

Zastosowanie nanocząstek srebra do modyfikacji polimerów

Magdalena Wenda^{1),*}, Regina Jeziórska¹⁾, Maria Zielecka¹⁾, Marek Panasiuk¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.166

Streszczenie: Artykuł stanowi przegląd literatury dotyczącej sposobów otrzymywania nanocząstek srebra oraz wpływu warunków prowadzenia syntezy na ich właściwości. Omówiono działanie antybakteryjne nanocząstek srebra oraz możliwość ich wykorzystania w kompozytach polimerowych, które znajdują zastosowanie do wytwarzania m.in. artykułów medycznych, artykułów gospodarstwa domowego, a także w budownictwie i przemyśle motoryzacyjnym. Opisano również właściwości biobójcze koloidalnych roztworów srebra, sposoby ich stabilizacji oraz ograniczenia w aplikacji.

Słowa kluczowe: nanocząstki, nanocząstki srebra, właściwości antybakteryjne, kompozyty polimerowe.

Application of silver nanoparticles in the modification of polymers

Abstract: This paper is a review of the literature related to the preparation methods for silver nanoparticles and effects of the synthetic conditions on the properties of nanosilver. Particular attention is paid on the antibacterial properties of silver nanoparticles and their possible use in polymer composites. Such materials can be applied in the production of medical and household articles as well as in the building sector. Also, the biocidal properties of colloidal silver solutions, methods for controlling the stability of colloidal silver particles and limitations of using these materials are described.

Keywords: nanoparticles, silver nanoparticles, antibacterial properties, polymer composites.

Nanotechnologia to obecnie dynamicznie rozwijająca się interdyscyplinarna dziedzina nauki, powszechnie uznawana za atrakcyjną pod względem komercyjnym [1, 2]. Rozwój technologii nanomateriałów (o wymiarach cząstek od 1 do 100 nm) obejmuje głównie projektowanie, wytwarzanie i charakteryzowanie struktur, których właściwości oraz specyficzne funkcje można programować na drodze zmiany ich wymiarów oraz kształtu [3, 4]. Materiały niezawierające nanocząstek wykazują zupełnie inne właściwości [5–7]. Unikatowe cechy nanocząstek wynikają z dużego stosunku ich powierzchni właściwej do objętości, tym większego, im mniejsza jest średnica cząstek [8, 9].

Wśród licznej grupy nanomateriałów szczególne znaczenie mają nanocząstki srebra o właściwościach bakteriostatycznych i biobójczych, wykorzystywane jako napełniacze tworzyw polimerowych, stosowanych do wytwarzania powłok, farb, materiałów medycznych i tkanin powlekanych.

Biobójcze właściwości związków srebra w stosunku do mikroorganizmów były znane już w starożytności [7]. Antyczni Grecy, aby zapobiec szerzeniu się chorób, pokrywali srebrem talerze oraz kubki [10], wrzucali też srebrne monety do naczyń z wodą w celu przedłużenia

czasu jej przydatności do spożycia. Tradycja spożywania posiłków oraz picia ze srebrnych pucharów była kontynuowana w średniowieczu. Związki srebra (najczęściej azotan srebra) były również wykorzystywane w czasie I wojny światowej, zanim jeszcze pojawiły się antybiotyki. Z czasem zaczęto stosować srebrne folie na oparzenia oraz rany, przeciwdziałając w ten sposób zakażeniom grzybiczym [5, 11–13]. Warto wiedzieć, że po zakończeniu II wojny światowej opracowano bezwonny, pozbawiony smaku preparat przeciwko broni biologicznej. Był to sproszkowany roztwór srebra koloidalnego. Jego doskonale biobójcze działanie wykorzystano do efektywnego odkażania zbiorników wodnych (np. studni) skażonych zarazkami czerwonki, cholery, malarii i tyfusu [11]. Dziś nanocząstki srebra znajdują szerokie zastosowanie, nie tylko w zwalczaniu mikroorganizmów, ale również w elektronice, optyce oraz chemii [2, 14]. Ponadto odgrywają ważną rolę, jako substraty do syntez, sensory i materiały katalityczne [14].

Właściwości nanocząstek srebra, wynikające z nanometrycznych wymiarów, a także zdolności do immobilizacji na cząstkach innego pierwiastka lub jego związków, czynią z nich doskonały dodatek modyfikujący tworzywa polimerowe. Materiały polimerowe wykazujące działanie przeciwdrobnoustrojowe można podzielić na cztery rodzaje [15]:

— o samodzielnej aktywności przeciwdrobnoustrojowej,

¹⁾ Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

^{*} Autor do korespondencji; e-mail: magdalena.wenda@ichp.pl

- o biobójczości nabytej w wyniku modyfikacji chemicznej,
- zawierające przeciwbakteryjne związki organiczne o małym lub dużym ciężarze cząsteczkowym,
- zawierające przeciwbakteryjne związki nieorganiczne.

Wprowadzone do polimeru nanocząstki srebra (nAg) mogą pełnić funkcję nanonapełniacza o wysokim stopniu dyspersji, trudnym do osiągnięcia w przypadku użycia konwencjonalnych napełniaczy. Otrzymane tworzywa polimerowe, zawierające cząstki nAg, charakteryzują się dobrymi właściwościami biobójczymi. Do wytwarzania nanokompozytów polimerowych z udziałem nanocząstek srebra wykorzystuje się zwykle metodę [16] mieszania w stanie uplastycznionym (w tym reaktywnego wytlaczania), mieszania w roztworze lub polimeryzacji *in situ* [17, 18].

Mieszanie w stanie uplastycznionym polega na wprowadzeniu nanonapełniacza do osnowy polimerowej i mechanicznym wymieszaniu składników. Technicznie jest to najbardziej uniwersalna metoda otrzymywania nanokompozytów polimerowych, ponadto stosunkowo tania i realizowana za pomocą powszechnie dostępnych urządzeń mieszających, przede wszystkim wytlaczarek – zwłaszcza dwuślimakowych współbieżnych. Mieszanie w roztworze, zwane metodą rozpuszczalnikową, jest dwuetapowym procesem polegającym na mieszanii nanonapełniacza (koloidu) w roztworze polimeru, z zastosowaniem odpowiednich substancji stabilizujących, a następnie odparowaniu rozpuszczalnika – co stanowi istotną wadę tej metody. Zaletą procesów otrzymywania polimerów z nanocząstkami srebra jest możliwość użycia substancji nieszkodliwych dla środowiska naturalnego, np. wody jako rozpuszczalnika, glukozy jako czynnika redukującego czy polisacharydów jako czynników stabilizujących. Należy przy tym pamiętać, że właściwości nanokompozytów polimerowych z udziałem cząstek srebra zależą także od wielkości, zawartości i dyspersji nanocząstek, rodzaju matrycy oraz obecności w układzie innych substancji (np. stabilizatorów) [19]. Zastosowanie takich stabilizowanych koloidów srebra jest jednak często ograniczone ze względu na niekorzystny wpływ stabilizatorów na właściwości wytwarzanego materiału.

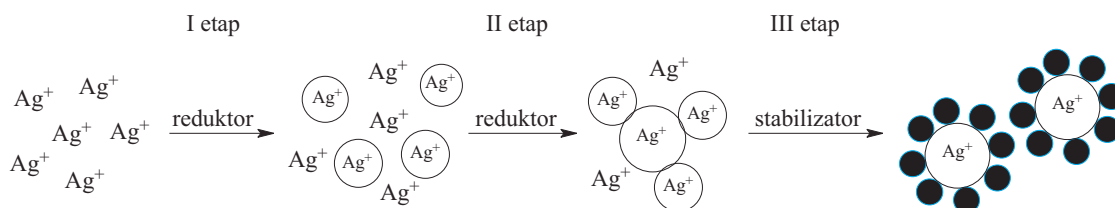
Trzeci sposób otrzymywania nanokompozytów polimerowych – polimeryzacja *in situ* – polega na polimeryzacji monomeru w obecności nanonapełniacza generowanego z prekursorów, co umożliwia jego dobre rozproszenie w osnowie polimerowej, lub na wstępnej syntezie nanocząstek srebra w wyniku redukcji chemicznej i następnym rozproszeniu ich w roztworze polimeryzacyjnym – metoda *ex situ* [18, 20]. Redukcję zaadsorbowanych jonów srebra do nanocząstek srebra można przeprowadzić metodami fizycznymi (np. pod wpływem promieniowania UV lub termicznie) [21] bądź chemicznymi (np. przy użyciu borowodoru sodu). Zaobserwowano, że nanocząstki srebra wytworzone na drodze redukcji fizycznej wykazują regularne kształty i właściwą

dyspersję, natomiast powstające na skutek redukcji chemicznej wykazują tendencję do aglomeracji [22]. Zagadnienia tematycznie związane z otrzymywaniem nanokompozytów polimerowych z udziałem nano- i mikrocząstek srebra na drodze polimeryzacji emulsyjnej techniką *in situ* są omawiane w wielu materiałach literaturowych [21, 23–25]. Ich szczegółowa analiza prowadzi do wniosku, że właściwości wytworzonych nanokompozytów z udziałem nanocząstek, w tym również nanosrebra, w istotnym stopniu zależą od sposobu i techniki ich otrzymywania. Wybór metody niestety często jest ograniczony możliwościami aparaturowymi i finansowymi, stanowi jednak niezwykle ważny element pracy naukowej już na etapie planowania eksperymentu. W publikacji [21] autorzy wskazują na szczególnie korzystną strukturę i morfologię nanomateriałów otrzymanych metodą polimeryzacji miniemulsyjnej.

Nanocząstki srebra znajdują szerokie zastosowanie jako nanonapełniacze polimerów, takich jak: poliuretany, poliestry [26], poliamidy [27], polipropylen [28], poliakrylan [29]. Najistotniejszą zaletą nanokompozytów polimer/nAg jest ich działanie bakterio- i grzybobójcze. Ze względu na te właściwości według autorów publikacji [26–29] najbardziej efektywnym sposobem otrzymywania takich nanokompozytów jest mieszanie w stanie uplastycznionym. Damm i współpr. [30] wytwarzali mikro- i nanokompozyty poliamidu (PA) z nanocząstkami srebra. Autorzy ocenili efekt zamiany matrycy PA na PP, która spowolniła proces uwalniania jonów srebra, a w konsekwencji obniżyła aktywność mikrobiologiczną materiału kompozytowego. Zaobserwowane zjawisko można tłumaczyć większą hydrofobowością matrycy PP niż PA [28]. Autorzy tej publikacji wskazują również, że efektywność mikrobiologiczna nanokompozytów jest zdecydowanie większa niż takich układów w skali makro, co wiąże się z szybkością uwalniania jonów Ag^+ . Autorzy [15] stwierdzili, że wytwarzanie nanokompozytów na osnowie PE z udziałem cząstek nAg w procesie polimeryzacji *in situ* umożliwia osiągnięcie najlepszej strukturalnej jednorodności rozkładu stosowanego nanonapełniacza oraz pożądanej aktywności mikrobiologicznej otrzymanego materiału, największej przy zawartości 2 % mas. nAg. Z kolei w publikacji [20] autorzy wskazują matrycę PA jako zapewniającą doskonałą skuteczność przeciwdrobnoustrojową.

Spośród wszystkich metod syntezy nanocząstek wyróżnia się trzy główne: chemiczne, fizykochemiczne oraz biochemiczne, zwane także biologicznymi [5]. Najbardziej powszechne są metody chemiczne, ponieważ są stosunkowo łatwe i nie wymagają użycia skomplikowanej aparatury, a otrzymywane nanonapełniacze zachowują stabilność przez długi czas. Na rys. 1 przedstawiono mechanizm tworzenia się nanocząstek srebra w wyniku redukcji chemicznej.

W metodach fizykochemicznych stosuje się m.in. rozdrabnianie za pomocą ultradźwięków lub mikrofal lub też rozdrabnianie mechaniczne. W metodach biologicz-



Rys. 1. Schemat mechanizmu tworzenia się nanocząstek srebra na drodze redukcji chemicznej [5]

Fig. 1. Schematic illustration of silver nanoparticles formation by chemical reduction [5]

nych do syntezy nanocząstek srebra wykorzystuje się naturalne wyciągi roślinne oraz ekstrakty bakterii [5].

CHEMICZNE METODY SYNTEZY NANOSREBRA

Otrzymywanie nanocząstek srebra metodą chemiczną polega na redukcji jonów srebra za pomocą czynnika redukującego w obecności stabilizatora, zapobiegającego łączeniu się nanocząstek Ag w aglomeraty. Na drodze doboru parametrów syntezy, takich jak: pH, szybkość mieszania, stężenie soli srebra, rodzaj i stężenie stabilizatora, stosunek molowy soli srebra do reduktora można wpływać na wielkość, kształt i stabilność wytworzonych nanocząstek [31, 32]. Opisujący proces syntezy nanocząstek srebra obejmuje etap redukcji jonów srebra, prowadzącej do utworzenia wolnych atomów Ag (reakcja redoks), które zderzają się ze sobą i tworzą stabilne jądra (etap nukleacji), po czym następuje wzrost nanocząstek (redukcja jonów Ag na powierzchni powstałych jąder) trwający do chwili zredukowania wszystkich jonów. Ostatni etap procesu przebiega z udziałem stabilizatora [5, 31]. Najczęściej wykorzystywanym źródłem jonów srebra jest AgNO_3 , ale można też stosować sole, takie jak: AgBF_4 , AgPF_6 czy AgClO_4 . Jednak w przypadku obecności w roztworze przeciwjonów innych niż NO_3^- początkowa szybkość reakcji zmniejsza się po ok. 10 min, podczas gdy szybkość reakcji w roztworze AgNO_3 jest stała [33]. W literaturze można znaleźć opisy sposobu otrzymywania pojedynczych nanokryształów Ag z dicyjanosrebrzanu potasu [33]. Do redukcji jonów srebra wykorzystuje się formaldehyd [34], etanol [35], witaminę C, a także bromowodorek sodu [20, 21], cytrynian sodu [36, 37], kwas galusowy [38], glikol etylenowy [39], D-glukozę [40] oraz bardziej złożone związki, np. hydrochinon [36] czy urotropinę [41].

Znane są również chemiczne metody syntezy nanosrebra niewymagające zastosowania reduktorów [42]. Często ten sam związek chemiczny może jednocześnie pełnić rolę stabilizatora i reduktora [43]. Jednym z najczęściej używanych stabilizatorów jest poliwinylpirolidon (PVP) [35, 36, 44] o unikatowej strukturze poliwinylowego szkieletu zawierającego grupy polarne z udziałem atomów azotu i tlenu. Dzięki silnemu powinowactwu tych atomów do nAg cząsteczki PVP pokrywają powierzchnię nanocząstek, przeciwdziałając powstawaniu aglomeratów. W celu zapobiegania tworzeniu się większych cząstek nAg stosuje się także inne substancje,

w tym środki powierzchniowo czynne: organoalkoksylany, poli(alkohol winylowy) (PVA) [40], dodecylosiarczan sodu (SDS) [45], bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB) [42, 46]. Znane są również metody syntezy nAg niewymagające użycia stabilizatorów i umożliwiające uzyskanie nanocząstek stabilnych nawet przez kilkanaście miesięcy [47].

WŁAŚCIWOŚCI BAKTERIOBÓJCZE NANOSREBRA

Z literatury znane są liczne związki chemiczne hamujące lub uniemożliwiające wzrost liczby komórek mikroorganizmów. Związki takie wykazują różny mechanizm działania, w różny też sposób wpływają na ograniczenie aktywności mikroorganizmów [48]. Czynniki bakterio-bójcze powodują śmierć mikroorganizmów, natomiast czynniki bakteriostatyczne uniemożliwiają namnażanie się czyli podział komórkowy bakterii. Bakterio- i grzybobójcze działanie wykazują środki z udziałem srebra i jego związków ale nie w pełni wyjaśniony jest mechanizm ich cytotoksycznej aktywności. Wrażliwość mikroorganizmów jest uzależniona od postaci wprowadzanych cząstek, jonowej lub cząsteczkowej [49–52]. W przypadku bakterii gram-dodatnich jony srebra wiążą się z grupami fosfodiestrowymi kwasów tejchojowych oraz grupami karboksylowymi kwasu glutaminowego, zwiększając tym samym odporność tych bakterii – w porównaniu z odpornością bakterii gram-ujemnych – na działanie srebra [53]. Odporność bakterii na działanie srebra jest zależna także od budowy ich ściany komórkowej. Związanie jonów srebra ze ścianą komórkową lub błonami komórkowymi bakterii prowadzi do naruszenia tych struktur [54], a w konsekwencji do zaburzenia wymiany jonowej komórki z otoczeniem oraz wypływu z wnętrza komórki metabolitów istotnych dla jej prawidłowego funkcjonowania [54].

Jony srebra dotychczas wykorzystywane okazały się mało efektywne, dużo większą efektywność wykazują nowe środki przeciwdrobnoustrojowe bazujące na nanocząstkach metalicznego srebra [49, 55], ponieważ mikroorganizmy nie wykształciły jeszcze mechanizmów obronnych przed ich działaniem [56, 57]. Cząstki nAg dezaktywują bakterie na drodze stymulacji zaburzenia funkcjonowania ich ściany komórkowej, np. w wyniku zwiększenia jej przepuszczalności [49, 55]. Dzięki temu nanocząstki srebra przedostają się do wnętrza komórki [58], gdzie uwalniają się aktywne jony srebra [59].

W sąsiedztwie organelli komórkowych wrażliwych na działanie Ag^+ , dochodzi do upośledzenia aktywności enzymów katalizujących procesy przebiegające na poszczególnych etapach oddychania [49–52]. Z cząstek srebra, które nie wniknęły do wnętrza komórki, w pobliżu błony cytoplazmatycznej mogą powstawać jony srebra. Zasadniczą rolę w międzykomórkowym transporcie nanocząstek srebra odgrywa proces endocytozy, polegający na transportowaniu cząstek razem z fragmentem błony komórkowej [59]. W efekcie następuje utrata zdolności replikacji DNA [58], inaktywacja enzymów odpowiedzialnych za prawidłowe funkcjonowanie wielu szlaków metabolicznych i procesu oddychania [55]. Naruszenie struktury oraz zaburzenie funkcji komórki prowadzi do dezaktywacji zachodzących w niej procesów biochemicznych [60].

ZASTOSOWANIE NANOCZĄSTEK SREBRA

W ostatnich latach zauważalnie rośnie zainteresowanie możliwością zastosowania bakteriobójczych cząstek nAg do otrzymywania materiałów polimerowych przeznaczonych do produkcji, np. opakowań inteligentnych [61]. Opakowania tego typu mogą opóźnić rozwój mikroorganizmów w przypadku, gdy jest niemożliwe użycie tradycyjnych środków przeciwdrobnoustrojowych [62]. Badania prowadzone w tym zakresie miały na celu określenie trwałości soków owocowych przechowywanych w takich opakowaniach [63]. Prace obejmowały dwa rodzaje nanokompozytów polimerowych wytworzonych na bazie polietylenu małej gęstości (PE-LD). Badano kompozyty zawierające dodatek mieszaniny (5/95) nanosrebra i ditlenku tytanu lub dodatek nanotlenku cynku. Okazało się, że większą aktywność przeciwdrobnoustrojową wykazywało opakowanie zawierające cząstki nanosrebra i ditlenku tytanu. Kubacka, Cerrada i współpr. [64] stwierdzili, że aktywność srebra w nanokompozycie na osnowie alkoholu etyleno-winyloвого (EVOH) wobec drożdży i pleśni jest zadowalająca. Z kolei An i współpr. [65] określili stężenie srebra w powłoce poliwinylpiperolidonu (PVP) na poziomie $0,06 \text{ mg/dm}^3$, jako optymalne do

przechowywania szparagów. Najnowsze technologie umożliwiają projektowanie właściwości użytkowych tworzyw polimerowych w zależności od potencjalnych zastosowań. Cząstki nanosrebra są obecne w materiałach opatrunków, implantów, cewników, a także w materiałach wykorzystywanych przez przemysł odzieżowy, tekstylny czy budowlany (tabela 1).

Zgodnie z doniesieniami literaturowymi koloidalne roztwory srebra wykazują biobójczość już przy stężeniu 1 ppm [66]. W wielu publikacjach autorzy podkreślają, że problem stanowi aglomeracja i koagulacja cząstek srebra w roztworach koloidalnych, utrudniająca w znacznym stopniu uzyskanie pożądanego działania biobójczego [66–68]. Sharma, a także Jie-Xin Wang i współpr. [58, 69] badali możliwości stabilizacji koloidalnych cząstek srebra za pomocą koloidów ochronnych lub w wyniku utrwalania ich w cząstkach polimerów. Zastosowanie takich stabilizowanych koloidów srebra jest jednak ograniczone, ponieważ wpływają one niekorzystnie na właściwości wytwarzanego materiału. Doskonałą metodą wprowadzania nanosrebra do wyrobów jest immobilizacja nanocząstek srebra na krzemionce [70, 71].

Odrębnym zagadnieniem jest prawdopodobieństwo wystąpienia działań niepożądanych związanych ze stosowaniem nanocząstek srebra. Ocena ryzyka środowiskowego w przypadku nanomateriałów opiera się na oszacowaniu stężenia, a nie wielkości cząstek danego pierwiastka, w tym przypadku nanosrebra, na które organizmy żywe są narażone [74]. Wymiary nanocząstek są bardzo istotne w procesie immobilizacji na powierzchni nanokrzemionki, ponieważ wraz z wielkością nanocząstek maleje ich powierzchnia właściwa. Od wielkości nanocząstek srebra zależą też właściwości otrzymanej krzemionki, w tym także jej potencjalna toksyczność dla środowiska.

Analiza ryzyka polega na porównaniu przewidywanego stężenia danej substancji w środowisku powodującego przewidywane działanie szkodliwe (PEC – *predicted environmental concentration*) ze stężeniem tej substancji niewywołującym przewidywanego działania szkodliwego w środowisku (PNEC – *predicted no-effect*

T a b e l a 1. Przykłady zastosowań materiałów zawierających nanocząstki srebra w wybranych sektorach handlowych [17, 72, 73]

T a b l e 1. Examples of applications of the materials containing silver nanoparticles in the selected commercial sectors [17, 72, 73]

Sektor	Zastosowanie	Uzyskane właściwości
Budownictwo i infrastruktura	farby i powłoki zewnętrzne, systemy klimatyzacyjne, rury wodno-kanalizacyjne, kleje, izolacja akustyczna	hydrofobowość, samooczyszczanie, efektywność energetyczna, wytrzymałość i trwałość, zahamowanie rozwoju drobnoustrojów
Biomedycyna	inżynieria tkankowa, zestawy bimolekularne, materiały przeciwbakteryjne, urządzenia medyczne	biokompatybilność, zahamowanie wzrostu mikroorganizmów
Materiały opakowaniowe	opakowania, sprzęt do szybkiego wykrywania i monitorowania zanieczyszczeń środowiska, ekrany elektromagnetyczne	barierowość opakowań, wytrzymałość/sztywność, samooczyszczanie, zahamowanie wzrostu drobnoustrojów, biodegradowalność
Artykuły codziennego użytku	sprzęt sportowy, pojemniki do przechowywania żywności, sprzęt, odzież i tekstylia, karoseria samochodu, opony	wytrzymałość, ciągliwość, sztywność, odporność na zarysowanie, odporność na zabrudzenia, poprawa przyczepności kół, zmniejszony wzrost drobnoustrojów, biodegradowalność, ognioodporność

concentration). Wartość współczynnika PEC/PNEC ≤ 1 oznacza, że nie występuje ryzyko dla środowiska, natomiast PEC/PNEC > 1 — że ono istnieje [75]. Stwierdzono również, że toksyczność nanocząstek srebra jest zależna od ich stabilności koloidalnej, a na taką stabilność mogą wpływać różne czynniki np.: rodzaj użytego stabilizatora, warunki środowiskowe (pH) czy siła jonowa [76]. Przegląd dostępnej literatury nie daje odpowiedzi na pytanie czy i w jakim stopniu cząstki nanosrebra wnikają do organizmu ludzkiego, czy nanocząstki uwalniają jony i czy jony srebra są absorbowane przez żywy organizm. Wyjaśnienia wymaga także to czy potencjalna toksyczność odnosi się do nanocząstek, jonów, czy może obu postaci srebra [77].

PODSUMOWANIE

Modyfikacja tworzyw polimerowych za pomocą nanocząstek srebra pozwala na uzyskanie materiałów o lepszych lub całkiem nowych właściwościach. Być może w przyszłości udział nanocząstek srebra w opakowaniach umożliwi wyeliminowanie konserwantów dodawanych do kosmetyków i żywności. Analiza dostępnej literatury pozwala na stwierdzenie, że cząstki srebra o wymiarach < 100 nm, równomiernie rozmieszczone w osnowie polimerowej, wykazują większą skuteczność przeciwdrobnoustrojową niż cząstki srebra o wymiarach ≥ 100 nm, nawet w dużym stężeniu [73]. Zaletą nanocząstek srebra jest łatwość ich wprowadzania do matrycy polimerowej. Działanie bakteriobójcze wyrobów z nanocząstkami srebra potwierdzono w przypadku polietylenu, polipropylenu i poliamidu. Dużą aktywność przeciwdrobnoustrojową wykazują kompozyty polimerowe z dodatkiem już 5 % mas. nanosrebra.

Niniejszy artykuł nie wyczerpuje zagadnień dotyczących otrzymywania i zastosowania nanocząstek srebra.

W następnym artykule zostaną omówione sposoby otrzymywania krzemionki zawierającej immobilizowane na jej powierzchni nanocząstki srebra, ponadto najważniejsze, obecne i potencjalne, zastosowania wybranych nanocząstek, m.in. w charakterze nanonapełniaczy w kompozytach drewnopodobnych.

LITERATURA

- [1] Sobczak J.: *Kompozyty* **2003**, 3, 385.
- [2] Zhornik A., Baranova L., Volotovskii I. i in.: *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **2015**, 6, 025003 (6pp). <http://dx.doi.org/10.1088/2043-6262/6/2/025003>
- [3] Pulit J., Banach M., Kowalski Z.: *Czasopismo techniczne. Chemia* **2011**, 2-Ch, zeszyt 20.
- [4] Ray O., Adhya A., Majumdar B.K., Ray S.: *International Journal of Latest Trends in Engineering and Technology (IJLTET)* **2014**, 4 (2), 103.
- [5] Malina D., Sobczak-Kupiec A., Kowalski Z.: *Czasopismo techniczne. Chemia* **2010**, 1-Ch, zeszyt 10.
- [6] Dziwoń K., Pulit-Prociak J., Banach M.: *Chemik* **2015**, 69, 33.
- [7] Blöche S.R., Frankenberger R., Hellak A. i in.: *BMC Oral Health* **2015**, 15, 42. <http://dx.doi.org/10.1186/s12903-015-0024-8>
- [8] Panyala N.R., Pena-Mendez E.M., Havel J.: *Journal of Applied Biomedicine* **2008**, 6, 117. <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-004-6575-2>
- [9] Panigrahi S., Kundu S., Ghosh S.K. i in.: *Journal of Nanoparticle Research* **2004**, 6, 411.
- [10] Bugla-Płoskońska G., Leszkiewicz A.: *KOSMOS Problemy Nauk Biologicznych* **2007**, 56, 115.
- [11] Mroczek-Sosnowska N., Jaworski S., Siennicka A., Gondek A.: *Polskie Drobiarstwo* **2013**, 2, 6.
- [12] Wzorek Z., Konopka M.: *Czasopismo Techniczne. Chemia* **2007**, 1-Ch, zeszyt 8.
- [13] Rai M., Yadav A., Gade A.: *Biotechnology Advances* **2009**, 27, 76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.09.002>
- [14] Zhang B., Zhai W., Liu R. i in.: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2015**, 15, 2. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2015.9042>
- [15] Muñoz-Bonilla A., Fernández-García M.: *Progress in Polymer Science* **2012**, 37, 281. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.08.005>
- [16] Zapata P.A., Tamayo L., Páez M. i in.: *European Polymer Journal* **2011**, 47, 1541. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.05.008>
- [17] Duncan T.V., Pillai K.: *ACS Applied Materials and Interfaces (ACS Publications)* **2015**, 7, 2. <http://dx.doi.org/10.1021/am5062745>
- [18] Kaushik R., Sharma N.K.: *Janaki Medical College Journal of Medical Science* **2014**, 2 (1), 52. <http://dx.doi.org/10.3126/jmcmjms.v2i1.11422>
- [19] Sionkowski G., Kaczmarek H.: *Polimery* **2010**, 55, 545.
- [20] Kamrupi I.R., Phukon P., Konwer B.K., Dolui S.K.: *Journal of Supercritical Fluids* **2011**, 55, 1089. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2010.09.027>
- [21] Yazdi M., Mamaghani., Pishvaei M., Kaffashi B.: *Macromolecular Research* **2011**, 19 (3), 243. <http://dx.doi.org/10.1007/s13233-011-0307-0>
- [22] Azeredo H.M.C.: *Trends in Food Science and Technology* **2013**, 30, 56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2012.11.006>
- [23] Lee H.-H., Chou K.-S., Shih Z.-W.: *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2005**, 25, 437.
- [24] Mayer A.B.R., Grebner W., Wannemacher R.: *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 7278. <http://dx.doi.org/10.1021/jp000568u>
- [25] Tamai T., Watanabe M., Hatanaka Y. i in.: *Langmuir* **2008**, 24, 14 203. <http://dx.doi.org/10.1021/la801809u>
- [26] Ilic V., Saponjic Z., Vodnik V. i in.: *Journal of Materials Science* **2009**, 44, 3983. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-009-3547-z>
- [27] Münstedt H., Kumar R.: *Biomaterials* **2005**, 26, 2081. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.05.030>
- [28] Radheshkumar C., Munstedt H.: *Reactive and Functional Polymers* **2006**, 66, 780. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.11.005>
- [29] Falleta E., Bonini M., Fratini E. i in.: *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 11 758. <http://dx.doi.org/10.1021/jp8035814>
- [30] Damm C., Münstedt H., Rösch A.: *Materials Chemistry and Physics* **2008**, 108 (1), 61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.09.002>

- [31] Si S., Dinda E., Mandal T.K.: *Chemistry* **2007**, 13 (35), 9850.
- [32] Zhang W., Qiao X., Chen J.: *Materials Science and Engineering B* **2007**, **142**, 1. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2007.06.014>
- [33] Zhou Q., Bao J., Xu Z.: *Science in China Series B: Chemistry* **2002**, **45**, 416.
- [34] Chou K.-S., Ren C.-Y.: *Materials Chemistry and Physics* **2000**, **64**, 241.
- [35] Chen D., Qiao X., Qiu X., Chen J.: *Journal of Materials Science* **2009**, **44**, 1076. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-3204-y>
- [36] Sabatini C.A., Pereira R.V., Gehlen M.H.: *Journal of Fluorescence* **2007**, **17**, 377. <http://dx.doi.org/10.1007/s10895-007-0204-2>
- [37] Šileikaite A., Prosycevas I., Puiso J. i in.: *Materials Science* **2006**, **12**, 287. [http://dx.doi.org/10.1016/0079-6425\(63\)90039-2](http://dx.doi.org/10.1016/0079-6425(63)90039-2)
- [38] Martinez-Castanon G.A., Nino-Martinez C.N., Martinez-Gutierrez F. i in.: *Journal of Nanoparticle Research* **2008**, **10**, 1343. <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-008-9428-6>
- [39] Sun Y., Xia Y.: *Science* **2002**, **298**, 2176. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1077229>
- [40] Bera T., Ramachandrarao P.: *Journal of Material Science* **2009**, **44**, 2264. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-2861-1>
- [41] Wang D., Song C., Hu Z., Zhou X.: *Materials Letters* **2005**, **59**, 1760. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.01.061>
- [42] Hah H.J., Koo S.M., Lee S.H.: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, **26**, 467. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1020710307359>
- [43] Khan Z., AL-Thabaiti S.A., Yousif Obaid A. i in.: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, **390**, 120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.09.015>
- [44] Bijuzahh V., Itoh T., Anas A. i in.: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2008**, **391**, 2469. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-008-2185-7>
- [45] Song J.Y., Kim B.S.: *Bioprocess and Biosystems Engineering* **2009**, **32**, 79. <http://dx.doi.org/10.1007/s00449-008-0224-6>
- [46] Liu J.K., Yang X.H., Tian X.-G.: *Powder Technology* **2008**, **184**, 21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2007.07.034>
- [47] Kim J.S., Kuk E., Yu K.N. i in.: *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* **2007**, **3**, 95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nano.2006.12.001>
- [48] McDonnell G., Russell D.A.: *Clinical Microbiology Reviews (CMR)* **1999**, **12** (1), 147.
- [49] Tang S., Zhu S., Lu H., Meng X.: *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, **3** (181), 587. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2008.01.014>
- [50] Huang C.-K., Han C.-Y.J.-L., Chen C.-C. i in.: *Journal of Nanoparticle Research* **2010**, **12**, 199. <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-009-9594-1>
- [51] Choi O., Deng K.K., Kim N.-J. i in.: *Water Research* **2008**, **42**, 3066. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.02.021>
- [52] *Pat. Eur.* 184 632 (2008).
- [53] Malinowska-Pańczyk E., Sztuka K., Kołodziejska I.: *Polimery* **2010**, **55**, 625.
- [54] Dobrocka-Bobkowska B., Konopka K.: *Dental and Medical Problems* **2003**, **40** (2), 405.
- [55] Sondi I., Salopek-Sondi B.: *Journal of Colloidal and Interface Science* **2004**, **275**, 177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.02.012>
- [56] Klok K.: „Nanosrebro – wytwarzanie, właściwości bakteriobójcze, zastosowanie”, Konferencja Naukowa Studentów KNS, Politechnika Wroclawska 2008. <http://www.kns.b2me.pl/art-nanosrebro-zastosowanie-wytwarzanie,193,0.html>
- [57] Flores J.C., Torres V., Popa M. i in.: *Non-Crystalline Solids* **2008**, **354**, 5435.
- [58] Sharma V.K., Yngard R.A., Lin Y.: *Advances in Colloidal and Interface Science* **2009**, **145**, 83. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.002>
- [59] Małaczewska J.: *Medycyna Weterynaryjna* **2010**, **66** (12), 833.
- [60] Malinowska-Pańczyk E., Sztuka K., Kołodziejska I.: *Polimery* **2010**, **55**, 625.
- [61] Silvestre C., Duraccio D., Cimmino S.: *Progress in Polymer Science* **2011**, **36**, 1766. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.02.003>
- [62] Rodewald D., Foltynowicz Z.: *Tworzywa Sztuczne w Przemysle, dodatek Przemysł Opakowaniowy* **2012**, **2**, VIII.
- [63] Emamifar A., Kadivar M., Shahedi M., Soleimani-Zad S.: *Innovative Food Science and Emerging Technologies* **2010**, **11**, 742. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2010.06.003>
- [64] Kubacka A., Cerrada M.L., Serrano C. i in.: *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, **113**, 9182. <http://dx.doi.org/10.1021/jp901337e>
- [65] An J., Zhang M., Wang S., Tang J.: *LWT-Food Science and Technology* **2008**, **41**, 1100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2007.06.019>
- [66] Gaisford S., Blezer A.E., Bishop A.H. i in.: *International Journal of Pharmaceutics* **2009**, **366** (1–2), 111. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2008.09.005>
- [67] Schneider S., Halbig P., Grau H., Nickel U.: *Photochemistry and Photobiology* **1994**, **60**, 605. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-1097.1994.tb05156.x>
- [68] Shirtcliffe N., Nickel U., Schneider S.: *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, **211** (1), 122.
- [69] Wang J.-X., Wen L.-X., Wang Z.-H., Chen J.-F.: *Materials Chemistry and Physics* **2006**, **96** (1), 90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.06.045>
- [70] Zielecka M., Jeziórska R., Bujnowska E. i in.: *Polimery* **2012**, **57**, 177.
- [71] Zielecka M., Bujnowska E., Kępska B. i in.: *Progress in Organic Coatings* **2011**, **72** (1–2), 193. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.01.012>
- [72] Świdwińska-Gajewska A.: *Medycyna Pracy* **2007**, **58** (3), 253.
- [73] Rodewald D.: „Ocena trwałości mikrobiologicznej preparatów kosmetycznych w opakowaniach polimerowych modyfikowanych nanosrebrem”, Praca doktorska, Poznań 2013.
- [74] Quik J.T.K., Lynch I., Van Hoecke K. i in.: *Chemosphere* **2010**, **81**, 711. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.07.062>
- [75] Gruszecka A., Helios-Rybicka E.: *Geologia* **2009**, **35**, 233.
- [76] Römer I., White T.A., Baalousha M. i in.: *Journal of Chromatography A* **2011**, **1218**, 4226. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2011.03.034>
- [77] Wijnhoven S.W.P., Peijnenburg W.J.G.M., Herberths C.A. i in.: *Nanotoxicology* **2009**, **3** (2), 109. <http://dx.doi.org/10.1080/17435390902725914>