

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



**Antimikrobiální úprava tkanin materiály
na bázi stříbra**

Vypracoval: **Barbora Křivová**

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Robert Pucek, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Nanotechnologie

Olomouc 2016

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením doc.RNDr. Roberta Prucka, PhD. a že jsem použila zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých pramenů.

V Olomouci dne 4. května 2016

.....
Jméno a Příjmení

Poděkování

Chtěla bych poděkovat panu doc. RNDr. Robertu Pruckovi, PhD. za odborné vedení práce, za pomoc a rady při zpracování této práce. Také bych chtěla poděkovat panu Mgr. Janovi Kolaříkovi za rychlé vyhodnocení vzorků na atomovém absorpčním spektrometru a pánům Mgr. Tomášovi Ingrovi a Mgr. Milanovi Vůjtkovi, Ph.D. za pomoc při pořizování snímků na skenovacím elektronovém mikroskopu.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora	Barbora Křivová
Název práce	Antimikrobiální úprava tkanin materiály na bázi stříbra
Typ práce	Bakalářská
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	doc. RNDr. Robert Pucek, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2016
Abstrakt	<p>V této bakalářské práci jsou zkoumány impregnace různých typů tkanin (bavlna, polyester, bavlna/polyester, polyamid) nanočásticemi stříbra za účelem dosažení jejich antimikrobiálního charakteru. Disperze nanočástic stříbra byly připravovány redukcí roztoku dusičnanu stříbrného tetrahydridoboritanem sodným za přítomnosti polyakrylátu sodného o molekulové hmotnosti 15 000, případně redukcí maltózou bez přítomnosti uvedeného polyakrylátu. Uvedené disperze nanočástic stříbra připravené zmíněnými postupy byly použity k impregnaci tkanin metodou <i>ex situ</i>. Taktéž byly tkaniny impregnovány nanočásticemi stříbra metodou <i>in situ</i>, kdy byla redukce stříbrných iontů prováděna za přítomnosti tkaniny umístěné v roztoku stříbrných iontů, a to jak za použití chemické redukce nebo sonochemické redukce stříbrných iontů. Antimikrobiální efektivita impregnovaných tkanin nanočásticemi stříbra byla testována na bakteriálních kmenech <i>Staphylococcus Aureus</i> a <i>Escherichia Coli</i>.</p>
Klíčová slova	stříbro, textil, antimikrobiální
Počet stran	52
Jazyk	český

Bibliographical identification

Autor's first name and surname	Barbora Křivová
Title	Antimicrobial impregnation of fabrics using silver based compounds
Type of thesis	Bachelor
Department	Department of Physical Chemistry
Supervisor	doc. RNDr. Robert Pucek, Ph.D.
The year of presentation	2016
Abstract	In this thesis there are studied various types of impregnating fabrics (cotton, polyester, cotton/polyestere, polyamide) by silver nanoparticles in order to achieve their antimicrobial character. The dispersion of silver nanoparticles were prepared by reduction of silver nitrate with sodium borohydride in the presence of sodium polyacrylate of molecular weight 15 000, eventually reducing with maltose without the presence of said polyacrylate. Mentioned dispersion of silver nanoparticles prepared by the procedures described above was used for the impregnation of fabrics by the method <i>ex situ</i> . Also, the fabrics were impregnated with silver nanoparticles by the method <i>in situ</i> when the reduction of silver ions carried out in the presence of the fabric placed in a solution of silver ions, either by using chemical reduction or sonochemical reduction of silver ions. Antimicrobial effectiveness of fabrics impregnated with silver nanoparticles was verify bacterial strains <i>Staphylococcus Aureus</i> and <i>Escherichia Coli</i> .
Keywords	silver, textil, antimicrobial
Number of pages	52
Language	czech

Obsah

Úvod	8
1 Teoretická část	9
1.1 Nano	9
1.1.1 Odlišné vlastnosti nanostruktur	9
1.2 Způsoby zobrazování	10
1.2.1 Elektronový mikroskop	10
1.2.2 Dynamický rozptyl světla	11
1.3 Příprava nanostruktur	12
1.3.1 Příprava koloidních částic stříbra	13
1.3.2 Ultrazvuk a sonochemie	15
1.4 Impregnace tkanin	16
1.5 Antibakteriální aktivita nanočástic stříbra	18
1.6 Textilie	18
1.6.1 Bavlna	18
1.6.2 Polyester (PES) a Polyamid (PA)	19
1.7 Využití	20
1.7.1 Využití antibakteriálních účinků	20
1.7.2 Využití jako neuronově regenerativní materiál	20
1.7.3 Využití optických vlastností	21
1.7.4 Využití v katalýze	21
2 Experimentální část	22
2.1 Chemikálie	22
2.2 Přístroje	22
2.3 Pomůcky	22
2.4 Tkaniny	22
2.5 Experimentální postupy	24
2.5.1 Příprava disperze nanočástic stříbra redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ pomocí NaBH_4 za přítomnosti stabilizátoru NaPA 15000 ($5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$)	24
2.5.2 Příprava disperze nanočástic stříbra redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)	24
2.5.3 Impregnace tkanin disperzí nanočástic stříbra vytvořenou redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ maltózou za využití <i>sonochemické</i> metody	24
2.5.4 Impregnace tkanin disperzí nanočástic stříbra připravenou redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ za využití metody <i>in situ</i>	25
2.5.5 Impregnace tkanin disperzí nanočástic stříbra připravenou redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ za využití metody <i>ex situ</i>	25
2.5.6 Vyhodnocení disperzí nanočástic stříbra a impregnovaných tkanin	26
3 Výsledky a diskuze	27
3.1 Impregnace tkanin <i>sonochemickou</i> metodou disperzí nanočástic stříbra připravených redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)	27

3.2	Impregnace tkanin metodou <i>in situ</i> disperzí nanočástic stříbra připravených redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)	30
3.3	Impregnace tkanin metodou <i>ex situ</i> disperzí nanočástic stříbra připravených redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)	33
3.4	Impregnace tkanin metodou <i>in situ</i> disperzí nanočástic stříbra připravených redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ pomocí NaBH_4 za přítomnosti stabilizátoru NaPA 15000 ($5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$)	36
3.5	Impregnace tkanin metodou <i>ex situ</i> disperzí nanočástic stříbra připravených redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ pomocí NaBH_4 za přítomnosti stabilizátoru NaPA 15000 ($5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$)	39
3.6	Impregnace tkanin metodou <i>ex situ</i> disperzí nanočástic stříbra připravených redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ pomocí NaBH_4 za přítomnosti stabilizátoru NaPA 15000 ($100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)	42
	Závěr	46
	Summary	47
	Seznam použitých zkratk a vzorců	48
	Literatura	49

Úvod

V této bakalářské práci se budu věnovat antimikrobiálním účinkům stříbra naneseném na textil různými metodami. Jelikož antibakteriální účinky mají pouze velmi malé částice v řádech nanometrů, budu se zabývat převážně jimi už od začátku.

Nanočástice stříbra jsou v posledních letech hojně zkoumány a ve spoustě rezortech využívány. V podvědomí lidí jsou jako lék zapsány už od nepaměti. V současné době se k nim začíná výzkum znovu navracet, jelikož se bakterie stávají rezistentní vůči antibiotikům. Nejvíce jsou spojovány s impregnovaným textilem, jakožto látka s vysoce antimikrobiálními účinky.

Nanočástice stříbra se dají připravit a impregnovat na textil více metodami. Byly vybrány tři metody, které budou porovnávány, co se týče jednoduchosti, účinnosti a vhodnosti pro použití v běžném průmyslu. Jsou to metody založené na použití ultrazvuku a chemické redukci iontů stříbra. Část impregnací byla prováděna metodou *in situ* a část metodou *ex situ* až po vytvoření disperze.

1. Teoretická část

1.1 Nano

V poslední době se s termínem nano setkáváme stále častěji, ať už se to týká vědeckých činností či praktických uplatněních v domácnostech. Předpona nano pochází z řečtiny, kde znamená trpaslík a označuje rozměr (10^{-9}).

Do třídy nano tedy řadíme objekty s velikostí méně než 100 nm alespoň v jednom rozměru, jejichž specifický povrch musí být menší nebo roven $20 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. [1]

Ještě pro představu velikosti *nano*, je zde pár příkladů. Průměr molekuly dvoušroubovice, která tvoří lidskou DNA má v průměru 2 – 12 nm. Viry se pohybují okolo 100 nm a bakterie v řádech tisíců nm, speciálně *Escherichia Coli* má na délku 1 000 nm. [2] [3]

1.1.1 Odlišné vlastnosti nanostruktur

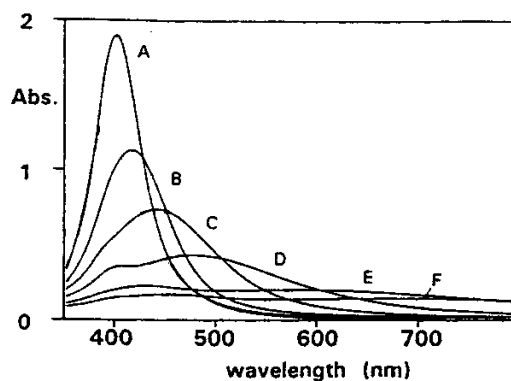
Materiály obsahující komponenty větší než měřítko nano jsou popsány zákony klasické fyziky. Nanomateriály jsou však o tolik menší než je vlnová délka viditelného spektra, že se u nich setkáváme i s kvantovými jevy a omezeními. Ty spolu s velkým poměrem povrchu ku objemu způsobují, že jsou nanočástice reaktivnější a mají odlišné optické, elektrické a magnetické vlastnosti. Pro každou fyzikální vlastnost existuje tzv. kritická velikost, kterou částice musí mít, aby měla odlišné vlastnosti od bulku (materiálu větších rozměrů). Počet atomů na povrchu částice je nepřímo úměrný její velikosti. Chování povrchových atomů potom potlačuje chování atomů uvnitř a částice je poté řízená jinak.

Při popisování optických vlastností je nejdůležitějším pojmem povrchový plasmon. Nejvíce se projevuje u nanočástic kovů jako jsou stříbro, zlato a měď. Povrchové atomy částice mají elektrony, které při dopadu elektromagnetického záření začnou koherentně oscilovat, přeskakovat mezi energetickými hladinami atomů. Oscilace pak na povrchu částice vybudí vlny, které odpovídají velikostem přechodů v nanočástici (chování dostatečně malých částic můžeme přebrazit k chování atomů). Ty se šíří dál a způsobí tím tzv. šíření povrchového plasmonu. Frekvence, která zapříčiní tuto rezonanci, se nazývá absorpčním pásem. Se zmenšováním částice se absorpční maximum významně posouvá k menším vlnovým délkám a částice pak získávají odlišné zabarvení. Bylo odpozorováno, že povrchový plasmon mají jen nanočástice do 100 nm, s větší velikostí se absorpční pás vytratí. [4]

Stříbro se od 100 nm, kdy má černou barvu, mění přes medově hnědou až do žluté, kterou vyzařuje zhruba při 10 – 20 nm. V takové velikosti tedy nejvíce absorbuje modrofialovou barvu. Bohužel tento fakt pro impregnaci tkanin není vůbec příznivý, protože nanočástice jsou právě v téhle oblasti desítek nanometrů nejvíce antibakteriální a žluté zabarvení zatím neumíme odstranit. Proto budou veškeré světlé impregnované tkaniny nanočásticemi stříbra žlutavě zabarveny.

Obecně absorpční a rozptylové vlastnosti popisuje Mieho teorie odvozená z Maxwellových rovnic, která využívá dvojího indexu lomu. Tato teorie není úplně přesná, protože nezapočítává povrchový plasmon, ale je dostatečná. [5]

Je také důležité, že index lomu částice je přímo úměrně závislý na intenzitě dopadajícího světla, čehož se využívá v nelineární optice.



Obrázek 1.1: Naměřené absorpční maxima nanočástic stříbra ($A - 38 \text{ nm}$, $B - 56 \text{ nm}$, $C - 75 \text{ nm}$, $D - 110 \text{ nm}$, $E - 162 \text{ nm}$, $F - 173 \text{ nm}$) [6]

Za odlišnost elektrických vlastností můžou kvantová omezení u velmi malých částic, protože se zmenšováním částice zároveň roste i šířka zakázaného pásu a nanočástice kovu už přestávají být vodivé. Také povrchový náboj zde hraje velkou roli, vytváří se na povrchu částice a zabraňuje tak jejich aglomeraci popř. agregaci. Nejlépe takto stabilizujeme koloidní částice, tj. částice v disperzi s velikostí 1 nm až 1000 nm.

1.2 Způsoby zobrazování

Díky svým velmi malým rozměrům nejsme schopni nanočástice pozorovat pouhým okem. Používáme pro ně tedy některé speciální metody, které nám umožní spatřit strukturu materiálu nebo nám je alespoň charakterizují. Existuje spousta těchto metod od UV-VIS spektroskopie, FIB (Focused ion beam system – mikroskopie fokusovaného iontového svazku), EDX (Energy-dispersive X-ray analysis – energo-disperzní mikroanalýza), AFM (atomic force microscopy - mikroskopie atomárních sil), STM (scanning tunnelling microscopy - řádkovací tunelový mikroskop) a BEEM/BEES (balistická elektronová emisní mikroskopie/balistická elektronová emisní spektroskopie), Ramanova spektroskopie atd. Mezi nejznámější však patří elektronový mikroskop TEM, SEM a DLS metoda. [7]

1.2.1 Elektronový mikroskop

Elektronové mikroskopy jsou založeny na stejné struktuře jako optické mikroskopy. Jen se některé části musely přizpůsobit jinému způsobu získávání obrazu. Elektronový mikroskop, jak už název napovídá, používá k zobrazování objektů elektrony. Po výpočtu vlnové délky elektronu podle De Broglieova vztahu

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU(1 + \frac{eU}{m_0c^2})}} \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0eU}}, \quad (1.1)$$

kde λ je vlnová délka, h Planckova konstanta, c rychlost světla, U urychlovací napětí, m_0 klidová hmotnost a e elementární náboj, zjistíme, že elektron má vlnovou délku nejméně o řád menší než má viditelné světlo. To znamená, že pomocí elektronů dokážeme zobrazit strukturu vzorku s až o 3 řády větším rozlišením. [8]

Postup zobrazování elektronového mikroskopu začíná u elektronového děla, které se skládá z vlákn (katody, zdroje elektronů), Wehneltova válce (fokusuje pomocí elek-

trického pole elektrony do křížště) a anody s otvorem. Svazek je dále upravovaný elektromagnetickými čočkami, které zajišťují homogenní magnetické pole a posouvají svazek dále ke kondenzoru. Kondenzor přeměruje svazek elektronů na vzorek. Po průchodu vzorkem se změní energie elektronů, projdou objektivem, projekтивem (promítne obraz na stínítko a spolu s objektivem upraví konečné zvětšení) a zaznamenají se (různá energie elektronů vytvoří obraz) na stínítko s luminoforem nebo CCD kamerou.

V celém elektronovém mikroskopu musí být nutně zachováno nejméně vysoké až ultra vysoké vakuum. Kdyby zde nebylo využito, elektron by byl ve vzduchu absorbován, vzduch by se ionizoval a hrozilo by nebezpečí výboje nebo by vzduch mohl způsobit kontaminaci tubusu elektronového mikroskopu a vzorku. Vakuum v elektronovém mikroskopu získáváme a udržujeme pomocí vývěv. Mezi hlavní používané vývěvy patří vývěva rotační olejová, která s jemným vakuem slouží pro základní odzdušňování mikroskopu a komůrky při výměně vzorku. Poté nastupuje difúzní vývěva se speciálním olejem, kdy za jeho opakovaného vypařování a kondenzace zvýší vakuum na hodnotu zhruba 10^{-7} Pa. Ultra vysokého vakua dosáhneme až s iontovými a turbomolekulárními vývěvami, které díky svým turbínám předávají kinetickou energii plynům a tím ho vymršťují z prostoru. Hlavně tyto vývěvy nám udržují stálé vakuum, ale i přes to všechno přece jen v tubusu zůstávají nechtěné nečistoty. Na tyto nečistoty ještě využíváme antikontaminační komůrku, která na sobě páry kondenzuje pomocí svého neustálého chlazení dusíkem.

Bohužel také dochází k podobným vadám jako u optického mikroskopu. Mezi 3 hlavní patří osový astigmatismus, který vzniká při nesymetrii elektronového svazku nejčastěji kvůli vyskytujícím se nečistotám a způsobuje na konci více ohnisek svazku. Potýkáme se s ním téměř při každém zaostřování a odstraňuje se přidáním magnetickým polem, stigmátorem. Sférická vada se zobrazuje zkreslením okrajů obrazu, což je to způsobeno elektromagnetickými čočkami, které svazek fokusovaný z jednoho bodu nefokusují zpět do stejného bodu. Tuto vadu můžeme z části odstranit zmenšením průměru clony. Poslední z hlavních vad je ta nejdůležitější, chromatická. Při ní mají ne všechny elektrony stejnou energii. Musíme s ní bohužel počítat u každého pokusu, protože elektrony po styku se vzorkem budou vždy ztrácet energii. Můžeme ji tedy utlumit pouze tím, že ztenčíme vzorek a stabilizujeme urychlovací napětí elektronů. [8]

Existují dva typy elektronového mikroskopu a to jsou transmisní elektronový mikroskop (TEM) a rastrovací neboli skenovací elektronový mikroskop (SEM). Rozdíl mezi nimi je, že u TEM registrujeme elektrony prošlé skrz vzorek, kdyžto u SEM se s elektronovým svazkem pohybuje bod po bodu, protože se jedná o povrchovou záležitost, a zobrazují se všechny rozptýlené elektrony. Ať už se jedná o sekundární nebo odražené elektrony. Připravit vzorek pro SEM tedy není tak složité a proto se tento druh elektronového mikroskopu využívá častěji. [9]

1.2.2 Dynamický rozptyl světla

Jedná se o techniku používanou pro identifikaci velikosti částic pomocí rozptýleného paprsku světla. Nezaměřuje se jen na velikost nanočástic, ale obecně na submikronové částice (proteiny, polymery, micely a koloidní částice), které můžou měřit i méně než 1 nm.

Princip metody spočívá v tom, že do koloidu posvítíme laserovým paprskem, čili koherentním světlem. Laserový svazek se bude rozptylovat o částice, které se vlivem termodynamické teploty směsi neustále neuspořádaně pohybují Brownovým pohybem.

Kontaktem s těmito pohybujícími se částice laserový svazek urazí k detektoru vždy jinou vzdálenost, na které je závislá i intenzita paprsku. Můžeme tedy říci, že měříme náhodnou fluktuaci intenzity laseru po odrazu od jednotlivých částic. Samozřejmě čím menší částice jsou, tím se pohybují rychleji a více/méně odrážejí světlo. Brownův pohyb částic můžeme popsat následující Eienstein-Stokesovou rovnicí

$$D_h = \frac{kT}{6\pi\eta D_t}, \quad (1.2)$$

kde je D_h - hydrodynamický rozměr, k - Boltzmanova konstanta, T - termodynamická teplota, η - dynamická viskozita, D_t - translační difúzní koeficient. [10]

Z rovnice si můžeme povšimnout, na jakých veličinách systému záleží. Nejvíce asi na teplotě vzorku, od ní se totiž přímoúměrně odvíjí Brownův pohyb částic i dynamická viskozita. U hydrodynamického rozměru částice, který chceme vypočítat, si musíme uvědomit, že je to jen teoretická hodnota, která se od skutečného rozměru částic bude lišit. Protože do něj může být započítán solvatační obal nebo neadsorbovaná vrstva vzniklá na povrchu částice. Navíc mají částice různé velikosti a tvary, nejsou jen kulovité a pohybují se podle hmotnosti různě rychle. Také může docházet k chybám vzhledem k přístroji. Každý přístroj má různě rychlé detektory. U každého výsledku se proto uvádí, jakým přístrojem byly hodnoty naměřeny. Správnost výsledku můžeme ověřit porovnáním s výsledky z elektronového mikroskopu, u kterého dostaneme přesný obraz. [10] [11]

1.3 Příprava nanostruktur

Již při přípravě nanočástic musíme uvážit jejich další využití, abychom zvolili správnou metodu, díky které dostanou částice požadovanou velikost a tvar. U přípravy nanostruktur rozlišujeme dva základní přístupy. První se nazývá *top down* neboli shora dolů, což znázorňuje postup od makrostruktury k jejímu znanomateriálování. Někdy jsou tyto metody nazývané též jako dispergační. [12]

Mezi tyto metody můžeme zařadit nanomletí pomocí kulových mlýnků. Jejich pomocí získáme polydisperzní struktury v řádech až několika nanometrů. Bohužel je produkt kontaminován materiálem použitým v mlýnku. Dalšími možnostmi jsou válcování, protahování materiálu skrz jiný pórovitý materiál pomocí vysokého tlaku, řezání na ultrajemné řezy či využití elektrického proudu pro uvolňování materiálu z elektrod atd.

Pro přípravu nanočástic stříbra však nejsou vhodné všechny metody. Zde je výčet nejčastěji používaných metod.

Princip laserové ablace spočívá v tom, že při zaostření laserového paprsku na materiál, nejčastěji stříbrnou fólii, předáme v daném místě vysokou intenzitou záření velké množství energie. Ta se přemění na teplo, dojde ke změnám tlaku v materiálu a uvolní se z něj částice různých velikostí i v řádech nanometrů. Mezi výhody této metody patří snadná příprava nanočástic, použitelnost pro velké množství kovů a absence přebytečných chemikálií. [11] Připravené nanočástice jsou tedy vhodné pro další zpracování u metod, které jsou specifické svou náročností na čistotu vzorku. Po prvním ozáření získáme částice v rozmezí 30 nm až 40 nm. Pokud chceme dosáhnout menších velikostí v řádech až několik jednotek nanometrů, stačí materiál znovu ozářit. Velikost, morfologii, povrchový náboj a stabilitu částic můžeme upravovat změnou více faktorů např. vlnovou délkou laserového paprsku a jeho intenzitou, dobou ozařování, samotnou disperzí ve kterém ablance probíhá, přítomností chloridů a surfaktantů, které působí

rovněž jako stabilizátory. Čím vyšší koncentrace surfaktantů, tím menší částice vznikají. Očekává se, že čím delší doba osvitů, tím vyšší koncentrace částic vznikne, ale může dojít i jen k pohlcení světla kovovými částicemi v disperzi. [13]

Ultrazvuk můžeme používat pro metody *top down* i metody *bottom up* (viz dále). U *top down* metod jde o miniaturizování materiálu díky vyvolávání změn tlaku materiálu, jeho stlačování a roztahování. Materiál tyto změny nedokáže ustát a rozpadne se na částice. Nejčastěji se používají frekvence od 2000 Hz nahoru.

Druhá sada metod je označována za *bottom up* metody, zezdola nahoru, při kterých se postupuje naopak, jednotlivé nanoobjekty skládáme na sebe. Těchto metod je zdaleka více a snadněji s nimi získáme cílenou velikost a monodisperzitu částic tj. velikost částic s odchylkou maximálně 15 % od průměru. [14]

Jiným dělením přípravy podle způsobu je dělení na fyzikální a chemické metody. Fyzikální metody značí procesy založené na změně fyzikálních podmínek. Patří zde ochlazování par kovů na podkladový materiál, elektrické zvlákňování, kdy se daná kapalina rozprašuje mezi dvě elektrody s vysokým napětím, krystalizace atd. [15] Mezi chemické metody patří přípravy založené na chemických reakcích. Můžeme je ještě dělit na redukční (s klasickými redukčními činidly) a radiační (kde se redukce zahájí solvatací elektronů generovaných ionizujícím zářením). [13] Hlavním znakem chemických metod je, že díky redukčním činidlům vznikají malé zárodky, které po překročení kritické velikosti dále dorůstají do stabilních částic. Bohužel ne všechny zárodky začnou vznikat ve stejný čas, proto dochází k polydisperzi částic. Většinou nové zárodky vznikají neustále. Snížení polydisperzity se dá odstranit rekrystalizací nebo použitím ultrazvuku.

1.3.1 Příprava koloidních částic stříbra

Pro přípravu nanočástic a koloidních částic kovů celkově se nejčastěji využívají metody chemického rázu a to redukce anorganickými či organickými redukčními činidly. Obecně čím silnější redukční činidla se použijí, tím menší monodisperzní částice získáme. U tvorby větších částic pomocí slabších redukčních činidel dochází k velké polydisperzi a reakce jsou daleko hůř ovladatelné. [13] Často se do reakce přidá stabilizátor, který chrání částice před aglomerací.

Redukce anorganickými činidly

S jednou z prvních metod používající k redukci stříbrné soli anorganické redukční činidlo, konkrétně tetrahydridoboritan sodný, přišli Creighton, Blatchford a Albrecht. Základem je 25 ml vodného roztoku AgNO_3 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, do kterého přidáme 75 ml vodného roztoku NaBH_4 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ za stálého míchání a chlazení ledem. Tento základní způsob přípravy má už několik variací s odlišnými koncentracemi, molárními poměry přídavných látek, s přidáním surfaktantů, solemi, teplotou roztoku nebo způsobu jeho míchání atd. Tímto postupem jsme schopni vytvořit částice v řádech jednotek nanometrů s úzkým velikostním rozsahem.

Pokud budeme chtít vytvořit větší částice, můžeme využít postupu zkonstruovaného Schneiderem, který vzal základní myšlenku kondenzačních metod. Stávající malé částice o velikosti 10 nm–20 nm použil jako zárodky nových částic. Pro redukci Ag^+ iontů využil slabšího redukčního činidla, v jeho případě kyseliny askorbové, částice pak dorostly do požadované velikosti až do 173 nm. Předpřipravené částice se označují jako *seed particles*.

Mezi další redukční činidla, díky kterým dokážeme vytvořit nanočástice stříbra, patří za přítomnosti polymerů (kopolymerů vinylalkoholu a N-vinylpyrolidonu) hyd-

razin a vodík. V případě hydrazinu jsme získali nanočástice kulovitěho tvaru s velikostním rozsahem 4 nm–6 nm, které se zmenšovaly s přidáváním dalších kopolymerů. Oproti polymerům v přítomnosti anilinu u hydrazinu vznikly částice hexagonálního tvaru s průměrnou velikostí 125 nm. Kromě hydrazinu můžeme využít ještě vodík, peroxid vodíku, formaldehyd, jednoduché cukry atd. [16] [17]

Redukce organickými činidly

Jedna z nejstarších metod přípravy částic stříbra je pomocí Tollensova činidla. Této metody se využívá nejčastěji pro nanášení stříbrného povlaku na různé předměty bez použití elektrického proudu, ale lze její pomocí připravit i nanočástice stříbra požadovaných vlastností. Stačí zvolit správné činidlo či ligand a jejich koncentrace a dokážeme jimi řídit průběh i výsledek reakce. Stříbro je zde použito ve formě stříbrné soli, která se redukuje amoniakem za vzniku amonného komplexu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, který je dále redukován slabým činidlem. Pro tyto účely se zde využívají cukry (maltóza, glukóza, laktóza) nebo aldehydy. Čím nižší budou koncentrace jednotlivých složek směsi, tím budou výsledné částice stabilnější, navíc stabilitě můžeme přispět použitím ultrazvuku. Největší výhodou je, že k reakci dochází během několika minut až po úplném promíchání směsi, a aby k ní řádně došlo, je důležité zachovat pH vyšší než 10. Vzniklé nanočástice se pohybují v rozsahu 20 nm–50 nm. [17]

Nejvyužívanější postup využívající organické činidlo je Leeho a Meiselův. Tento postup využívá citrát sodný, který v tomto případě zároveň slouží jako stabilizátor a modifikuje u částic tyčinkový tvar. Dipserzi nanočástic získáme smícháním 10 ml 1 % roztoku citrátu trisodného s 500 ml vodným roztokem, který už obsahuje 90 mg AgNO_3 . Výsledná směs se poté hodinu vaří, k redukcí stříbrných iontů dochází už po prvních dvou minutách od přidání citrátu sodného. Vzniklé částice se pak pohybují v rozsahu 30 až 120 nm a jsou značně polydisperzní. Můžeme je dále použít jako zárodky pro přípravu větších částic nebo je opětovně zahřát za vzniku monodisperzních částic s průměrnou velikostí 27 nm. Tato metoda je opět vhodná pro použití při povrchem zesílené Ramanově spektroskopii. [5][17]

Redukce pomocí UV záření

Kromě redukcí můžeme využít i fotochemickou metodou za využití UV záření. Při ní potřebujeme prekurzor radikálů, což je fotocitlivá látka organického původu, která se v reakci díky UV záření přemění na radikály a ty poté zahájí vlastní redukcí. Za tyto prekurzory můžeme dosadit aceton, který reaguje s 2-propanolem, acetofenon, benzo-fenon nebo askorbovou kyselinu. Celá reakce se odehrává za přítomnosti stabilizátorů buď tenzidů nebo polymerů. Jako soli jsou zde použity AgNO_3 , Ag_2SO_4 nebo AgClO_4 . Zdrojem je zde nejčastěji rtuťová výbojka s vlnovou délkou $\lambda = 253$ nm. Velikostně se částice pohybují okolo stovek nanometrů a jejich velikost i tvar lze dodatečně upravit dalším ozařováním. [5][17]

Redukce pomocí ultrazvuku

Jak už bylo zmíněno, ultrazvuk se poměrně často používá ke zmenšení velikosti a zvýšení stability částic. Kromě toho ho však využíváme i pro samotnou přípravu částic. Ultrazvukové vlny dokážou rozložit molekuly vody na vodíkové a hydroxylové radikály. Ty dále reakcí s organickými aditivami vytváří organické radikály, které působí jako redukční činidla. Bez jakéhokoli přídavku je tvorba částic pomalá, částice jsou nestabilní

a během několika hodin aglomerují. Přídavkem surfaktantů se reakce urychlí a částice zůstanou stabilní až po dobu měsíců. Velikost takto připravených částic se pohybuje okolo 13 nm. [17]

1.3.2 Ultrazvuk a sonochemie

Ať už mluvíme o ultrazvuku, zvuku, infrazvuku nebo i hyperzvuku, vždy máme na mysli akustické vlny neboli mechanické vlny s určitou amplitudou, vlnovou délkou a frekvencí, které se šíří vhodným prostředím. Nejčastěji je však popisujeme pomocí frekvence. Tyto vlny se mohou šířit kapalnými i plynnými látkami, ve kterých dochází k šíření v podobě podélných vln, ale také v pevných látkách ve kterých jde o příčné šíření. Nemůže docházet k šíření ve vzduchoprázdnu, jelikož na šíření chybí přenašeče, molekuly. [18]

Akustické vlny dělíme podle slyšitelnosti lidským uchem, kdy slyšitelnou část nazýváme zvukem (jedná se o frekvence v rozmezí 20 Hz – 20 kHz), část s menší frekvencí než je 20 Hz označujeme infrazvuk, ultrazvuk se pohybuje od 20 kHz až po 1 GHz, kde už začínáme hovořit o hyperzvuku. Toto rozdělení je pouze orientační, protože každé lidské ucho dokáže vnímat jiný rozsah frekvencí. [19] Zdroj těchto akustických vln je tedy libovolný kmitající neboli vibrující předmět. Speciálně ultrazvuk, který má frekvenci f větší a tudíž podle rovnice 1.3 má vlnovou délku λ menší než má slyšitelný zvuk.

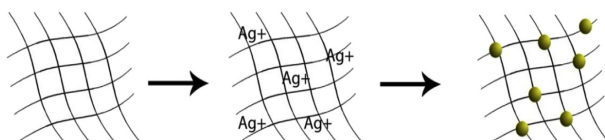
$$f = \frac{1}{\lambda}. \quad (1.3)$$

Dokážeme ho získat třemi základními způsoby, které používáme podle požadované frekvence. První způsob je založen na magnetostrikčním jevu a využívá se pro frekvence do 50 kHz. Je založena na feromagnetických látkách, které díky magnetickému poli dokážou měnit své rozměry. Jestliže pak zařídíme s časem se měnící velikosti magnetického pole, dosáhneme tím rozkmitání feromagnetické látky, která se sama stane zdrojem ultrazvuku. Stačí, když z dané feromagnetické látky vytvoříme jádro, které následně vložíme do cívky. Dalším způsobem, při kterém získáme vyšší frekvence až do řádů desítek MHz, je použití elektrostrikce neboli obráceného piezoelektrického jevu. Jsou k tomu potřebné destičky z piezoelektrického krystalu např. SiO_2 nebo BaTiO_3 , protože když na ně přivedeme vysokofrekvenční napětí, rozkmitají se. A poslední nejjednodušší způsob je mechanický, kdy například pomocí velmi krátké kovové tyčinky dokážeme po úderu jiným předmětem získat ultrazvuk na frekvenci hraničící s frekvencí zvuku. [18]

Ultrazvuk a další typy akustických vln můžeme mimo jiné popsat i pomocí časové změny tlaku, jelikož např. ve vzduchu představuje vlny, které stlačují jednotlivé vrstvy vzduchu, v kapalinách navíc dokáže při velké intenzitě způsobit akustickou kavitaci. Kavitace se projevuje jako var kapaliny za studena. Jde o to, že při vysoké intenzitě ultrazvuku bude ve vodě působit velký tlak. Ten způsobí rychlý vznik malých bublinek se záporným tlakem, ve kterých se indukují extrémní lokální teplo a voda se v nich bude měnit na páru. Také v tak malém objemu pomocí reakcí vznikají nanočástice. Je to tedy i jeden ze způsobů jak vytvořit nanočástice stříbra. [19] [20] Po rozpínání bubliny do určité velikosti bublina praskne a uvolní se všechna nashromážděná teplota, jedná se až o 5000 K. Kapalina se poté rychle ochladí a tím se zajistí vznik amorfních látek. [21] Touto přípravou nanočástic se zabývá sonochemie, část chemie vyvíjející se postupně od roku 1934. [22]

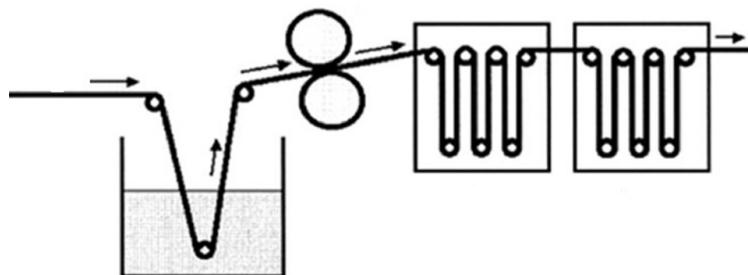
1.4 Impregnace tkanin

Bavlna je známá svou bakteriální náchylností. Také je jednou ze základních textilií, proto se na ni zkouší nejvíce pokusů. Její výhoda je obsažena ve volných OH skupinách, které jsou lehce odkloněny mimo rovinu polymeru. OH skupiny samy o sobě formují intramolekulární vodíkové vazby, což umožňuje relativně silné interakce mezi sousedními celulozovými molekulami v řetězci. Vytváří malé váčky, které slouží jako forma pro růst nanočástic. Proto stačí pouze ponořit tkaninu do disperze stříbra. Z disperze se oddělí ionty Ag^+ , které jsou poté absorbovány na OH skupiny. Tyto ionty mohou sehrát roli jako „seed particles“ pro impregnaci kovovým redukováným stříbrem Ag^0 . Bohužel jsou částice kvůli kroucení často nanášeny nehomogenně. [23]



Obrázek 1.2: Postup uchycení atomů stříbra na textilu - v prvním kroku se naváží ionty, v druhém vzniknou celé atomy [23]

Pro nanášení stačí použít jednoduchou soustavu z různých podpůrných či stlačujících válců a přístrojů na vysoušení jako je na obrázku 1.3. Pro malovýrobu stačí tkaninu namočit do disperze a nechat vysušit na vzduchu.



Obrázek 1.3: Jednoduchá soustava pro nanášení částic na textil složená z lázně, dvou stlačujících válců a dvou vysoušecích strojů [24]

Tato soustava byla použita při pokusu, kde se Ag NPs syntetizovaly pomocí hydroxypropylu, který působil jak redukční činidlo, tak i jako stabilizátor. Do této disperze o koncentraci 500 ppm, která byla dále zředěna destilovanou vodou na koncentraci 50 ppm, byla poté namáčená bavlna. Ta se po průchodu lázní zbavila přebytečné vody, vysušovala po dobu 3 minut teplotou 70°C a vytvrzovala 2 minuty při 150°C . Velikosti výsledných nanočástic se pohybovaly v úzkém rozsahu 6 nm – 8 nm s absorpcí na 405 nm. Antibakteriální aktivita byla hned po impregnaci více jak 95 % a s pojivem na základě akrylátu se po dalších 20 praních pohybovala kolem 90 %. [25] Tato metoda spadá pod řadu *in situ* metod. To znamená, že tkanina je přítomná v disperzi už při samotném vytváření částic, kdy dojde nejprve k navázání iontů stříbra.

Podobná metoda je založena pouze na ponoření tkaniny do disperze už s určitou koncentrací vytvořených nanočástic stříbra. Tato metoda je snazší, jelikož částice mohou být připraveny předem ve větším množství a nemusí se pokaždé vytvářet pro jednotlivé reakce zvlášť. Problém však nastává už při nanášení částic, jelikož už redukováné částice jsou těžko navazatelné. Proto se v těchto případech často používají

pojiva, která napomáhají udržet stříbro na tkanině, ale vedou ke ztrátě pevnosti materiálu, jeho komfortu a nositelnosti. U *in situ* metod pojiva nejsou potřebná.

Jiný druh mechanismu nanášení nanočástic na povrch materiálu není založen na vytváření nových spojeních mezi částicemi a funkční skupinou substrátu, ale je to fyzikální adsorpce způsobená tlakem ultrazvuku. Tento proces se nazývá kavitace, při ní vzniknou v kapalině bubliny s vysokou vnitřní teplotou. Jakmile bubliny prasknou blízko povrchu substrátu, vytvoří velmi silné vlny. Trysky promíchávající kapalinu vytvoří proud, díky kterému nanočástice začnou kolovat a dostanou se daleko více k povrchu tkaniny. Teplota vzniklá kavitací je natolik vysoká, že dochází k specifickému tání a karbonizaci tkanin v místě kontaktu se stříbrem. V těchto místech poté nanočástice přilnou k povrchu. Tento následný efekt probíhá daleko silněji u heterogenních směsí než u homogenních. Průběh sonifikace lze upravit množstvím reaktantů v disperzi nebo frekvencí ultrazvuku. Čím vyšší frekvence bude zvolena, tím menší smykové síly budou působit na vznikající částice a tím více radikálů vznikne. [26] Ve výsledku jsou částice velmi silně vázány díky vysoké teplotě, tlaku a rychlosti trysek. Reakce tedy není závislá na výběru druhu textilu a tkanina se během procesu nepoškozuje. Z tohoto faktu vyplývá největší výhoda sonifikace, jako základ může být použit jakýkoli levný a netoxický materiál, který se dá využít v jakémkoli resortu průmyslu i vybavení v lékařství. [20] [27]

V ukázkovém postupu pro sonochemickou impregnaci tkanin byla testována impregnovaná bavlna, nylon a polyester proti bakteriím *Escherichia Coli* a *Staphylococcus Aureus*. Jako redukční činidlo byl použit ethylen glykol v 0,002 M roztoku s vodou, který se dále smíchal s AgNO_3 poměru 10:1. Výsledný roztok se poté nechal hodinu odstát v argonové atmosféře, aby se odstranily stopy kyslíku/vzduchu (purging). V dalším kroku se roztok už s přidanou tkaninou nechal hodinu ozařovat vysoce intenzivním ultrazvukem o frekvenci 20 kHz s výkonem 600 W. Vše probíhalo v chladicí 30 °C lázni, opět v argonové atmosféře. V prvních 10 minutách ozařování byl přidán 25 % roztok NH_3 s AgNO_3 s poměrem 2:1. Amoniak byl přidán pro zformování komplexu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Díky velké rovnovážné konstantě tvorby amoniakálního komplexu, odpovídá zhruba 107, je koncentrace Ag^+ iontů poměrně malá. Tím se proces redukce značně zpomalí a dojde k vytvoření mnoha zárodků, za kterých vzniknou nanočástice. Impregnované tkaniny byly promyty v destilované vodě pro odstranění amoniaku, ethanolem a nakonec usušený ve vakuu. Ke všem použitým tkaninám se stejnými podmínkami přilnulo velmi podobné množství 80 nm částic, což značí šedé zbarvení a poukazuje na fakt, že nezáleží na druhu tkaniny, ale na její modifikaci neboli povrchové úpravě. Tyto tkaniny nebyly vůbec modifikované a jejich povrch se adhezí částic nijak nepoškodil. Při zkoumání se objevilo pouze pár agregátů tvořených menšími částicemi Ag NPs, jinak bylo pokrytí homogenní. Adheze částic byla zkontrolována 20× vypíráním při 40 °C po dobu 2 hodin. Testování antibakteriálních účinků proběhlo klasicky difúzní metodou. I při nízkých koncentracích stříbra byly tkaniny dostatečně antimikrobiální. [27] V tomto experimentu byla pro sonifikaci použita pouze chlazená lázeň. Běžně se však sonifikace provádí se soustavou sušičů a chladičů, které jsou pak zapojeny do průmyslové výroby.

Ať už zvolíme jakýkoli mechanismus impregnace, ponoření tkaniny do disperze před reakcí, metoda (*in situ*), při reakci (sonochemická) metoda nebo klasicky po reakci metoda *ex situ*. tkaniny částečně změni své fyzikální vlastnosti. Pík adsorpce se u nanočástic stříbra velkých desítek nanometrů pohybuje kolem 420 nm. To automaticky změni barvu textilu od žluté až na hnědou v závislosti na koncentraci částic. Impregnační tkanina zkřehne, její tažná síla klesne zhruba o 10 %. Čím větší koncentrace stříbra, tím vyšší pevnost a křehkost způsobená vysokou krystalitou kovu. [23]

Obecně se látky nechají zaschnout a několikrát se properou v destilované vodě při teplotě 35 °C – 70 °C po dobu 10 min až několika hodin.

1.5 Antibakteriální aktivita nanočástic stříbra

Nanočástice stříbra jsou nejvíce známé pro své antibakteriální účinky. Doted' se neví jistě, proč dokáže nanostříbro bakterie likvidovat nebo alespoň bránit jejich množení.

Jednou z teorií je, že uvolněné Ag^+ ionty mají vysokou afinitu k síře a fosforu, které jsou obsaženy ve stěnách bakterií. Proto můžou přilnout k membráně bakterie a penetrovat dovnitř. Uvnitř začne chemická reakce, při které se uvolňují kyslíkové radikály. Tomuto stavu se říká *oxidativní stres*. Nemusí dojít ani k průniku do bakterie, jelikož se aktivní kyslík sám uvolňuje z vláken do okolí. [23]

Další teorií je, že reakcí s membránou se změní její propustnost, plazmatická membrána se oddělí od buněčné stěny a dojde k usmrcení bakterie. [17] Nejantibakteriálnější efekt zajišťuje stříbro v rozsahu 10 nm – 20 nm. V současnosti je dokázána antibakteriální aktivita stříbra proti 650 druhům patogenů. [25]

Antibakteriální účinky se vyhodnocují kvalitativními nebo kvantitativními antimikrobiálními testy. Kvalitativní testy jsou pro testování tkanin nejčastější. Hlavním zástupcem je difúzní metoda. Začíná naočkováním kmenů bakterií do výživového substrátu, agaru, kde se nechají rozrůst, nejčastěji 24 hodin. Poté se přenesou i se substrátem do Petriho misek. Do substrátu se vloží testovaná antimikrobiální látka, v našem případě testovaná impregnovaná tkanina. Antimikrobiální látka, stříbrné ionty, difundují do agaru a usmrcují nebo alespoň potlačují růst naočkovaných organismů. Takto se látka nechá po inkubační dobu působit. Směrem od tkanin pak klesá koncentrace živých organismů po zónách, ze kterých se určuje citlivost organismů na antimikrobiální látku. [28]

1.6 Textilie

1.6.1 Bavlna

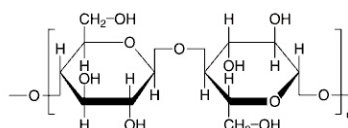
Nejčastěji používaným textilem je bavlna, přírodní materiál založený na polysacharidu celulozy. Získáváme ji ze 40 druhů bavlníku, které se pěstují v subtropických až tropických oblastech. Bavlník vytváří po odkvětu tobolky, kdy každá z nich má 3 až 8 semen a ty začínají obrůstat vlákny bavlny. Po dozrání tobolky puknou a uvolní vlákna, která se sbírají a dále upravují na čistou bavlnu.

Vlákno bavlny vypadá jako tenká stuha, podle podélné osy jemně zatočená doprava, se zesílenými okraji. V průřezu má tvar ledviny. Povrch vlákna tvoří kutikula složená z vosků a pektinů, která zajišťuje základní ochranu vlákna. Pod kutikulou jsou navrstvené celulósově stěny tvořené mikrofiblirami, které svírají s podélnou osou vlákna 40° až 50°. Chemické složení a taktéž kvalitu bavlny ovlivňuje spousta věcí. Primární je druh rostliny, ze které vlákno pochází, poté místo a podmínky pěstování, to jestli byla v době sběru rostlina už zralá nebo také způsob zpracovávání vláken. [29]

Z chemického hlediska si můžeme bavlnu představit jako lineární řetězkový polymer se třemi skupinami OH na každou anhydroglukózovou jednotku. OH skupiny zajišťují snadné zkroucení a zohnutí ve směru roviny hned po kontaktu s roztokem, kde okamžitě tvoří vodíkové můstky s okolními molekulami. [23]

celulóza	86 - 92%
Hydroskopická vlhkost	6 - 8,5%
bílkoviny	1 - 2,8%
popeloviny	1 - 1,8%
pektiny	0,4 - 1,2%
tuky a vosky	0,4 - 0,8%
pigmenty	

Obrázek 1.4: Složení bavlněného vlákna [29]



Obrázek 1.5: Molekula celulózy [30]

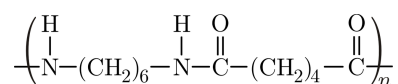
1.6.2 Polyester (PES) a Polyamid (PA)

Velmi rozšířené jsou i z uměle vyrobené textilie polyesteru a polyamidu, které jsou směsí bavlny a syntetických vláken. Jsou to uměle vytvořené polymerové vlákna. Na začátku se polykondenzací ze dvou vstupních látek vyrobí polykondenzát. Ten se z taveniny zvlákní, poté prodluží a splete do kabelu, který se dále stříhá nebo trhá. Záleží na tom, jaký chceme výsledný výrobek. Správnou volbou procesu se získávají různě hrubá vlákna s různým tvarem průřezu, mohou být i vícesložková.

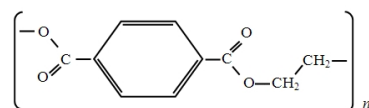
Polyester se používá nejčastěji ve směsi s bavlnou a vlnou, prodlužuje jejich trvanlivost. Jsou z něj poměrně tvrdá vlákna, tvrdší než jsou ta polyamidová. Přidává se tedy do textilií, kde je potřeba zachovat tvar a naopak snížit mačkavost výrobku. Je snadno udržovatelný. Mezi velké nevýhody patří špatná zpracovatelnost a drsnost vláken, kvůli vystupujícím oligomerům, což jsou krystalky dimerů a trimerů. Také se při nošení třepí koncečky vláken, které nakonec zplstnatí a sežmolknou. Vlákna špatně absorbují a lehce tak dochází k zelektrizování, snadno se zapráší a zašpiní.

Polyamid je na druhou stranu termoplast a vlákna se musí na výsledný tvar tepelně zafixovat, nejčastěji se nejedná o vlákna ale vlasce. Je také snadno udržovatelný, tvarově stabilní, přidává se do bavlny a vlny pro udržení tvaru a nahrazuje právě přírodní hedvábí. Polyamid má více typů, z toho nejpoužívanější jsou typy 6 a 6.6. Jsou jen lehce rozdílné v molekulové struktuře a vlastnostech.

Jelikož se jedná o umělá vlákna, dokážeme pomocí speciálních trysek vytvořit jakýkoli jejich tvar. Nejčastěji je snaha o vytvoření plochého vlákna podobného co nejvíce vlákně přírodnímu. Protože tím, že se mu zvětší povrch, se stane více sorpčnící, znesnadní se vysmekování vlákna z tkaniny, a tím se zabrání žmolování. Také zploštělá strana bude odrážet více světla a bude se lesknout. Dají se připravit i dutá vlákna, která se nejvíce využívají v izolačních materiálech. Dutost snižuje hmotnost vláken a zabrání velkým ohybům. [31] [32]



Obrázek 1.6: Ukázka vzorce polyamidu - Nylon 66[33]



Obrázek 1.7: Ukázka vzorce polyesteru - Polyethylen tereftalát[34]

1.7 Využití

1.7.1 Využití antibakteriálních účinků

První zmínky o využití stříbra pochází už z pátého století před letopočtem z Číny. Lidé používali stříbrné jehličky v akupunktuře pro uklidnění a v keramice pro jejich barvu.

Stříbro se vyznačuje vysokou aktivitou při oxidaci organických látek. Této skutečnosti se využívá jak v chemii, tak v komerčních přípravcích nazývaných koloidní stříbro, kde plní roli léku s velkým rozsahem využitelnosti. [5] [35] [36] Nejčastěji se využívá na zbavení nachlazení a zánětových onemocnění. [37]

Stříbro se začíná dostávat znovu do popředí, proto se jimi stále více firem začíná zabývat a nanočástice jsou přidávány do spousty výrobků v různých resortech. Od desinfikování vod po výrobu filtrů v letectví. Nejčastěji se s nimi však setkáváme v textilích, ať už u sportovního funkčního oblečení, kde mají zabraňovat zápachu potu, tak v medicíně, kde pokrývají pláště doktorů, prostěradla pacientů. Prostě vše, kde je nežádoucí množení nebo výskyt bakterií. Nanočástice stříbra velmi účinně pomáhají rychlejšímu hojení ran a zamezování zánětů. V rámci antibakteriality se stříbro nanáší i na jiné povrchy. Po textilu je další nejvíce využívaný plast. Dá se pokrýt téměř vše, co má každá domácnost. Dózy pro delší uchování čerstvosti jídla, rukavice, náplasti, zubní kartáčky i kojenecké láhve.

1.7.2 Využití jako neuronově regenerativní materiál

V poslední době se vědci kromě antibakteriálních účinků začali zaměřovat i na další účinky, co se týče užití v biomedicíně. Ačkoli jsou nanočástice stříbra známé svou cytotoxicitou, nedávné studie ukázaly, že Ag NPs mohou být s buňkami biokompatibilní a dokonce se začalo hovořit přímo i o léčivých účincích. V roce 2014 se objevil článek o využití povrchů pokrytého nanočásticemi stříbra jako neuronově regenerativního materiálu. Vědci při experimentu použili více povrchů pokrytých nanočásticemi stříbra a dalších kovů.

Nanočástice byly nanесeny sonochemicky, poté na povrchy nanесли neuroblastomové buňky a sledovali jejich růst resp. růst jejich neuritů. Neurity si můžeme představit jako špičky neuronů, které pomocí neuritů snímají okolní chemické a fyzikální podněty z okolí a podle nich pak rostou a fungují. Je známo, že růst buněk záleží na substrátu, čili jestli je povrch pokrytý nebo ne. Po porovnání výsledků s nepokrytým substrátem vyrostlo na pokrytém substrátu Ag NPs třikrát více neuritů a dokonce dvakrát více na substrátech naprášených homogenní vrstvou stříbra. Oproti ostatním nanočásticím mělo také daleko lepší výsledky. Odted' tedy můžeme v neurostudijích využít dvojího účinku nanočástic stříbra, antibakteriálního a růstového. [38]

1.7.3 Využití optických vlastností

Pro své specifické optické vlastnosti, tj. polohu maxima povrchového plazmonu v závislosti na okolním prostředí, jsou nanočástice stříbra využity v mnoha směrech. První zmínky o jejich využití pochází z pátého století před letopočtem z Číny a Egypta, ale důkazem jsou až Lykurgovy poháry ze 4. století našeho letopočtu. Obsahují $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ nanokrystalů zlata a $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ nanokrystalů stříbra o úzké velikostní distribuci 70 nm. Díky přesnému poměru zlata a stříbra dochází k zelenému zabarvení na světle a k červenému zabarvení při zdroji světla uvnitř pohárů. [39]

Při správné přípravě lze získat velmi čisté částice s požadovaným tvarem, velikostí a nábojem použitelné v metodě SERS, povrchem zesílené Ramanově spektroskopii. Laserovým paprskem se vyvolá šíření povrchového plasmonu na částicích stříbra, které pak způsobí zesílení Ramanova rozptylu. Zároveň s povrchovým plasmonem přispívá k zesílení i polarizace molekuly způsobená interakcí s kovem. Se vzdáleností studovaných molekul od povrchů částic intenzita signálu klesá. Touto metodou se určují druhy molekul i jejich množství s rozlišením na jednu molekulu. [40] [41] [42]

Další analytické využití stříbra je u nanobiosenzorů. Opět se zde ve spojení s dalšími strukturami využívá jejich optických změn. Jako příklad zde poslouží DNA-strukturované stříbrné klastry (shluk částic), které jsou menší než jiné polovodičové částice a dostanou se proto do částí buněk, kde jiné sondy kvůli své velikosti nemohou. Slouží k monitorování intracelulárních pochodů, speciálně pro monitorování jaderné kyseliny. Při její změně začnou fluoreskovat. [43]

Po úpravě tenké vrstvy AgCl termomodifízi vzniknou ve vrstvě nanočástice stříbra s maximem absorpčního pásu u 520 nm, které se dají dále využít k záznamu barevné holografie. [44]

1.7.4 Využití v katalýze

Pro svůj velký poměr mezi povrchovými atomy a atomy objemu jsou nanočástice vysoce reaktivní, daleko reaktivnější než jejich bulk materiál. Každá reakce potřebuje jiný tvar a velikost katalytických částic, většinou se pohybují v řádech jednotek nm. Většinou se ke katalýze využívají kovy Ag, Au, Pt a Pd. V této době jsou velmi spekulované bimetalové částice, které mají lepší katalytické účinky než částice z jednoho kovu. Nejčastěji se v odborných člancích objevují částice stříbra ve spojení se zlatem, které jsou připravovány galvanickou výměnnou reakcí, syntézou s 4 – nitrofenolem, borohydridem sodným a dalšími s použitím stabilizátorů. V sonochemické přípravě se žádné přídavné chemikálie používat nemusí, což je jedna z hlavních výhod tohoto postupu. Je snadné s ní získat přesně velké, stabilní částice s požadovanou morfologií, jak monometalické tak bimetalické. Částice se při reakci vytvoří a navážou na nosný substrát, na kterém jsou prakticky uskladněné a přenositelné. Velký potenciál má v posledních letech grafen-oxid pro jeho velkou nosnou mobilitu, velký specifický povrch, vysokou tepelnou a elektrickou vodivost a nízké náklady. Spojení katalytických částic s tímto materiálem zaručuje univerzální použití v katalytických procesech. [45]

2. Experimentální část

2.1 Chemikálie

dusičnan stříbrný (99 %, Fagron), maltóza monohydrát (99 %, Sigma–Aldrich), sodná sůl kyseliny polyakrylové (35 % roztok, molekulová hmotnost 15000, Sigma–Aldrich), hydroxid sodný (99,6 %, Lach–Ner s.r.o.), tetrahydridoboritan sodný (98 %, Sigma–Aldrich), amoniak (28 %, Sigma–Aldrich), destilovaná voda

2.2 Přístroje

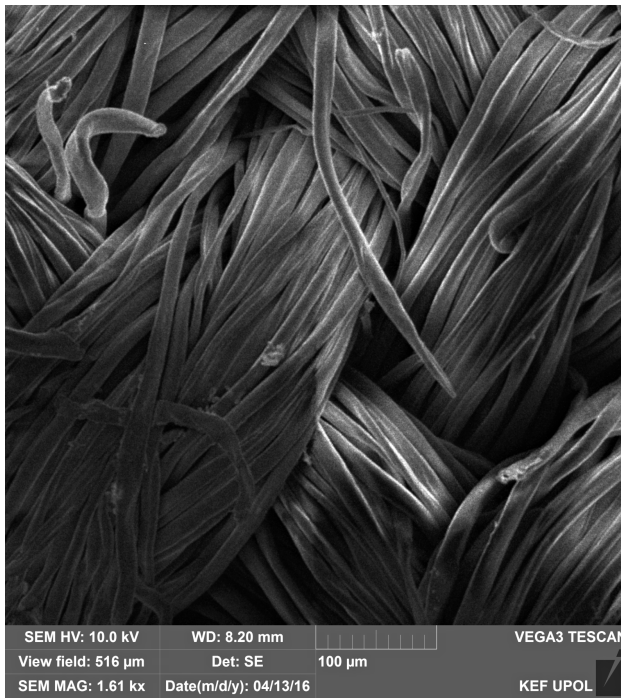
Sonikátor Qsonica Q700 (Qsonica) s výkonem 700 W a frekvencí 20 kHz opatřeným titanovým hrotem o průměru 12,7 mm, digitální analytické váhy, pH metr, automatická třepačka (Heidolph, Promax 1020), automatická hřídelová míchačka (Heidolph MR HEI–MIX S), spektrofotometr Specord S600 (Analytik Jena), 90 Plus Particle Size Analyzer (Brookhaven Instruments Corporation), skenovací elektronový mikroskop VEGA3 LMU (TESCAN) s integrovanou EDS analýzou

2.3 Pomůcky

Pipety, kyvety, kádinky o objemu 50 ml, 100 ml, 200 ml a 2000 ml, pinzeta, Erlenmeyerovy baňky o objemu 50 ml a 100 ml

2.4 Tkaniny

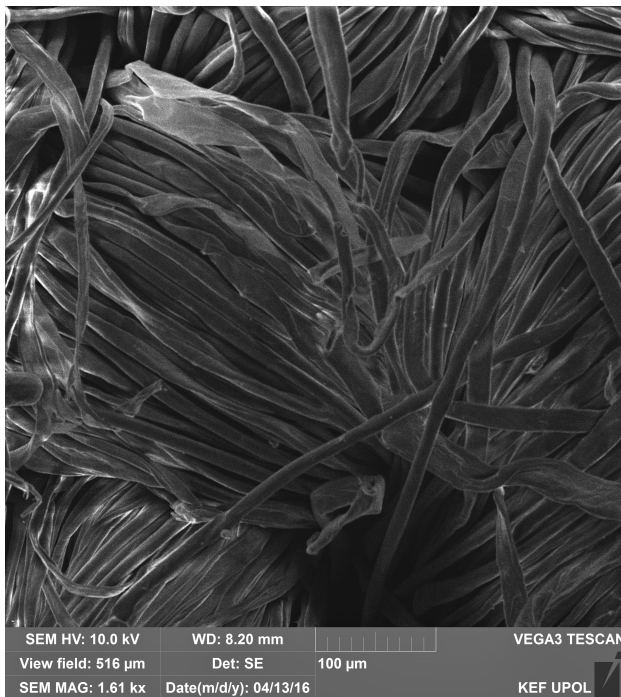
Bavlna - BAV, polyester - PES, polyamid - PA, bavlna/polyester - BAV/PES (50 % bavlny/50 % polyesteru) - dodala firma INOTEX spol. s.r.o.



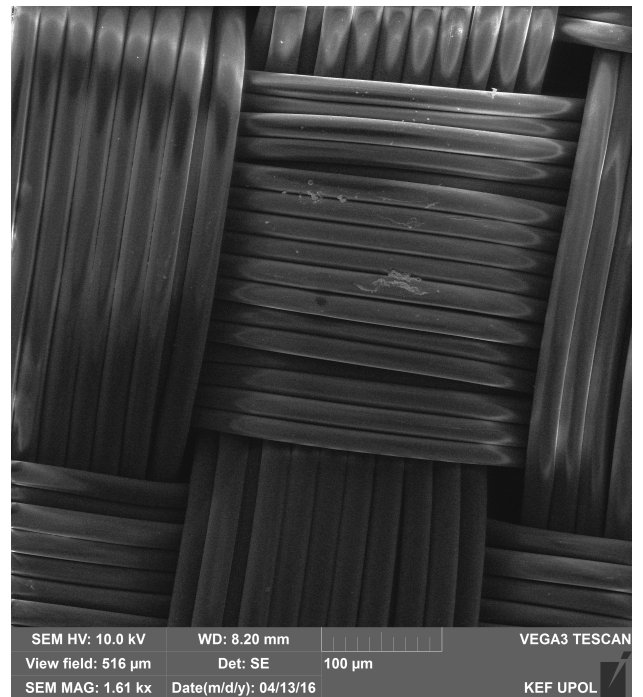
Obrázek 2.1: Struktura bavlny.



Obrázek 2.2: Struktura polyesteru.



Obrázek 2.3: Struktura bavlny/polyesteru.



Obrázek 2.4: Struktura polyamidu.

2.5 Experimentální postupy

2.5.1 Příprava disperze nanočástic stříbra redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ pomocí NaBH_4 za přítomnosti stabilizátoru NaPA 15000 ($5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Disperze nanočástic stříbra byla připravena redukcí amoniakálního komplexu stříbrných iontů za pomoci NaBH_4 a za použití stabilizátoru NaPA 15000 (sodná sůl kyseliny polyakrylové s molekulovou hmotností 15000). Uvedený postup byl proveden několikrát prostřednictvím metody *in situ* v kádinkách o objemu 50 ml a jednou do kádinky o objemu 2000 ml. Disperze nanočástic stříbra připravená ve větším objemu byla rozdělena po 50 ml do Erlenmeyerových baněk o objemu 100 ml, které byly použity pro impregnaci textilu ponořením dané látky do disperze nanočástic stříbra. Zbylá část byla 50krát zředěna a opět rozdělena po 50 ml do Erlenmeyerových baněk o objemu 100 ml pro metodu *ex situ*.

Pro přípravu impregnace textilie metodou *in situ* bylo do kádinky o objemu 200 ml umístěno 50 ml $0,09 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO_3 , který byl zředěn 22,5 ml destilované vody. Po přidání 1 ml 29 % NH_3 došlo k vytvoření sraženiny, která byla po chvíli míchání vyčeřena. Následně bylo přidáno 1,5 ml 35 % kyseliny polyakrylové a jako redukční činidlo 25 ml $0,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaBH_4 . Celý proces probíhal za stálého míchání na elektromagnetické míchačce.

2.5.2 Příprava disperze nanočástic stříbra redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Disperze nanočástic stříbra byla vytvořena redukcí amoniakálního komplexu stříbrných iontů, tentokrát bylo redukčním činidlem maltóza. Disperze byla opět připravena několikrát pro metodu *in situ* do kádinek o objemu 50 ml a jednou do kádinky o objemu 2000 ml, která po rozdělení do Erlenmeyerových baněk posloužila pro metodu *ex situ*. Pro porovnání s předchozí metodou je opět uvedena příprava disperze pro metodu *in situ* s použitím kádinek o objemu 50 ml.

Kádinku byla umístěna na elektromagnetickou míchačku, celá příprava a následná redukce probíhala za stálého míchání. Nejprve bylo pipetou do kádinky vpraveno 5 ml $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO_3 , dále 1,25 ml NH_3 s koncentrací $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a celý roztok byl doplněn 12,75 ml destilované vody. Pro docílení požadovaného pH bylo přidáno 1 ml $0,24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH . Nakonec bylo přidáno redukční činidlo, 5 ml $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku maltózy. Redukce probíhala 3 min–5 min. Po ukončení redukce by měla mít disperze hnědou až medovou barvu a pH v rozmezí $(11,2 \pm 0,2)$ jednotky pH.

2.5.3 Impregnace tkanin disperzí nanočástic stříbra vytvořenou redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ maltózou za využití *sonochemické* metody

Pro tuto metodu byly zachovány stejné chemikálie jako pro přípravu disperze nanočástic stříbra připravených redukcí amoniakálního komplexu stříbrných iontů maltózou metodou *in situ*, dokonce i jejich stejné pořadí při přípravě. Pozměněny byly pouze počáteční koncentrace a množství, aby bylo disperze dostatečné množství pro ponoření celé tka-

niny a výsledná koncentrace stříbra se shodovala s předchozí uvedenou disperzí. Tak mohou být účinky disperzí mezi sebou následně porovnány.

Redukce za pomoci sonochemicky metody probíhala v kádinkách o objemu 100 ml, do kterých byl 1,5 cm pod hladinu roztoku umístěn titanový hrot ultrazvuku. Roztok stříbra byl před přidáním redukčního činidla umístěn do digestoře, ve které byl také umístěn ultrazvuk. Kádinka byla uchycena do stojanu ultrazvuku, následně byl do roztoku umístěn titanový hrot a na speciálním nástavci zachycená impregnovaná tkanina. Teprve po zapnutí ultrazvuku byla do roztoku vpravena redukční látka. Frekvence sonikace byla nastavena na 20 kHz s výkonem 210 W, ozvučování probíhalo po dobu 5 minut. Pro přípravu disperze bylo použito 1 ml $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO_3 , 0,125 ml 3 % roztoku NH_3 , výsledný objem byl doplněn 10 ml destilované vody a 1,125 ml $0,24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH . Po uchycení a spuštění ultrazvuku bylo vpraveno 10 ml roztoku maltózy s koncentrací $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

U této metody byl odzkoušen ještě běžnější způsob využívaný především pro přípravu stříbrných vrstev na sklíčka, kde bylo použito pouze 22,7 ml destilované vody, 1 ml $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO_3 a 1 ml roztoku maltózy o koncentraci $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Roztok byl opět umístěn pod ultrazvuk a následně bylo přidáno 0,3 ml 3 % NH_3 . Bylo odzkoušeno několik experimentů, při nichž byly měněny počáteční podmínky, ale doba a intenzita ultrazvuku zůstávala stejná. Vždy došlo k zčernání, zešednutí či zmodrání tkaniny kvůli vysoké koncentraci stříbra. Tudíž se od tohoto postupu upustilo.

2.5.4 Impregnace tkanin disperzí nanočástic stříbra připravenou redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ za využití metody *in situ*

Při provádění metody *in situ* byla tkanina umístěna do roztoku před přidáním poslední chemikálie. Tkanina byla během impregnace kontrolována, aby nedošlo k jejímu zachycení o míchátko nebo stěnu kádinky. V tom případě by nemuselo dojít k homogenní impregnaci. *In situ* metoda byla provedena se všemi zmíněnými tkaninami (bavlna, polyester, polyamid, bavlna/polyester 50:50) a s roztoky NaPA 15000 a maltózovým koloidem. Vždy s výjimkou *sonifikace* byla tkaninu umístěna v disperzi po dobu 15 min, nezávisle na délce redukce. Pouze u *sonochemické* metody byla tkanina vytažena hned po ozvučení, jelikož v tomto případě probíhala impregnace odlišným způsobem, viz kapitola Impregnace tkanin. 1.4

Po uplynutí doby 15 minut (nebo ukončení sonifikace) byla tkaninu vyndána a usušena na filtračním papíru. Vysušené tkaniny byly přesunuty do Erlenmeyerových baněk o objemu 100 ml naplněných dostatečným množstvím destilované vody (tkaniny by v ní měly být nadnášeny) a ponechány 23 hodin na automatické třepačce. Frekvenci třepání byla zvolena na 1,7 Hz – 2 Hz. Po 23 hodinách byly tkaniny z baněk vyjmuty a opět usušeny. Postup vypírání a sušení byl stejný pro všechny metody včetně metod *ex situ*.

2.5.5 Impregnace tkanin disperzí nanočástic stříbra připravenou redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ za využití metody *ex situ*

Pro metodu *ex situ* byla připravená disperze přímo rozdělena po 50 ml do jednotlivých Erlenmeyerových baněk o objemu 100 ml. Do nich byly jednotlivě vloženy všechny předem zmíněné tkaniny. Erlenmeyerové baňky byly opět umístěny na automatickou třepačku s frekvencí 1,7 Hz– 2 Hz po dobu 23 hodin. Po 23 hodinách byly tkaniny vyjmuty, usušeny a vloženy zpět do baněk, tentokrát plných destilovanou vodou. Vypírání

probíhalo 23 hodin na automatické třepačce. Se všemi tkaninami bylo manipulováno opatrně pomocí pinzety a byly pokládány jen minimálně na čisté povrchy.

2.5.6 Vyhodnocení disperzí nanočástic stříbra a impregnovaných tkanin

Roztoky použité pro impregnaci byly vyhodnoceny na spektrofotometru, pro zjištění absorpčního píku, a na analyzáru velikosti částic. Protože právě velikost částic sloužila jako hrubý odhad antimikrobiálních účinků ještě před výsledky testů antimikrobiality.

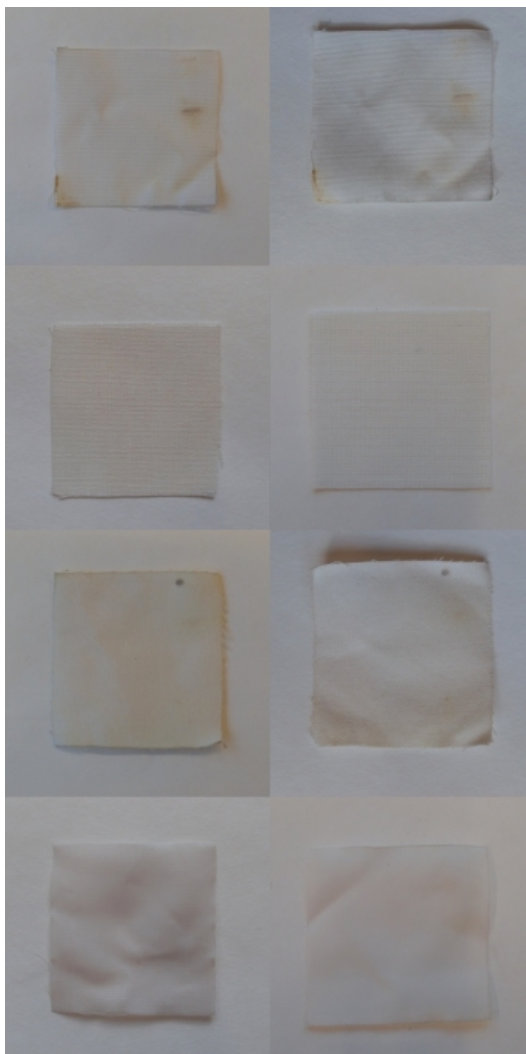
Všechny impregnované, už oprané tkaniny byly poslány na antimikrobiální testy do Ústavu mikrobiologie Lékařské fakulty Univerzity Palackého v Olomouci. Testy byly provedeny podle normy JIS1902/ISO20743 pro dva základní druhy bakterií *Escherichia Coli* a *Staphylococcus aureus*.

Nejprve bylo vzato 0,4 g substrátu s bakteriemi, které byly dále sterilovány v autoklávě. Poté bylo odebráno 0,2 ml už zředěného bujónu na hustotu 10^5 mil kolonií · ml. Inkubace bujónu probíhala po dobu 24 hodin při 35 °C, kdy bylo po uplynulé době přidáno 20 ml 0,1 % roztoku NaCl ředěného destilovanou vodou. Celá směs byla promíchána ve vortexu a poté byla ředěna do požadované koncentrace. Bylo odebráno 0,1 ml ze směsi, která byla rozetřena na mateční hmotu a opět inkubována po dobu 24 hodin při teplotě 35 °C. Po inkubaci byly spočítány bakterie, které byly převedeny na logaritmus. Po odečtení takto získaného logaritmu od logaritmu referenčního vzorku byla vypočítána antimikrobialita.

3. Výsledky a diskuze

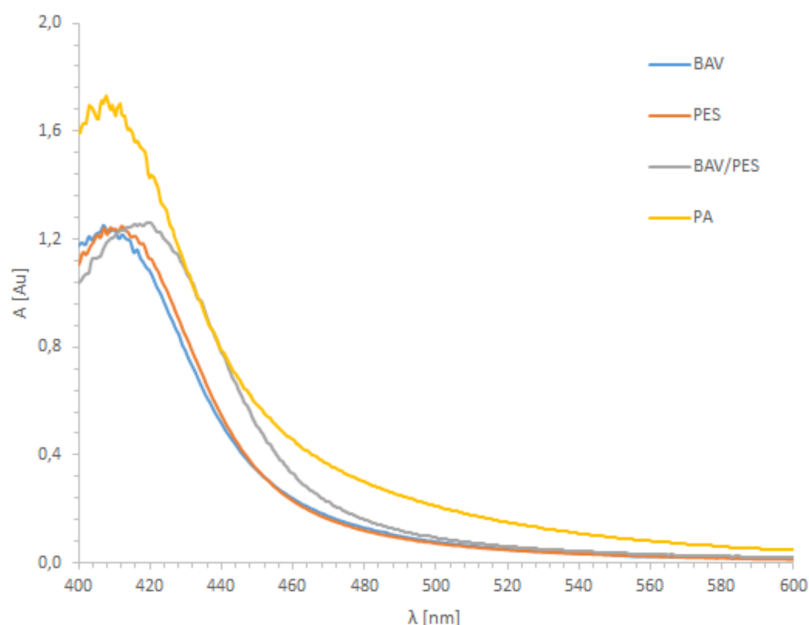
3.1 Impregnace tkanin *sonochemickou* metodou disperzí nanočástic stříbra připravených redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Do kádinky o objemu 100 ml bylo připraveno 50 ml disperze nanočástic stříbra redukcí amoniakálního komplexu stříbrných iontů maltózou. Ještě před přidáním redukční látky byla do roztoku vložena tkanina a umístěn hrot ultrazvuku. Teprve až po spuštění ultrazvuku s výkonem 210 W a frekvencí 20 kHz byla do roztoku vpravena redukční látka. Impregnace probíhala po dobu 5 minut. Po vysušení byla tkanina vypírána 23 hodin na automatické třepačce.



Obrázek 3.1: Fotografie tkanin impregnovaných *sonochemickou* metodou disperzí nanočástic stříbra připravených redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). BAV, PES, PAV/PES, PA, jsou umístěné ve stejném pořadí za sebou po řádcích. Vlevo jsou tkaniny po impregnaci, vpravo už vyprané.

Téměř všechny tkaniny jsou naimpregnovány homogenně. Pouze u bavlny došlo k vytvoření tmavších skvrn, což mohlo být způsobeno částečnou agregací částic stříbra. Ihned po vytažení byly všechny tkaniny jasně žluté, ale po položení na vysušení, filtrační papír vsákla přebytečná disperze a tkaniny výrazně zbledly. To by v tomto případě ale nemělo vadit, jelikož se částice při sonochemické metodě navazují fyzikální adsorpcí. Po vyprání došlo k uvolnění pouze velmi malého množství částic, to značí silné vazby částic s funkčními skupinami na tkaninách.



Obrázek 3.2: Absorpční spektra koloidních disperzí nanočástic stříbra připravených sonochemickou metodou za použití redukce $[Ag(NH_3)_2]^+$ maltózou po impregnaci tkanin ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Absorpční pík v grafu a jeho pozice ukazuje velikosti částic. Čím je vyšší hodnota absorpčního maxima, tím je vyšší koncentrace částic s příslušnou velikostí a systém je monodisperznější. Poloha píku ve spektru poté znázorňuje velikost částic.

tkanina	$c_{Ag} [\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}]$
BAV	46,15
PES	47,34
BAV/PES	46,89
PA	37,74

Obrázek 3.3: Koncentrace naimpregnovaných nanočástic stříbra vztažena na gram tkaniny. Impregnace probíhala sonochemickou metodou disperzí nanočástic stříbra vytvořenou redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

tkanina	velikost částic [nm]
BAV	25,7 ± 0,5
PES	28,3 ± 0,9
BAV/PES	33,7 ± 0,2
PA	25,3 ± 0,4

Obrázek 3.4: Velikosti částic disperzí nanočástic stříbra připravených sonochemickou metodou redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ maltózou. ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Tabulka s koncentracemi naimpregnovaných částic poukazuje na velmi podobné hodnoty koncentrací naimpregnovaných částic. Velikosti částic v disperzích jsou v tomto případě také velmi srovnatelné. Můžeme tedy potvrdit, že na tuto sonochemickou metodu nemá výběr tkaniny téměř žádný vliv. Vlivem působení sonifikátoru s velkým výkonem 210 W, došlo k zahřátí disperze. Celý systém byl nechladený a probíhal v plastové kádince o objemu 100 ml. Na skleněný podklad dochází během sonochemické redukce k daleko většímu zachytu stříbra. Při delší době ozařování lze celý systém chladit v lázni a použít teplotu jako další faktor ovlivňující redukcí. Při sonochemických reakcích došlo k zvýšení teploty 50 ml disperze na $(39,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$.

	Počet cfu /1	Počet cfu /10	Počet cfu /100	Počet bakterií	log(Počet bakterií)	R
Escherichia Coli 3954						
BAV reference			840	1680000	6,23	
PES reference			596	1192000	6,08	
BAV/PES reference			806	1612000	6,21	
PA reference			714	1428000	6,15	
BAV	0	0	0	20	1,30	4,92
PES			314	628000	5,80	0,28
BAV/PES	31	5	1	2000	3,30	2,91
PA	0	0	0	20	1,30	4,85
Staphylococcus Aureus 3953						
BAV reference			1085	2169000	6,34	
PES reference			769	1539000	6,19	
BAV/PES reference			1041	2081000	6,32	
PA reference			922	1844000	6,27	
BAV	125	15	0	30000	4,48	1,86
PES		1332	129	2664000	6,43	-0,24
BAV/PES	21	9	0	18000	4,26	2,06
PA	0	0	0	20	1,30	4,96

Obrázek 3.5: Výsledky antimikrobiálních testů po impregnaci tkanin disperzí nanočástic stříbra připravených sonochemickou metodou za použití redukce $[Ag(NH_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Tkaniny označeny v tabulce jako referenční byly čisté neimpregnované vzorky, vůči kterým se impregnované tkaniny porovnávaly. Vždy byly srovnávány stejné druhy tkanin, tzn. BAV a reference s BAV. Po zjištění přeživších bakterií na referenční tkanině se zapsal jejich počet a následně pro lepší přehled jejich logaritmus. Jednotlivé logaritmy byly dále porovnávány mezi sebou a jejich rozdíl byl označen písmenem R. Je to nejdůležitější prvek z tabulky a značí antimikrobiální aktivitu. V normě JIS1902/ISO20743 sice není uvedené přímo číslo, které by značilo dostatečnou antimikrobiální aktivitu, ale v reálu se považuje za antimikrobiální již hodnota 2 a více, kde hodnota 2 označuje pokles bakterií ze 100 % na 1 %. Dále tedy bude pro určování antimikrobiality používána právě tato hodnota.

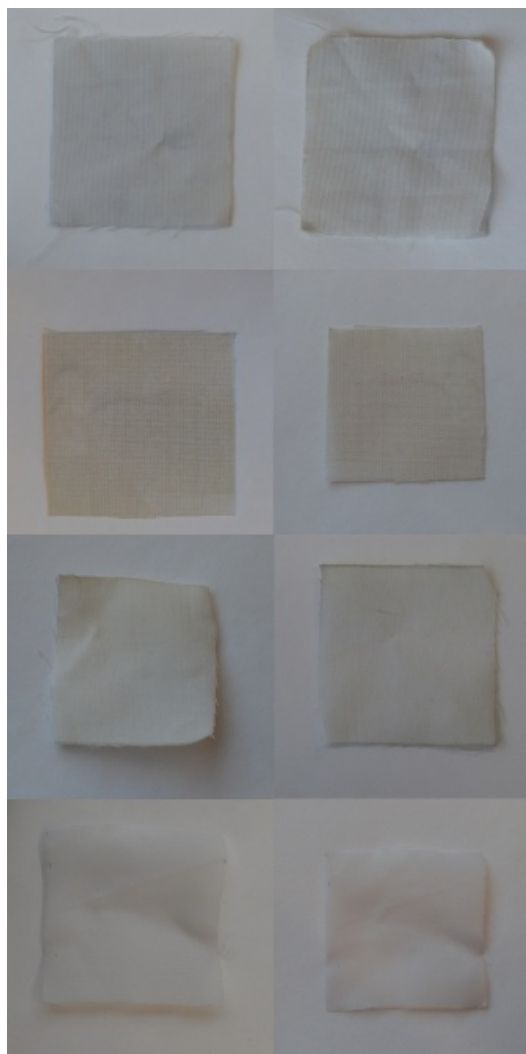
Jelikož je podle tabulky s hodnotami koncentrací na tkaninách naimpregnované velmi podobné množství částic a antimikrobiální aktivitu neprokazoval pouze polyester

pro oba druhy bakterií a bavlna pro bakterii *Staphylococcus Aureus*, můžeme z toho usoudit, že částice na zmíněných tkaninách obsahují větší částice než ostatní tkaniny. Ale po prozkoumání tkaniny polyesteru pod elektronovým skenovacím mikroskopem nebyly objeveny žádné nanočástice stříbra. Absenci stříbra potvrdila také metoda EDS. Nedostatečná antimikrobiální aktivita, i přes dostatečné množství uchycených částic na tkanině, by mohla být způsobena specifickým povrchem tkaniny polyesteru.

Pomocí *sonochemické* metody došlo k nehomogennější impregnaci všech tkanin. U polyesteru nebyly prokázány antimikrobiální vlastnosti ani pro jeden typ bakterií a bavlna nebyla dostatečně antimikrobiální pro bakterii *Staphylococcus Aureus*. Antimikrobiální aktivita by se dala zvýšit vyšší koncentrací stříbra, tím by ale došlo k nežádoucímu zbarvení tkanin, to by v textilním průmyslu nebylo žádané.

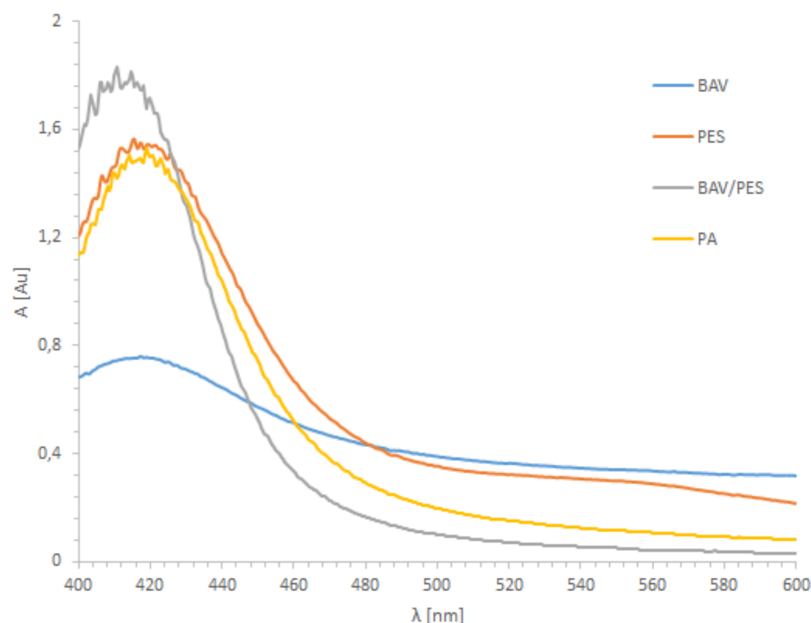
3.2 Impregnace tkanin metodou *in situ* disperzí nanočástic stříbra připravených redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Do kádinky o objemu 50 ml na elektromagnetické míchačce bylo připraveno 25 ml disperze nanočástic stříbra redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Před přidáním redukční látky byla do roztoku vložena tkanina. Impregnace probíhala po dobu 5 minut. Po vysušení byla tkanina vypírána 23 hodin na automatické třepačce.



Obrázek 3.6: Fotografie tkanin impregnovaných metodou *in situ* disperzí nanočástic stříbra připravených redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). BAV, PES, PAV/PES, PA, jsou umístěné ve stejném pořadí za sebou po řádcích. Vlevo jsou tkaniny po impregnaci, vpravo už vyprané.

Z fotografií lze odpozorovat, že došlo k minimálnímu zabarvení a minimálnímu odeprání stříbra z tkanin. Pouze v záhybech bavlny došlo k vytvoření tmavších míst. Může se jednat o menší aglomeraci stříbra nebo tam mohlo dojít k zadržení disperze, tudíž tam byla větší koncentrace stříbra, která se vyznačuje tmavší barvou.



Obrázek 3.7: Absorpční spektra koloidních disperzí nanočástic stříbra připravených metodou *in situ* za použití redukce $[Ag(NH_3)_2]^+$ maltózou po impregnaci tkanin ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Co se týče vytvořené disperze, která byla pro každou tkaninu připravena zvlášť, byla disperze s polyamidem nejvíce polydisperzní. Je hned několik faktorů, které tuto závislost mohly způsobit. První z nich je samotný polyamid s NH skupinami, které mohly v nepodstatné míře působit jako pufrací činidlo. Dalším faktorem mohla být mačkovatost materiálu. Při vložení materiálu do disperze se přírodní tkaniny více stočily, polyamid zůstal téměř v rovině a mohl tím zamezit promíchávání disperze části pod ním a části nad ním. K jedné části se redukční činidlo mohlo dostat později a sama redukce mohla začít později.

tkanina	$c_{Ag} [\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}]$
BAV	147,55
PES	64,23
BAV/PES	102,03
PA	59,63

Obrázek 3.8: Koncentrace naimpregnovaných nanočástic stříbra vztažena na gram tkaniny. Impregnace probíhala metodou *in situ* disperzí nanočástic stříbra vytvořenou redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

tkanina	velikost částic [nm]
BAV	$45,6 \pm 1,1$
PES	$39,5 \pm 0,4$
BAV/PES	$56,3 \pm 0,5$
PA	$43,7 \pm 0,2$

Obrázek 3.9: Velikosti částic disperzí nanočástic stříbra připravených metodou *in situ* redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

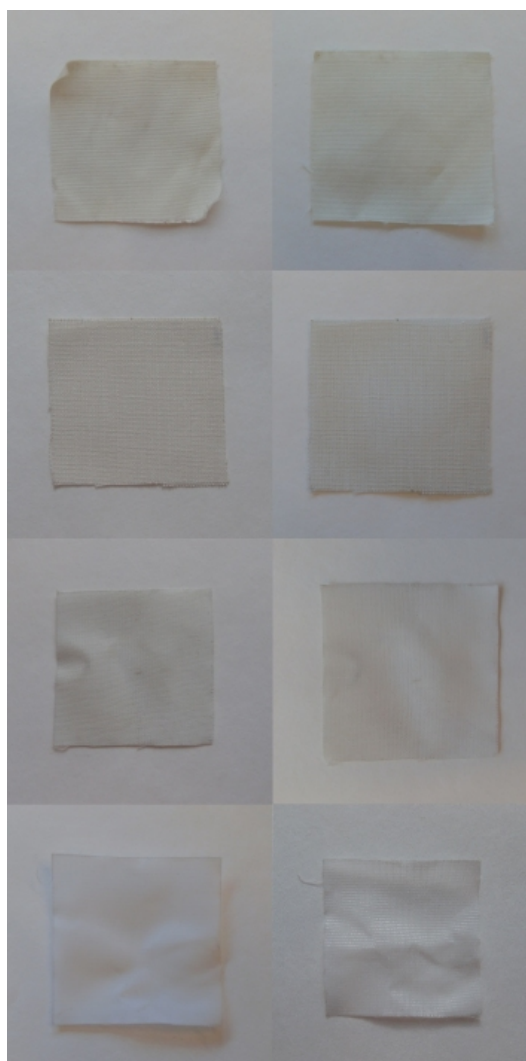
	Počet cfu /1	Počet cfu /10	Počet cfu /100	Počet bakterií	log(Počet bakterií)	R
Escherichia Coli 3954						
BAV reference			45	90000	4,95	
PES reference				86000	4,93	
BAV/PES reference				56000	4,75	
PA reference				3200	3,51	
BAV			81	162000	5,21	-0,26
PES			206	412000	5,61	-0,68
BAV/PES			12	24000	4,38	0,37
PA			42	84000	4,92	-1,41
Staphylococcus Aureus 3953						
BAV reference			405	810000	5,91	
PES reference				785000	5,89	
BAV/PES reference				1600	4,20	
PA reference				20000	4,30	
BAV			692	1384000	6,14	-0,23
PES			1180	2360000	6,37	-0,48
BAV/PES			234	468000	5,67	-1,47
PA			168	336000	5,53	-1,23

Obrázek 3.10: Výsledky antimikrobiálních testů po impregnaci tkanin disperzí nanočástic stříbra připravených metodou *in situ* za použití redukce $[Ag(NH_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Ani jedna tkanina nevykazovala antimikrobiální aktivitu. Vzhledem ke koncentraci naimpregnovaných částic na tkaninách 3.7 mohla být nedostatečná antimikrobiální aktivita způsobena větší velikostí naimpregnovaných částic na tkaninách, která se mohla odlišovat od velikostí částic v disperzích. Bohužel při pokusech zobrazení částic na tkaninách elektronovým rastrovacím mikroskopem docházelo k tepelnému působení elektronového svazku na tkaniny a vlákna se tavila v případě bavlny deformovala. Díky tomu nemohly být velikosti nanočástic ověřeny.

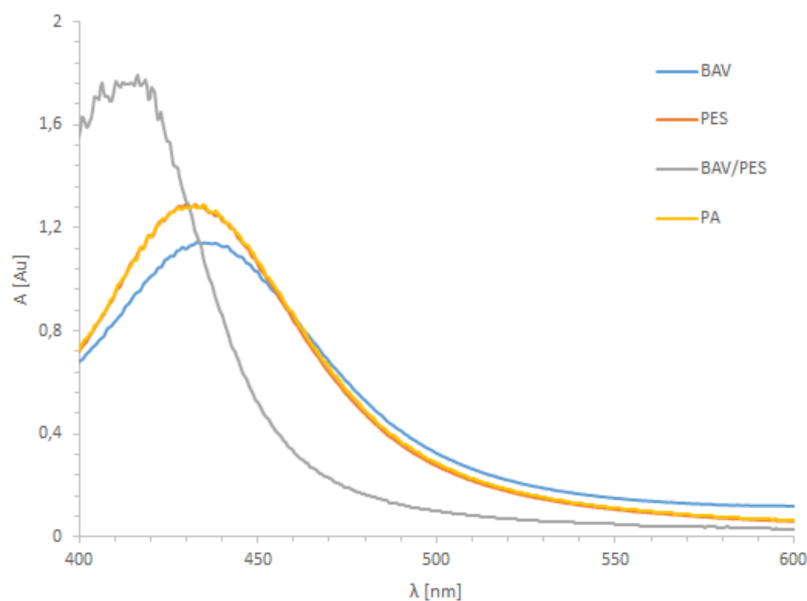
3.3 Impregnace tkanin metodou *ex situ* disperzí nanočástic stříbra připravených redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Nejprve byla připravena disperze nanočástic stříbra redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), která byla rozlita do Erlenmeyerových baněk. V každé bance byla umístěna jedna tkanina. Impregnace probíhala po dobu 23 hodin na automatické třepačce. Po vytažení a vysušení byly tkaniny vypírány 23 hodin opět na automatické třepačce v destilované vodě.



Obrázek 3.11: Fotografie tkanin impregnovaných metodou *ex situ* disperzí nanočástic stříbra připravených redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). BAV, PES, PAV/PES, PA, jsou umístěné ve stejném pořadí za sebou po řádcích. Vlevo jsou tkaniny po impregnaci, vpravo už vyprané.

U metody *ex situ* došlo opět k homogenní impregnaci tkanin bez výrazných aglomerátů a skvrn. Můžeme tedy říct, že disperze stříbra vytvořená redukcí maltózou obecně vykazuje velmi dobré impregnační predispozice.



Obrázek 3.12: Absorpční spektra koloidních disperzí nanočástic stříbra připravených metodou *ex situ* za použití redukce $[Ag(NH_3)_2]^+$ maltózou po impregnaci tkanin ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

tkanina	$c_{Ag} [\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}]$
BAV	194,14
PES	95,03
BAV/PES	140,03
PA	85,58

Obrázek 3.13: Koncentrace naimpregnovaných nanočástic stříbra vztažena na gram tkaniny. Impregnace probíhala metodou *ex situ* disperzí nanočástic stříbra vytvořenou redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

tkanina	velikost částic [nm]
BAV	$38,8 \pm 1,8$
PES	$32,9 \pm 0,4$
BAV/PES	$29,7 \pm 0,6$
PA	$32,7 \pm 0,5$

Obrázek 3.14: Velikosti částic disperzí nanočástic stříbra připravených metodou *ex situ* redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ maltózou. ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Velikost částic vzniklého koloidu opět napovídá k antibakteriálním účinkům. Kvůli nedostatečné koncentraci naimpregnovaných částic na tkaninách 3.12 antimikrobiální aktivitu vykazoval pouze polyamid u bakterie *Staphylococcus*. U téže bakterie může být částečně za antimikrobiální hodnocena také bavlna, které chybí do antimikrobiality pouze pár setin z *R*. Při porovnání tabulek s koncentracemi uchycených částic stříbra na tkaninách u *sonochemické* metody a metody *ex situ* je nedostatečná antimikrobiální aktivita způsobena nejspíše velikostí částic naimpregnovaných na tkaninách, jelikož u *sonochemické* metody i přes menší koncentraci naimpregnovaných částic projevovaly tkaniny vyšší antimikrobiální aktivitu.

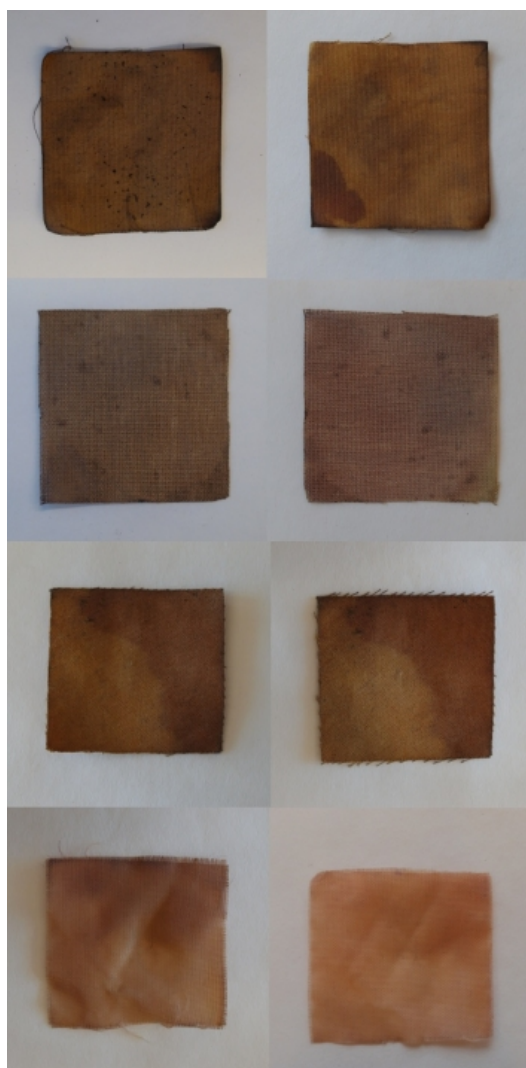
	Počet cfu /1	Počet cfu /10	Počet cfu /100	Počet bakterií	log(Počet bakterií)	R
Escherichia Coli 3954						
BAV reference			1104	2208000	6,34	
PES reference			536	1072000	6,03	
BAV/PES reference			696	1392000	6,14	
PA reference			372	74000	5,87	
BAV			1000	2000000	6,3	0,04
PES			125	250000	5,40	0,63
BAV/PES			246	492000	5,69	0,45
PA			220	440000	5,64	0,23
Staphylococcus Aureus 3953						
BAV reference			684	1368000	6,14	
PES reference			659	1318000	6,12	
BAV/PES reference		8	0,8	1600	3,20	
PA reference			11	22000	4,34	
BAV		39	8	16000	4,20	1,93
PES			123	246000	5,39	0,73
BAV/PES		15	1,5	3000	3,48	-0,27
PA			0	20	1,30	3,04

Obrázek 3.15: Výsledky antimikrobiálních testů po impregnaci tkanin disperzí nanočástic stříbra připravených metodou *ex situ* za použití redukce $[Ag(NH_3)_2]^+$ maltózou ($108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Kvůli nedostatečné antimikrobiálnosti tato metoda s použitými koncentracemi chemikálií není vhodná k antimikrobiálním účelům. Z testovaných metod je podle výsledků vhodné disperzi stříbra vytvořenou redukcí maltózou použít s danými podmínkami pouze v kombinaci *sesonochemickou* metodou.

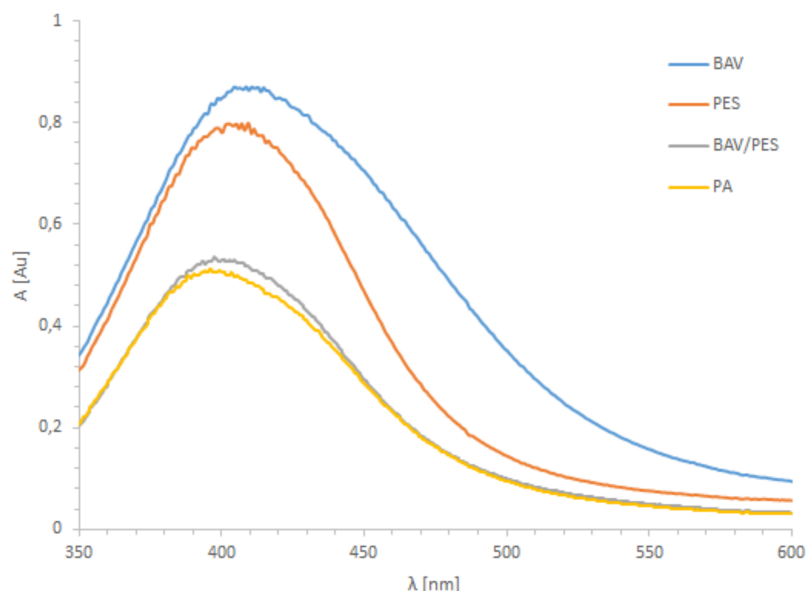
3.4 Impregnace tkanin metodou *in situ* disperzí nanočástic stříbra připravených redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru NaPA 15000 ($5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Do kádinky o objemu 50 ml na elektromagnetické míchače byla připraveno disperze nanočástic stříbra redukcí amoniakálního komplexu $NaBH_4$ za přítomnosti NaPA 15000 o objemu 25 ml. Tkanina byla do disperze vložena už od začátku přípravy. Impregnace probíhala po dobu 15 minut. Po vysušení byla tkanina vypírána po dobu 23 hodin na automatické třepače.



Obrázek 3.16: Fotografie tkanin impregnovaných metodou *in situ* disperzí nanočástic stříbra připravených redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru $NaPA\ 15000\ (5\ g \cdot dm^{-3})$. BAV, PES, PAV/PES, PA, jsou umístěné ve stejném pořadí za sebou po řádcích. Vlevo jsou tkaniny po impregnaci, vpravo už vyprané.

Z fotografií tkanin je patrné výrazné nehomogenní zbarvení. U naimpregnované neprané bavlny jsou viditelné stříbrné agregáty v podobě malých kuliček, které se vytvořily při impregnacích disperzí u bavlny i u bavlny/polyesteru. Stalo se tak tedy pouze u tkanin s obsaženou bavlnou. Mohly to způsobit OH skupiny obsažené v celulóze, které stříbro částečně destabilizují. Celkově došlo k nehomogenní impregnaci na všech tkaninách a velkému odstranění částic v průběhu praní.



Obrázek 3.17: Absorpční spektra koloidních disperzí nanočástic stříbra připravených metodou *in situ* za použití redukce $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru NaPA 15000 po impregnaci tkanin. ($5 g \cdot dm^{-3}$).

tkanina	$c_{Ag} [\mu g \cdot g^{-1}]$
BAV	1312,45
PES	1114,02
BAV/PES	6110,47
PA	1957,14

Obrázek 3.18: Koncentrace naimpregnovaných nanočástic stříbra vztažena na gram tkaniny. Impregnace probíhala metodou *ex situ* tkanin v disperzi nanočástic stříbra připravených redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru NaPA 15000. ($5 g \cdot dm^{-3}$).

tkanina	velikost částic [nm]
BAV	$29,9 \pm 0,4$
PES	$26,5 \pm 0,6$
BAV/PES	$24,1 \pm 0,3$
PA	$23,9 \pm 0,3$

Obrázek 3.19: Velikosti částic disperzí nanočástic stříbra připravených metodou *in situ* redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru NaPA 15000 po impregnaci tkanin ($5 g \cdot dm^{-3}$).

Graf absorpčního spektra i tabulka s velikostmi částic poukazují na velmi malé částice, které by mohly být navázány i na tkaninách. Avšak kvůli deformování vláken při použití použití skenovacího elektronového mikroskopu nebylo možné velikost částic ověřit.

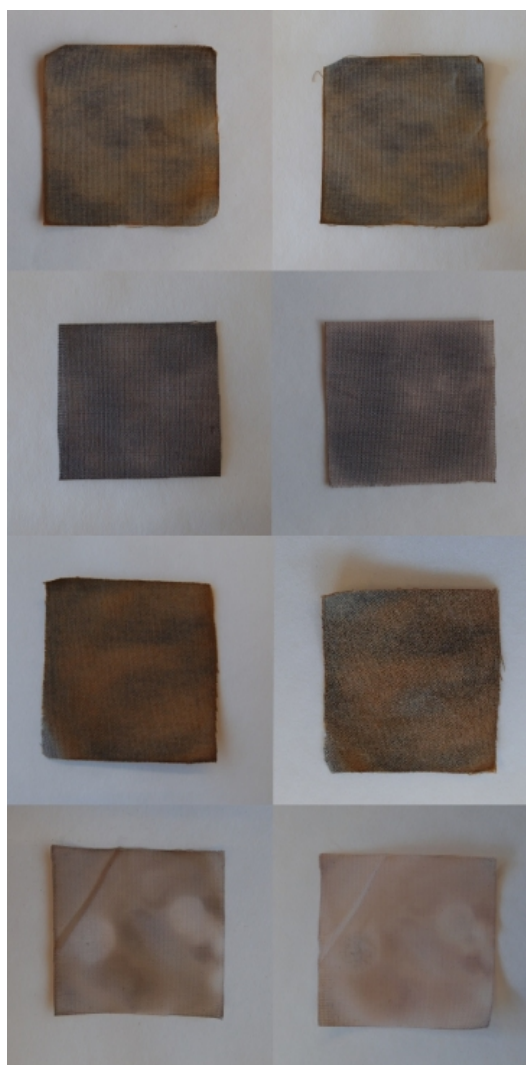
	Počet cfu /1	Počet cfu /10	Počet cfu /100	Počet bakterií	log(Počet bakterií)	R
Escherichia Coli 3954						
BAV reference			840	1680000	6,23	
PES reference				1192000	6,08	
BAV/PES reference			806	1612000	6,21	
PA reference			714	1428000	6,15	
BAV	0	0	0	20	1,30	4,92
PES	0	0	0	20	1,30	4,78
BAV/PES	0	0	0	20	1,30	4,91
PA	1	0	0	20	1,30	4,85
Staphylococcus Aureus 3953						
BAV reference			1085	2169000	6,34	
PES reference				1539000	6,19	
BAV/PES reference			1041	2081000	6,32	
PA reference			922	1844000	6,27	
BAV	0	0	0	20	1,30	5,04
PES	0	0	0	20	1,30	4,89
BAV/PES	0	0	0	20	1,30	5,04
PA	1	0	0	20	1,30	5,04

Obrázek 3.20: Výsledky antimikrobiálních testů po impregnaci tkanin disperzí nanočástic stříbra připravených metodou *in situ* za použití redukce $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru $NaPA$ 15000 po impregnaci tkanin. ($5\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$).

V antimikrobiálních testech projevily všechny tkaniny vysoké antimikrobiální účinky. Těch mohlo být dosaženo pomocí velmi malých nanočástic stříbra, které byly ve velmi vysoké koncentraci naimpregnovány na tkaninách. 3.18 Z antimikrobiálního hlediska byla tato metoda s použitou disperzí účinná. Jediná nevýhoda plyne z náročnosti provedení metody, kdy každá disperze musí být připravena zvlášť a pak také z intenzivního zabarvení tkanin, které je způsobeno vysokou koncentrací naimpregnovaných částic stříbra.

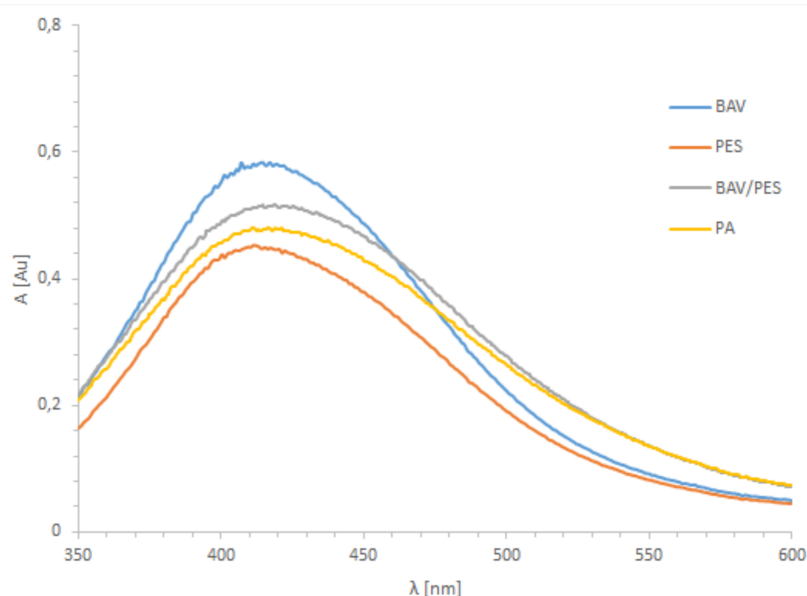
3.5 Impregnace tkanin metodou *ex situ* disperzí nanočástic stříbra připravených redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru $NaPA$ 15000 ($5\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Nejprve byla připravena disperze nanočástic stříbra redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru $NaPA$ 15000 ($5\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$), která byla rozlita do Erlenmeyerových baněk. V každé baňce byla umístěna jedna tkanina. Impregnace probíhala po dobu 23 hod na automatické třepačce. Po vytažení a vysušení byly tkaniny vypírány opět 23 hod na automatické třepačce v destilované vodě.



Obrázek 3.21: Fotografie tkanin impregnovaných metodou *ex situ* disperzí nanočástic stříbra připravených redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru NaPA 15000 ($5\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$). BAV, PES, PAV/PES, PA, jsou umístěné ve stejném pořadí za sebou po řádcích. Vlevo jsou tkaniny po impregnaci, vpravo už vyprané.

Už na první pohled jsou tkaniny impregnované metodou *ex situ* viditelně tmavší než tkaniny impregnované metodou *in situ*. Nejspíš je to zapříčiněno velikostí částic a jejich aglomerací na tkaninách. Při porovnání tabulek s koncentrací uchycených částic stříbra na gram tkaniny, jsou u metody *ex situ* větší rozdíly mezi uchyceným množstvím částic stříbra na jednotlivých tkaninách než u metody *in situ*. Graf ??fig:graf1 ukazuje také na větší polydisperzitu částic stříbra v disperzi. Tkaniny jsou intenzivně zbarveny i přesto, že se viditelně velká část částic odstranila praním. U polyamidu je zřejmé, že část částic uvolněných při vypírání se v průběhu vypírání přichytila na místa dosud nedostatečně pokrytá částicemi stříbra.



Obrázek 3.22: Absorpční spektra koloidních disperzí nanočástic stříbra připravených metodou *ex situ* za použití redukce $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru NaPA 15000 po impregnaci tkanin. ($5 g \cdot dm^{-3}$).

tkanina	$c_{Ag} [\mu g \cdot g^{-1}]$
BAV	4000,01
PES	668,39
BAV/PES	20784,88
PA	7140,21

Obrázek 3.23: Koncentrace naimpregnovaných nanočástic stříbra vztažena na gram tkaniny. Impregnace probíhala metodou *ex situ* tkanin v disperzi nanočástic stříbra připravených redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru NaPA 15000 ($5 g \cdot dm^{-3}$).

tkanina	velikost částic [nm]
BAV	$31,1 \pm 0,1$
PES	$32,1 \pm 1,9$
BAV/PES	$29,3 \pm 0,3$
PA	$34,2 \pm 0,5$

Obrázek 3.24: Velikosti částic disperzí nanočástic stříbra připravených metodou *ex situ* redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru NaPA 15000 po impregnaci tkanin. ($5 g \cdot dm^{-3}$).

Jak můžeme vidět v tabulkách s velikostmi částic, jsou malé odchylky ve velikosti částic disperzí vytvořených za pomoci redukčního činidla $NaBH_4$ u metody *in situ* a metody *ex situ*. Ale naimpregnované tkaniny jsou daleko tmavší. Z toho je možné usoudit, že částice na tkaninách impregnovaných metodou *ex situ* jsou daleko větší než částice v jejich disperzích.

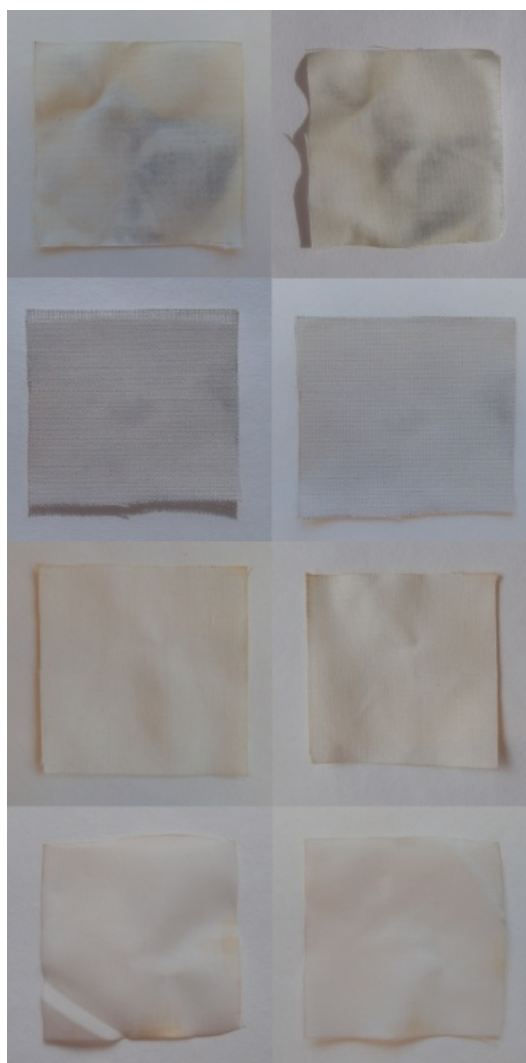
	Počet cfu /1	Počet cfu /10	Počet cfu /100	Počet bakterií	log(Počet bakterií)	R
Escherichia Coli 3954						
BAV reference			840	1680000	6,23	
PES reference			596	1192000	6,08	
BAV/PES reference			696	1392000	6,14	
PA reference			372	74000	5,87	
BAV	0	0	0	20	1,30	4,92
PES	0	0	0	20	1,30	4,78
BAV/PES			0	20	1,30	4,84
PA			0	20	1,30	4,57
Staphylococcus Aureus 3953						
BAV reference			1085	2169000	6,34	
PES reference			769	1539000	6,19	
BAV/PES reference		8	0,8	1600	3,20	
PA reference			11	22000	4,34	
BAV	0	0	0	20	1,30	5,04
PES	34	3	0	6000	3,78	2,41
BAV/PES		0	0	20	1,30	1,90
PA			0	20	1,30	3,04

Obrázek 3.25: Výsledky antimikrobiálních testů po impregnaci tkanin disperzí nanočástic stříbra připravených metodou *ex situ* za použití redukce $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru NaPA 15000 po impregnaci tkanin. ($5\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Všechny tkaniny jsou podle výsledků antimikrobiálních testů dostatečně antimikrobiální. U bavlny/polyesteru sice R nepřekročilo hodnotu 2, ale to pouze tím, že už při testování referenční tkanina prokazovala určitou odolnost vůči bakteriím. Z tohoto pohledu i už z předchozí metody můžeme usoudit, že disperze nanočástic stříbra připravena redukcí amoniakálního komplexu stříbrných iontů $NaBH_4$ za přítomnosti NAPA 15000 dává v kombinaci s metodou *in situ* i metodou *ex situ* dostatečné antimikrobiální výsledky. Díky výraznému zabarvení tkanin, tedy vysoké koncentraci navázaného stříbra, a dostatečné antimikrobiálnosti byla na odzkoušení zvolena i zředěná verze této disperze. Ředění bylo provedeno destilovanou vodou 49:1.

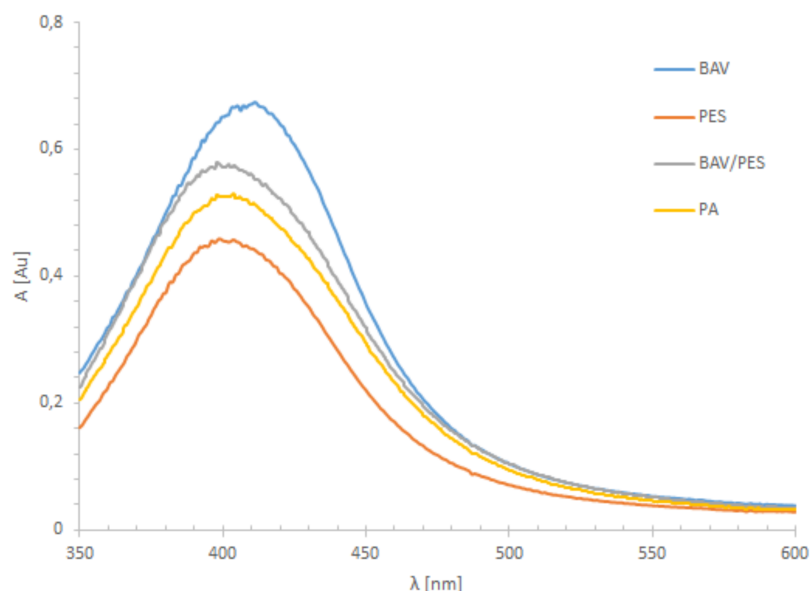
3.6 Impregnace tkanin metodou *ex situ* disperzí nanočástic stříbra připravených redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru NaPA 15000 ($100\text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Kvůli intenzivní zabarvení tkanin s použitím disperze nanočástic stříbra připravenou redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti NaPA 15000 byla odzkoušena též její $50\times$ zředěná varianta. Nejprve byla připravena disperze s koncentrací $5\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, která byla $50\times$ zředěna a rozlita do Erlenmeyerových baněk. V každé baňce byla umístěna jedna tkanina. Impregnace probíhala po dobu 23 hodin na automatické třepačce. Po vysušení byla tkanina vypírána po dobu 23 hodin na automatické třepačce.



Obrázek 3.26: Fotografie tkanin impregnovaných metodou *ex situ* disperzí nanočástic stříbra připravených redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru $NaPA\ 15000$ ($100\ mg \cdot dm^{-3}$). BAV, PES, PAV/PES, PA, jsou umístěné ve stejném pořadí za sebou po řádcích. Vlevo jsou tkaniny po impregnaci, vpravo už vyprané.

Změna zabarvení tkanin při impregnaci byla v porovnání s ostatními metodami za využití disperze vytvořené redukcí $NaBH_4$ výrazně menší. Bavlna byla opět naimpregnována nehomogenně, nejspíš ze stejného důvodu jako v ostatních metodách a to díky funkčním skupinám OH, které by mohly destabilizovat stříbro. Bavlna/polyester byla naopak naimpregnována homogeně beze skvrn. Jelikož se bavlna/polyester skládá z 50 % z vláken bavlny a 50 % vláken polyesteru. Z toho můžeme usoudit, že při menší koncentraci OH skupin nebude za příslušných podmínek docházet k viditelné nehomogenní impregnaci.



Obrázek 3.27: Absorpční spektra koloidních disperzí nanočástic stříbra po impregnaci tkanin metodou *in situ* za použití redukce $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru $NaPA$ 15000 ($100\text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Spektrum poukazuje na poměrně monodisperzní systém. Monodisperznější než u klasické disperze nanočástic stříbra připravené redukcí pomocí $NaBH_4$ u obou metod, metody *in situ* i metody *ex situ*.

tkanina	c_{Ag} [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]
BAV	354,95
PES	270,11
BAV/PES	245,21
PA	541,26

Obrázek 3.28: Koncentrace naimpregnovaných nanočástic stříbra vztažena na gram tkaniny. Impregnace probíhala metodou *ex situ* tkanin v disperzi nanočástic stříbra připravených redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru $NaPA$ 15000 ($100\text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

tkanina	velikost částic [nm]
BAV	$28,8 \pm 0,8$
PES	$21,9 \pm 0,6$
BAV/PES	$23,9 \pm 0,7$
PA	$22,4 \pm 0,3$

Obrázek 3.29: Velikosti částic disperzí nanočástic stříbra připravených metodou *ex situ* za použití redukce $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru $NaPA$ 15000 ($100\text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Velikost částic je dostatečně malá pro to, aby disperze vykazovala antimikrobiální účinnost. Zároveň žluté zbarvení textilu by mohlo být způsobeno stejně velkými částicemi, jako se nachází v disperzi.

	Počet cfu /1	Počet cfu /10	Počet cfu /100	Počet bakterií	log(Počet bakterií)	R
Escherichia Coli 3954						
BAV reference			1104	2208000	6,34	
PES reference			536	1072000	6,03	
BAV/PES reference			696	1392000	6,14	
PA reference			372	74000	5,87	
BAV	9	1	0,1	200	2,30	4,04
PES			0	20	1,30	4,73
BAV/PES			0	20	1,30	4,84
PA			0	20	1,30	4,84
Staphylococcus Aureus 3953						
BAV reference			684	1368000	6,14	
PES reference			659	1318000	6,12	
BAV/PES reference		8	0,8	1600	3,20	
PA reference			11	22000	4,34	
BAV	6	1	0,1	200	2,30	3,84
PES			0	20	1,30	4,82
BAV/PES		0	0	20	1,30	1,90
PA		10	1	2000	3,30	1,04

Obrázek 3.30: Výsledky antimikrobiálních testů po impregnaci tkanin disperzí nanočástic stříbra připravených metodou *in situ* za použití redukce $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru NaPA 15000 ($100\text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Disperze částic stříbra vytvořená redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ pomocí $NaBH_4$ za přítomnosti stabilizátoru NaPA 15000 i ve své formě s koncentrací $100\text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ vykazovala dostatečné antimikrobiální účinky a to skoro u všech tkanin. Dostatečně antimikrobiální byla též bavlna/polyester. I když není v tabulce označena zeleně, neuchytily se na ní během testování téměř žádné bakterie. Nedostatečná hodnota R je způsobena již počátečními antimikrobiálními účinky referenční tkaniny vůči bakterii *Staphylococcus Aureus*. Z tabulky lze také dobře vidět, že jelikož je polyamid umělá látka, vykazuje jistou odolnost vůči bakteriím již u neimpregnované tkaniny, zvláště viditelná antimikrobiálnost referenční tkaniny se projevuje opět u *Staphylococcus Aureus*.

Díky snadnému provedení impregnační metody, menší zbarvenosti tkanin a dostatečné antimikrobiálnosti vykazuje $50\times$ zředěná disperze stříbra vytvořená redukcí za pomoci $NaBH_4$ nejlepší vlastnosti pro využití v textilním průmyslu ze všech testovacích metod a disperzí.

Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo porovnání třech metod impregnace tkanin pomocí nanočástic stříbra za účelem dosažení jejich antimikrobiálního charakteru. Při přípravě první disperze bylo jako redukční činidlo použita maltóza. U druhé disperze byl redukčním činidlem NaBH_4 a celá redukce probíhala za stabilizátoru NaPA 15000. Zároveň bylo úkolem ověřit dostatečné antimikrobiální vlastnosti vzniklé impregnací a posoudit možné využití metod v textilním průmyslu.

U každé metody byly tkaniny vyfoceny po impregnaci a po prvním vyprání v destilované vodě za pokojové teploty. Poté byla použitá disperze po impregnaci analyzována nejprve na absorpčním spektroskopu, pomocí metody DLS byla změřena velikost částic a pomocí atomového absorpčního spektrometru s plamennou ionizací byla zjištěna koncentrace nanočástic stříbra uchycených na tkaninách. Tkaniny byly poslány na antimikrobiální testování do Ústavu mikrobiologie Lékařské fakulty v Olomouci, výsledky byly zpracovány do tabulek a zhodnoceny.

Ve srovnání se *sonochemickou* metodou, metodou *in situ* a metodou *ex situ* vykazovala disperze nanočástic stříbra vytvořena redukcí maltózou podobné velikosti částic. Pouze po *sonochemické* metodě vznikly o několik nanometrů menší částice a to pravděpodobně díky vysoké teplotě a tlaku v disperzi, které vznikají působením ultrazvuku s vysokým výkonem. Antimikrobiální testy dopadly pozitivně pouze částečně pro *sonochemickou* metodu, kde bavlna nevykazovala antimikrobiální účinky pro bakterii *Staphylococcus Aureus* a polyester jak pro *Staphylococca Aureus*, tak i pro *Escherichia Coli*. U metody *ex situ* byla antimikrobiální aktivita dostatečná pouze u polyamidu a částečně u bavlny pro bakterii *Staphylococcus Aureus*.

Disperze nanočástic stříbra vytvořená redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ pomocí NaBH_4 za přítomnosti stabilizátoru NaPA 15000 vykazoval výborné antimikrobiální vlastnosti u všech typů tkanin. Bohužel ale docházelo k výraznému hnědému zabarvení tkanin kvůli velké koncentraci stříbra na tkaninách. Proto byla zvolena též 50× zředěná varianta této disperze, která i s nižší koncentrací stříbra a lehkým zabarvením textilu vykazovala i přesto dostatečné antimikrobiální vlastnosti. Proto z pohledu použití v textilním průmyslu byla tato varianta, co se týče disperze vytvořenu redukcí maltózou i disperze vytvořenu redukcí NaBH_4 za přítomnosti NaPA 15000, nejlepší.

Summary

The aim of this Bachelor work was to compare three methods of impregnation of fabrics with nanoparticles of silver to achieve their antimicrobial character. As reducing agent in the first preparation of dispersion was used maltose. In the second preparation NaBH_4 was used as reduction agent and whole reduction takes place in the present of NaPA 15000. At the same time the aim was to verify adequate antimicrobial properties resulting from impregnation and evaluate the possible utilization of these methods in the textile industry.

For each method, the fabrics were photographed after impregnation and after the first washing in distilled water at room temperature. Then, the applied dispersion after impregnation was analyzed firstly on the absorption spectroscopy, by DLS method were measured particle sizes and using an atomic absorption spectrometer with flame ionisation concentration of silver nanoparticles which were mounted on fabrics was detected. The fabrics were sent to antimicrobial testing to the Department of Microbiology on the Faculty of Medicine in Olomouc, results were compiled in tables and evaluated.

In comparison with *sonochemical* method, method *in situ*, and using method *textit ex situ* a dispersion of silver nanoparticles formed by reducing maltose exhibited similar particle sizes. Only after *sonochemical* method the dispersion had several nanometers smaller particles and this is probably due to the high temperature and pressure in a dispersion, generated by sonification with high performance. Antimicrobial tests showed positive results only partly for *textit sonochemical* method where cotton showed antimicrobial effects on bacteria *textit Staphylococcus Aureus* and polyester for *textit Staphylococcus Aureus*, as well as *textit Escherichia Coli*. In the method *textit ex situ* antimicrobial activity was sufficient only partly for polyamide and cotton for the bacterium *textit Staphylococcus Aureus*.

Dispersion of silver nanoparticles formed by reducing the $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ using NaBH_4 in the presence of a stabilizer Napa 15000 exhibited excellent antimicrobial properties of all types of fabrics. However, there was a sharp brown coloration of fabric due to the large concentration of silver on fabrics. Therefore the $50\times$ diluted variant of dispersion was made with lower concentration of silver and a slight discoloration of fabrics. These fabrics exhibited despite of lower concentration adequate antimicrobial properties. Therefore, from the viewpoint of utilization in the textile industry, the dispersion with lower concentration of silver formed by reducing using NaBH_4 in the presence of Napa 15000 in connection with method *textit ex situ* was the best.

Seznam použitých zkratek a vzorců

Ag	stříbro
Au	zlato
AgClO ₄	chlornan stříbrný
AgNO ₃	dusičnan stříbrný
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	amoniakální komplex stříbrných iontů
Ag ₂ SO ₄	síran stříbrný
Ag ⁰	nulamocné stříbro
Ag ⁺	ionty stříbra
Ag NPs	nanočástice stříbra
BaTiO ₃	titaničitan barnatý
BAV	bavlna
BAV/PES	bavlna/polyester
<i>c</i>	rychlost světla
<i>c</i>	koncentrace
<i>D_h</i>	hydrodynamický rozměr
<i>D_t</i>	translační difúzní koeficient
<i>e</i>	elementární náboj
<i>f</i>	frekvence
<i>h</i>	Planckova konstanta
<i>k</i>	Boltzmanova konstanta
<i>m₀</i>	klidová hmotnost
NaBH ₄	tetrahydridoboritan sodný
NaOH	hydroxid sodný
NaPA 15000	sodná sůl kyseliny polyakrylové s molekulovou hmotností 15000
NH ₃	amoniak
PA	polyamid
PES	síran stříbrný
Pd	palladium
Pt	platina
<i>R</i>	antimikrobiální aktivita
SiO ₂	oxid křemičitý
<i>T</i>	termodynamická teplota
<i>U</i>	urychlovací napětí
<i>η</i>	dynamická viskozita
<i>λ</i>	vlnová délka

Literatura

- [1] TUČEK, Jiří. *Fyzikální základy nanotechnologií* [online]. 2013, 30 s. [cit. 2015-10-02].
- [2] KUBÍNEK, Roman a Milan VŮJTEK. *Nanotechnologie a jejich aplikace v elektronice*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014, 60 s. ISBN 978-80-244-4008-8.
- [3] Zbořil, Radek. *Regional Centre of Advanced technologies and Materials - RCPTM*, prezentace [online]. 2014, 42 s. [cit. 2015-10-26].
- [4] KOZÁK, Ondřej. *Optické vlastnosti nanomateriálů* [online]. 2014 [cit. 2015-10-02].
- [5] KVÍTEK, Libor. *Studium přípravy a aplikačních možností nanočástic stříbra* [online]. Olomouc, 2008 [cit. 2015-09-11]. Dostupné z: http://www.zdravestribro.cz/admin/data/img/uploads/HP_Kvitek.pdf. Habilitační práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
- [6] PRUCEK, Robert. 2004. *Řízená příprava koloidních částic stříbra*. Olomouc. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Vedoucí práce Doc. RNDr. Taťjana Nevěčná, CSc.
- [7] Příprava a charakterizace nanomateriálů. *UFE* [online]. 2007 [cit. 2015-08-13]. Dostupné z: <http://www.ufe.cz/cs/tym/priprava-charakterizace-nanomaterialu>
- [8] VŮJTEK, Milan, Roman KUBÍNEK a Miroslav MAŠLÁŇ. *Nanoskopie*. 1. vyd. V Olomouci: Univerzita Palackého, 2012, 122 s. ISBN 978-80-244-3102-4.
- [9] KUBÍNEK, Roman. *Elektronová mikroskopie - přednášky* [online]. 2003 [cit. 2015-09-08]. Dostupné z: <http://apfyz.upol.cz/ucebnice/elmikro.html>
- [10] KVÍTEK, Libor. *Metody studia koloidních soustav* [online]. 2006. Olomouc, 2006 [cit. 2015-07-17].
- [11] VŮJTEK, Milan. *Pokyny DP*. Olomouc, 2016.
- [12] ŘEZANKA, Pavel, Kamil ZÁRUBA a Vladimír KRÁL. Potenciál modifikovaných nanočástic v analytické chemii. *Chemické listy* [online]. 2007, (101) [cit. 2015-09-11]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007_11_881-885.pdf
- [13] ABOU EL-NOUR, Kholoud M.M., Ala'a EFTAIHA, Abdulrhman AL-WARTHAN a Reda A.A. AMMAR. Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2010, 3(3), 135-140 [cit. 2016-04-03]. DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.04.008. ISSN 18785352. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535210000377>
- [14] ŘEZÁNEK, Pavel. Seriál - Nanočástice I. *KSICHT* [online]. 2008 [cit. 2015-09-11]. Dostupné z: <http://ksicht.natur.cuni.cz/pdf/ksicht-serial-7-1.pdf>

- [15] KRATOCHVÍL, Bohumil. Nanomateriály. In: *Nanomateriály* [online]. 2009 [cit. 2015-08-11]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/ipl/ipl/predmety/Prezentace%20nanomaterialy%202/NANO_1.pdf
- [16] R. Pucek, L. Kvítek, J. Hrbáč. Silver colloids - Methods of preparation and utilization. *Facultas rerum naturalium* (2004): CHEMICA 43. 2004, vol. 43
- [17] Pucek R., Kilianová M.: *Cvičení ze základů nanomateriálové chemie*. Olomouc 2012.
- [18] BAJER, Jiří a . *Mechanika 3* [online]. 2., rozš. a dopl. vyd. Olomouc: Vladimír Chlup, 2012 [cit. 2015-07-16]. ISBN 978-80-903958-0-0.
- [19] Ultrazvuk. 2015. *WikiSkripta* [online]. [cit. 2015-10-26]. Dostupné z: <http://www.wikiskripta.eu/index.php/Ultrazvuk>
- [20] SALKAR, R. A., P. JEEVANANDAM, S. T. ARUNA, Yuri KOLTYPIN a A. GEDANKEN. The sonochemical preparation of amorphous silver nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 9(6), 1333-1335 [cit. 2016-04-09]. DOI: 10.1039/a900568d. ISSN 09599428. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=a900568d>
- [21] SUSLICK, Kenneth S., Seok-Burm CHOE, Andrzej A. CICHOWLAS a Mark W. GRINSTAFF. Sonochemical synthesis of amorphous iron. *Nature* [online]. 1991-10-3, 353(6343): 414-416 [cit. 2015-07-16]. DOI: 10.1038/353414a0. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/353414a0>
- [22] ZHU, Junjie, Suwen LIU, O. PALCHIK, Yuri KOLTYPIN a A. GEDANKEN. Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles by Pulse Sonoelectrochemical Methods. *Langmuir* [online]. 2000, 2015-11-13, 16(16): 6396-6399 [cit. 2015-11-13]. DOI: 10.1021/la991507u. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la991507u>
- [23] RAZA, Zulfiqar Ali, Asma REHMAN, Muhammad MOHSIN, Sadia Zafar BAJWA, Faiza ANWAR, Abdul NAEEM a Niaz AHMAD. Development of antibacterial cellulosic fabric via clean impregnation of silver nanoparticles. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2015, 101, 377-386 [cit. 2016-04-09]. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.03.091. ISSN 09596526. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652615003315>
- [24] HEBEISH, A., M.E. EL-NAGGAR, Moustafa M.G. FOUDA, M.A. RAMADAN, Salem S. AL-DEYAB a M.H. EL-RAFIE. Highly effective antibacterial textiles containing green synthesized silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2011, 86(2), 936-940 [cit. 2016-04-09]. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.05.048. ISSN 01448617. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861711004280>
- [25] MONTAZER, Majid, Farbod ALIMOHAMMADI, Ali SHAMEI a Mohammad Karim RAHIMI. 2012. In situ synthesis of nano silver on cotton using Tollens' reagent. *Carbohydrate Polymers*. (18): 1706–1712. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.09.079. ISBN 10.1016/j.carbpol.2011.09.079. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014486171100885X>

- [26] EREMENKO, A. M., I. S. PETRIK, N. P. SMIRNOVA, A. V. RUDENKO a Y. S. MARIKVAS. Antibacterial and Antimycotic Activity of Cotton Fabrics, Impregnated with Silver and Binary Silver/Copper Nanoparticles. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2016, 11(1), - [cit. 2016-04-09]. DOI: 10.1186/s11671-016-1240-0. ISSN 1931-7573. Dostupné z: <http://www.nanoscalereslett.com/content/11/1/28>
- [27] PERELSHTEIN, Ilana, Guy APPLEROT, Nina PERKAS, Geoffrey GUIBERT, Serguei MIKHAILOV a Aharon GEDANKEN. Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics (nylon, polyester and cotton) and their antibacterial activity. *Nanotechnology*. 2008, 19(24): 245705-. DOI: 10.1088/0957-4484/19/24/245705. ISSN 0957-4484. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/19/i=24/a=245705?key=crossref.30449742d23eacaba16912ff86dccaca>
- [28] JANOVSKÁ, Sylva a Eva SLEHOVÁ. Citlivost a rezistence mikroorganismů k antibiotikům. In: *Docplayer* [online]. Univerzita Pardubice [cit. 2016-04-09]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/15555085-Citlivost-a-rezistence-mikroorganismu-k-antibiotikum.html>
- [29] PAVLIŇÁK, David. *Modifikace materiálů v různých formách výbojového plazmatu*. Brno, 2009. Diplomová práce. Masarykova Univerzita v Brně.
- [30] Celuloza. *Encyklopedie* [online]. [cit. 2016-04-11]. Dostupné z: <https://leporelo.info/celulosa>
- [31] Polyesterová vlákna. *E-LTex* [online]. 2001 [cit. 2015-09-25]. Dostupné z: <http://www.skolatextilu.cz/elearning/467/textilni-terminologie-zboziznalstvi/vlakna-prize-a-nite/Polyesterova-vlakna.html>
- [32] Polyamidová vlákna. *E-LTex* [online]. 2001 [cit. 2015-09-25]. Dostupné z: <http://www.skolatextilu.cz/elearning/466/textilni-terminologie-zboziznalstvi/vlakna-prize-a-nite/Polyamidova-vlakna.html>
- [33] Polyamidová vlákna. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. Wikimedia Foundation, 2016 [cit. 2016-04-11]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Polyamidov%C3%A1_vl%C3%A1kna
- [34] Elektrování těles a nové materiály. In: *Souhrnný sborník Veletrhu nápadů učitelů fyziky* [online]. 2014 [cit. 2016-04-11]. Dostupné z: <http://vnuf.cz/sbornik/prispevky/12-03-Hubenak.html>
- [35] PANÁČEK, Aleš, Robert PRUCEK, Jan HRBÁČ, Tat'jana NEVEČNÁ, Jana ŠTEFFKOVÁ, Radek ZBOŘIL a Libor KVÍTEK. Polyacrylate-Assisted Size Control of Silver Nanoparticles and Their Catalytic Activity. *Chemistry of Materials* [online]. 2014, 26(3), 1332-1339 [cit. 2016-03-06]. DOI: 10.1021/cm400635z. ISSN 0897-4756.
- [36] SHIRAIISHI, Y. Colloidal silver catalysts for oxidation of ethylene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [online]. 141(1-3), 187-192 [cit. 2016-03-06]. DOI: 10.1016/S1381-1169(98)00262-3. ISSN 13811169.

- [37] Generátor koloidního stříbra. *Zapper* [online]. 2013 [cit. 2015-09-27]. Dostupné z: <http://www.zapper.cz/cs/generator-koloidniho-stribra-gks-100-forte>
- [38] SHEFI, Orit, ALON, MIROSHNIKOV, PERKAS, AHARON GEDANKEN a IFAT NISSAN. Substrates coated with silver nanoparticles as a neuronal regenerative material. *International Journal of Nanomedicine*. 2014, (9): 23-31. DOI: 10.2147/IJN.S45639. ISSN 1178-2013. Dostupné také z: <http://www.dovepress.com/substrates-coated-with-silver-nanoparticles-as-a-neuronal-regenerative-peer->
- [39] PETŘÍK, Milan. Tajemství barvy zlata a antických pohárů. *Lidovky.cz* [online]. 2009 [cit. 2015-09-27]. Dostupné z: <http://petrik.bigblogger.lidovky.cz/c/107693/Tajemstvi-barvy-zlata-a-antickych-poharu.html>
- [40] KVÍTEK, Libor, Robert PRUCEK, Aleš PANÁČEK a Jana SOUKUPOVÁ. Nanočástice stříbra - příprava, vlastnosti a aplikace. *Nanocon*. 2009, , 9.
- [41] ŽVÁTORA, Pavel, Pavel ŘEZANKA, Kamil ZÁRUBA a Vladimír KRÁL. Sledování způsobu vazby modelových látek na nanočástice stříbra. *Chemické listy*. 2010, 104(202-207), 6.
- [42] MOSKOVITS, Martin. Surface-enhanced spectroscopy. *Reviews of Modern Physics*. 1985, 57(3), 783-826. DOI: 10.1103/RevModPhys.57.783. ISBN 10.1103/RevModPhys.57.783. ISSN 0034-6861. Dostupné také z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.57.783>
- [43] YEH, Hsin-Chih, Jaswinder SHARMA, Jason J. HAN, Jennifer S. MARTINEZ a James H. WERNER. A DNA – Silver Nanocluster Probe That Fluoresces upon Hybridization. DOI: 10.1021/nl101773c. ISBN 10.1021/nl101773c.
- [44] Holographic recording of visible-light spectra in thin AgCl-Ag waveguide films L A Ageev *et al Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 1999 1 173.
- [45] NEPPOLIAN, Bernaurdshaw, Chang WANG a Muthupandian ASHOKKUMAR. Sonochemically synthesized mono and bimetallic Au–Ag reduced graphene oxide based nanocomposites with enhanced catalytic activity. *Ultrasonics Sonochemistry* [online]. 2014, 21(6), 1948-1953 [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2014.02.006. ISSN 13504177. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417714000546>