

GRZEGORZ SIONKOWSKI, HALINA KACZMAREK^{*)}Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

Polimery z nanocząstkami srebra — wybrane układy — otrzymywanie, właściwości, zastosowania

Streszczenie — Artykuł stanowi przegląd literatury ostatnich 10 lat dotyczący nanokompozytów polimerowych z udziałem srebra. Przedstawiono właściwości i sposoby otrzymywania nanocząstek srebra, omówiono metody wytwarzania nanokompozytów polimer/Ag, rolę matrycy polimerowej oraz fizyczne, chemiczne i biologiczne cechy takich układów. Scharakteryzowano również najważniejsze techniki analityczne wykorzystywane w badaniach nanokompozytów polimero-srebranych, a także główne ich zastosowania. Szczególną uwagę zwrócono na aktywność antybakteryjną cząstek srebra, która czyni omawiane nanokompozyty potencjalnie użytecznymi w medycynie i w gospodarstwie domowym.

Słowa kluczowe: nanocząstki srebra, nanokompozyty polimerowe, właściwości antybakteryjne, metody badań, zastosowania.

POLYMERS WITH SILVER NANOPARTICLES — SELECTED SYSTEMS, PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS

Summary — This paper constitutes a review of the literature over the recent ten-year period in the field of application of silver as a component of polymeric nanocomposites. The methods of preparation of silver nanoparticles as well as their properties have been presented. The synthesis of polymer/Ag nanocomposites, the role played by the polymeric matrix and the physical, chemical and biological properties of these composite systems have been discussed. The most important analytical techniques as well as their applicability in the characterization of polymer/silver nanocomposites were also discussed. Special emphasis was placed on the importance of antimicrobial activity of the modifying silver particles which enables the potential application of these nanocomposites in medicine and household appliances.

Key words: silver nanoparticles, polymeric nanocomposites, antibacterial activity, analytical methods, applications.

Rosnące wymagania użytkowników wyrobów z tworzyw polimerowych są powodem intensyfikacji badań nad nowymi materiałami opartymi właśnie na związkach wielkocząsteczkowych. Ostatnio ukazują się liczne publikacje dotyczące modyfikowanych polimerów o właściwościach antybakteryjnych bądź przeciwwgrzybiczych, znajdujących już praktyczne zastosowania. Wspomnianymi cechami charakteryzują się układy wielkocząsteczkowe z dodatkiem metali szlachetnych o dużym stopniu rozdrobnienia [1, 2]. Od nanometrycznych wymiarów cząstek metalu zdyspergowanych w matrycy polimerowej takie układy są nazywane nanokompozytami. Właściwości nanocząstek srebra wykorzystywano już od dawna, m.in. w fotografii lub produkcji szkieł fotochromowych, obecnie zaś, w związku z rozwojem nanotechnologii i postępowaniem wiedzy o nanomateriałach, wach-

larz zastosowań tych niezwykłych cząstek znacznie się poszerzył. Nanocząstki metali szlachetnych są używane w mikroelektronice, optyce, medycynie, biotechnologii, a także jako sensory lub katalizatory różnych reakcji chemicznych.

Niewątpliwą zaletą procesów otrzymywania polimerów z nanocząstkami srebra jest możliwość stosowania metod spełniających zalecenia „zielonej chemii”, a więc realizowanych przy użyciu nieszkodliwych dla środowiska rozpuszczalników (m.in. wody), glukozy jako czynnika redukującego oraz polisacharydów (np. skrobi) jako czynników stabilizujących [1].

Ze względu na znaczenie badań nad nowymi, wytworzonymi kompozytami z nanocząstkami metali szlachetnych celowe jest poszerzenie, posiadanej przez czytelników Polimerów, wiedzy z tej dziedziny [3–5].

W niniejszym przeglądowym artykule, opartym na danych z ostatniej dekady, skoncentrowano się na nano-

^{*)} Adres do korespondencji; e-mail: halina@chem.uni.torun.pl

kompozytach zawierających srebro ze względu na ich rosnące znaczenie [1]. Scharakteryzowano nanocząstki Ag, omówiono rolę polimerowej matrycy a także sposoby otrzymywania nanokompozytów z udziałem srebra, ich właściwości, zastosowania oraz metodykę badań.

NANOCZĄSTKI SREBRA

Nanocząstki srebra są nanokryształami srebra lub ich aglomeratami o wymiarach od 1 do 100 nm i specyficznych właściwościach chemicznych, optycznych i mechanicznych.

Srebro metaliczne o wymiarach charakterystycznych dla roztworów koloidalnych można uzyskać metodami fizycznymi bądź chemicznymi (np. w wyniku osadzania z fazy gazowej lub chemicznej redukcji jonów Ag^+ , elektrochemicznie lub fotochemicznie). Bardzo małe klastery srebra w roztworach wodnych nie są stabilne i stopniowo ulegają aglomeracji.

Dobrze poznaną reakcją otrzymywania nanocząstek srebra jest redukcja soli srebra metanolem lub etylenem (produktami są, odpowiednio, formaldehyd lub tlenek etylenu) oraz reakcja Tollensa, w której jony Ag^+ są redukowane aldehydem lub redukującymi cukrami prostymi (np. glukozą, galaktozą), bądź disacharydami (np. laktozą, maltozą) [1, 6]. W przypadku autokatalitycznej redukcji kompleksowych jonów diaminosrebra $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ za pomocą różnych cukrów stwierdzono wpływ stężenia amoniaku na wielkość wytworzonych nanocząstek: w roztworach rozcieńczonych (0,005 M) powstają nanocząstki Ag o średnicy z zakresu 47–161 nm (w zależności od rodzaju cukru). Wzrost stężenia amoniaku (od 0,005 do 0,2 M) powoduje kilkukrotne zwiększenie wymiarów nanocząstek i ich polidispersji, jednocześnie wydłuża się okres indukcji [7]. Zaobserwowano ponadto, że roztwory koloidalne zawierające małe nanocząstki Ag (<100 nm) są stabilne przez kilka miesięcy, podczas gdy roztwory z cząstkami o większych wymiarach traciły swoje właściwości wskutek szybkiej sedymentacji już po kilku godzinach.

Nanocząstki srebra otrzymano również metodą elektrochemiczną w obecności soli tetraaktyloamoniowych, pełniących jednocześnie rolę stabilizującą [8], metoda fotochemiczna pozwala zaś na uzyskanie nanocząstek Ag o regulowanych wymiarach [9].

Charakterystyczną cechą nanocząstek metali jest zdolność do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu nadfioletu i światła widzialnego. Roztwór z nanocząstkami Ag ma barwę żółtą i absorbuje promieniowanie w zakresie 380–400 nm [1, 10]. Pasma to przypisuje się absorpcji plazmonu powierzchniowego^{*)} [11–14].

Najczęściej stosowanymi reduktorami jonów srebra są borowodór, cytryniany, askorbiniany i wodór [1, 15, 16]. W zależności od mocy reduktora i warunków reakcji można otrzymać nanocząstki Ag o różnych wymiarach i różnej barwie roztworu (żółtej, brązowej, zielonej) [15].

W celu uzyskania nanocząstek Ag o regulowanych wymiarach reakcję prowadzi się dwuetapowo. Początkowo stosuje się silny reduktor (tworzą się małe cząstki o stosunkowo jednorodnej dyspersji), użycie — na drugim etapie — reduktora mniej efektywnego pozwala na wzrost wymiarów cząstek Ag.

Atomy srebra powstające w wyniku redukcji jonów Ag^+ zhydratowanymi elektronami są silnymi donorami elektronów i charakteryzują się dużą reaktywnością w stosunku do niektórych substancji nieorganicznych i organicznych (np. Fe^{3+} , Cu^{2+} , O_2 , H_2O_2 , CHCl_3 , CCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ i in.) [10].

Zaletą srebra koloidalnego jest bardzo rozwinięta powierzchnia (duży stosunek powierzchni do masy), zapewniająca jego skuteczne działanie w charakterze katalizatora lub środka bakteriobójczego.

ROLA POLIMERÓW W NANOKOMPOZYTACH ZE SREBREM

Polimery, na podstawie których otrzymuje się nanokompozyty ze srebrem pełnią dwojaką funkcję, stanowią bowiem nie tylko matrycę polimerową, w której rozproszone są cząstki srebra, ale odgrywają też rolę ochronną, zapobiegając aglomeracji tych cząstek srebra, które po przekroczeniu pewnych krytycznych wymiarów zmieniają właściwości układu, a to jest ważne zwłaszcza w układach koloidalnych. Takimi ochronnymi polimerami są m.in. poli(tlenek etylenu), poli(alkohol winylowy), polietylenoimina oraz poliwinylpiperolidon [16, 17].

Wytworzenie nanocząstek Ag w polimerze wymaga redukcji związków srebra i wówczas polimer może również pełnić rolę reduktora. Opisano reakcję fotoredukcji jonów srebra w mieszaninie poli(alkoholu winylowego) z poli(kwasem akrylowym) z wykorzystaniem dimetylosulfotlenku i aldehydu glutarowego jako czynników sieciujących [18]. W takim układzie to właśnie poli(alkohol winylowy), który podobnie jak proste, małowielko-

^{*)} Właściwości fizyczne zdyspergowanych metali w postaci nanocząstek różnią się od właściwości warstw metalicznych o strukturze ciągłej. Kolektywne oscylacje gazu swobodnych elektronów walencyjnych (plazmy) w powierzchniowej warstwie nanocząstek metali przypisuje się drganiom kwazicząstki — plazmonu. Pod wpływem zewnętrznego pola elektromagnetycznego lub elektrycznego plazmony ulegają wzbudzeniu, wykonują drgania rozchodzące się równoległe do powierzchni zdyspergowanego przewodnika metalicznego, a zjawisko to jest określane mianem powierzchniowego rezonansu plazmonowego (ang. *surface plasmon resonance*, SPR). Powierzchniowy rezonans plazmonowy zależy od rodzaju metalu, kształtu i wymiaru nanocząstek, a także właściwości dielektrycznych i współczynnika refrakcji otoczenia. Zatem zmiana struktury powierzchniowej metalu i właściwości fizykochemicznych jego najbliższego otoczenia prowadzi do zmian oddziaływań nanocząstek ze światłem, co jest wykorzystywane przy projektowaniu urządzeń do fotoniki [14].

we alkohole jest donorem elektronów, wywoływał żądaną redukcję pod wpływem promieniowania o długości fali 350 nm (lub światła słonecznego). Natomiast poli(kwas akrylowy) działał tu hamująco na przedwcześnie zachodzącą, nawet w ciemności, termiczną redukcję srebra, niepożądaną na etapie przygotowania usieciowanych próbek. W cytowanej publikacji stwierdzono, że na początkowym etapie napromieniania powstawały, składające się z kilku atomów Ag, klasterki stanowiące prekursorzy nanocząstek.

Karboksymetyloceluloza (CMC) również okazała się skuteczną matrycą redukującą jony srebra pod wpływem promieniowania o długości 253,7 nm [19]. Spektroskopia elektronowa, SEM i XPS napromienionego układu CMC z AgNO₃ wykazały, że zredukowane atomy srebra aglomerują na powierzchni próbki, a wymiary aglomeratów rosną od 10 do 30 nm w ciągu 30–600 min działania UV. Stwierdzono, że zarówno atomy, jak i małe aglomeraty srebra migrują z wnętrza próbki na powierzchnię, a proces ten ułatwia zaadsorbowana przez polimer z otaczającej atmosfery woda (która jednocześnie działa plastyfikująco). Atomy Ag na powierzchni pełnią rolę centrów, wokół których gromadzą się następne atomy i cząstki srebra, a to po dłuższym czasie napromieniania prowadzi do powstania lustra srebrowego.

Matryca polimerowa może też służyć do regulowanego uwalniania srebra. Kuliste nanocząstki Ag o wymiarach ok. 20 nm otrzymano podczas termicznej redukcji octanu srebra w matrycy poliamidowej (próbki przygotowano metodą wytlaczania w temp. 180 °C); badano kinetykę wydzielania jonów srebra [20] stwierdzając, że ilość wydzielanych jonów zależy od szybkości dyfuzji cząsteczek wody w polimerze i rośnie w warunkach większych stężeń wody zaadsorbowanej przez matrycę polimerową.

OTRZYMYWANIE UKŁADÓW POLIMER/NANOCZĄSTKI Ag

W literaturze opisano różne możliwości wytwarzania polimerowych nanokompozytów ze srebrem. Najprostszą jest metoda rozpuszczalnikowa polegająca na zmieszaniu roztworu polimeru z koloidem nanocząstek srebra w obecności odpowiednich substancji stabilizujących [1, 8, 21–23]. Intensywne mieszanie roztworów, a następnie usunięcie rozpuszczalnika na drodze odparowania prowadzi do uzyskania nanokompozytu w postaci stałej. W opisany sposób często uzyskuje się nanocząstki Ag o dużym rozrzucie wymiarów, co na ogół jest wadą.

Liczne publikacje poświęcono reakcji redukcji *in situ* związków srebra, bezpośrednio w roztworze polimeru [24–27]. Przykładem może być otrzymywanie nanokompozytu poli(metakrylan metylu) (PMMA)/srebro w dimetyloformamidzie (DMF) [24, 25]. W stosunkowo prosty sposób wytworzono nanokompozyty PMMA zawierające 2 %, 5 % lub 10 % srebra [24]. W tym celu, w temperaturze pokojowej i w atmosferze azotu, zmie-

szano roztwory PMMA i AgNO₃ w DMF. Bezbarwny roztwór stopniowo zmienił barwę na żółtą wskutek redukcji Ag⁺ do Ag⁰. Po odparowaniu rozpuszczalnika i wysuszeniu w suszarce próżniowej w temp. 60 °C uzyskano przezroczyste błony nanokompozytowe.

W pracy [25] PMMA zmodyfikowano w wyniku wprowadzenia końcowych grup benzenokarboditiowych C₆H₅-C(=S)-S-, i do tak zmodyfikowanego polimeru dodawano roztwór AgNO₃ w DMF, który był czynnikiem redukującym. Dzięki zawierającym siarkę, końcowym grupom funkcyjnym w PMMA, polimer adsorbował się na cząstkach zredukowanego Ag działając stabilizująco.

Autorzy niedawno opublikowanej pracy [28] w łagodnych warunkach otrzymali nanocząstki srebra w elastomerze pochodzenia naturalnego – gumie arabskiej. Zaletę metody stanowi wyeliminowanie klasycznych reduktorów i pokojowa temperatura procesu [podczas gdy reakcja z zastosowaniem poli(tlenku etylenu) jako stabilizatora i reduktora wymaga zastosowania temp. 80–100 °C]. Badany układ uzyskano w wyniku mieszania przez kilka minut 0,5-proc. mas. roztworów AgNO₃ i gumy arabskiej i odstawienia ich na 24 h. Na pierwszym etapie zachodziła reakcja wymiany jonów w karboksylowych grupach kwasu arabinowego [jednego ze składników gumy arabskiej (-COOH → -COOAg)], a na drugim etapie jony srebra z grup karboksylanowych ulegały redukcji *in situ*. Nanocząstki Ag o wymiarach 5 nm skutecznie stabilizowały makrocząsteczki biopolimeru na okres 5 miesięcy.

Jedną z najczęściej wykorzystywanych metod otrzymywania nanokompozytów polimer/srebro jest działanie na związki srebra promieniowaniem elektromagnetycznym o energii z zakresu nadfioletu [29], lub mikrofalowego [30, 31], bądź też strumieniem elektronów [1, 18, 29–33].

W fotochemicznej redukcji azotanu srebra w roztworze metoksypoli(tlenku etylenu) uzyskano nanokompozyt o wymiarach cząstek zależnych od czasu napromieniania oraz stężenia polimeru i soli srebra [32]. Mechanizm tworzenia nanocząstek Ag opisują dwa etapy. Na pierwszym zachodzi redukcja części jonów Ag⁺ w roztworze z powstaniem centrów nukleacji (zarodków krystalizacji), katalizujących jednocześnie reakcję na drugim etapie, tj. podczas wzrostu klasterów srebra. Proces koalescencji zależy od obecności w układzie środków powierzchniowo czynnych, a także od rodzaju zarówno, ligandów, jak i polimeru.

Nieuniknionym skutkiem napromieniania w tej metodzie jest fotodegradacja polimeru [32]. W zależności od energii stosowanego promieniowania może zachodzić fotoliza zarówno rozpuszczalnika, jak i makrocząsteczek, prowadząca do powstania małych, aktywnych rodników (H•, OH•) oraz makrorodników. Niektóre z nich (np. -CH₂-C•H-OH) przyczyniają się do dalszej efektywnej redukcji jonów srebra.

Badano też nanokompozyty elastomerów ze srebrem uzyskiwane pod wpływem promieniowania o długości

254 nm [29]. Stwierdzono, że wydajność tworzenia nanocząstek Ag zależy od zawartości wilgoci w próbkach. Fotochemiczna reakcja zachodzi w polimerowym układzie zarówno usieciowanym, jak i nieusieciowanym. W usieciowanej mieszaninie poli(alkoholu winylowego) z poli(kwasem akrylowym) fotoredukcja jonów przebiegała wolniej niż w polimerach liniowych, co wskazuje na decydującą rolę procesów dyfuzji w tworzeniu nanocząstek Ag [18].

Opisano możliwości otrzymywania cienkich nanowarstw srebra na powierzchni zmodyfikowanego chemicznie polimeru przewodzącego – poliimidu, metodą fotochemiczną [34]. Poliimid poddano reakcji z KOH prowadzącej do utworzenia grup karboksylanowych w wyniku otwarcia pierścieni imidowych, a następnie przeprowadzono reakcję wymiany jonów K^+ na Ag^+ zanurzając materiał w roztworze $AgNO_3$. Tak przygotowaną powierzchnię zwilżono i poddano działaniu promieniowania o długości 315 nm. Dzięki dużej fotoczułości jonów srebra można było wyeliminować fotokatalizatory.

Nanowarstwę srebra o grubości 1–10 nm uzyskano także na powierzchni mieszanin PMMA z PS (o różnym stosunku niemieszalnych składników polimerowych, a zatem i różnej morfologii powierzchni) osadzając na niej pary srebra utworzone pod wpływem wysokoenergetycznego strumienia elektronów w próżni, w temp. 20 i 80 °C [35]. Krystaliczne nanocząstki srebra wykazywały absorpcję plazmonową z maksimum przy 420–550 nm, w zależności od grubości nanowarstwy Ag, stosunku PMMA do PS i temperatury osadzania metalu.

Metoda termiczna polega na redukcji soli srebra wprowadzonej do matrycy polimeru w toku przetworstwa (najczęściej wytłaczania) układu w stanie stopionym [18, 20]. Zaletą tej metody jest wyeliminowanie rozpuszczalnika organicznego.

W literaturze można także znaleźć opisy bezpośredniej polimeryzacji w obecności nanocząstek Ag [36, 37]. W polimeryzacji suspensyjnej metakrylanu metylu w obecności dyspersji nanocząstek Ag, prowadzonej w niezbyt wysokiej temperaturze (30–50 °C), otrzymano polimer, którego cząstki miały kształt mikrosfer [36]. Wysoki stopień przemiany (ok. 95 %) osiągnęto nawet w temp. 30 °C, ale szybkość polimeryzacji nieco malała w obecności srebra. Podobne mikrosfery uzyskano w polimeryzacji emulsyjnej metakrylanu metylu zawierającego zdyspergowane nanocząstki Ag [37].

Syntezy polimeru w obecności prekursorów srebra dotyczyła praca [38], w której wolnorodnikową polimeryzację (w suspensji i w masie) metakrylanu metylu z rozpuszczonym organometalicznym prekursorem prowadzono w środowisku poli(alkoholu winylowego) jako stabilizatora, z dodatkiem handlowych inicjatorów, w temp. 80 °C, przez 8 h. Związek metaloorganiczny zawierający Ag^+ został uwieczony w matrycy powstałego polimeru, a po zakończeniu polimeryzacji prekursor poddano redukcji za pomocą wodoru w nadkrytycznym

CO_2 . Podkreślono, że w tej metodzie nie następuje degradacja polimeru, zachodząca w pewnym stopniu podczas termicznej i fotochemicznej redukcji, a ponadto można otrzymać materiał hybrydowy o znacznym i regulowanym udziale srebra (maksymalna zawartość metalu jest uwarunkowana rozpuszczalnością prekursora w monomerze).

Polimer typu rdzeń-otoczka (*core-shell*) otrzymano na ziarnach krzemionki, na powierzchni których osadzono jony $[Ag(NH_3)_2]^+$ [39]. Cząstki te wprowadzono do roztworu poliwinylpirolidonu (PVP) z glukozą, w którym nastąpiła adsorpcja polimeru na powierzchni mikrosfer, gdzie jednocześnie zachodziła redukcja srebra. Na rosnących ziarenkach zaszczepiono następnie metakrylan γ -metakryloksypropylotrimetoksylsilanu i poddano go polimeryzacji emulsyjnej. Na ostatnim etapie krzemionkę usunięto przy użyciu kwasu fluowodorowego i uzyskano polimer z nanocząstkami Ag o strukturze mikrosfer.

Nieco rzadziej stosowaną metodą jest elektroprzędzenie (*electrospinning*) polegające na wytwarzaniu cienkich włókien z roztworu polimerowego w polu elektrycznym [40]. W ten sposób otrzymano antybakteryjne biodegradowalne nanokompozyty na podstawie poli(kwasu mlekowego) z Ag [41].

Opisano również otrzymywanie biomateriałów z nanocząstkami srebra w nadkrytycznym CO_2 [42].

FIZYKOCHEMICZNE I BIOLOGICZNE WŁAŚCIWOŚCI NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH ZE SREBREM

Właściwości polimerowych nanokompozytów z udziałem srebra zależą od rodzaju matrycy, zawartości i wymiarów nanocząstek, ich dyspersji oraz obecności innych substancji w układzie, m.in. stabilizatorów [1, 6]. Z powodu absorpcji światła (SPR), nanokompozyty, w zależności od stężenia nanocząstek srebra, mają barwę od żółtej do brązowej [43].

Stabilność termiczna nanokompozytów zawierających srebro wzrasta w niektórych przypadkach (np. PVA/Ag, PUR/Ag) w porównaniu ze stabilnością niemodyfikowanych polimerów, co stwierdzono na podstawie analizy termogravimetrycznej w atmosferze azotu [44–46].

Nanokompozyty z Ag zdyspergowanym w matrycy polimeru naturalnego (skrobi) charakteryzowały się nieco gorszą stabilnością termiczną niż sama skrobia [22].

Pomiędzy biopolimerem a nanocząstkami srebra mogą występować specyficzne oddziaływania, które badano na przykładzie kompozytu polisacharydu KGM/Ag stosując spektroskopię FT-IR [47]. Nanokompozyt ten wykazywał właściwości termiczne w atmosferze powietrza inne niż sam polisacharyd KGM.

Najważniejszą zaletą nanokompozytów polimer/Ag, z punktu widzenia ich praktycznego wykorzystania, jest działanie bakteriobójcze i grzybobójcze [5, 6, 48, 49].

Mechanizm działania bakteriobójczego nanocząstek srebra nie jest całkowicie wyjaśniony. Przypuszcza się, że

zachodzi oddziaływanie Ag z grupami tiolowymi w enzymach oddechowych bakterii [50]. Ag przyłącza się do ścian komórek hamując w ten sposób proces oddychania mikroorganizmów. Duża powierzchnia nanocząstek srebra zapewnia dobry kontakt z mikroorganizmami, ale działanie antybakteryjne Ag zależy również od wymiaru i kształtu nanocząstek. Ponadto, aktywność biologiczna srebra jest związana ze stopniowym utlenianiem się atomów srebra na powierzchni próbki w obecności tlenu i wody z atmosfery; w przeciwieństwie do atomów srebra, jony innych metali przenikają do wnętrza żywych komórek i wywołują zaburzenia w replikacji DNA.

W wielowarstwowych polielektrolitach zawierających Ag [51–53] zaobserwowano zależność wymiarów nanocząstek od pH roztworu. Takie „kanapkowe” folie (*sandwich-like films*), otrzymanywane w wyniku kolejnego nakładania warstw polimerów o przeciwnych ładunkach są zdolne do wiązania jonów Ag^+ (potem poddawanych redukcji) przez grupy funkcyjne, np. grupy karboksylowe z PAA lub aminowe z polietylenoiminy. W układzie PAA/poli(chlorowodorek alliloaminy) uzyskano nanocząstki Ag o średnicy 2–4 nm przy pH w zakresie 2,5–4,5 [53].

ZASTOSOWANIE UKŁADÓW POLIMER/nanoAg

Dzięki swoim aseptycznym właściwościom nanokompozyty polimerowe ze srebrem znajdują zastosowanie w medycynie i dentystyce (sprzęt, odzież ochronna, protezy impregnowane solami Ag o zwiększonej odporności na zakażenie [1, 6, 42, 54]), przemyśle tekstylnym (odzież), obuwniczym i gospodarstwie domowym (farby i lakiery) [55, 56].

Tkaniny z włókien syntetycznych z nanocząstkami srebra zapobiegają rozwojowi mikroorganizmów i chronią przed powstawaniem nieprzyjemnych zapachów. Dzięki powolnemu uwalnianiu srebra z włókien polimerowych ich działanie aseptyczne jest długotrwałe.

Modyfikacja nanocząstek srebra glutationem pozwala na chemiczne związanie ich z białkami, dzięki obecności hydrofilowych grup na powierzchni modyfikatora. Badania przeprowadzone na albuminie z surowicy wołowej (znanej jako BSA – *bovine serum albumin*) wykazały, że tak zmodyfikowane białko może być potencjalnie wykorzystane w terapii antyrakowej [57].

Obiecujące wydają się być rezultaty badań na komórkach zarażonych wirusem HIV. W obecności nanocząstek Ag komórki HIV nie łączyły się z komórkami gospodarza, ponadto zaobserwowano zahamowanie rozwoju komórek HIV [58].

Nanokompozyty polimerowe ze srebrem o właściwościach antybakteryjnych zostały też użyte w produkcji filtrów do uzdatniania wody i oczyszczania powietrza [1].

Nanokompozyt PVA/Ag może być wykorzystywany jako sensor analitów zawierających różnego rodzaju jony, metabolity, peptydy, enzymy, w celach diagnostycz-

nych w medycynie, a także w biochemii, biotechnologii oraz ochronie środowiska [59, 60].

Ze względu na właściwości optyczne przewiduje się stosowanie polimerowych nanokompozytów z udziałem metali szlachetnych jako urządzeń optycznych i elektronicznych o wymiarach rzędu nanometrów, tzw. nanourządzeń (*nanodevices*) [60, 61], a także jako materiałów o cechach nieliniowych (np. do budowy optycznych przełączników) [25, 26].

Fotochemiczna powierzchniowa metalizacja polimeru przewodzącego (poliimidu) jest wykorzystywana w celu uzyskania mikroobwodów drukowanych używanych w elektronice [34].

Srebro w postaci koloidalnej jest znanym katalizatorem wielu reakcji chemicznych, m.in. utleniania, stąd również układy polimer/Ag znajdują takie zastosowanie [10, 52, 62]. Polimery typu rdzeń-otoczka z jonami $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ są nie tylko potencjalnymi katalizatorami, ale w zawansowanych technologiach mogą stanowić też mikroreaktory [39].

Powłoki zawierające nanocząstki srebra charakteryzujące się powierzchniowym rezonansem plazmonowym (SPR) służą do badania właściwości nanowarstw (m.in. współczynnika refrakcji) [63].

Opisano również wykorzystanie nanocząstek srebra w spektroskopii Ramana do wzmocnienia sygnału ramanowskiego (*Surface-enhanced Raman Spectroscopy*, SERS) o czynnik rzędu 10^5 [7, 15, 60].

Pewnym zawężeniem obszaru zastosowań nanokompozytów polimer/Ag jest ich ograniczona trwałość w trakcie użytkowania w obecności światła, tlenu, wody lub kwasów, wynosząca od kilku godzin do kilku miesięcy, w zależności od rodzaju matrycy polimerowej i skuteczności stabilizatorów.

TECHNIKI BADAŃ NANOKOMPOZYTÓW POLIMER/Ag

Właściwości układów polimer/nanocząstki srebra określa się wykorzystując tradycyjne techniki instrumentalne, podobnie jak w przypadku innych nano- i nanokompozytów polimerowych. Można tu wymienić metody spektroskopii absorpcyjnej UV-Vis, FT-IR [4, 9, 23, 45, 28, 47, 53, 57]), fotoluminescencję [12, 27, 45, 64], techniki mikroskopii skaningowej (SEM, TEM, AFM) [8, 13, 16, 17, 20, 24, 28, 32, 34, 40, 47, 53], rentgenografię dyfrakcyjną (XRD) [9, 11, 13, 17, 22, 30, 31, 33, 41, 57] i analizę termiczną (TG, DTG, DSC) [4, 22, 24, 44, 45, 53].

W większości cytowanych prac stosowano spektroskopię absorpcyjną w zakresie UV-Vis, niezwykle przydatną w badaniu procesów redukcji jonów Ag^+ do srebra metalicznego oraz do określania wymiarów powstających nanocząstek. Pozwala ona też na ocenę trwałości układów koloidalnych zawierających Ag.

W przypadku procesów polimeryzacji konieczną charakterystykę molekularną otrzymanego polimeru, tzn. średnie ciężary cząsteczkowe i ich polidispersję oznaczano metodą chromatografii żelowej [38].

Pożądaną znajomość morfologii i stopnia modyfikacji właściwości powierzchniowych nanokompozytów uzyskuje się metodami spektroskopii fotoelektronowej (XPS) [8, 9, 19, 21, 28].

Ze względu na praktyczne wykorzystanie omawianych kompozytów o właściwościach bakterio- i grzybobójczych prowadzi się także badania mikrobiologiczne [5, 6, 8, 20, 41, 46, 48, 49]. Stwierdzono, że działanie nanocząstek srebra na mikroorganizmy zależy nie tylko od ich ilości, ale też od wymiarów i kształtu [6]. Badania wpływu dekoracyjnych farb biobójczych na powszechnie występujące w mieszkaniach grzyby pleśniowe wykazały, że skuteczność tych farb zależy od rodzaju zarówno podłoża oraz preparatu srebra, jak i rodzaju grzybów, a także od pH środowiska [5].

W szczególnych przypadkach stosuje się spektrometrię mas z pomiarem czasu przelotu jonów (*time of flight mass spectrometry*, TOF-MS). Technika ta była nieoceniona przy badaniu nanokompozytów PS oraz kopolimeru styren/akrylonitryl poddanych laserowej ablacji promieniowaniem o długości fali 337 nm [21].

PODSUMOWANIE

Wzrastające zainteresowanie nanokompozytami polimerowymi zawierającymi srebro wynika z ich antybakteryjnych i przeciwgrzybiczych właściwości, korzystnych w przypadku materiałów takich jak: filtry do oczyszczania wody, włosie szczoteczki do zębów, włókna do produkcji skarpetek itp. Intensywne badania nanokompozytów polimer/Ag w ostatnich latach dotyczą głównie otrzymywania, w sposób przyjazny dla środowiska, i modyfikacji ich właściwości fizykochemicznych w celu zwiększenia zakresu zastosowań.

Uważa się, że nanocząstki srebra nie stanowią zagrożenia dla człowieka i środowiska naturalnego. Trafiając do ścieków ulegają reakcji z chlorkami i siarczkami tworząc trudnorozpuszczalne sole. Nie stwierdzono, jak dotąd, aby bakterie uodparniały się na działanie nanocząstek srebra.

Pozytywna ocena właściwości chemicznych nanokompozytów polimer/Ag jest jednak niewystarczająca do stosowania tych układów w medycynie lub w bezpośrednim kontakcie z organizmem człowieka, ponieważ nanocząstki srebra (metal uważanego za nietoksyczny) mogą, w niektórych przypadkach, wywoływać alergie i pewne schorzenia [50].

Podsumowując należy podkreślić, że niniejszy przegląd nie wyczerpuje zagadnień dotyczących nanokompozytów polimerowych ze srebrem, na wybranych przykładach przedstawiono bowiem tylko najważniejsze kierunki badań nad tymi interesującymi materiałami.

LITERATURA

[1] Sharma V. K., Yngard R. A., Lin Y.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009, **145**, 83. [2] Roth P. J., Theato P.: *Chem. Ma-*

ter. 2008, **20**, 1614. [3] Brzeziński S., Jasiorski M., Maruszewski K., Ornat M., Malinowska G., Borak B., Karbownik I.: *Polimery* 2007, **52**, 362. [4] Rosu L., Ciobanu C., Rosu D., Cascaval C. N.: *Polimery* 2008, **53**, 644. [5] Ślusarczyk A., Piotrowska M.: *Polimery* 2008, **53**, 743. [6] Rai M., Yadaw A., Gade A.: *Biotechnol. Adv.* 2009, **27**, 76. [7] Kvítek L., Pucek R., Panáček A., Novotný R., Hrbáč J., Zbořil R.: *J. Mater. Chem.* 2005, **15**, 1099. [8] Cioffi N., Ditaranto N., Torsi L., Picca R. A., De Giglio E., Sabbatini L., Novello L., Tantillo G., Bleve-Zacheo T., Zamboni P. G.: *Anal. Bioanal. Chem.* 2005, **382**, 1912. [9] Yang L., Shen Y., Xie A., Zhang B.: *J. Phys. Chem.* 2007, **111**, 5300. [10] Henglein A.: *Chem. Rev.* 1989, **89**, 1861.

[11] Mohan D. B., Sreejith K., Sunandana C. S.: *Appl. Phys. B* 2007, **89**, 59. [12] Jimenez J. A., Lysenko S., Zhang G., Liu H.: *J. Mater. Sci.* 2007, **42**, 1856. [13] Puišo J., Prosyčevs I., Guobienė A., Tamulevičius S.: *Mater. Sci. Eng. B* 2008, **149**, 230. [14] Barnes W. L., Dereux A., Ebbesen T.: *Nature* 2003, **424**, 824. [15] Lee P. C., Meisel D.: *J. Phys. Chem.* 1982, **86**, 3391. [16] Patakfalvi R., Virányi Z., Dekány I.: *Colloid Polym. Sci.* 2004, **283**, 299. [17] Luo C., Zhang Y., Zeng X., Zeng Y., Wang Y.: *J. Colloid Interface Sci.* 2005, **288**, 444. [18] Gaddy G. A., McLain J. L., Steigerwalt E. S., Broughton R., Slaten B. L., Mills G.: *J. Cluster Sci.* 2001, **12**, 457. [19] Miyama T., Yonezawa Y.: *J. Nanopart. Res.* 2004, **6**, 457. [20] Damm C., Munstedt H.: *Appl. Phys. A* 2008, **91**, 479.

[21] Zeng R., Rong M. Z., Zhang M. Q., Liang H. C., Zeng H. M.: *Appl. Surf Sci.* 2002, **187**, 239. [22] Božanić D. K., Djoković V., Blanuša J., Nair P. S., Georges M. K., Radhakrishnan T.: *Eur. Phys. J. E Soft Matter.* 2007, **22**, 51. [23] Slistan-Grijalva A., Herrera-Urbina R., Rivas-Silva J. F., Ávalos-Borja M., Castellón-Barraza F. F., Posada-Amarillas A.: *Mater. Res. Bull.* 2008, **43**, 90. [24] Singh N., Khanna P. K.: *Mater. Chem. Phys.* 2007, **104**, 367. [25] Sun Y., Liu Y., Zhao G., Zhou X., Zhang Q., Deng Y.: *Mater. Chem.* 2008, **111**, 301. [26] Deng Y., Sun Y., Wang P., Zghang D., Ming H., Zhang Q.: *Physica E* 2008, **40**, 911. [27] Khanna P. K., Singh N., Charan S., Subbarao V. V. S., Gokhale R., Mulik U. P.: *Mater. Chem. Phys.* 2005, **93**, 117. [28] Mohan M., Raju K., Sambasivudu K., Singh S., Sreedhar B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **106**, 3375. [29] Isaeva E., Gorbunova V., Sirotinkin N., Shchukarev A., Boitsova T.: *Russ. J. Gen. Chem.* 2006, **76**, 687. [30] He R., Qian X., Yin J., Zhu Z.: *J. Mater. Chem.* 2002, **12**, 3783.

[31] He R., Qian X., Yin J., Zhu Z.: *Chem. Phys. Lett.* 2003, **369**, 454. [32] Mallick K., Witcomb M. J., Scurrill M. S.: *J. Mater. Sci.* 2004, **39**, 4459. [33] Guang-nian X., Xue-liang Q., Xiao-lin Q., Jian-guo C.: *Colloids Surf. A* 2008, **320**, 222. [34] Akamatsu K., Ikeda S., Nawafune H.: *Langmuir* 2003, **19**, 10366. [35] Puišo J., Prosyčevs I., Guobienė A., Tamulevičius S.: *Mater. Sci. Eng. B* 2008, **149**, 230. [36] Yeum J.-H., Deng Y.: *Colloid Polym. Sci.* 2005, **283**, 1172. [37] Lee J.-E., Kim J.-W., Jun J.-B., Ryu J.-H., Kang H.-H., Oh S.-G., Suh K.-D.: *Colloid Polym. Sci.* 2004, **282**, 295. [38] Jang J., Hasell T., Wang W., Howdle S. M.: *Eur. Polym. J.* 2008, **44**, 1331. [39] Chen Z., Gan T., Zhang K.,

- Zhang J., Chen X., Sun Z., Yang B.: *Colloids Surf. A* 2006, **272**, 151. [40] Jin W.-J., Jeon H. J., Kim J. H., Youk J. H.: *Synth. Met.* 2007, **157**, 454.
- [41] Xu X., Yang Q., Wang Y., Yu H., Chen X., Jing X.: *Eur. Polym. J.* 2006, **42**, 2081. [42] Furno F., Morley K. S., Wong B., Sharp B. L., Arnold P. L., Howdle S. M., Bayston R., Brown P. D., Winship P. D., Reid H. J.: *Antimicrob. Chemother.* 2004, **54**, 1019. [43] Stepanov A. L., Popok V. N., Khaibullin I. B., Kreibig U.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 2002, **191**, 473. [44] Kumar A. P., Depan D., Tomer N. S., Singh R. P.: *Prog. Polym. Sci.* 2009, **34**, 479. [45] Khanna P. K., Singh N., Charan S., Subbaro V. V. S., Gokhale R., Mulik U. P.: *Mater. Chem. Phys.* 2005, **93**, 117. [46] Chou C. W., Hsu S. H., Chang H., Tseng S. M., Lin H. R.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 1017. [47] Tian D., Hu W., Zheng Z., Liu H., Xie H.-Q.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **100**, 1323. [48] Lee H. J., Yeo S. Y., Jeong S. H.: *J. Mater. Sci.* 2003, **38**, 2199. [49] Balogh L., Swanson D. R., Tomalia D. A., Hagnauer G. L., McManus A. T.: *Nano Lett.* 2001, **1**, 18. [50] Gong P., Li H., Wang K., Hu J., Tan W., Zhang S., Yang X.: *Nanotechnology* 2007, **18**, 604.
- [51] Shi X., Shen M., Mohwald H.: *Prog. Polym. Sci.* 2004, **29**, 987. [52] Dai J., Bruening M. L.: *Nano Lett.* 2002, **2**, 497. [53] Wang T. C., Rubner M. F., Cohen R. E.: *Langmuir* 2002, **18**, 3370. [54] Pupka A., Skóra J., Janczak D., Pawłowski S., Kałuża G., Szyber P.: *Polimery w medycynie* 2006, **36**, 3; www.polimery.am.wroc.pl/2007/207.pdf. [55] www.smartsilver.pl/index.php?idp=27. [56] Boldyryeva H., Umeda N., Plaskin O. A., Takeda Y., Kishimoto N.: *Surf. Coat. Technol.* 2005, **196**, 373. [57] Wu Q., Cao H., Luan Q., Zhang J., Wang Z., Warner J. H., Watt A. A. R.: *Inorg. Chem.* 2008, **47**, 5882. [58] Sun R. W. Y., Chen R., Chung N. P.-Y., Lin C.-I. S., Che C.-M.: *Chem. Commun.* 2005, **40**, 5059. [59] *Pat. USA* 0 286 684 A1 (2006). [60] Rozenber B. A., Tenne R.: *Prog. Polym. Sci.* 2008, **33**, 40.
- [61] Sun X., Li Y.: *Langmuir* 2005, **21**, 6019. [62] Lewis L. N.: *Chem. Rev.* 1993, **93**, 2693. [63] Kotsev S. N., Dushkin C. D., Nagayama K.: *Colloid Polym. Sci.* 2003, **281**, 343. [64] Siwach O. M., Sen P.: *J. Lumin* 2009, **129**, 6.

Otrzymano 5 VIII 2009 r.