

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

304 232

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C23C 20/06 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2011-712**
(22) Přihlášeno: **08.11.2011**
(30) Právo přednosti:
08.11.2011 CZ
(40) Zveřejněno: **15.05.2013**
(Věstník č. 20/2013)
(47) Uděleno: **04.12.2013**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku:
15.01.2014
(Věstník č. 3/2014)

(56) Relevantní dokumenty:

Chem. Mater. 2005, 17 (6) s. 1290-1295 (abstrakt); Applied Surface Science 2010, 256 s. 6060-6064 (kap. 2 s. 6061); Biosensors and Bioelectronics 2011, 26 s. 4124-4132 (abstrakt, fig. 1, s. 4126); Toxicology 2010, 269, s. 41-53 (s. 42); Essentials of Chemical Biology (A. Miller, J. Tanner) Wiley 2008 s. 207; ACS Appl. Mater. Interface 2011, 3(8) s.2869-2977 (abstrakt); Composites Science and Technology 65 (2005) s. 2300-2313. US 2011/0152553 A1: 62391.

(73) Majitel patentu:

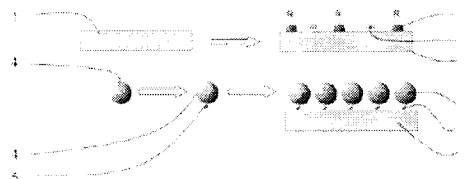
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Praha 6, CZ
ROYAL NATURAL MEDICINE, s.r.o., Meziboří,
CZ

(72) Původce:

Švorčík Václav Prof. Ing. DrSc., Praha 7, CZ
Stibor Ivan Prof. Ing. CSc., Praha 9, CZ
Šaroch Jan PaedDr., Děkov, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Dobroslav Musil, patentová kancelář, Ing.
Dobroslav Musil, Cejl 38, Brno, 60200



(54) Název vynálezu:

Způsob ukotvení uhlíkových nanočástic na povrch podkladu a substrát obsahující podklad s ukotvenou vrstvou uhlíkových nanočástic

(57) Anotace:

Vynález se týká způsobu ukotvení uhlíkových nanočástic na povrch podkladu, u kterého se mezi povrchem podkladu a uhlíkovými nanočásticemi vytvoří chemická vazba na bázi aminoskupiny (-NH₂), resp. fyzikální vazba na bázi organické látky obsahující merkaptoskupinu (-SH) a/nebo hydroxyskupinu (-OH) a/nebo aminoskupinu (-NH₂). Vynález se také týká substrátu obsahujícího podklad a vrstvu uhlíkových nanočástic, která je k podkladu ukotvena chemickou vazbou na bázi aminoskupiny (-NH₂), resp. fyzikální vazbou na bázi organické látky obsahující merkaptoskupinu (-SH) a/nebo hydroxyskupinu (-OH) a/nebo aminoskupinu (-NH₂).

CZ 304232 B6

Způsob ukotvení uhlíkových nanočástic na povrch podkladu a substrát obsahující podklad s ukotvenou vrstvou uhlíkových nanočástic

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobů ukotvení uhlíkových nanočástic na povrch podkladu.

10 Vynález se dále týká substrátů obsahujících podklad a vrstvu uhlíkových nanočástic.

Dosavadní stav techniky

15 Uhlíkové nanočástice, např. ve formě průmyslově vyráběných sazí, obecně tvoří skupinu látek s obsahem amorfního uhlíku nad 97 % a v podstatě neuspořádanou strukturou, jejichž velikost se obecně pohybuje pod 1 mikrometrem. Díky své povaze a velkému měrnému povrchu však tyto nanočástice prakticky neexistují jednotlivě a již během výrobního procesu se shlukují (agregují) do řetězců a/nebo trsů (klastřů). Struktura těchto útvarů pak předurčuje celkové vlastnosti uhlíkových nanočástic, zejména jejich adsorpční vlastnosti, hustotu, elektrickou vodivost, absorpci UV záření či viditelného světla, atd., a tím i možnosti jejich praktického využití.

25 V současné době se různé typy uhlíkových nanočástic, resp. průmyslově vyráběných sazí používají v mnoha odvětvích průmyslové chemie, například v gumárenském nebo plastikářském průmyslu, kde slouží zejména jako UV stabilizátory, antioxidanty, barviva či přísady upravující elektrickou a tepelnou vodivost a elektromagnetické charakteristiky plastů a pryží. Kromě toho se díky své rozvinuté porézní struktuře využívají rovněž jako nosiče katalyzátorů, případně k zachycování plynných polutantů ve spalovnách odpadů, či při likvidaci ropných havárií, apod. Při těchto aplikacích však uhlíkové nanočástice nejsou ukotveny na povrch podkladu, ale v náhodném uspořádání zakomponovány jako jedna z několika složek do jeho vnitřní struktury.

30 Aktuálně neexistuje způsob, jakým by se daly tyto uhlíkové nanočástice ukotvit na povrch vhodného podkladu, například vrstvy polymeru či skla, a díky tomu je efektivněji použít ve stávajících aplikacích, nebo v řadě jiných aplikací, například jako nosiče dalších vrstev, které se na daný podklad zachycují jen neochotně nebo vůbec.

35 Cílem vynálezu je odstranit nevýhody stavu techniky a navrhnout způsob ukotvení uhlíkových nanočástic na vhodný podklad, který by zajistil dostatečnou pevnost a odolnost jejich uložení. Kromě toho je cílem vynálezu také substrát, který obsahuje podklad, na němž je tímto způsobem ukotvena vrstva uhlíkových nanočástic.

40

Podstata vynálezu

45 Cíle vynálezu se dosáhne způsobem ukotvení uhlíkových nanočástic na povrch podkladu, jehož podstata spočívá v tom, že se mezi povrchem podkladu a uhlíkovými nanočásticemi vytvoří chemická vazba na bázi aminoskupiny ($-NH_2$), která je dostatečně odolná pro většinu uvažovaných aplikací.

50 Nejvhodnější možnosti pro vytvoření této chemické vazby je chemická reakce mezi radikály a/nebo konjugovanými dvojnými vazbami vytvořenými na povrchu podkladu vysokoenergetickým působením a/nebo kyslíkatými skupinami vytvořenými následnou oxidací alespoň části radikálů a/nebo kyslíkatými skupinami vytvořenými následnou oxidací alespoň části radikálů a/nebo dvojných vazeb s aminoskupinou ($-NH_2$) zavedenou předem na uhlíkové nanočástice. Vhodnými způsoby vysokoenergetického působení je přitom například působení excimerovým laserem, 55 plazmou, UV zářením.

Pro zavedení aminokyseliny na uhlíkové nanočástice je pak možné použít tři různé postupy nebo libovolnou kombinaci alespoň dvou z nich. První z těchto postupů spočívá v zavedení aminoskupiny ($-NH_2$) na povrch uhlíkových nanočástic elektrofilní aromatickou nitrací a její následnou redukci na aminoskupinu ($-NH_2$). Pro aromatickou nitrací se přitom s výhodou použije nitrační směs kyselina sírové a kyseliny dusičné v poměru 1:1, a pro následnou redukci dithioničitan sodný ($Na_2S_2O_4$).

Druhý z postupů pak spočívá v přímé adici aminu za podmínek jeho mikrovlnné aktivace, např. v mikrovlnném reaktoru.

Třetí z postupů je založen na oxidaci uhlíkových nanočástic během které se zvýší počet karboxylových skupin ($-COOH$) na jejich povrchu, načež se tyto skupiny převedou na své chloridy ($-COCl$), které se dále reakcí s di- a polyamidy převedou na amidaminy. Pro převedení karboxylových skupin ($-COOH$) na jejich chloridy ($-COCl$) se přitom s výhodou použije jejich reakce s přebytkem thionylchloridu, a pro převod chloridů ($-COCl$) na amidaminy jejich reakce s přebytkem ethylendiaminu.

Kromě toho se cíle vynálezu dosáhne také způsobem ukotvení uhlíkových nanočástic na povrch podkladu, jehož podstata spočívá v tom, že se mezi povrchem podkladu a uhlíkovými nanočásticemi vytvoří fyzikální vazba na bázi organické látky obsahující merkaptoskupinu ($-SH$) a/nebo hydroxyskupinu ($-OH$) a/nebo aminoskupinu ($-NH_2$).

Nejvhodnějším způsobem pro vytvoření této fyzikální vazby je navázání organické látky na povrch podkladu chemickou reakcí mezi její merkaptoskupinou ($-SH$) a/nebo hydroxyskupinou ($-OH$) a/nebo aminoskupinou ($-NH_2$) a radikály a/nebo konjugovanými dvojnými vazbami, které se předem vytvoří na povrchu podkladu vysokoenergetickým působením a/nebo kyslíkatými skupinami, které se vytvoří následnou oxidací alespoň části radikálů a/nebo konjugovaných dvojných vazeb. Předtím a/nebo potom a/nebo během toho se na organickou látku prostřednictvím adsorpce připojí uhlíkové nanočástice.

Organickou látkou přitom může být například ethandithiol, bifenyldithiol, polyethylenglykol, cysteamin, nebo jejich směs.

Vhodným podkladem pro ukotvení uhlíkových nanočástic je ve všech variantách polymerní fólie, vrstva polymerních nanovláken, sklo, kov, vrstva polovodiče, nebo libovolný jiný podklad, který na svém povrchu obsahuje takovou vrstvu.

Pro vysokoenergetické působení na podklad je možné ve všech variantách použít například excimerový laser a/nebo plazmu a/nebo UV záření a/nebo ultrazvuk.

Dále se cíle vynálezu dosáhne také substrátem obsahujícím podklad a vrstvu uhlíkových nanočástic, jehož podstata spočívá v tom, že vrstva uhlíkových nanočástic je na povrchu podkladu ukotvena prostřednictvím chemické vazby vytvořené chemickou reakcí mezi aminoskupinou ($-NH_2$) zavedenou na uhlíkových nanočásticích a radikály a/nebo konjugovanými dvojnými vazbami a/nebo kyslíkatými skupinami na povrchu podkladu.

Kromě toho se cíle vynálezu dosáhne substrátem, který obsahuje podklad a vrstvu uhlíkových nanočástic, jehož podstata spočívá v tom, že vrstva uhlíkových nanočástic je na povrchu podkladu ukotvena prostřednictvím fyzikální vazby na bázi organické látky, která je prostřednictvím chemické vazby vytvořené chemickou reakcí mezi její merkaptoskupinou ($-SH$) a/nebo hydroxyskupinou ($-OH$) a/nebo aminoskupinou ($-NH_2$) a radikály a/nebo konjugovanými dvojnými vazbami a/nebo kyslíkatými skupinami na povrchu podkladu připojena k povrchu podkladu, přičemž na její volnou část jsou adsorbovány uhlíkové nanočástice.

55

V obou variantách pak může být na vrstvě uhlíkových nanočástic uložena další vrstva, dle určení substrátu například vrstva uhlíku s adsorpčními vlastnostmi, vrstva elektricky vodivého materiálu, vrstva živých buněk, apod.

- 5 Vhodným podkladem substrátu je polymerní fólie, vrstva polymerních nanovláken, sklo, kov, vrstva polovodiče, nebo jiný podklad, který na svém povrchu obsahuje takovou vrstvu.

10 Objasnění výkresů

10

Na přiloženém výkrese je na obr. 1 schematicky znázorněn vývojový diagram jednoho ze způsobů ukotvení uhlíkových nanočástic na povrch podkladu podle vynálezu, na obr. 2 vývojový diagram druhého ze způsobů ukotvení uhlíkových nanočástic na povrch podkladu podle vynálezu, na obr. 3 TEM snímek použitých uhlíkových nanočástic, na obr. 4a snímek z optického mikroskopu s živými buňkami uložených na fólii z polyesteru, na obr. 4b snímek z optického mikroskopu s živými buňkami uloženými na fólii z polyesteru předem upravené působením plazmy, a na obr. 4c snímek z optického mikroskopu s živými buňkami uložených na fólii z polyesteru na jejímž povrchu je způsobem podle vynálezu ukotvena vrstva uhlíkových nanočástic.

20

Příklady uskutečnění vynálezu

Pro ukotvení uhlíkových nanočástic (průmyslově vyráběných sazí) na povrch podkladu lze použít dva způsoby podle vynálezu, které vyžadují stejnou přípravu podkladu, a vedou ke srovnatelným výsledkům. Oba postupy jsou schematicky znázorněny vývojovými diagramy na obr. 1 a obr. 2.

Příprava podkladu 1, který může být tvořen polymerem, s výhodou například ve formě fólie nebo vrstvy nanovláken, sklem, polovodičem nebo kovem, nebo který obsahuje takovou povrchovou vrstvu, spočívá v jeho úpravě, během které degradují chemické vazby na jeho povrchu. Tím se na něm vytváří chemicky aktivní místa tvořená radikály 2 a/nebo konjugovanými dvojnými vazbami 3, z nichž alespoň část při styku s okolní atmosférou oxiduje za vzniku kyslíkatých skupin, jako například karbonylových skupin ($-\text{CO}$), karboxylových skupin ($-\text{COOH}$), esterových skupin odvozených od karboxylových kyselin ($-\text{COOR}$, kde R představuje substituent), apod. Tuto úpravu přitom lze s výhodou provést působením vysokoenergetického svazku na povrch podkladu 1, například excimerovým laserem, plazmou, UV zářením, ultrazvukem, iontovým svazkem, apod., případně jejich kombinací.

U prvního způsobu podle vynálezu (obr. 1) se pak nezávisle na úpravě podkladu 1 na povrch uhlíkových nanočástic 4 zavede vhodná funkční skupina 5, s výhodou například aminoskupina ($-\text{NH}_2$). Ta pak při následném kontaktu s podkladem 1 reaguje s kyslíkatými skupinami a/nebo radikály 2 a/nebo konjugovanými dvojnými vazbami 3 na jeho povrchu, přičemž se vytváří chemická vazba, díky které se uhlíkové nanočástice 4 ukotví na povrch podkladu 1 ve vrstvě, která kopíruje jeho tvar.

45 Pro zavedení funkční skupiny 5 na uhlíkové nanočástice 4 lze použít tři odlišné postupy, případně jejich vhodnou kombinaci.

První z nich spočívá ve využití části/částí struktury uhlíkových nanočástic 4, která má charakter polycyklických aromatů. Uhlíkové nanočástice 4 se při tohoto postupu podrobí elektrofilní aromatické nitraci, během které se na tyto jejich části kovalentně naváže nitroskupina ($-\text{NO}_2$). Tato skupina se následně redukuje za vzniku kovalentně vázané aminoskupiny ($-\text{NH}_2$) s vlastnostmi odpovídajícími aminoskupině v anilinu. Obecně lze tento postup popsat následujícím schématem:



55

kde Ar představuje část struktury průmyslových sazí s vlastnostmi polycyklických aromatů.

Elektrofilní aromatickou nitrací lze s výhodou provést použitím nitrační směsi tvořené směsí kyseliny sírové a kyseliny dusičné. Do této směsi se při teplotě do 40 °C přidají uhlíkové nanočástice 4, přičemž reakční doba je přibližně 1 hodina při teplotě blízké 20 °C. Za těchto podmínek probíhá nitrace mono- až penta-substituovaných benzenových jader obsažených v uhlíkových nanočásticích 4. Redukce kovalentně vázané nitroskupiny (–NO₂) na kovalentně vázanou aminoskupinu (–NH₂) se pak s výhodou provede účinkem dithioničitanu sodného (Na₂S₂O₄), neboť v takovém případě nevyžaduje žádné zvláštní podmínky a dithioničitan sodný je dobře rozpustný ve vodě.

Na základě výše uvedeného si je průměrný odborník v oboru vědom dalších možností provádění jednotlivých kroků, a proto zde tyto nebudou dále popisovány.

Druhý z postupů pak spočívá ve využití dvojných vazeb mezi atomy uhlíku uhlíkových nanočástic 4 (mimo konjugovaných vazeb). Na tyto vazby se za podmínek mikrovlnné aktivace přímo aduje aminoskupina (–NH₂), nejčastěji aminoskupina primárního aminu. Obecně lze tento postup popsat následujícím schématem:



kde R představuje alifatický uhlíkatý zbytek, R¹ představuje alifatický uhlíkatý zbytek s 1 až 6 atomy uhlíku.

Mikrovlnná aktivace se provádí v komerčním mikrovlnném reaktoru, přičemž požadovaný průběh reakce je umožněn místním zvýšením tlaku a teploty. Konkrétní podmínky mikrovlnné aktivace a jejich volba jsou průměrnému odborníkovi v oboru zřejmé, a proto zde tyto nebudou blíže popisovány.

Třetí postup je pak založen na zvýšení počtu karboxylových skupin (–COOH) na povrchu uhlíkových nanočástic 4 prostřednictvím oxidace. Takto získané karboxylové skupiny (–COOH) se následně převedou na své chloridy (–COCl), které se dále převedou reakcí s di- a polyamidy na příslušné amidaminy. Tento postup lze obecně popsat následujícím schématem:



kde –COOH představuje karboxylovou skupinu na povrchu uhlíkových nanočástic, –COCl její chlorid, a –CO–NH–CH₂–CH₂–NH₂ amidamin.

Pro převedení karboxylových skupin na chloridy lze s výhodou použít například jejich reakci s přebytkem thionylchloridu, a pro následné převedení těchto chloridů na amidaminy jejich samovolnou reakci s přebytkem di- a polyaminu.

Na základě výše uvedeného si je průměrný odborník v oboru vědom dalších možností provádění jednotlivých kroků, a proto zde tyto nebudou dále popisovány.

V případě, kdy není známo rozložení a množství částí využívaných výše popsanými postupy na povrchu použitého typu uhlíkových nanočástic 4, je pro dosažení požadovaného efektu výhodné kombinovat alespoň libovolně dva, případně všechny tři tyto postupy, které pak lze provádět postupně nebo současně.

Příkladné provedení prvního z popisovaných postupů je ilustrováno na následujících příkladech provedení.

Příklad 1

Do 500 ml reaktoru umístěného v chladicí lázni s ledovou vodou se uložilo 50 ml koncentrované kyseliny dusičné, do které se za stálého míchání přikapalo 50 ml koncentrované kyseliny sírové takovou rychlostí, že se teplota reakční směsi pohybovala v rozmezí 20 až 30 °C. Takto připravená nitrační směs se pak míchala ještě 30 minut bez chlazení. Následně se do ní najednou přidalo 2,5 g průmyslových sazí, jejichž tvar je zřejmý z TEM snímku na obr. 3. V důsledku toho se teplota směsi samovolně nepatrně zvýšila, přičemž se současně během cca 5 minut podstatně zvýšila její viskozita, což si vyžádalo úpravu otáček míchadla, aby se směs i nadále promíchávala v celém objemu. Reakce (elektrofilní nitrace) probíhala při neustálém míchání po dobu 1 hodiny. Po uplynutí této doby se směs zředila 2 litry studené vody. Vytvořená černá sraženina se nechala sedimentovat, a největší možné množství vodné vrstvy se odstranilo dekantováním, zbytek se odsál na fritě S4. Následně se sraženina promyla 5 x 200 ml deionizované vody, přičemž po čtvrtém promytí již bylo její pH totožné s neionizovanou vodou. Poté se promyla 3 x 250 ml izopropylalkoholu a sušila 12 hodin na vzduchu při pokojové teplotě a 1 hodinu při teplotě 120 °C. Při tomto postupu se na uhlíkové nanočástice kovalentně navázala nitroskupina ($-\text{NO}_2$).

Následně se takto připravené uhlíkové nanočástice podrobily redukci nitroskupiny ($-\text{NO}_2$) na kovalentně vázanou aminoskupinu ($-\text{HN}_2$). 2,6 g těchto nanočástic se suspendovalo v 50 ml destilované vody s následným přidavkem 20 ml koncentrovaného vodného amoniaku. Takto vytvořená směs se míchala 15 minut při pokojové teplotě. Poté se po částech přidalo 28 g čerstvého 85% dithioničitanu sodného ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), v důsledku čehož se směs lehce samovolně zahřála. Následovalo míchání přes noc při pokojové teplotě. Poté se ke směsi přidalo 20 ml ledové kyseliny octové zředěné 100 ml vody a následovalo zahřívání po dobu 5 hodin až k refluxu. Po uplynutí této doby se směs ochladila a zředila 2 litry vody a nechala usadit. Horní vrstva vody se odlíla a zbytek se odsál na fritě S4. Sraženina se postupně promyla 5 x 150 ml deionizované vody a 3 x 150 ml isopropylalkoholu. Poté se promyla 3 x 250 ml isopropylalkoholu a sušila 12 hodin na vzduchu při pokojové teplotě, a poté 1 hodinu při teplotě 120 °C. Při tomto postupu se kovalentně navázaná nitroskupina ($-\text{NO}_2$) redukovala na kovalentně vázanou aminoskupinu ($-\text{HN}_2$).

Z 0,5 g uhlíkových nanočástic s kovalentně vázanou aminoskupinou ($-\text{NH}_2$) se přidáním 100 ml vody vytvořila vodní suspenze. Do ní se na 1 hodinu ponořil podklad tvořený polymerní fólií z polyethylenu (PE) o tloušťce 25 μm , na jejímž povrchu byly předtím během 2 minut působením 1000 pulzů (20 až 40 ns) excimerového KrF laseru o vlnové délce 248 nm, s opakovací rychlostí 11 Hz vytvořeny radikály a/nebo konjugované dvojně vazby, z nichž se alespoň část následnou oxidací přetvořila na kyslíkaté skupiny. Přitom došlo k chemické reakci mezi aminoskupinou ($-\text{NH}_2$) zavedenou na uhlíkových nanočásticích a kyslíkatými skupinami a/nebo radikály a/nebo konjugovanými dvojnými vazbami na povrchu podkladu, v jejímž důsledku se uhlíkové nanočástice ukotvily na povrch podkladu.

Přítomnost uhlíkových nanočástic na povrchu podkladu byla následně prokázána mikrokapsli atomových sil (AFM).

Příklad 2

Na uhlíkové nanočástice se stejným způsobem jako v příkladu 1 zavedla aminoskupina ($-\text{NH}_2$) a stejným způsobem se z nich vytvořila vodní suspenze. Do takto vytvořené vodní suspenze se na 1 hodinu uložil podklad tvořený polymerní fólií z polyethylenu (PE) o tloušťce 25 μm , na jehož povrchu byly předtím působením inertní argonové plazmy o výkonu 10 W po dobu 300 sekund v podtlaku 10 Pa vytvořeny radikály a/nebo konjugované dvojně vazby, z nichž se alespoň část následnou oxidací přetvořila na kyslíkaté skupiny. Mezi aminoskupinou ($-\text{NH}_2$) uhlíkových nanočástic a kyslíkatými skupinami a/nebo radikály a/nebo konjugovanými dvojnými vazbami na povrchu podkladu přitom došlo k chemické reakci, v jejímž důsledku se uhlíkové nanočástice ukotvily na povrch podkladu.

Přítomnost uhlíkových nanočástic na povrchu podkladu byla následně prokázána mikroskopií atomových sil (AFM).

5

Příklad 3

Stejným způsobem jako v příkladu 2 se uhlíkové nanočástice ukotvily na povrch podkladu tvořeného polymerní fólií z polyethylenu (PE) o tloušťce 50 μm . Takto vytvořený substrát se poté sterilizoval ponořením do 75% ethanolu na dobu 1 hodiny a následně se sušil v miskách z polystyrenu.

Na vrstvu uhlíkových nanočástic se následně uložily živé buňky z myší aorty (VSMC) o koncentraci 17000 buněk/ cm^2 . Poté se po 24 hodinách sledovala adheze živých buněk na vrstvě uhlíkových nanočástic, která byla vynikající. Kromě toho se po 72 a 168 hodinách sledoval růst buněk, který byl, jak je zřejmé z obr. 4c, podstatně lepší než v případě podkladu tvořeného fólií z polyethylenu po působení plazmy. (Na snímcích z optického mikroskopu na obr. 4a až 4c je stav po 24 hodinách od uložení buněk).

20

Příklad 4

Na uhlíkové nanočástice se stejným způsobem jako v příkladu 1 zavedla aminoskupina ($-\text{NH}_2$) a stejným způsobem se z nich vytvořila vodní suspenze. Do takto vytvořené vodní suspenze se na 1 hodinu uložil podklad tvořený polymerní fólií z polyethylenu (PET) o tloušťce 50 μm , na jehož povrchu byly předtím působením inertní argonové plazmy o výkonu 10 W po dobu 300 sekund v podtlaku 10 Pa vytvořeny radikály a/nebo konjugované dvojně vazby, a následnou oxidací alespoň části z nich kyslíkaté skupiny. Mezi aminoskupinou ($-\text{NH}_2$) uhlíkových nanočástic a radikály a/nebo konjugovanými dvojnými vazbami a/nebo kyslíkatými skupinami na povrchu podkladu přitom došlo k chemické reakci, v jejímž důsledku se uhlíkové nanočástice ukotvily na povrch podkladu.

Přítomnost uhlíkových nanočástic na povrchu podkladu byla následně prokázána mikroskopií atomových sil (AFM).

35

Příklad 5

Na uhlíkové nanočástice se stejným způsobem jako v příkladu 1 zavedla aminoskupina ($-\text{NH}_2$) a stejným způsobem se z nich vytvořila vodní suspenze. Do takto vytvořené vodní suspenze se na 1 hodinu uložil podklad tvořený sklem o tloušťce 1 mm, na jehož povrchu byly předtím působením inertní argonové plazmy o výkonu 10 W po dobu 300 sekund v podtlaku 10 Pa vytvořeny radikály a/nebo konjugované dvojně vazby, a následnou oxidací alespoň části z nich kyslíkaté skupiny. Mezi aminoskupinou ($-\text{NH}_2$) uhlíkových nanočástic a radikály a/nebo konjugovanými dvojnými vazbami a/nebo kyslíkatými skupinami na povrchu podkladu přitom došlo k chemické reakci, v jejímž důsledku se uhlíkové nanočástice ukotvily na povrch podkladu.

Přítomnost uhlíkových nanočástic na povrchu podkladu byla následně prokázána mikroskopií atomových sil (AFM).

50

Příklad 6

Na uhlíkové nanočástice se stejným způsobem jako v příkladu 1 zavedla aminoskupina ($-\text{NH}_2$) a stejným způsobem se z nich vytvořila vodní suspenze. Do takto vytvořené vodní suspenze se na 1 hodinu uložil podklad tvořený sklem o tloušťce 1 mm, na jehož povrchu byly předtím působením

55

ním UV záření o vlnové délce 290 nm po dobu 5 minut vytvořeny radikály a/nebo konjugované dvojné vazby, a následnou oxidací alespoň části z nich kyslíkaté skupiny. Mezi aminoskupinou ($-\text{NH}_2$) uhlíkových nanočástic a radikály a/nebo konjugovanými dvojnými vazbami a/nebo kyslíkatými skupinami na povrchu podkladu přitom došlo k chemické reakci, v jejímž důsledku se uhlíkové nanočástice ukotvily na povrch podkladu.

Přítomnost uhlíkových nanočástic na povrchu podkladu byla následně prokázána mikroskopií atomových sil (AFM).

Kromě výše uvedených typů podkladů byly v dalších příkladech s podobnými výsledky testovány také polymerní fólie z polypropylenu (PP), polytetrafluorethylenu (PTFE), kyseliny poly-laktidové (PLLA) a polystyrenu (PS) o tloušťce 50 μm polyamidu (PA) o tloušťce 100 μm , a polyvinylchloridu (PVC) o tloušťce 125 μm .

Přítomnost uhlíkových nanočástic na povrchu podkladu se pak opět ověřila mikroskopií atomových sil (AFM). V dalších variantách lze pro toto ověření použít například také elektronovou mikroskopii (SEM), infračervenou spektroskopii (FTIR), goniometrii nebo elektrické měření.

U druhého způsobu podle vynálezu (obr. 2) se k podkladu 1 upravenému některým z výše popsaných způsobů vysokoenergetického působení, naváže prostřednictvím chemické reakce mezi radikály a/nebo konjugovanými dvojnými vazbami a/nebo kyslíkatými skupinami na povrchu podkladu 1 a svou merkaptoskupinou ($-\text{SH}$) a/nebo hydroxyskupinou ($-\text{OH}$) a/nebo aminoskupinou ($-\text{NH}_2$) vhodná organická látka 6, například ethandithiol, bifenyldithiol, polyethylenglykol nebo cysteamin, případně jejich směs. Tato látka 6 pak slouží jako spojovací článek, přičemž na volnou část její molekuly se díky svým výborným sorpčním vlastnostem připojí uhlíkové nanočástice 4. Tímto způsobem se mezi povrchem podkladu 1 a uhlíkovými nanočásticemi 4 vytvoří fyzikální vazba, která zaručuje pevné ukotvení uhlíkových nanočástic 4 na povrchu podkladu 1. Připojení uhlíkových nanočástic 4 na organickou látku 6 přitom může proběhnout dle požadavků před a/nebo během a/nebo po jejím navázání na povrch podkladu 1.

Příklad 7

Podklad tvořený polymerní fólií z polytetrafluorethylenu (PTFE) o tloušťce 50 μm byl na dobu 300 sekund vystaven působení inerti argonové plazmy o výkonu 10 W v podtlaku 10 Pa. Přitom se na jeho povrchu vytvořily radikály a/nebo konjugované dvojné vazby, z nichž se alespoň část následnou oxidací přetvořila na kyslíkaté skupiny. Poté se takto upravený podklad ponořil do 1% vodného roztoku polyethylenglykolu o molekulové hmotnosti 3000. Přitom došlo k chemické reakci mezi hydroxidovou skupinou ($-\text{OH}$) polyethylenglykolu a radikály a/nebo konjugovanými dvojnými vazbami a/nebo kyslíkatými skupinami na povrchu podkladu, v důsledku které se molekuly polyethylenglykolu navázaly na povrch podkladu.

Poté se takto připravený podklad ponořil do vodné suspenze uhlíkových nanočástic, přičemž se uhlíkové nanočástice adsorbovaly na volné konce molekul polyethylenglykolu. Jejich přítomnost se následně prokázala mikroskopií atomových sil (AFM).

Kromě výše uvedených typů podkladů byly v dalších příkladech s podobnými výsledky testovány také polymerní fólie z polypropylenu (PP), kyseliny poly-laktidové (PLLA) a polystyrenu (PS) o tloušťce 50 μm , polyamidu (PA) o tloušťce 100 μm , polyvinylchloridu (PVC) o tloušťce 125 μm , a sklo o tloušťce 1 mm.

Uhlíkové nanočástice uložené na povrchu podkladu si ve všech popsaných variantách i nadále zachovávají své unikátní vlastnosti, jako například obrovský měrný povrch, zvrásněnou strukturu a vysokou elektrickou vodivost. Jejich ukotvení na podkladu je přitom dostatečně odolné i pro aplikace, ve kterých je vrstva uhlíkových nanočástic namáhána proudem plynu a slouží například

jako funkční vrstva pro adsorpci nečistot a/nebo plynů ze vzduchu, nebo jako nosná vrstva pro uložení jiné funkční vrstvy, například elektricky vodivé vrstvy, nebo vrstvy živých buněk pro využití v tkáňovém inženýrství, apod.

5

PATENTOVÉ NÁROKY

10

1. Způsob ukotvení uhlíkových nanočástic na povrch podkladu, **vyznačující se tím**, že na povrchu podkladu tvořeného polymerní fólií, vrstvou polymerních nanovláken nebo sklem, nebo obsahujícího na svém povrchu polymerní fólii, vrstvu polymerních nanovláken nebo sklo se nejprve působením excimerového laseru a/nebo plazmy a/nebo UV záření vytvoří radikály a/nebo konjugované dvojně vazby, z nichž alespoň část následně oxiduje za vzniku karbonylových skupin a/nebo karboxylových skupin a/nebo esterových skupin odvozených od karboxylových kyselin, načež se k podkladu přivedou uhlíkové nanočástice s předem zavedenou aminoskupinou ($-NH_2$), která chemicky reaguje s karbonylovými skupinami a/nebo karboxylovými skupinami a/nebo esterovými skupinami odvozenými od karboxylových kyselin a/nebo radikály a/nebo konjugovanými dvojnými vazbami na povrchu podkladu, v důsledku čehož se uhlíkové nanočástice ukotví chemickou kovalentní vazbou na povrchu podkladu.

20

2. Způsob ukotvení uhlíkových nanočástic na povrch podkladu, **vyznačující se tím**, že na povrchu podkladu tvořeného polymerní fólií, vrstvou polymerních nanovláken nebo sklem, nebo obsahujícího na svém povrchu polymerní fólii, vrstvu polymerních nanovláken nebo sklo se nejprve působením excimerového laseru a/nebo plazmy a/nebo UV záření vytvoří radikály a/nebo konjugované dvojně vazby, z nichž alespoň část následně oxiduje za vzniku karbonylových skupin a/nebo karboxylových skupin a/nebo esterových skupin odvozených od karboxylových kyselin, načež se k podkladu přivede alespoň jedna organická látka ze skupiny ethandithiol, bifenyldithiol, polyethylenglykol, cysteamin, nebo jejich směs, obsahující merkaptoskupinu ($-SH$) a/nebo hydroxyskupinu ($-OH$) a/nebo aminoskupinu ($-NH_2$), přičemž tato skupina chemicky reaguje s karbonylovými skupinami a/nebo karboxylovými skupinami a/nebo esterovými skupinami odvozenými od karboxylových kyselin a/nebo radikály a/nebo konjugovanými dvojnými vazbami na povrchu podkladu, v důsledku čehož se tato organická látka naváže na povrch podkladu, přičemž předtím a/nebo potom a/nebo během toho se na organickou látku prostřednictvím adsorpce připojí uhlíkové nanočástice, čímž se tyto uhlíkové nanočástice ukotví chemickou kovalentní vazbou na povrchu podkladu.

25

30

35

3. Substrát obsahující podklad na jehož povrchu je uložena vrstva uhlíkových nanočástic výrobitelný způsobem, kdy se na povrchu podkladu tvořeného polymerní fólií, vrstvou polymerních nanovláken nebo sklem, nebo obsahujícího na svém povrchu polymerní fólii, vrstvu polymerních nanovláken nebo sklo působením excimerového laseru a/nebo plazmy a/nebo UV záření vytvoří radikály a/nebo konjugované dvojně vazby, z nichž alespoň část následně oxiduje za vzniku karbonylových skupin a/nebo karboxylových skupin a/nebo esterových skupin odvozených od karboxylových kyselin, načež se k podkladu přivedou uhlíkové nanočástice s předem zavedenou aminoskupinou ($-NH_2$), která chemicky reaguje s karbonylovými skupinami a/nebo karboxylovými skupinami a/nebo esterovými skupinami odvozenými od karboxylových kyselin a/nebo radikály a/nebo konjugovanými dvojnými vazbami na povrchu podkladu, v důsledku čehož se uhlíkové nanočástice ukotví chemickou kovalentní vazbou na povrchu podkladu.

50

4. Substrát obsahující podklad na jehož povrchu je uložena vrstva uhlíkových nanočástic výrobitelný způsobem, kdy se na povrchu podkladu tvořeného polymerní fólií, vrstvou polymerních nanovláken nebo sklem, nebo obsahujícího na svém povrchu polymerní fólii, vrstvu polymerních nanovláken nebo sklo působením excimerového laseru a/nebo plazmy a/nebo UV záření vytvoří radikály a/nebo konjugované dvojně vazby, z nichž alespoň část následně oxiduje za vzniku

55

karbonylových skupin a/nebo karboxylových skupin a/nebo esterových skupin odvozených od karboxylových kyselin, načež se k podkladu přivede alespoň jedna organická látka ze skupiny ethandithiol, bifenyldithiol, polyethylenglykol, cysteamin, nebo jejich směs, obsahující merkaptoskupinu ($-SH$) a/nebo hydroxyskupinu ($-OH$) a/nebo aminoskupinu ($-NH_2$), přičemž tato skupina chemicky reaguje s karbonylovými skupinami a/nebo karboxylovými skupinami a/nebo esterovými skupinami odvozenými od karboxylových kyselin a/nebo radikály a/nebo konjugovanými dvojnými vazbami na povrchu podkladu, v důsledku čehož se tato organická látka naváže na povrch podkladu, přičemž předtím a/nebo potom a/nebo během toho se na organickou látku prostřednictvím adsorpce připojí uhlíkové nanočástice, čímž se tyto uhlíkové nanočástice ukotví chemickou kovalentní vazbou na povrch podkladu.

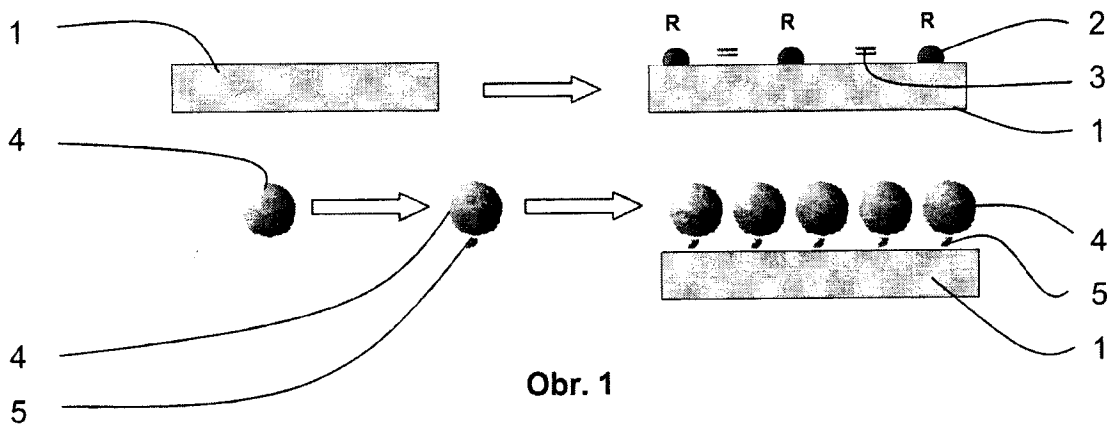
5
10
5. Substrát podle nároku 3 nebo 4, **vyznačující se tím**, že alespoň na části vrstvy uhlíkových nanočástic je uložena vrstva uhlíku s adsorpčními vlastnostmi.

15
6. Substrát podle libovolného z nároků 3 až 5, **vyznačující se tím**, že alespoň na části vrstvy uhlíkových nanočástic je uložena vrstva elektricky vodivého materiálu.

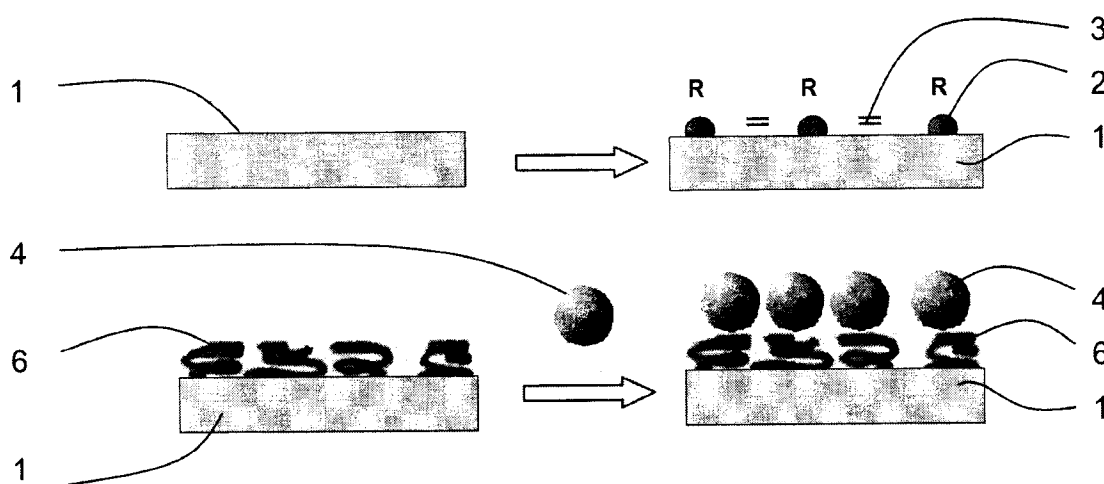
7. Substrát podle libovolného z nároků 3 až 6, **vyznačující se tím**, že alespoň na části vrstvy uhlíkových nanočástic je uložena vrstva živých buněk.

20

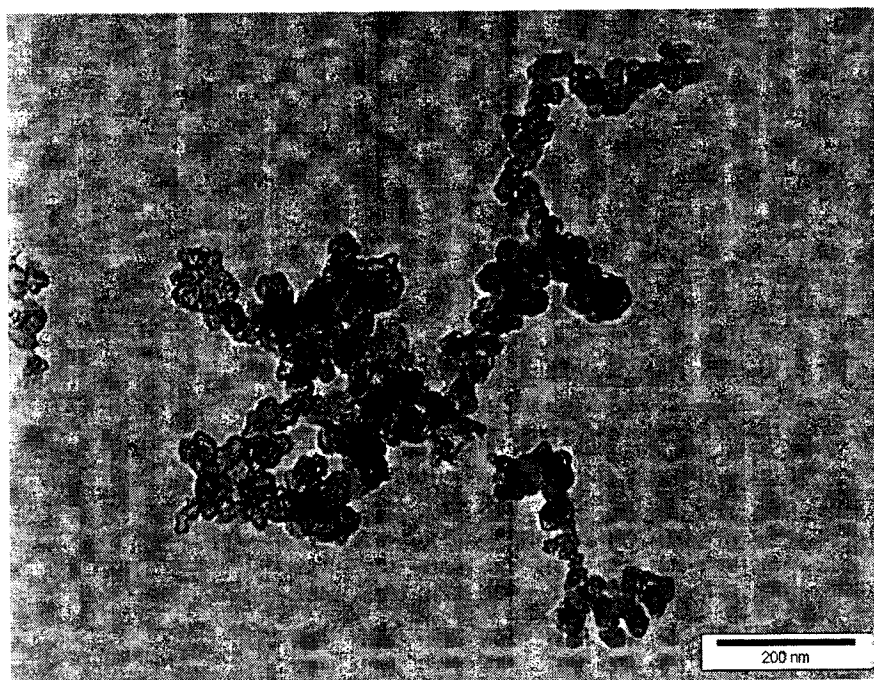
2 výkresy



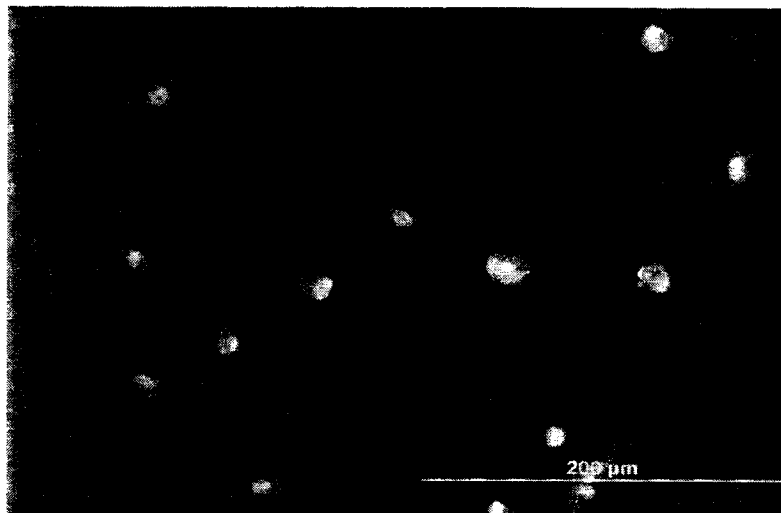
Obr. 1



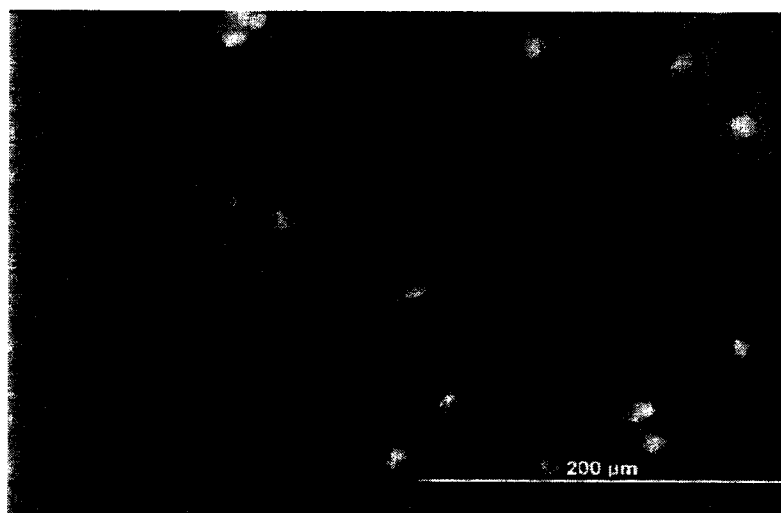
Obr. 2



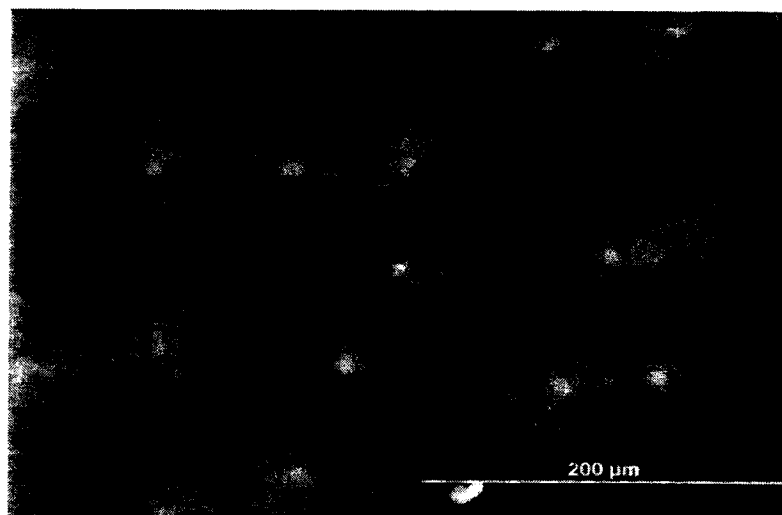
Obr. 3



Obr. 4a



Obr. 4b



Obr. 4c

Konec dokumentu
