

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální chemie



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vliv polymerů na stabilitu nanočástic stříbra připravených pomocí modifikované Tollensovy reakce

Autor:	Ivana Saitzová
Studijní program:	B1407/ Chemie
Studijní obor:	Aplikovaná chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	RNDr. Jana Soukupová, Ph.D.

Olomouc 2011

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci samostatně vypracovala na Katedře fyzikální chemie pod vedením RNDr. Jany Soukupové, Ph.D. Všechny literární prameny, které jsem použila či konzultovala v rámci vypracování této práce jsou uvedeny na konci v kapitole Seznam literatury.

V Olomouci dne _____

Podpis _____

Poděkování

Ráda bych poděkovala především své vedoucí diplomové práce RNDr. Janě Soukupové, Ph.D. za její toleranci, cenné rady a připomínky a zejména za množství času, který mi byla ochotna věnovat při práci v laboratoři i při konzultacích během zpracování této bakalářské práce.

Bibliografická identifikace

Autor	Ivana Saitzová
Název práce	Vliv polymerů na stabilitu nanočástic stříbra připravených pomocí modifikované Tollensovy reakce
Typ práce	bakalářská
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	RNDr. Jana Soukupová, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2011
Abstrakt	<p>Studium vlastností nanočástic stříbra patří k progresivně se vyvíjícím odvětvím výzkumu. Mnoho činností je mimo jiné orientováno i na studium jejich stability. Cílem této bakalářské práce bylo studium vlivu polymerů na agregátní stabilitu nanočástic stříbra připravených modifikovanou Tollensovou metodou pomocí D-maltosy jako redukujícího činidla.. Ke stabilizaci nanočástic stříbra byly použity polymery polyethylenglykol a poly(N-vinyl-2-pyrrolidon) o různé molekulové hmotnosti a koncentraci. Připravené nanočástice byly charakterizovány pomocí UV-VIS spektrometrie a metodou dynamického rozptylu světla. Dále byla vypočítána kritická koagulační koncentrace a z toho vyplývající pozitivní nebo negativní vliv na stabilitu nanočástic stříbra.</p>
Klíčová slova	koloidy, nanočástice stříbra, agregace, stabilita, polymery
Počet stran	57
Jazyk	český

Bibliographic Identification

Author	Ivana Saitzová
Title	The Influence of Polymers on Stability of Silver Nanoparticle Dispersion Prepared via Modified Tollens Process
Type of Paper	Bachelor
Department	Department of Physical Chemistry
Supervisor	RNDr. Jana Soukupová, Ph.D.
The Year of Defence	2011
Abstract	<p>The study of qualities of silver nanoparticles belongs to progressively developing branches of research. A lot of activities are focused on the study of their stability. The aim of this thesis is to study the impact of polymers on the aggregate stability of silver nanoparticles prepared by means of the modifying Tollens' method using D-maltose as a reagent. To stabilise the silver nanoparticles polymers polythene-glycol and poly(N-vinyl-2-tetrahydropyrrol) of different molecular weight and concentration were used. Prepared nanoparticles were characterised by means of UV-VIS spectrometry and by means of dynamic light scattering. Then the critical coagulation concentration was calculated and the positive or negative effect of the polymers on silver particle stability was evaluated.</p>
Keywords	colloid, silver nanoparticles, aggregation stability, polymers
Number of pages	57
Language	Czech

Obsah

1.	Úvod	7
2.	Teoretická část	9
2.1.	Disperzní soustavy	9
2.1.1.	Dělení disperzních soustav	9
2.1.2.	Kinetické vlastnosti disperzních soustav	16
2.1.2.1.	Brownův pohyb	16
2.1.2.2.	Difúze	17
2.1.2.3.	Sedimentace	18
2.1.2.4.	Osmóza	20
2.1.3.	Reologické vlastnosti disperzních soustav	21
2.1.3.1.	Viskozita kapalin	21
2.1.4.	Optické vlastnosti disperzních systémů	21
2.1.4.1.	Studium disperzních soustav metodami rozptylu světla	22
2.1.4.2.	Mikroskopie	24
2.1.5.	Elektrické vlastnosti disperzních soustav	25
2.1.5.1.	Elektrická dvojrstva	25
2.1.6.	Elektrokinetické jevy	27
2.1.6.1.	Elektroforéza	28
2.1.6.2.	Elektroosmóza	28
2.1.7.	Stabilita koloidních soustav	28
2.1.7.1.	Agregace disperzních částic	29
2.1.7.2.	Stabilizace koloidů	30
2.1.7.3.	Elektrostatická stabilizace	30
2.1.7.4.	Stérická stabilizace	30
2.1.8.	Příprava koloidních disperzí	31
2.2.	Nanočástice stříbra	32
2.2.1.	Metody přípravy nanočástic stříbra	32
3.	Experimentální část	36
3.1.	Použité chemikálie	36
3.2.	Přístrojové vybavení	36
3.3.	Příprava nanočástic stříbra	37
3.4.	Evaluace stability koloidního systému	38
4.	Výsledky a diskuse	39
4.1.	Stabilizace provedená přídavkem PEG 10 000	40
4.2.	Stabilizace provedená přídavkem PEG 35 000	43
4.3.	Stabilizace provedená přídavkem PVP 10	45
4.4.	Stabilizace provedená přídavkem PVP 360	47
5.	Závěr	50
6.	Příloha	52
7.	Seznam literatury	54

1. Úvod

Nanotechnologie, nanomateriály, nanočástice – to jsou slova, která jsou v posledních několika letech stále více skloňovaná, a to nejen v oblasti nových technologií, výzkumu a medicíny, ale i v běžném konzumním životě. V posledních dvaceti letech rapidně vzrůstá využití nanočástic obzvláště ušlechtilých kovů v různých oblastech, a to jak v oblasti výzkumu, tak i oblasti komerční. Je to nepochybně způsobeno jejich unikátními specifickými fyzikálně – chemickými a biologickými vlastnostmi, které mají možnost se projevit pouze v rozměrech několika jednotek či desítek nanometrů.¹

Díky vyjímečným optickým, elektrickým, katalytickým a magnetickým vlastnostem nanočástic obzvláště ušlechtilých kovů, které se projevují právě až v jejich nanometrické dimenzi, nacházejí uplatnění v mnoha odvětvích lidské činnosti. Použití nanočástic a rozličných nanostruktur, obvykle ve velikostním rozmezí od 1 do 100 nanometrů, nachází uplatnění v inovativních technologiích, které jsou poté nazývány nanotechnologiemi.² Nanomateriály pak mohou poskytovat řešení technologických problémů i problémů životního prostředí právě díky svým unikátním vlastnostem, které se projevují až na „nano“ úrovni.

Syntéza nanočástic ušlechtilých kovů pro aplikaci v katalýze, elektronice, optice, životním prostředí a biotechnologiích je tedy oblastí neutuchajícího zájmu. Nanočástice zlata, stříbra, mědi, ale dokonce i železa (nulamocné i oxidické) jsou využívány především v oblasti katalýzy, optoelektroniky, ale i environmentálních či bioaplikací. Unikátní vlastností těchto syntetizovaných kovových částic je změna absorpance, neboť vlnová délka umožňuje změřit velikost částic, tvar a mezičásticové vlastnosti.² Kromě toho mají nanomateriály potenciální využití při diagnostice a terapii rakoviny. Byla vysledována a prokázána přítomnost nádorů s využitím fluorescenčních detekcí magnetických nanokrystalů.³ Nanočástice stříbra, kterým je věnována tato práce, zaujímají také významné postavení v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii, kde za jejich asistence lze detekovat dokonce i jedinou molekulu. Díky velkému specifickému povrchu jsou ale velmi dobře použitelné i v katalýze.³ Jsou prokázány účinky nanočástic stříbra pro biologické i farmaceutické využití. Stříbro má tzv. oligodynamický efekt, což znamená, že stříbrné ionty jsou svými bakteriostatickými či antibakteriálními účinky důležitými látkami proti různým patogenním mikroorganismům.^{3,4}

Aplikace disperze nanočástic stříbra do výše zmiňovaných odvětví je ale bohužel komplikováno složitostí udržet jednu z nejdůležitějších vlastností nanočástic stříbra –

stabilitu. Cílem této práce bylo ovlivnit stabilitu nanočástic stříbra připravených modifikovanou Tollensovou metodou za pomoci redukce disacharidem maltózou. Jako stabilizátory byly použity polymerní látky o různé průměrné molekulové hmotnosti.

2. Teoretická část

2.1. Disperzní soustavy

Jako disperzní soustavy (disperze) jsou označovány takové vícesložkové systémy, které jsou tvořeny disperzním podílem a disperzním prostředím. Disperzní podíl je ve formě částic rozptýlen v disperzním prostředí. Disperzní podíl může i nemusí představovat samostatnou fázi a může, ale nemusí se svým chemickým složením vždy lišit od disperzního prostředí. Podle toho ji nazýváme disperzní fází nebo disperzní složkou.⁵ Disperzní prostředí tvoří spojitou část disperzních soustav. Disperzní soustavy mohou být jednak vícesložkové heterogenní soustavy, ve kterých se disperzní podíl liší od disperzního prostředí svým složením a jednak všechny druhy roztoků, které představují homogenní vícesložkové systémy.⁶

2.1.1. Dělení disperzních soustav

Povahu disperzního systému ovlivňuje řada faktorů. Je to především velikost a tvar disperzních částic, počet fází v systému, tvar částic, interakce mezi částicemi a disperzním prostředím a vzájemné interakce mezi částicemi, povrchové a elektrické vlastnosti částic, skupenství disperzního prostředí a disperzního podílu.

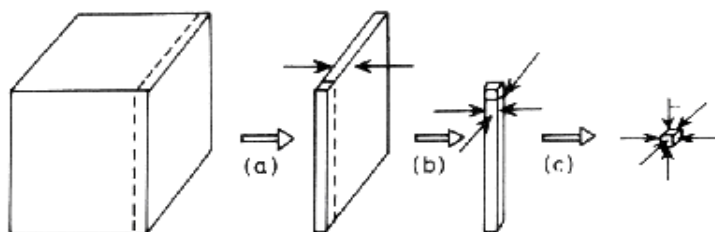
Dělení disperzních soustav podle velikosti a tvaru disperzních částic. Velikost a tvar disperzních částic ovlivňuje řadu základních vlastností disperzních systémů. Mezi nejdůležitější patří filtrovatelnost, difuzivita, osmotický tlak, sedimentace, rozptyl světla nebo viskozita.⁵ Velikost disperzních částic charakterizuje jemnost, s jakou je disperzní podíl rozptýlen v disperzním prostředí. Bývá udávána nejčastěji lineárním rozměrem nebo hmotností. Často je používána i veličina nazývaná stupeň disperzity, která je vyjadřována jako poměr povrchu částic k jejich objemu, to znamená plochu povrchu jednotkového objemu částic, která je u izometrických částic, tj. u částic, které mají ve všech třech prostorových směrech přibližně stejné rozměry, úměrná reciproké hodnotě lineárního rozměru a bývá s ní i často ztotožňována. Dojde-li tedy k jemnějšímu rozptýlení disperzní fáze, jedná se o vyšší stupeň disperzity a naopak. Podle uniformity disperzních částic v soustavě dělíme tyto

soustavy na monodisperzní a polydisperzní. Monodisperzními (uniformními) soustavami nazýváme ty soustavy, ve kterých mají všechny částice disperzního podílu stejnou velikost. Tyto soustavy se však vyskytují velmi vzácně. Daleko častější jsou tedy soustavy polydisperzní, ve kterých se vyskytují částice s různou velikostí.⁶

Podle velikosti disperzních částic můžeme disperzní systémy rozdělit do tří, vzájemně se prolínajících skupin, mezi kterými neexistují ostré hranice – na disperze analytické, koloidní a hrubé. Jako analyticky disperzní soustavy bývají označovány disperzní systémy s nejmenší velikostí částic disperzního podílu – do průměrné velikosti částic 1 nm. Jsou to soustavy stálé, homogenní, označované také jako pravé roztoky nízkomolekulárních látek, v nichž jsou velikosti disperzních částic srovnatelné s molekulami disperzního prostředí. Jejich složení je prokazatelné pouze chemickou analýzou a jejich disperzní částice nejsou viditelné dokonce ani elektronovým mikroskopem. Vyznačují se intenzivním tepelným pohybem a rychlou difúzí. Nesedimentují ani v ultracentrifuze. Analytické disperze vyvolávají velký osmotický tlak. Naopak hrubě disperzní soustavy jsou systémy s velkými částicemi. Tyto jsou ještě dále děleny na makrodisperzní, s velikostí částic větší než 50 μm a zároveň pozorovatelné pouhým okem a na systémy mikrodisperzní, s velikostí částic asi 1 μm , které jsou rozpoznatelné až optickým mikroskopem. Tyto systémy se vyznačují velmi slabým nebo dokonce žádným tepelným pohybem, difúze u nich neprobíhá. Sedimentují velmi rychle, nevyvolávají ale osmotický tlak. Jedná se o vždy heterogenní systémy, které jsou nestálé a samovolně zanikají vlivem sedimentace nebo koagulace. Mezi analytickými a hrubými disperzemi lze nalézt soustavy koloidně disperzní. Tyto soustavy mohou být homogenní i heterogenní. Jsou to soustavy významné díky svým unikátním fyzikálně chemickým vlastnostem (např. závislost absorpce světla na velikosti částic). Velikost koloidních částic bývá udávána mezi 1 – 1000 nm. Horní hranice rozměru částic odpovídá rozlišovací schopnosti nejlepších optických mikroskopů. Tyto systémy lze pozorovat pomocí ultramikroskopu nebo elektronového mikroskopu. Vyznačují se slabším tepelným pohybem než analytické soustavy, ale zároveň intenzivnějším, než tomu je u hrubých disperzí. Difúze i sedimentace probíhá pomalu. Vyvolávají malý osmotický tlak, který ovšem roste se stupněm disperzity, neboť roste také počet částic. Stabilita koloidně disperzních systémů je dána druhem disperzního podílu a disperzního prostředí. Koloidně disperzní soustavy jsou dále děleny na roztoky makromolekul, asociativní koloidy a heterogenní koloidy. Roztoky makromolekul obsahují monomolekulární disperzní částice, stabilitou se spíše podobají

analytickým disperzím, jsou homogenní a většinou vznikají samovolným rozpouštěním, kterému často předchází bobtnání. Heterogenní koloidy obsahují polymolekulární disperzní částice. Jsou to koloidy nestálé, koagulují, sedimentují, podléhají stárnutí. Vznikají většinou z pravých roztoků srážením na částice koloidní velikosti. Jsou to heterogenní systémy vyznačující se obrovskou plochou fázového rozhraní, která stoupá se stupněm disperzity. Asociativní koloidy jsou svou povahou na pomezí obou výše uvedených skupin. U asociativních koloidů jsou disperzní částice polymolekulární, za určitých podmínek mohou být stabilní a vznikají asociací z pravých roztoků amfifilních molekul.^{5,6}

Tvar disperzních částic (morfologie). Tvar disperzních částic ovlivňuje zejména mechanické a optické vlastnosti disperzních systémů. Podle tvaru disperzních částic dělíme disperzní systémy na izomerické a anizomerické. Izomerické disperzní částice jsou vyvinuty ve všech třech prostorových směrech přibližně stejně a nazýváme je globulárně disperzními systémy. Naopak u anizometrických částic převládají buď dva rozměry a částice jsou zploštělé do tvaru disků, destiček nebo lamel (lamelárně disperzní soustavy) nebo obsahují částice s dominantním pouze jedním rozměrem, kdy jsou částice protažené do tvaru tyčinek nebo vláken (fibrilárně disperzní soustavy).^{5,9}



Obr. 1 Schematické znázornění dělení krychle, které vede ke vzniku různých typů disperzních částic: a) tvar disku (protáhlý ve dvou rozměrech); b) tyčinky (částice protáhlá v jednom směru); c) korpuskulární částice (ve všech třech směrech stejné rozměry).⁷

Dělení disperzních soustav podle charakteru mezimolekulových interakcí.

Koloidně disperzní systémy jsou podle charakteru mezimolekulových interakcí mezi disperzním prostředím a částicemi disperzního podílu děleny na dvě velké skupiny, na lyofilní a lyofobní soustavy. Lyofilní soustavy (lyofilní koloidy) jsou homogenními koloidními systémy, pro které je charakteristický vysoký stupeň příbuznosti disperzní fáze a disperzního prostředí a také vysoký stupeň vykompenzování vazeb (vyhlazení rozdílu) na rozhraní. Takovéto koloidní soustavy, např. kritické emulze, se mohou vytvářet jako výsledek samovolného dispergování makroskopické fáze, bez vynaložení vnější mechanické práce a dosahují plné termodynamické stability jak s ohledem na zpětnou agregaci do makrofáze, tak i vzhledem k dalšímu dispergování na molekulové rozměry částic. Stabilita je zajišťována vytvořením solvatačního obalu, který je pevně spjatý s povrchem disperzních částic. V případě koagulace části disperzního podílu dojde k porušení těchto obalů např. vlivem přítomnosti indiferentního elektrolytu nebo organické kapaliny mísitelné s vodou.^{5,6,8}

Na pomezí lyofilních a lyofobních soustav stojí tzv. asociativní koloidy. Asociativní (micelární) koloidy jsou zařazovány mezi lyofilní disperzní soustavy, i když se v některých případech projevují svým chováním jako dvoufázové systémy. Tyto koloidně disperzní částice – micely- vznikají vratnou asociací z pravých roztoků některých nízkomolekulárních látek¹. Tyto systémy jsou termodynamicky stabilní a lze pro ně použít termodynamiku pravých roztoků. Schopnost vytvářet micely je podmíněna zvláštní strukturou molekul disperzní fáze. Molekula musí obsahovat dvě skupiny. Jednu, která svou velkou afinitou k rozpouštědлу zaručuje značnou rozpustnost a současně druhou část molekuly, která je sama o sobě v daném prostředí nerozpustná. Takovéto druhy molekul nazýváme amfifilní a ve většině případů se jedná o povrchově aktivní látky (PAL). Tyto látky jsou rozpustné ve vodě a jejich molekuly obsahují silně hydrofilní polární skupinu. K asociaci za vzniku koloidní disperze může ovšem dojít pouze v případě, že povrchově aktivní látka vlastní dostatečně dlouhý uhlovodíkový řetězec.⁶ Takovéto povrchově aktivní látky, které mají schopnost přecházet v roztocích z molekulární disperze do koloidní nazýváme koloidní povrchově aktivní látky. Koloidní povrchově aktivní látky jsou podle schopnosti disociovat ve vodném roztoku rozdělovány na ionogenní a neionogenní. Jako ionogenní označujeme látky, které obsahují lyofilní skupiny schopné elektrolytické disociace. Tuto skupinu koloidních povrchově aktivních látek dále dělíme na aniontové, kationtové a amfoterní. Aniontové PAL, například alkalické soli vyšších mastných kyselin (přirozená mýdla), tvoří při disociaci

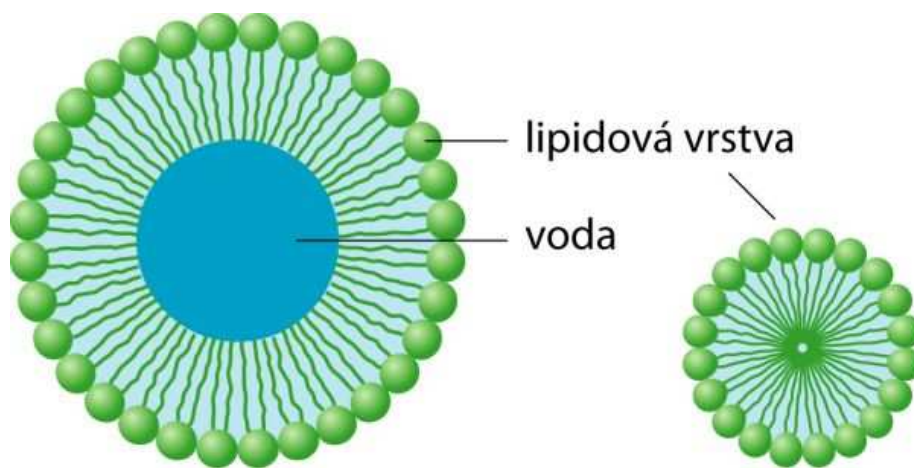
povrchově aktivní aniony, zatímco kationtové PAL ve vodném prostředí disociují za vzniku povrchově aktivních kationů. U amfoterních PAL, jejichž existence je též známa, je náboj micely závislý na pH¹. Neionogenní neboli amfipatické PAL obsahující dlouhý uhlovodíkový řetězec s několika polárními neionogenními skupinami nejsou schopné elektrolytické disociace.³

Tvorba micel je podmíněna určitou koncentrací roztoku amfifilních molekul. Tato koncentrace, při níž dochází v systému k agregaci molekul rozpuštěné látky do útvarů koloidních velikostí, je označována jako kritická micelární koncentrace (critical micelle concentration - CCC).³ Při nižší koncentraci než je kritická micelární koncentrace se povrchově aktivní látky vyskytují v systému pouze ve formě jednotlivých molekul, při dosažení CCC a vyšší dochází k asociaci PAL do micel.^{5,6}

Kritická micelární koncentrace může v souvislosti se vznikem micel ovlivnit řadu mnohých fyzikálně – chemických vlastností povrchově aktivních látek, např. povrchové napětí, molární optickou vodivost, osmotický tlak či intenzitu rozptylu světla. Povrchové napětí vodných roztoků povrchově aktivních látek se s rostoucí hodnotou koncentrace prudce zmenšuje až do dosažení CCC, kde se již téměř nemění. V případě molární elektrické vodivosti její hodnota nejprve klesá mírně a po dosažení CCC dojde k prudkému poklesu. Tento jev je důsledkem procesu, při kterém část elektrické dvojvrstvy, kterou vytvářejí protiionty v okolí nabitých micel na ní ulpívá a tím je znemožněna schopnost samostatného pohybu těchto protiiontů. Ty tudíž nemohou přispívat k vodivosti systému. Hodnota osmotického tlaku také patří mezi veličiny ovlivňované CCC. Nad touto hodnotou stoupá mnohem pomaleji, kdežto pod hranicí kritické micelární koncentrace je osmotický tlak úměrný koncentraci roztoku. CCC má vliv i na optické vlastnosti systému. Zatímco pod dosažením hodnoty CCC je intenzita rozptylu světla velmi malá, nad touto hodnotou se na micelách koloidní velikosti projevuje značný rozptyl světla. Těto vlastnosti je využíváno zejména pro měření agregačního čísla micel, stupně asymetrie částic či hodnotu náboje micel.⁶

Na základě vyhodnocení metod studujících rozptyl světla byly rozlišeny různé velikosti a tvary micel. Tzv. Hartleyovy micely, kulovité agregáty molekul PAL, jejichž jádro tvoří navzájem propletené uhlovodíkové řetězce, vznikají ve zředěných vodných roztocích a jejich polární skupiny směřují ven do vody. Počet molekul PAL se v závislosti na fyzikálních podmínkách pohybuje mezi 50 až 100. Koncentrovanější roztoky vlivem dvojlomu při toku

dávají možnost vzniku válcovitým, obvykle polydisperzním útvarům, které mohou při vyšších koncentracích vytvářet hexagonální kapalné krystaly. Při vyšších koncentracích vznikají tzv. McBainovy laminární micely, stavbou připomínající dvojrozměrný krystal. Ve srovnání se sférickými mají mnohem menší náboj vlivem nízké disociace ionogenních skupin.¹ Méně známé jsou i tzv. obrácené micely, jejichž jádro tvoří polární skupiny a uhlovodíkové řetězce směřují do nepolárního prostředí.⁵



Obr. 2 Příklady strukturního uspořádání molekul povrchově aktivní látek do podoby micel.¹⁰

V lyofobních koloidně disperzních jsou disperzní fáze a disperzní prostředí „méně příbuzné“⁵ a rozdíly mezi chemickým složením a strukturou hraničních fází se projevují ve značné nevykompenzovanosti povrchových sil (v přebytku energie) na fázovém rozhraní. Disperzní podíl a disperzní fáze tu tedy představují dvě různé fáze, tzn. musí být odděleny ostrým fázovým rozhraním, na kterém se jejich vlastnosti mění „skokem“. Plocha fázového rozhraní souvisí s velikostí částic – je tím větší, čím menší je velikost částic. Pro tyto systémy je typická přítomnost elektrického náboje na povrchu disperzních částic, který zabraňuje jejich shlukování a zároveň vede k jejich stabilizaci. Ztráta náboje vede ke koagulaci částic. Tyto soustavy jsou termodynamicky nerovnovážné a samovolně zanikají. Pro svoje delší trvání proto vyžadují speciální stabilizaci. Pokud k ní nedojde, soustava se projevuje jako nestálá. Není schopna udržet jakýkoliv stabilní rozměr částic nebo rozdělení částic podle rozměrů.

Částice se zvětšují, což vede k rozrušení disperzní soustavy až do jejího rozdělení na makrofáze. Jejich vlastnosti jsou ovlivněny skupenstvím disperzního prostředí i disperzního podílu. Řadíme sem všechny aerosoly, pěny, mnohé emulze, soly apod.⁹

Dělení disperzních soustav podle skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí. Podle skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí je možno pro dvoufázové soustavy uvést kombinace, které ukazuje tabulka:

Tab. I Dvoufázové disperzní soustavy s disperzní fází a disperzním prostředím v různých skupenských stavech⁸

Disperzní fáze	Disperzní prostředí		
	Pevné (s)	Kapalné (l)	Plynné (g)
Pevná (s)	s_1/s_2	s/l	s/g
Kapalná (l)	l/s	l_1/l_2	l/g
Plynná (g)	g/s	g/l	-

Disperze s_1/s_2 představují nejrůznější horniny, slitiny, plastické hmoty. Klasickým příkladem této soustavy je tzv. rubínové sklo (vysokodisperzní sol zlata). Mezi disperze l/s řadíme například vlhké zeminy a půdy. Tyto disperze tvoří také do jisté míry strukturu buněk tkáně živých organismů. Disperze typu g/s zahrnují různé druhy přírodních a umělých porézních materiálů, jako pěnový beton, pěnové plasty, rozličné sorbenty a katalyzátory. Soustavy označené v tabulce jako s/l jsou soustavy s pevnou disperzní fází a kapalným disperzním prostředím. Tyto soustavy jsou dále děleny na volně disperzní soustavy, které obsahují nižší koncentraci disperzní fáze a nazýváme je soly a při vysokých koncentracích disperzní fáze jsou to tzv. vázaně disperzní soustavy, které nazýváme gely. Jestliže jde o hrubé disperze typu s/l rozlišujeme ještě suspenze s poměrně nízkými koncentracemi vysoce koncentrované pasty. U disperzí typu l_1/l_2 jde o soustavu, kterou tvoří kapky jedné kapaliny rozptýlené v jiné kapalině. Disperzní soustavy tohoto typu vytvářejí nejrůznější emulze. Z neznámějších příkladů je to mléko, latex a ropa. Příkladem disperze g/l je vroucí kapalina. Vysoce koncentrovanými disperzemi tohoto typu jsou pěny. Disperze s/g a l/g jsou disperzní soustavy s plynným disperzním prostředím, nejčastěji se vzduchem. Jsou známy pod pojmem aerosoly. Patří sem různé prachy, v závislosti na stupni disperzity a zařazujeme sem také

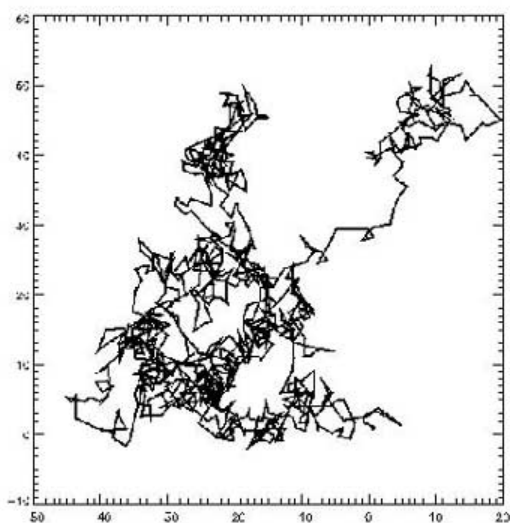
mlhy. Disperze g/g představuje obecně homogenní soustavu. Na uvedených příkladech vidíme, že o disperzním prostředí můžeme hovořit jako o nejrozšířenějším stavu látky v přírodě, v životním prostředí, v chemické technologii, v průmyslu ale i v zemědělství⁸

2.1.2. Kinetické vlastnosti disperzních soustav

Kinetické vlastnosti disperzních soustav souvisí s tepelným pohybem disperzních částic. Jestliže mají částice disperzní fáze dostatečně malou velikost – průměr částice do 4 μ m - zapojují se do tepelného pohybu.³ To podmiňuje v disperzních soustavách jevy charakteristické pro molekulární roztoky jako jsou difúze a osmóza. Tepelný pohyb částic se v makroskopickém měřítku projevuje jako difúze a při současném působení gravitačního nebo odstředivého pole vede k sedimentační rovnováze a je příčinou různých membránových jevů, např. osmózy.⁸ Všechny výše zmíněné kinetické vlastnosti budou specifikovány v samostatných podkapitolách.

2.1.2.1. Brownův pohyb

Částice v koloidním systému vykonávají chaotický termický pohyb, mění směr i rychlost pohybu vzájemnými srážkami i srážkami s molekulami disperzního prostředí. Chovají se tedy stejně jako molekuly v pravých roztocích. Tento pohyb částic v mikroheterogenních a koloidních systémech, pozorovatelný v mikroskopu a ultramikroskopu, se nazývá Brownův pohyb (Robert Brown 1827). Pohyb částic různými směry po velmi složité dráze, kdy počet nárazů z různých stran nebývá stejný, je způsoben srážkami disperzní částice s velkým počtem molekul disperzního prostředí. Celkový počet nárazů molekul na povrch takovéto částice za jednu sekundu tvoří okolo 10^{19} . Tolikrát za sekundu tedy změní částice směr a rychlost svého pohybu⁶. Intenzita tohoto pohybu závisí na velikosti částic a teplotě prostředí. Je tím intenzivnější, čím jsou částice menší a čím je vyšší teplota. Kromě translačního pohybu vykonávají částice i rotační pohyb, který se projevuje zvláště u anizometrických částic, tedy částic s tvarem tyčinek nebo vláken, kterých převládá jeden rozměr, nebo u částic s tvarem destiček nebo lamel, u kterých převládají dva rozměry.⁵ Brownův pohyb má značný vliv na stabilitu koloidních soustav.



Obr. 3 Brownův pohyb koloidní částice.¹¹

2.1.2.2. Difúze

Jak již bylo zmíněno, tepelný pohyb částic se v makroskopickém měřítku projevuje jako difúze a je projevem Brownova pohybu. Difúze je tedy schopností molekul přesouvat se v soustavě ve směru koncentračního gradientu, tj. z míst o vyšší koncentraci do míst s nižší koncentrací a je jednou z nejdůležitějších kinetických vlastností disperzních soustav. K samovolnému vyrovnávání koncentrací difúzí dochází důsledkem translačního pohybu částic v soustavách s koncentračním gradientem. Rychlost difúze klesá s rostoucím poloměrem částic. V hrubých disperzích je neměřitelná a v koloidně disperzních systémech je značně menší než u analytických disperzí.

Rychlost difúze ve stacionárním prostředí je vyjadřována difúzním tokem J_i , který je definován jako látkové množství difundující složky n_i , která projde za jednotku času jednotkovou plochou kolmou ke směru difúze. Difúzní tok je roven součinu střední rychlosti toku částic u_i a jejich koncentrace c_i . Podle I. Fickova zákona je difúzní tok při jednorozměrné stacionární difúzi úměrný koncentračnímu gradientu:⁵

$$J_i = u_i \cdot c_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx}$$

Koeficient úměrnosti D_i – difúzní koeficient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] je číselně roven látkovému množství difundující složky i , která projde jednotkovou plochou za jednotku času při

jednotkovém koncentračním gradientu. Difúzní koeficient závisí jednak na vlastnostech prostředí, jednak na vlastnostech difundujících částic. Při stacionární difúzi se koncentrační gradient dc_i/dx nemění s časem. Difúzní koeficient je přímo úměrný absolutní teplotě T a nepřímo úměrný koeficientu tření f_i , který charakterizuje odpor prostředí proti pohybu částice. Koeficient tření závisí na teplotě, rozměrech a tvaru částic a na vlastnostech disperzního prostředí. Vzhledem k tomu, že viskozita kapalného disperzního prostředí s teplotou klesá, klesá také koeficient tření a naopak, difúzní koeficient s teplotou roste.

Einsteinova rovnice pro difúzní koeficient:⁵

$$D_i = \frac{k_B T}{f_i}$$

2.1.2.3. Sedimentace

Při působení silového pole – např. gravitačního nebo odstředivého - na hrubě či koloidně disperzní systémy se projeví další vlastnost disperzních systémů – sedimentace. Sedimentace je usměrněný pohyb částic, který může vést až k úplnému usazení částic nebo jejich rovnovážnému rozdělení podle velikosti. Působení silového pole má také velký vliv na rychlost sedimentace.

Rychlost sedimentace v gravitačním poli. Vlivem gravitace se částice zpočátku pohybuje zrychleně, neboť při malých rychlostech převyšuje gravitační síla sílu tření. Se zrychlováním pohybu úměrně vzrůstá i třecí síla až do okamžiku, kdy se obě síly vyrovnají, a částice se začne pohybovat konstantní rychlostí. Rychlost usazování roste s velikostí částic a rozdílem v hustotách. Velké částice se tedy usazují mnohem rychleji než částice malé. V případě koloidních částic je sedimentační rychlost v gravitačním poli většinou malá, často neměřitelná. Měření rychlosti sedimentace je možno využít ke stanovení velikosti částic.

Pro kulovité částice platí:

$$u_{sed} = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_i - \rho_0)}{\eta_0} \cdot r_i^2 \cdot g$$

kde u_{sed} vyjadřuje rychlost sedimentace, ρ_i vyjadřuje hustotu sedimentující částice, ρ_0 hustotu disperzního prostředí, r_i je poloměr kulovité částice, η_0 viskozita disperzního prostředí, a g gravitační zrychlení.

Rychlost sedimentace kulových částic je nepřímo úměrná viskozitě prostředí a přímo úměrná rozdílu hustot disperzního podílu a disperzního prostředí. U systémů s kapalným disperzním prostředím bývá rozdíl v hustotách částice a prostředí mnohem menší než u systémů s plynným disperzním prostředím. Viskozita kapalného prostředí je naopak řádově větší, než viskozita plynů a proto je rychlost sedimentace v aerosolech značně větší než v lyosolech.

Rychlost sedimentace v odstředivém poli. Sedimentace v odstředivém poli je mnohem rychlejší. Je to způsobeno vlivem silového pole ultracentrifugy, které může být řádově až 10^6 krát větší, než je zemská gravitace. Částice, které se při odstředování vzdalují od osy otáčení, se pohybují stále vzrůstající rychlostí. V ustáleném stavu je opět odstředivá síla rovna síle tření. Pro rychlost sedimentace platí vztah:

$$u_{sed} = \frac{v_i \cdot \omega^2 \cdot x}{f_i} \cdot (\rho_i - \rho_0),$$

kde f_i je koeficient tření, ω je úhlová rychlost otáčení, v_i vyjadřuje objem sedimentující částice

Experimentální data jsou často vyjadřována veličinou, která je na síle pole nezávislá tzv. sedimentačním koeficientem, který představuje rychlost sedimentace v poli o jednotkovém zrychlení. – udává se v sekundách, popř. v jednotkách Svedberg (10^{-13} s)

$$s = \frac{u_{sed}}{g}, \text{ popř. } s = \frac{u_{sed}}{\omega^2 \cdot x}$$

kde g je gravitační zrychlení, ω^2 je úhlová rychlost otáčení a x vyjadřuje vzdálenost disperzní částice od osy otáčení.

Sedimentační a difúzní koeficient může sloužit k výpočtu objemu nebo hmotnosti částice. V důsledku sedimentace vzniká v systému koncentrační gradient, který vyvolá difúzi opačným směrem. U hrubých disperzí je rychlost difúze ve srovnání s rychlostí sedimentace zanedbatelná. Naopak u analytických disperzí nedochází k měřitelné sedimentaci.

Sedimentační rovnováha. U koloidních disperzí mohou být rychlosti obou pochodů vyrovnané a ustaví se sedimentační rovnováha. V odstředivém poli dochází k jejímu

ustanovení mnohem rychleji než v poli gravitačním. Měření sedimentační rychlosti i stanovení sedimentační rovnováhy lze využít ke zjišťování velikosti, případně tvaru disperzních částic. U hrubých disperzí je možno provádět sedimentační analýzu v gravitačním poli. Tu ale nelze použít u koloidních částic vzhledem k tomu, že sedimentace koloidních částic v gravitačním poli je velmi pomalá. Z toho důvodu se toto měření provádí v ultracentrifuze. Rozložení koncentrací v kyvetě při sledování sedimentační rovnováhy, popř. pohyb koncentračního rozhraní při měření sedimentační rychlosti, se zajišťuje optickými metodami – fotometrií, refraktometrií – za použití světla, které je absorbováno pouze disperzními částicemi. Při měření rovnovážnými metodami je třeba dbát na skutečné ustavení rovnováhy, což vyžaduje dostatek času.^{5,6}

2.1.2.4. Osmóza

Osmóza je dalším z jevů, ke kterému dochází u dvou různě koncentrovaných systémů oddělených polopropustnou membránou. Tato membrána dovoluje průchod pouze molekulám disperzního prostředí, tedy rozpouštědla, nikoliv disperzním částicím. Při osmóze dochází k toku rozpouštědla ze zředěnějšího roztoku do koncentrovanějšího. Podstatou tohoto děje je snaha o vyrovnání chemických potenciálů rozpouštědla na obou stranách membrány. Průchod rozpouštědla se zastaví v okamžiku působení určitého přetlaku na straně koncentrovanějšího systému. V případě, že membrána odděluje roztok od čistého rozpouštědla, je tento přetlak označován jako osmotický tlak π . Jestliže ale působí na roztok oddělený polopropustnou membránou od čistého rozpouštědla tlak větší než rovnovážný osmotický tlak, dojde k proudění rozpouštědla opačným směrem než při osmóze, tedy do oddělení s čistým rozpouštědlem, nastává reverzní osmóza.⁵ Jestliže částice tvoří agregáty, osmotický tlak klesá. Naopak při rozpadu agregátů dochází k jeho nárůstu. Osmotický tlak u koloidních soustav je výrazně nižší, než je tomu v případě pravých roztoků (analyticky disperzních částic). Osmotický tlak je jedinou z koligativních vlastností měřitelných jak u analytických, tak u koloidních disperzí. To znamená, že osmotický tlak závisí na počtu částic v systému. Osmotických měření lze tedy využít ke stanovení vlastností dispergovaných částic, nejlépe k určení molárních hmotností makromolekulárních látek. Osmózy můžeme též využít k separaci koloidů od nízkomolekulárních látek. Tyto separační metody, jejichž základním principem je osmóza se nazývají dialýza, ultrafiltrace, elektrodialýza a elektrofiltrace.⁶

2.1.3. Reologické vlastnosti disperzních soustav

Vlivem působení vnějších mechanických sil dochází ke změně tvaru těles. Jestliže ale přestanou tyto síly působit, může se deformovaná látka chovat různým způsobem. Tyto vlastnosti typické také pro disperzní soustavy zkoumá reologie.

Jestliže po ukončení silového působení deformace vymizí a hmota se opět vrací do původního stavu, mluvíme o elastickém chování (vratné deformaci), které je charakteristické pro tuhé látky a část polymerů. Jestliže ale působením síly hmota teče a po odstranění síly se tok se zastaví, ale neobráť, mluvíme o viskózním chování. To je charakteristické pro jednoduché tekutiny. Systémy, jejichž odezva na působení síly záleží na době, po kterou tato síla působí, se nazývají viskoelastické.⁵ Viskozitě koloidních soustav bude věnována následující kapitola.

2.1.3.1. Viskozita kapalin

Viskozita je mírou vnitřního odporu tekutiny vůči toku – relativnímu pohybu sousedních elementů tekutiny. Ta vzniká jako důsledek chaotického tepelného pohybu a mezimolekulárních přitažlivých sil mezi dvěma paralelními rovinami.⁶ Pro všechny plyny, většinu čistých kapalin a mnoho roztoků a disperzí je pro danou teplotu a tlak viskozita dobře definovanou veličinou, která není za předpokladu laminárního toku závislá na velikosti tečného napětí nebo na rychlostním gradientu, je tedy vlastností charakteristickou pro danou tekutinu. Reologické chování koloidních disperzí s kapalným disperzním prostředím je závislé na řadě faktorů, mezi něž patří viskozita disperzního prostředí, koncentrace částic, velikost a tvar částic a na interakcích částice – částice, částice – disperzní prostředí. Disperzní částice zmenšují prostor, který zaujímá proudící disperzní prostředí a tím zvětšují průměrný gradient rychlosti, ve směru kolmém na směr proudění. Viskozita disperzního systému je tedy vždy vyšší, než viskozita disperzního prostředí.^{5,6}

2.1.4. Optické vlastnosti disperzních systémů

K význačným zvláštnostem disperzních soustav patří jejich charakteristické optické vlastnosti. Při prostupu světelného paprsku (elektromagnetického záření) disperzním systémem dochází ke zmenšení jeho intenzity. To může být způsobeno důsledkem právě

absorpce a rozptylu dopadajícího záření. Velikost obou těchto efektů závisí na charakteru disperzního systému a na vlnové délce světla. Pravá absorpce se uplatňuje převážně u analyticky disperzních systémů. Rozptyl světla se naopak uplatňuje především u disperzních systémů, které obsahují částice koloidních i větších rozměrů. Podle charakteru koloidní soustavy, v závislosti na chemickém složení disperzní fáze či velikosti částic, jeden z uvedených jevů převládá. Tyto jevy výrazně závisí na velikosti částic přítomných v koloidní soustavě.

Při absorpci záření hmotou dochází k pohlcení energetického kvanta elektromagnetického záření, což má za následek změnu energetických stavů valenčních a vazebných elektronů. Absorpcí záření dojde ke zvýšení vnitřní energie molekul systému, která je přeměněna na energii tepelnou. Tento jev popisuje Lambert – Beerův zákon, jehož naplnění je ovšem u koloidních soustav komplikováno výše uvedenou závislostí absorpce záření na velikosti částic disperzní fáze, což je pozorovatelné obzvláště u elektricky vodivých koloidních částic (částic kovů).⁶

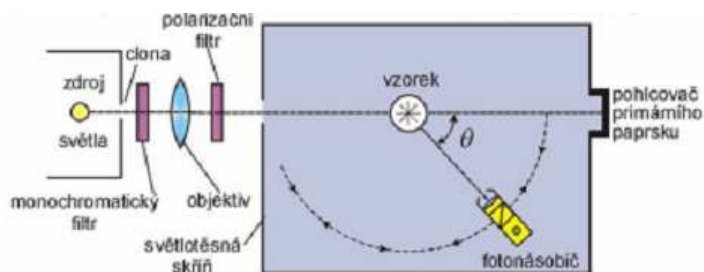
Na rozdíl od absorpce nedochází u rozptylu záření při pohlcení kvanta světelné energie ke změně energetických stavů vazebných elektronů. Kvantum přijaté energie je následně vyzářeno náhodně všemi směry beze změny vlnové délky. O rozptylu záření uvažujeme jako o složitém jevu, který může zahrnovat odraz, lom, ohyb a interferenci světla.⁵

2.1.4.1. Studium disperzních soustav metodami rozptylu světla

Rozptyl světla je pozorovatelný pouze u systémů s rozdílnými indexy lomu disperzních částic a disperzního prostředí. V koloidních disperzích s rozměry částic srovnatelnými s vlnovou délkou světla nebo menšími je intenzita rozptýleného světla nižší a proto jsou koloidní disperze v tenkých vrstvách v procházejícím světla obvykle čiré a jemný zákal se jeví až v tlustých vrstvách.¹² Toho se hojně využívá právě pro stanovení parametrů koloidně disperzních systémů, jako jsou koncentrace, rozměry a molární hmotnost částic nebo veličiny, které charakterizují interakce mezi disperzními částicemi a disperzním prostředím. U disperzních systémů se měří intenzita světla rozptýleného pod určitým úhlem nebo celková intenzita světla vyzářeného všemi směry objemovou jednotkou systému. Intenzita rozptylu světla roste s rozdílem indexu lomu částic a prostředí, což je splněno u lyofobních systémů, kde je rozptyl intenzivní. U lyofilních systémů je rozptyl slabší.¹² Intenzita rozptýleného

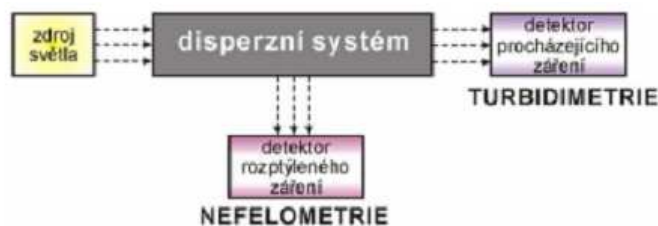
světla je při stejném objemu disperzních částic přímo úměrná počtu částic v jednotce objemu disperzního systému. Toho lze využít při stanovení koncentrace studovaného disperzního systému. K výsledku dojdeme porovnáním intenzity světla rozptýleného daným disperzním systémem s intenzitou světla rozptýleného za stejných podmínek standardní suspenzí o známé koncentraci částic. Při známé koncentraci disperzního systému lze z naměřené intenzity rozptýleného světla stanovit objem částice a tím i její hmotnost. Výsledky měření lze také využít k určení možných interakcí mezi částicemi, např. asociaci, disociaci, interakci s ionty apod. Největší výhodou této metody bezesporu patří, že nenarušují analyzovaný systém, nikterak neovlivňují interakce mezi částicemi a spotřeba vzorku je velmi malá, jelikož k měření je potřeba jen velmi malý objem.⁹

Základní uspořádání přístroje pro měření rozptylu světla je ukázáno na obrázku 4. Ze svazku paprsků vymezeného clonou izoluje monochromatický filtr žádanou vlnovou délku. Objektiv vytvoří ze světla rovnoběžný svazek paprsků. Měření probíhá v polarizovaném světle a zařazuje se polarizační filtr. Intenzitu rozptýleného světla měříme pomocí fotonásobiče, který je upevněn na otočném rameni.



Obr. 4 Schéma experimentálního uspořádání při měření rozptylu světla.⁶

Místo přímého měření intenzity rozptýleného světla, tzv. nefelometrie, se často měří zeslabení primárního paprsku způsobené rozptylem při průchodu paprsku disperzním systémem, tzv. turbidimetrie. K velké výhodě tohoto systému patří zejména to, že může být použito standardního spektrofotometru, není tudíž potřeba zvláštního vybavení laboratoře.



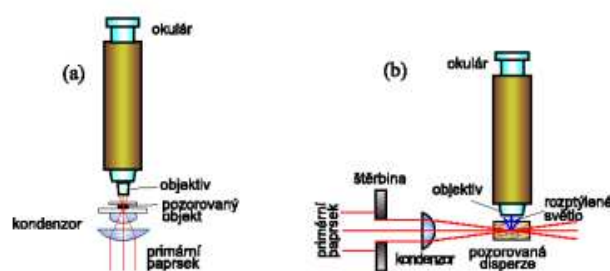
Obr. 5 Nefelometrie a turbidimetrie s rozdílnými způsoby snímání.⁶

Zeslabení primárního paprsku zředěnými systémy je velmi malé. Z toho důvodu je turbidimetrie je běžně využívána spíše pro koncentrovanější systémy, nefelometrie naopak využíváme pro systémy zředěné, popř. slabě zakalené.⁵

2.1.4.2. Mikroskopie

Pro studium disperzních systémů slouží další optická metoda, kterou je mikroskopie. Klasickou optickou mikroskopií jsou ovšem pozorovatelné pouze hrubě disperzní systémy, makro- i mikrodisperzní. Pro studium koloidních soustav jsou v největší míře využívány metody ultramikroskopie a elektronové mikroskopie.

Při pozorování průchodu úzkého svazku paprsků kolmo na jejich směr u čirých pravých roztoků není jejich dráha viditelná, při průchodu koloidní disperzí se svazek paprsků jeví jako světelný kužel (tzv. Tyndallův kužel). Tohoto jevu je využíváno při ultramikroskopii. Do objektivu ultramikroskopu přichází světlo rozptýlené disperzními částicemi, které se nejčastěji jeví jako zářící body na temném pozadí (Tyndallův jev). V ultramikroskopu tedy nejde o přímé pozorování částic, ale světla rozptýleného těmito koloidními částicemi.¹³ Z ultramikroskopického pozorování nelze ale přímo zjistit tvar a velikost koloidních částic vzhledem k malé rozlišovací schopnosti přístroje. Za zachování určitých podmínek, jako je dostatečně naředěný roztok solů či optimální velikost částic je však možné dokázat jejich existenci, spočítat je a sledovat jejich pohyb.⁶ Pomocí ultramikroskopu lze tedy odhadnout střední velikost částice a získat určitou představu o tvaru částice. Jestliže částice viditelné na temném pozadí blikají, svědčí to o jejich anizotropii. Pokud částice svítí v temném poli stálým neblíkajícím světlem, usuzujeme na částice izometrické.



Obr. 6 Porovnání optického mikroskopu (a) a ultramikroskopu (b)⁶

Další metodou vhodnou ke studiu tvaru a velikosti koloidních částic je elektronová mikroskopie. U elektronového mikroskopu je využíváno svazku rychle letících elektronů, který je považován za záření velmi krátké vlnové délky. Zobrazování pomocí elektronového svazku je způsobeno tím, že při průchodu předmětem se elektrony rozptylují. Více rozptylují tlustší vrstvy. Jako zdroj elektronových paprsků se používá trubice se žhavenou katodou. Výzkum koloidních soustav pomocí elektronové mikroskopie může zkomplikovat fakt, že tato metoda neumožňuje tyto systémy zkoumat přímo. V mikroskopu je nutné vytvořit vysoké vakuum a zkoumaný vzorek proto musí být před vlastní analýzou vysušen, což ovšem způsobuje nemalé potíže.⁵

2.1.5. Elektrické vlastnosti disperzních soustav

Ve většině heterogenních koloidních systémů s vodným prostředím nesou fázová rozhraní elektrický náboj. Elektrický náboj na fázovém rozhraní má velký význam pro stabilitu těchto koloidních soustav a rozhoduje o chování částic v elektrickém poli. Tento elektrický náboj může vzniknout řadou mechanismů, jako je ionizace povrchových vrstev, preferenční adsorpce jednoho druhu iontů, rozštěpením krystalu apod.⁵

2.1.5.1. Elektrická dvojvrstva

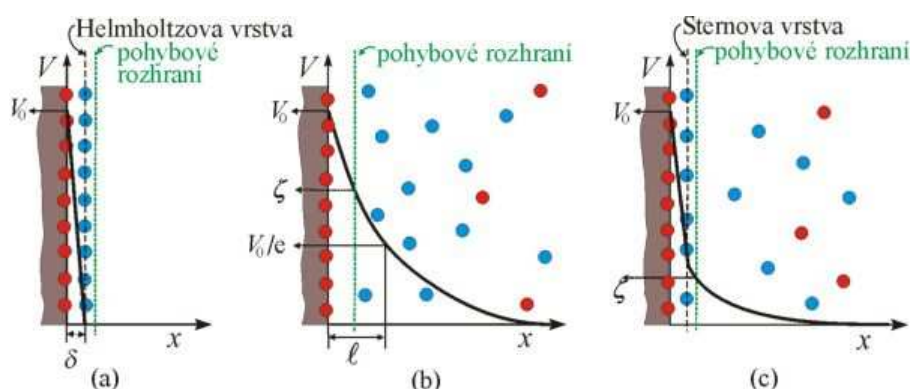
U disperzních soustav zaznamenáváme zvláštní ráz jejich elektrických vlastností, které jsou podmiňovány přítomností částic disperzní fáze a široce rozvitého fázového rozhraní v těchto soustavách. Obzvláště pak vznik tzv. elektrokinetických jevů, které jsou spojeny se zvláštnostmi distribuce náboje v blízkosti plochy fázového rozhraní při adsorpci elektrolytů. Fázová rozhraní ve většině koloidních systémů nesou elektrický náboj, který je důležitou

hodnotou určující nejen jejich stabilitu, ale i na chování nabitých částic v elektrickém poli. Elektrický náboj na fázovém rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím může vzniknout řadou mechanismů, z nichž mezi nejdůležitější patří zejména ionizace funkčních skupin povrchových molekul, tj. rozpouštěním, disociací nebo substitucí iontů v krystalové mřížce, nebo jiným mechanismem – adsorpcí iontů přítomných v disperzním prostředí. Při všech těchto procesech vzniká elektrický náboj, který vytváří elektrické pole, pod jehož vlivem vzniká útvar složený ze dvou vrstev opačně nabitých iontů – elektrická dvojvrstva.³ Teorie uspořádání elektrické dvojvrstvy lze tedy srovnat s principem uspořádání elektrického deskového kondenzátoru. Mezi objemovou fází roztoku a nabitým povrchem je rozdíl elektrických potenciálů. Potenciál objemové fáze je roven nule, znaménko potenciálu povrchu je stejné jako znaménko náboje povrchu.⁵ Vnitřní vrstvou nebo nabitým povrchem označujeme vnitřní část dvojvrstvy. Může být součástí kondenzované fáze, nebo tvořit na povrchu adsorbovanou vrstvu o tloušťce jednoho iontu, tj. iontu určujícího potenciál. Je to tedy plocha, která nese elektrický náboj. Současné teorii o uspořádání elektrické dvojvrstvy přispěly práce Helmholtze, Gouyho, Chapmana, Grahama a dalších vědců. U Helmholtzova modelu z r 1879 na Obr. 7 a) je náboj vnitřní vrstvy (nabitého povrchu) úplně kompenzován těsně přiléhající vrstvou protiiontů. Plošná hustota náboje této vnější vrstvy je stejná jako plošná hustota náboje nabitého povrchu. Elektrická dvojvrstva je obdobou deskového kondenzátoru. Tento první model popisuje chování reálných systémů při vysokých koncentracích elektrolytů (velké iontové síle roztoku), kdy difuzní Gouyova-Chapmanova vrstva je stlačena a celý náboj vnitřní vrstvy je neutralizován nábojem plošné vnější vrstvy.

U Gouyova-Chapmanova modelu (Obr. 7) je zřetelné, že koncentrace iontů ve vnější vrstvě plynule klesá se vzdáleností od nabitého povrchu. Stav této vrstvy je dán rovnováhou mezi elektrostatickými silami a tepelným pohybem iontů. V reálných systémech tvoří difuzní vrstva jenom část vnější vrstvy elektrické dvojvrstvy, ale její význam stoupá při velkých zředěních elektrolytu.

Novou teorii struktury elektrické dvojvrstvy, ve které jsou zahrnuty konečné rozměry iontů i specifické neelektrické interakce iontů, a která se nakonec ukázala jako nejvhodnější, navrhl Stern. Podle jeho teorie (Obr. 7) jsou k vnitřní vrstvě iontů přitahovány elektrostatickými a adsorpčními silami ionty, které nesou opačné znaménko. Těsně přiléhající plošná vrstva protiiontů, což jsou opačně nabitě ionty z roztoku, tzv. Steinova vrstva, je tvořena ionty, které jsou vázány především adsorpčními silami a tvoří kompaktní vnitřní

vrstvu společně s ionty vázanými na povrchu částice. Další část protiontů, která je součástí difúzní vrstvy je ve větší vzdálenosti od částice a je přitahována elektrostatickými silami. Plošný náboj Steinovy vrstvy je podstatně menší než náboj vnitřní vrstvy. Při pohybu částice s elektrickou dvojvrstvou se kompaktní vrstva iontů pohybuje s touto částicí vůči nepohyblivému disperznímu prostředí, oproti tomu difúzní vrstva s částicí nevykonává žádný pohyb. Rozhraní mezi Sternovou vrstvou a difúzní vrstvou se nazývá pohybové rozhraní.¹³ V této oblasti vzniká tzv. elektrokinetický potenciál, neboli zeta (ζ) potenciál. Tento potenciál je funkcí uspořádání fázového rozhraní a je značně ovlivňován přidavkem elektrolytu a to i ve velmi malých koncentracích. Snižování hodnoty ζ -potenciálu má za následek i snížení stability koloidních systémů. V důsledku uspořádání elektrické dvojvrstvy na povrchu disperzních částic získávají všechny částice při pohybu náboj se stejným znaménkem, což je velmi důležité pro další tvorbu a stabilitu lyofobních soustav.^{5,6}



Obr. 7 Modely elektrické dvojvrstvy: a) Helmholtzův model, b) Gouyův-Chapmanův model, c) Sternův model⁶

2.1.6. Elektrokinetické jevy

Sledování elektrokinetických jevů disperzních soustav tvoří velmi důležitou složku v samotném výzkumu disperzních soustav. Do jisté míry totiž ovlivňují chování částic v elektrickém poli. Otevírá cestu nejen k analýze struktury difúzních iontových vrstev, ale poskytuje základ pro sledování jednoho z nejdůležitějších faktorů – stability disperzních soustav a také pro objasnění vlivu elektrolytů na jejich stabilitu.

Prostorové rozložení nábojů v elektrické dvojvrstvě tedy podmiňuje vznik elektrokinetických jevů. Jedná se jednak o vzájemný pohyb sousedních fází při vložení vnějšího elektrického pole – elektroforézu a elektroosmózu a jednak přenos náboje při vzájemném přesunu fází – průtokové a sedimentační potenciály a proudy.⁸ Elektrokinetické jevy mají velký význam pro studium elektrických vlastností fázového rozhraní.

2.1.6.1. Elektroforéza

Elektroforéza je nejvýznamějším elektrokinetickým jevem z hlediska praktického využití. Nejčastěji probíhá v nepohyblivé kapalině. Jde tedy o pohyb částic disperzní fáze vlivem působení vnějšího elektrického pole. Povrch disperzních částic v disperzním prostředí obsahující elektrolyt je pokrytý elektrickou dvojvrstvou. Nachází-li se disperzní systém v elektrickém poli, způsobuje nenulový povrchový náboj částice disperzní fáze s přilínající vrstvou její pohyb k jedné elektrodě v závislosti na znaménku náboje a pohyb zbytku difuzní vrstvy k elektrodě druhé. Elektroforéza je standardně využívána jako metoda sloužící k separaci koloidních částic, zejména biologicky významných makromolekul, jako je DNA, bílkoviny apod.¹³

2.1.6.2. Elektroosmóza

Oproti elektroforéze je disperzní prostředí tvořeno nepohyblivou tuhou fází a pod vlivem vnějšího elektrického pole dojde k pohybu kapalně disperzní fáze. Jde o průtok kapaliny kapilárou či soustavou kapilár (porézní hmotou), který je vyvolán potenciálním spádem. O rychlosti elektroosmózy rozhoduje opět stav elektrické dvojvrstvy.

Elektroosmózy využíváme nejvíce v průmyslu k odvodňování práškovitých materiálů, jako je kaolin, vysušování porézních materiálů a v analytické chemii v kvalitativní i kvantitativní analýze.¹³

2.1.7. Stabilita koloidních soustav

V důsledku značného přebytku povrchové energie, který souvisí jak s přítomností velmi rozsáhlého fázového rozhraní disperzní fáze a disperzního prostředí, tak i s relativně velkými hodnotami mezifázového napětí, řadíme koloidní soustavy mezi termodynamicky

nerovnovážné. Přebytek povrchové energie podmiňuje nestálost lyofobních disperzních soustav. Následkem rozličných procesů, které v těchto soustavách probíhají, dochází ke snižování stupně disperzity a z toho plynoucí destrukci disperzních soustav, což vede až k jejich rozdělení na makroskopické fáze. Rychlost destrukce lyofobních disperzních soustav a jejich stabilita závisí na jejich povaze, fázovém stavu a složení disperzní fáze a disperzního prostředí a v neposlední řadě také na stupni disperzity a koncentraci disperzní fáze. Stálost disperzních soustav se může měnit od zcela nestabilních, kdy doba existence představuje sekundy až zlomky sekund, až po prakticky úplnou stálost, kdy se znatelné změny stavu soustav prakticky neprojevují.⁵ Koloidní soustavy tedy existují ve stavu se zvýšenou energií, která je daná existencí nadbytku povrchové energie – existencí fázového rozhraní. Tento stav je nazýván metastabilním stavem.¹³ Při překonání určité energetické bariéry se však tyto soustavy mohou dostat do stavu s nižší povrchovou energií. U stabilních koloidních soustav je tedy nutné vytvoření dostatečné energetické bariéry, která brání shlukování částic a zároveň poklesu povrchové energie.

Stabilitu disperzních systémů lze posuzovat z několika hledisek. Obvykle se posuzuje stálost, s jakou systém zachovává svůj stupeň disperzity – agregátní stabilita – a stálost, s jakou systém zachovává rozdělení koncentrace částic v gravitačním poli – kinetická stabilita (viz kapitola 2.1.2.3 Sedimentace). Právě roztoky vykazují jak stabilitu kinetickou, tak agregátní. Hrubé disperze se projevují především kinetickou nestabilitou – sedimentují. Čím jsou ale disperzní částice v systému menší a jejich koncentrace vyšší, tím více u nich dochází k agregátní nestabilitě. K tomuto jevu dochází u koloidních částic také proto, že díky disperznímu podílu, který je zde rozptýlen na malé částice, má fázové rozhraní velikou plochu a tedy velkou mezifázovou energii, která se stupněm disperzity zvyšuje.⁶

2.1.7.1. Agregace disperzních částic

Shlukování dispergovaných částic ve větší agregáty je častějším a také mnohem rychlejším mechanismem, který má vliv na stabilitu koloidních soustav. Částice, které jsou přítomny v disperzi vykonávají neustálý tepelný pohyb, při kterém se k sobě přibližují a vlivem přitažlivých sil může dojít při přiblížení na dostatečně malou vzdálenost k jejich spojení. Spojení částic vede k přechodu disperzní soustavy do stavu o nižší disperzitě a zároveň do stavu o nižší energii. Tomuto pochodu, který je naprosto spontánní může zabránit pouze

vytvoření dostatečné energetické bariéry. Při srůstání částic, tzv. koalescenci, je celkový pokles povrchové energie způsoben zmenšením plochy fázového rozhraní. Při agregaci částic, tzv. koagulaci dochází ke snižování velikosti povrchové energie v důsledku částečného nasycení nevykompenzovaných molekulárních sil na povrchu částic.¹⁴ Stabilita koloidního systému je tedy závislá na volbě podmínek zajišťujících dostatečnou energetickou bariéru. Vzhledem k potřebě udržet stabilitu koloidních systémů existuje několik metod, kterými lze této stability dosáhnout.

2.1.7.2. Stabilizace koloidů

Koloidní soustavy mohou být za splnění určitých podmínek stabilní po relativně dlouhou dobu. To je ale podmíněno přidávkem látek, které zabraňují jejich koagulaci – tzv. stabilizátorů. Stabilizaci koloidních soustav lze provést pomocí několika metod – elektrostatickou stabilizací, stérickou stabilizací a kombinovanou elektostérickou stabilizací.

2.1.7.3. Elektrostatická stabilizace

Základním principem elektrostatické stabilizace je stabilizace pomocí elektrické dvojvrstvy. Při přiblížení dvou stejně nabitých povrchů dojde ke vzájemnému prostupování jejich elektrických dvojvrstev a v prostoru mezi těmito povrchy se ustavuje nové rozložení iontů. Tím dochází ke změně potenciálu a místní hustoty náboje. Dalším přibližováním vzrůstá Gibbsova energie, což vede ke vzniku odpudivé síly a vlivem tepelného pohybu se částice opět oddělí. Díky elektrickému náboji na povrchu částic lze tedy zabránit srážení a vzniku agregátů. Uplatňuje se především u stabilizace anorganických solů. Posílení stability částic disperzního podílu pomocí elektrostatické stabilizace může být realizováno prostřednictvím ionických povrchově aktivních látek. Ztrátou náboje pak dochází k destabilizaci a k jejich vysrážení.¹⁵

2.1.7.4. Stérická stabilizace

Principem stérické stabilizace lyofobních disperzí je využití stabilizačního účinku lyofilních koloidů. K tomuto způsobu stabilizace lze využít vlastností např. polymerních látek. Molekuly polymerů jsou schopny dostatečné adsorpce na povrchu lyofobní částice a zároveň

jsou rozpustné v disperzním prostředí. Pro účinnost stabilizace je nutné pokrytí povrchu částice dostatečně silnou vrstvou pevně vázané stabilizující látky. Takovéto požadavky splňují některé makromolekuly a povrchově aktivní látky tvořící asociativní koloidy.⁵

2.1.8. Příprava koloidních disperzí

K přípravě koloidních disperzních systémů lze využít metody dispergační a metody kondenzační. V obou případech je ale třeba při výrobě dodržovat podmínky zajišťující dostatečně velké odpudivé síly, které budou schopny zabránit koagulaci nebo flokulaci.

Metody dispergační. Do skupiny dispergačních metod řadíme takové postupy, při kterých připravíme koloidní částice z látky, která má makroskopické rozměry za použití mechanických nebo fyzikálně-chemických metod. Na jejich přípravu je tedy nutno vynaložit určitou práci, jejíž část se v soustavě uloží jako Gibbsova energie fázového rozhraní a část se přemění v teplo. Při tomto ději je zvýšen stupeň disperzity tuhých nebo kapalných látek v disperzním prostředí, který se podílí na vzniku disperzní soustavy o velkém specifickém povrchu. Mezi dispergační metody přípravy koloidních částic patří mletí, rozměňování pomocí ultrazvuku, elektrické rozprašování, laserová ablace, peptizace atd. Mechanické rozměňování v třecích nebo kulových mlýnech spočívá v drcení relativně hrubých částic pomocí tlaku, úderu nebo roztíráním dle typu stroje. Rozměňování pomocí ultrazvuku je účinné pouze v tom případě, kdy dispergovaná látka má malou pevnost. Ultrazvuk vyvolává periodické stlačování a expanzi látek a s tím související narušení pevné fáze vedoucí až k jejímu rozpadu na koloidní rozměry. Metoda laserové ablace využívá působení laserového paprsku s velmi vysokou energií na povrch pevné fáze. V místě působení dochází vlivem lokálního přehřátí vysoký tlak, který z povrchu materiálu odtrhává částičky koloidních rozměrů.^{5,13}

Metody kondenzační. Pomocí kondenzačních metod připravujeme koloidní soustavy z analyticky disperzních soustav. Těmito metodami lze připravit částice velmi malých rozměrů, kterých při přípravě metodami dispergačními nelze dosáhnout. Koloidní soustavy připravené kondenzačními metodami jsou vysoce dispergované a poměrně monodisperzní. Vznik nové fáze je podmíněn dodržováním určité koncentrace výchozích roztoků, na níž také do jisté míry závisí rychlost tvorby a růstu zárodků. Vznik systému o vysokém stupni disperzity je možno vyvolat změnou fyzikálně-chemických podmínek anebo chemickou přeměnou

rozpuštěné látky na jinou látku, která je v daném disperzním prostředí nerozpustná. Změnou fyzikálně-chemických podmínek rozumíme například změnu teploty, tlaku nebo změnu složení rozpouštědla. Změna složení rozpouštědla spočívá na principu rozdílné rozpustnosti dané látky v různých rozpouštědlech, kdy se látka rozpustí ve vhodném rozpouštědle a připravený roztok se smísí s jinou kapalinou, ve které je daná látka nerozpustná, ale která se mísí s původním rozpouštědlem. Tento postup vede ke vzniku přesyceného roztoku, ze kterého se vylučují koloidní částice. Stupeň disperzity u kondenzačních metod je ovlivňován dvěma pochody – rychlostí vzniku zárodků – nukleace a rychlostí růstu zárodků. Chemická přeměna rozpuštěné látky na jinou látku, která je v daném prostředí nerozpustná je podstatně častějším postupem a je daleko více využívána. Příkladem může být srážecí reakce, jejímž produktem je sraženina AgI, hydrolýza roztoků solí, při níž vznikají např. hydroxid hlinitý nebo železitý nebo polymerační reakce používané při přípravě makromolekulárních látek.^{9,16}

2.2. Nanočástice stříbra

Nanočástice stříbra získávají v poslední době velkou popularitu především zásluhou svých biologických účinků, které vykazují, obzvláště pak pro svou antibakteriální aktivitu. Vyznačuje se ale i dalšími typickými vlastnostmi, jako je dobrá vodivost, chemická stabilita a katalytická aktivita. Z toho také plyne využití nanočástic stříbra zejména v oblastech biomedicíny, životního prostředí, již zmiňované katalýzy, optiky a elektroniky. Nanočástice stříbra jsou též hojně využívány v diagnostických optických zobrazovacích přístrojích. Stříbro je také široce známým prvkem používaným jako katalyzátor pro oxidaci metanolu na formaldehyd a ethylen na ethylenoxid.²

2.2.1. Metody přípravy nanočástic stříbra

V průběhu let bylo vyvinuto a zrealizováno mnoho metod vedoucích k syntézám nanočástic stříbra s cílem připravit nanočástice stříbra s požadovanou velikostí částic, morfologií či povrchovým nábojem. Nanočástice stříbra mohou být syntetizovány pomocí různých metod, jako jsou chemická redukce, elektrochemicky, γ – radiací, laserovou ablací, fotochemicky, sonochemicky nebo rozprašováním. Některými ze jmenovaných metod se bude tato práce podrobněji zabírat. Tyto metody vycházejí ze dvou základních, zcela odlišných principů

přípravy nanočástic stříbra - dispergační a kondenzační, z nichž posledně jmenované v praxi při přípravě nanočástic převládají.

Mezi metody dispergačních lze zařadit laserovou ablací tenké stříbrné folie, při níž můžeme připravit vysoce čisté disperze koloidních částic, které nejsou ničím kontaminovány. Velikost připravených nanočástic se pohybuje v rozmezí několika jednotek až desítek nanometrů v závislosti na délce ozařování, intenzitě a vlnové délce použitého laseru a druhu rozpouštědla.¹⁸

Kondenzační metody se při přípravě nanočástic stříbra jeví jako vhodnější, a to pro svoji relativní jednoduchost a časovou nenáročnost. Jsou založeny na chemické redukci rozpustné sloučeniny stříbra, při níž vznikající zárodky nové pevné fáze vedou až ke vzniku stabilních nanočástic stříbra.⁴ Jednomocné stříbrné ionty mají velký redukční potenciál a jsou snadno redukovatelné velkým množstvím organických i anorganických sloučenin. Citrát sodný a borohydrid sodný jsou obecně známými, ale zdaleka ne jedinými činidly které lze využít k redukci stříbrného kationtu. Využít lze i redukčních účinků vodíku, kyseliny askorbové, dimethylsulfoxidu, hydrazindihydrochloridu, hydrogenvinanu draselného, ethanolu, pyridinu či dimethylformamidu. V poslední době se nanočástice stříbra připravují také biosyntetickými metodami, při kterých se využívají různé kmeny, např. *Penicillium brevicompactum*² a opomenout nelze ani metodu přípravy nanočástic stříbra pomocí mikrovlnného záření.

Borohydridová redukce je založena na redukci dusičnanu stříbrného ve vodném prostředí pomocí silného redukčního činidla, kterým je v tomto případě borohydrid sodný NaBH_4 . Výsledkem produkce borohydridové redukce mohou být malé částičky, které jsou poměrně monodisperzní. Reakce je ale obtížně kontrolovatelná při vytváření větších částic. Redukce stříbrných iontů pomocí borohydridu je zpočátku velmi rychlý proces, obzvláště je-li redukční činidlo ve velkém nadbytku. S tím souvisí nutnost kontroly reakčních podmínek, jako rychlosti, plynulosti a teploty reakce, koncentrace činidla, a dalších, což může mít obrovský vliv na výsledný koloid. Příprava spočívá v tzv. dvoukrokové redukci. V první části přípravy jsou generována jádra částic, v druhém kroku jsou generovány větší částice. Metoda je komplikována nutností udržovat všechny látky účastnící se reakce pod ochrannou vrstvou argonu a jejich použitím nejpozději do dvou hodin od přípravy. Teplota reakční komory i všech látek, které se účastní reakce musí být vytemperována do rozmezí od 1 do 3° C. Prokázalo se, že rotační rychlost má velký vliv na tvar a velikost připravovaných částic,

zatímco změny teploty od 2 do 20°C neprokázaly při jejich přípravě tak důležitou roli. Touto metodou je možné získat nanočástice stříbra v rozmezí 5 – 20 nm v závislosti na zvolených podmínkách reakce.^{2,16}

Citrátová redukce je tzv. metoda Lee – Meiselova, při které je stříbrný ion redukován pomocí citrátu sodného – citrátového aniontu - jako slabšího reduktantu. Reakce vykazuje pomalejší reakční rychlost než je tomu u předchozího způsobu, je ale nutné redukcii dokončit hodinovým varem. Různé studie udávají velikost připravených částic od 25 – 45 nm do 120 – 170 nm.¹⁶ Pomocí citrátové redukce vznikne směs částic různých velikostí a tvarů.² V obou případech je jako prekuzor – zdroj Ag^+ - používán dusičnan stříbrný – AgNO_3 . Jako zdroje stříbrného kationtu je ale možné použít také síranu stříbrného Ag_2SO_4 nebo chlorečnanu stříbrného AgClO_4 .

Vodíková redukce je jednou z již zmíněných metod syntézy nanočástic s tzv. kontrolovanou velikostí částic. Je založena na redukcii oxidu stříbrného Ag_2O ve vodném prostředí pomocí plynného vodíku. Výhodou této metody je vznik dlouhodobě stálých částic běžně použitelných k různým modifikacím. Touto metodou je možné získat částice omezené distribuční velikosti o průměru mezi 15 – 200 nm o relativně vysoké koncentraci až 10^{12} – 10^{14} částic na mililitr koloidu. Přísada různorodých komplexních činidel potenciálně dovoluje i kontrolu tvaru vzniklých nanočástic.¹

Biosyntéza s použitím kmenu *Penicillium brevicompactum* je další velmi zajímavou metodou přípravy nanočástic stříbra. Jedná se o biosyntézu nanočástic stříbra s použitím vodného extraktu získaného z kmenů *Penicillium brevicompactum*. Volné stříbrné ionty byly redukovány na stříbrné kovové nanočástice při zpracování supernatantu z osiva získaného po oddělení buněk. Vyjíměčně na této metodě je zejména to, že byla použita biomasa pro výrobu průmyslově využitelného metabolitu – compactinu a vzniklé nanočástice stříbra byly v podstatě koproduktem, který poskytuje užitek stejně jako již zmíněný metabolit, pro který byla metoda původně využita. Nanočástice stříbra byly získány po několika desítkách hodin od zpracování ve velikosti od 23 do 105 nanometrů.¹⁹

Syntéza pomocí mikrovlnného ozáření vzbudila v poslední době velkou pozornost. Tato metoda spočívá v syntéze nanočástic stříbra za pomocí mikrovlnného ozáření v rozmezí mikrovlnné frekvence od 300 MHz do 300 GHz v prostředí ethanolu jako redukčního činidla a s použitím polyvinylpyrrolidonu (PVP) jako stabilizačního činidla. Během 5-ti sekundového mikrovlnného záření jsou získány vysoce stabilní monodisperzní polykrystalické nanočástice

stříbra. Prostřednictvím transmisní elektronové mikroskopie – TEM - byly prokázány kulovité částice s průměrem od 5 do 15 nanometrů.

Dalšími metodami, které mají výhody nad tradičními metodami, při kterých je použití chemických látek spojeno se zvyšováním toxicity prostředí, jsou tzv. enviromentálně přijatelné syntézy nebo-li „zelené syntézy“. V globálním úsilí o snížení nebezpečného odpadu je „zelená chemie“ a procesy s ní spojené progresivně integrována do moderních procesů vývoje ve vědě a průmyslu. Tyto zásady jsou zaměřeny na minimalizaci používání nebezpečných látek a maximalizaci účinnosti chemických procesů v souladu s neustálou potřebou vyvinout ekologicky šetrné postupy pro syntézu nanočástic. Zelená syntéza zahrnuje tři hlavní kroky, které jsou hodnoceny na základě perspektivy zelené chemie – výběr rozpouštědla, výběr ekologicky nezávadných redukčních činidel a výběr netoxických látek použitých pro stabilitu vzniklých nanočástic stříbra. Do této kategorie syntéz řadíme polysacharidovou, Tollensovu, ozařovací, biologickou a polyoxometalátovou metodu.²

Velmi dobře popsanou a zároveň dobře reprodukovatelnou metodou přípravy nanočástic stříbra je již zmíněná **Tollensova metoda**. Spočívá v redukci diaminstříbrného iontu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ pomocí redukujících cukrů, např. glukózy nebo maltózy. Tato jedнокroková reakční metoda nabízí možnost řízené přípravy nanočástic stříbra o velikosti částic Ag v rozmezí 25 až 400 nm. Velikost připravených částic může být ovlivněna volbou vhodného reakčního prostředí (pH 11,5 – 13), použitou koncentrací amoniaku a výběrem redukujícího činidla. Při výsledné velikosti částic do 26 nm byla prokázána antibakteriální aktivita.²⁰

Mnoho metod také využívá různých činidel nabízejících dlouhodobou ochranu vzniklých nanočástic – stabilizátorů neboli surfaktantů. Tyto surfaktanty jako je NaAOT – sodium bis–(ethylhexyl)sulfosuccinát, CTAB - hexadecyl-trimethyl-ammonium bromid, citrát sodný, různé trioly (dříve merkaptany), arabská guma, PEG – polyethylenglykol či PVP – poly(N-vinyl-2-pyrrolidon) lze použít k ochraně vzniklých nanočástic stříbra proti agregaci.³

3. Experimentální část

Tato bakalářská práce se zabývá možnostmi stabilizace nanočástic stříbra vyrobených klasickou Tollensovou metodou využívající k redukci amoniakálního komplexu stříbra $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ D-maltózu. Ke stabilizaci byly použity polymerní látky a různé molekulové hmotnosti.

3.1. Použité chemikálie

V experimentální části byly použity k výzkumné činnosti chemikálie uvedených výrobců v uvedené čistotě. K přípravě koloidních částic stříbra dusičnan stříbrný (Sigma – Aldrich, p.a.), amoniak (Lachner, 25% vodný roztok, p.a.) a hydroxid sodný (Lachner, p.a.). Jako redukující látky amoniakálního komplexu stříbra byla použita D(+) maltóza (Riedel-de-Haën, p.a.). Chemikálie nebyly dále přečišťovány a roztoky byly vždy připravovány s destilovanou vodou. K testování stability byl použit poly(diallyldimethylammonium chlorid) (PDDA, Aldrich, vodný roztok 20%, p.a.). Postupně byly nanočástice stříbra stabilizovány těmito stabilizátory v různých koncentracích – polyethyleneglycol (PEG, $M = 10\,000$ a $35\,000$, Fluka Chemika), polyvinylpyrrolidon (PVP, $M = 10\,000$ a $360\,000$, Sigma-Aldrich) a polyvinylalcohol (PVA, $M = 13\,000 - 23\,000$ a $M = 85\,000 - 146\,000$, Sigma-Aldrich).

3.2. Přístrojové vybavení

Údaje o velikosti připravených nanočástic stříbra byly získány ze série měření provedeného na přístroji ZETA SIZER NANO – ZS firmy MAVERN, který pracuje na principu dynamického rozptylu světla (DLS – Dynamic Light Scattering). UV/Vis absorpční spektra byla pořízena na spektrometru Specord S 600 (Analytic Jena). Kvůli ověření reprodukovatelnosti jednotlivých měření byly experimenty opakovány třikrát a uvedené hodnoty u DLS měření představují průměrnou hodnotu právě ze tří nezávisle získaných hodnot. (viz Příloha – Tabulka I)

K měření viskozity modifikovaných disperzí nanočástic stříbra obsahujících různé koncentrace polymerů byl použit Ubbelohdeho kapilární viskozimetr. Údaje o změně viskozity bylo nutné získat, protože vlivem přídavku roztoku vysokomolekulárních polymerů totiž mohlo dojít ke změně viskozity celého systému, která je jedním z klíčových parametrů pro DLS měření a

tudíž standardně zadaná hodnota viskozity vody by výsledky měření velikosti nanočástic stříbra zkreslovala. (viz Příloha – Tabulka II)

3.3. Příprava nanočástic stříbra

Nanočástice stříbra byly připraveny modifikovanou Tollensovou metodou, která byla zvolena pro její relativní jednoduchost a dobrou reprodukovatelnost. Roztok dusičnanu stříbrného byl smíchán s vodným roztokem amoniaku za vzniku komplexního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Ten byl po úpravě pH, realizované přidávkem roztoku NaOH, redukován pomocí D-maltosy. Dílčí reakční komponenty byly do reakční nádoby přidávány v objemu 5 ml za intenzivního míchání. Intenzivní míchání reakční směsi o celkovém objemu 25 ml bylo zajištěno umístěním na elektromagnetické míchačce po celou dobu reakce až do vytvoření koloidu. Jednotlivé roztoky byly přidávány v uvedeném pořadí a uvedených systémových koncentracích:

AgNO_3 , $c = 0,001 \text{ mol/l}$

NH_3 , $c = 0,005 \text{ mol/l}$

destilovaná voda

NaOH, $c = 0,01 \text{ mol/l}$

maltosa, $c = 0,01 \text{ mol/l}$

Po přidání D-maltosy původně čirý roztok postupně měnil svou barvu od světle žluté až po medově žlutohnědou, která signalizovala ukončení reakce a tím i zredukování původně jednomocných Ag^+ iontů na kovové Ag^0 .

Jednotlivé modifikace vodné disperze nanočástic stříbra byly vždy provedeny až po vlastní syntéze těchto částic, a to přidávkem příslušného množství roztoku daného polymeru k primárně připravené disperzi. Po přidávku modifikátoru byla disperze míchána na elektromagnetické míchačce po dobu pěti minut před vlastním zahájením procesu evaluujícího stabilitu disperze, aby mohlo dojít k dostatečné adsorpci příslušného modifikátoru na nanočástice stříbra přítomné v disperzi.

3.4. Evaluace stability koloidního systému

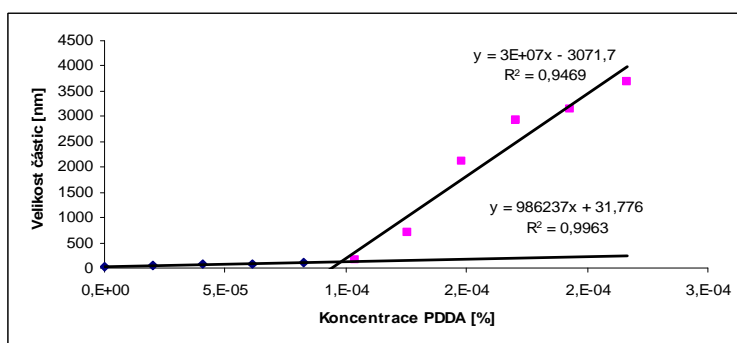
Primárně připravený systém nanočástic stříbra (popsaný výše) byl v rámci práce použit jako referentní vzorek pro zhodnocení dopadu provedené stabilizace pomocí rozličných polymerů v různých koncentracích. Agregátní stabilita různých systémů nanočástic stříbra byla hodnocena na základě tzv. destabilizační metody – pomocí postupných přidavků polyelektrolytu polydiallyldimethylammonium chloridu (PDDA), které iniciují agregaci nanočástic stříbra.

Připravené disperze nanočástic stříbra byly modifikovány pomocí roztoků polymerů polyethyleneglycolu (PEG) o molekulové hmotnosti 10 000 a 35 000 a polyvinylpyrrolidonu (PVP) o molekulové hmotnosti 10 000 a 360 000. Byly použity různé hmotnostní koncentrace uvedených polymerů. Pro následnou agregační studii bylo nutné zachovat objemové poměry Z připraveného maltózového koloidu bylo z důvodu zachování objemových poměrů vždy nutno odebrat objem 1 ml a namísto toho přidat stejný objem roztoku modifikátoru. Po 5-ti minutovém míchání byl každý modifikovaný systém charakterizován pomocí dvou technik – metodou UV – VIS a DLS. V dalším kroku byl systém destabilizován postupnými přidavky 10 μ l roztoku polydiallyldimethylammonium chloridu (PDDA). Po uplynutí intervalu 3 min. po každém přidavku byla disperze opět charakterizována pomocí UV – VIS a DLS. V závěru došlo k úplné destabilizaci systému, což se projevilo viditelnou agregací původních nanočástic stříbra do černých objektů mikrometrových rozměrů, samovolně sedimentujících z původní disperze.

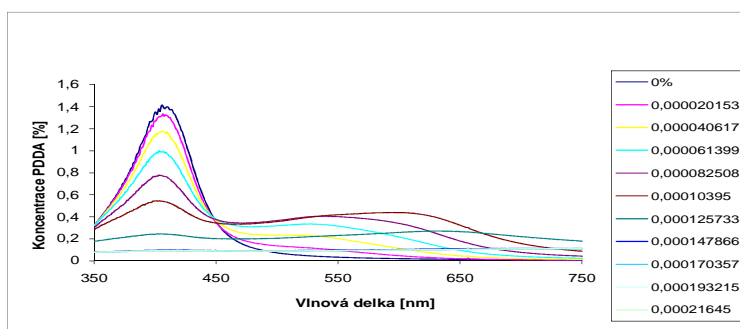
Na základě získaných hodnot velikostí nanočástic stříbra, získaných v průběhu destabilizačního procesu pomocí DLS, byla vypočtena hodnota kritické koagulační koncentrace (CCC), která je nejvhodnějším parametrem vystihujícím agregátní stabilitu či nestabilitu daného systému. Hodnota CCC byla vypočítána jako průsečík přímek proložených body získanými z DLS (průsečík přímek odpovídající pomalé a rychlé agregaci nanočástic stříbra).

4. Výsledky a diskuse

Vzhledem k faktu, že bude stabilizační efekt jednotlivých polymerů evaluován z hlediska pozitivního či negativního dopadu na stabilitu vodné disperze nanočástic stříbra, bylo nutné nejdříve zhodnotit stabilitu systému nemodifikovaného. Kvantifikace parametru stability byla provedena na základě destabilizační metody popsané v kapitole 3.4., na základě níž byla získána hodnota kritické koagulační koncentrace polyelektrolytu PDDA. Pro systém nestabilizovaný činila tato hodnota 0,0001069 hm. % (*Graf 1*). Tento systém je poměrně nestabilní, čemuž odpovídá nejen poměrně nízká hodnota CCC, ale také snižující se intenzita absorpčního píku v UV – VIS spektrech v oblasti kolem 400 nm. Absorpce v této oblasti totiž koresponduje z existencí samostatných nanočástic stříbra v disperzi, kterých vlivem destabilizačního procesu ubývá vlivem jejich postupné agregace do větších celků. Tyto agregáty lze poté detekovat na základě vzniku druhotného širokého maxima v oblasti od 500 do 700 nm (*Graf 2*).



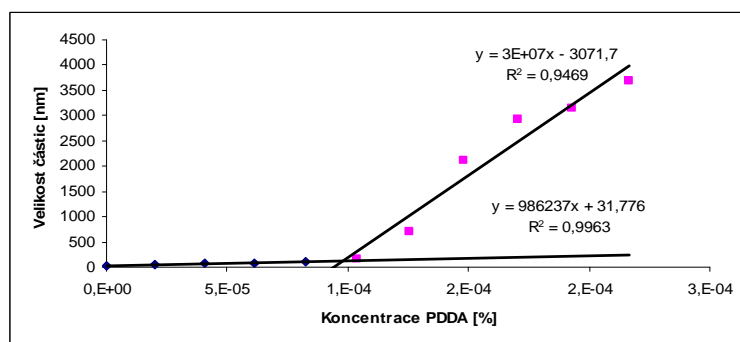
Graf 1 Studium agregační stability nemodifikovaných nanočástic stříbra prostřednictvím změn velikosti částic v závislosti na přidávaném objemu 0,05 hm.% PDDA, monitorované metodou DLS.



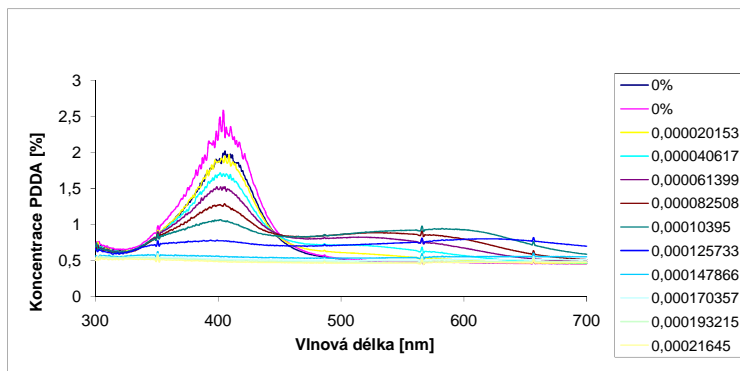
Graf 2 Studium agregační stability nemodifikovaných nanočástic stříbra. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.

4.1. Stabilizace provedená přidavkem PEG 10 000

Stabilizace pomocí polyethylenglykolu (PEG) 10 000 byla provedena na primárně připravené disperzi nanočástic stříbra a tudíž byl sledován pouze vliv na agregátní stabilitu. Modifikace byla provedena pomocí tří koncentrací polyethylenglykolu 0,25; 0,5 a 1 hm.%. Vlivem nejnižší koncentrace nedochází k stabilizaci nanočástic stříbra oproti systému nemodifikovanému (*Graf 3*). Vypočtená hodnota CCC polyelektrolytu PDDA pro systém nemodifikovaný byla rovna 0,0001069 hm. % PDDA, zatímco po přidání PEG 10 000 o koncentraci 0,25 hm.% byla hodnota 0,00004802 hm. % PDDA. Z vypočtených hodnot je patrné, že přídatek velmi nízké koncentrace PEG 10 000 do systému v žádném případě nestabilizuje systém nanočástic stříbra. Je tomu právě naopak. Důvodem může být právě velmi nízká koncentrace tohoto polymerního stabilizátor v systému, který nestačí na vytvoření kompaktní adsorpční ochranné vrstvy. Molekuly jsou volně dostupné v systému a s největší pravděpodobností propojují svými řetězci jednotlivé nanočástice stříbra, které pak snáze inklinují k agregaci. UV – VIS spektra tento fakt odhalila. Průběh destabilizačního procesu je rychlejší než je tomu u systému nemodifikovaného (*Graf 4*).

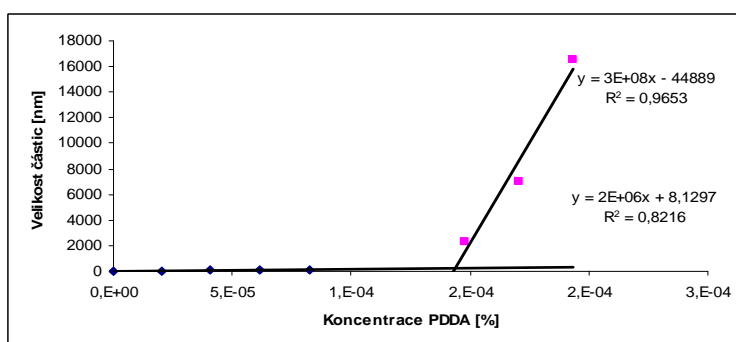


Graf 3 Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných 0,25 hm.% PEG 10 000, prostřednictvím změn velikosti částic v závislosti na přidaném objemu 0,05 hm.% PDDA, monitorované metodou DLS.

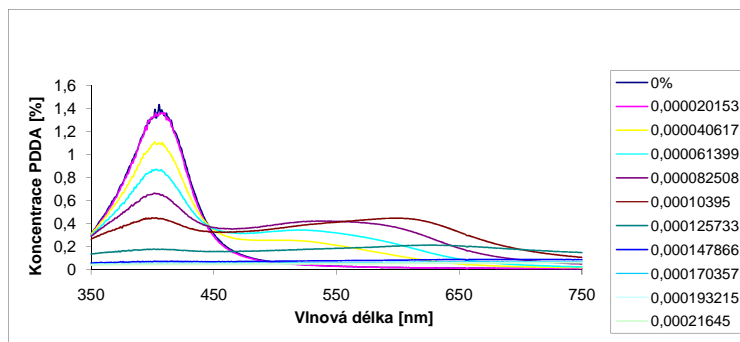


Graf 4 Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze 0,25 hm.%PEG 10 000. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.

Druhá testovaná koncentrace 0,5 hm.% vykazovala hodnotu CCC vyšší (0,00015066 hm. % PDDA), a tudíž lze u této koncentrace pozorovat jistý stabilizační efekt použitého polymeru (Graf 5). Tento trend je patrný i na UV-VIS spektrech, kde pokles maxima okolo 400 nm je pomalejší.(Graf 6). Ze získaných výsledků je patrné, že dvojnásobná koncentrace identického polymeru výrazně ovlivňuje stabilitu nanočástic stříbra. Na základě těchto výsledků byla testována ještě vyšší koncentrace PEG 10 000 (1 hm. %) z cílem potvrdit tento trend i u koncentrace čtyřnásobně vyšší oproti nejnižší testované koncentraci. K lepší stabilizaci pomocí vyšší koncentrace PEG 10 000 dochází vlivem tvorby dostatečně silné adsorpční vrstvy tohoto polymeru na povrchu nanočástic stříbra. Tato vrstva stericky brání tak rychlé agregaci nanočástic, jako je tomu u systému nemodifikovaného, či systému modifikovaného tímto polymerem ale o poloviční koncentraci.

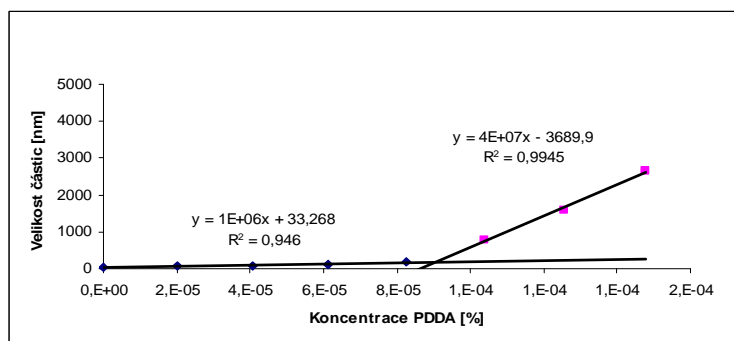


Graf 5 Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných 0,5 hm.% PEG 10 000, prostřednictvím změn velikosti částic v závislosti na přidaném objemu 0,05 hm.% PDDA, monitorované metodou DLS.

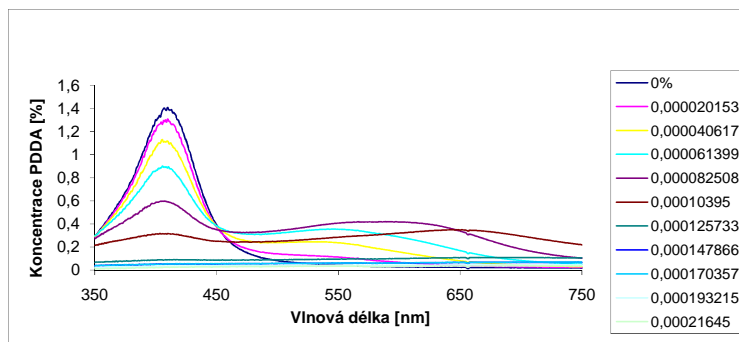


Graf 6 Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze 0,5 hm.% PEG 10 000. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.

Koncentrace PEG 10 000 ve výši 1 hm.% bohužel nepotvrdila tento stabilizační trend týkající se závislosti stability na koncentraci použitého polymeru. Hodnota CCC činila 0,00009546574 hm. % PDDA. Destabilizační proces sledovaný pomocí UV-VIS (Graf 8) má obdobný charakter jako v systému nemodifikovaném, což pouze potvrdilo závěry vyslovené na základě dat získaných z DLS (Graf 7). Tato nejvyšší testovaná koncentrace PEG 10 000 s největší pravděpodobností vytvoří dostatečně silnou adsorpční vrstvu na povrchu nanočástic, ale ještě zůstane dostatek molekul PEG 10 000 volně dostupných disperzi. Tyto molekuly mohou následně naopak agregaci podporovat.



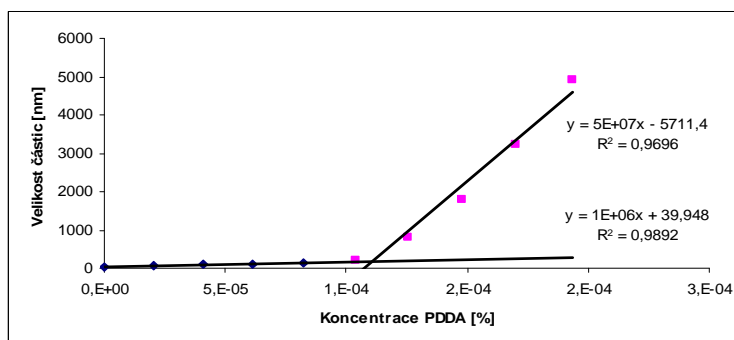
Graf 7 Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných 1 hm. % PEG 10 000, prostřednictvím změn velikosti částic v závislosti na přidaném objemu 0,05 hm.% PDDA, monitorované metodou DLS.



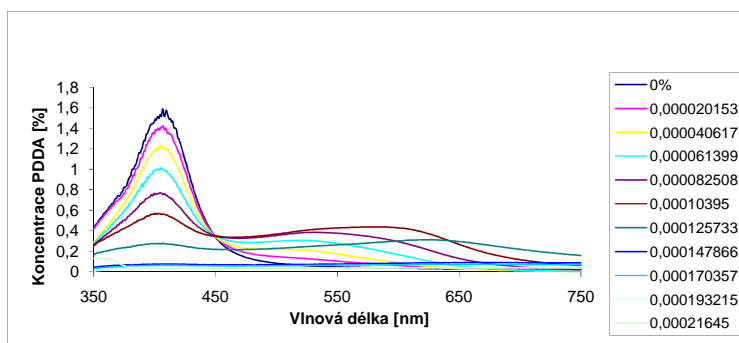
Graf 8 Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze 1 hm.% PEG 10 000. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.

4.2. Stabilizace provedená přidavkem PEG 35 000

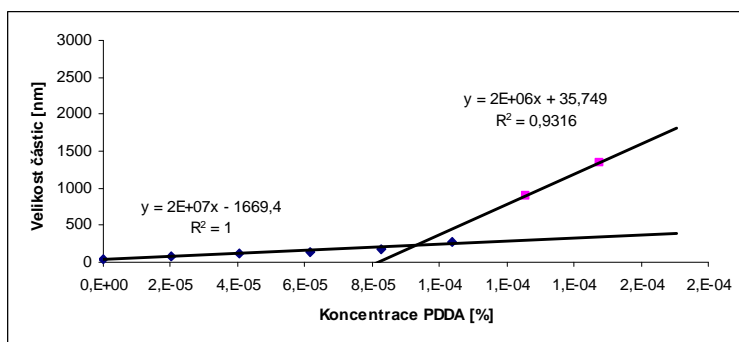
Druhým testovaným polymerem s cílem stabilizace připravených nanočástic stříbra byl polyethylenglykol 35 000. Byly použity roztoky tohoto polymeru o koncentraci 0,5 a 1 hm.%. Ani jedna z použitých koncentrací stabilizátoru PEG 35 000 bohužel nepotvrdila stabilizační efekt vůči nanočásticím stříbra. Hodnota CCC činila u 0,5 hm.% roztoku 0,000075796 hm. % PDDA (Graf 9) a u dvojnásobně koncentrovanějšího roztoku o 1 hm.% 0,0000947305 hm. % PDDA (Graf 11). Destabilizační proces sledovaný pomocí UV-VIS spektrofotometrie má obdobný charakter jako u systému nemodifikovaného, což potvrdily závěry vyslovené na základě dat získaných z DLS jak u poloviční koncentrace polymeru, (Graf 10), tak i u koncentrace dvojnásobně vyšší (Graf 12). Je opět velmi pravděpodobné, že tyto testované koncentrace polymeru PEG 35 000 vytvoří dostatečně silnou adsorpční vrstvu na povrchu nanočástic, ale dostatek molekul PEG 35 000 zůstane volně dostupných disperzi, což má za následek podporu agregace.



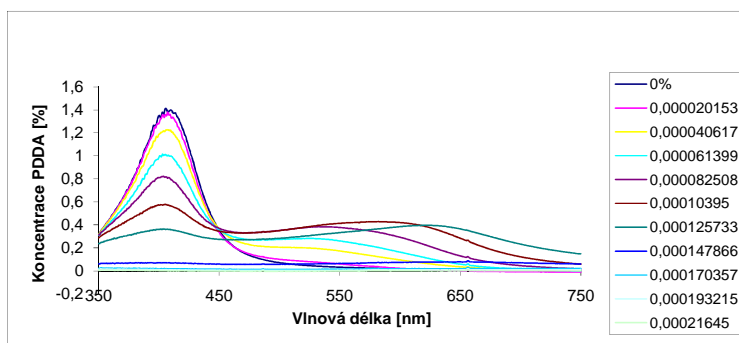
Graf 9 Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných 0,5 hm. % PEG 35 000, prostřednictvím změn velikosti částic v závislosti na přidávaném objemu 0,05 hm.% PDDA, monitorované metodou DLS.



Graf 10 Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze 0,5 hm.% PEG 35 000. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.



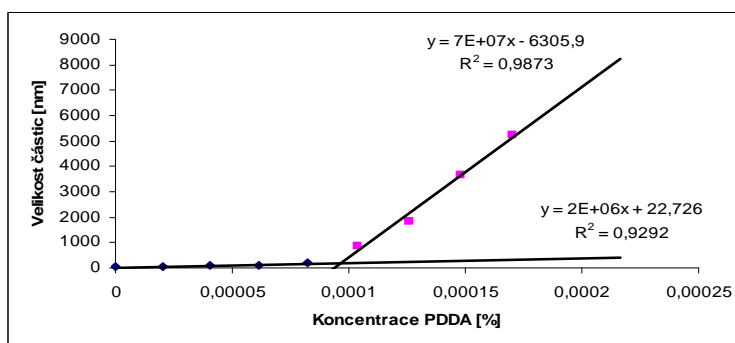
Graf 11 Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných 1 hm. % PEG 35 000, prostřednictvím změn velikosti částic v závislosti na přidaném objemu 0,05 hm.% PDDA, monitorované metodou DLS.



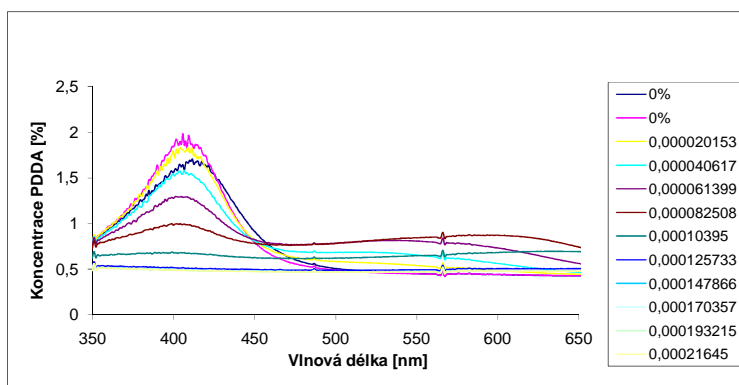
Graf 12 Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze 1hm. % PEG 35 000. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.

4.3. Stabilizace provedená přidavkem PVP 10

Stabilizace pomocí polyvinylpyrrolidonu (PVP) 10 byla opět provedena na primárně připravené disperzi nanočástic stříbra a stejně jako u předchozího stabilizátoru byl sledován pouze vliv na agregátní stabilitu. Modifikace byla provedena pomocí polyvinylpyrrolidonu 10 o koncentracích 0,25; 0,5 a 1 hm.%. Vlivem nejnižší koncentrace nedochází k stabilizaci nanočástic stříbra oproti systému nemodifikovanému (*Graf 13*). Vypočtená hodnota CCC pro použitý polyelektrolyt PDDA byla rovna 0,0001069 hm. % PDDA a pro modifikátor o koncentraci 0,25 hm.% činila 0,000093068 hm. % PDDA. Výsledky UV – VIS spekter jsou srovnatelná s průběhem destabilizačního procesu jako je tomu u systému nemodifikovaného (*Graf 14*).

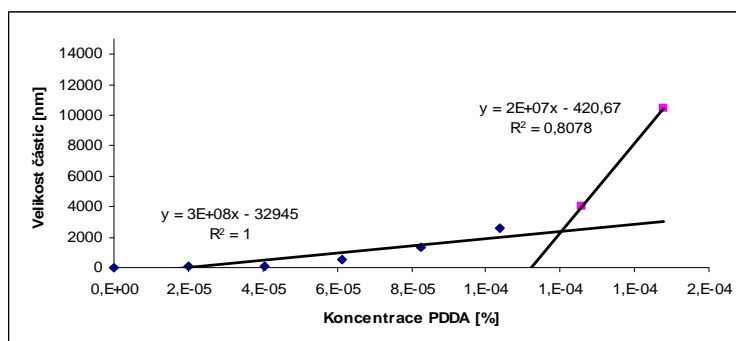


Graf 13 Studium agregátní stability nanočástic stříbra modifikovaných 0,25 hm.% PVP 10, prostřednictvím změny velikosti částic v závislosti na přidaném objemu 0,05 hm.% PDDA, monitorované metodou DLS.

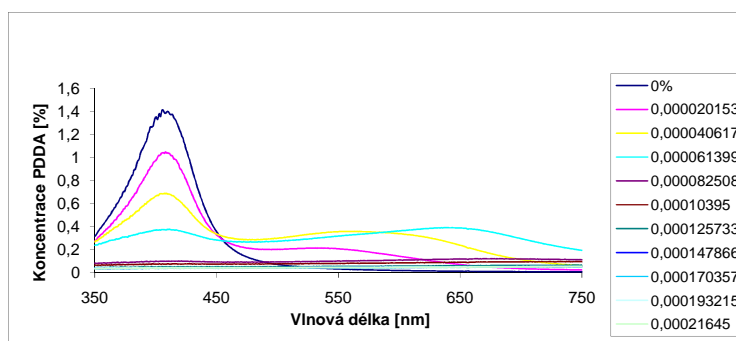


Graf 14 Studium agregátní stability nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze 0,25 hm. % PVP 10. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.

Testovaná koncentrace 0,5 hm.% PVP 10 vykazovala hodnotu CCC vyšší (0,00011616 hm. % PDDA), z čehož vyplývá i jistý stabilizační efekt u této hmotnostní koncentrace použitého polymeru (*Graf 15*). Tento trend je patrný i na UV-VIS spektrech, kde pokles maxima okolo 400 nm je pomalejší. (*Graf 16*). Získané výsledky prokázaly, že dvojnásobná koncentrace identického polymeru výrazně ovlivňuje stabilitu nanočástic stříbra.



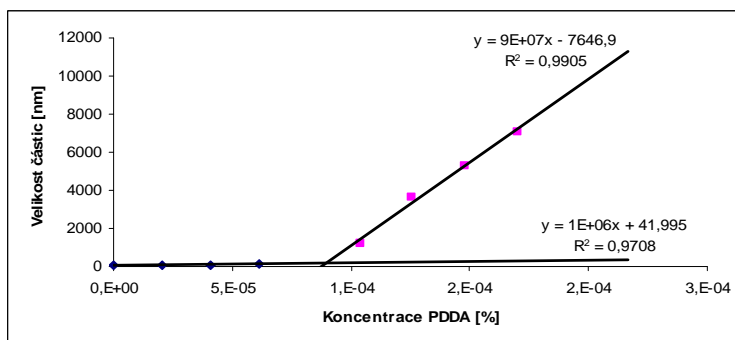
Graf 15 Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných 0,5 hm. % PVP 10, prostřednictvím změn velikosti částic v závislosti na přidáním objemu 0,05 hm.% PDDA, monitorované metodou DLS.



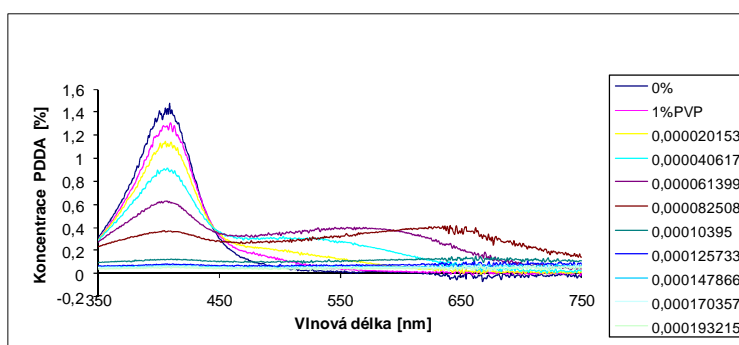
Graf 16 Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze 0,5 hm.% PVP 10. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.

Na základě těchto výsledků byla provedeno testování s ještě vyšší koncentrací PVP 10 (1 hm. %) a potvrdit tím tento trend i u koncentrace čtyřnásobně vyšší ve srovnání s nejnižší testovanou koncentrací. Vyšší koncentrace PVP 10 přispívá k lepší stabilizaci částic, k níž dochází vlivem tvorby dostatečně silné adsorpční vrstvy tohoto polymeru na povrchu nanočástic stříbra. Stabilizace je tedy důsledkem vlivu této vrstvy, která stericky brání tak rychlé agregaci nanočástic, jako je tomu u systému nemodifikovaného, či systému modifikovaného tímto polymerem ale o čtvrtinové koncentraci. PVP 10 o koncentraci 1 hm.%

tedy prokázal ještě vyšší stabilizační efekt, než polymer o koncentraci poloviční, jak je patrné z vypočtené CCC pro tuto koncentraci (0,00086392 hm. % PDDA) a z grafu (Graf 17) i z výsledků UV-VIS spekter (Graf 18).



Graf 17 Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných 1 hm. % PVP 10, prostřednictvím změn velikosti částic v závislosti na přidaném objemu 0,05 hm.% PDDA, monitorované metodou DLS.

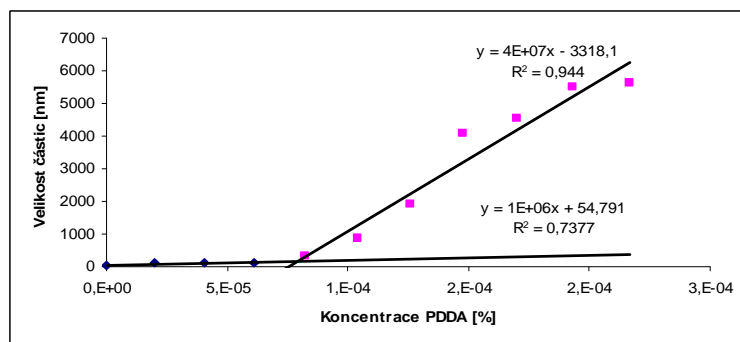


Graf 18 Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze 1 hm.% PVP 10. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.

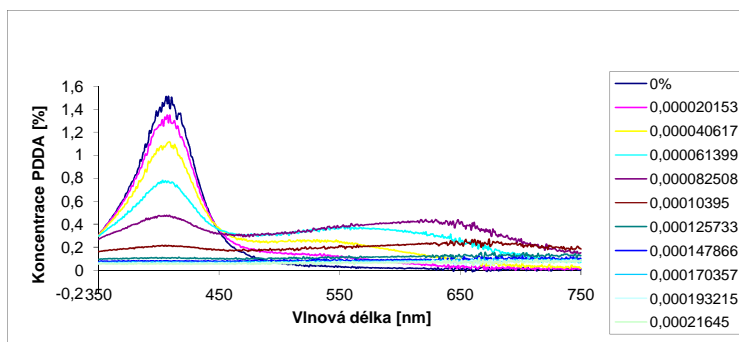
4.4. Stabilizace provedená přidávkem PVP 360

Posledním stabilizátorem, jehož stabilizační účinky na připravené nanočástice stříbra byly zkoumány, byl polyvinylpyrrolidonu (PVP) 360. Stabilizace byla stejně jako v předchozích případech provedena na primárně připravené disperzi nanočástic stříbra a stejně jako u předchozích stabilizátorů byl sledován vliv na agregační stabilitu. Modifikace byla provedena pomocí polyvinylpyrrolidonu 360 o koncentracích 0,5 a 1 hm.%. V tomto případě nedochází vlivem obou použitých koncentrací ke stabilizaci nanočástic stříbra oproti systému nemodifikovanému. Vypočtená hodnota CCC pro použitý polyelektrolyt PDDA byla pro

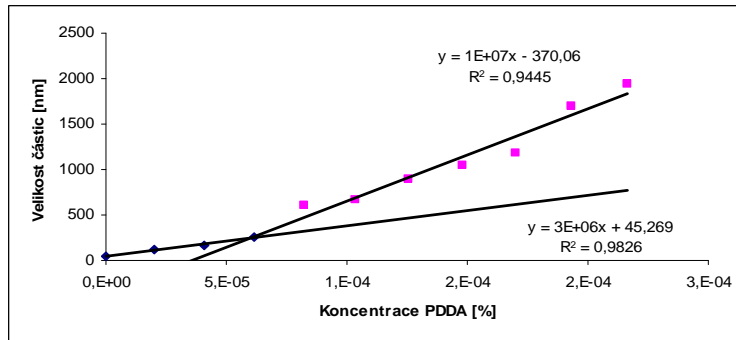
srovnání rovna 0,0001069 hm. % PDDA a pro modifikátor o koncentraci 0,5 hm.% činila 0,00011616 hm. % (Graf 19), pro koncentraci 1 hm.% pak 0,00005933 hm. %, jak ukazuje DLS výsledky (Graf 21). Výsledky z UV – VIS spekter jsou pro obě hmotnostní koncentrace srovnatelné s průběhem destabilizačního procesu jako je tomu u systému nemodifikovaného, viz (Graf 20) a (Graf 22).



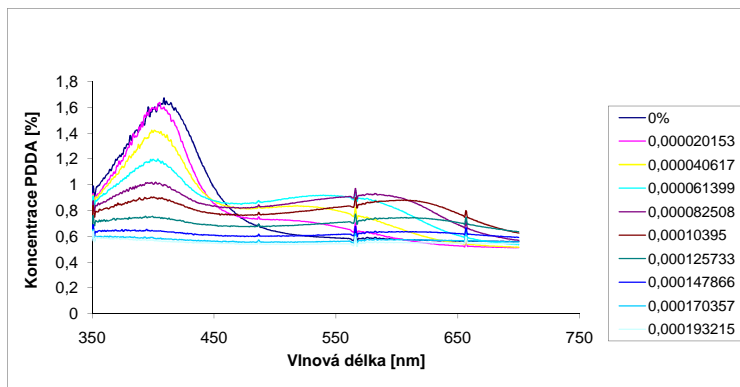
Graf 19 Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných 0,5 hm.% PVP 360, prostřednictvím změn velikosti částic v závislosti na přidaném objemu 0,05 hm.% PDDA, monitorované metodou DLS.



Graf 20 Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze 0,5 hm.% PVP 360. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.



Graf 21 Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných 1 hm.% PVP 360 prostřednictvím změny velikosti částic v závislosti na přidání objemu 0,05 hm.% PDDA, monitorované metodou DLS.



Graf 22 Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze 1 hm.% PVP 360. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.

5. Závěr

Nanomateriály na bázi vzácných kovů a oxidů kovů jsou v dnešním světě neustále diskutovaným tématem. Jedním z nejperspektivnějších a nejintenzivněji studovaným materiálem je pak bezesporu stříbro ve formě nanočástic. V současnosti se ovšem už zdaleka nemluví jen o jejich syntéze, ale neustále častěji se především skloňují s ohledem na svou aplikovatelnost a s tím spojený parametr toxicity. Právě oba tyto aspekty jsou slně závislé na časové a agregátní stabilitě těchto materiálů. Z těchto uvedených důvodů se studium modifikace nanočástic stříbra s cílem jejich stabilizace staly tématem této bakalářské práce.

V rámci předkládané bakalářské práce byly primárně připraveny nanočástice stříbra, které byly v následném kroku stabilizovány roztoky dvou vybraných druhů polymerů – polyethylenglykolu (PEG) a polyvinylpyrrolidonu (PVP) v různých koncentracích a o rozličné molekulové hmotnosti. Tyto dva polyry oba obsahují kyslík jako heteroatom a z tohoto důvodu je možné jejich stabilizační vliv porovnat. Připravené vodné disperze modifikovaných nanočástic stříbra byly následně testovány s ohledem na jejich agregátní stabilitu pomocí destabilizační metody využívající polyelektrolyt polydiallyldmtylammonium chlorid (PDDA). Tento elektrolyt byl použit, protože již jeho minimální přídavek – minimálně měnící objem testované disperze - efektivně destabilizuje systém nemodifikovaný. Evaluace stability byla provedena s ohledem na systém nestabilizovaný. Kvantifikace stabilitního parametru byla provedena pomocí veličiny kritické koagulační koncentrace (CCC) použitého PDDA.

CCC byla primárně stanovena pro systém nemodifikovaný a její hodnota činila 0,0001069 hm. % PDDA. PEG byl použit jako první modifikátor, a to s molekulovou hmotností 10 000 a 35 000. U prvně jmenovaného polyethylenglykolu bylo prokázáno, že koncentrace 0,25 hm. % a 1 hm. % systém stabilizovat nedokážou a spíše působí na vodnou disperzi nanočástic stříbra negativně. Hodnoty CCC pro PDDA pro tyto dvě koncentrace byly nižší než u systému nemodifikovaného. Pouze koncentrace 0,5 hm. % prokázala mírný stabilizační vliv na primárně připravenou vodnou disperzi nanočástic. Hodnota CCC byla pro tuto koncentraci rovna 0,00015066 hm. % PDDA. U této koncentrace s největší pravděpodobností dochází k vytvoření dostatečně silné adsorpční vrstvy na povrchu nanočástic a zároveň je minimum molekul tohoto polymeru přítomno volně v roztoku. Z těchto důvodů se jeví právě tato „střední hodnota“ jako stabilizující.

PEG 35 000 se bohužel ukázal jako mající naprosto destabilizační efekt na primárně syntetizovanou disperzi nanočástic stříbra. Byly otestovány dvě koncentrace tohoto polymeru v systému – 0,5 hm. % a 1 hm. %. Ani jedna z těchto koncentrací neprokázala, že by měla stabilizační efekt. Hodnoty CCC byly pro PDDA nižší než tomu bylo u systému nestabilizovaného.

Naopak PVP 10 prokázal, že má stabilizační vliv na vodnou disperzi nanočástic. Se zvyšující se koncentrací tohoto polymeru v systému rostl i stabilizační efekt tohoto polymeru. Otestovány byly tři koncentrace – 0,25; 0,5 a 1 hm. %. Právě u dvou vyšších koncentrací byly stanoveny hodnoty CCC vyšší než tomu bylo u systému nemodifikovaného, což poukázalo na stabilizační efekt tohoto stabilizátoru. Přestože má tento polymer identickou molekulovou hmotnost jako PEG 10 000 a identický kyslíkový heteroatom, jeho efekt je odlišný. To může být způsobeno odlišnou strukturou tohoto polymeru.

PVP 360 vykázal mírný stabilizační efekt pouze nižší testované koncentrace - u koncentrace 0,5 hm. % v systému. Tato koncentrace evidentně vytváří dostatečně ochrannou vrstvu u nanočástic stříbra a chrání je tak vůči iniciované agregaci. CCC u této koncentrace měla hodnotu 0,00011616 hm. % PDDA. Koncentrace dvojnásobná ale vykazuje opět destabilizační efekt. Kromě molekul vytvářejících adsorpční vrstvu na povrchu nanočástic jsou další molekuly pravděpodobně volně přítomné v disperzi a tudíž mohou vzájemně přitahovat modifikované částice a přispívat k jejich agregaci.

Na základě provedené studie bylo zjištěno, že polymery mohou být použity jako povrchové modifikátory, ale jejich stabilizační efekt je silně závislý na jejich koncentraci, molekulové hmotnosti a struktuře. Jako nejefektivnější stabilizátor se v rámci této studie prokázal PVP 10 v koncentraci 0,5 a 1 hm. %.

6. Příloha

Tab. I Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných uvedenými polymery prostřednictvím změn velikosti částic v závislosti na přidaném objemu 0,05 hm. % PDDA, monitorované metodou DLS

Koncentrace PDDA [%]	Nemodifikovaný systém	1% PEG 35.000	0,5% PEG 35.000	1% PEG 10.000	0,5% PEG 10.000	0,25% PEG 10.000
0	29,4±2,7	43,2±4,2	35,1±1,4	38,9±1,5	29,3±8,9	27,5±2,4
2,0153·10 ⁻⁵	54,5±3,1	84,2±17,6	69,1±4,2	64,6±5,3	66,5±9,7	77,1±3,9
4,0616·10 ⁻⁵	72,6±10,0	118,4±20,1	89,3±2,3	89,8±6,9	89,0±13,0	82,3±16,4
6,1399·10 ⁻⁵	91,8±3,9	142,1±1,2	109,9±6,9	108,3±23,2	110,2±14,7	101,7±11,4
8,2508·10 ⁻⁵	112,5±13,1	175,1±4,7	135,0±4,9	171,2±11,7	138,3±29,1	118,5±45,9
1,0395·10 ⁻⁴	176,2±6,9	279,3±19,9	196,2±31,2	769,0±111	325,6±19,3	167,2±51,7
1,2573·10 ⁻⁴	716,0±15,6	895,5±21,3	807,3±34,2	1574,0±231	830,3±24,9	857,0±174
1,4786·10 ⁻⁴	2112,0±20,2	1347,0±432	1780,0±45,9	2635,0±342	2324,0±181	2991,0±591
1,7036·10 ⁻⁴	2918,0±105	5131,0±156	3243,0±211	1410,0±228	7040,0±512	2625,0±83,9
1,9321·10 ⁻⁴	3145,0±326	4600,0±299	4915,0±321	2668,0±471	16550,0±759	6181,0±374
1,2165·10 ⁻⁴	3699,0±112	2797,0±412	4775,0±456	2373,0±341	16290,0±396	3647,0±278

Koncentrace PDDA [%]	1% PVP 10	0,5% PVP 10	0,25% PVP 10	1% PVP 360	0,5% PVP 360	2% PEG 1500
0	40,2±3,9	31,1±6,9	30,1±3,6	46,2±1,3	35,5±5,3	29,4±2,2
2,0153·10 ⁻⁵	75,8±6,8	82,3±12,7	60,6±6,1	119,9±5,8	118,3±11,2	61,7±4,1
4,0616·10 ⁻⁵	89,2±16,8	120,1±19,6	81,5±3,6	164,3±9,1	105,0±9,3	83,9±7,2
6,1399·10 ⁻⁵	127,9±19,2	520,0±65,4	106,5±27,2	259,6±37,1	141,0±27,4	107,8±19,2
8,2508·10 ⁻⁵	499,7±28,6	1314,0±153	181,2±15,0	603,1±52,8	329,4±49,5	149,8±11,7
1,0395·10 ⁻⁴	1202,0±58,2	2571,0±342	874,5±43,8	673,1±43,5	861,4±87,2	522,9±36,4
1,2573·10 ⁻⁴	3662,0±69,0	3980,0±423	1831,0±71,7	887,1±132	1909,0±325	974,6±24,6
1,4786·10 ⁻⁴	5311,0±611	10480,0±754	3645,0±431	1039,0±281	4095,0±179	4746,0±337
1,7036·10 ⁻⁴	7102,0±491	6971,0±675	5222,0±156	1177,0±173	4525,0±321	10200,0±159
1,9321·10 ⁻⁴	6312,0±784	3829,0±554	2623,0±361	1704,0±211	5486,0±438	
1,2165·10 ⁻⁴	5535,0±678	3360,0±786	3360,0±753	1939,0±419	5615,0±658	

Tab. II Přehled viskozity použitých polymerů naměřených Ubbelohdeho kapilárním viskozimetrem

Polymer	Koncentrace [%]	Čas [s]	Viskozita [mPa.s]
PEG 10.000	0,25	207	0,9131
	0,5	230	1,0145
	1,0	264	1,1645
PVP 10	0,25	206	0,9087
	0,5	213	0,9395
	1,0	220	0,9704
PEG 35.000	0,5	279	1,2307
	1,0	353	1,5571
PVP 360	0,5	451	1,9894
	1,0	465	2,0511

7. Seznam literatury

- 1 David D. Evanoff, Jr. and Georgie Chumanov, Size – Controlled Synthesis of Nanoparticles. 1. „Silver – Only“ Aqueous Suspensions via Hydrogen Reduction, Department of chemistry, Clemson University, Clemson, South Carolina, 2004.
- 2 Virender K. Sharma, Ria A. Yngard, Yekaterina Lin, Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities, Chemistry Department, Florida Institute of Technology, 150 West University Boulevard, Melbourne, Florida, USA, Advances in Colloid and Interface Science, (2009), 83 – 96, available at ScienceDirect.
- 3 Angshuman Pal, Sunil Shah, Surekha Devi, Microwave – assisted synthesis of silver nanoparticles using ethanol as a reducing agent, Department of Chemistry, Faculty of Science, The Maharaja Sayajirao University of Baroda, Vadodara, Gujarat, India, Materials Chemistry and Physics 114, (2009), 530 - 532, available at ScienceDirect.
- 4 Ahmad A., Mukherjee P., Senapati S., Mandal D., Khan MI, Kumar R. et al. Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Fusarium oxysporum*, Colloids and Surfaces B Biointerfaces 2003, 28, 313 – 8
- 5 Bartovská Lidmila, Šišková Marie: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, 5th ed. Praha : VŠCHT Praha, 2005, P. 107.
- 6 Novák Josef a kol. : Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurz, VŠCHT Praha, 2008, P. 365, http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-675-3/pages-img/365.html
- 7 Everett Douglas Hugh, Basic principles of colloid science, Royal Society of Chemistry 1988.
- 8 Ščukin E. D., Percov A. V., Amelinová E. A. Koloidní chemie, Academia Praha 1990
- 9 Pouchlý Julius: Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav, VŠCHT Praha 2008, P. 009, http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-674-6/pages-img/009.html
- 10 http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-002_v1/hesla/micela.html
- 11 <http://veda.cz/article.do?articleId=11659>
- 12 Brdička Rudolf, Dvořák Jiří: Základy fyzikální chemie, Academia Praha 1977.
- 13 Kvítek L., Panáček A., Základy koloidní chemie, UP v Olomouci, 2007
- 14 Prucek R., Řízená příprava koloidních částic stříbra, Olomouc, 2004. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci

- 15 Šmidrkal Jan, Tenzidy a detergenty dnes, Chem. Listy 93, 421 – 427 (1999).
- 16 Kvítek L., Studium přípravy a aplikačních možností nanočástice stříbra, Olomouc 2008, Habilitační práce, Univerzita Palackého v Olomouci, <http://chemikalie.upol.cz/skripta/msk/msk.pdf>
- 17 Chou. K. S. et Lai. Y. S., Effect of polyvinyl pyrrolidone molecular weights on the formation of nanosized silver colloids, Materials Chemistry and Physics 83, 82 – 88 (2004).
- 18 Y. H. Chen and C. S. Yeh, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 197 (2002) 133.
- 19 Nikhil S Shaligram, Mahes Bule, Rahul Bhambure, Rekha S. Singhal, Sudheer Kumar Singh, Georgie Szakacz, Ashok Pandey, Biosynthesis of silver nanoparticles usány aqueous extrakt from the compactin producing fungal strain, Process Biochemistry 44 (2009), 939 – 943, available at ScienceDirect
- 20 Panáček A., Kvítek L., Pucek R. et al., The Journal of Physical Chemistry 110, 16248 – 16253 (2006).