

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI**

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**Příprava vodných, vysoce koncentrovaných  
disperzí nanočástic stříbra s cílem jejich využití  
jako aditiv pro nanovláknenné polymerní  
systémy**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Autor:	Tereza Jeklová
Studijní program:	B1407 Chemie
Studijní obor:	Aplikovaná chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	RNDr. Jana Soukupová, Ph.D.
Rok:	2022

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně, a že všechny citace z použitých literárních zdrojů jsou přesné a úplné.

V Olomouci dne 9.5.2022

.....

podpis

### **Poděkování**

Ráda bych poděkovala své vedoucí bakalářské práce RNDr. Janě Soukupové, Ph.D. za ochotu, trpělivost, pomoc, odborné a cenné rady, a hlavně čas, který mi věnovala jak při práci v laboratoři, tak i při konzultacích.

## **Bibliografická identifikace**

<b>Jméno a příjmení autora:</b>	Tereza Jeklová
<b>Název práce:</b>	Příprava vodných, vysoce koncentrovaných disperzí nanočástic stříbra s cílem jejich využití jako aditiv pro nanovláknenné polymerní systémy
<b>Typ práce:</b>	Bakalářská
<b>Pracoviště:</b>	Katedra fyzikální chemie
<b>Vedoucí práce:</b>	RNDr. Jana Soukupová, Ph.D.
<b>Rok obhajoby:</b>	2022

### **Abstrakt:**

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou vysoce koncentrovaných disperzí nanočástic stříbra, jejich převodem do podoby prášku a následným zabudováním disperzí a prášku do matrice polymeru za účelem modifikace nanovláken. Disperze nanočástic stříbra byly připraveny redukcí dusičnanu stříbrného pomocí termálně indukovaného procesu za přítomnosti multifunkčního rozvětveného polymeru a bez přídavku redukčního činidla a jakýchkoliv aditivních stabilizátorů. Následně byly tyto disperze vysušeny a převedeny do podoby prášku: Jak disperze, tak prášek byly aplikovány jako aditivum při přípravě polymerních vláken.

**Klíčová slova:** nanočástice, nanovláknna, stříbro, modifikace, disperze, prášek

<b>Počet stran:</b>	40
<b>Počet příloh:</b>	0
<b>Jazyk:</b>	Český

## **Bibliographical identification**

**Author`s first name**

**and surname:** Tereza Jeklová

**Title:** Synthesis of Highly Concentrated Aqueous Dispersion of Silver Nanoparticles and Their Application as Additives in Nanofibrous Polymer Systems

**Type of thesis:** Bachelor

**Department:** Department of Physical Chemistry

**Supervisor:** RNDr. Jana Soukupová, Ph.D.

**The year of presentation:** 2022

### **Abstract:**

This bachelor paper covers the preparation of highly concentrated dispersions of silver nanoparticles, their conversion into powder and subsequent incorporation of dispersions and powder into the polymer matrix in order to form nanofibers. Silver nanoparticle dispersions were prepared by reduction of silver nitrate using a thermally induced process in the presence of a multifunctional branched polymer and without the addition of a reducing agent and any additive stabilizers. The as prepared dispersion side by side with the silver nanoparticle powder were then used as additives in process of polymer nanofiber preparation.

**Keywords:** nanoparticles, nanofibers, silver, modification, dispersion, powder

**Number of pages:** 40

**Number of appendices:** 0

**Language:** Czech

# Obsah

<b>1. ÚVOD</b>	<b>7</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST</b>	<b>8</b>
2.1. DISPERZNÍ SOUSTAVY	8
2.2. VZNIK DISPERZNÍCH SOUSTAV	8
2.3. KOLOIDNÍ SOUSTAVY	9
2.3.1. <i>Vlastnosti koloidních soustav</i>	10
2.3.2. <i>Metody přípravy koloidních soustav</i>	13
2.3.3. <i>Metody přípravy nanočástic stříbra</i>	14
2.3.4. <i>Antibakteriální a antimikrobiální aktivita</i>	19
2.3.5. <i>Toxicita</i>	20
2.3.6. <i>Využití nanočástic stříbra</i>	20
2.4. NANOVLÁKENNÉ POLYMERNÍ SYSTÉMY	21
2.4.1. <i>Elektrostatické zvlákňování</i>	21
<b>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>23</b>
3.1. CHEMIKÁLIE	23
3.2. PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ	23
3.3. METODIKA	24
3.3.1. <i>Příprava AgNPs redukcí pomocí BPEI</i>	24
3.3.2. <i>Převod disperzí do podoby prášku</i>	26
3.3.3. <i>Příprava neorientovaných vláken</i>	26
<b>4. VÝSLEDKY A DISKUZE</b>	<b>28</b>
4.1. PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE DISPERZE NANOČÁSTIC STŘÍBRA	28
<b>5. ZÁVĚR</b>	<b>36</b>
<b>6. SUMMARY</b>	<b>37</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIE</b>	<b>CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.</b>
7.1. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	40

# 1. Úvod

Nanočástice kovů jsou známé a využívané již po staletí. Jejich použití najdeme již ve 4. století u starověkých Římanů, kteří byli schopni vyrobit tzv. Lykurgovy poháry, kde využili dnes známé nanotechnologické produkty ve formě nanočástic kovů k probarvení skelných ploch. Do sklářského kmene byly tehdy umístěny nanočástice Ag a Au, které specifickým způsobem interagují s dopadajícím světlem. Velkým specifickým těchto pohárů je navíc fakt, že jejich barva se odvíjí od umístění světelného zdroje. Pokud je světelný zdroj umístěn vně je barva pohárů červená a v případě, že je uvnitř, pak je jejich barva zelená. Charakteristické optické vlastnosti některých nanočástic kovů byly poté dále používány po celá století za účelem vytváření barevného efektu na keramice či porcelánu. (Freestone, et al., 2007)

Nanočástice stříbra, jakožto jeden z typických reprezentantů nanočástic kovů, jsou v dnešní době využívány pro své zajímavé fyzikálně-chemické a biologické vlastnosti, které zahrnují antibakteriální vlastnosti, dobrou vodivost a úžasné katalytické vlastnosti. Jejich využití najdeme v celé řadě odvětví jako je lékařství, potravinářství nebo třeba farmacie. (Zhang, et al., 2016) Antibakteriální aktivita je známá po mnoho let a zájem o nanočástice stříbra je možné datovat zpět do starověkého Řecka a Říma. (Gnanadhas, et al., 2013) V dějinách sice došlo k odklonu od tohoto antimikrobiálního činidla, ale dochází k jeho rehabilitaci s ohledem na výskyt bakterií rezistentních vůči antibiotikům. (Wong & Liu, 2010) Nanočástice stříbra ale disponují i vynikajícími katalytickými účinky. Pro studium katalytické aktivity se využívají stabilní nanočástice stříbra, jejichž katalytická aktivita je závislá na jejich velikosti, potažmo velikosti specifického povrchu těchto částic. (Abou El-Nour, et al., 2010)

V experimentální části bude pozornost věnována přípravě nanočástic stříbra ve vodném prostředí o vysoké koncentraci. Tento typ disperze je preferován, mají-li být nanočástice stříbra dále používány v rozličných aplikacích. K dosažení tohoto cíle bude použita klasická redukce prekursoru nanočástic stříbra, tj.  $\text{AgNO}_3$ , vhodným redukčním činidlem. Volba redukčního činidla bude provedena tak, aby samo činidlo dokázalo nanočástice stabilizovat oproti nechtěným agregačním procesům. Připravené nanočástice stříbra budou následně převedeny do podoby prášku a zabudovány do matrice polymeru. Z tohoto polymeru budou dále připravena vlákna pomocí metody elektrostatického zvlákňování.

## 2. Teoretická část

### 2.1. Disperzní soustavy

Disperzní soustavy jsou soustavy tvořené dvěma základními částmi – disperzním podílem a disperzním prostředím. Spojitou část disperzní soustavy tvoří disperzní prostředí, ve kterém je rozptýlen disperzní podíl ve formě částic. Podle toho, zda disperzní podíl představuje samotnou fázi nebo zda se liší svým chemickým složením od disperzního prostředí, mluvíme o disperzní fázi nebo disperzní složce. (Bartovská & Šišková, 2005)

Disperzní soustavy jsou převážně vícesložkové; dominující jsou soustavy heterogenní vícesložkové, dalšími příklady jsou všechny druhy homogenních vícesložkových roztoků. Ve vzácných případech vznikají soustavy jednosložkové heterogenní (příkladem může být vlhká pára, kdy se jedná o směs syté páry a kapiček kapaliny), které jsou však labilní. (Bartovská & Šišková, 2005)

Vícesložkové heterogenní soustavy jsou takové, které obsahují dvě fáze – disperzní fázi a disperzní prostředí, mezi jejichž částicemi existuje fázové rozhraní. Naopak vícesložkové homogenní soustavy jsou tvořené dvěma složkami – disperzní fázi a disperzním prostředím, a jen jednou fází. V tomto případě se zde nenachází rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím, a to právě z důvodů rozptýlení složky disperzní fáze na drobné částice ve složce disperzního prostředí (příkladem může být cukr ve vodě). (Bartovská & Šišková, 2005; Kvítek & Panáček, 2007)

### 2.2. Vznik disperzních soustav

Disperzní soustavy mohou vznikat kondenzací pravých roztoků či jednosložkových homogenních soustav, či dispergováním makroskopických fází. Tyto způsoby vzniku jsou podmíněny přechodným postavením disperzních soustav mezi makroskopickými heterogenními a homogenními soustavami. (Ščukin, et al., 1990)



Disperzní soustavy můžeme rozdělit na termodynamicky rovnovážné a nerovnovážné. Termodynamicky rovnovážné vznikají samovolným dispergováním, nepotřebují dodatečnou stabilizaci a označují se jako lyofilní soustavy. Nerovnovážné jsou podstatně častější, vznikají buď dodáním práce (např.: mechanické) nebo díky vnitřním procesům, které probíhají v soustavě a označují se jako lyofobní. Na rozdíl od rovnovážných soustav vyžadují nerovnovážné soustavy stabilizaci, jinak jsou nestálé. (Ščukin, et al., 1990)

### **2.3. Koloidní soustavy**

Koloidní soustavy jsou jedním ze základních typů disperzních soustav. Jedná se nejčastěji o vícesložkové heterogenní soustavy, ve kterých je jedna látka s částicemi o průměru 1-1000 nm (disperzní fáze) dispergována v jiné látce (disperzní prostředí). (Kvítek & Panáček, 2007) Koloidní soustavy lze rozdělit do tří skupin: lyofobní disperze, asociativní a lyofilní koloidy. Lyofobní disperze jsou nestálé heterogenní soustavy, které samovolně zanikají. V tomto případě disperzní podíl a disperzní prostředí představují dvě různé fáze, které jsou oddělené pomocí fázového rozhraní, které ovlivňuje vlastnosti lyofobní disperze. Lze je připravit kondenzací z pravých roztoků nebo dispergací makrofází. Lyofilní koloidy jsou homogenní soustavy s vysokou termodynamickou stabilitou. Jsou také označovány jako koloidní roztoky, jelikož se jedná o pravé roztoky makromolekulárních látek, které vznikají samovolným rozpuštěním a jsou stálé. (Bartovská & Šišková, 2005) Asociativní neboli taktéž micelární koloidy jsou termodynamicky stabilní, bývají někdy klasifikovány jako lyofilní koloidy. Pomocí vratné asociace z pravých roztoků některých nízkomolekulárních látek zde vznikají micely. (Bartovská & Šišková, 2005)

### 2.3.1. Vlastnosti koloidních soustav

#### Elektrické vlastnosti

Při kontaktu s polárním prostředím získává většina látek povrchový elektrický náboj, který omezuje šíření blízkých iontů v polárním prostředí. Toto, společně s dalšími jevy, vede k tvorbě elektrické dvojvrstvy. Elektrická dvojvrstva se skládá ze dvou opačně nabitých vrstev, důsledkem nabitého povrchu, který přitahuje protiionty při styku s roztokem. Vrstvy jsou k sobě přitahovány adsorpčními a elektrostatickými silami. Při pohybu fáze s elektrickou dvojvrstvou proti roztoku dochází k fenoménu známému jako elektrokinetické jevy (tj. elektroforéza, elektroosmóza, sedimentační a proudový potenciál). Konsekvence těchto elektrokinetických jevů je v důsledku rozdělení elektrické dvojvrstvy a vzniku tzv. elektrokinetického potenciálu. Elektrokinetický potenciál neboli zeta potenciál je rozdíl potenciálů na pohybovém rozhraní. Jedná se o rozhraní, na kterém se rozdělí elektrická dvojvrstva na pohyblivou (kompaktní) a nepohyblivou (disperzní) část. Pohyblivá část je blíže k povrchu a působí zde adsorpční síly, načež nepohyblivá část je vzdálenější a adsorpční síly jsou zde tak malé, že je lze zanedbat. (Bartovská & Šišková, 2005; Kvítek & Panáček, 2007; Ščukin, et al., 1990)

Elektroforéza je jev, při kterém dochází k pohybu elektricky nabitých částic disperzní fáze působením vnějšího elektrického pole. Elektrokinetické jevy jsou způsobeny přítomností elektrického náboje na fázovém rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím. Mohou ji podléhat kromě anorganických částic disperzní fáze, i makromolekuly nesoucí náboj, který může mít různou velikost i znaménko v závislosti na složení prostředí. (Kvítek & Panáček, 2007; Ščukin, et al., 1990)

Sedimentační potenciál je vůči elektroforéze jev inverzní. V tomto případě však jednosměrný mechanický pohyb elektricky nabitých částic disperzní fáze v disperzním prostředí vyvolává elektrické pole. Jako sedimentační potenciál můžeme označit potenciální rozdíl mezi dvěma položenými hladinami při sedimentaci nabitých částic v gravitačním nebo odstředivém poli. (Bartovská & Šišková, 2005; Kvítek & Panáček, 2007)

## **Kinetické vlastnosti**

Obecně jsou kinetické vlastnosti u disperzních systémů považovány za tepelný pohyb makromolekul a dispergovaných koloidních částic. Tepelný pohyb se vyskytuje v mikroskopickém měřítku jako tzv. Brownův pohyb a v makroskopickém měřítku jako osmóza a difúze. (Shaw, 1992)

### **Brownův pohyb a difúze**

Disperzní částice mění neustále směr pohybu v důsledku srážek s náhodně se pohybujícími molekulami v disperzním prostředí, jinými částicemi nebo stěnami nádoby. Tento pohyb nese název po botanikovi Robertu Brownovi, který ho poprvé sledoval na pylových zrnech suspendovaných ve vodě. Brownův pohyb lze sledovat v případě, že částice jsou dostatečně velké pomocí mikroskopu či ultramikroskopu. (Bartovská & Šišková, 2005; Shaw, 1992)

Brownův pohyb se jeví v makroskopickém měřítku jako difúze. Při difúzi dochází k samovolnému vyrovnání koncentračního gradientu (tj. rozdílu koncentrací) v soustavách pomocí translačního pohybu částic. Její směr je vždy z prostředí s vyšší koncentrací do prostředí s nižší koncentrací, což také odpovídá směru koncentračního gradientu. (Bartovská & Šišková, 2005)

### **Osmóza a osmotický tlak**

Osmóza je proces, který nastává, pokud jsou od sebe izolovány dva roztoky o různých koncentracích nebo roztok a rozpouštědlo semipermeabilní membránou. Přes kterou mohou pronikat volné molekuly rozpouštědla, ale nikoliv rozpuštěná látka. Na obou stranách membrány existuje tendence k vyrovnávání chemických potenciálů, a tedy i koncentrací. Z tohoto důvodu dochází přes membránu k difúzi rozpouštědla. Dále nastává vyrovnání osmotického toku pomocí protitlaku – osmotické tlaku. (Shaw, 1992) Relativní molekulová hmotnost rozpuštěné látky se stanovuje měřením koligativní vlastnosti, mezi které patří zvýšení osmotického tlaku. Osmotický tlak má jako jediný z nich použitelnou hodnotu při studiu makromolekul. Kromě toho lze díky němu eliminovat účinek materiálů s nízkou relativní molekulovou hmotností, pro které je membrána permeabilní. Nicméně, je měření osmotické tlaku omezeno hodnotou relativní molekulové hmotnosti, která musí být přibližně mezi  $10^4$ - $10^6$ . (Bartovská & Šišková, 2005; Shaw, 1992)

## Optické vlastnosti

Pro disperzní soustavy jsou optické vlastnosti význačné a charakteristické. U analytických disperzních soustav (částice do 1 nm), se uplatňuje především absorpce světla, kdežto u koloidních disperzních soustav (částice od 1 nm do 1 μm) se uplatňuje rozptyl světla. (Bartovská & Šišková, 2005)

### Absorpce světla

Absorpce světla představuje pohlcení kvanta světelné energie, které způsobují změnu energetických stavů valenčních elektronů. Absorpce světla látkou je popsána Lambert-Beerovým zákonem a rovnicí 1

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (1)$$

kde  $I_0$  je intenzita dopadajícího světla na látku,  $I$  je intenzita prošlého záření látkou,  $\varepsilon$  je absorpční koeficient,  $c$  je koncentrace látky a  $d$  je tloušťka vrstvy, kterou prochází paprsek. (Kvítek & Panáček, 2007)

### Rozptyl světla

Zkoumání rozptylu světla je důležité pro zjištění koncentrace, rozměrů a molárních hmotností částic koloidně disperzních systémů. Rozptyl světla lze sledovat v koloidních disperzích pouze pokud obsahují různé indexy lomu disperzních částic a disperzního prostředí. V koloidních disperzích jsou částice svou velikostí srovnatelné s vlnovou délkou světla. Kromě toho lze u rozptylu světla sledovat efekt, kdy dochází k pohlcení kvanta světelné energie s následným rozptýlením do všech směrů se stejnou vlnovou délkou. (Bartovská & Šišková, 2005; Kvítek & Panáček, 2007)

Klasická teorie rozptylu světla je popsána Rayleighovou rovnicí. Rayleighova teorie je ale velmi omezená, lze ji použít pouze na velmi zředěné systémy, které obsahují elektricky nevodivé malé částice kulovitěho tvaru. Rayleighova rovnice zní:

$$I_{\theta} = I_0 \cdot \frac{\pi^2 \cdot \alpha^2 \cdot v}{\varepsilon_0^2 \cdot \lambda^4 \cdot r^2} \cdot \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{2} \quad (2)$$

kde  $I_0$  je celková intenzita dopadajícího nepolarizovaného záření,  $v$  je počet částic v jednotce objemu soustavy,  $\varepsilon_0$  permitivita vakua,  $\lambda$  vlnová délka primárního i rozptýleného světla v daném disperzním prostředí,  $r$  vzdálenost detektoru od zdroje

rozptýleného světla,  $\theta$  úhel pozorování,  $\alpha$  polarizovatelná částice. (Bartovská & Šišková, 2005)

### 2.3.2. Metody přípravy koloidních soustav

Koloidní systémy lze buďto připravit kondenzací z analytických disperzí nebo dispergací z makroskopických částic. Při přípravě je třeba zabránit koagulaci či flokulaci pomocí velkých odpudivých sil, které jsou zajištěny dodržením určitých podmínek. (Bartovská & Šišková, 2005)

#### Metody kondenzační

Nově vznikající malé disperzní částice jsou značně nestabilní a snadno podléhají agregaci na rozdíl od částic větších, které tomuto procesu podléhají méně ochotně, viz Kelvinova rovnice (rovnice 3). K tomu, aby se nově vznikající fáze vylučovala, aniž by bylo třeba roztok naočkovat, je potřeba ho značně přesytit. Přesyceného roztoku můžeme docílit změnou fyzikálně-chemických podmínek nebo chemickou přeměnou rozpuštěné látky na jinou látku. V případě fyzikálně-chemických podmínek se jedná například o změnu teploty, tlaku či složení rozpouštědla.

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = -\frac{2\gamma V_m}{RT r} \quad (3)$$

kde  $p_r$  je tlak nasycené páry nad zakřiveným rozhraním,  $p_\infty$  tlak nasycené páry na rovinném rozhraním,  $\gamma$  povrchová energie,  $V_m$  molární objem kapalné, popřípadě pevné látky,  $R$  rovnovážná plynová konstanta,  $T$  teplota,  $r$  poloměr kulovitého rozhraní. (Bartovská & Šišková, 2005; Kvítek & Panáček, 2007)

## **Metody dispergační**

Dispergace je proces, při kterém dochází k mechanickému (např. kulové mlýny) nebo vibračnímu (např. ultrazvuk) rozmělnění částic hrubě disperzního podílu za vzniku koloidních částic. Při využití kulových mlýnů dochází, ale ke kontaminaci částic otěrem, načež ultrazvuk se využívá pro málo pevné látky. Dispergace lze docílit i pomocí laserové ablace, při které působí vysoce fokusovaný paprsek elektromagnetického záření na vhodný materiál za vzniku koloidního systému. (Kvítek & Panáček, 2007)

Dispergace neprobíhá samovolně, a na zahájení rozmělnění je třeba vynaložit práci, kdy jedna její část se přemění v teplo a další část se uloží jako Gibbsova energie fázového rozhraní. (Bartovská & Šišková, 2005)

### **2.3.3. Metody přípravy nanočástic stříbra**

Nanočástice stříbra (AgNPs) lze připravit v obecné rovině pomocí všech výše zmíněných obecných přístupů k přípravě koloidních/nanočásticových disperzních systémů. Typ příprava AgNPs závisí zejména na koncentraci kationu  $\text{Ag}^+$ , a to z toho důvodu, že se zvyšující se koncentrací kationtu  $\text{Ag}^+$  roste i velikost připravených AgNPs, jak můžeme vidět v níže citovaných experimentech.

#### **Za nízké koncentrace**

##### **Postup přípravy podle Creightona, Blatchforda a Albrechta**

Tento postup přípravy vychází z redukce  $1 \text{ cm}^3 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  dusičnanu stříbrného ( $\text{AgNO}_3$ ) přebytkem  $3 \text{ cm}^3 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  ledově studeného tetrahydridoboritanu sodného ( $\text{NaBH}_4$ ) ve vodném prostředí. Roztoky solí byly po přípravě ihned smíchány za neustálého třepání, kvůli podpoření monodisperzity. Takto připravené disperze nanočástic stříbra byly žluté, a jejich jediný viditelný absorpční pás se nacházel blízko 400 nm. Dále došlo k ověření pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM), kterou byly detekovány sférické nanočástice o průměrné velikosti 1-50 nm. Takto připravené soli byly stabilní několik týdnů a během stání nedošlo k vysrážení disperzního podílu či změně barvy disperze, která by indikovala agregační chování nanočástic. Po následném přidavku  $0,1 \text{ cm}^3 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  pyridinu do  $1,5 \text{ cm}^3$  čerstvého roztoku soli stříbra došlo k růstu nebo koagulaci částic. Během 10 minut

došlo ke změně barvy soli od žluté, přes oranžovou až po modrošedou. (Creighton, et al., 1979)

Nanočástice připravené tzv. borohydridovou redukcí nejsou ovšem vždy vhodné pro následné aplikace, zejména kvůli borátovému aniontu adsorbovaném na jejich povrchu.

### **Postup přípravy podle Lee a Meisela**

V prvním postupu se jedná o rozpuštění  $1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  síranu stříbrného ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) o objemu  $200 \text{ cm}^3$  horké vody, které je smícháno s cca  $200 \text{ cm}^3$  horké vody, ve které je rozpuštěno 5 g polyvinylalkohol (PVA). Vzniklá směs byla následně 3 hodiny probublávána pomocí  $\text{H}_2$  při teplotě blízké varu.

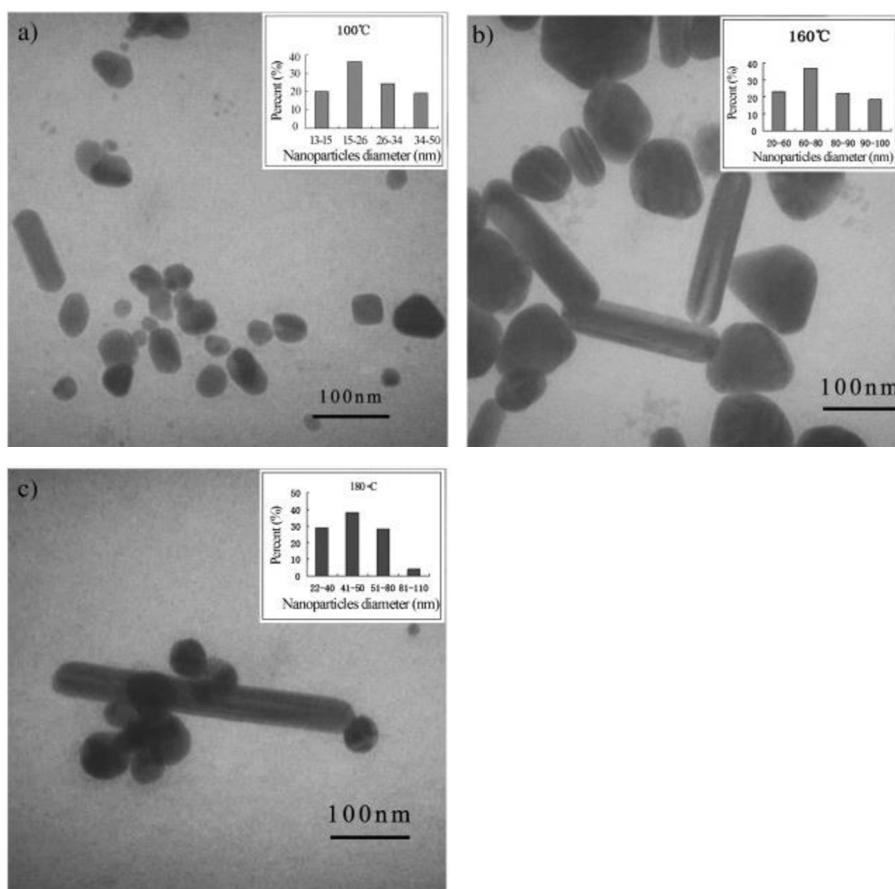
V druhém postupu bylo  $100 \text{ cm}^3 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztoku dusičnanu stříbrného ( $\text{AgNO}_3$ ), postupně přidáno za intenzivního míchání do  $300 \text{ cm}^3 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  ledově chladného roztoku tetrahydroboritanu sodného ( $\text{NaBH}_4$ ). Následně byl během redukce ještě přidáno  $50 \text{ cm}^3$  1% roztok PVA. Konečná směs byla poté vařena po dobu cca 1 hodiny. K tomuto kroku bylo přistoupeno s ohledem na nutnost odstranění přebytečného  $\text{NaBH}_4$ . V posledním postupu bylo v  $500 \text{ cm}^3 \cdot 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$ , přivedeno k varu. K vzniklému roztoku bylo přimícháno  $10 \text{ cm}^3 \cdot 3,38 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztoku citrátu sodného, a byl dále udržován ve varu po dobu cca 1 hodiny. (Lee & Meisel, 1982)

Disperze nanočástic stříbra připravené prvním a druhým postupem byly nahnědlé a měly absorpční maximum při 400 nm, zatímco soli připravené posledním postupem byly zelenožluté a měly absorpční maximum při 420 nm. Poslední postup přípravy využívá mírnější redukční činidlo – citrátový anion, který vznikající AgNPs stabilizuje. Tento postup se řadí mezi klasické pro přípravu AgNPs. Vznikají při něm podstatně větší a polydisperznější AgNPs než u postupu podle Creightona, Blatchforda a Albrechta. (Lee & Meisel, 1982) [7]

### **Hydrotermální syntéza AgNPs funkcionalizovaných pomocí BPEI**

V tomto případě se jedná o jednokrokovou hydrotermální syntézu AgNPs funkcionalizovaných rozvětveným polyethyleniminem (BPEI), ve které slouží BPEI jako redukční a stabilizační činidlo. K syntéze byl použit BPEI, dusičnan stříbrný ( $\text{AgNO}_3$ ) a kyselina fluorovodíková. Všechny látky byly analyticky čisté a použity bez

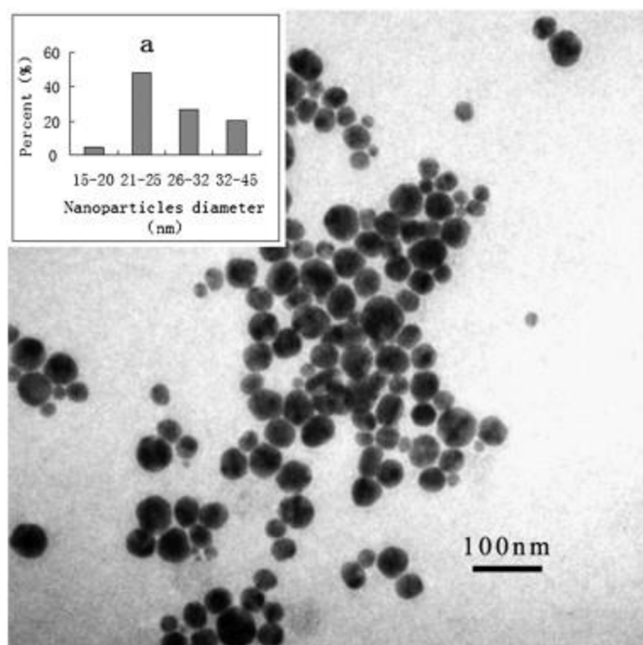
dalšího čištění. Nejprve byly odebrány 2 cm<sup>3</sup> 0,25 mol·dm<sup>-3</sup> roztoku BPEI a smíchány v kádince společně s 1 cm<sup>3</sup> 0,06 mol·dm<sup>-3</sup> roztoku AgNO<sub>3</sub> a následně s 30 cm<sup>3</sup> čisté vody. Takto získaný roztok byl míchán alespoň 30 minut, a následně byl do roztoku přidáván po menších dávkách koncentrovaný roztok HF z důvodu upravení pH na 4,0. Po upravení pH byla k roztoku přidána destilovaná voda o takovém objemu, aby měl výsledný roztok objem 40 cm<sup>3</sup>. Směsný roztok byl přenesen do teflonového autoklávu (50 cm<sup>3</sup>), který byl po uzavření udržován při teplotě 140 °C po dobu 4 hodin. Po vyndání z teflonového autoklávu byl směsný roztok žlutý, což indikovalo vznik AgNPs funkcionalizovaných BPEI. Dále byla syntéza zkoumána při teplotě 100 °C, 160 °C a 180 °C (viz. Obr. 1). Při teplotě 100 °C se objevily sférické nanočástice, tyčinky a krychle. Průměrná velikost sférických nanočástic je 25,4 nm. U 160 °C byly detekovány zkrácené trojúhelníkové částice a tyčinky a AgNPs mají průměrně 68,8 nm. Sférické nanočástice měly průměrnou velikost 50,2 nm při 180 °C, a ve vzorku bylo nalezeno i malé množství tyčinek. (Liu, et al., 2014)



Obrázek 1: TEM snímky syntetizovaných AgNPs při teplotě a) 100 °C b) 160 °C a c) 180 °C. Tabulka ukazuje distribuci velikosti AgNPs. (Liu, et al., 2014)



Za použití této metody přípravy nanočástic stříbra je možné získat stabilní disperze nanočástic stříbra funkcionalizovaných molekulami BPEI při teplotě 140 °C. Vzniklá disperze AgNPs vykazuje vynikající antibakteriální aktivitu, jelikož už samotná antibakteriální aktivita BPEI převyšuje mnohá antibakteriální činidla, která se běžně používají. Vzniklé disperze nanočástic stříbra byly charakterizovány pomocí UV/vis spektroskopie, transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a laserového analyzátoru velikosti částic. Měření absorpce UV se potvrdila stabilita disperze nanočástic stříbra během skladování. Pomocí TEMu bylo zjištěno, že připravené nanočástice byly sférické a jejich průměrná velikost se pohybovala o velikosti od 20 nm do 30 nm (viz. Obr. 2). Tato velikost byla potvrzena laserovým analyzátozem. (Liu, et al., 2014)



Obrázek 2: TEM snímek syntetizovaných AgNPs při teplotě 140 °C. Tabulka ukazuje distribuci velikosti AgNPs. (Liu, et al., 2014)

## Za vysoké koncentrace

### Příprava nanočástic stříbra pomocí multifukčního polymeru ve vodné fázi

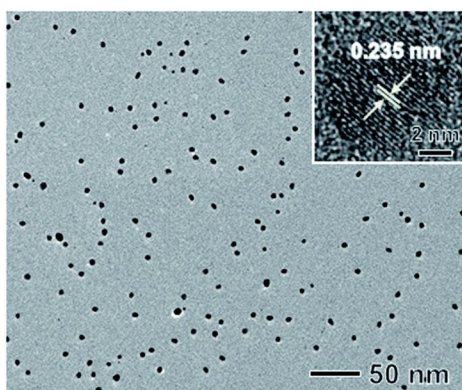
Při klasické syntéze ve vodné fázi byly 4 cm<sup>3</sup> 0,002 mol·dm<sup>-3</sup> rozvětveného polyethyleniminu (BPEI) mícháno na vzduchu magnetickou míchačkou za současného zahřívání na teplotu 50°C. Během míchání byl k roztoku přidán 1 cm<sup>3</sup> 1 mol·dm<sup>-3</sup> roztoku dusičnanu stříbrného (AgNO<sub>3</sub>). Výsledné pH roztoku bylo 10. Výsledná směs byla po 10 hodinách v centrifuze vyndána a ochlazená na pokojovou teplotu,

převedena do 50 cm<sup>3</sup> zkumavky a vložena do centrifugy na 30 minut. Konečný produkt byl shromážděn odstraněním přebytku BPEI několikanásobným promytím vodou a opakovaným odstředováním. (Shahzad, et al., 2015)

Roztok deionizované vody a BPEI se po přidání AgNO<sub>3</sub> zbarvil postupně ze světle žluté na oranžově žlutou a jeho konečná barva byla černohnědá (viz. Obr. 3). Toto zbarvení indikuje výskyt AgNPs. Snímky z transmisního elektronového mikroskopu (TEM) odhalují, že AgNPs mají sférický tvar s průměrnou velikostí 8 nm a snímky transmisního elektronového mikroskopu s vysokým rozlišením (HRTEM) jejich monokrystalické a zdvojené struktury (viz. Obr. 4). (Shahzad, et al., 2015)



Obrázek 3: Fotografie lahvíček naplněných suspenzí AgNPs – nalevo vysoce koncentrovanou (200 mM) a napravo 1000x zředěnou. (Shahzad, et al., 2015)



Obrázek 4: TEM snímek ukazuje AgNPs sférického tvaru s průměrnou velikostí 8 nm a HRTEM snímek zobrazuje monokrystalické a zdvojené struktury AgNPs. (Shahzad, et al., 2015)

Takto syntetizované AgNPs syntetizovaná ve vodné fázi vykazují dlouhodobou časovou stabilitu. Jejich morfologii a velikost lze, údajně přetvářením a modulováním koalescencí, změnit. Tento údaj byl zkoumán odebráním vzorků v odlišných reakčních fázích, a následným měřením pomocí TEM a UV/vis spektrometru. Prováděná měření poskytla potvrzení vzniku AgNPs pomocí přetváření malých AgNPs a jejich koalescencí. (Shahzad, et al., 2015)

#### **2.3.4. Antibakteriální a antimikrobiální aktivita**

Před popsáním existence a účinků AgNPs se hojně využívali sloučeniny stříbra jako je např.: AgNO<sub>3</sub>. Mechanismus antimikrobiálního působení u sloučenin stříbra a AgNPs může být stejný, nicméně ani v jednom případě není mechanismus stále detailně popsán. Avšak díky většímu poměru plochy povrchu k objemu mohou AgNPs vykazovat lepší účinnost než sloučeniny stříbra. Možných variant mechanismů antimikrobiálního účinku je hned několik. V prvním případě AgNPs mají lepší kontakt s mikroorganismem, a to díky tomu, že poskytují pro kontakt s bakteriemi extrémně velký povrch. Následně se AgNPs přichytí k buněčné membráně a proniknou do bakterií. V druhém případě se v buněčných membránách bakterií nacházejí proteiny obsahující síru a AgNPs s nimi mohou prostřednictvím kationtu stříbrného interagovat za účelem utlumení funkce. Další možností interakce je napadení respiračního řetězce v mitochondriích bakterie, čímž následně dojde k buněčné smrti. V posledním případě uvolňují AgNPs trvale kationty stříbra, které se následně dostanou dovnitř buněk bakterií (do prostředí s nižší hodnotou pH), kde mohou vytvářet volné radikály a indukovat oxidační stres, což zvyšuje jejich baktericidní aktivitu. (Wong & Liu, 2010)

Předpokládá se, že antibakteriální účinky AgNPs způsobuje uvolnění iontů stříbra ve vodném roztoku. AgNPs jsou deponovány na povrchu buněk bakterií, díky čemuž mohou vytvořit vrstvu, která naruší pohyb flagel umístěných na stěně bakterie a také ovlivní propustnost buněčné membrány. Tím se naruší transport iontů a jiných látek. Dále dochází k toku vody do buněk bakterie a zvětšení objemu buněk. AgNPs tedy mohou zničit buněčnou membránu a způsobit destrukci buněk bakterie. Tyto všechny aktivity nanočástic stříbra jsou klíčem k nízké odolnosti bakterií. (Likus, et al., 2013; Radzig, et al., 2013; Morones, et al., 2005; Likus, et al., 2013)

### 2.3.5. Toxicita

Nanočástice o menší velikosti mají větší specifický povrch, a tedy lépe interagují s buněčnými složkami. Právě specifický povrch a velikost u některých nanočástic přispívá k jejich cytotoxicitě, ve které ale hrají roli také fyzikální a chemické vlastnosti, včetně velikosti a tvaru. (Huang, et al., 2017; Sukhanova, et al., 2018) Toxicita NPs z určité části závisí na jejich chemickém složení, jelikož může dojít k jejich degradaci, nebo také na složení jádra NPs, ze kterého dochází k úniku kovových iontů. Dalšími faktory jsou dále krystalová struktura, povrchový náboj nebo slupka NPs. (Sukhanova, et al., 2018)

Toxicitu AgNPs způsobují z části uvolňované stříbrné ionty, které byly do příchodu nanočástic považovány za jednu z nejtoxičtějších forem stříbra ve vodných roztocích. (Ratte, 1999) Jakou zásluhu mají AgNPs na jejich toxicitě není dosud známo (Lekamge, et al., 2018). Z mnoha studií je ale zřejmé, že na toxicitu AgNPs má vliv např. jejich velikost, tvar či rozpustnost. (Beer, et al., 2012) Pomocí metod *in vitro* a *in vivo* lze stanovit toxicitu AgNPs. Studie ukázaly, že v případě metody *in vitro* jsou AgNPs toxické pro savčí buňky a u metody *in vivo* způsobují toxicitu v některých orgánech. (Ferdous & Nemmar, 2020) I přesto že byl vliv toxicity AgNPs zkoumán např. na bakteriích, nejsou stále přesně popsány mechanismy, jakými k této toxicitě dochází AgNPs. (Lekamge, et al., 2018)

### 2.3.6. Využití nanočástic stříbra

Využití nanočástic stříbra (AgNPs) je poměrně široké a AgNPs tedy najdeme v celé řadě oblastí, jako jsou například komerční a biomedicinská využití. Lze je využít jako katalyzátor a optický receptor jak v kosmetice, tak i v elektronice a textilním průmyslu. Dále je můžeme využít jako baktericidní činidlo, v obvazech na rány, chirurgických nástrojích nebo i jako dezinfekční prostředky. (Ferdous & Nemmar, 2020) Nanočástice stříbra se také využívají jako filtrační materiál pro úpravu vod (Čiháková, et al., 2022; Ščukin, et al., 1990).

## **2.4. Nanovláknenné polymerní systémy**

Nanovláknna se v zásadě rozdělují podle své orientace na sběrných kolektorech na orientovaná a neorientovaná. Orientovaná nanovláknna jsou většinou vlákna s větším průměrem, jsou pevnější a zarovnaná ve stejném směru na kolektoru. Naopak neorientovaná nanovláknna jsou neuspořádaně umístěná po celém povrchu kolektoru a většinou mají menší průměr, čímž na stejný objem polymeru poskytují větší měrný povrch. Způsoby přípravy nanovláknenných struktur budou detailněji diskutovány v níže uvedených podkapitolách.

### **2.4.1. Elektrostatické zvláknňování**

Elektrostatické zvláknňování se řadí mezi jednoduché, výhodné a přizpůsobitelné metody. Tato metoda používá elektrické napětí přivedené jehlou opatřenou injekční stříkačkou, která je naplněna polymerním roztokem. Za použití elektrického pole s vysokým napětím lze připravit nejen vlákna, ale i částice v mikronovém či submikronovém měřítku. (Bhushani & Anandharamakrishnan, 2014) V roztocích polymerů používaných pro elektrostatické zvláknňování musí působit elongační viskózní síly, které mají za následek extrakci vlákna místo tvorby kapiček. V případě zvláknňování roztoku polymeru s nízkou molekulovou hmotností nebo zředěného roztoku polymeru lze dosáhnout směsi elektrosprejovaných částic spolu s deformovanými nepravidelně krátkými nanovláknny. (Andrady, 2008) Naopak při správné viskozitě a molekulové hmotnosti polymeru je zabráněno rozbití proudu na kapičky propletením polymerních řetězců, tj. elektrosprejování. (Gomez-Estaca, et al., 2012)

Obvyklé uspořádání pro elektrostatické zvláknňování se skládá ze: a) zdroje vysokého napětí stejnosměrného proudu (je možné použít i střídavý proud) v rozmezí 1-30 kV (Kessick, et al., 2004), b) kapiláry nebo (dávkovací) jehly vyrobené z nerezové oceli s tupým koncem, c) injekční pumpy a d) uzemněného kolektoru s rotačním kolektorem nebo stacionárním kolektorem. (Bhushani & Anandharamakrishnan, 2014)

Při vložení napětí na jehlu dochází k elektrostatickému odpuzování podobných nábojů a Coulombické síly vnějšího elektrického pole zdeformují polokulovitý povrch kapky do kuželovitého tvaru tzv. Taylorova kuželu. Právě ze špičky Taylorova kužele je vypuzen proud nabitého polymeru, v důsledku elektrostatické síly, která působí proti povrchovému napětí. Následkem toho všeho dochází k tzv. elongaci polymerního vlákna při depozici na kolektoru k rychlému odpaření rozpouštědla. Vzniklé pevné tenké vlákno se ukládá na uzemněný kolektor. (Bhushani & Anandharamakrishnan, 2014; Beer, et al., 2012)

### **Vytvoření kapky**

Kapka polymeru je vytvořena na konci kapiláry nebo u konce tupé jehly díky dávkování polymeru pomocí dávkovacího zařízení s nízkým průtokem. Na kapku je následně vloženo vysoké napětí. Poloměr vygenerované kapky lze vypočítat z rovnice 4:

$$r_o = (3R\gamma/2\rho g)^{1/3}, \quad (4)$$

kde  $r_o$  je poloměr kapky, která je produkovaná kapilárou o vnitřním průměru  $R$ ,  $\rho$  je hustota kapaliny,  $g$  je gravitační konstanta a kde platí, že  $r_o$  lze zjistit z této rovnice pouze za předpokladu, že jediné dvě síly, které na meniskus působí, jsou povrchové napětí  $\gamma$  a gravitační síla  $F_G$ . (Andrady, 2008)

### **Taylorův kužel**

Nabitá kapka je v dalším kroku deformována vlivem vloženého napětí z původního kulovitého tvaru do podoby elipsoidu. Z kapičky ve tvaru koule se tedy stává protáhlá kapička kuželovitého tvaru tzv. Taylorův kužel při kritickém napětí  $V_c$ , které působí na kapičku na konci kapiláry. Při použití roztoku polymerů, které jsou vysoce viskózní, dochází k hladkému přechodu do tvaru Taylorova kuželu. Nicméně, při elektrostatickém zvlákňování může docházet ke změně tvaru kapičky v závislosti na poměru rychlosti posuvu k rychlosti přenosu hmoty směrem od kapky. (Andrady, 2008)

## 3. Experimentální část

### 3.1. Chemikálie

Pro přípravu disperzí nanočástic stříbra byl použit dusičnan stříbrný (Fagron a.s, Česká republika), rozvětvený polyethylenimin o molekulové hmotnosti 25000 (Sigma-Aldrich, Německo) a deionizovaná voda. K nachystání směsí pro elektrostatické zvlákňování byl použit poly(D,L-laktid-ko-glykolid) ukončený esterem v poměru laktid:glykolid 80:20 (Sigma-Aldrich, USA), *N,N*-dimethylformamid (99,8 %, Sigma-Aldrich, Německo) a ACS standard acetonu ( $\geq 99,5$  %, Sigma-Aldrich, Německo).

### 3.2. Přístrojové vybavení

K přípravě roztoků a následně za účelem syntézy disperze nanočástic stříbra bylo použito následující vybavení a přístroje: analytické váhy AS 220.R2 PLUS (Radwag, České republiky) a magnetická míchačka s ohřevem SLR 230 + (Schott, Česká republika). Pro přípravu směsí a následné elektrovlákňování byla využita minitřepačka MS 3 basic (IKA, Německo), rotátor SB 3 Stuart (Bibby Scientific (Cole Parmer), Velká Británie) a zdroj vysokého napětí (Gamma High Voltage Research, Inc., USA).

Údaje o velikosti nanočástic v disperzi byly získány po výrazném naředění připravených disperzí na přístroji Zetasizer NanoZS (Malvern, UK), který pracuje na principu dynamického rozptylu světla (DLS - Dynamic Light Scattering). Měření na transmisním elektronovém mikroskopu (TEM), potvrzující velikost nanočástic stříbra v disperzi, bylo prováděno na přístroji JEM 2010 (JEOL). TEM pracuje při urychlujícím napětí 80 až 200 kV. SEM charakterizace nanovlákných struktur byla provedena na přístroji Scios 2 Dual Beam (ThermoFisher SCIENTIFIC) s urychlujícím napětím 5kV.

### 3.3. Metodika

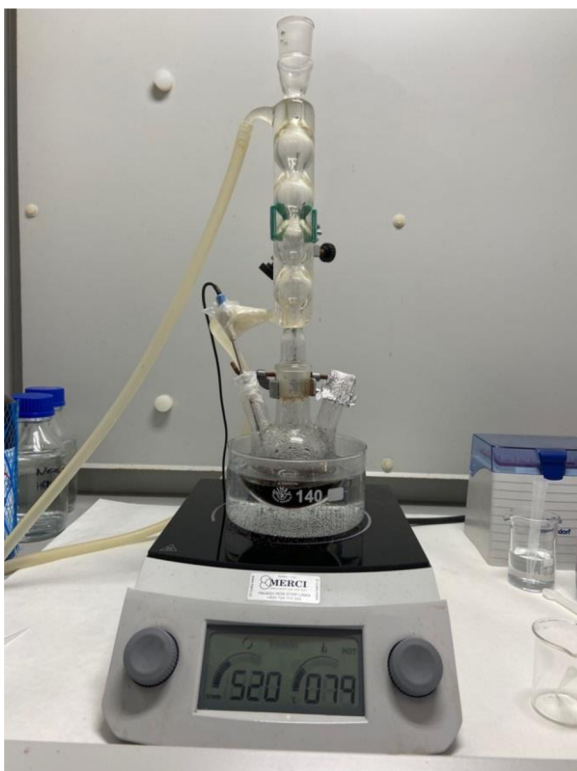
#### 3.3.1. Příprava AgNPs redukcí pomocí BPEI

Příprava nanočástic stříbra probíhala za laboratorních podmínek redukcí dusičnanu stříbrného pomocí multifunkčního rozvětveného polymeru, který zde vystupuje i jako stabilizátor ve vodné fázi. Před samotnou přípravou AgNPs byly nachystány 2 zásobní roztoky, ze kterých bylo při syntézách vycházeno:  $0,56 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztok dusičnanu stříbrného a  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  zásobního roztoku rozvětveného polymeru s molekulovou hmotností 25000.

Příprava disperze AgNPs probíhala díky termálně indukované redukcí prekurzoru nanočástic za přítomnosti rozvětveného polymerního linkeru. Celý proces probíhal v trojhrdlé baňce, umístěné na vodní lázni, pod zpětným chladičem. Do připravené trojhrdlé baňky s kulatým dnem byl napipetován polymerní linker v odpovídající koncentraci, pro danou koncentrovanou disperzi, a baňka byla umístěna na vodní lázeň. Následně byl za stálého a intenzivního míchání (rychlostí 540 rpm) roztok vytemperovaný na teplotu  $80^\circ\text{C}$ . V dalším kroku byl do reakční směsi pipetou přikapáván roztok dusičnanu stříbrného. Od posledního přídávku byla reakční směs ještě temperována po dobu 30 min a po celou dobu velmi intenzivně míchána. Teplota byla po celou dobu monitorována pomocí teplotního čidla umístěného v jednom z postranních tubusů. Po uplynuté době byl odstraněn zpětný chladič a baňka byla sejmuta z vodní lázně a ponechána k zchladnutí při laboratorní teplotě. Popsaná aparatura je zobrazena na obrázku 5.

Z uvedených zásobních roztoků a destilované vody byly za stejného průběhu připraveny celkem 4 disperze o koncentracích kationtu stříbra:  $7,55 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $10 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $20 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , resp.  $30 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ . U všech disperzí byly objemy zásobních roztoků a destilované vody zvoleny tak, aby konečný objem disperze byl vždy  $50 \text{ cm}^3$ .





*Obrázek 5: Aparatura použitá pro přípravu disperzí nanočástic stříbra.*

### **3.3.2. Převod disperzí do podoby prášku**

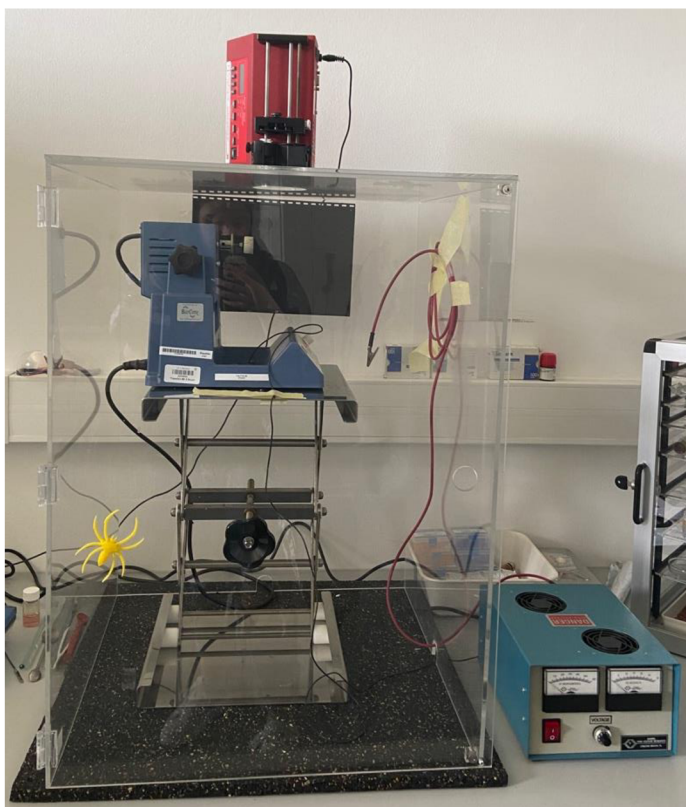
Připravené disperze byly za účelem získání prášku rozlity v tenoučkové vrstvě na velké Petriho misky a umístěny do exsikátoru, kde byly ponechány do úplného vyschnutí. Disperze vytvořily na povrchu misky tenoučkou vrstvičku, kterou bylo možné následně pomocí skalpelových čepelek seškrabat. Takto získané produkty bylo ale nutné ještě homogenizovat, abychom se dostali opravdu k prášku nanočástic stříbra. Za tímto účelem byla použita desintegrace v achátové misce. Finálním produktem byl jemný prášek nanočástic stříbra, který bylo možné po přidání do vody zpětně převést do podoby disperze o požadované koncentraci bez jakéhokoliv dispergačního procesu.

### **3.3.3. Příprava neorientovaných vláken**

Před samotnou přípravou neorientovaných vláken elektrostatickým zvlákňováním byly nejprve nachystány směsi o různém složení. Pro přípravu směsi bylo nejprve naváženo přibližně 0,1 g PLGA, v podobě krystalů, které zaujímá 30 % celkové hmotnosti směsi. K němu byla následně přidána rozpouštědla aceton a DMF v poměru 1:1. K takto vzniklé směsi byly poté přidány nanočástice stříbra buď v prášku nebo jako disperze. V případě práškové podoby se do směsi přidávalo 25 µl destilované vody a 1 % prášku z celkové hmotnosti směsi. V případě použití disperze, se ke vzniklé směsi přidalo 25 µl disperze nanočástic stříbra. Směs byla poté promíchávána na třepačce do druhého dne, aby došlo k rozpuštění krystalů PLGA a homogenizaci směsi.

Zhomogenizovaná směs byla natáhnuta do injekční stříkačky, opatřena dávkovací jehlou a umístěna do stříkačkové pumpy, která obstarává pravidelné a rovnoměrné dávkování směsi. Pod injekční stříkačkou byl umístěn kolektor – skleněná vialka obalená hliníkovou folií (alobalem), která byla schopna se pomocí rotátoru otáčet. Na dávkovací jehlu bylo přivedeno vysoké napětí ze zdroje, což společně s uzemněným kolektorem vedlo k vytvoření elektrického pole (viz Obr. 6). Elektrické pole způsobuje, že dávkované kapky mění tvar z koule na tzv. Taylorův kužel, z jehož špičky proudí směs na uzemněný kolektor ve formě nanovláken.

Všechna nanovlákná byla připravována při otáčení rotátoru rychlostí 30 rpm, dávkování směsi pumpou rychlostí 0,05 ml/hod a se vzdáleností dávkovací jehly od kolektoru 2,6 cm. Jediná proměnná, která se měnila, bylo napětí, jelikož vlákna byla připravována pod napětím 7,5 kV, 10 kV a 12,5 kV.

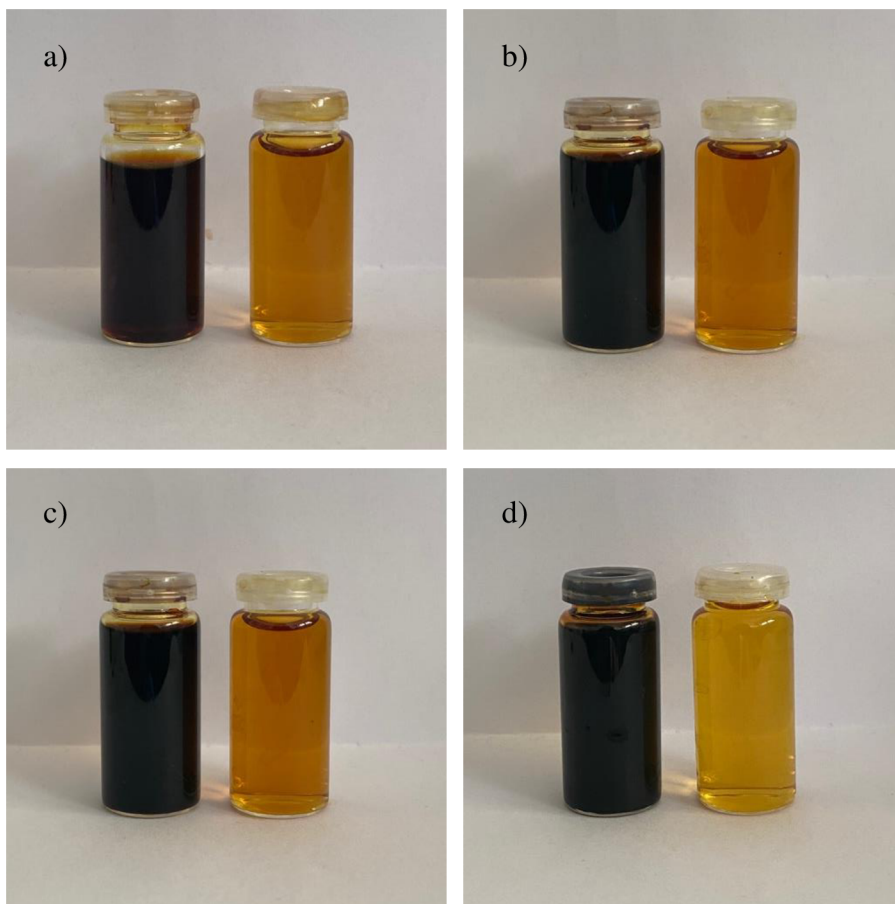


Obrázek 6: Aparatura pro přípravu nanovláken pomocí elektrostatického zvlákňování.

## 4. Výsledky a diskuze

### 4.1. Příprava a charakterizace disperze nanočástic stříbra

Během příprav disperzí bylo možné pozorovat, jak bezbarvý reakční roztok BPEI s postupným přidáváním zásobního roztoku  $\text{AgNO}_3$  mění barvu ze světle žluté, přes oranžovou až na konečnou červenohnědou barvu. Právě konečné červenohnědé zbarvení indikuje výskyt AgNPs, kterého bylo docíleno u všech připravovaných disperzí (viz Obr. 7). U všech připravených disperzí byl dodržen stejný poměr mezi polymerním linkerem a dusičnanem stříbrným s cílem dosáhnout co nejvyšší koncentrace stříbra v disperzi za současného použití stejných zásobních roztoků.

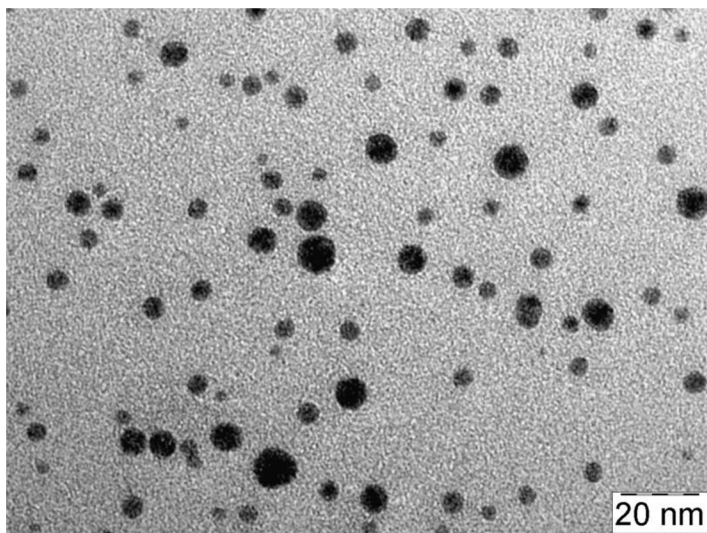


Obrázek 7: Na obrázcích lze vidět disperze o koncentraci stříbra a)  $7,55 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , b)  $10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , c)  $20 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  a d)  $30 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Vedle každé disperze se nachází její forma naředěná do světlé žlutého zbarvení.

Připravené disperze nanočástic stříbra byly následně změřeny pomocí metody pracující na principu dynamického rozptylu světla (DLS), kdy jejich průměrná velikost

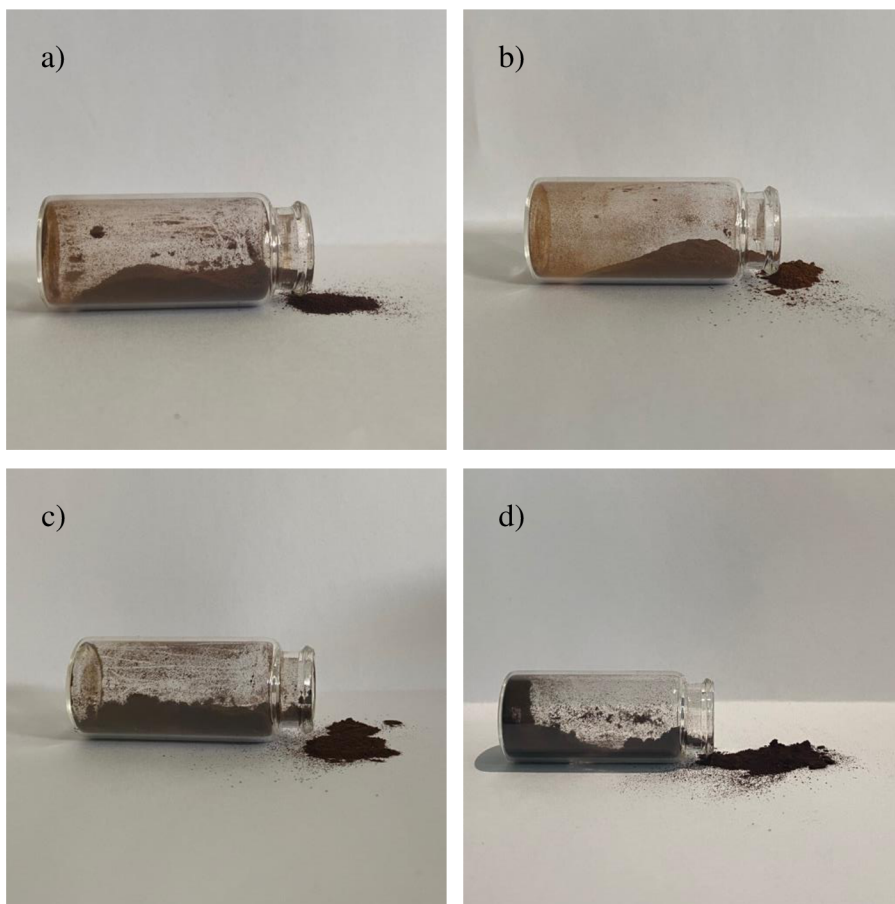
byla cca 10 nm ( $7,55 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  8,3 nm;  $10 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  9,8 nm;  $20 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  12,1 nm a  $30 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  10,4 nm). Nicméně, snímky získané pomocí transmisního elektronového mikroskopu ukazují na skutečnost, že se v disperzích nachází částice o velikosti od cca 5 nm do cca 12 nm. Snímky všech disperzí jsou prakticky srovnatelné, tato podobnost je pravděpodobně dána dodržением poměru mezi koncentrací polymeru a koncentrací stříbra. Vzhledem k různorodosti velikosti částic vyskytujících se v disperzích (viz Obr. 8) je patrné, že se nejedná o systém ideální, kdy by byly všechny částice o jedné velikosti. Z tohoto důvodu by bylo vhodné optimalizovat redukční proces – například pomocí nastavení intenzity míchaní, volbou jiné teploty či rychlosti pipetování jednotlivých přísadků dusičnanu stříbrného do systému tak, aby se o systém ideální jednalo a docházelo ke generaci částic o jedné velikosti. Optimalizace těchto rozměrů ale s ohledem na další cíle práce a časový aspekt vypracování práce nebyla možná.

Všechny připravené disperze nanočástic stříbra byly ale velmi dobře agregátně stabilní v čase, nedocházelo u nich k viditelné agregaci a ani k následné sedimentaci částic na dně vialek. Naředěná disperze byla vždy jemně žlutého zbarvení bez jakýchkoliv známek opalescence. Nicméně, pro potřeby modifikace nanovlákněných struktur byly disperze vždy připraveny čerstvé.



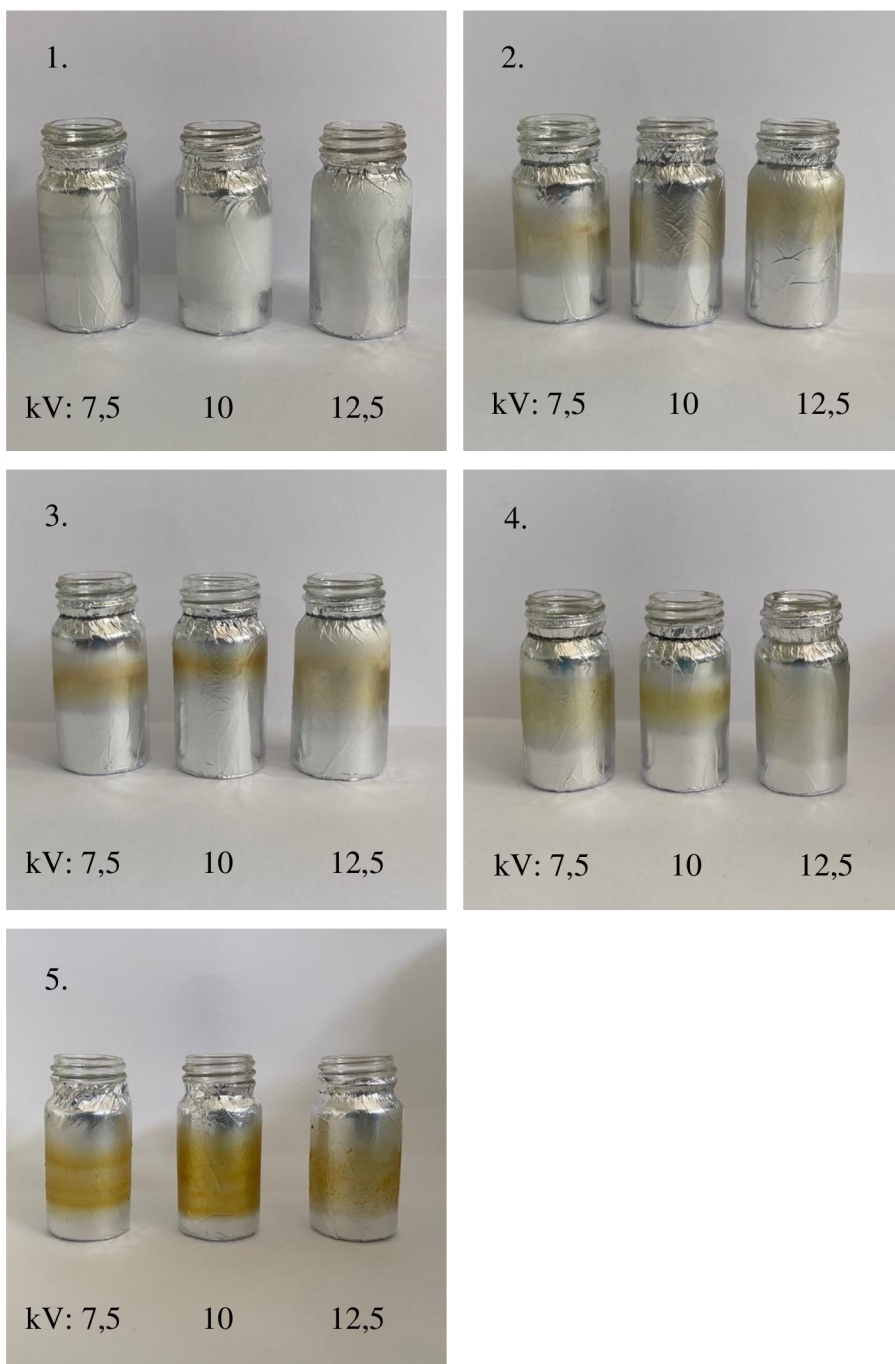
Obrázek 8: TEM snímek připravených nanočástic stříbra v disperzi obsahující  $10 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Disperze byla pro potřeby charakterizace zředěna do jemně žlutého zbarvení a nanosena na měděnou sítku potaženou uhlíkem.

Následný převod disperzí do podoby prášků byl proveden po několika dnech, kdy byla disperze vysušena (viz Obr. 9), z Petriho misky seškrábána pomocí čepele skalpelu a zhomogenizována třením v achátové třecí misce.



Obrázek 9: Na obrázcích lze vidět disperze převedeny do podoby prášku o koncentraci stříbra a)  $7,55 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , b)  $10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , c)  $20 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  a d)  $30 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

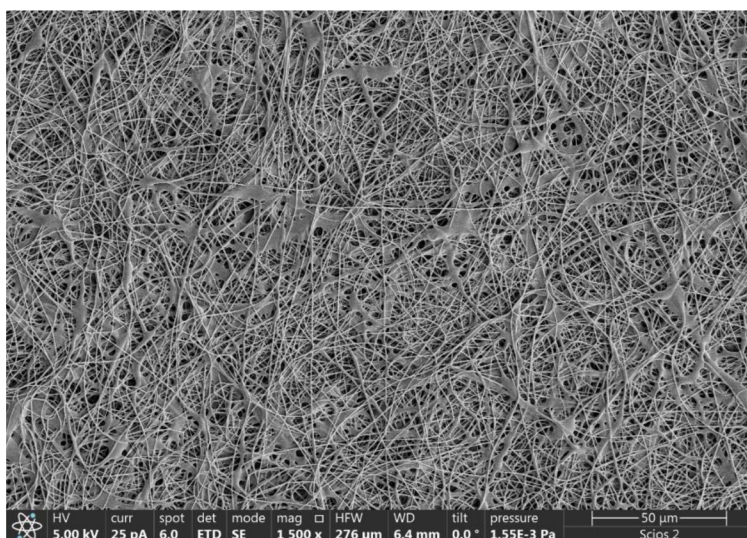
Finální část této BP se zabývala zabudováním disperze či prášku do matrice polymeru. Homogenizace PLGA s práškovým materiálem byla poměrně složitá. Bylo nutné prodloužit dobu homogenizace, prášek ještě před vlastní homogenizací opětovně rozetřít v achátové misce a až poté navázat. I když jsme vyzkoušeli přídavek pouhého 1 hm.% a směs určená k elektrostatickému zvlákňování se zdála pohledově homogenní, proces zvlákňování poukázal na fakt, že práškové částice jsou i přesto velké. Samotný prášek se v injekční stříkačce usadil viditelně v nejnižším bodě a přes dávkovací jehlu na kolektor proudila pouze PLGA (u všech koncentrací Ag). To bylo navíc velmi jednoduše detekovatelné na základě přítomnosti nikterak zbarvených vláken na rotačním kolektoru. Z toho důvodu jsme vyzkoušeli následné přidání minimálního množství destilované vody (25  $\mu$ l do připravené směsi), abychom zajistili dostatečnou homogenizaci směsi. S ohledem na organická rozpouštědla ale k ideální homogenizaci nedošlo a na kolektoru se následně objevila směs vláken nažloutlých, žlutých, ale i bílých. Tento krok nasměroval práci na imobilizaci nanočástic stříbra maličko jiným směrem. Vzhledem k tomu, že se ukázalo, že přítomnost malého množství vody není zas až tak kritická s ohledem na parametry standardně používané při elektrostatickém zvlákňování, rozhodli jsme se tedy pro práci s koncentrovanými disperzemi, kde bylo možné modifikaci vláken v celém objemu pomocí nanočástic stříbra realizovat přídavkem minimálního množství vysoce koncentrované disperze. V zásadě tak nedošlo k významnému ovlivnění celého systému a všechny klíčové parametry mohly být zachovány. Docíleno bylo tedy tvorby neorientovaných nanovláken s obsahem nanočástic stříbra. (viz Obr. 10).



Obrázek 10: Na obrázcích se nachází nanovláčna tvořená směsí: 1 PLGA, 2. PLGA s přidavkem disperze Ag 7,55 g·dm<sup>-3</sup> 3. PLGA s přidavkem disperze Ag 10 g·dm<sup>-3</sup>; 4. PLGA s přidavkem disperze Ag 20 g·dm<sup>-3</sup> 5. PLGA s přidavkem disperze Ag 30 g·dm<sup>-3</sup>



Vybraná nanovlákna, jak nemodifikovaná, tak modifikovaná, byla charakterizována pomocí skenovací elektronové mikroskopie, která potvrdila přítomnost jak samotných vláken na hliníkové fólii (alobalu), kterou byl potažený rotační kolektor, tak přítomnost nanočástic stříbra u modifikovaných vzorků.

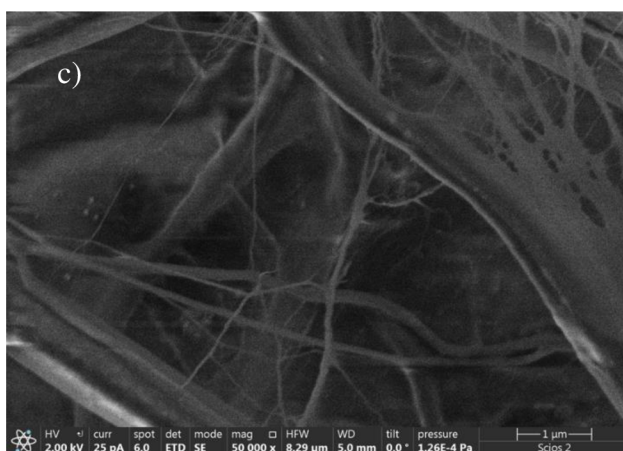
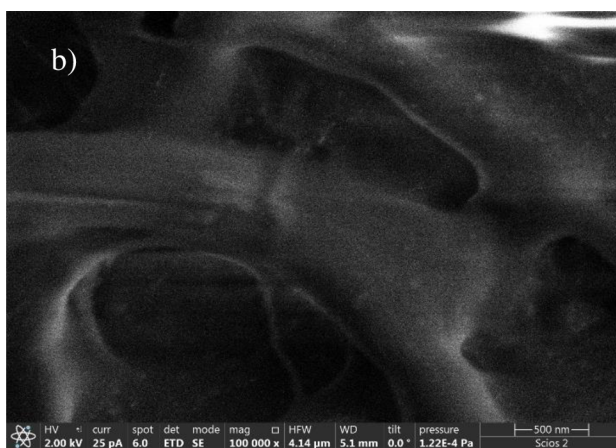
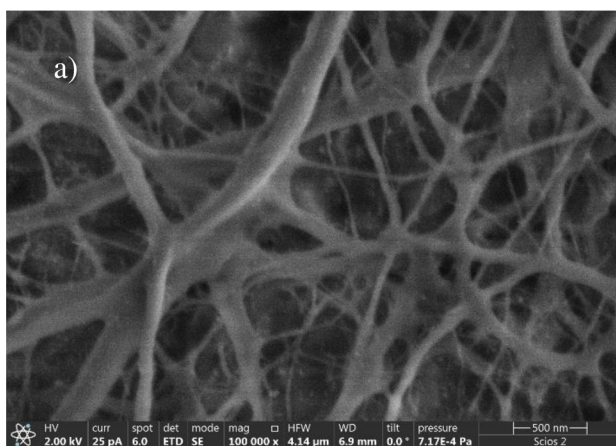


Obrázek 11: Přehledový SEM snímek nemodifikovaných nanovláken 30% PLGA při vloženém napětí 10 kV. Na snímku jsou patrné i defekty.

Na SEM snímcích modifikovaných vláken (viz Obr. 12) lze vidět, že při zvlákňování směsi za přidání disperze o koncentraci  $30 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  a různém vloženém napětí se tvořila vlákna o různých průměrech, všechna ale spadající do velikostní škály stovek nanometrů. Ze snímku je taktéž patrné, že nebyla generována pouze vlákna, ale i defekty, které se na snímku vyskytují ve formě „placiček“. Na všech površích jsou ale patrné bílé tečky, které potvrzují přítomnost nanočástic stříbra ve vzorku.

Vzorek, připravený při vloženém napětí 7,5 kV, byl již na hliníkové fólii patrně nejkvalitnější. Pohledově totiž neobsahoval výrazné defekty dané např. ukapáváním polymerní směsi. I při snímkování na SEMu byl právě tento vzorek nejzajímavější. Obsahoval minimum defektů a zároveň obsahoval řadu vláken, kde bylo patrné, že jsou skutečně modifikována nanočásticemi stříbra. (Obr. 12 a)

U vzorků připravených za vyššího vloženého napětí bylo již na hliníkové fólii patrné, že jsou strukturně odlišné od vzorku s nejnižším vloženým napětím. Tento fakt se potvrdil následně i na snímcích ze skenovacího elektronového mikroskopu. (Obr. 12 b a 12c). Vlákna jsou jakoby roztavena. Přesto je ale možné i u těchto artefaktu pozorovat přítomnost nanočástic stříbra na všech vzniklých površích. Samotná vlákna opět spadají do průměrné velikosti ve stovkách nanometrů.



Obrázek 12: SEM snímky nanovláken tvořených ze směsi PLGA za přidavku disperze o koncentraci  $Ag$   $30\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  a za napětí a) 7,5 kV, b) 10 kV a c) 12,5 kV.

Ačkoliv bychom u nemodifikovaných vzorků nejspíše vyhodnotili, že nejlepší vzorek byl připraven při vloženém napětí 12,5 kV, kdy vzorek vykazoval největší homogenitu ve vztahu k připraveným vláknům, tak u modifikovaných vzorků je tomu naopak. Modifikovaný vzorek při vloženém napětí 7,5 kV vykazoval nejlepší parametry a nanočástice stříbra u něj byly velmi dobře detekovatelné pomocí SEM (viz Obr. 12 a). Tento rozdíl mezi nemodifikovaným systémem (obsahující pouze PLGA a příslušná organická rozpouštědla) a modifikovaným, lze nejspíše vysvětlit tím, že u modifikovaného systému dochází k nepatrné změně, jelikož kromě klasického složení obsahuje navíc i 25  $\mu$ l vodné disperze. Přídavek vodného média, byť i v takto malém množství, představuje jistý problém v otázce elektrostatického zvlákňování. Právě z tohoto důvodu původní záměr počítal s přidavky různých množství práškového materiálu, nikoliv disperze.

## 5. Závěr

V rámci této bakalářské práce byly stanoveny tři cíle, kterých mělo být dosaženo. Prvním z nich byla příprava vysoce koncentrovaných disperzí nanočástic stříbra o různých koncentracích stříbra (7,55, 10, 20, resp. 30 g·dm<sup>-3</sup>), které budou agregátně stabilní. Dalším cílem bylo převést připravené disperze do podoby prášku. Posledním cílem bylo připravené disperze a prášky zabudovat do matrice polymeru s následnou tvorbou nanovláken, které budou nanočástice stříbra obsahovat.

Připravené vysoce koncentrované disperze nanočástic stříbra redukcí dusičnanu stříbrného pomocí termálně indukovaného procesu za přítomnosti multifunkčního rozvětveného polymeru byly změřeny pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM) a přístroje pracujícího na principu dynamického rozptylu světla (DLS). Velikost nanočástice stříbra v disperzích byla průměrně cca 10 nm. U takto připravených disperzí nedocházelo k viditelné agregaci či k sedimentaci na dně vialek. Byly také velmi dobře agregátně stabilní.

Převod disperzí do podoby prášku u všech koncentrací stříbra probíhal vysušením na velké Petriho misce, seškrábáním pomocí čepele skalpelu a zhomogenizováním v achátové třecí misce. Tyto prášky ale následně bohužel nenalezly větší uplatnění s ohledem na fakt, že je nebylo možné dostatečně dobře zhomogenizovat v polymerní směsi určené k elektrostatickému zvlákňování.

Neorientovaná vlákna byla připravená pomocí elektrostatického zvlákňování, jak modifikovaná, tak nemodifikovaná (obsahující pouze PLGA a příslušné organické rozpouštědlo). Tyto vzorky byly charakterizovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), prostřednictvím které byla detekována nejen vlákna, ale i nanočástice stříbra, které byly u modifikovaných vzorků přítomné na všech površích.

## 6. Summary

The submitted bachelor paper was supposed to fulfil three goals. The first of these was the preparation of highly concentrated dispersions of silver nanoparticles with different concentrations of silver (7,55; 10, 20, resp. 30 g·dm<sup>-3</sup>). Another goal was to convert the prepared dispersions into powders. The last goal was to incorporate the prepared dispersions and powders into the polymer matrix with the subsequent electrostatic jetting of the mixture with the ambitious to modify the as-prepared fibers with silver nanoparticles.

The prepared highly concentrated dispersions of silver nanoparticles via the reduction of silver nitrate by means of a thermally induced process in the presence of a multifunctional branched polymer were measured by means of a transmission electron microscope and DLS. The silver nanoparticle size in the dispersions was in average approx. 10 nm. The dispersions thus prepared did not show visible aggregation or sedimentation at the bottom of the vials. They were also very well aggregated.

The dispersions were converted to powder form at all concentrations of silver via drying of the dispersions on large Petri dishes, scraping with a scalpel blade and homogenizing with an agate mortar and pestle.

Non-oriented fibers were prepared by electrostatic jetting, both modified and unmodified (containing only PLGA and the appropriate organic solvent). These samples were characterized by means of scanning electron microscopy (SEM) thanks to which we were able to detect not only fibers but also silver nanoparticles in the modified samples on all the surfaces.

## 7. Bibliografie

Creighton, J. A., Blatchford, G. C. & Albrecht, M. G., 1979. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 75, s. 790-798.

Čiháková, P., Zuzáková, J. & Říhová Ambrožová, J., 2022. The Use of Silver Nanoparticles in Water Treatment, Wastewater Treatment and Recycling. *Chemické listy*, 116(2), s. 119-128.

Abou El-Nour, K. M., Eftaiha, A., Al-Warthan, A. & Ammar, R. A., 2010. Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, 3(3), s. 135-140.

Andrady, A. L., 2008. *Science and Technology of Polymer Nanofibers*. Hoboken, N.J: John Wiley & Sons, s. 9-23.

Ščukin, E. D., Percov, A. V. & Amelinová, E. A., 1990. *Koloidní chemie*. Praha: Academia, s. 163, 271-275.

Bartovská, L. & Šišková, M., 2005. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5 ed. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, s. 101-107, 112-115, 119-120, 149-151, 168.

Beer, C. et al., 2012. Toxicity of silver nanoparticles—Nanoparticle or silver ion? *Toxicology Letters*, 208(3), s. 286-292.

Bhushani, A. & Anandharamakrishnan, J. a. C., 2014. Electrospinning and electrospraying techniques: Potential food based applications. *Trends in Food Science & Technology*, 38(1), s. 21-33.

Ferdous, Z. & Nemmar, A., 2020. A Review of the Biodistribution and Toxicity Following Various Routes of Exposure. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(7), s. 2375.

Freestone, I., Meeks, N., Sax, M. & Higgit, C., 2007. The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology. *Gold Bulletin*, 40, s. 270-277.

Gnanadhas, D. P. et al., 2013. Interaction of Silver Nanoparticles with Serum Proteins Affects Their Antimicrobial Activity In Vivo. *Antimicrobial agents and Chemotherapy*, 57(10), s. 4945-4955.

Gomez-Estaca, J., Balaguer, M. P., Gavara, R. & Hernandez-Munoz, P., 2012. Formation of zein nanoparticles by electrohydrodynamic atomization: Effect of the

main processing variables and suitability for encapsulating the food coloring and active ingredient curcumin. *Food Hydrocolloids*, 28(1), s. 82-91.

Huang, Y.-W., Cambre, M. & Lee, H.-J., 2017. The Toxicity of Nanoparticles Depends on Multiple Molecular and Physicochemical Mechanisms. *International Journal of Molecular Sciences*, 18(12), s. 2702.

Kessick, R., Fenn, J. & Tepper, G., 2004. The use of AC potentials in electrospraying and electrospinning processes. *Polymer*, 45(9), s. 2981-2984.

Kvítek, L. & Panáček, A., 2007. *Základy koloidní chemie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, s. 6, 19-28, 33-34.

Lee, P. C. & Meisel, D., 1982. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(17), s. 3391-3395.

Lekamge, S. a další, 2018. The Toxicity of Silver Nanoparticles (AgNPs) to Three Freshwater Invertebrates With Different Life Strategies: *Hydra vulgaris*, *Daphnia carinata*, and *Paratya australiensis*. *Frontiers in Environmental Science*, 6, s. 1-13.

Likus, W., Bajor, G. & Siemianowicz, K., 2013. Nanosilver - does it have only one face? *Acta Biochimica Polonica*, 60(4), s. 495-501.

Liu, Z. a další, 2014. Synthesis of polyethylenimine (PEI) functionalized silver nanoparticles by a hydrothermal method and their antibacterial activity study. *Materials Science and Engineering: C*, 42, s. 31-37.

Morones, J. R. et al., 2005. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 16(10), s. 2346-2353.

Radzig, M. A. a další, 2013. Antibacterial effects of silver nanoparticles on gram-negative bacteria: Influence on the growth and biofilms formation, mechanisms of action. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 102, s. 300-306.

Ratte, H. T., 1999. Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: A review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(1), s. 89-108.

Shahzad, A., Kim, W.-S. & Yu, T., 2015. Synthesis, stabilization, growth behavior, and catalytic activity of highly concentrated silver nanoparticles using a multifunctional polymer in an aqueous-phase. *RSC Advances*, 5(36), s. 28652-28661.

Shaw, D. J., 1992. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4 ed. New York: Butterworth Heinemann, s. 21-26, 37-40.

Sukhanova, A. et al., 2018. Dependence of Nanoparticle Toxicity on Their Physical and Chemical Properties. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), s. 44.

Wong, K. K. Y. & Liu, X., 2010. Silver nanoparticles—the real “silver bullet” in clinical medicine? *MedChemComm*, 1(2), s. 125-131.

Zhang, X.-F., Liu, Z.-G., Shen, W. & Gurunathan, S., 2016. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. *International Journal of Molecular Sciences*, 17(9), s. 1534.

## **7.1. Seznam použitých zkratk**

BPEI – rozvětvený polyethylenimin

AgNPs – nanočástice stříbra

NPs – nanočástice (nanoparticles)

TEM – transmisní elektronový mikroskop

HRTEM – transmisní elektronový mikroskop s vysokým rozlišením

UV – ultrafialové

rpm – počet otáček za minutu