směs se složením podle tabulky 1. Složení bylo voleno tak, aby maxima hmotnostního koeficientu zeslabení přítomných sloučenin co nejrovnoměrněji pokrývala spektrum rentgenového záření od 30 do 100 keV. Všechny použité sloučeniny kromě jodidu bismutitého jsou v ethanolu nerozpustné. BiI₃ se v ethanolu rozpouští pouze částečně a částice tohoto materiálu tak mají ve vláknech difuzní hranici. Částice byly nejprve rozdispergovány v ethanolu pomocí ultrazvuku po dobu 20 minut. K disperzi částic byl následně přidán práškový PVB. Disperze pak byla míchána po dobu několika hodin do úplného zmizení hrudek polymeru. Napětí použité při zvlákňování bylo 40 kV, což odpovídalo hodnotě použité již v předchozích experimentech, kde bylo použito pouze nerozpustných oxidů a wolframů. Relativní vlhkost prostředí při zvlákňování byla 35,2 %. Získaný kompozitní materiál byl téměř bílý, ale při porovnání s vlákny samotného PVB bylo pozorováno velmi lehké zbarvení do žluta. Zbarvení vláken bylo způsobené právě částečně rozpuštěným jodidem bismutitým, který ve větších koncentracích vlákna zbarvuje do oranžova. Druhý zvlákňovaný vzorek byl vytvořen se stejnou směsí anorganických materiálů, ale ve vyšším množství – 30 % anorganických sloučenin v polymerním roztoku. Disperze s tak vysokým podílem pevných částic již byla výrazně viskóznější a během zvlákňování bylo nutné průběžně do roztoku doplňovat odpařující se rozpouštědlo.

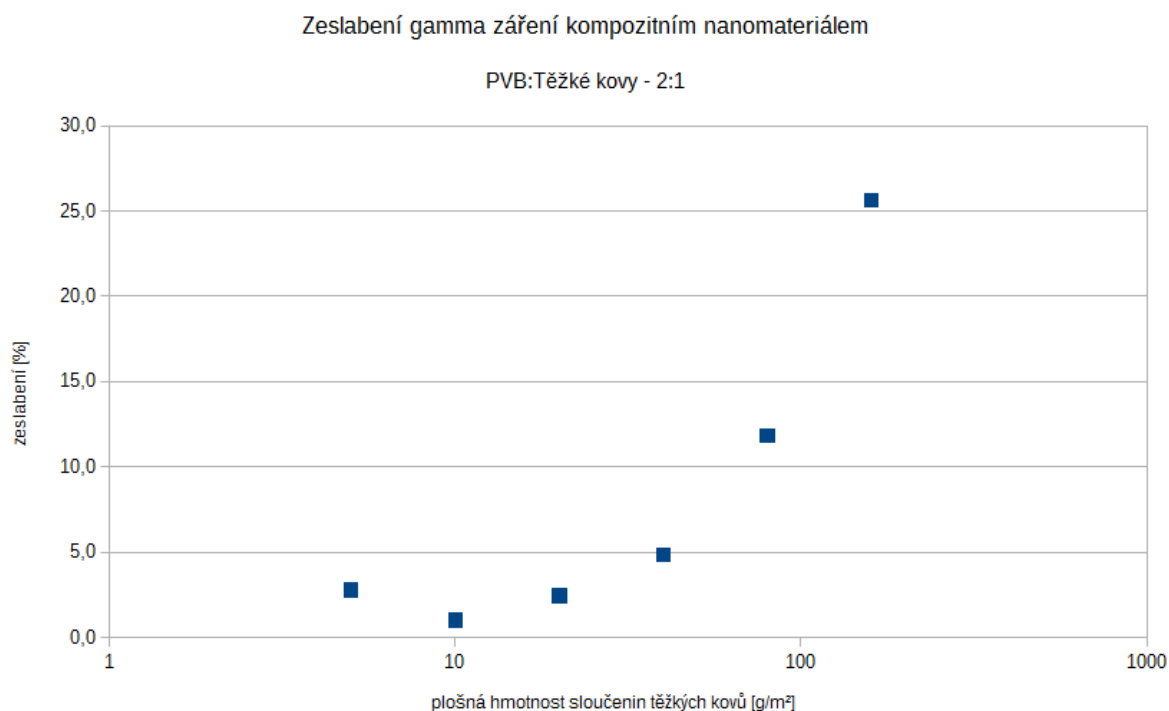
Tabulka 1: Složení směsi částic inkorporovaných do polymerních nanovláken

Látka	Množství	způsob výroby / forma
Pr ₆ O ₁₁	0,22 g	Rozklad citrátů
Pr ₆ O ₁₁	0,12 g	Nanovlákna
Gd ₂ O ₃	0,66 g	Rozklad citrátů
Gd ₂ O ₃	0,13 g	Nanovlákna
Ho ₂ O ₃	0,30 g	Rozklad citrátů
Er ₂ O ₃	0,16 g	Rozklad citrátů
Er ₂ O ₃	0,08 g	Nanovlákna
Tm ₂ O ₃	0,20 g	Rozklad citrátů
Lu ₂ O ₃	0,30 g	Rozklad citrátů
Pr ₂ (WO ₄) ₃	0,77 g	Kalcinace
Bi ₂ O ₃	0,54 g	Rozklad citrátů
BiI ₃	0,49 g	Kalcinace

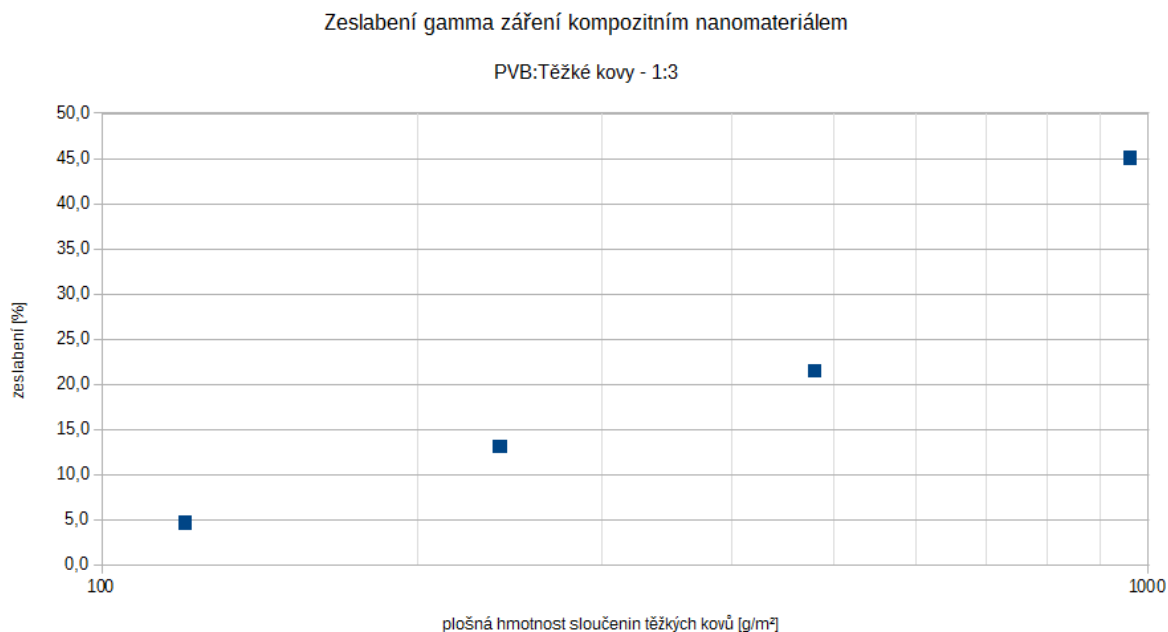
1.3 Zeslabení gamma záření vrstvou kompozitního materiálu

Měření zeslabení ionizujícího záření bylo provedeno pomocí soupravy ČEZ Gamabeta (1995) s diskretním zdrojem záření ^{241}Am . Sada Gamabeta je primárně tvořena zdrojem záření, geiger-mullerovým čítačem a čítačem dopadů, který je pomocí mono audio kabelu připojen ke geiger-mullerovu čítači. Pomocí tohoto zařízení lze měřit počet částic (β -elektrony nebo γ -fotony) za dobu 10 nebo 100 sekund. Vzhledem k poměrně vysokým fluktuacím počtu dopadů při proměřování radiačního pozadí a vzorku je ale instrumentace nedostatečná. Byla proto vyvinuta nová metoda záznamu a analýzy informací o počtu detekovaných dopadů.

Díky audio výstupu z detektoru je možné jej připojit k audio vstupu kteréhokoli počítače. Pomocí programu pro zpracování a analýzu zvukového signálu je pak možné data zaznamenávat a vyhodnocovat. Pro tyto účely byl použit program s otevřeným kódem (open source) Audacity 2.1.1. na operačním systému Manjaro Linux. Vzorkování zvukového záznamu bylo nastaveno na 4000 Hz pro snížení velikosti výsledného souboru (běžně je zvuk zaznamenáván se vzorkováním minimálně 44100 Hz). S tímto vzorkováním bylo možné provádět měření po dobu několika hodin, přičemž velikost souboru zůstávala pod hranicí 100 MiB. Každý zaznamenaný dopad je v diagramu reprezentován kladným a záporným maximem. Program Audacity je vybaven základními algoritmy pro analýzu záznamu, jako jsou hledání ticha a zvuku, kontrast, kreslení spektra a hledání přebuzení. Pro požadované použití se nejlépe hodí funkce hledání zvuku, která číselně označí všechny impulzy nad zadanou hranicí citlivosti. Měření zeslabení bylo proto provedeno pomocí této metody, namísto přiloženého čítače, který může zaznamenávat dopady pouze po dobu 10 nebo 100 sekund. Naměřené hodnoty pak reprezentují průměrnou hodnotu za mnohem delší čas, čímž se výrazně snižuje vliv fluktuací počtu dopadů částic ionizujícího záření za jednotku času.



Graf 1: Zeslabení gamma záření kompozitním nanomateriálem s 33% sloučenin těžkých kovů



Graf 2: Zeslabení gamma záření kompozitním nanomateriálem s 75% sloučenin těžkých kovů

2 Závěr

Protože v předchozím výzkumu byla zjištěna dobrá efektivita nanočástic pro stínění ionizujícího záření, bylo v této práci pokračováno zdokonalováním jednotlivých aspektů výroby kompozitních nanomateriálů pro tyto účely. Na prvním místě byla syntéza nanočástic sloučenin těžkých kovů v co možná největším množství, ale zároveň rychle, efektivně a co nejjednodušeji. Řešení tohoto problému bylo nalezeno v produkci keramických nanovláken pomocí technologie zvlákňování střídavým proudem (AC elektrospinning). Oproti klasickému elektrostatickému zvlákňování lze touto metodou zpracovat roztoky s výrazně vyšším podílem rozpuštěných anorganických solí a kalcinací získaných vláken tak vyrábět keramická nanovlákna. Při dodržení specifických postupů přípravy roztoků pro zvlákňování a podmínek procesu produkce lze navíc touto metodou vyrábět nanovlákna silně porézní nebo dutá.

Do poylmerních nanovláken z PVB byly následně inkorporovány směsi takto vyrobených nanočástic. Dominantní podíl však tvořily částice připravené spalováním citrátových prekurzorů (cca 95 %). Naměřené zeslabení ionizujícího záření touto vrstvou pak odpovídalo dříve získaným datům. Zeslabení je vyšší, než předpokládá Beer-Lambertův zákon díky velkému množství rozhraní v materiálu, na nichž je ionizující záření rozptylováno.

Literatura

- [1] MORTAZAVI, S.M.J. ET AL.: NEW CHALLENGES IN MOVING TOWARD NANO-SIZED LEAD-FREE RADIATION SHIELDS. THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON MEDICAL PHYSICS 2013. BRIGHTON INTERNATIONAL CENTRE, UK. MEDICAL PHYSICS INTERNATIONAL JOURNAL. (2014)
- [2] BARAKAT, N. A. M. ET AL: POLYMERIC NANOFIBERS CONTAINING SOLID NANOPARTICLES PREPARED BY ELECTROSPINNING AND THEIR APPLICATIONS. CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL. 156, -2-. 487-495, (2010)

PŘÍPRAVA MIKROČÁSTIC WOLFRAMANŮ TĚŽKÝCH KOVŮ MIKROEMULZNÍ METODOU

Tomáš Paška

Sekce - MECHATRONIKA,
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, 3. ročník
Bakalářský studijní program – NANOMATERIÁLY
Konzultant – Ing. Jan Grégr

Abstrakt: Práce byly inspirovány článkem „Surfactant-assisted synthesis of single crystal BaWO₄ octahedral microparticles“ [4] na mikroemulzní hydrotermální přípravu mikročástic wolframanu barnatého. Metodu jsem odzkoušel v podmínkách laboratoří TUL pro wolframan barnatý, vytvořil vlastní modifikaci postupu a odzkoušel úspěšně další variace obdobné metody pro přípravu nanočástic wolframanu gadolinitého a wolframanu praseodymitého. Dále jsem vyzkoušel možnosti náhrady CTAB (hexadecyltrimethylamonium bromid) jinými emulgačními chemikáliemi.

Klíčová slova: wolframany, CTAB – hexadecyltrimethylamonium bromid, cyklohexan, koloid

1 Úvod

Na konci devatenáctého století byl Konradem Roentgenem objeven zdroj vysokoenergetického záření, který s sebou přinesl množství revolučních aplikací v mnoha oborech, jakými jsou např. materiálové inženýrství, medicína a chemická analýza. Bohužel se však ukázalo, že toto, lidskými smysly nevnímání, záření může mít velmi negativní vliv na zdraví osob, které s ním přichází do kontaktu. Je tedy tendence se vystavení ozáření pokud možno vyvarovat. V profesích, kde je však vyžadována obsluha přístrojů generující rentgenovo záření, je nutné, aby osoby s nimi pracující, byli před jeho účinky chráněny, čehož se dosahuje stíněním.[1]

Materiály však nejsou schopny takovéto záření úplně odstínit. Každá látka je tedy charakterizována takzvaným útlumovým koeficientem, který nám udává vzdálenost, kterou musí paprsek v materiálu urazit, aby jeho intenzita klesla na polovinu původní intenzity. Tato takzvaná polotloušťka je charakteristická pro každý typ materiálu, přičemž závisí na více faktorech, nejvíce ale na hustotě materiálu a protonovém čísle atomů, ze kterých se látka skládá.[2] Jedním z hojně využívaných materiálů jsou olovené pláty. Olovo je levný a snadno zpracovatelný materiál s vysokým útlumovým koeficientem.[1] Nevýhodou olova je jeho vysoká měrná hmotnost. Je tedy snaha hledat materiály, které by měly podobnou schopnost tlumit gama paprsky, ale byly by lehčí než olovo v kovové formě.

Takovými to materiály by mohly být sole kyseliny wolframové a molybdenové. Výhodou těchto sloučenin je nízká elektronegativita centrálního atomu. Tyto struktury mají tendenci tvořit pouze polární vazby a ne iontové, jak je tomu běžné u většiny solí, z čehož plyne nízká nebo žádná rozpustnost ve vodě.[3] Tento jev zaručuje stálost produktu v povětrnostních podmínkách a předurčuje způsob výroby těchto částic.

Výhodou wolframů ve formě mikročástic je vtom, že jimi můžeme dopovat polymerní materiál.[1] Ve srovnání s kovovým olovem má takovýto materiál nižší měrnou hmotnost a navíc se zde pravděpodobně uplatňují i jiné efekty, než jen pouhý odraz, kterými mohou být difrakce na krystalové mřížce a změna vlnové délky záření při excitaci různých kationtů obsažených v látce.[1]

2 Experimentální část

2.1 Příprava mikročástic wolframanu barnatého mikroemulsní metodou

Postup byl inspirován článkem "Surfactant-assisted synthesis of single crystal BaWO₄ octahedral microparticles." [4]

Myšlenkou metody je příprava částic wolframanu barnatého o jednotné velikosti a tvaru. To je zaručeno koloidním roztokem hexadecyltrimethylamonium bromidu, zkr. CTAB, v cyklohexanové fázi. Mechanismus tvorby těchto částic ještě není zcela znám. Pravděpodobně micely tenzidu tvoří definované kapičky jednotlivých výchozích roztoků wolframanu disodného a chloridu barnatého. Tyto útvary se dostávají do vzájemného kontaktu a tvoří se vločkovité útvary nepravidelného tvaru a jednotné velikosti rozptýlené v cyklohexanu. Tento meziprodukt je nechán rekrystalizovat v autoklávu při teplotě 120°C po dobu 12 ti hodin. V rámci snížení povrchové energie částic se vytvoří osmistěnné krystaly, které jsou z roztoku vyloučeny ve formě suspenze.

Postup: Do každé ze dvou kádinek se odměří 75 ml cyklohexanu, 7 ml n-pentanolu a přidá se 6,8335g CTAB. Roztoky se míchají, dokud se nestanou čirými, nejméně však půl hodiny. Dále pak se připraví zásobní roztoky BaCl_{2(aq)} 0,5 mol.l⁻¹ a Na₂WO_{4(aq)} 0,5 mol.l⁻¹. Poté se 4 ml vodných roztoků solí rozmíchají v disperzním prostředí cyklohexanu tak, aby v jedné kádince byl pouze BaCl₂ a ve druhé pouze Na₂WO₄. Pokud jsou koloidy mléčně zakalené, je možné je mírně zahřát, čímž se podpoří rozpustnost jednotlivých složek. Takto připravené výchozí roztoky se slijí a míchají se dalších 20 minut. Roztok se následně převede do autoklávu a zahřívá se při 115°C po dobu minimálně 12ti hodin. Dojde k vysrážení koloidu BaWO₄, který se odstředí. Produkt se třikrát promyje lihem a následně třikrát destilovanou vodou a opětovně separuje. Suší se v sušičce, nebo v exikátoru.

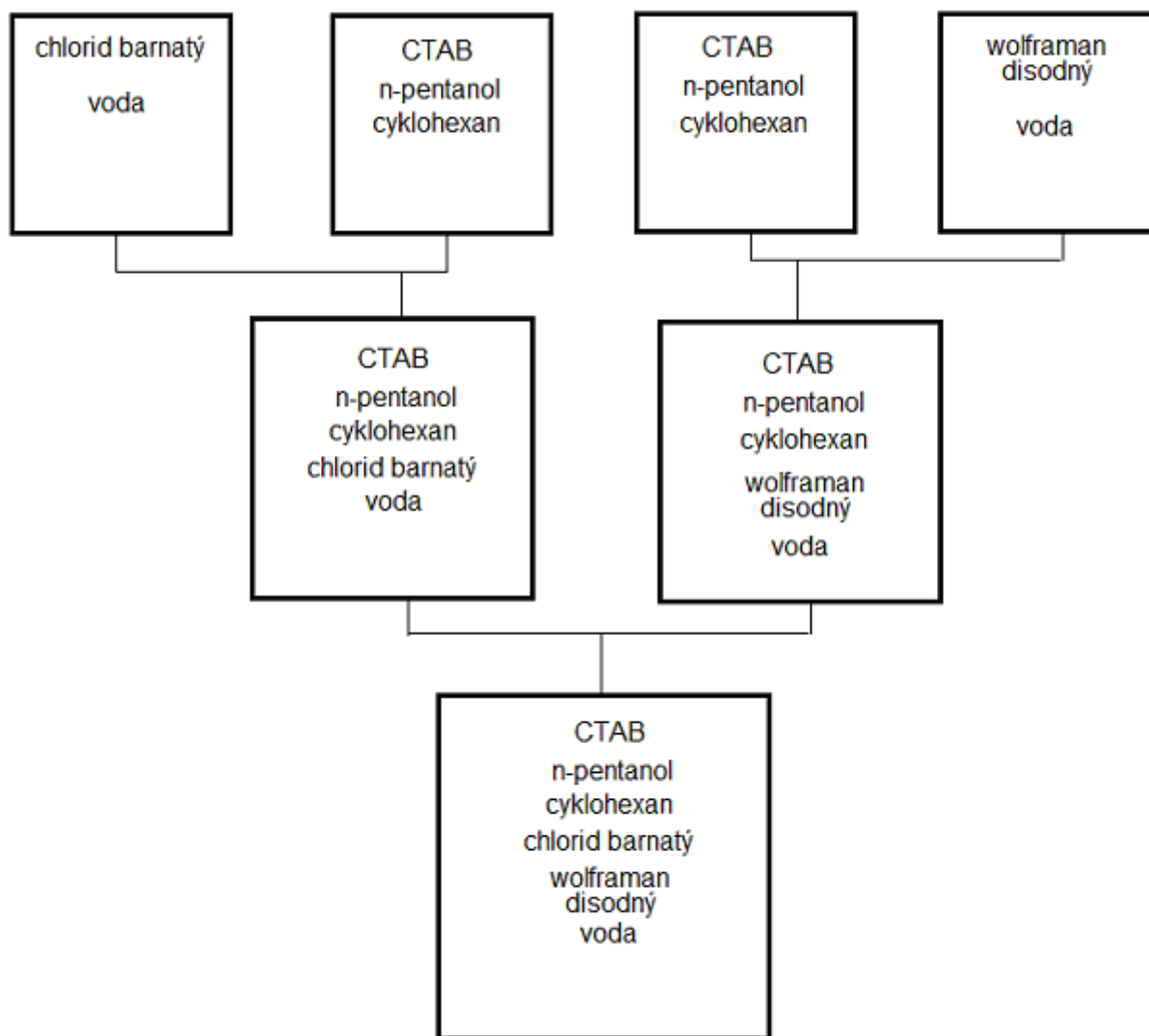


Schéma přípravy reakční směsi

2.2 Modifikace metody pro kationty gadolinité a praseodymité

Metoda je totožná, jako v případě kationtů barnatých. Rozdíl je v tom, že se nevychází z chloridu, nýbrž oxidu příslušného kationtu. Vzhledem k tomu, že oxidy praseodymité a gadolinité reagují lépe s kyselinou dusičnou, než s kyselinou chlorovodíkovou, byly připraveny odpovídající dusičnany. Další potíž nastala při stanovování stechiometrie reakce. Vybrané kationty tvoří sloučeniny v oxidačním čísle +3, kdežto baryum v oxidačním čísle +2. To je možné kompenzovat výchozím roztokem dusičnanu příslušného kationtu v poloviční koncentraci, tedy $0,25\text{mol.l}^{-1}$, nebo použitím polovičního množství $0,5\text{mol.l}^{-1}$ roztoku, tedy jen 2 mililitrů namísto čtyř. Další postup už je totožný, jako u kationtu barnatého.

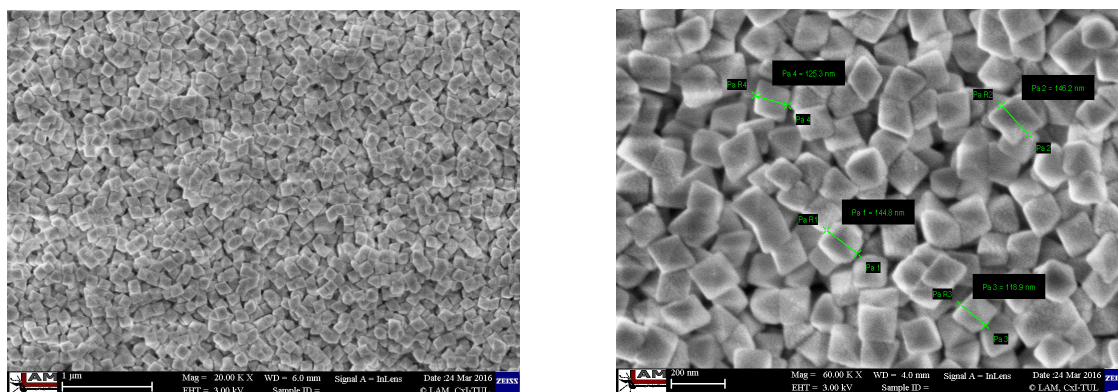
2.3 Pokus o nahrazení CTAB

Vzhledem k tomu, že při metodě dochází k poměrně velké spotřebě tenzidu CTAB, který byl koupen v analytické čistotě, dochází k prodražování postupu. Pokusil jsem se tedy místo tohoto tenzidu použít jiný, levnější. Vyšel jsem tedy z mýdla, ze kterého jsem kyselinou separoval mastné kyseliny. Ty jsem oddělil a promyl ve vodě a poté je rozdělil na dvě části.

Jednu jsem nechal pouze vysušit při laboratorních podmínkách a druhou část jsem neutralizoval zpět na soli pomocí hydroxidu sodného. Následně jsem provedl stejný postup, jako při přípravě částic wolframanu barnatého, akorát jsem poprvé místo CTAB použil ekvimolární množství solí mastných kyselin a podruhé ekvimolární množství mastných kyselin nezneutralizovaných hydroxidem. V tomto druhém postupu jsem se snažil po rekrystalizaci přebytečné organické sloučeniny odstranit žiháním na teplotu 650°C v kyslíkové atmosféře namísto promývání v lihu a destilované vodě.

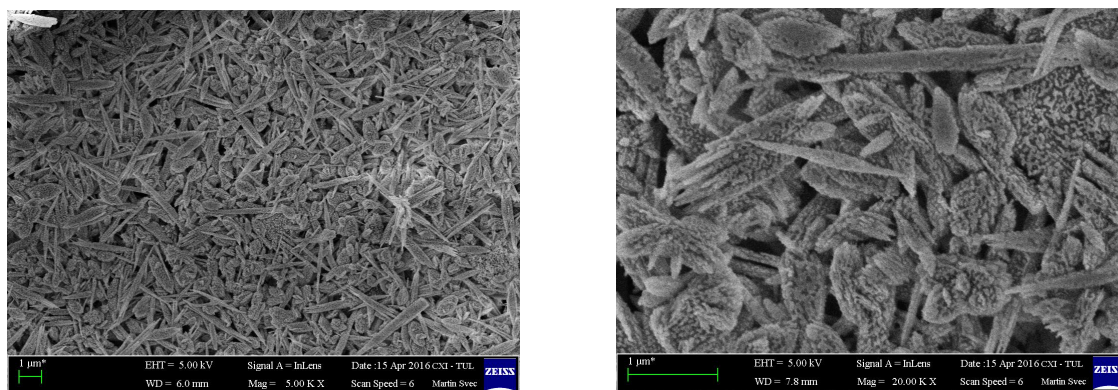
2.4 Výsledky

V případě přípravy částic wolframanu barnatého v emulzi CTAB byly připraveny krystaly o velikosti přibližně 130 nm, což odpovídá výsledkům, jakých dosáhli autoři článku. Výsledek je o to zajímavější proto, že jsem byl z technických důvodů nucen rekrystalizaci provádět za nižší teploty, nežli je teplota doporučovaná. Tento nedostatek jsem kompenzoval dvojnásobnou délkou rekrystalizace.

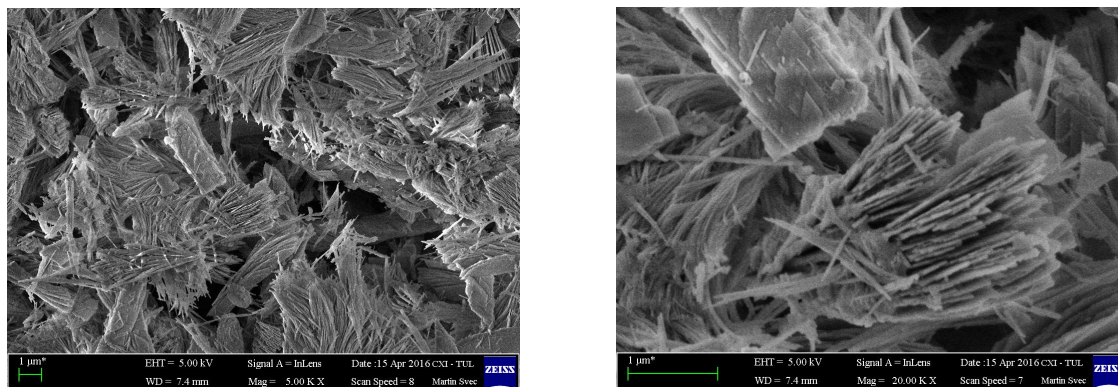


Obrázek 1: Vzorek krystalů BaWO_4 připravených v koloidu CTAB

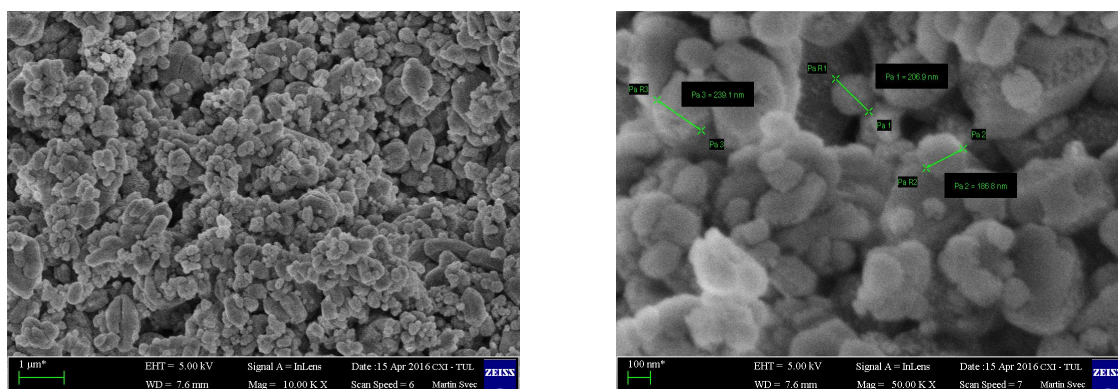
Zajímavé je, že i přes to, že pro kationty gadolinité a praseodymité byl použit prakticky totožný postup, jako pro kationty barnaté, došlo ke vzniku tvarově diametrálně odlišných struktur.



Obrázek 2: Vzorek krystalů Gd_2WO_6

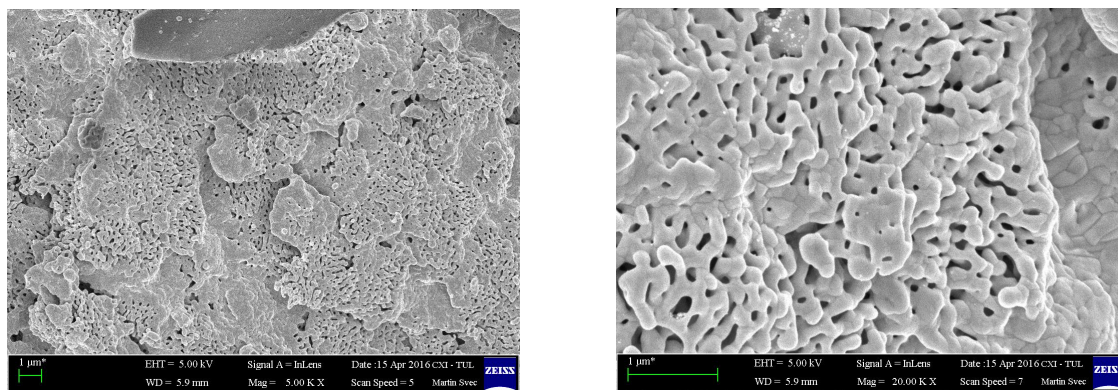
Obrázek 3: Vzorek krystalů Pr_2WO_6

V případě vzorku wolframany barnatého připraveného v přítomnosti sodných solí mastných kyseliny došlo k vytvoření tak pevného koloidu, že se produkt nepodařilo odseparovat. V případě mastných kyselin vznikly nevyvinuté částice, které se obtížně promývaly z nepolárního prostředí.



Obrázek 4: Částice připravené v přítomnosti mastných kyselin

Byl proveden i pokus o odstranění mastných kyselin žháním na teplotu 650°C , bohužel však došlo ke slnutí produktu.



Obrázek 4: Částice připravené v přítomnosti mastných kyselin a žíhané na 650°C

3 Závěr

Metoda vede k přípravě poměrně malých krystalů jednotného tvaru a s nízkým rozptylem velikostí. Bylo zjištěno, že ačkoliv se pro dva různé kationty použije totožný postup, mohou vzniknout krystaly různého tvaru a velikosti. Dále bylo zjištěno, že nahrazení CTAB je poměrně obtížné. Produkt připravený v přítomnosti mastných kyselin, resp. jejich solí, nedosahoval takové kvality, jako produkt připravený v přítomnosti CTAB a navíc jsem se potýkal s problémem při vytváření emulze a také při separaci produktu.

Příprava mikrokrytalů BaWO_4 v přítomnosti CTAB je poměrně snadná a vede ke kvalitnímu produktu. Nevýhodou metody je vysoká spotřeba CTAB, který zde tvoří pouze prostředí. Pokud by se našel způsob, jak tento tenzid nahradit, a nebo recyklovat a používat opakovaně, byla by tato metoda použitelná pro přípravu částic vhodných k dopování polymerních vláken.

4 Seznam literatury

- [1] NEVYHOŠTĚNÝ, Stanislav. Integrace anorganických nerozpustných částic do polymerních nanovláken. Liberec, 2014. bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií.
- [2] LUSTIG, F., BROM, P. a DVOŘÁK, J. Závislost radioaktivity na druhu a tloušťce vrstvy stínicího materiálu. [online]. 2011. [cit. 2016-05-14]. Dostupné z: <http://kdt-38.karlov.mff.cuni.cz/shielding/theory.html>
- [3] Periodic table of chemical elements. [online] 2008 - 2015. [cit. 2016-05-14]. Dostupné z: <http://atomistry.com/>
- [4] LIU, Y., CHU, Y., 2005. Surfactant-assisted synthesis of single crystal BaWO_4 octahedral microparticles. *Materials Chemistry and Physics* 92, 59–63. Dostupné z: DOI: 10.1016/j.matchemphys.2004.12.030

Webový portál akademického senátu TUL

Vojtěch Sameš

Sekce - MECHATRONIKA,
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, 3. ročník
Bakalářský studijní program – INFORMAČNÍ TECHNOLOGIE

Abstrakt: Tato práce je zaměřena na vytvoření nové verze interaktivního webového portálu akademického senátu Technické university Portál je navržen tak, aby poskytoval funkcionalitu pro sdílení dat, výměnu informací, vytváření poznámek a zabezpečený autorizovaný přístup k uloženým souborům.

Nový portál přichází se změněným fungováním aplikační logiky a to využitím PHP frameworku Nette. Pro prezentaci dat je využit jazyk HTML5 s využitím CSS3. Pro uložení dat je zvolena databáze MySQL.

V této práci je čtenář seznámen se současným stavem aplikace, PHP frameworkem Nette, samotným portálem a vybranými funkcemi.

Klíčová slova: Akademický senát, PHP, Nette, framework, MVC, HTML, MySQL

1. Současný stav

Vývoj současného webu akademického senátu sahá zpět do roku 2012 jako součást bakalářské práce. Na aplikační vrstvě nevyužívá žádného rozšíření jazyka PHP. Pro prezentaci dat je využit jazyk HTML s využitím CSS a knihovna jQuery.

Jednotlivé aplikační vrstvy jsou smíchané dohromady (databázový dotaz, vedle for cyklu s HTML tagy pro výpis,...). Z tohoto důvodu je nutné nejprve aplikaci přepsat a teprve pak je možné přidávat nové funkce.

2. Nette Framework

Nette framework je vyvíjen českým týmem. Jedná se o open source framework, který je možno zdarma používat i v komerčních projektech. Tento framework je velice rozšířen mezi českou a slovenskou komunitou. Byl označen jako třetí nejpoužívanější framework. Je využívám i na velkých projektech jako jsou: CSFD.cz, Uloz.to, webové stránky Mladé fronty a mnohé další.

Jednou z největších výhod používání právě tohoto frameworku je jeho zaměření na potlačení bezpečnostních rizik, které mohou při vývoji webových aplikací nastat. Zamezuje výskytu bezpečnostních děr jako jsou CSRF, XSS, Session stealing, Session fixation či SQL injection.

2.1. MVC

”Model-View-Controller je softwarová architektura, která vznikla z potřeby oddělit u aplikací s grafickým rozhraním kód obsluhy (controller) od kódu aplikační logiky (model) a od kódu zobrazujícího data (view). Tím jednak aplikaci zpřehledňuje, usnadňuje budoucí vývoj a umožňuje testování jednotlivých částí zvlášť.

Model je datový a zejména funkční základ celé aplikace. Je v něm obsažena aplikační logika. Jakákoliv akce uživatele (přihlášení, vložení zboží do košíku, změna hodnoty v databázi)

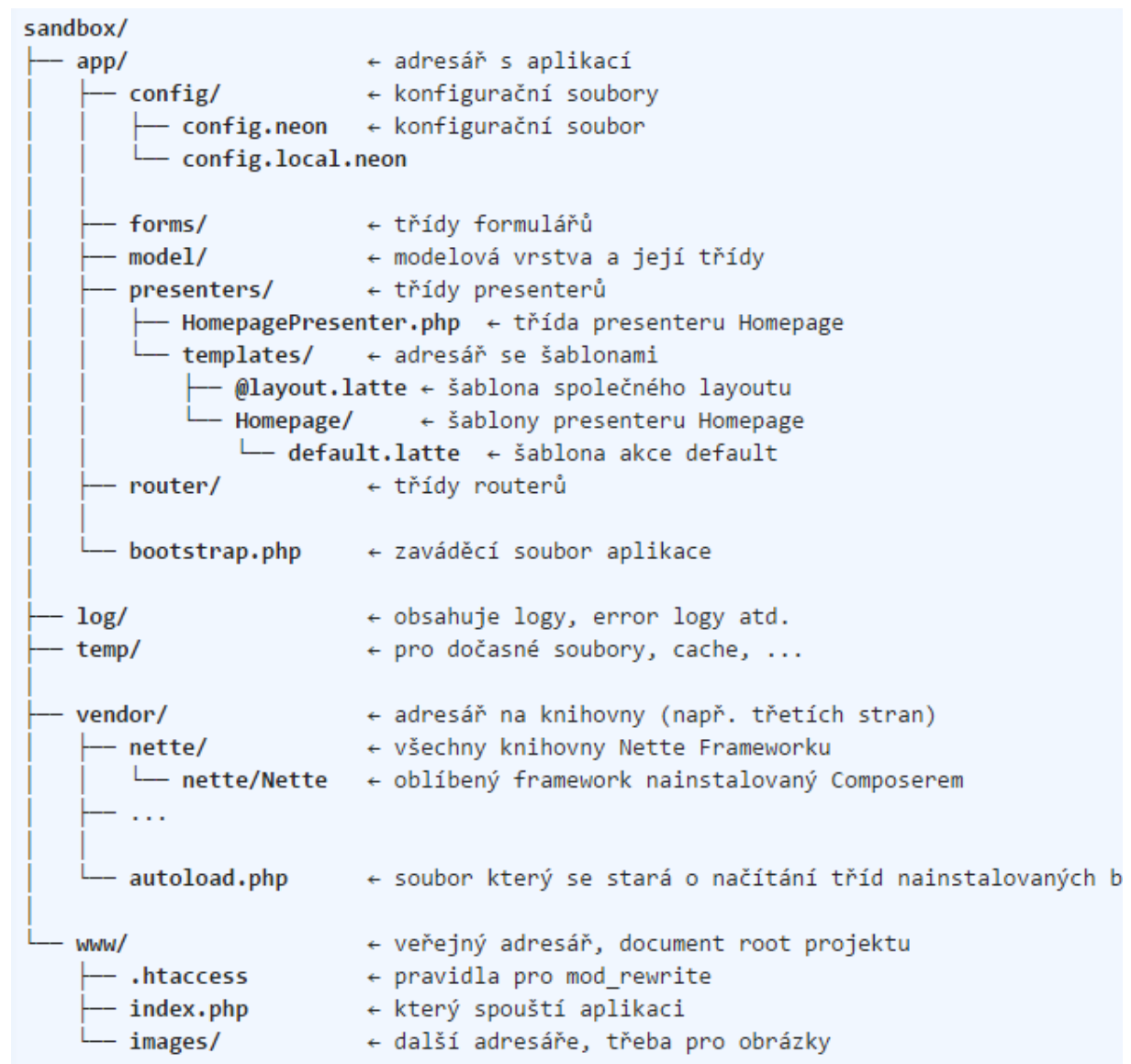
představuje akci modelu. Model si spravuje svůj vnitřní stav a ven nabízí pevně dané rozhraní. Voláním funkcí tohoto rozhraní můžeme zjišťovat či měnit jeho stav. Model o existenci view nebo kontroleru neví.

View, tedy pohled, je vrstva aplikace, která má na starost zobrazení výsledku požadavku. Obvykle používá šablonovací systém a ví, jak se má zobrazit ta která komponenta nebo výsledek získaný z modelu.

Controller neboli řadič, který zpracovává požadavky uživatele, na jejich základě pak volá patřičnou aplikační logiku (tj.model) a poté požádá view o vykreslení dat. Obdobou kontrolerů v Nette Framework jsou presentery“ [1]

2.2. Adresářová struktura

Pro lepší porozumění zde umístím obrázek, na kterém je vidět struktura adresářů po stažení distribuce Nette Framework. Jedná se pouze o doporučovanou strukturu, složky si může programátor přejmenovávat a přesouvat.



Ilustrace 1: Adresářová struktura (Zdroj: <https://doc.nette.org/cs/2.3/>)

2.3. Router

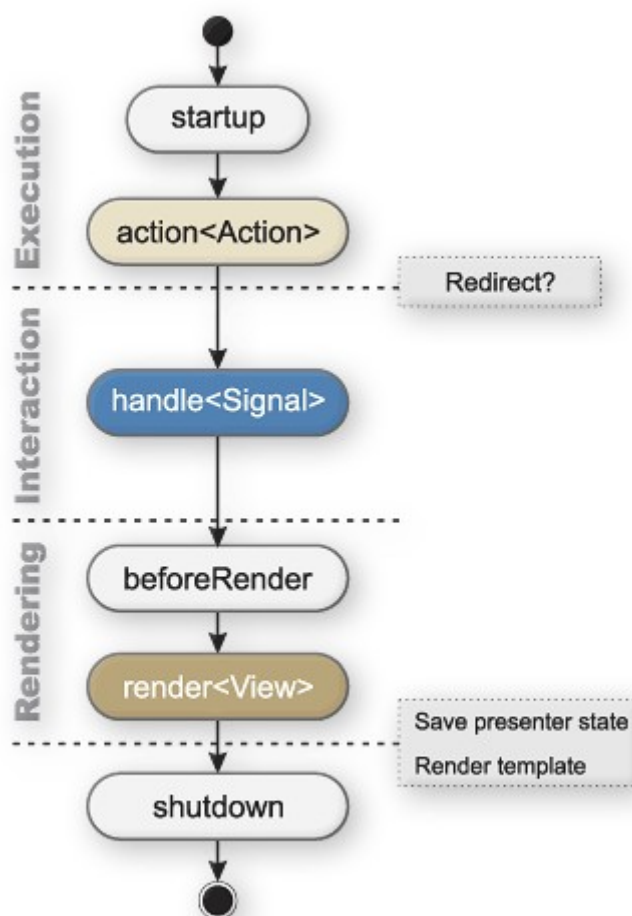
Jedná se o překladač, který překládá komunikaci mezi HTTP požadavkem/URL a akcí presenteru. Funguje obousměrně, to znamená, že akce presenteru lze odvodit z HTTP požadavku a obráceně - k akci získat žádanou URL.

2.4. Presenter

Presentery jsou obdobou kontrolerů v Nette Framework.

Presenter je objekt, který vezme požadavek přeložený routerem z HTTP požadavku a vygeneruje odpověď. [1]

Každý presenter má v Nette Framework svůj životní cyklus.



Ilustrace 2: Životní cyklus presenteru (Zdroj: <https://doc.nette.org/cs/2.3/>)

2.5. Knihovna Tracy

Knihovna Tracy (též také Laděnka) je nápomocná při programování, protože velice rychle a přesně odhaluje chyby v kódu, který zobrazí a přesně určí řádek, na kterém chyba vznikla. Obsahuje tzv. Debugger Bar, což je plovoucí panel, který v prohlížeči zobrazuje užitečné informace při odstraňování chyb.

2.6. Formuláře

V Nette Framework se formuláře vytvářejí v presenteru, přesněji ve funkci, která se jmenuje `createComponentNazev()`. V této funkci si definujeme rozsah formuláře, jeho položky a tlačítka pro odesílání dat.

```
protected function createComponentRegistrationForm()
{
    $form = new UI\Form;
    $form->addText('name', 'Jméno:');
    $form->addPassword('password', 'Heslo:');
    $form->addSubmit('login', 'Registrovat');
    $form->onSuccess[] = array($this, 'registrationFormSucceeded');
    return $form;
}

// volá se po úspěšném odeslání formuláře
public function registrationFormSucceeded(UI\Form $form, $values)
{
    // ...
    $this->flashMessage('Byl jste úspěšně registrován.');
```

2.7. Lette

Nette Framework šablonovací systém jménem Latte, který je od programátora Davida Grudla -stejného autora od kterého je celý framework.

V Latte se existují dva typy značek. První typ jsou **makra**, která se zapisují ve složených závorkách (`{foreach ...}`) a druhý typ jsou `n:makra` (`n:if= "... "`).

"Velmi důležité je, že Latte vypisované proměnné automaticky escapuje. Vypsání proměnné totiž vyžaduje escapování, tj. převedení znaků majících v HTML speciální význam na jiné odpovídající sekvence. Opomenutí by vedlo ke vzniku závažné bezpečnostní díry Cross Site Scripting (XSS). Protože v různých dokumentech a na různých místech stránky se používají jiné escapovací funkce, disponuje Latte zcela unikátní technologií Context-Aware Escaping, která rozezná, ve které části dokumentu se makro nachází a podle toho zvolí správné escapování. Nemusíte se proto bát, že kodér na escapování zapomene a způsobí vám velké starosti kvůli bezpečnostní díře“ [1]

3. Vlastní práce

3.1. MVC Architektura

Hlavní částí práce bylo přepsání současného kódu dle pravidel MVC architektury do frameworku Nette.

3.2. Adresářová struktura

Jak již bylo zmíněno, tak Nette Framework má doporučenou adresářovou strukturu. U realizace portálu akademického senátu došlo k mírné modifikaci oproti původní sandboxové verzi. Veškerý kód, který programátor píše, je ve složce `app`, ta nadále obsahuje

složku *modules*, které obsahuje složky *AdminModule*, *FileModule*, *PrivateModule*, *PublicModule*, *UserModule*. Každá z vyjmenovaných složek obsahuje složky *presenters* a *template*, kde jsou uloženy presentery a šablony jednotlivých stránek.

3.3. Webová prezentace

Design stránek vycházel z jejich staré podoby. Pro snazší používání portálu současnými uživateli byla zachována základní logika rozvržení: Levé uživatelské rozbalovací menu, pravý hlavní obsah stánky. Došlo k sjednocení grafického rozhraní, odstranění zaoblených rohů, a k dalším drobným úpravám.

The screenshot shows the website for the Academic Senate of TUL. The header includes the university logo and the text 'TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI Akademický senát'. Below the header is a navigation menu with items: 'Členové senátu', 'Vybory senátu', 'Zapisy z jednání', 'Další témata AS', and 'Studentská komora'. A dark purple banner contains the text 'Něco hodně důležitého, co mají všichni vidět'. Below this is another banner: 'Systém běží v testovacím režimu: Test prof s vytvářením skupin'. The main content area is divided into two columns. The left column has a 'Přihlášení' section with input fields for 'Uživatelské jméno' and 'Heslo', and a 'Přihlásit' button. Below it is a 'Další informace:' section with text about meeting materials and a warning about the program. The right column features a photo of a meeting around a large table, with the caption 'O fungování akademického senátu'. Below the photo is a 'Přiblížení' section with text about the next meeting date and a 'Novinky' section with a table of recent updates.

Datum	Novinky
08.03.2016	Na stránky byl přidán nový odkaz "seznam". Odkaz naleznete v sekci "Související dokumenty".
08.03.2016	Na stránky byl přidán nový odkaz "seznam". Odkaz naleznete v sekci "Související dokumenty".
08.03.2016	Na stránky byl přidán nový dokument "test f 08". Soubor naleznete v sekci "Související dokumenty".
04.03.2016	Na stránky byl přidán nový zápis z jednání s názvem "Test 01 03 16". Soubor naleznete v sekci "Zápisy z jednání".

Ilustrace 3: Nová podoba webových stránek akademického senátu TUL

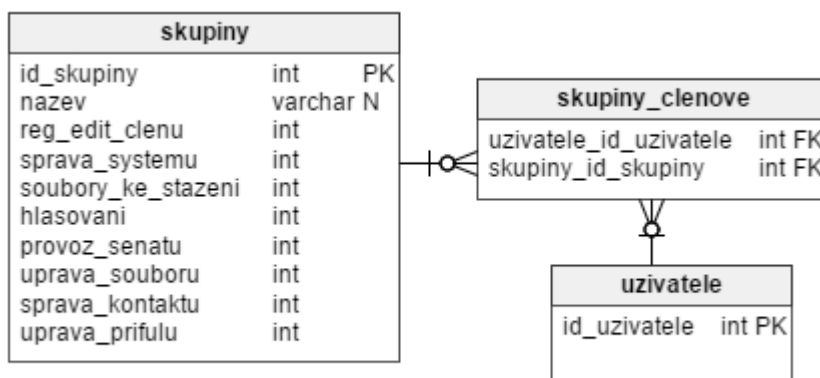
3.4. Databáze

Databázový model celého projektu je složen z 28 tabulek, kde z větší části využívá již existující strukturu. [2] Práce s databází byla prováděná tak, aby docházelo pouze k vytváření nových, nebo rozšiřování současných tabulek z důvodu kompatibility dat a souborů.

Tabulky *pracovni_dokumenty*, *specialni_temata*, *zapisy_jedani* byly rozšířeny o sloupec *hash* typu VARCHAR(40), který slouží pro uložení náhodného řetězce, který je využit jako identifikátor pro stahování souboru.

V tabulce *nastaveni* přibil sloupec *vytvareni_skupin* typu INT(1), který slouží k zapnutí nebo vypnutí možnosti vytváření skupin v nastavení.

Mezi nově vytvořené patří tabulky *skupiny* a *skupiny_clenove*, které ukládají informace o členství uživatelů ve skupinách.



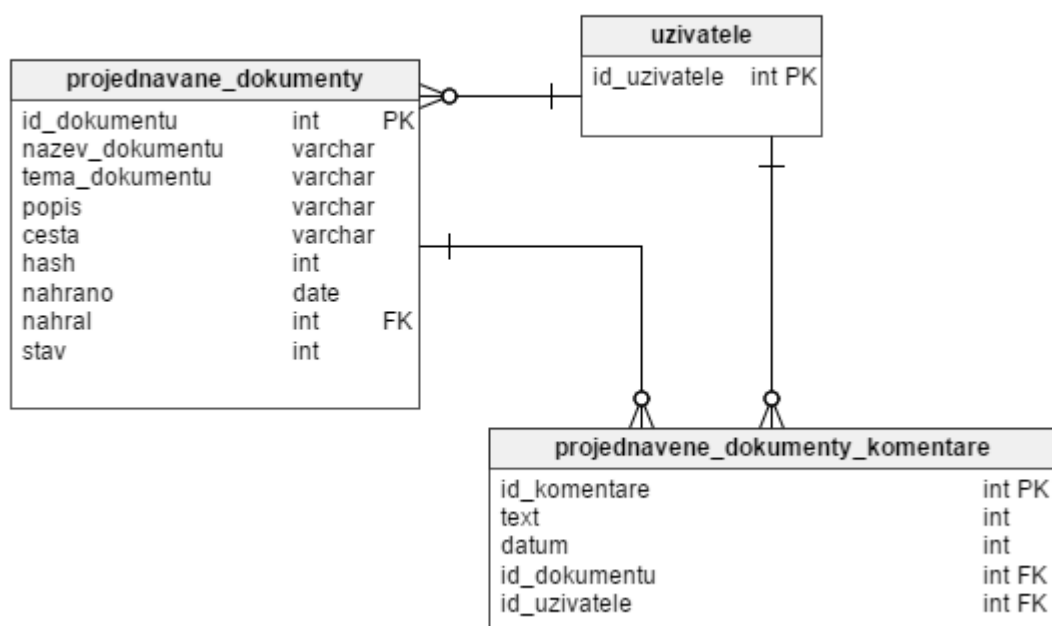
Ilustrace 4: Model databáze - část s uživatelskými skupinami

Tabulka *nastaveni_systemu*, která přidává nové možnosti nastavení systému (horní a dolní upozornění,..)

nastaveni_systemu		
id_nastaveni	int	PK
nazev_nastaveni	varchar	
hodnota_int	int	
hodnota_text	int	
zapnuto	int	

Ilustrace 5: Model databáze - část s nastavením systému

Tabulky *projednavane_dokumenty* a *projednavane_dokumenty_komentare*, které spravují projednávané dokumenty a komentáře k nim.



3.5. Uživatelská práva a skupiny

Oprávnění uživatelů se určuje dle členství ve skupinách, uživatel může být členy více skupin. Výsledná oprávnění se určí jako seskupení všech skupin (tedy uživatel musí být členem alespoň jedné skupiny s příslušným oprávněním). Vytváření nových skupin může Administrátor zakázat v nastavení systému.

Přehled uživatelských skupin

Název	Správa členů a skupin	Správa systému (Administrátor)	Stahování souborů	Hlasování	Provoz senátu (Superuser)	Úprava souborů	Správa kontaktů	Úprava profilu
Správce	✓	✓			✓	✓	✓	✓
Administrátor	✓	✓	✓					
Senátor			✓	✓				✓
Tajemník			✓					✓
Základ								

Kliknutím na název skupiny přejdete k její editaci

Nová skupina

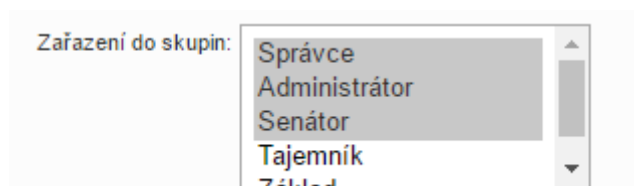
Název skupiny

Vytvořit skupinu

Ilustrace 6: Přehled uživatelských skupin

Členství ve skupinách je pak možné uživateli určit pomocí editace členů senátu.

Na rozdíl od minulé verze portálu, tedy není nutné aby byl Správce či Administrátor člen senátu.



Ilustrace 7: Editace profilu - část s zařazením do skupin

3.6. Projednávané dokumenty

Pro snazší sdílení dokumentů byla vytvořena nová sekce nazvaná *Projednávané dokumenty*, do té může jakýkoliv uživatel s oprávněním Stahování souborů přidat soubor, ke kterým mohou ostatní uživatelé psát své komentáře. Takto nahraný soubor je pak možné přijmout/zamítnout a tím jej přidat či nepřidat do *Pracovních dokumentů* a na program dalšího jednání. Při nahrávání souboru vyplní uživatel kromě jeho názvu také téma dokumentu a jeho krátký popis, součástí je také funkce, která automaticky zašle email na adresu senátu a případně pokud uživatel zaškrtně příslušnou volbu zašle email právnímu oddělení, které bude požádáno o vyjádření.

Projednávané dokumenty					
Název dokumentu [počet komentářů]	Téma dokumentu	Datum nahrání	Nahrál	Stav	Stáhnout
Usnesení UP RVŠ [4]	Novela VŠ zákona	11.5.2016	Vojtěch Sameš	čeká na schválení	
Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Nulla accumsan, elit sit amet varius semper, nulla mauris mollis quam, tempor suscipit diam nulla vel leo. Curabitur ligula sapien, pulvinar a vestibulum quis, facilisis vel sapien. Fusce wisi. Phasellus rhoncus. Et harum quidem rerum facilis est et expedita distinctio.					
Usnesení UP RVŠ [2]	Novela VŠ zákona	11.5.2016	Vojtěch Sameš	čeká na schválení	
Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Nulla accumsan, elit sit amet varius semper, nulla mauris mollis quam, tempor suscipit diam nulla vel leo. Curabitur ligula sapien, pulvinar a vestibulum quis, facilisis vel sapien. Fusce wisi. Phasellus rhoncus. Et harum quidem rerum facilis est et expedita distinctio.					
Test souboru [0]	Novela VŠ zákona	11.5.2016	Vojtěch Sameš	čeká na schválení	
Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Nulla accumsan, elit sit amet varius semper, nulla mauris mollis quam, tempor suscipit diam nulla vel leo. Curabitur ligula sapien, pulvinar a vestibulum quis, facilisis vel sapien. Fusce wisi. Phasellus rhoncus. Et harum quidem rerum facilis est et expedita distinctio.					

Ilustrace 8: Ukázka výpisu Projednávaných dokumentů

3.7. Stahování souborů

V rámci zvýšení bezpečnosti aplikace bylo pro upuštěno stahování souborů pomocí jejich názvu. Ke každému souboru je v databázi uložen unikátní náhodný řetězec (hash) který je představuje část adresy pro stažení souboru.

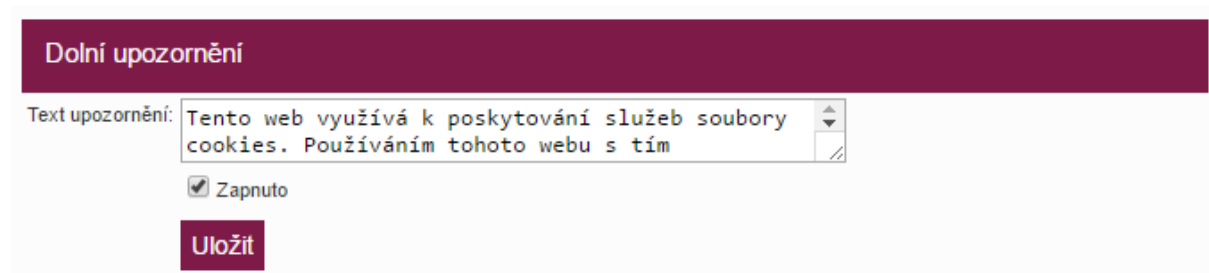
Pro tuto funkci bylo nutné napsat převodní funkci pro doplnění již stávajících souborů. Hash je generován přímo v jazyce SQL, kdy při délce 40 znaků je pravděpodobnost kolize s ohledem na počet souborů prakticky nulová.

```
select concat(  
  char(round(rand()*25)+97),  
  char(round(rand()*25)+97),  
  char(round(rand()*25)+97),  
  char(round(rand()*25)+97),  
  char(round(rand()*25)+97),  
  char(round(rand()*25)+97),  
  char(round(rand()*25)+97),  
  char(round(rand()*25)+97),  
  char(round(rand()*25)+97)  
) as name;
```

Ilustrace 9: Ukázka generování 8 znakového hashe

3.8. Horní a dolní upozornění

Pro splnění zákona o elektronické komunikaci byla přidána funkce dolního a horního upozornění, která při zapnutí zobrazí v horní nebo dolní části monitoru uložený text.



Ilustrace 10: Nastavení dolního upozornění

Horní upozornění slouží především pro informování návštěvníků stránek o informaci, kterou by neměli přehlédnout.

4. Závěr

Tato práce byla věnována vytvoření nové verze portálu akademického senátu, bylo třeba analyzovat stávající kód, odhalit nedostatky a navrhnout nové funkce. Přepsat kód do frameworku Nette, upravit a rozšířit databázi a připsat převodní funkce tam, kde docházelo k nekompatibilitě dat. Těchto úkolů se podařilo dosáhnout.

Díky využití frameworku Nette byla samotná práce velice příjemná a pro autora velice užitečná z hlediska budoucího uplatnění.

Seznam zdrojů

- [1] Nette Dokumentace [online]. [cit. 2016-05-13]. Dostupné z:
<https://doc.nette.org/cs/2.3/>
- [2] SEDLÁŘ, V. Interaktivní zabezpečený webový portál. Dosud neobhajovaná bakalářská práce. Liberec: Technická univerzita v Liberci, FM, 2012
- [3] PRÁVNÍ REGULACE COOKIES V ČESKÉ REPUBLICE [online] [cit. 2016-05-13]
Dostupné z: <http://www.epravo.cz/top/clanky/pravni-regulace-cookies-v-ceske-republice98406.html>

Studium mezních stavů v procesu plošného tváření

Tregler Michal

Sekce - MECHATRONIKA,

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, 2. ročník

Magisterský studijní program – NANOTECHNOLOGIE

Abstrakt: Tato práce se zabývá deformačním chováním hlubokotažné oceli DC06. Primárně pojednává o lomové mechanice spojené se vznikem trhlin a analytické metodě difrakce zpětně odražených elektronů. V experimentální části byly studovány vzorky s dvěma typy reálného poškození pocházejícími z výroby od společnosti Škoda Auto. Všechny připravené zkušební vzorky byly deformovány jednoosým tahem a na základě výsledků získaných z optické a rastrovací elektronové mikroskopie, energiově-disperzní analýzy a difrakce zpětně odražených elektronů byl studován vliv jednotlivých poškození na deformační chování materiálu.

Klíčová slova: lomová mechanika, plošné tváření, EBSD, mikroskopie

1 Úvod

V moderním průmyslu je lomová mechanika nepostradatelný nástroj při zlepšování mechanických vlastností technických materiálů. Zároveň slouží k prevenci proti lomovému porušení konstrukčních součástí, umožňuje odhalit slabá místa, kde by pod daným zatížením mohlo dojít k iniciaci a následnému šíření lomu. Lomová mechanika se zabývá mikroskopickými krystalografickými vadami, které se běžně vyskytují v reálných materiálech, a také predikcí makroskopických defektů mechanických součástí. K popisu příčin vzniklých vad je často využívána v souvislosti s lomovou mechanikou fraktografie, která nám umožní ověřit teoretické předpoklady pro vznik a rozvoj materiálových vad a identifikovat místo a příčinu vzniku lomu.

Pro hodnocení lomového chování se využívají různá modelová kritéria, tato práce se zabývá možností využití poměrně nové techniky difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD). EBSD je technika založená na analýze difrakčního obrazce vznikajícího při interakci elektromagnetického vlnění (elektronového svazku) s krystalovou mřížkou polykrystalických materiálů. Vyhodnocením těchto obrazců lze získat řadu informací: identifikaci krystalové mřížky a její orientaci, velikost a orientaci jednotlivých zrn v místě iniciace lomu, mapování vzájemných hranic zrn či lokální i celkovou texturu povrchu. Díky těmto postupům jsme schopni detailně popsat mikrostrukturu trhliny, případně najít vztah mezi vlastnostmi a zpracováním materiálu.

Cílem této práce bylo posoudit vliv různých typů vad a míry přetvoření na spolehlivost a jakost v oblasti plošného tváření v karosářském odvětví. Za tímto účelem je využita především metoda EBSD. Snahou bylo vyvinout a ověřit metodiku využití tohoto mikroanalytického nástroje pro aplikace související s řešením výrobních a technologických problémů v oddělení VFS1 Škoda Auto Mladá Boleslav, se kterým bylo při řešení této práce úzce spolupracováno.

Pro optimalizaci metodiky hodnocení deformace pomocí EBSD byly zkoumány simulovaně poškozené vzorky [1],[2]. V této práci se zabývám možností zavést tuto metodiku pro hodnocení reálných defektů v tomto případě přímo z výroby firmy Škoda Auto.

2 Materiály a metody použité v experimentu

2.1 Materiál

Pro experiment byl zvolen materiál DC06, který je využíván v automobilovém průmyslu převážně k výrobě rámu dveří. Jedná se o hlubokotažnou nízkouhlíkovou feritickou ocel, která je mikrolegována titanem s elektrolyticky nanesenou vrstvou zinku.

2.2 Princip metody EBSD

Difrakce zpětně odražených elektronů, neboli EBSD, je fyzikální jev, kdy v důsledku difrakce elektronů na krystalové mřížce zkoumaného vzorku dochází k tvorbě takzvaných Kikuchiho linií na fluorescenčním stínítku detektoru (obr. 1a – EBSD uspořádání v SEM). Pro základní pochopení principu EBSD postačí tzv. dvojinterakční model [3],[4].

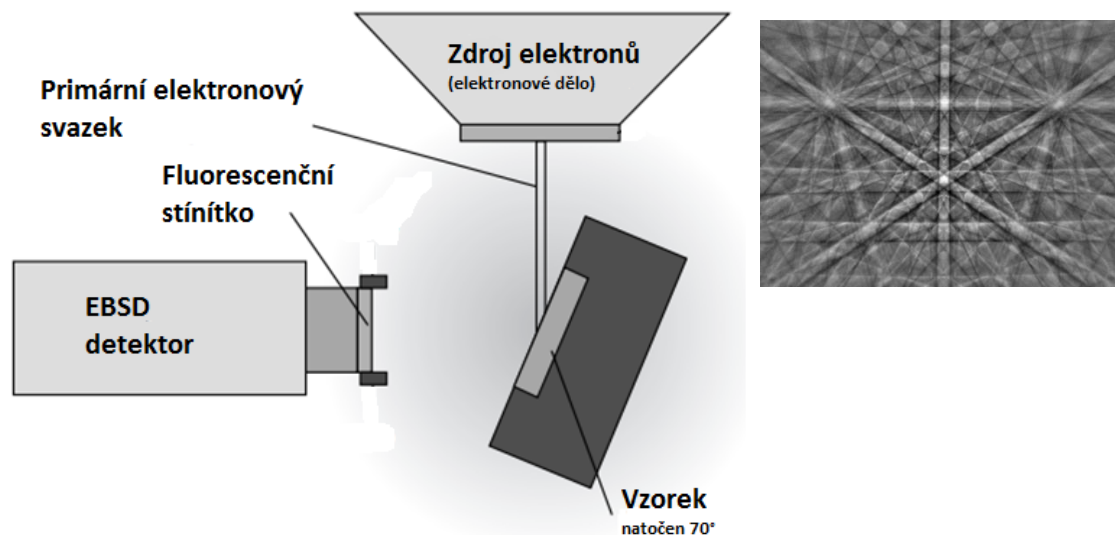
Podle tohoto modelu vznikají EBSD obrazce ve dvou nezávislých fázích. Nejprve proniknou primární elektrony do určité hloubky krystalické látky, kde nastává jejich rozptyl. Vznikají difuzně rozptýlené elektrony, které se šíří hmotou vzorku. Je vysoká pravděpodobnost, že tyto elektrony (BSE) naleznou vhodně orientované systémy krystalových rovin, na nichž bude splněna Braggova difrakční podmínka vyjádřená rovnicí

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Kde n je celé číslo (řád difrakce), λ je vlnová délka difraktovaného elektronu, d_{hkl} je mezivířinná vzdálenost dané osnovy krystalových rovin a θ je úhel, pod nímž elektron dopadá na sledovanou osnovu rovin.

Po difrakci vystupují elektrony ze vzorku po přímkových trajektoriích, které tvoří povrchy takzvaných Kosselových kuželů, jež reprezentují všechny varianty prostorového rozložení dopadajícího a difraktovaného paprsku pro daný systém rovin d_{hkl} . Každé osnově rovin přísluší dvojice těchto kuželů. Postavíme-li těmto kuželům do cesty rovinné fluorescenční stínítko, vzniká na něm dvojice difrakčních čar (obr. 1b), které reprezentují danou osnovu krystalových rovin.

Takto získaný difrakční obrazec pak nese řadu informací, které lze interpretovat ve vztahu ke krystalografii zkoumaného vzorku. Například úhly mezi difrakčními pásy odpovídají úhlům mezi osnovami zdrojových rovin; šířka difrakčních pásů odpovídá převrácené hodnotě mezivířinné vzdálenosti; ostrost hranice difrakčních pásů souvisí s elastickou napjatostí mřížky; kontrast difrakčních pásů vůči pozadí je měřítkem hustoty dislokací; přítomnost difrakčních pásů vyšších řádů je měřítkem plastického přetvoření materiálu apod. [5].

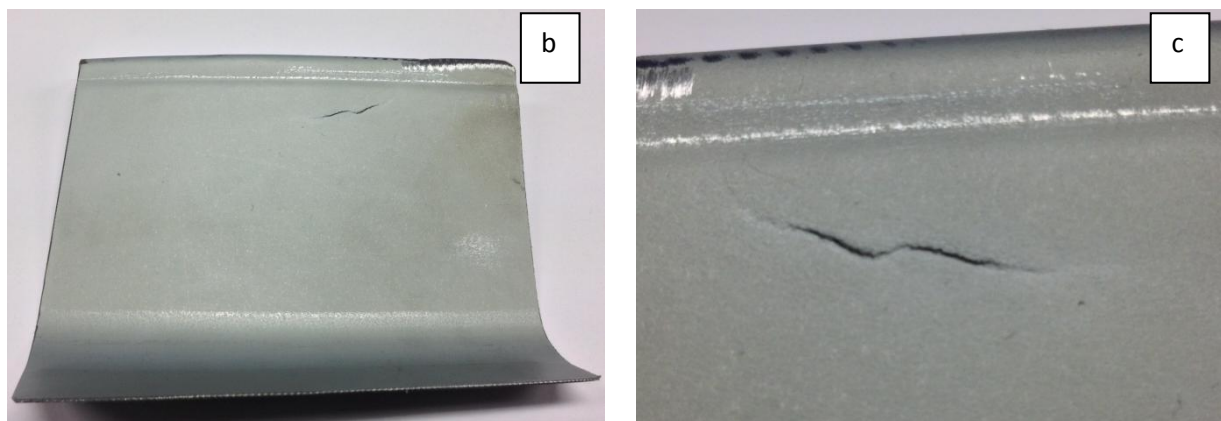


Obr. 1: (a) Schéma umístění vzorku v SEM při EBSD [20], (b) Kikuchiho linie krystalického materiálu.

3 Výsledky

V této práci byla snaha přiblížit reálnou analýzu vzorků s trhlinami, jež pocházejí přímo z výroby Škoda Auto, a poukázat tak na využitelnost EBSD metodiky v praxi. Na obr. 2a,c vidíme dvě typově odlišné trhliny (P1/2), které byly iniciovány rozdílným způsobem.

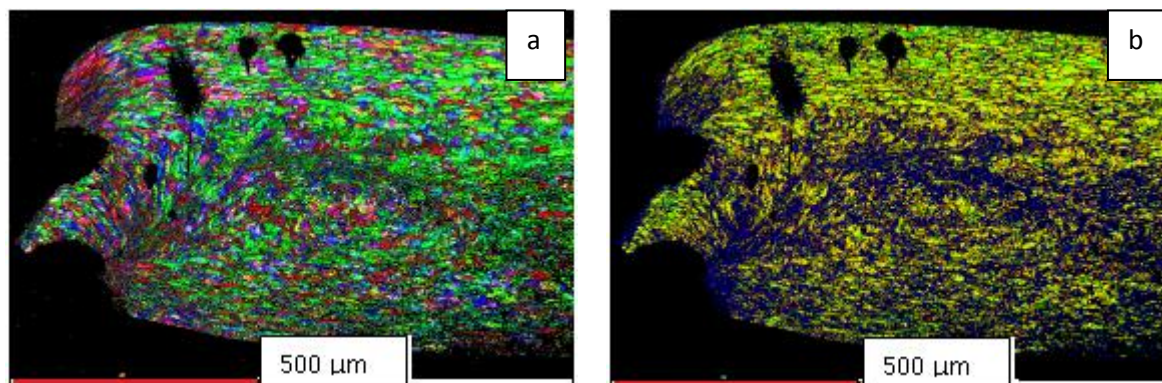




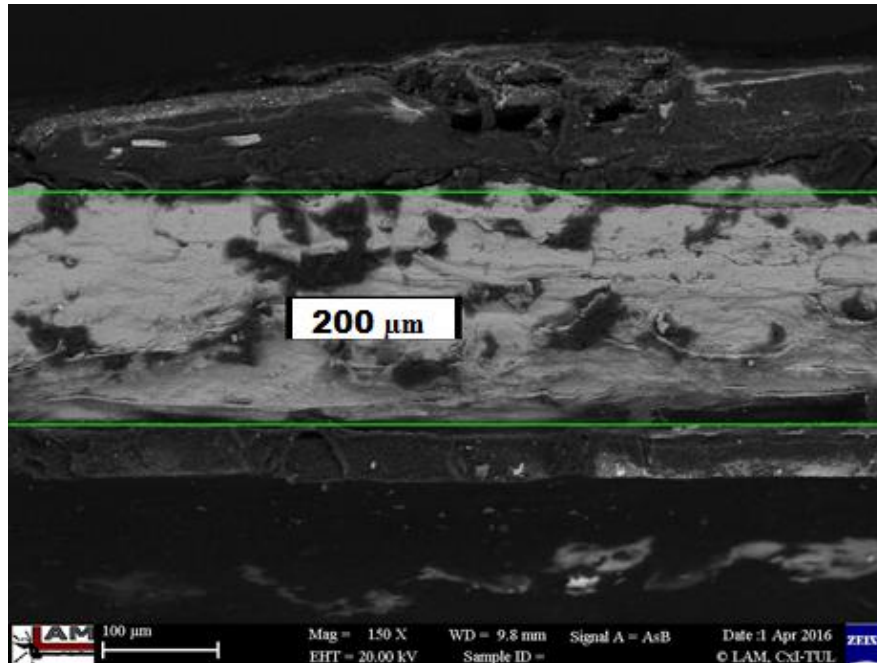
Obr. 2: (a) P1 – trhlina vzniklá na ostré hraně bočnice, (b) P2 – trhlina v ploše tvářeného materiálu, (c) P2 – detail.

V této práci jsme k vyhodnocení získaných EBSD dat používali dvě hlavní techniky. První technikou je generování IPF map (obr. 3a), které graficky znázorňují orientaci krystalové mřížky ve vztahu ke zvolenému souřadnicovému systému. Druhá metoda, zvaná mapa lokálních misorientací (Local Misorientation Maps - obr. 3b,8b,9a,b), zobrazuje deformaci malých oblastí. Spočítá průměrnou dezorientaci mezi každým naměřeným bodem a jeho osmi sousedy. Tyto mapy tedy zobrazují deformaci malých oblastí nezávisle na velikosti zrna.

Průřez oblastí iniciace lomu z bočnice (obr. 2a) je vidět na obrázku 3. Tyto dvě mapy (obr. 3a,b) nás informují o nadměrném přetvoření materiálu a jeho následném prasknutí v místě, kde došlo k vyčerpání plasticity. Tloušťka materiálu se po přetvoření snížila ze 700 na 200 μm (obr. 4). Takto extrémní přetvoření v kombinaci s malým poloměrem zaoblení prokazatelně způsobilo oslabení materiálu, které vedlo k lomovému porušení.

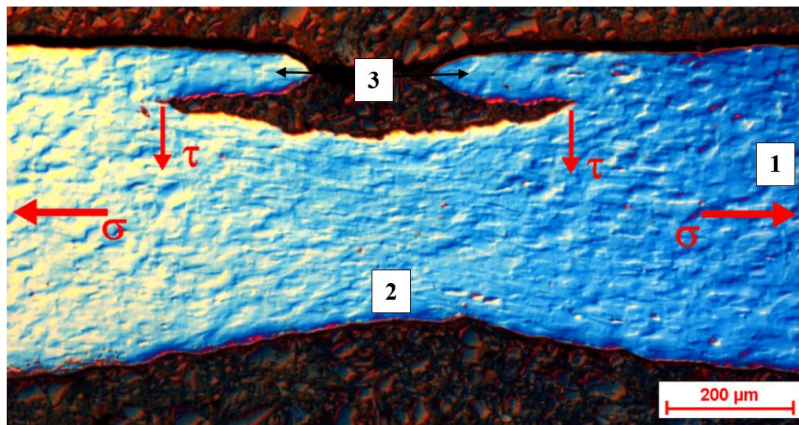


Obr. 3: P1 - oblast iniciace lomu, bočnice, průřez (a) IPF X mapa, (b) LM mapa.



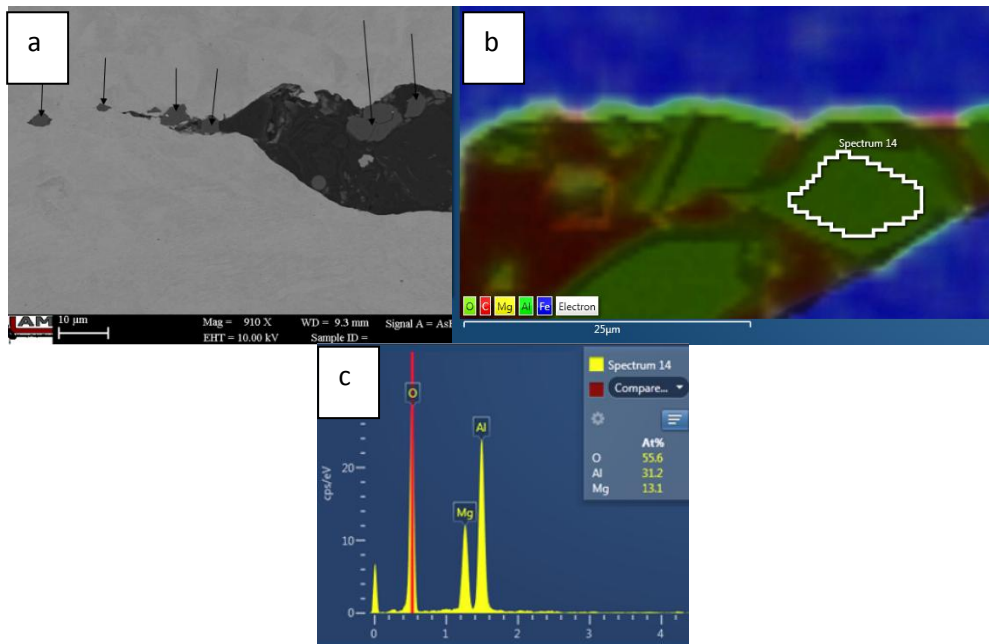
Obr. 4: P1 – tloušťka deformovaného plechu v místě vzniku trhliny.

Na snímku 5 vidíme průřez trhlinou podobného charakteru jako na obr. 2b,c. Pro lepší porozumění jsou označeny směry hlavního tahového a smykového napětí. Počáteční tloušťka materiálu byla 0,7 mm. Tvářením se tloušťka materiálu snížila na 0,51 mm (redukce 27 %). Tloušťka v oblasti krčku byla vlivem silné lokální deformace 0,28 mm (za předpokladu, že límec je nedeformován se dostaneme přibližně na ztenčení 55 %).



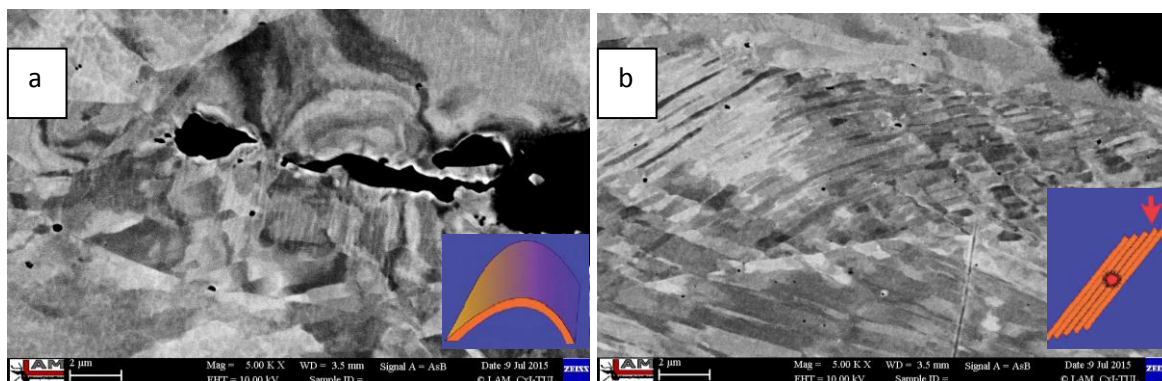
Obr. 5: P2 - průřez trhlinou nalezenou v rámu dveří. Dobře rozpoznatelné části trhliny: okolní plech (1), krček (2) a límec (3). σ - směr hlavního tahového napětí, τ - směr smykového (tečného) napětí [24].

Obr. 6a zobrazuje chemický kontrast levého kořene trhliny z obr. 5. Uvnitř trhliny a jejím okolí byly nalezeny vměstky (označeny šipkami). Částice byly identifikovány na základě lokální chemické EDS analýzy (obr. 6b,c) jako $MgAl_2O_4$ a získaný EBSP odpovídal BCC krystalové mřížce. Z BSE snímku v orientačním kontrastu (obr. 7) je zřejmé, že přítomné tvrdé částice působí jako koncentrátoři napětí a způsobují iniciaci a šíření trhlin v průběhu tváření.

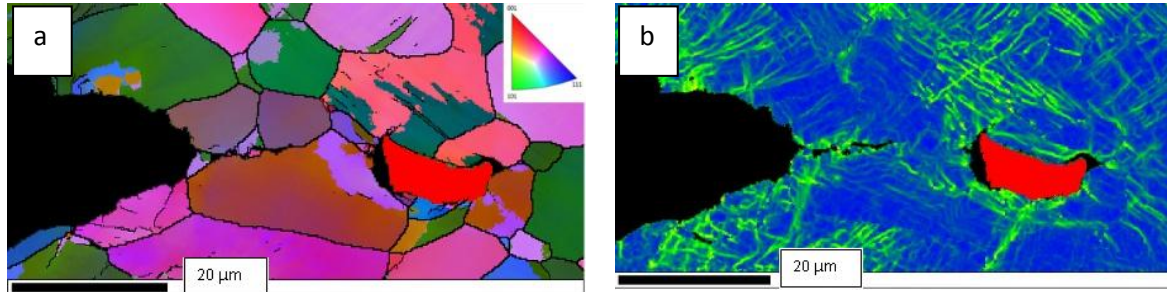


Obr. 6: P2 – (a) SEM BSE snímek kořene trhliny. Částice odlišné fáze jsou označeny šipkami, (b) EDS mapa znázorňující rozložení prvků, (c) Získané ED spektrum a kvantitativní výsledky.

Výsledky detailního EBSD mapování jsou zobrazeny na obr. 8. Eulerova mapa (obr. 8a) odhaluje strukturu zrn a je viditelné, že kořen trhliny se šíří po hranicích zrn. Na druhou stranu LMM (obr. 8b) stejného místa trhliny jasně ukazuje vysokou míru napětí v okolí kořene trhliny i okolo přítomných částic. Oblasti s vysokou hustotou dislokací jsou znázorněny světle zelenou barvou.



Obr. 7: P2 - Použitím BSE v orientačním kontrastu můžeme snadno sledovat a rozlišit oblasti se zbytkovým napětím a plastickou deformací. (a) Elastické pnutí v kořeni trhliny a okolo vměstků viditelné jakožto stínování, (b) skluzové deformační pasy vzniklé vlivem tahového namáhání.



Obr. 8: P2 - detailní EBSD mapy pravé části trhliny (obr. 5), cizorodá částice je zvýrazněna červenou barvou – značí naprosto odlišnou orientaci vůči původnímu materiálu. (a) Eulerova mapa, ze které je zřejmé šíření trhliny po hranici zrn, (b) LM mapa zobrazuje napětové pole v okolí trhliny a částice – lze si povšimnout šíření kořene trhliny přímo ve směru částice.

Pozorované oblasti s vysokou mírou misorientace v nejbližším sousedství cizích částic potvrzují, že částice působí jako koncentrátor napětí, které vede k prasknutí materiálu v průběhu deformace.

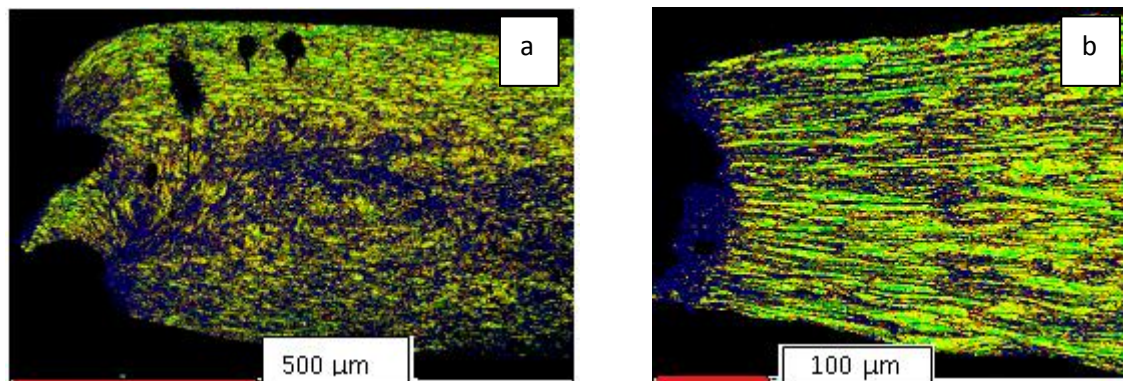
4 Diskuse

Defektní vzorky z výroby ŠA

Relativně vysoký podíl vzorků z provozu dodaných za účelem stanovení příčiny vzniku defektu byly vzorky typu P2. Tyto vzorky se povětšinou vyznačovaly charakteristickou morfologií trhliny vyskytující se v ploše tvářeného vzorku (obr. 2b,c). Pomocí metalografické analýzy těchto trhlin byly objeveny cizí částice, které se vyskytovaly v rovině trhliny. EDS analýzou byly tyto vměstky chemicky identifikovány jako $MgAl_2O_4$ (obr. 6). U materiálu dochází vlivem tahového napětí k tvorbě krčku, zatímco současně působící smykové napětí otevírá trhlínu paralelně s rovinou plechu (obr. 5) [2]. Jak je zřejmé z obr. 8a, trhlina se intergranulárně (po hranicích zrn) šíří směrem k dalším částicím, na nichž je patrná koncentrace napětí (obr. 8b). Na obr. 7a (orientační kontrast pomocí BSE) jsou napětové zóny v okolí tvrdých částic a okolo kořene trhliny dobře viditelné. Z pohledu odpovědnosti je jasné, že za tento typ vady nese plnou zodpovědnost výrobce materiálu.

V menší míře se vyskytující, ale o to závažnější jsou trhliny typu P1. Na obrázku 9 jsou k porovnání dvě mapy lokální misorientace, kde první mapa LMM (obr. 9a) zachycuje dvě hlavní lomová ohniska na reálném vzorku P2 ze ŠA. Stojí za povšimnutí, že materiál je v těchto místech téměř amorfizován, a to dokonce ve větší míře než v místě přetrhu u simulovaného vzorku

(obr. 9b) [2], který byl přetržen při tahové zkoušce. Z obr. 9a je také zřejmé, že ke vzniku vady typu P1 došlo v důsledku extrémního přetvoření materiálu.



Obr. 9: (a) P2 bočnice – LMM, (b) S50 - LMM v místě přetržení.

Za výskyt podobných defektů jsou zodpovědní především designéři resp. nedostatečná komunikace mezi designéry a technology v otázce agresivních tvarů a tvářitelnosti materiálu.

Hodnocení reálných vzorků s trhlinami ve vztahu dodavatel vs. Škoda Auto

Účelem zavádění nových přístupů k hodnocení deformace jsou v drtivé většině případů spory o finanční náhradu poškozeného materiálu a ztrát zapříčiněných zastavením výrobní linky. Experimentální výsledky prokázaly, že důslednou studií těchto defektů lze vznik podobných trhlin objasnit, nebo dokonce predikovat a zabránit.

Metodika vyvíjená v této práci se osvědčila a na základě toho byla využita i pro řešení zakázek z externích firem např: napětím iniciovaná lokální koroze; nestabilita PVD procesu při naprašování tenkých vrstev; stanovení původu deformace střešních nosníků apod.

Zdroje:

1. Kejzlar P., Pilvousek T. a Tregler M.: *Determination of DC06+ZE sheet crack cause*. Liberec : Local mechanical properties, 2015., ISSN 1012-0386, doi 10.4028.
2. Tregler M., Kejzlar P., Pilvousek T., Andršová Z., Voleský L.: *The Study of Deformation Behaviour of DC06 Deep Drawing Steel*. Manufacturing Technology, Vol. 16, No. 1, pp 284-289, 2016-02. ISSN: 1213-2489.
3. Zhou, Weilie, Wang. *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*. New York : Springer,, 2007. ISBN 0-387-33325-8.
4. MAN, O. *Aplikace metody difrakce zpětně odražených elektronů v materialovém inženýrství*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 129 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jiří Švejcar, CSc.
5. SCHWARTZ, Adam J, Mukul KUMAR a B ADAMS (eds.). *Electron backscatter diffraction in materials science*. New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000. ISBN 0-306-46487-X.

Název	Studentská vědecká a odborná činnost 2016 - Mechatronika
Autor	kolektiv autorů
Vydavatel	Technická univerzita v Liberci
Určeno pro	studenty
Schváleno	Rektorátem TUL dne 23.5.2016, čj. RE 17/16
Vyšlo	v květnu 2016
Vydání	1.
Počet stran	84
Tiskárna	Vysokoškolský podnik Liberec, spol. s r.o., Studentská 1402/2, Liberec
Číslo publikace	55-017-16

ISBN 978-80-7494-282-2