

**Univerzita Palackého v Olomouci**

Přírodovědecká fakulta  
Katedra fyzikální chemie



## **Bakalářská práce**

### **Modifikace a stabilizace nanočástic stříbra pomocí biokompatibilní xanthanové gumy**

Vypracoval:	Markéta Hačundová
Studijní program:	B 1407 Chemie
Studijní obor:	Management v chemii
Vedoucí práce:	RNDr. Jana Soukupová, Ph.D.

Olomouc 2010

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením RNDr. Jany Soukupové, PhD. Veškeré literární prameny, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Katedry fyzikální chemie, Přírodovědecké fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne.....

.....  
Markéta Hačundová, v.r.

### *Poděkování*

Děkuji vedoucí své bakalářské práce RNDr. Janě Soukupové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a zkušenosti, ale hlavně za trpělivost a elán, který mi dodávala během zpracovávání bakalářské práce. Slova díky patří také mé rodině za toleranci a morální podporu při studiu.

## **Bibliografická identifikace**

Autor	Markéta Hačundová
Název práce	Modifikace a stabilizace nanočástic stříbra pomocí biokompatibilní xanthanové gumy
Typ práce	Bakalářská
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	RNDr. Jana Soukupová, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2010
Abstrakt	Koloidní chemie jakožto samostatná vědní disciplína, zaznamenala velký rozmach na přelomu 19. a 20. století. Ovšem teprve o století později došlo k docenění této oblasti chemie, a to díky rozvíjejícímu se oborům nanochemie a nanotechnologií. Cílem této bakalářské práce byla modifikace vodných disperzí nanočástic stříbra, za účelem jejich stabilizace, pomocí přírodního polymeru xanthanové gumy. Použitý modifikátor prokázal vliv na agregátní stabilitu disperzí nanočástic stříbra.
Klíčová slova	nanočástice stříbra, modifikace, agregátní stabilita, xanthanová guma
Počet stran	55
Jazyk	český

### **Bibliographic identification**

Author	Markéta Hačundová
Title	Modification of Silver Nanoparticles by Biocompatible Xanthan Gum
Type of thesis	Bachelor
Department	Department of Physical Chemistry
Supervisor	RNDr. Jana Soukupová, Ph. D.
The year of presentation	2010
Abstract	Colloid chemistry as a separate scientific discipline, experienced an enormous development at the turn of 19 <sup>th</sup> and 20 <sup>th</sup> century. No sooner than a hundred years later this area of chemistry was appreciated due to the development of nanochemistry and nanotechnology. The aim of this bachelor work was the modification of the aqueous dispersions of silver nanoparticles by natural polymer xanthan gum in order to stability them. The tested modifier proved to have the impact on the aggregation stability of dispersions of nanoparticles.
Keywords	silver nanoparticles, modification, aggregation stability, xanthan gum
Number of pages	55
Language	Czech

## Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod .....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Koloidní soustavy .....</b>	<b>9</b>
2.1	Dělení disperzních soustav .....	9
2.2	Kinetické vlastnosti koloidně-disperzních soustav .....	12
2.2.1	Brownův pohyb.....	13
2.2.2	Difúze.....	13
2.2.3	Sedimentace disperzních soustav.....	14
2.2.4	Osmóza .....	15
2.2.5	Dialýza, elektrodialýza, ultrafiltrace.....	15
2.3	Povrchově aktivní látky.....	17
2.4	Optické vlastnosti.....	17
2.4.1	Klasická teorie rozptylu světla.....	18
2.4.2	Optické metody sledování koloidních soustav .....	18
2.5	Elektrické vlastnosti koloidních soustav .....	19
2.5.1	Elektrická dvojvrstva .....	20
2.5.2	Modely elektrické dvojvrstvy .....	20
2.6	Stabilita koloidních soustav .....	21
2.6.1	Stabilizace koloidních soustav .....	22
2.6.2	Teorie DLVO .....	22
2.6.3	Kritická koagulační koncentrace .....	23
2.7	Příprava koloidních disperzí .....	23
2.7.1	Dispergační metody .....	24
2.7.2	Kondenzační metody .....	24
2.7.3	Vznik a růst zárodků nové fáze.....	25
<b>3</b>	<b>Nanočástice stříbra .....</b>	<b>26</b>
3.1	Metody přípravy nanočástic Ag .....	26
3.1.1	Dispergační metody – laserová ablace.....	27
3.1.2	Kondenzační metody – chemická redukce .....	28
3.2	Použití nanočástic stříbra .....	29
<b>4</b>	<b>Experimentální část .....</b>	<b>30</b>
4.1	Použité chemikálie a přístrojové vybavení .....	30
4.2	Modifikace maltosového koloidu pomocí xanthanové gumy .....	30
4.3	Příprava a modifikace koloidního stříbra.....	32
<b>5</b>	<b>Výsledky a diskuse .....</b>	<b>34</b>
5.1	Agregační stabilita nemodifikovaného systému .....	34
5.2	Modifikace při syntéze .....	35
5.3	Modifikace povrchu nanočástic stříbra po jejich syntéze .....	40
<b>6</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>50</b>
<b>7</b>	<b>Summary.....</b>	<b>52</b>
<b>8</b>	<b>Literatura .....</b>	<b>54</b>

# 1 Úvod

Člověk používal koloidní systémy a jejich vlastnosti už od nepaměti, třebaže skutečná povaha koloidů byla donedávna nedoceněna. Nejstarší záznamy o koloidech, usazených na dnech řek, pocházejí z Babylonských mýtů napsaných na kamenných destičkách.<sup>(1)</sup> Specifické koloidně-chemické receptury jsou známy z egyptských papyrů a z pergamenů alchymistů.<sup>(2)</sup> Selmi a Faraday se zabývali podstatou koloidně disperzních soustav. T. E. Lovic navrhl adsorpci z roztoků na uhlí.<sup>(2)</sup>

Vznik koloidní chemie jako samostatné vědní disciplíny můžeme datovat do šedesátých let devatenáctého století, kdy byla vydána práce anglického chemika Thomase Grahama. Ten v roce 1861 formuloval hlavní představy o této oblasti chemie a navrhl termín „koloid“, charakterizující podstatu zkoumaných systémů. „Koloid“, nebo-li látka podobná klišu, která vytváří rosolovitý gel jež je rozpustný ve vodě, ale neprochází blanou, tj. nedialyzuje a nepodléhá difúzi.<sup>(2)</sup>

Velký rozmach této vědy však nastal až o téměř půl století později. Na přelomu 19. a 20. století došlo k rozvoji specifických koloidně-chemických experimentálních metod, což zajistilo i zájem o tuto vědu. J. Rayleigh a později L. I. Mandelštam a P. Debye vypracovali základy teorie rozptylu světla v nehomogenním prostředí. P. Zsigmondy v roce 1903 navrhl ultramikroskop.<sup>(2)</sup> Později byla koloidní chemie, tedy její metody, používána ve velkém počtu výrobních odvětví.<sup>(2)</sup>

Po druhé světové válce je věnována pozornost koloidní chemii v souvislosti se studiem koloidně-chemických procesů v různých orgánech a tkáních živých organismů.<sup>(3)</sup> Na přelomu 20. a 21. století tedy došlo k obrovskému rozvoji nanotechnologií. Tento dynamický rozvoj nanotechnologií je důsledkem jejich unikátních fyzikálně-chemických vlastností částic o rozměrech nanometrů. Nanočástice totiž mají takové vlastnosti, které nejsou pozorovatelné u molekul či makroskopických látek. Jako samostatný vědní obor se tak vymezila tzv. nanochemie, která využívá rozličné metody studia standardně využívaných v jiných chemicko-biologicko-fyzikálních oblastech. Nanochemii můžeme tedy považovat za podobor koloidní chemie.<sup>(3)</sup> Nelze totiž tuto vysoce zajímavou oblast primárně spojit pouze s chemií či fyzikou.<sup>(2)</sup>

Jako nanoskopické označujeme objekty, které mají rozměry od 1 do 100 nm. Nanoskopická částice tedy náleží do klasické teorie koloidních částic. Zavedení nového názvu je projevem čerstvé vlny zájmu a objekty uvedených rozměrů, které se svými fyzikálními vlastnostmi výrazně liší od makroskopické fáze téhož materiálu. Hlavním

hnacím motivem výzkumu je možnost vyrábět definované a vysoce organizované struktury, které hrají převratnou úlohu v miniaturizaci senzorů, diagnostických prvků a elektrických obvodů.<sup>(3)</sup>

Koloidní chemie, nyní pod pseudonymem nanochemie či nanotechnologie, se dotýká prakticky všech oblastí lidské činnosti, přestože často vskutku implicitně. Uplatňuje se v chemickém průmyslu, při těžbě ropy i v ropném průmyslu, při výrobě stavebních materiálů, v textilním průmyslu, v zemědělství tj. při zvyšování úrodnosti půd a v boji proti škůdcům, dále také v potravinářství, kosmetickém a farmaceutickém průmyslu, při výrobě barev a laků a dalších produktů. Obrovský význam má koloidní chemie také při činnostech spojených s ochranou životního prostředí včetně zachytu aerosolů, čištění odpadních vod, boje s erozí půd atd.<sup>(2)</sup>

Aplikace nanomateriálů není ale v žádném případě jednoduchou záležitostí. Úspěch v této oblasti je závislý především na velikosti částic, na polydisperzitě systémů a také na jejich stabilitě. Právě posledně jmenovaný aspekt se stal, vzhledem ke své aktuálnosti, tématem předkládané bakalářské práce. Jedná se totiž o jeden z nejdůležitějších parametrů z hlediska aplikovatelnosti jakéhokoliv nanomateriálu. Pro potřeby navrženého tématu byl zvolen modelový systém, na kterém bude studována stabilita způsoby, jakými je možné ji ovlivnit. Jako modelový případ byla zvolena vodná disperze nanočástic stříbra. Pro přípravu nanočástic stříbra byla zvolena modifikovaná Tollensova metoda, která je založena na redukci komplexního kationtu  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  pomocí D-maltosy.<sup>(4)</sup> Tento systém, vynikající velmi dobrou reprodukovatelností přípravy, bude podroben modifikaci pomocí přírodního polymeru xanthanové gumy. Tento polysacharid bude použit s cíle zajistit případnou aplikaci modifikovaného systému v rámci biologických systémů, tzn. s cílem zajistit biokompatibilitu případně vzniklého kompozitu polymer - nanočástice. Vliv tohoto polymeru bude sledován prostřednictvím změn v základních vlastnostech částic a s tímto spojeným agregačním chováním. Samotná modifikace bude provedena ve dvou módech, a to přidavkem příslušného množství polymeru v rámci modifikace syntézy a v druhém případě až úpravou povrchu již dříve syntetizovaných částic. Vliv, ať pozitivní či negativní bude sledován s ohledem na systém nemodifikovaný.



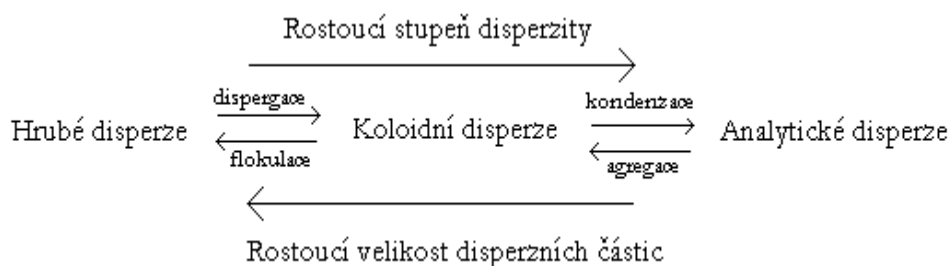
## 2 Koloidní soustavy

Koloidní soustavy jsou konvenčně řazeny mezi disperzní soustavy.<sup>(5)</sup> Disperzní soustavou je míněn systém, který se skládá nejméně ze dvou fází, z nichž jedna je rozptýlena ve druhé ve formě drobných částic.<sup>(6,1)</sup> Drobnou částicí pak míníme částici s průměrnou velikostí menší než 500 nm (tj. přibližně vlnová délka viditelného světla).<sup>(5,7)</sup> Disperze je tvořena disperzním podílem, který je rozptýlený formou částic ve spojitém disperzním prostředí. Disperzní podíl může představovat samostatnou fázi, ale i nemusí a svým chemickým složením se může lišit od disperzního prostředí. Podle toho se jedná o disperzní fázi nebo disperzní složku.<sup>(8)</sup>

### 2.1 Dělení disperzních soustav

Disperzní systémy mohou být charakterizovány řadou parametrů týkající se jak disperzního prostředí, tak disperzní fáze/složky. Jedná se hlavně o tvar částic disperzního podílu, jejich velikost a velikostní distribuci částic v systému. Disperzní systémy je možné také klasifikovat podle stupně disperzity, podle počtu fází, podle skupenství disperzního podílu i prostředí nebo podle struktury disperzního podílu, jak bude uvedeno níže.<sup>(8)</sup>

Dělení disperzních soustav podle velikosti částic. Rozměrem disperzních částic je charakterizovaná jemnost, s jakou je disperzní podíl rozptýlen. Systém, jehož disperzní částice jsou všechny stejně velké, nazýváme uniformní neboli monodisperzní. V neuniformním resp. polydisperzním systému nacházíme částice různých velikostí. Podle stupně disperzity, resp. velikosti disperzních částic, lze disperzní soustavy rozdělit na hrubé, analytické a koloidní.<sup>(6)</sup>



**Obr. 1:** Vztah mezi hrubými, koloidními a analytickými disperzními soustavami - velikostmi jejich částic a stupněm disperzity.<sup>(1)</sup>

*Hrubé disperze* jsou pozorovatelné mikroskopem nebo dokonce pouhým okem, protože mají malý stupeň disperzity. Částice disperzního podílu lze zachytit papírovým filtrem. Tyto částice nepodléhají nedifuzi a nevyvolávají osmotický tlak. Vzhledem ke své velikosti nepodléhají Brownovu pohybu.<sup>(5)</sup>

*Analytické disperze*, nazývané též pravé roztoky, mají průměr částic řádově v nanometrech. Mají největší stupeň disperzity. Látky rozpuštěné v pravých roztocích jsou dispergovány molekulárně nebo iontově. To znamená, že se štěpí na molekuly nebo ionty, které mají řádově stejnou velikost jako molekuly rozpouštědla.<sup>(9)</sup> Analytické disperze snadno difundují a dialyzují. Částice vyvolávají velký osmotický tlak a vykonávají velmi intenzivní tepelný pohyb.<sup>(5)</sup>

*Koloidní disperze* mají průměr dispergovaných částic v rozmezí jednotek nanometrů (nm) až jednotek mikrometrů ( $\mu\text{m}$ ). U koloidních disperzí se dají opticky rozlišit rozptýlené částice od dispergujícího prostředí. Proto jsou považovány za heterogenní. Můžeme je také nazývat soustavami mikrokoherentními, a to pro drobnost částic a stejnosměrné rozptýlení jedné fáze ve druhé.<sup>(9)</sup> Prochází papírovým filtrem, ale nepronikají membránami, tzn., nedialyzují. Takové částice jsou pozorovatelné v ultramikroskopu nebo elektronovém mikroskopu. Pomalu difundují, vykonávají Brownův pohyb a jsou obvykle polydisperzní. Vztah mezi jednotlivými soustavami je ilustrativně znázorněn obrázkem 1.<sup>(5)</sup>

Dělení disperzních částic podle tvaru. Kromě velikosti částic je třeba při dělení disperzních systémů přihlížet i k tvaru částic. Řada základních fyzikálních vlastností disperzních soustav je funkcí stupně disperzity a tvaru částic.<sup>(3)</sup> Vlastnostmi závislými na tvaru a velikosti částic jsou tepelný pohyb, sedimentace, viskozita nebo také rozptyl světla a difrakce záření.<sup>(3)</sup>

Podle tvaru disperzních částic lze rozdělit disperzní soustavy na korpuskulárně, fibrilárně a laminárně disperzní. U korpuskulárních částic jsou rozměry ve všech třech prostorových rozměrech přibližně stejné. Fibrilární částice jsou v jednom prostoru značně protažené, takže mají tvar tyčinek nebo vláken. U laminárních částíček převládají dva rozměry nad třetím, tvoří se destičky.<sup>(5)</sup>

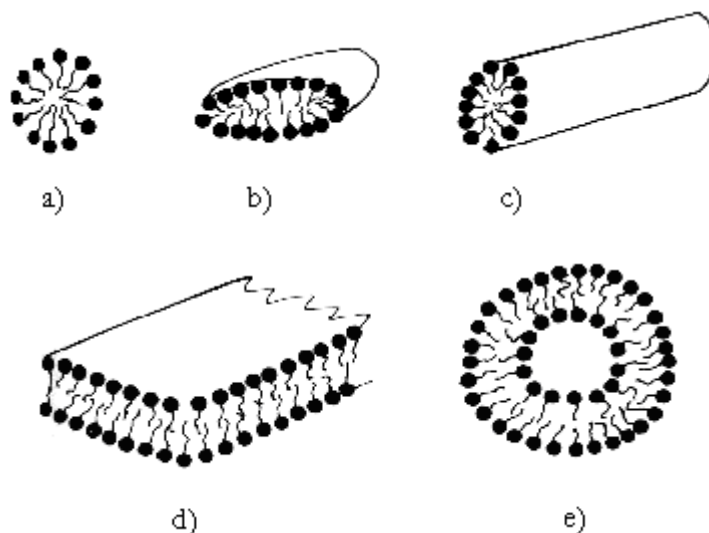
Velikost částic lze charakterizovat jejich poloměrem, který lze vypočítat z naměřených fyzikálních vlastností disperzních soustav, z difúzního koeficientu nebo rychlosti sedimentace. Ovšem mnoho disperzních soustav nemá částice přesně definovaného tvaru.<sup>(3)</sup>

Dělení disperzních soustav podle interakcí mezi disperzním prostředím disperzními částicemi. Disperzní soustavy můžeme na základě interakcí mezi disperzním prostředím a disperzními částicemi dělit na lyofobní a lyofilní. Lyofilní látky jsou tvořeny organickými látkami, jejichž molekuly jsou větších rozměrů. Jde často o molekulové disperze makromolekulárních látek. Jejich molekuly mají tak velké rozměry, že roztoky mají vlastnosti koloidních roztoků. Viskozita lyofilních systémů je i při nízkých koncentracích vyšší než u samotného disperzního prostředí. Koncentrovanější roztoky tvoří rosoly. Některými vlastnostmi se blíží tuhým látkám. Tyto látky se nazývají gely.<sup>(9)</sup>

Lyofobní soly (lyosoly) jsou disperzní systémy s kapalným disperzním prostředím a tuhým disperzním podílem, který je tvořený částicemi, jež jsou v daném disperzním prostředí velmi málo rozpustné. O hydrosolech nebo organosolech mluvíme podle toho, je-li disperzním prostředím vodná nebo organická fáze.<sup>(8)</sup>

Viskozita těchto roztoků se jen nepatrně liší od viskozity samotného disperzního prostředí. V ultramikroskopu jsou dispergované částice viditelné a také jejich elektroforetický pohyb je dobře sledovatelný. Při zakoncentrovávání se koloidní částice velmi brzy shlukují do větších celků až je velikost jednotlivých objektů srovnatelná s částicemi v hrubých suspenzích. Tyto agregáty není možné převést zpět do koloidního stavu pouhým přidáním rozpouštědla – lyofobní systémy jsou ireverzibilní. K vysrážení neboli flokulaci lyofobního systému dojde také přidáním koncentrovaného roztoku elektrolytu. V tom případě se na povrch elektricky nabitých koloidních částic naadsorbují opačně nabití ionty, statické síly, jež jsou příčinou stability lyofobních solů, a proto dojde k flokulaci.<sup>(9)</sup>

Pokud zvolíme vhodné rozpouštědlo, poskytují některé nízkomolekulární látky ve velkých zředěních pravé roztoky. Od určité koncentrace jejich molekuly asociují a vytvářejí částice koloidních rozměrů. Vzniklá částice je obklopena vrstvami orientovaných molekul rozpouštědla tzv. solvatačním obalem. Ten způsobuje, že se jednotlivé částice nemohou spojit ve větší celky.<sup>(9)</sup> Tyto polymolekulární útvary jsou nazývány micely a systémy, které takto vznikají, jsou označovány jako micelární neboli asociativní koloidy. Asociace je podmíněna strukturou molekul. Molekula musí být amfipatická neboli amfifilní. Tento termín označuje molekuly, které se skládají z části lyofilní, která umožňuje rozpouštět se v daném prostředí, a části lyofobní, která je sama sobě v témže prostředí nerozpustná. Její neochota ke kontaktům s molekulami rozpouštědla je pak příčinou asociace.<sup>(3)</sup>



**obrázek 2:** Příklady strukturního uspořádání molekul povrchově aktivní látek do podoby micel a) sférická (kulovitého tvaru); b) diskovitého uspořádání; c) válcovitého tvaru (cylindrická); d) lamelární; e) sférická dutina.<sup>(1)</sup>

Dělení disperzních soustav podle počtu fází v systému. Podle počtu fází v systému je možné disperzní soustavy dělit na homogenní, nebo-li ty, které obsahují pouze jednu fázi a soustavy heterogenní, jejichž součástí je disperzní podíl a disperzní prostředí představující samostatné fáze.<sup>(9)</sup> Dělení disperzních soustav podle skupenství je uvedeno v následující tabulce. (Tabulka 1)

**Tabulka 1:** Klasifikace heterogenních systémů podle skupenství disperzní složky a disperzního podílu

disperzní prostředí	disperzní podíl	Disperze	
		koloidní	hrubé
	plynný	—	—
plynné	kapalný	aerosoly (mlhy)	děšť, mlhy
	pevný	aerosoly (dýmy)	prachy, dýmy
	plynný	pěny	bublíny, pěny
kapalné	kapalný	emulze	emulze
	pevný	lysoly	suspenze
	plynný	tuhé pěny	tuhé pěny, minerály s uzavřenými plyny
pevné	kapalný	tuhé emulze	tuhé emulze, minerály s uzavřenými kapičkami
	pevný	tuhé soly	tuhé směsi

## 2.2 Kinetické vlastnosti koloidně-disperzních soustav

Částice koloidního systému vykonávají chaotický tepelný pohyb, mění směr i rychlost pohybu vzájemnými srážkami a srážkami s molekulami disperzního prostředí.

Z mikroskopického hlediska se tepelný pohyb projevuje Brownovým pohybem, v makroskopickém měřítku formou difúze. Tepelný pohyb při působení gravitačního nebo odstředivého pole vede k sedimentační rovnováze. To vede k membránovým jevům – osmóze. Všechny výše zmíněné kinetické vlastnosti jsou natolik zásadního charakteru, že jim bude věnována patřičná pozornost v následujících podkapitolách této poměrně obsahově rozsáhlé kapitoly.

### **2.2.1 Brownův pohyb**

Koloidní částice rozptýlené v disperzním prostředí nejsou nikdy v klidu, konají neustálý a nepravidelný tepelný pohyb.<sup>(9)</sup> V důsledku tohoto pohybu dochází k četným náhodným srážkám s molekulami disperzního prostředí, dalšími částicemi a stěnami reakční nádoby.<sup>(7)</sup> Intenzita pohybu roste s teplotou. Směr pohybu jednotlivých částic se nahodile mění, protože částice přijímají náhodné, nevyvážené impulzy z různých stran.<sup>(3)</sup> Tento jev pozoroval botanik Robert Brown na suspenzi pylových částic a byl prvním, kdo jej popsal. Z tohoto důvodu nese tento chaotický pohyb jeho jméno. Nicméně experimentální důkaz pro tento jev podal J. Perrin.<sup>(9)</sup>

Brownův pohyb lze sledovat u mikrokoherentních a koloidních systémů mikroskopem nebo ultramikroskopem. Intenzita pohybu roste, jak již bylo řečeno, s teplotou a klesá s velikostí disperzních částic. U většiny částic přechází pohyb v pouhé vibrace a částice rozměrů větších než 4  $\mu\text{m}$  jej nevykazují. Tých impuls uvede malou částici do rychlejšího pohybu spíše než částici velkou.<sup>(10)</sup> Velké částice mají velké množství nárazů ze všech stran za jednotku času a jejich impulzy se v každém okamžiku ruší vektorovým sčítáním. Současně s translačním pohybem vykonávají disperzní částice tepelný pohyb otáčivý. Ten je důležitý u anizometrických částic. Důsledkem translačního tepelného pohybu molekul dochází k vyrovnávání koncentrací – difúzi. Působením gravitačního či odstředivého pole nastává sedimentace<sup>(3)</sup>

### **2.2.2 Difúze**

Difúze je tendence molekul přesouvat se z míst o vyšší koncentraci do míst o nižší koncentraci. Tepelný pohyb má za následek vyrovnání koncentračních rozdílů difúzí.<sup>(7)</sup> Nepůsobí-li na disperzní soustavu výrazným způsobem žádné vnější silové pole (gravitační), musí po dostatečně dlouhé době dojít do stavu rovnoměrného rozdělení disperzních částic.<sup>(10)</sup>

Rovinné koncentrační rozhraní odděluje systém o koncentraci  $c_1$  od roztoku o nižší koncentraci  $c_2$ . Díky tepelnému pohybu přejde rozhraním množství částic, úměrné koncentraci  $c_1$ , v opačném směru přejde za stejnou dobu množství úměrné  $c_2$ . V celkové bilanci je difúzní tok úměrný rozdílu koncentrací  $c_1 - c_2$ .

$$q = -D \left( \frac{\delta c}{\delta x} \right)_t$$

kde  $x$  je prostorná souřadnice ve směru koncentračního spádu,  $D$  difúzní koeficient a  $q$  je difúzní tok, tedy látkové množství prošlé jednotkovým průřezem za jednotku času.<sup>(3)</sup>

### 2.2.3 Sedimentace disperzních soustav

Každá soustava je pod vlivem zemské gravitace, jejíž vliv je zanedbatelný jen u systémů o vyšším stupni disperzity.<sup>(3)</sup> Částice se zpočátku pohybuje rychle vlivem gravitace, protože při malých rychlostech gravitační síla převyšuje třecí sílu. Třecí síla vzrůstá se zrychlujícím se pohybem a v určitém okamžiku se obě síly, gravitační i třecí, vyrovnají.<sup>(8)</sup> Oba druhy polí uvádějí disperzní částice do pohybu, který se nazývá sedimentace.<sup>(3)</sup>

Rychlost sedimentace závisí na velikosti částic a na rozdílu hustot mezi disperzní částicí a disperzním prostředím. Kdyby částice neuplatňovaly jiné síly, musely by všechny částice klesnout ke dnu.<sup>(9)</sup> Jsou – li částice kulovitěho tvaru, platí pro ně rovnice ve tvaru:

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

kde  $u_{sed}$  je rychlost sedimentace,  $\rho_i$  hustotu částice,  $\rho_0$  hustotu disperzního prostředí,  $\eta_0$  viskozitu disperzního prostředí,  $r$  poloměr částice a  $g$  gravitační zrychlení. Větší částice se tedy sedimentují rychleji než částice menší.<sup>(3)</sup>

Odstředivá pole bývají podstatně silnější než gravitační pole, proto je možné sedimentaci urychlit odstředováním. Odstředivé zrychlení je dáno součinem  $\omega^2 \cdot x$ , kde  $x$  je vzdálenost od středu otáčení a  $\omega = 2\pi \cdot \nu$  je úhlová rychlost otáčení,  $\nu$  je počet otáček odstředivky za jednotku času. Rychlost sedimentace v odstředivém poli je tedy dána rovnicí

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

kde  $f_i$  je sedimentační koeficient, ostatní veličiny jsou pojmenovány výše.

Nejrychlejší odstředivky (ultracentrifugy) dosáhnou až  $10^3$  otáček za sekundu. Při poloměru 5 cm se vyvodí odstředivé zrychlení, které je  $2 \cdot 10^5$  násobkem zemského tíhového zrychlení. Odstřediví pole je vhodné pro sedimentační analýzu koloidních disperzí.<sup>(3)</sup>

#### 2.2.4 Osmóza

O osmóze můžeme mluvit tehdy, jestliže jsou roztok a rozpouštědlo, nebo dva roztoky rozdílné koncentrace odděleny polopropustnou membránou, jež dovoluje průchod pouze molekulám disperzního prostředí, tedy rozpouštědla, nikoliv však disperzním částicím. Jedná se tedy o tok rozpouštědla ze zředěnějšího roztoku do koncentrovanějšího. Základem děje je snaha vyrovnat chemické potenciály rozpouštědla na obou stranách membrány. Působením určitého přetlaku na straně koncentrovanějšího systému se zastaví průchod rozpouštědla. Tento přetlak je nazýván *osmotický tlak*  $\pi$ . O reverzní osmóze hovoříme, jestliže na roztok oddělený polopropustnou membránou od čistého rozpouštědla působí tlak větší než rovnovážný osmotický tlak. Rozpouštědlo proudí opačným směrem než při osmóze do oddělení s čistým rozpouštědlem.

Osmotický tlak je závislý na počtu částic, a proto je označován jako koligativní vlastnost. Jestliže dojde k agregaci částic, tzn. částice se přiblíží natolik, že k sobě „přirostou“, osmotický tlak klesá. Dojde-li k opačnému jevu, tzn. pokud se agregáty rozpadnou na menší celky, osmotický tlak vzroste. Je to vlastnost, která je jako jediná z koligativních vlastností měřitelná u analytických i u koloidních disperzí.<sup>(8)</sup>

#### 2.2.5 Dialýza, elektrodialýza, ultrafiltrace

Koloidně disperzní podíl lze oddělit od analyticky disperzního podílu pomocí membrán, které nepropouštějí koloidní částice, ale mohou jimi procházet molekuly rozpouštědla a také malé rozpuštěné částice. Membránové děje se používají při separačních procesech. Nejdůležitější z nich jsou dialýza, elektrodialýza, ultrafiltrace.<sup>(8)</sup>

*Dialýza* je nejjednodušší metoda čištění koloidních soustav. Jako jednoduché dialyzační zařízení slouží například sáček z polopropustného materiálu. Do tohoto sáčku

se nalije dialyzovaná kapalina a s ní jej ponoříme do nádoby s vodou. K zintenzivnění povrchu se používají různé dialyzátory. Dříve byl jako membrána používán živočišný měchýř nebo pergamen. V dnešní době se používají membrány z kolodia, což je roztok nitrátu celulosy. Pro čištění organosolů se používá pro dialýzu celofán nebo nenitrované kolodium, protože organosoly běžnou kolodiovou membránu rozpouštějí. Nesmíme však opomenout fakt, že dlouhodobou dialýzou se z roztoku neodstraní jen příměsi, někdy je to i stabilizátor. To může vést k destabilizaci soustavy.<sup>(11)</sup>

*Elektrodialýza.* Nízkomolekulární příměsi v solech (pevné koloidní disperze) jsou obvykle elektrolyty. Proto lze dialýzu urychlit působením elektrického pole na dialyzovanou kapalinu. Existuje několik návrhů elektrodialyzátorů. Pauliho dialyzátor se skládá ze tří skleněných komor, které jsou od sebe odděleny polopropustnými membránami. V postranních komorách jsou zabudovány elektrody. Destilovaná voda představuje vnější kapalinu a do postranních komor se zavádí speciálními trubkami. Dalšími trubkami se voda odvádí, ale až poté, co prodifundují elektrody ze střední komory. Čištěný sol je ve střední komoře. Tam je také umístěno míchadlo, které zajišťuje promíchávání solu během elektrodialýzy. Pro větší účinnost elektrodialýzy je vhodné preparát vyčistit normální dialýzou. Rychlost difúze je pak malá, protože dochází ke snížení gradientu koncentrace elektrolytu mezi solem a vodou. Potom je také možné použít elektrická pole o vysokém napětí bez obav z přehřátí solu. Velmi důležitá pro průběh dialýzy je změna převodových čísel iontů v kapilárách polopropustné přepážky ve srovnání s hodnotami převodových čísel samotného roztoku. Změnou převodových čísel se zabýval Hilford již v roce 1902.<sup>(11)</sup> Membrány z celulosy a pergamenu zajišťují záporný náboj. Některé membrány se naopak nabíjejí kladně, například želatinová. Jestliže je diafragma nabitá kladně, je změna převodových čísel při stejném průměru kapiláry tím větší, čím větší je elektrokinetický potenciál stěn kapiláry. Všechny tyto jevy jsou vysvětleny předpokladem existence elektrické dvojvrstvy na stěnách kapilár diafragmy.<sup>(11)</sup>

*Ultrafiltrace* je dialýza pod tlakem. Je to metoda pro koncentrování solů. Při ultrafiltraci je důležitá vzrůstající koncentrace disperzního podílu. Složení disperzního podílu se prakticky nemění. Sol získaný tímto způsobem bude obsahovat méně nízkomolekulárních látek, ale zároveň i méně stabilizujících elektrolytů, zředíme-li jej čistým rozpouštědlem.<sup>(11)</sup>



### 2.3 Povrchově aktivní látky

Koloidní disperze jsou většinou termodynamicky nestálé heterogenní soustavy. Existují ale i soustavy, které mohou být za určitých podmínek pravými roztoky. Za jiných podmínek se z nich stávají soly, strukturní kapaliny nebo dokonce gely. Tyto soustavy jsou pak vratné a termodynamicky stálé. Abychom docílili přechodu z jednoho stavu do druhého, stačí změnit koncentraci roztoku, teplotu nebo pH, nebo zavést do soustavy elektrolyt. Pokud dojde ke změně podmínek soustavy, lze získat buď právě tedy homogenní roztoky s molekulárním stupněm disperzity, nebo heterogenní soustavy, jejichž částice jsou agregáty mnoha molekul. Tyto částice nazýváme micely. Dříve byly tyto látky pojmenovány polokoloidy nebo semikoloidy. Dnes je běžný název koloidní povrchově aktivní látky (PAL). Tyto látky, lépe řečeno koloidní soustavy, které jsou z nich vytvořené, jsou nazývány micelární nebo asociativní koloidy. Jsou známy též pod pojmem tenzidy. Mezi takovéto látky patří například mýdla, nebo látky mýdlům podobné a roztoky některých barviv.<sup>(11)</sup>

Povrchově aktivní látky mají stabilizující účinek. Ten je dán jejich schopností adsorbovat se na fázovém rozhraní. U adsorpčních vrstev dochází k asociaci nepolárních skupin, stejně jako v micelách PAL. Fázové rozhraní, stupeň obsazení povrchu, příměsi zavedené do soustavy a povaha PAL, jsou faktory, které ovlivňují stavbu adsorpční vrstvy. Jestliže dojde ke změně stavby adsorpční vrstvy, projeví se to na jejich ochranných vlastnostech. Při vzájemném přiblížení částic dochází k vytvoření odpudivé síly, která se podílí na stabilizaci koloidně disperzních systémů a pomáhá zabránit agregaci částic. Toto je důsledkem toho, že adsorpční PAL lyofilizují, resp. hydrofilizují svůj povrch ve vodném prostředí. K elektrostatickému odpuzování elektrických dvojvrstev dochází u ionogenních PAL, zatímco u neionogenní PAL nemá vliv. Stabilita disperzních soustav je jedním z nejrozšířenějších problémů dnešní koloidní chemie.<sup>(11)</sup>

### 2.4 Optické vlastnosti

Charakteristické optické vlastnosti patří k významným zvláštnostem koloidních systémů. Studium zvláštností průchodu světla různými soustavami, umožňuje v těchto systémech určit přítomnost a koncentraci částic disperzní fáze a také analyzovat jejich strukturu. Prostupem světla se intenzita světelných paprsků v koloidním systému zmenšuje v důsledku rozptylu světla a právě adsorpce. Oba tyto efekty jsou závislé na

vlnové délce světla a na charakteru systému. Rozptyl světla se uplatňuje hlavně u nehomogenního prostředí, v němž jsou rozptýlené částice menší než vlnová délka procházejícího světla.<sup>(9)</sup> Rozptyl světla můžeme pozorovat u systémů s různými indexy lomu disperzních částic a disperzního prostředí.<sup>(8)</sup>

#### **2.4.1 Klasická teorie rozptylu světla**

V roce 1871 byl Rayleighem popsán rozptyl světla souborem nezávislých molekul na základě elektromagnetické teorie světla. Tento jev můžeme vysvětlit tak, že účinkem procházející světelné vlny (kmitání v elektrickém poli) se molekuly polarizují, vytváří se indukované oscilující dipóly. V jejich okolí pak vzniká periodické elektrické pole, jež se směry šíří jako vlnění. Účinkem interference sekundárních vln podle Huygensova-fresnelova principu se světlo ve stejnorodém prostředí šíří pouze ve směru primární světelné vlny. Rayleighovu teorii lze použít jen na velmi zředěné disperzní systémy, které obsahují malé disperzní částice, mající přibližně kulovitý tvar a jsou elektricky nevodivé a izotropní (jejich polarizovatelnost je ve všech směrech stejná).<sup>(8)</sup>

Tenké vrstvy koloidních disperzí se v procházejícím světle zdají zcela homogenní, ať jsou zbarvené či nikoli. V silnějších vrstvách jeví zákal, nebo fluorescenci. Lom a odraz světla na jednotlivých částicích jsou příčinou zákalu. Takto je charakterizováno nehomogenní prostředí, ve kterém jsou rozptýlené částice menší, než je vlnová délka procházejícího světla.<sup>(9)</sup>

Pokud pozorujeme průchod světla úzkého paprsku koloidní disperzí, můžeme vidět světelný kužel. Jeho vrchol je v místě vstupu paprsku do nehomogenního prostředí. V homogenním prostředí tento jev nenastává. V mikrokoherentním prostředí se rozptyl světla v podobě kužele nazývá Tyndallův jev.<sup>(9)</sup>

#### **2.4.2 Optické metody sledování koloidních soustav**

Abbeova teorie mikroskopického zobrazování popisuje nemožnost rozeznání objektů menších rozměrů, než je vlnová délka světla při pozorování. Toto je důsledkem ohybových jevů na malých objektech. Přímým průhledem lze ve viditelném světle rozlišit nejvýše částice o průměru 250 nm. Pokud provádíme pozorování v bočním osvětlení, pozorujeme až stokrát menší částice. Poté ale světelný obraz částic neodpovídá jejich skutečnému tvaru a velikosti. Jde o stopy rozptýleného světla, jež jsou mnohonásobně větší než částice, které ho odrazily.<sup>(9)</sup>

*Optickou mikroskopii* můžeme použít pro studium hrubě disperzních systémů. Částice jsou viditelné, pokud je jejich index lomu odlišný od indexu lomu prostředí. Je důležité zvětšení, které určuje velikost obrazu a také rozlišovací schopnost, jež umožňuje rozlišitelnost detailů.<sup>(8)</sup> Ve viditelném světle pozorujeme v obyčejném mikroskopu částice o průměru asi 250 nm.<sup>(5)</sup>

*Ultramikroskopie* využívá Tyndallova jevu. Do objektivu ultramikroskopu přichází světlo, které je rozptýleno disperzními částicemi. Částice můžeme přirovnat k zářícím bodům na temném pozadí. Ultramikroskopickým pozorováním nelze přímo zjistit velikost a tvar částic.<sup>(8)</sup> Nepřímo však můžeme rozlišit částice o průměru 10 nm.<sup>(5)</sup>

U *elektronové mikroskopie* (Transmission Electron Microscopy-TEM) se zvyšuje rozlišovací schopnost tím, že se místo světelných paprsků používá svazek rychle letících elektronů. Potom lze přímo vidět nebo fotografovat koloidní částice. Tyto elektrony mají charakter kvantový a zároveň vlnový. Vlnová délka toku elektronů je od 2 do 5 pm. To znamená, že menší než velikost atomu a proto se může elektronovým mikroskopem dosáhnout rozlišení 500 až 1000 pm. Nevýhodami elektronové mikroskopie je náročná příprava vzorku a také je nutné vakuum v mikroskopu. Protože je pozorovaný objekt pod vakuem, nemůžeme disperzní soustavu pozorovat přímo, tedy pozorujeme pouze částice v sušině.<sup>(11)</sup>

## 2.5 Elektrické vlastnosti koloidních soustav

Částice disperzních soustav mají elektrický náboj. Už v roce 1808 to zjistil profesor Moskevské univerzity F. F. Rejss. Ukázal, že když vložíme určitý potenciálový rozdíl na elektrody, kapalina se v prostoru kladné elektrody zakaluje a u záporné elektrody zůstává průzračná. Elektrody jsou zabudovány do skleněných trubek zaplněných vodou a vloženy do kousku vlhké hlíny. Tímto zjistil, že částičky zeminy jsou v elektrickém poli přenášeny ke kladnému pólu.<sup>(11)</sup>

Nestejně znaménko nábojů tuhé a kapalné fáze je příčinou elektrokinetických jevů. V 19. Století byl tento názor zastáván Quinckem a Helmholtzem. Dnes víme, že náboj koloidních částic je podmíněn existencí povrchové elektrické dvojvrstvy složené z iontů. Elektrická dvojvrstva vzniká v důsledku selektivní adsorpce jednoho z iontů elektrolytu přítomného v roztoku nebo disociací povrchových molekul dané látky.<sup>(11)</sup>

Jsou známy čtyři elektrokinetické jevy a to *elektroforéza*, u níž se koloidní částice nebo částice jemných suspenzí pohybují v elektrickém poli. Rychlost tohoto pohybu je závislá na pH roztoku. *Sedimentační potenciál*, tj. elektrický potenciálový rozdíl, který vzniká v důsledku sedimentačního pohybu částic suspenze na koncích sloupce kapaliny a sedimentujícími částicemi. Dále je to *elektroosmóza*, kde vlivem náboje v difúzní části dvojvrstvy dochází k transportu kapaliny, tedy pokud je roztokem elektrolytu napájen porézní materiál a vloženo elektrické napětí. Nakonec je to *potenciál proudění*, který vzniká při potlačování roztoku elektrolytu porézním materiálem.<sup>(9)</sup>

### 2.5.1 Elektrická dvojvrstva

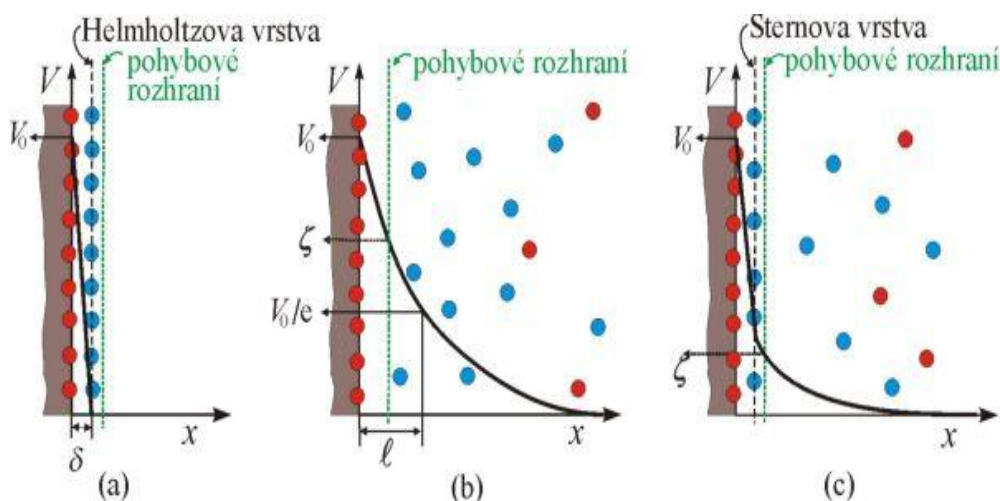
Elektrická dvojvrstva je útvar, který vzniká tak, že nabitý povrch ve styku s roztokem přitahuje ionty opačného znaménka. Mezi nabitým povrchem a objemovou fází roztoku existuje rozdíl potenciálů. Přitom potenciál objemové fáze je roven nule. Částičky lyofobního koloidu mají tak elektrickou dvojvrstvu skládající se ze dvou částí - z vnitřní a vnější části. Vnitřní část dvojvrstvy je označena jako vnitřní vrstva nebo nabitý povrch. Bývá součástí tuhé fáze, nebo na povrchu tvoří vrstvu o rozsahu jednoho iontu. Je to plocha nesoucí elektrický náboj  $Q_0$ .<sup>(8)</sup> Vnitřní vrstva přitahuje opačně nabité ionty z roztoku. Ty vytvoří druhou vrstvu, která má stejnou plošnou hustotu náboje. Má však opačné znaménko. Vnější vrstva je k vnitřní vrstvě vázána elektrostatickými a i adsorpčními silami. Celý útvar tvořený těmito dvěma vrstvami je tedy elektrická dvojvrstva.<sup>(8)</sup>

### 2.5.2 Modely elektrické dvojvrstvy

Prvním modelem elektrické dvojvrstvy byl Helmholtzův model. Zde se proti plošné vrstvě nábojů na povrchu tuhé fáze (vnitřní vrstvě) vytváří v roztoku plošná elektrická vrstva složená z iontů opačného náboje (vnější vrstva). Toto je popsáno na základě podobnosti s deskovým kondenzátorem. Ukázalo se ovšem, že tato představa je vyhovující pouze v přítomnosti koncentrovaného elektrolytu.<sup>(5)</sup>

Základy další teorie postavili Gouy a Chapman. Ta je založena na předpokladu, že se dvojvrstva prostírá hlouběji do roztoku. Bohužel experimenty neodpovídaly teorii, a proto došlo ke spojení Gouyovy a Helmholtzovy teorie v jednu. Známe ji pod názvem teorie Sternovy dvojvrstvy.<sup>(5)</sup>

Plošná vrstva, jinak také Sternova vrstva, je tvořena ionty, jež jsou vázány adsorpčními silami, protože tyto síly mají podstatně kratší dosah oproti silám elektrostatickým. Zbytek náboje vnitřní vrstvy je neutralizován ionty, vázanými elektrostatickými silami a tvoří difúzní vrstvu.



**Obr.3:** Modely elektrické dvojvrstvy: (a) Helmholtzův model, (b) Gouyův-Chapmanův model, (c) Sternův model<sup>(12)</sup>

Na rozhraní mezi přiléhající vrstvou a ostatní kapalinou tedy na tzv. pohybovém rozhraní je potenciál, který nazýváme elektrokinetický nebo také *zeta potenciál* ( $\zeta$ ). Zeta potenciál je funkcí uspořádání fázového rozhraní.  $\zeta$ -potenciál má opačné znaménko než je znaménko iontů vnější vrstvy elektrické dvojvrstvy. Bývá ovlivněn přidávkem elektrolytu, i v malých koncentracích. Elektrická dvojvrstva je velmi důležitá pro tvorbu a stabilitu lyofobních solů.<sup>(8)</sup>

## 2.6 Stabilita koloidních soustav

Jako stabilitu koloidních soustav lze chápat jejich schopnost bránit se průběhu dějů, které vedou ke změně stupně disperzity, ke změně struktury nebo změně rozdělení částic podle rozměrů.<sup>(8)</sup> Rychlost destrukce koloidních soustav a jejich stabilita jsou dány jejich povahou, fázovým stavem a složením disperzní fáze a disperzního prostředí. Stabilita a rychlost destrukce mohou být určeny také stupněm disperzity a koncentrací disperzní fáze. Stabilita koloidních soustav se může měnit ve velice širokých mezích, a to od úplné nestability těchto soustav, kdy doba existence koloidních soustav

představuje sekundy či zlomky sekund, až po úplnou stálost. V tomto případě se znatelné změny stavu soustav projevují pouze po uplynutí geologických údobí.<sup>(2)</sup>

Pokud mluvíme o stabilitě koloidních soustav, posuzujeme nejen stabilitu kinetickou, ale také agregátní. Kinetická stabilita vyjadřuje stálost systému v silovém poli (gravitační, odstředivé), kdy se projevují sedimentační jevy. U agregátní stability se jedná o zachování stupně disperzity soustavy. Kineticky i agregátně stálé jsou pravé roztoky. Hrubé disperze vykazují kinetickou nestabilitu - sedimentují. Agregátní stabilita se uplatňuje tím více, čím jsou disperzní částice menší a čím je jejich koncentrace vyšší. Fázové rozhraní koloidních soustav má velkou plochu a tedy velkou mezifázovou energii, která roste se stupněm disperzity, protože je disperzní podíl rozptýlen na malé částice.<sup>(8)</sup>

Mechanismus, který má vliv na stabilitu koloidních soustav je schopnost disperzních částic tvořit agregáty. Částice v koloidní soustavě konají neustálý tepelný pohyb a v místě dotyku se spojují vlivem coulombických a van der Waalsových mezimolekulárních interakcí. Tyto interakce vedou ke spojování částic a k přechodu do stavu o nižší energii. Tento pochod je spontánní, pokud mu nebrání energetická bariéra.<sup>(8)</sup>

### **2.6.1 Stabilizace koloidních soustav**

Stabilizace elektrickou dvojrůstkou je jedním ze dvou základních způsobů, jak zabránit agregaci v koloidních systémech. Je založena na Coulombově zákoně. Částice látky v témže disperzním prostředí mají stejný náboj. Důsledkem stejného náboje při srážkách částic jsou odpudivé síly, které zabraňují agregaci.<sup>(7,8)</sup>

Sterická stabilizace je druhá varianta stabilizace koloidních soustav. Spočívá ve využití stabilizačních účinků, které mají lyofilní koloidy na koloidy lyofobní. Principem je adsorpce molekul vhodné látky na povrchu lyofobní částice. Povrch částice musí být pokryt touto látkou. Adsorbovaná látka musí být rozpustná v disperzním prostředí. Ke sterické stabilizaci se používají makromolekuly a povrchově aktivní látky.<sup>(7,8)</sup>

### **2.6.2 Teorie DLVO**

Tato teorie je kvantitativní teorie stability, kterou nezávisle na sobě zformulovali Boris Deryagin, Lev Landau a Everet Verset, Theo Overbeek. Podle počátečních písmen jejich jmen pak byla tato teorie pojmenována. Stabilita lyofobních koloidních soustav je

zde popsána energetickými změnami, které probíhají, jestliže se částice k sobě přiblíží. Teorie se zabývá velikostí interakcí při překrytí elektrických dvojrstev, tedy odpudivé síly a Londonových či van der Waalsových interakcí (přitažlivé síly) během změny mezičásticové vzdálenosti.<sup>(7)</sup>

### **2.6.3 Kritická koagulační koncentrace**

Podle teorie DLVO dochází po přidavku elektrolytu ke stabilizované koloidní soustavě ke stlačení elektrické dvojrstvy a snížení hodnoty povrchového náboje. Koloidní částice se tak k sobě mohou přibližovat, až dojde k jejich spojení. Elektrická dvojrstva ale tvoří energetickou bariéru. Aby došlo k destabilizaci koloidních částic, musí být tato bariéra překonána. Je-li koncentrace přidávaného elektrolytu dostatečná, dojde k agregaci.<sup>(1,2,11)</sup>

Kritická koagulační koncentrace může být tedy definována jako minimální koncentrace elektrolytu, která je potřebná k tomu, aby došlo k viditelné změně v koloidní soustavě (koncentrace elektrolytu potřebná k destabilizaci lyofobní koloidní soustavy). Tato koncentrace je nezávislá na náboji dalších iontů přítomných v reakční směsi. Částečně závisí na druhu koloidní disperze.<sup>(7)</sup>

## **2.7 Příprava koloidních disperzí**

Mnohé organické sloučeniny s velkou molární hmotností poskytují koloidní roztoky už pouhým rozpuštěním ve vhodném dispergujícím prostředí. Dispergované částice bývají v tomto případě totožné s molekulami, které jsou tak velké, že roztok nabývá koloidních vlastností.<sup>(9)</sup> K přípravě lyofobních solí (jsou tvořeny většinou anorganickými látkami)<sup>(14)</sup>, jejichž dispergovaná fáze se skládá ze shluků atomů či molekul určité velikosti, je třeba použít speciálních metod, které se podle povahy dělí na dispergační a kondenzační. Metoda, která zahrnuje prvky z obou předchozích, je metoda elektrického rozprašování.<sup>(9)</sup> U kondenzačních metod samotné atomy nebo molekuly formují nano- nebo submikročástice v homogenním prostředí. U dispergačních metod jsou využívány větší částice, hrubé disperze či makroskopický materiál.<sup>(1)</sup> Dispergační metody nejsou, ve srovnání s kondenzačními metodami přípravy, moc často využívány pro přípravu kovových nanočástic. Dispergace v elektrickém oblouku nebo laserová ablace pak představují patrně nejčastěji využívané metody přípravy.<sup>(7,14)</sup>

### 2.7.1 Dispergační metody

Při dispergačních metodách vycházíme z makroskopického materiálu nebo sraženin, jež se rozptylují až na koloidní roztoky.<sup>(14)</sup> V některých případech přechází sraženina nebo hrubě dispergovaná fáze do koloidního roztoku v přítomnosti malého množství látek, peptidů.<sup>(9)</sup>

K peptizačním metodám patří postup, při němž se tuhá fáze mechanicky drtí tak dlouho, až se získají částice koloidních rozměrů. To se provádí v koloidních mlýncích, ve kterých soustavy válečků rotujících prudce proti sobě rozmělní tuhou látku na velmi jemný prach. Koloidní roztok se pak připraví suspendováním tohoto prachu v kapalině, k níž se ještě přidá stabilizační činidlo.<sup>(9)</sup>

Rozměňování pomocí ultrazvuku lze použít u málo pevných látek. Ultrazvuk s frekvencí nad 20000 Hz vyvolává v látkách periodické stlačování a expanzi. Dosažené tlaky vlivem ultrazvuku jsou tak vysoké, že mohou vyvolávat vznik trhlin až rozpad částic na koloidní rozměry.<sup>(2,9)</sup> Tento způsob se hodí také k rozptylování kapaliny v jiné kapalině nebo kapaliny v plynu. Vedle dispergačních účinků mohou mít ultrazvukové vlny také účinky koagulační.<sup>(9)</sup> S ohledem na minimalizaci těchto efektů je vhodné do disperzního média přidávat látky (surfaktanty, polymery, malé částice apod.), které se adsorbují na fázovém rozhraní a vytvářejí elektrostatickou nebo sterickou bariéru, zpomalující nebo zamezující koagulaci.<sup>(8)</sup>

### 2.7.2 Kondenzační metody

Kondenzační metody jsou, v porovnání s výše zmíněnými metodami dispergačními, častěji používány především kvůli své menší časové a materiálové náročnosti. Dalo by se tedy říci, že v současné době převládají právě metody kondenzační. Podle použitých částic se dělí na metody fyzikální a chemické. Při přípravě koloidních disperzí kondenzační metodou vycházíme z pravých roztoků. Jejich složky chemicky reagují za vzniku nerozpustného sloučeniny, která se shlukuje na částičky koloidní velikosti a vytvoří sol.<sup>(1,2,15)</sup>

Fyzikálně-chemické kondenzační postupy jsou založeny např. na změně rozpustnosti látek. Změnou rozpouštědla, v němž má daná látka nízkou rozpustnost, lze vyvolat kondenzaci látky v koloidní částice. Takto lze např. připravit sol síry, kdy se do jejího nasyceného roztoku v ethanolu přidá voda. Jiným fyzikálním postupem přípravy koloidních částic je ochlazování par, které se zavádějí do rozpouštědla.<sup>(1,2,9)</sup>



Odlišné kondenzační metody používají různých chemických reakcí, při kterých vzniká nerozpustný produkt, jenž se nesráží, ale zůstává koloidně rozpuštěn. Žádaného stupně disperze se dosahuje vhodnou volbou koncentrace nebo teploty. Elektrolyty, vzniklé při těchto reakcích, mívají účinek peptizační.<sup>(2,9)</sup>

Koloidní roztoky kovů se dají připravit působením různých redukčních činidel na pravé roztoky příslušných solí. Hydrosoly platiny lze snadno připravit redukcí vodných roztoků platičitých solí formaldehydem nebo fenyldiazinem hydrosoly palladia redukcí solí dvojmocného palladia vodíkem nebo hydrazinem.

Podobně mohou být soly připraveny reakcemi oxidačními. Jako například hydrosol síry, který vzniká oxidací oxidem siřičitým, nebo sirovodíkem ve vodném roztoku kyslíku.<sup>(2,9)</sup>

Běžnou reakcí používanou k přípravě solů je také hydrolýza, při níž vzniká málo rozpustný hydroxid nebo kyselina. Hydrolytickým rozkladem zředěných roztoků solí lze takto získat koloidní roztoky hydroxidu železitého, hlinitého atd.<sup>(6)</sup>

Metoda elektrického rozprašování se skládá jednak z děje kondenzačního, jednak z děje dispergačního. Hydrosoly kovů lze připravit tak, že se do destilované a chlazené vody ponoří dvě elektrody z příslušného kovu, na něž se přivádí stejnosměrné napětí a pod vodou se vytváří elektrický oblouk. Při vysoké teplotě oblouku přechází kov v páru, která pak ve vodě kondenzuje na částice koloidní velikosti. Tímto způsobem lze připravit soly zlata, stříbra a platiny.<sup>(9)</sup>

### 2.7.3 Vznik a růst zárodků nové fáze

Ke zvládnutí kondenzačních metod přípravy disperzí je užitečná znalost zákonitostí vzniku nové fáze, např. kondenzace páry v kapalinu nebo vylučování tuhé látky z roztoku. Prvotní podmínkou pro takový pochod je změna fyzikálních podmínek. Tlak par musí překročit rovnovážnou hodnotu odpovídající teplotě, koncentrace látky v roztoku musí překročit její rozpustnost.<sup>(3)</sup>

Prvním krokem potřebným ke vzniku nové fáze kondenzací je nukleace, tedy vznik zárodku nové fáze. Při homogenní nukleaci vzniká zárodek náhodným shluknutím molekul, které je projevem hustotních (v páře) nebo koncentračních (v roztoku) fluktuací. Vzniklé zárodky mají nepatrné rozměry a zakřivený povrch. Jsou tedy nestabilní a mohou se rozpadnout dříve, nežli začnou růst.<sup>(2,3)</sup>

Jiný způsob nukleace je nukleace heterogenní. V tom případě vzniknou zárodky vlivem přítomnosti jiné složky (atmosférických iontů nebo hygroskopických látek při kondenzaci vodní páry) nebo částic schopných adsorbovat vylučovanou látku na povrchu. Zárodky vylučované látky je možno do soustavy také dodat. Nejznámějším případem je „očkování“ při krystalizaci.<sup>(2,3)</sup>

Rychlost růstu zárodku můžeme vyjádřit počtem molekul, které přejdou za jednotku času z okolního disperzního prostředí do částice. Rychlost je úměrná difúznímu koeficientu dané látky, ploše povrchu rostoucí částice a rozdílu koncentrací.<sup>(2,3)</sup>

### **3 Nanočástice stříbra**

Je známo, že buňky jsou nejlepším příkladem přístrojů, které operují na nano úrovni a provádí nespočet úkonů od vytváření energie až po extrakci cíleného materiálu vysoké účinnosti.<sup>(5)</sup> V posledních letech je věnována nanočásticím ušlechtilých kovů a zvláště pak stříbra obrovská vědecká pozornost v důsledku jejich chemických a fyzikálních vlastností, které je odlišují od mnohých látek. Nanočástice stříbra jsou zkoumány díky svým potenciálním aplikacím v oblasti katalýzy, konstrukci velmi citlivých a selektivních detektorů následkem existence plazmonového povrchu, základu pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii, vysoce vodivostním prvkům používaným k výrobě elektroniky pro tisk atd. V nedávné době byly nanočástice stříbra intenzivně zkoumány pro jejich neobyčejné antibakteriální účinky.<sup>(16)</sup>

Kovové částice nanorozměrů poutají obrovskou pozornost také kvůli svým neobyčejným optickým a elektronickým vlastnostem v závislosti na velikosti.<sup>(11)</sup> Porozumění velikosti či tvaru částic, závisející na jejich lineárních nebo nelineárních optických vlastnostech, je rozhodující pro navrhování efektivních komponent a zařízení.<sup>(17)</sup>

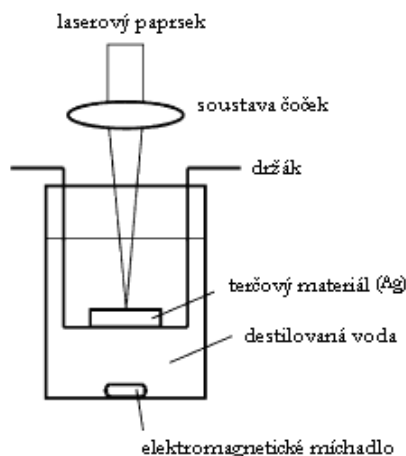
#### **3.1 Metody přípravy nanočástic Ag**

Syntéza koloidních částic stříbra je předmětem studií už mnoho let. Je tomu tak kvůli jejich neobyčejným optickým vlastnostem. Díky silnému redukčnímu potenciálu kationtů stříbra, se rozvíjí velký počet chemických metod k přípravě nanočástic stříbra s různou velikostí, tvarem a různými povrchovými vlastnostmi.<sup>(18)</sup>

Nanočástice stříbra mohou být syntetizovány pomocí různých, již zmíněných metod jako chemickou redukcí, elektrochemicky, pomocí gama záření,<sup>(19)</sup> laserovou ablací,<sup>(16)</sup> fotochemicky,<sup>(19)</sup> sonochemicky nebo rozprašováním.<sup>(17,19)</sup> Většina studií je zaměřena na přípravu těchto částic ve vodném roztoku a v přítomnosti tenzidů nebo polymerů se záměrem stabilizovat koloidní částice. Radiolytické techniky poskytují některé výhody oproti konvenčním chemickým technikám. Redukce kovových iontů může být provedena bez užití nadměrného snižování činidel nebo produkcí nežádoucích vedlejších produktů redukčního činidla.<sup>(19)</sup>

### **3.1.1 Dispergační metody – laserová ablace**

V dnešní době má velký význam metoda laserové ablace. Laserové rozměňování (ablace) stříbrných makroskopických materiálů je velmi slibnou metodou přípravy nanočástic stříbra, jejíž výhodou je minimální kontaminace vzniklé disperze chemickými činidly.<sup>(20)</sup> Uspořádání jednotlivých komponent při laserové ablaci je znázorněno obr. 4. Stříbrným materiálem, který je dispergován, může být například folie. Nanočástice stříbra, které jsou připravené laserovou ablací, jsou velmi čisté a mohou být využívány pro elementární studie v oblasti SERS, kde přítomnost iontů na povrchu koloidních částic ovlivňuje adsorpční procesy, stabilitu částic a reprodukovatelnost měření SERS.<sup>(21,22)</sup> Velikost nanočástic stříbra připravených laserovou ablací je v řádu desítek nanometrů a je závislá na vlnové délce a intenzitě použitého laseru (záření), na délce ozáření a na přítomnosti chemických přísad jako jsou surfaktanty nebo chloridové ionty.<sup>(22,23)</sup> Na základě výzkumu bylo zjištěno, že větší vlnová délka není tak efektivní jako menší vlnová délka, při které docházelo k produkci menších částic.<sup>(23)</sup> U připravených částic se může laserovým ozařováním měnit jejich velikost a polydisperzita a také jejich morfologie.<sup>(24)</sup>



**Obr.4** : Blokové schéma cely pro laserovou ablaci.

### 3.1.2 Kondenzační metody – chemická redukce

Při kondenzačních metodách, které využívají chemickou redukci, dochází k redukci rozpustných stříbrných solí určitým redukčním činidlem. Následkem redukce dochází k agregaci stříbrných atomů, jež vytvářejí zárodečná jádra nové fáze, která následně vytvářejí koloidní částice. Z hlediska velikosti částic je důležitým momentem počáteční stav reakce, při kterém se vytváří hlavní podíl jader. Polydisperzita se zvyšuje, protože kromě růstu stávajících jader se tvoří jádra nová. Polydisperzita se může také snížit kvůli procesu, jehož důsledkem je zvětšování částic na úkor malých. Tento proces je nazýván Ostwaldovo zrání.<sup>(25)</sup> Jako redukční činidla u kondenzačních metod můžeme použít nejen citrát nebo borohydrid sodný,<sup>(26)</sup> ale také kyselinu askorbovou,<sup>(16)</sup> elementární vodík, některé sacharidy a mnoho dalších.<sup>(4)</sup> Borohydridová metoda je nicméně asi metodou nejpoužívanější. Touto metodou přípravy nanončástic stříbra se jako první zabývali Creighton, Blatchford a Albrecht. Dusičnan stříbrný  $\text{AgNO}_3$  je redukován tetrahydridoboritanem sodným ( $\text{NaBH}_4$ ) - silným redukčním činidlem.<sup>(27)</sup> Tyto částice mají velikost pohybující se mezi 5 a 20 nm. Absorpční maximum je ve 400 nm. Změnou poměru  $\text{NaBH}_4/\text{AgNO}_3$  můžeme dosáhnout změny jednotlivých parametrů (velikosti, stability při ozáření atd.) Nanočástice stříbra připravené touto metodou nejsou vhodné pro některé aplikace, protože dochází k adsorpci borátu na povrch částice.<sup>(28)</sup> Další notoricky používanou metodou přípravy nanočástic stříbra je metoda ztrátová. Tato metoda používá citrátový anion jako redukční činidlo k redukci dusičnanu stříbrného.<sup>(26)</sup> Hodinové vaření reakční

směsi stačí k tomu, abychom dosáhli konce redukčního procesu. Takto připravené nanočástice jsou větší a méně stabilní než částice připravené borohydridovou metodou. Velikost částic se pohybuje mezi 30 a 120 nm, absorpční maximum leží ve 420 nm. Pokud chceme dosáhnout snížení velikosti těchto částic, použijeme například laserové záření. Tím dosáhneme velikosti 5 až 10 nm a větší stability.<sup>(29)</sup>

Nanočástice stříbra mohou být ale připraveny i pomocí mikrovlnného ohřevu. Výchozí látkou je roztok dusičnanu stříbrného v ethanolicím médiu používající polyvinylpyrrol jako stabilizátor. Ethanol je použit jako redukční činidlo v přítomnosti mikrovln.<sup>(30)</sup> Další možností přípravy je použití  $\gamma$ -záření. Soli stříbra jsou rozpuštěny v acetonu a 2-propanolu v přítomnosti PVP (polyvinylpyrrolidon) jako stabilizátoru. Kyslík je z roztoku odstraněn pomocí probublávání dusíkem. Roztok je ozařován gama paprsky při atmosférickém tlaku a teplotě okolí. Vytvoří se hnědě zbarvený koloid stříbra.<sup>(19)</sup> Další metoda sloužící k přípravě nanočástic stříbra je technika vypařování – kondenzace. Částice jsou připraveny v tubulárním průtokovém reaktoru. Velikost částic je měřena pomocí standardních aerosolových nástrojů a elektronového mikroskopu. Částice pravděpodobně kineticky nukleují skrze dimerizační proces včetně termodynamické cestičky přes bariéru volné energie jak je popsáno v nukleační teorii. Toto zachování energie vyžaduje přítomnost srážky tří těles na počátku formování částice.<sup>(31)</sup>

### 3.2 Použití nanočástic stříbra

Antibakteriální účinky stříbra jsou známy už od dob antického Řecka, kde uchovávali vodu a další tekutiny ve stříbrných nádobách, aby vše zůstalo čerstvé. Ve středověku bylo mleté stříbro používáno jako doplněk stravy k předcházení infekčních chorob. Bohužel docházelo po určité době k otravě právě tímto kovem. Na počátku 18. století používali lékaři stříbrné nitě k zašívání ran. Stříbro bylo používáno proti infekcím u zraněných v I. světové válce. Avšak ve 40. letech 20. století, s uvedením antibiotik, používání a výzkum koloidního stříbra ustupuje do pozadí a antibiotika se tak na určitou dobu stávají hlavní zbraní proti bakteriím a infekčním chorobám. Výzkum koloidního stříbra začal opět nabírat na intenzitě s nástupem rezistence vůči některým antibiotikům. V současné době je velmi intenzivně studována biologická aktivita stříbra a to právě z důvodu tvorby rezistence bakterií vůči antibiotikům. Je obecně známo, že koloidní stříbro má inhibiční účinky na širokou škálu bakterií, tímto je odlišné od antibiotik.

Existuje několik studií, které potvrzují, že bakterie se stávají rezistentní snáze vůči antibiotikům nežli vůči stříbru.<sup>(32)</sup>

Nanočástice stříbra bývají spojovány s mnoha druhy produktů, včetně oblečení, obalů na potraviny, praček, dětských hraček a lékařského vybavení či různých chemických sloučenin právě kvůli jejich antibakteriálním účinkům.<sup>(4,33)</sup> Stříbrné nanočástice ukazují potenciální aplikaci v mnoha oblastech jako životní prostředí, biomedicíně, katalýze, optice a elektronice.<sup>(17)</sup> Stříbro je také součástí ventilací a slouží k eliminaci mikroorganismů.<sup>(4)</sup>

Existence povrchového plazmonu a rozsáhlý efektivní rozptyl příčným řezem jednotlivých Ag nanočástic, z nich dělá ideální kandidáty pro molekulární značení, kde může být použita povrchem zesílená ramanova spektroskopie (SERS). Je to analytická metoda vhodná pro stanovení stopových množství látek nebo také pro strukturní analýzu.<sup>(17)</sup> Kovové nanočástice mohou být používány jako katalyzátory. Je to způsobeno jejich velkým povrchem a velkou povrchovou energií. Jejich aktivita je závislá na velikosti.<sup>(16)</sup>

## 4 Experimentální část

### 4.1 Použité chemikálie a přístrojové vybavení

V rámci experimentu byly použity následující chemikálie, které byly získány od uvedených výrobců a v uvedené čistotě. Dusičnan stříbrný ( $\text{AgNO}_3$ ; Tamda, p.a.),  $\text{NH}_3$  (Lachner, 25% roztok, p. a.), destilovaná voda, NaOH (Lachner, p. a.), D-maltosa (Riedel de Haen, p.a.), poly(diallyldimethylammonium chlorid) (PDDA, Aldrich, 20% roztok, p.a.), Xanthanová guma. Uvedené chemikálie byly použity bez dalšího přečišťování. Všechny roztoky byly připravovány s destilovanou vodou (18 M $\Omega$  cm).

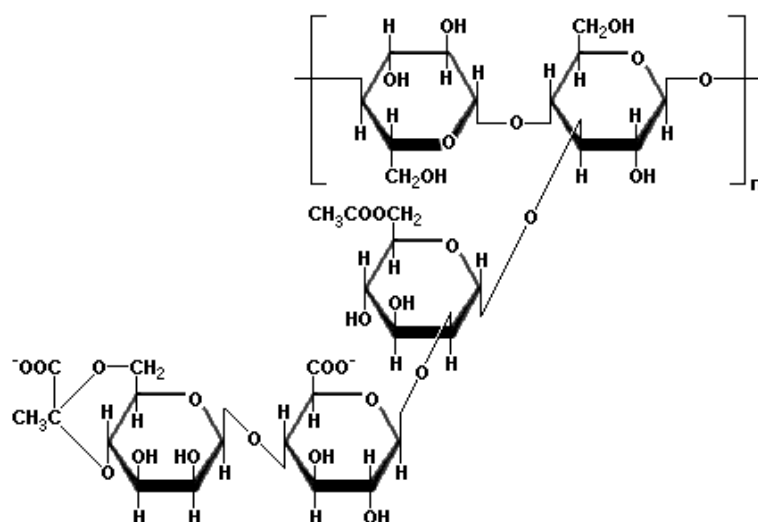
Údaje o velikosti částic byly získány z měření provedeného na přístroji 90 Plus Particle Size Analyzer (Brookhaven Instruments Corporation), který pracuje na principu dynamického rozptylu světla (DLS – Dynamic Light Scattering). UV/Vis absorpční spektra byla pořízena na spektrometru Specord S 600 (Analytic Jena).

### 4.2 Modifikace maltosového koloidu pomocí xanthanové gumy

Předmětem předkládané bakalářské práce byla modifikace nanočástic stříbra, a tak bylo nutné zvolit takovou syntézu nanočástic, která je velmi dobře popsána a zároveň je

velmi dobře reprodukovatelná. Na základě dvou výše zmíněných kritérií byla vybrána velmi dobře popsaná modifikovaná Tollensova reakce, která je založená na redukcí připraveného diamminstříbrného kationtu  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  pomocí D-maltosy v alkalickém prostředí. Tímto způsobem je možné připravit částice s průměrnou velikostí  $26 \pm 3$  nm a hodnotou polydisperzity 0,1. Následně byl tento systém modifikován přidávkem přírodní látky na polysacharidové bázi – xanthanové gumy (XG), a to jak po vlastní syntéze nanočástic, tak i v rámci redukčního procesu. Oba přístupy byly zvoleny za účelem ucelenosti této studie. V prvním případě lze totiž očekávat dopad pouze a jedině na stabilitu částic vodné disperze. V druhém případě jsou nanočástice stříbra tvořeny již v prostředí modifikátoru, lze předpokládat, že dojde k ovlivnění jak velikosti částic, tak i monodisperzity či polydisperzity systému.

Xanthanová guma nebyla zvolena jakožto modifikátor náhodně. „Gumy“ jsou obecně nazývány polysacharidy nebo jejich deriváty, jejichž hydráty v horké nebo studené vodě formují viskózní roztoky nebo disperze s nízkými koncentracemi. U potravin jsou uvedeny jako hydrokoloidy.<sup>(34)</sup> Primárně jsou gumy používány v potravinářském průmyslu jako stabilizátory, zahušřovadla a želatinační činidla. K těmto účelům se gumy využívají, protože způsobují změnu viskozity solventu, ke kterému jsou přidány, a to díky jejich vysoké molekulové hmotnosti a interakcím mezi polymerními řetězci, jež jsou rozptýleny.<sup>(35)</sup> Xanthanová guma byla objevena v padesátých letech 20. století americkými vědci a je to první biopolymer produkovaný průmyslově z glukosy fermentací rostlinnými patogenními bakteriemi *Xanthomonas campestris*.<sup>(36)</sup> Xanthanová guma je polymer, který se skládá z pentasacharidových podjednotek, které vytváří celulóзовou „páteř“ s trisacharidovými řetězci po stranách, složených z manosy a kyseliny glukorové. (obr. 5) Manosa je připojena ke glukorovým zbytkům  $\alpha$ -1,3 zapojeními. Studie provedené s xanthanovou gumou vykazují vysokou účinnost v oblasti redukce mutací, zvyšuje adsorpci buněk, slouží jako jejich výživa.<sup>(36)</sup>



**Obr.5:** Chemická struktura xanthanové gumy (opakující se jednotka) <sup>(37)</sup>

### 4.3 Příprava a modifikace koloidního stříbra

Nanočástice stříbra byly připraveny, jak již bylo řečeno, modifikovanou Tollensovou metodou. Roztok  $\text{AgNO}_3$  byl smíchán s roztokem  $\text{NH}_3$ . Takto byl vytvořen komplexní kation  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Do reakční směsi byl dále přidán roztok  $\text{NaOH}$ , jehož úkolem byla úprava pH. Následně byla provedena redukce komplexního kationtu  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  pomocí roztoku D-maltosy. Přidávky jednotlivých výchozích látek byly do reakční nádoby provedeny za intenzivního míchání. Intenzita míchání celého objemu reakční směsi (25 ml) byla zajištěna elektromagnetickou míchačkou. Jednotlivé reakční komponenty byly přidávány ve výše zmíněném pořadí. Koncentrace jednotlivých výchozích látek byly v konečném systému rovny následujícím hodnotám:

- $\text{AgNO}_3$ ,  $c = 0,001 \text{ mol/l}$
- $\text{NH}_3$ ,  $c = 0,005 \text{ mol/l}$
- $\text{NaOH}$ ,  $c = 0,0096 \text{ mol/l}$
- maltosa,  $c = 0,01 \text{ mol/l}$

Po přidání redukčního činidla se původně čirý roztok postupně zbarvoval od světle žluté až po žlutohnědou. Tato barva dokazovala konec redukce  $\text{Ag}^+$  na  $\text{Ag}^0$ .

Tento systém byl poté modifikován xanthanovou gumou za použití dvou odlišných postupů. K modifikaci koloidní disperze byly použity roztoky xanthanové gumy o konečných koncentracích této modifikující látky v systému  $5 \cdot 10^{-6}$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  %. První z postupů modifikace, modifikace při syntéze, spočíval v přidání



xanthanové gumy před redukcí nanočástic stříbra (ihned po vytvoření komplexu  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ) a to tak, že určitý objem destilované vody byl nahrazen stejným objemem xanthanové gumy tímto způsobem: u koncentrace xanthanové gumy  $5 \cdot 10^{-6}$  bylo místo pěti ml destilované vody použito pouze 4,95 ml vody a zbytek tedy 50  $\mu\text{l}$  byl nahrazen xanthanovou gumou (dále jen XG). U koncentrace  $1 \cdot 10^{-5}$  bylo použito 4,9 ml destilované vody a 100  $\mu\text{l}$  XG, u koncentrace  $5 \cdot 10^{-5}$  to bylo 4,5 ml destilované vody a 500  $\mu\text{l}$  XG,  $1 \cdot 10^{-4}$  4 ml destilované vody a 1 ml XG a u koncentrace  $5 \cdot 10^{-4}$  byla destilovaná voda zcela nahrazena xanthanovou gumou. Dále pak následovaly přídavky jednotlivých výchozích látek v pořadí uvedeném výše. Při stabilizaci nanočástic stříbra při syntéze byl sledován vliv xanthanové gumy na vlastní syntézu nanočástic a stabilitu částic. Přítomnost modifikátoru respektive její dopad byl pozorován na vlastnostech částic a to na velikost a jejich polydisperzitu.

Druhý postup přípravy byl obdobný. Měl jen jednu odlišnost. Z reakční směsi byl odebrán 1 ml a místo něj byl přidán 1 ml destilované vody. Bylo nutné zachovat objemový poměr.

Následně byly všechny připravené koloidní disperze, jak modifikované tak nemodifikované, testovány z hlediska jejich agregační stability vůči přídavku polyelektrolytu polydiallyldimethylamonium chloridu (PDDA). Celkový objem polyelektrolytu měl činit 100  $\mu\text{l}$  u jedné části bakalářské práce a měl být přidáván v postupných přídavcích 5  $\mu\text{l}$ , 5  $\mu\text{l}$ , 10  $\mu\text{l}$ , 20  $\mu\text{l}$ , 20  $\mu\text{l}$ , 10  $\mu\text{l}$ , 10  $\mu\text{l}$  a 20  $\mu\text{l}$ . Agregační proces byl monitorován pomocí metody DLS a UV/VIS spektroskopie. Odebraný vzorek pro UV/VIS spektrometrická měření musel být desetkrát zředěn. U další části bakalářské práce byl také použit 0,01% PDDA a 0,05% PDDA, celkový objem ovšem nebyl určen. Cílem bylo dosáhnout CCC (kritická koagulační koncentrace). Dosažení tohoto stavu bylo patrné při vytvoření velkých částic v průhledném roztoku.

## 5 Výsledky a diskuse

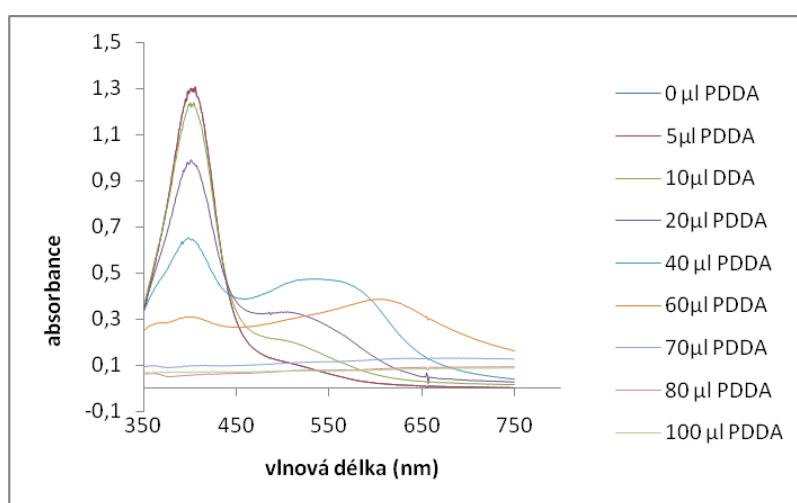
### 5.1 Agregiční stabilita nemodifikovaného systému

Maltosový koloid byl koagulován postupnými přídávky 0,01% PDDA. Z tabulky 2 je patrné, že vlivem jednotlivých přídavek PDDA do systému dochází k nárůstu velikosti částic stříbra a zároveň k růstu polydisperzity. Tyto změny jsou poté logicky doprovázeny změnou barvy koagulovaného koloidu. Původní maltosový koloid má žlutohnědou (medovou) barvu. Přídávky PDDA se tato barva postupně mění v červenou, hnědou, tmavě fialovou disperzi. Nakonec je disperze téměř čirá a obsahuje velké černě zbarvené částice, které jsou pozorovatelné pouhým okem. Velikost částic závisí nejen na přídávce PDDA, ale také na čase, resp. na časových intervalech, ve kterých jsou jednotlivé vzorky měřeny. Z tohoto důvodu bylo nutné celý proces zautomatizovat a při jednotlivých koagulačních procesech vždy dodržovat stejné postupy, časové prodlevy atd. Destabilizace nemodifikovaného koloidu stříbra pomocí 0,01% PDDA je patrná z měření velikosti částic přítomných v systému (Tabulka 2).

**Tabulka 2:** Změny velikosti částic (d) a polydisperzity (p) nestabilizovaného koloidu stříbra při agregiční studii provedené postupnými přídávky 0,01 hm.% PDDA, monitorované prostřednictvím metody DLS.

nestabilizovaný koloid		
0,01% PDDA [ml]	d [nm]	p
0,000	25,9	0,101
0,005	45,5	0,233
0,010	65,0	0,228
0,020	86,0	0,204
0,040	145,1	0,190
0,060	436,9	0,005
0,070	1080,8	0,158
0,080	1575,2	0,124
0,100	1790,2	0,096

Data získaná z DLS měření byla následně potvrzena UV-vis absorpčními spektry celého destabilizačního procesu. Již při přidavku 10  $\mu\text{l}$  roztoku 0,01% PDDA do systému je pozorovatelný nejen pokles absorpčního maxima v oblasti kolem 400 nm, ale zároveň dochází k vytvoření náznaku sekundárního maxima v oblasti kolem 500 nm, které koresponduje s primárně vytvořenými agregáty nanočástic stříbra. Následnými přidavky poté dochází k dramatičtějšímu poklesu absorpčního maxima, korespondujícího s nanočásticemi stříbra a zároveň k posunu sekundárního maxima do oblasti kolem 550 – 650 nm. Přídavek 70  $\mu\text{l}$  roztoku 0,01% PDDA do systému a vyšší již znamenají pouze vyhlazení celého spektra bez viditelného maxima, což souvisí se vznikem černých agregátů pozorovatelných již pouhým okem.



**Graf 1:** Studium agregační stability nemodifikovaných nanočástic stříbra. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.

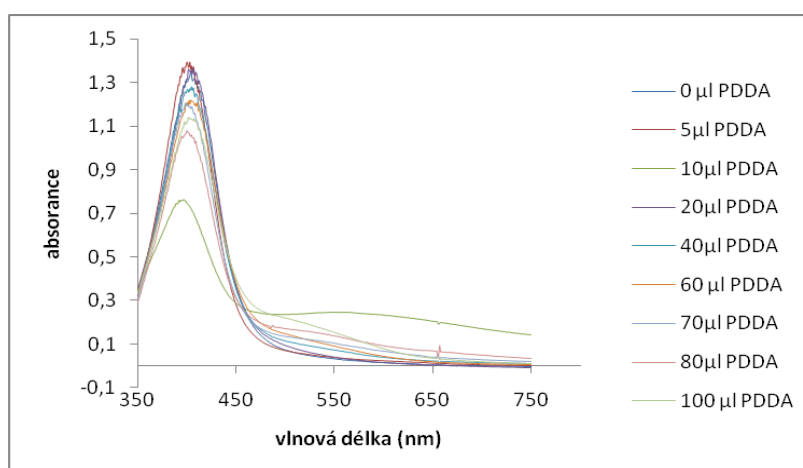
## 5.2 Modifikace při syntéze

Již nejnižší koncentrace (tj.  $\text{XG } 5 \cdot 10^{-6} \%$ ) přidávané XG při syntéze ovlivnila vlastní redukční proces. Došlo k mírnému nárůstu velikosti nanočástic stříbra. (Tabulka 3) S ohledem na systém neovlivněný, došlo k výraznému potlačení agregačních tendencí systému při koagulační studii. To je patrné z dat získaných z DLS a monitorujících velikostní změny v závislosti na přídávku PDDA do systému. (Tabulka 3)

**Tabulka 3:** Změny velikosti částic (d) a polydisperzity (p) při agregační studii systému modifikovaného  $5 \cdot 10^{-6}\%$  XG. Studie byla provedena postupnými přidavky 0,01 hm.% PDDA a monitorovaná prostřednictvím metody DLS.

XG o koncentraci $5 \cdot 10^{-6}\%$		
0,01% PDDA [ml]	1. měření	
	d [nm]	p
0,000	33,1	0,25
0,005	36,9	0,244
0,010	37,6	0,237
0,020	43,5	0,267
0,040	53,4	0,299
0,060	68,0	0,250
0,070	74,1	0,234
0,080	72,5	0,339
0,100	97,8	0,305

Stabilizační tendence tohoto nejnižšího přidavku XG do systému před vlastní redukcí jsou kromě výsledků z DLS patrné z i UV-vis absorpčních spekter. Na rozdíl od systému nestabilizovaného zde dochází k vytvoření náznaku sekundárního maxima až při přidavku 60  $\mu\text{l}$  roztoku 0,01% PDDA do systému. Nicméně v rámci stanového intervalu přidavku roztoku PDDA do systému rozhodně nedošlo k dramatickému poklesu primárního maxima, nárůstu sekundárního maxima či dokonce vyhlazení spektra bez pozorovatelného absorpčního maxima. Tento fakt poukazuje na nezanedbatelný stabilizační vliv XG na nanočástice stříbra.

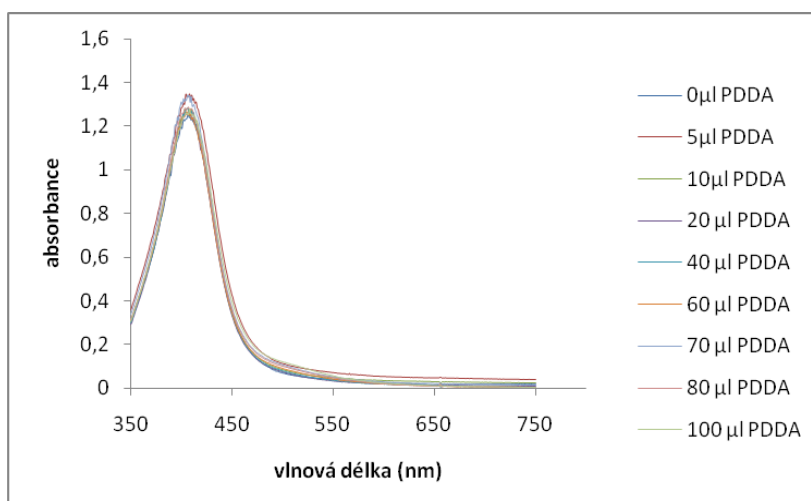


**Graf 2:** Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací  $5 \cdot 10^{-6}$  XG. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie

Dále byla syntéza nanočástic stříbra modifikovaná pomocí XG v následujících koncentracích:  $5 \cdot 10^{-5} \%$ ,  $1 \cdot 10^{-4} \%$ ,  $5 \cdot 10^{-4} \%$ . Ve všech případech došlo k nárůstu velikost syntetizovaných částic, ale rozhodně zde není patrný jakýkoliv trend. Vlivem vytvoření adsorpční vrstvy XG na nanočásticích stříbra ovšem dochází k posunu absorpčního maxima oproti systému nemodifikovanému. Ve všech případech je možné sledovat stabilizační tendence, ať již pomocí DLS dat či UV-vis absorpčních spekter. (Tabulka 4 – 6; Graf 3 – 6)

**Tabulka 1:** Změny velikosti částic (d) a polydisperzity (p) při agregační studii systému modifikovaného  $1 \cdot 10^{-5} \%$  XG. Studie byla provedena postupnými přidávkami 0,01 hm.% PDDA a monitorovaná prostřednictvím metody DLS.

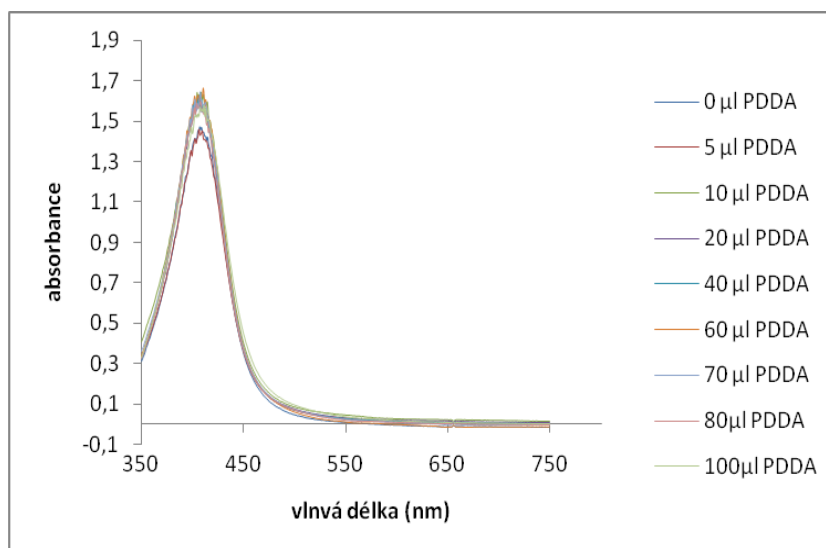
XG o koncentraci $1 \cdot 10^{-5} \%$		
0,01% PDDA [ml]	d [nm]	p
0,000	36,7	0,214
0,005	37,9	0,138
0,010	37,5	0,211
0,020	38,5	0,254
0,040	44,4	0,219
0,060	48,3	0,269
0,070	52,6	0,261
0,080	55,0	0,264
0,100	63,5	0,286



**Graf 3:** Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací  $1 \cdot 10^{-5} \%$  XG. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.

**Tabulka 5:** Změny velikosti částic (d) a polydisperzity (p) při agregační studii systému modifikovaného  $5 \cdot 10^{-5}\%$  XG. Studie byla provedena postupnými přidavky 0,01 hm.% PDDA a monitorovaná prostřednictvím metody DLS.

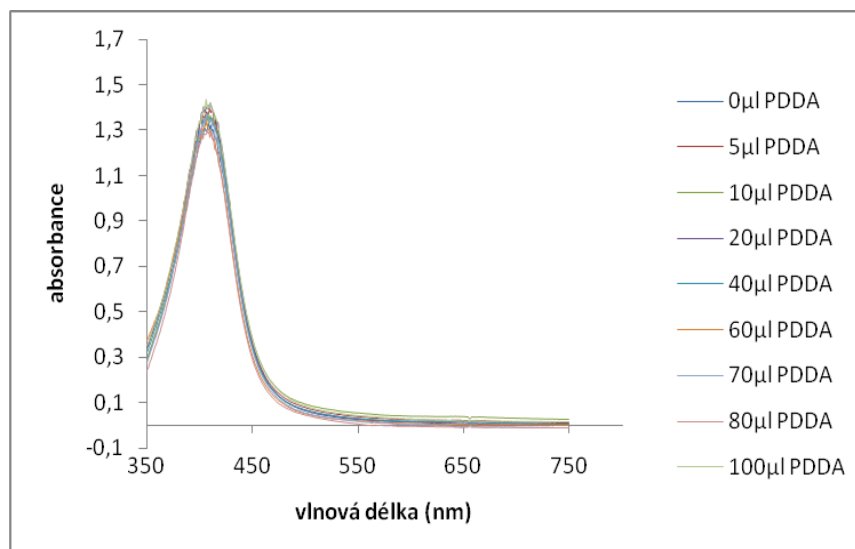
XG o koncentraci $5 \cdot 10^{-5}\%$		
0,01% PDDA [ml]	d [nm]	p
0,000	31,5	0,092
0,005	32,4	0,115
0,010	33,5	0,100
0,020	34,2	0,140
0,040	35,6	0,162
0,060	36,4	0,202
0,070	38,8	0,206
0,080	40,3	0,218
0,100	44,0	0,245



**Graf 4:** Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací  $5 \cdot 10^{-5}\%$  XG. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie

**Tabulka 6:** Změny velikosti částic (d) a polydisperzity (p) při agregační studii systému modifikovaného  $1.10^{-4}\%$  XG. Studie byla provedena postupnými přidávkami 0,01 hm.% PDDA a monitorovaná prostřednictvím metody DLS.

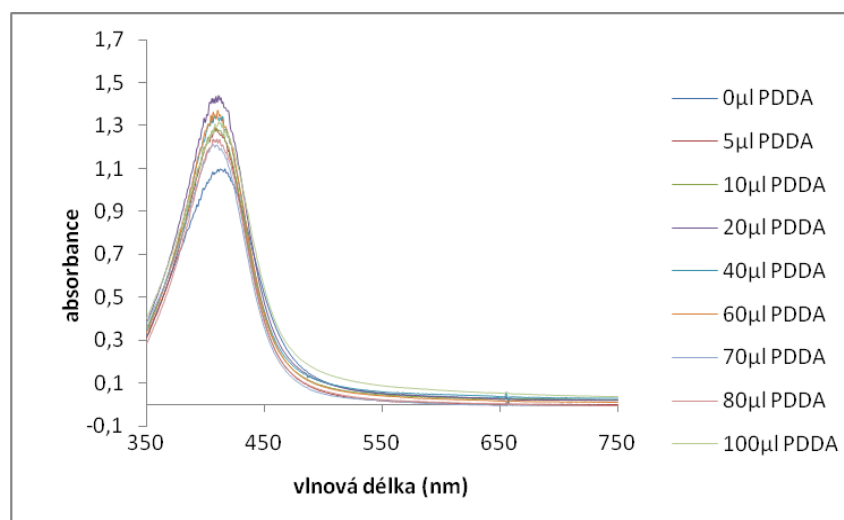
<b>XG o koncentraci <math>1.10^{-4}\%</math></b>		
0,01% PDDA [ml]	d [nm]	p
0,000	33,6	0,150
0,005	34,0	0,134
0,010	34,7	0,174
0,020	35,4	0,188
0,040	36,6	0,201
0,060	37,9	0,203
0,070	41,5	0,224
0,080	44,3	0,238
0,100	49,1	0,212



**Graf 5:** Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných XG při syntéze o koncentraci  $1.10^{-4}\%$ . Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.

**Tabulka 7:** Změny velikosti částic (d) a polydisperzity (p) při agregační studii systému modifikovaného  $5 \cdot 10^{-4}\%$  XG. Studie byla provedena postupnými přidávkami 0,01 hm.% PDDA a monitorovaná prostřednictvím metody DLS.

koncentrace XG $5 \cdot 10^{-4}\%$		
0,01% PDDA [ml]	d [nm]	p
0,000	45,1	0,259
0,005	44,5	0,287
0,010	43,9	0,281
0,020	51,4	0,279
0,040	50,7	0,272
0,060	51,2	0,292
0,070	67,0	0,280
0,080	70,9	0,272
0,100	62,3	0,301



**Graf 6:** Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací  $5 \cdot 10^{-4}\%$  XG. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.

Posledně jmenovaný systém ale nevykazuje zcela identické jevy, jako systémy předchozí. (graf 6) Navíc byl právě tento systém špatně charakterizovatelný pomocí DLS, protože je zde s největší pravděpodobností již relativně vysoká koncentrace XG.

### 5.3 Modifikace povrchu nanočástic stříbra po jejich syntéze

V této části práce byly používány nanočástice stříbra, které byly po přípravě modifikovány roztokem XG v následujících systémových koncentracích:  $5 \cdot 10^{-6}$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$ ,



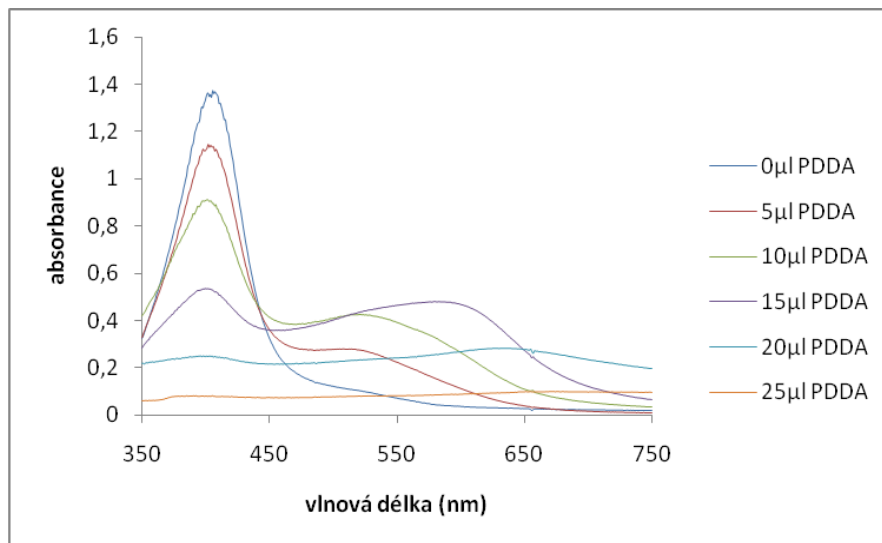
$5 \cdot 10^{-5}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$  a  $5 \cdot 10^{-4}$  hm%. Vzhledem k tomu, že se v tomto případě jednalo o modifikaci již existujících částic, bylo možné předpokládat vliv pouze na zvýšení agregační stability modifikovaných systémů, oproti systému nemodifikovanému, vlivem vytvoření adsorpční vrstvy XG. Tento parametr byl sledován opětovně pomocí koagulačního procesu, který byl detailně popsán výše. Cílem koagulačního procesu bylo získání klíčové informace o hodnotě kritické koagulační koncentrace (CCC).

Při přidávání 0,01 hm. % PDDA docházelo u vodných disperzí nanočástic stříbra modifikovaných vyššími koncentracemi XG k velkým spotřebám PDDA pro dosažení CCC. U poslední zmíněné koncentrace  $5 \cdot 10^{-4}$ % se dokonce CCC nepodařilo dosáhnout vůbec. Z důvodu velkých spotřeb byla počáteční koncentrace PDDA 0,01% zvýšena na koncentraci 0,05 hm. %. U této koncentrace dochází k rychlému nárůstu velikosti částic v závislosti na jednotlivých přídavech PDDA (Tabulka 8).

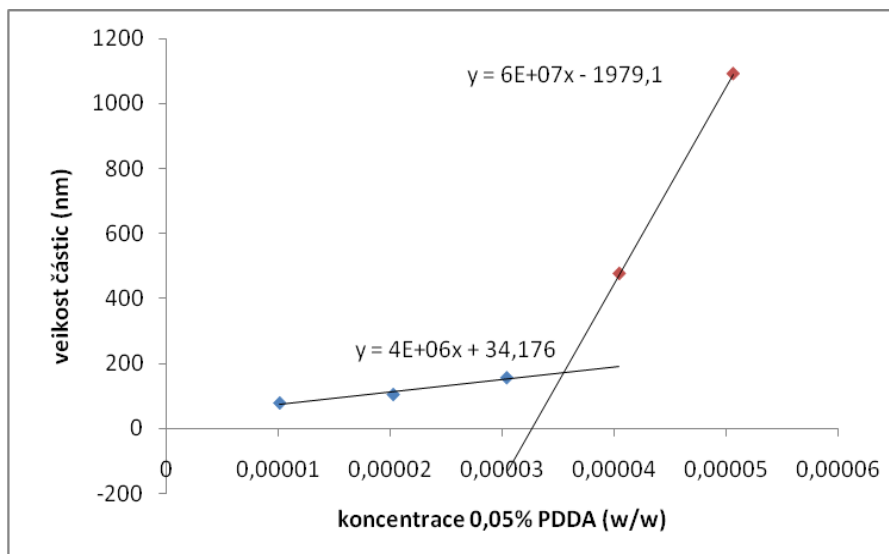
**Tabulka 8:** Změny velikosti částic a polydisperzity u nestabilizovaného koloidu stříbra při agregační studii provedené postupnými přídávky 0,05 hm. % PDDA, monitorované prostřednictvím metody DLS.

Přídavek 0,05% PDDA [μl]	d [nm]	p
0	26,8	0,043
5	77,5	0,217
10	103,6	0,181
15	155,5	0,174
20	477,4	0,010
25	1090,9	0,121

Oproti systému, který byl koagulován pomocí roztoku 0,01% PDDA, v tomto případě dochází k předpokládanému urychlení celého koagulačního procesu. Již po prvním přídávku 5 μl 0,05% PDDA do systému je patrný významný pokles absorpčního maxima, korespondujícího s povrchovým plasmonem nanočástic stříbra. Na druhou stranu okamžitě dochází k vytvoření nezanedbatelně intenzivního sekundárního maxima naznačujícího existenci koagulátů již právě po tomto prvním přídávku. (Graf 7) Ze závislosti velikosti částic na koncentraci PDDA v systému byla pak spočítána hodnota kritické koagulační koncentrace (graf 8), a to jakožto průsečík směrnic proložených přímkou pomalé a rychlé agregace.



**Graf 7:** Studium agregační stability nemodifikovaných nanočástic stříbra. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.

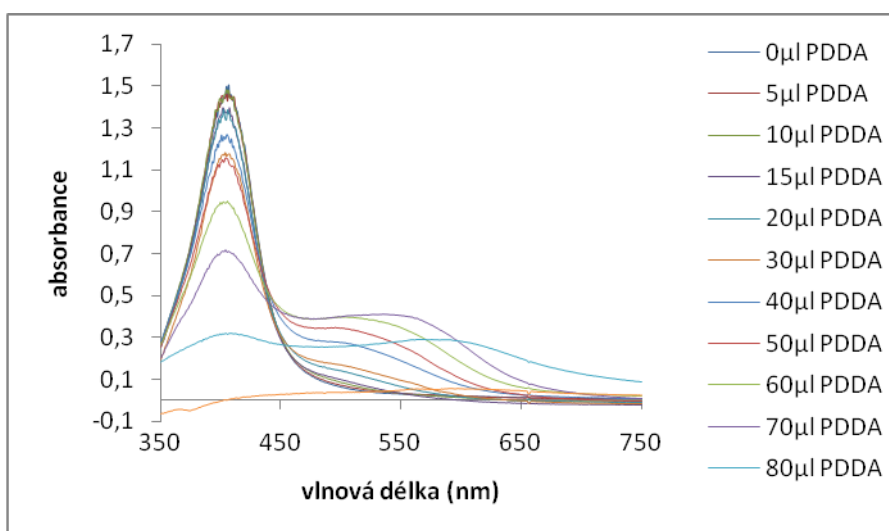


**Graf 8:** Závislost velikosti nanočástic stříbra na koncentraci PDDA při stabilizaci. Průsečík přímek, prokládající body grafu, udává hodnotu kritické koagulační koncentrace (CCC).

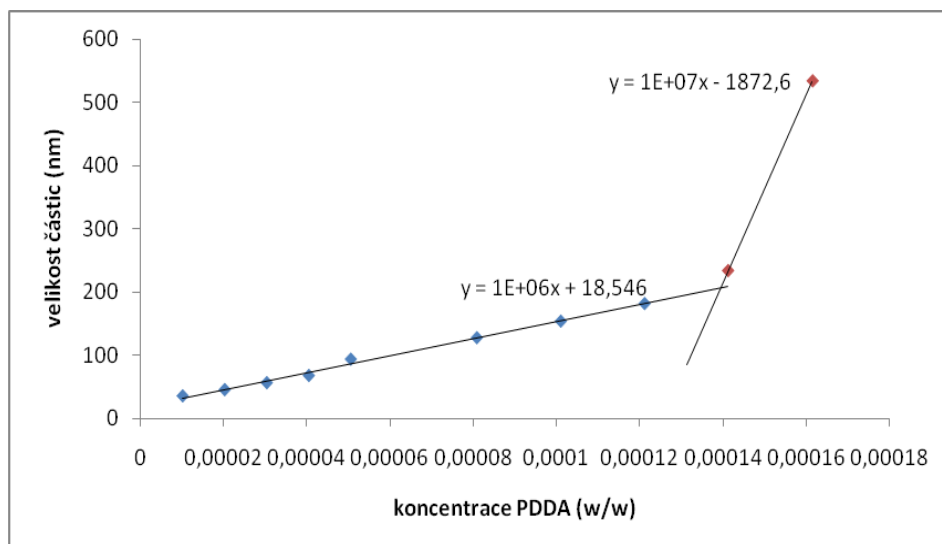
U systémových koncentrací XG rovných  $5 \cdot 10^{-6}\%$ ,  $1 \cdot 10^{-5}\%$  a  $5 \cdot 10^{-5}\%$  dochází k nárůstu spotřeby PDDA v důsledku již dříve diskutovaných stabilizačních jevů v důsledku rostoucí tloušťky adsorpční vrstvy na nanočásticích stříbra.

**Tabulka 9:** Změny velikosti částic (d) a polydisperzity (p) při agregační studii systému modifikovaného  $5 \cdot 10^{-6}\%$  XG. Studie byla provedena postupnými přidavky 0,05 hm.% PDDA a monitorovaná prostřednictvím metody DLS.

přídavek 0,05% PDDA [ $\mu\text{l}$ ]	d [nm]	p
0	26,3	0,227
5	35,2	0,225
10	45,1	0,252
15	56,1	0,269
20	67,6	0,299
30	93,5	0,338
40	127,6	0,303
50	153,9	0,287
60	181,9	0,246
70	233,4	0,197
80	533,3	0,008



**Graf 9:** Studium agregační stability nanočástic stříbra již dříve modifikovaných při syntéze koncentrací  $5 \cdot 10^{-6}\%$  XG. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.



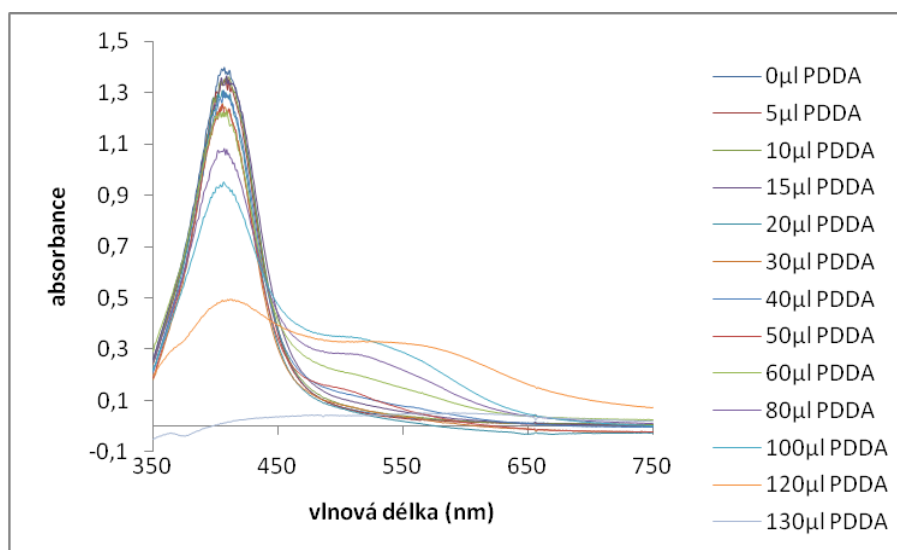
**Graf 10:** Závislost velikosti nanočástic stříbra modifikovaných XG ( $5 \cdot 10^{-6}\%$ ) na koncentraci PDDA v systému. Průsečík přímek prokládajících body grafu udává hodnotu kritické koagulační koncentrace (CCC).

Z pohledu UV/VIS absorpčních spekter nacházíme první destabilizační tendence systému, který byl modifikovaný  $5 \cdot 10^{-6}\%$  XG, u přídavku  $10 \mu\text{l}$  roztoku  $0,05\%$  PDDA. (Graf 9) Nicméně v tomto případě se jedná pouze o pomalou agregaci, což je velmi dobře reflektováno v datech naměřených pomocí DLS. (Tabulka 9, Graf 10)

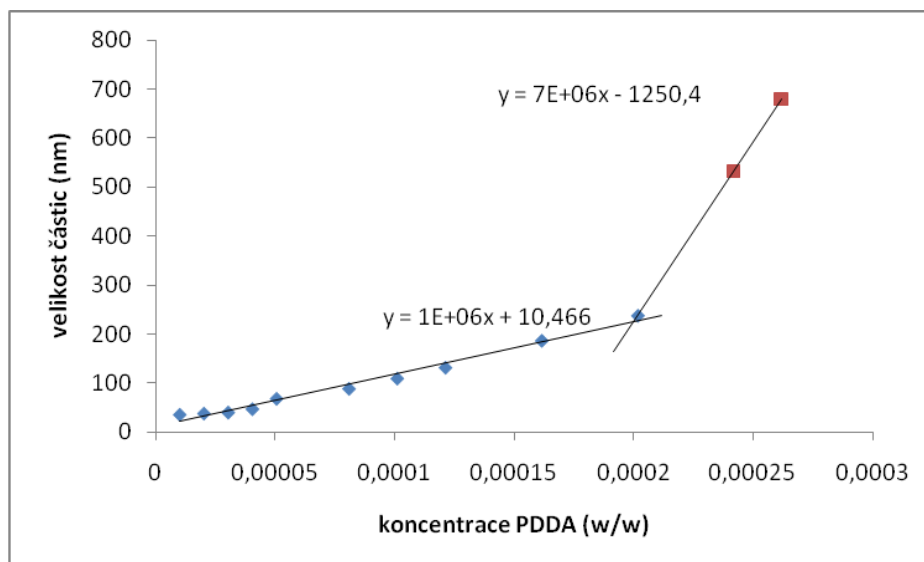
Systém, který byl modifikován přídavkem XG v systémové koncentraci  $1 \cdot 10^{-5}\%$ , vykazoval opět oproti systému, který byl modifikován koncentrací  $5 \cdot 10^{-6}\%$ , vyšší agregátní stabilitu, což je velmi dobře patrné, jak z DLS měření (Tabulka 10), tak z UV/VIS absorpčních spekter. Vzhledem k tomu, že bylo v obou případech pracováno s částicemi obdobných velikostních charakteristik, tyto stabilizační tendence vůči agregaci lze patrně vysvětlit změnou tloušťkou adsorbované ochranné vrstvy molekul XG. Velikost povrchu částic zůstává zachována, vzhledem k tomu, že pracujeme se stejným objemem disperze. Množství XG se ale zvyšuje, a tudíž může docházet ke kompaktnějšímu pokrytí povrchu či vytvoření silnější adsorpční vrstvy na povrchu jednotlivých částic. Silnější či kompaktnější ochranná vrstva pak efektivněji brání přiblížení jednotlivých částic a případně jejich následné koagulaci ve větší agregáty.

**Tabulka 10:** Změny velikosti částic (d) a polydisperzity (p) při agregační studii systému modifikovaného  $1 \cdot 10^{-5}\%$  XG. Studie byla provedena postupnými přidavky 0,05 hm.% PDDA a monitorovaná prostřednictvím metody DLS.

Přídavek 0,05% PDDA [ $\mu\text{l}$ ]	d [nm]	p
0	28,5	0,057
5	35,5	0,110
10	37,9	0,203
15	39,9	0,267
20	46,9	0,298
30	68	0,274
40	88,5	0,295
50	109,4	0,334
60	131,6	0,336
80	186,6	0,291
100	237,7	0,294
120	532,5	0,172
130	680,3	0,320



**Graf 11:** Studium agregační stability nanočástic stříbra již dříve modifikovaných při syntéze koncentrací  $1 \cdot 10^{-5}\%$  XG. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.



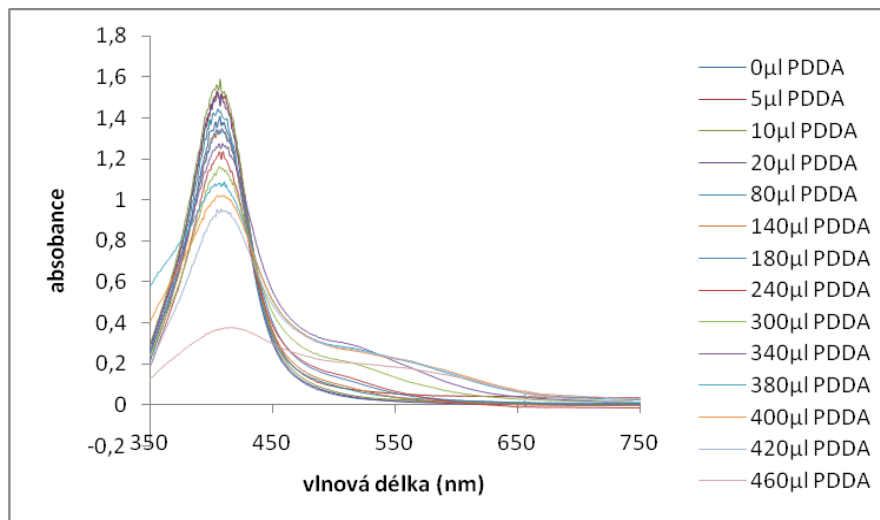
**Graf 12:** Závislost velikosti nanočástic stříbra na koncentraci PDDA při stabilizaci XG o koncentraci  $1 \cdot 10^{-5}\%$ . Průsečík přímk, prokládajících body grafu udává hodnotu kritické koagulační koncentrace (CCC).

Na základě naměřených DLS dat byla spočítána hodnota CCC (Graf 12), která bude diskutována v závěru této kapitoly.

Obdobné tendence pak byly pozorovány i u vyšší, následně testované koncentrace XG rovné  $5 \cdot 10^{-5}\%$ . (Tabulka 11)

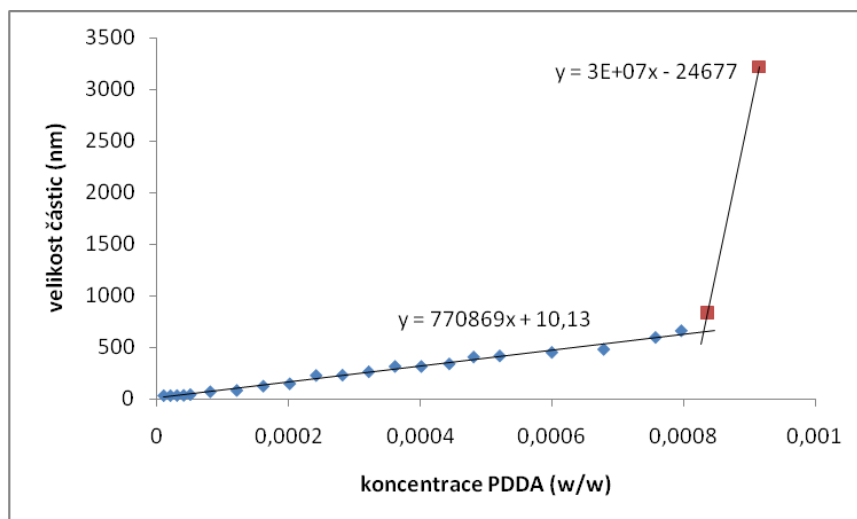
**Tabulka 11:** Změny velikosti částic (d) a polydisperzity (p) při agregační studii systému modifikovaného  $5 \cdot 10^{-5}\%$  XG. Studie byla provedena postupnými přidávkami 0,05 hm.% PDDA a monitorovaná prostřednictvím metody DLS.

Přídavek 0,05% PDDA [μl]	d [nm]	p	Přídavek 0,05% PDDA [μl]	d [nm]	p
0	29,6	0,122	160	263,7	0,291
5	32,4	0,130	180	315	0,262
10	32,4	0,172	200	315,1	0,295
15	33,5	0,205	220	339,6	0,333
20	35,3	0,207	240	406,2	0,304
30	42,4	0,182	260	417	0,336
40	70	0,142	300	451,3	0,296
60	83	0,185	340	480,4	0,363
80	124,3	0,196	380	595,8	0,344
100	147,2	0,240	400	660,4	0,357
120	228	0,216	420	835,1	0,339
140	231,2	0,223	460	3220,4	0,079



**Graf 13:** Studium agregační stability nanočástic stříbra již dříve modifikovaných při syntéze koncentrací  $5 \cdot 10^{-5}\%$  XG. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.

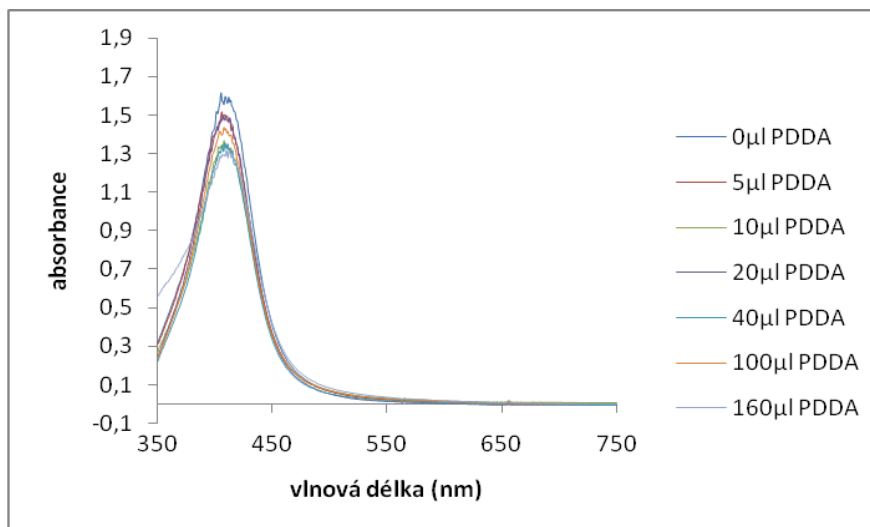
Na základě naměřených DLS dat byla spočítána hodnota CCC, která bude diskutována v závěru této kapitoly.



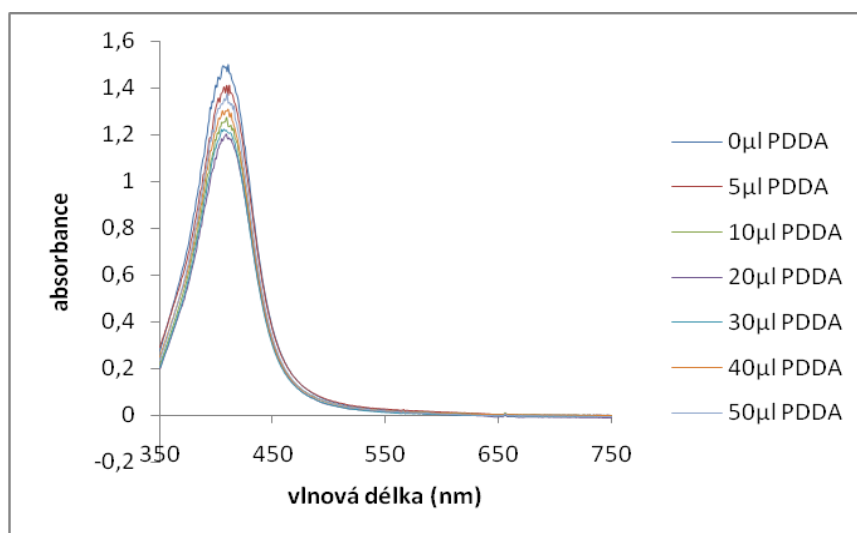
**Graf 14:** Závislost velikosti nanočástic stříbra na koncentraci PDDA při stabilizaci XG o koncentraci  $5 \cdot 10^{-5}\%$ . Průsečík přímk, prokládajících body grafu udává hodnotu kritické koagulační koncentrace (CCC).

Následně testované systémy nanočástic stříbra obsahující XG v koncentracích  $1 \cdot 10^{-4}\%$  a  $5 \cdot 10^{-4}\%$  byly již v podstatě necharakterizovatelné z hlediska agregační stability obsažených částic pomocí DLS. Důvodem je patrně již relativně vysoká koncentrace

XG v systému. Z tohoto důvodu byla pořízena alespoň UV/VIS absorpční spektra celého koagulačního procesu. (Graf 15 a 16). Je nezpochybnitelné, že právě tato spektra jsou nezvratným důkazem o pozitivním vlivu na agregátní stabilizaci vodné disperze nanočástic stříbra xanthanové gumy v těchto koncentracích.



**Graf 15:** Studium agregátní stability nanočástic stříbra již dříve modifikovaných při syntéze koncentrací  $1 \cdot 10^{-4}\%$  XG. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.



**Graf 16:** Studium agregátní stability nanočástic stříbra již dříve modifikovaných při syntéze koncentrací  $5 \cdot 10^{-4}\%$  XG. Změny v systému byly sledovány pomocí UV/VIS spektroskopie.

Pro systémy obsahující XG v následujících koncentracích:  $5 \cdot 10^{-6}\%$ ,  $1 \cdot 10^{-5}\%$  a  $5 \cdot 10^{-5}\%$  byla na základě DLS měření (Graf 8, 10, 12, 14), stanoveny hodnoty CCC. (Tabulka 12) Z těchto hodnot je patrné, že již vlivem XG o koncentraci  $5 \cdot 10^{-6}\%$  dochází významnému ovlivnění agregátní stability nanočástic stříbra v jejich vodné disperzi.



Téměř řádový rozdíl oproti systému nemodifikovanému je toho nezvratným důkazem. Stanovené hodnoty CCC nesporně poukazují na fakt, že se zvyšující se koncentrací XG v systému dochází k razantnímu nárůstu agregační stability. (Tabulka 12) Toto tvrzení je ale platné v tom případě, že částice, které jsou modifikovány, vykazuje obdobné částicové charakteristiky, tzn. průměrnou velikost částic a polydisperzitu systému.

**Tabulka 12** : Experimentálně stanovené hodnoty kritické koagulační koncentrace (CCC) pro systém nemodifikovaný a systémy modifikované pomocí XG.

<b>koncentrace XG</b>	<b>hodnota CCC</b>
Nestab.koloid	$3,5951 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-6}$	$2,0127 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$2,10144 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$8,44607 \cdot 10^{-4}$

## 6 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo studium modifikace nanočástic stříbra ve vodné disperzi s cílem jejich stabilizace. Pro přípravu nanočástic stříbra byla zvolena modifikovaná Tollensova metoda. Ta je založena na redukci komplexního kationtu  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  pomocí redukčního sacharidu, D-maltosy. Způsoby modifikace byly studovány ve dvou módech, a to přidavkem modifikátoru při syntéze a po syntéze nanočástic stříbra. Jako modifikující látka byl zvolený polymer mající polysacharidový charakter – xanthanová guma. Tento polysacharid byl použit za účel zajištění biokompatibility případného produktu. Vliv tohoto polymeru byl sledován prostřednictvím změn v základních vlastnostech částic a s tím spojeného agregačního chování. Získané výsledky byly vyhodnoceny s ohledem na nemodifikovaný systém.

V prvním případě, tedy v případě modifikace celého syntetického procesu, se přítomnost modifikátoru opravdu projevila na vlastních částicových charakteristikách. Nanočástice stříbra byly větší než v případě klasického Tollensova postupu. Nicméně jakékoliv trendy, s ohledem na snižující se nebo zvyšující se koncentraci xanthanové gumy v koncentrační řadě  $5 \cdot 10^{-6} \%$ ,  $1 \cdot 10^{-5} \%$ ,  $5 \cdot 10^{-5} \%$ ,  $1 \cdot 10^{-4} \%$ ,  $5 \cdot 10^{-4} \%$ ., pozorovány nebyly. Mluvíme-li o vlivu použitého modifikátoru na stabilitu systému vůči agregaci, lze s naprostou jistotou tvrdit, že se zvyšující se koncentrací použitého modifikátoru docházelo i ke zvýšení agregátní stability.

V rámci druhé části práce byly zkoumány systémy, které byly modifikovány až po vlastní syntéze nanočástic stříbra. V tomto ohledu bylo možné očekávat pouze dopad na agregátní stabilitu systému a jakékoliv změny, týkající se změny velikosti částic či polydisperzi systému, bylo možné okamžitě zanedbat. Všechny testované koncentrace XG vykazovaly stabilizační efekt. S ohledem na podobnost částic přítomných v testovaných systémech (obdobná velikost částic a polydisperzita systému) lze tvrdit, že čím vyšší byla koncentrace XG v systému, tím lepší stabilizační efekt vůči agregaci částic v systému byl pozorován. Tento jev bezesporu souvisí s vytvořením adsorpční vrstvy polymeru na částicích. Vzhledem k tomu, že jsou si částice podobné, zvyšující se koncentrace znamená pouze to, že dojde ke kompaktnějšímu obalení všech přítomných částic či k tomu, že adsorpční vrstava bude silnější. Tato úvaha byla podpořena i stanovenými hodnotami CCC pro systémy s obsahem XG v koncentracích  $5 \cdot 10^{-6} \%$ ,  $1 \cdot 10^{-5} \%$ ,  $5 \cdot 10^{-5} \%$ . Hodnoty CCC se pro tyto systémy řádově a více lišily oproti systému, který nebyl modifikován.

Závěrem lze tedy použitý biokompatibilní modifikátor XG označit jako poměrně dobrý stabilizátor nanočástic stříbra. V poměrně nízkých koncentracích bylo právě pomocí tohoto polysacharidu dosaženo zvýšení agregátní stability částic jím modifikovaných. Rozhodně je ale nutné připomenout, že XG nelze použít jako dobrý modifikátor vlastních syntetických přístupů. Vliv na změnu základních částicových parametrů byl totiž dle provedených experimentů zanedbatelný.

## 7 Summary

The aim of this work was to study the modification of silver nanoparticles (NPs) in the aqueous dispersion with the aim to stabilize them. For the preparation of the silver NPs the method of a modified Tollens process was chosen. This method is based on the reduction of the complex cation  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  with a reducing saccharide, D-maltose in our case. The synthetic procedure was then modified by the addition of a substance of polysaccharide nature - xanthan gum (XG), which played the role of the modifier/stabilizer. This substance was used because it can ensure biocompatible coating of the particles. The influence of the polymer was studied through the changes in the fundamental properties of particles and through the response on the initiated aggregation behavior. The modification was performed in two modes – once the modifier was added in the course of the syntheses and in the second mode the modifier was added post-syntheses. The impact of the performed modification, by the biocompatible xanthan gum, was evaluated due to the reference system involving the unmodified particles.

In the first case, i.e. in case when the modifier was added in the course of the reduction process, the impact on the fundamental particle characteristics was expected. The as-prepared silver NPs were slightly larger than the particles prepared by classical Tollens process but no trends in these results could be found. However, it is necessary to emphasize that the aggregation stability was even in this case gradually enhanced with the increasing concentration of XG in the system.

In the second part of this work the systems were modified after the syntheses of the silver NPs and therefore only impact on the aggregation behavior could have been expected. All the tested XG concentrations showed a certain stabilizing effect. Based on these experiments it can be concluded that the higher concentration of XG was tested in the system, the more stabilizing effect could be observed. This phenomenon is undoubtedly related to the formation of a polymer adsorption layer on the particles. As the particles were similar in parameters, the higher XG concentration resulted either in more compact or thicker adsorption layer. This conclusion can be supported by the CCC values for systems containing XG in concentrations  $5 \cdot 10^{-6} \%$ ,  $1 \cdot 10^{-5} \%$ ,  $5 \cdot 10^{-5} \%$ . CCC values for these systems.

Finally, the stabilizing effect of tested biocompatible modifier XG on the silver NPs was considered reasonable. Even the relatively low concentrations of XG were able

to enhance the aggregation stability of the particles. However, it must be highlighted that this modifier is not entirely suitable for the tailored syntheses of the silver NPs that are expected to be of completely different particle characteristics. The effect on these parameters (i.e. diameter or polydispersity) can be considered negligible.

## 8 Literatura

- <sup>1</sup> D. H. Everet: *Basic Principles of Colloid Science*. London: Royal Society of Chemistry 1992.
- <sup>2</sup> E. D. Ščukin, A. V. Percov a E. A. Amelinová: *Koloidní chemie*. Academia, Praha 1990.
- <sup>3</sup> J. Pouchlý: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. VŠCHT v Praze, Praha 2001.
- <sup>4</sup> V. K. Sharma, R. A. Yngard, Y. Lin, *Advances in Colloid and Interface Science*, 145 (2009) 83-96.
- <sup>5</sup> V. Kalous, Z. Pavlíček: *Biofyzikální chemie*. SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1980.
- <sup>6</sup> P. W. Atkins: *Fyzikální chemie, část 2b*. STU, Bratislava 1990.
- <sup>7</sup> D. J. Shaw: *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2003.
- <sup>8</sup> L. Bártovská, M. Šišková: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5th ed. VŠCHT, Praha, 2005.
- <sup>9</sup> R. Brdička, J. Dvořák: *Základy fyzikální chemie*. Academia, Praha 1977.
- <sup>10</sup> L. Šimek, J. Hrnčír: *Fyzikální chemie II (Koloidní a makromolekulární systémy)*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, fakulta technologická, Zlín 2004.
- <sup>11</sup> S. S. Vojuckij: *Kurs koloidní chemie*, SNTL– Nakladatelství technické literatury, Praha 1984.
- <sup>12</sup> ZNAMENÁČEK, Jiří; JIRÁK, Jiří; NIČ, Miloslav. [Http://vydavatelstvi.vscht.cz](http://vydavatelstvi.vscht.cz) [online]. 1.0. Praha : Vydavatelství VŠCHT Praha, c2005 [cit. 2010-08-11]. Modely elektrické dvojvrstvy. Dostupné z WWW: <[http://eso.vscht.cz/cache\\_data/1028/vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/modely\\_elektricke\\_dvojvrstvy.html](http://eso.vscht.cz/cache_data/1028/vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/modely_elektricke_dvojvrstvy.html)>.
- <sup>13</sup> J. C. Jones, C. McLaughlin, D. Littlejohn, D. A. Sadler, D. Graham, W. E. Smith. *Analytical Chemistry*, 71 (1999) 596-601.
- <sup>14</sup> R. Brdička, M. Kalousek, A. Schutz: *Úvod do fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1963.
- <sup>15</sup> W. J. Moore: *Fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1979.
- <sup>16</sup> J. Soukupová, L. Kvítek, A. Panáček, T. Nevěčná, R. Zbořil. *Material Chemistry and Physics*, 111 (2008) 77-81.
- <sup>17</sup> A.K. Singh, D. Senapati, A. Neely, G. Kolawole, C. Hawker, P. Ch. Ray. *Chemical Physics Letters*, 481 (2009) 94-98.

- <sup>18</sup> Y. Hu, J. Ge, D. Lim, T. Zhang, Y. Yin. *Journal of Solid State Chemistry*, 181 (2008) 1524-1529.
- <sup>19</sup> S-H. Choi, Y-P. Zhang, A. Gopalan, K.-P. Lee, H-D. Kang. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engeneering Aspects*, 256 (2005) 165-170.
- <sup>20</sup> I. Lee, S. W. Han, K. Kim. *Journal of Raman Spectroscop*, 32 (2001) 947.
- <sup>21</sup> P. Smejkal, B. Vlckova, M. Prochazka, P. Mojzes, J. Pflieger. *Journal of Molecular Structure*, 483 (1999) 225- 229.
- <sup>22</sup> M. Prochazka, P. Mojzes, J. Stepanek, B. Vlckova, P. Y. Turpin. *Analytical Chemistry*, 69 (1997) 5103-5108.
- <sup>23</sup> Y. H. Chen, C. S. Yeh. *Colloid Surface A*, 197 (2002) 133-139.
- <sup>24</sup> T.Tsuji, N. Watanabe, M. Tsuji. *Applied Surface Science*, 211 (2003) 189.
- <sup>25</sup> R. J. Hunter, in „Foundations of colloid science“ (Oxford University Press Inc., New York (2001), 38
- <sup>26</sup> P. C.Lee and D. Meisel, *Journal of Physical Chemistry*, 86 (1982) 3391.
- <sup>27</sup> J. A. Creighton, C. G. Blatchford, M. G. Albrecht, *Journal Chemical Society, Faraday Transactions*, 275 (1979) 790.
- <sup>28</sup> B. Vlckova; X. J. Gu; M. Moskovits: *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 1588-1593.
- <sup>29</sup> W.C. Bell, M. L. Myrick, *Journal of Colloid and Interface Science*, 242 (2001) 300.
- <sup>30</sup> A. Pal, S. Shah, S. Devi. *Material Chemistry and Physics*, 114 (2009) 530-532.
- <sup>31</sup> K.E.J. Lehtinen, U. Backman, J.K. Jokiniemi, M. Kulmala. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274 (2004) 526-530.
- <sup>32</sup> GIBBS, Ronald J. *Silver Coloids*. Newark: DE 19711, 1999. 40 s. ISBN 0-9676992-0-7.
- <sup>33</sup> T. M. Benn, P. Westerhoff. *Environmental Science and Technology*, 42 (2008) 4133-4139.
- <sup>34</sup> M. J. Zohuriaan, F. Shokrolahi. *Polymer Testing*, 23 (2004) 575-579.
- <sup>35</sup> E. I. Yaseen, T.J. Herald, F. M. Aramouni, S. Alavi. *Food Research International*, 38 (2005) 111-119.
- <sup>36</sup> S. Rosalam, R. England: *Enzyme and Microbial Technology* 39 (2006) 197-207,
- <sup>37</sup> ZAMORA, Antonio. *Www.scientificpsychic.com* [online]. 2005 [cit. 2010-08-11]. Dostupné z WWW:<<http://www.scientificpsychic.com/fitness/carbohydrates2.html>>.