

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234471**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **413444**

(22) Data zgłoszenia: **06.08.2015**

(51) Int.Cl.

B82Y 40/00 (2011.01)

B22F 9/00 (2006.01)

B22F 1/00 (2006.01)

A61K 33/38 (2006.01)

C01G 5/00 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania zawiesiny nanocząstek srebra i zawiesina nanocząstek srebra**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

13.02.2017 BUP 04/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.02.2020 WUP 02/20

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA KRAKOWSKA
IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**BOŻENA TYLISZCZAK, Kęty, PL
AGNIESZKA SOBCZAK-KUPIEC, Myślenice, PL
KATARZYNA BIALIK-WĄS, Wadowice, PL
DAGMARA MALINA, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Doskoczyńska-Groyecka

PL 234471 B1

Opis wynalazku

DZIEDZINA TECHNIKI

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zawiesiny nanocząstek srebra i zawiesina nanocząstek srebra. Zawiesina nanocząstek srebra według wynalazku może znaleźć zastosowanie w przemyśle medycznym oraz kosmetycznym, ze względu na silne właściwości antydrobnoustrojowe.

STAN TECHNIKI

Nanotechnologia – technologia działająca w skali nano- jest nową, interdyscyplinarną dziedziną nauki łączącą osiągnięcia m.in. chemii, biologii, fizyki, mechaniki, inżynierii oraz informatyki. Produkty nanotechnologii, np. nanocząstki wykazują unikatowe własności fizyczne, chemiczne oraz biologiczne, które uwarunkowane są ich nanometrycznymi rozmiarami. Wykorzystanie tych wyjątkowych cech nanocząstek pozwala na kontrolę wielu procesów na poziomie atomowym i molekularnym, a także stwarza możliwości tworzenia nowych urządzeń o niespotykanych dotąd funkcjach ((1) Świdorski F., Waszkiewicz-Robak B., *Nanotechnologia – teraźniejszość i przyszłość*. Postępy techniki przetwórstwa spożywczego, 1, **2006**, 55–57; (2) Zhang W., Qiao H., Chen J., *Review. Synthesis of silver nanoparticles. Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion*, Materials Science and Engineering B, 142, **2007**, 1–15; (3) Panyala N.R., Peña-Méndez E.M., Havel J., *Silver or silver nanoparticles: a hazardous threat to the environment and human health?*. Journal of Applied Biomedicine, 6, **2008**, 117–129; (4) Bhushan B., *Handbook of Nanotechnology*. Springer, **2004**).

Od kilku lat uwaga wielu naukowców skupia się wokół nanocząstek metali szlachetnych, m.in. wokół nanocząstek srebra. Srebro jest jednym z najwcześniej poznanych metali – najstarsze znane wykopaliska wskazują, że już 4000 lat p.n.e. metal ten był wykorzystywany przez Egipcjan. Na początku srebro stosowano do wyrobu ozdób, lecz z czasem doceniono niezwykle właściwości tego szlachetnego metalu.

Zaczęto stosować srebro do konserwacji żywności, wody i mleka, stosowano srebrne folie na rany i oparzenia oraz różne roztwory srebra przeciwdziałające zakażeniom grzybiczym ((5) Wzorek Z., Konopka M., *Nanosrebro – nowy środek bakteriobójczy*, Czasopismo Techniczne z. 1-Ch 2007, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków **2007** (6) Tien D-C., Tseng K-H., Liao C-Y., Huang J-C., Tsung T-T., *Discovery of ionic silver in silver nanoparticle suspension fabricated by arc discharge method*, Journal of Alloys and Compounds, 463, **2008**, 408–411; (7) Rai M., Yadav A., Gade A., *Research review paper; Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*, Biotechnology Advances, 27, **2009**, 76–83). Jednakże nanocząstki srebra stosowane są nie tylko do zwalczania mikroorganizmów, ale również w optyce, elektronice i chemii odgrywają znaczną rolę m.in. jako substraty do syntez, materiał katalityczny, sensory, przewodniki. Możliwa jest również nanomodifikacja materiałów i surowców przez osadzanie nanocząstek srebra na nośnikach lub pokrywanie nimi różnych powierzchni, tak, aby wykazywały właściwości biobójcze, dezodorujące, antystatyczne i impregnujące ((2) Zhang W., Qiao H., Chen J., *Review. Synthesis of silver nanoparticles. Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion*, Materials Science and Engineering B, 142, **2007**, 1–15; (8) Chen D., Qiao X., Qiu X., Chen J., *Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications*, Journal of Material Science, 44, **2009**, 1076–1081; (9) Xu J., Han X., Liu H., Hu Y., *Synthesis and optical properties of silver nanoparticles stabilized by gemini surfactant*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 273, **2006**, 179–183).

Ze względu na duże zainteresowanie nanocząstkami, sposoby tworzenia, stabilizacji i charakterystyka nanometrycznych cząstek stały się w ostatnich latach przedmiotem wielu badań. Wyróżnia się trzy główne grupy metod syntezy nanocząstek metali. Najbardziej rozpowszechnione oraz najliczniejsze są metody chemiczne. Drugą grupę stanowią metody fizykochemiczne wykorzystujące do otrzymania pożądanego produktu m.in. mikrofałę, ultradźwięki, naświetlanie, mechaniczne rozdrabnianie oraz różnego rodzaju matryce.

Do trzeciej grupy zalicza się odkryte stosunkowo niedawno metody biochemiczne, zwane także biologicznymi, w których do syntezy nanocząstek stosuje się naturalne wyciągi roślinne oraz grzybowe i bakteryjne ekstrakty. Metody chemiczne w porównaniu z innymi metodami syntezy są najbardziej wydajne, łatwe i wygodne, gdyż nie wymagają skomplikowanej aparatury, pozwalają na uzyskanie dużych ilości nanocząstek w stosunkowo krótkim czasie, reakcje prowadzi się w łagodnych warunkach, a otrzymane nanoproducty mogą być przechowywane przez długi czas bez znaczących strat w stabilności.

Istnieje wiele metod produkcji nanocząstek srebra metodami chemicznymi, jednakże najczęściej stosuje się redukcję chemiczną w roztworach wodnych lub alkoholowych, systemy odwrotnej miceli,

zwane też mikroemulsjami oraz metody elektrochemiczne ((10) Malina D., Sobczak – Kupiec A., Kowalski Z., *Nanocząstki srebra – przegląd chemicznych metod syntezy*. Czasopismo Techniczne, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 1-Ch/2010, zeszyt 10, rok 107).

Metoda chemicznej redukcji polega na redukcji soli srebra przez czynnik redukujący w obecności odpowiedniego stabilizatora, chroniącego nanocząstki srebra przed łączeniem się w większe agregaty ((11) Song J.Y., Kim B.S., *Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts*, Bioprocess and Biosystems Engineering, 32, 2009, 79–84).

Publikacja (11) Jae Yong Song i wsp. dotyczy zastosowania ekstraktów liści z pięciu gatunków roślin jako środków redukujących jony srebra, pochodzące z roztworu azotanu srebra, do srebra metalicznego.

Najpierw przygotowywano środek redukujący. Zbierano liście z pięciu gatunków drzew i krzewów [Pine (*Pinus desiflora*), Persimmon (*Diopyros kaki*), Ginkgo (*Ginkgo biloba*), Magnolia (*Magnolia kobus*) and Platanus (*Platanus orientalis*)] i suszono je przez 2 dni w temperaturze pokojowej. Ekstrakt z liści sporządzano biorąc 5 g dokładnie oczyszczonych i drobno pociętych liści oraz 100 ml sterylnej wody destylowanej, po czym mieszaninę tę gotowano do wrzenia przez 5 minut, a następnie zdekantowano. Zgodnie z typową procedurą 10 ml ekstraktu łączono ze 190 ml wodnego roztworu AgNO_3 o stężeniu 1 mM celem redukcji jonów Ag^+ . Reakcję redukcji prowadzono na łaźni wodnej w zakresie temperatur od 25 do 95°C, pod refluksiem. Nie stosowano stabilizatorów. Badano wpływ temperatury na szybkość reakcji i na wielkość cząstek metalicznego srebra. W trakcie badania zmieniały się nie tylko gatunki roślin używanych w postaci ekstraktów, lecz także stężenia azotanu srebra i ekstraktów z liści, które wynosiły odpowiednio: 0,1–2 mM i 5–50% objętościowych. Czas prowadzenia redukcji wahał się w granicach od kilku minut do ponad 20 godzin w zależności od gatunku rośliny, z której liści sporządzono ekstrakt, a także od stężenia roztworu azotanu srebra i zawartości ekstraktu z liści w mieszaninie reakcyjnej. Otrzymany roztwór nanocząstek srebra był oczyszczany przez powtarzane odwirowanie, a następnie powtórnie tworzono dyspersję w wodzie dejonizowanej, zaś po przeprowadzeniu liofilizacji badano nanocząstki srebra pod kątem ich wielkości i procentowego rozrzutu wymiarów.

Rozmiar, kształt, stan agregacji oraz stabilność, czyli ogólnie morfologię nanocząstek można kontrolować przez dobór odpowiednich parametrów syntezy takich jak np. stężenie soli srebra, stężenie stabilizatora czy stosunek molowy reduktora i soli srebra ((2) Zhang W., Qiao H., Chen J., *Review. Synthesis of silver nanoparticles. Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion*, Materials Science and Engineering B, 142, 2007, 1–15; (12) Sun Y., Xia Y., *Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles*, Science, 298, 2002, 2176–2179). Typowa synteza na drodze redukcji chemicznej składa się z trzech etapów. W pierwszym etapie redukcja soli srebrowych prowadzi do utworzenia wolnych atomów srebra, co jest rezultatem reakcji redoks, w których elektrony pochodzące od reduktora są przekazywane atomom srebra. Po redukcji atomy zderzają się ze sobą i tworzą stabilne 1–2 nm jądra, proces ten zwany jest nukleacją. W drugim etapie ma miejsce wzrost nanocząstek polegający na dalszej redukcji jonów metalu na powierzchni powstałych jąder, która trwa do momentu skonsumowania wszystkich jonów. Ostatni etap obejmuje dodanie środków stabilizujących mających na celu zapobieganie agregacji nanocząstek ((13) Goia D.V., Matijević E., *Preparation of nanodispersed metal particles*, New Journal of Chemistry, 98, 1998, 1203–1215; (14) Nath N., Chilkoti A., *Label free calorimetric bio-sensing using nanoparticles*, Journal of Fluorescence 14, 2004, 377–389). Warunki reakcji – środowisko reakcji, temperatura, pH, mieszanie, czas syntezy – są uzależnione od stosowanych odczynników oraz pożądanych kształtów i rozmiarów nanocząstek.

Najczęściej stosowanym źródłem jonów srebra, we wszystkich metodach chemicznych, jest AgNO_3 , jednakże w niektórych metodykach jony srebra dostarczane są przez inne sole takie jak AgBF_4 , AgPF_6 lub AgClO_4 .

Powszechnie stosowanymi czynnikami redukującymi jony srebra są: kwas askorbinowy, etanol, borowodorek sodu, cytrynian sodu, hydrazyna, formaldehyd, kwas galusowy, glikol etylenowy, D-gluchoza. Jednakże stosowane w procesach redukcji czynniki chemiczne nie pozostają obojętne dla środowiska naturalnego; przykładowo borowodorek sodu jest substancją żrącą i łatwopalną, a hydrazyna jest substancją żrącą, toksyczną, rakotwórczą i łatwopalną. Ponadto w trakcie wytwarzania nanosrebra, przy zastosowaniu klasycznych czynników redukujących, powstają dodatkowe produkty wskutek utleniania reduktora. Substancje te pozostając w roztworze są potencjalnie niebezpieczne bądź toksyczne. Z powyższych względów istnieje potrzeba opracowania środków redukujących, które byłyby pozbawione

wymienionych wyżej mankamentów. Jednocześnie w związku z istniejącym trendem stosowania technologii proekologicznych byłoby pożądane opracowanie środka redukującego pochodzenia naturalnego.

Przyjazna środowisku, „zielona” synteza nanocząstek srebra opisana jest w meksykańskim opisie patentowym (15) MX 2012011861. Ujawniony w tym opisie proces obejmuje redukcję jonów srebra z wykorzystaniem ekstraktu wodno-alkoholowego z dzikiego rabarbaru – *Rumex hymenosepalus*, zawierającego taniinę. Redukcję prowadzi się w wodzie i stosuje się wodny roztwór azotanu srebra. Badania wykazały, że uzyskane w tym procesie nanocząstki srebra mają działanie cytotoksyczne na niektóre typy komórek rakowych.

Z chińskiego zgłoszenia patentowego (16) CN1958198 (A) znany jest sposób wytwarzania nanocząstek srebra i złota z wykorzystaniem surowca roślinnego jako reduktora. Według ujawnionego sposobu miesza się sproszkowane liście eukaliptusa z roztworem azotanu srebra albo z roztworem kwasu chlorozłotowego i prowadzi się reakcję redukcji otrzymując nanosrebro albo nanozłoto. Aby otrzymać nanocząstki srebra autorzy wynalazku objętego zgłoszeniem (16) CN1958198 prowadzili redukcję jonów srebra do srebra metalicznego w łagodnych warunkach temperaturowych, tj. od 15 do 60°C, stosując jako reagenty suche, sproszkowane liście eukaliptusa, w ilości 0,01–10,0 g i 100 ml roztworu azotanu srebra o stężeniu 0,01 mM do 10 M. Redukcję prowadzono przez okres 24–120 godzin, otrzymując nanocząstki srebra o wielkości 10–100 nm, przy czym w przykładzie ujawniono, że sferyczne nanocząstki srebra miały w większości wymiary oscylujące w granicach 50–80 nm, a średni wymiar wynosił 64,8 nm. W opisie zgłoszenia (16) CN 1958198 stwierdzono, że proces według wynalazku jest prosty i nie wymaga użycia innych odczynników poza sproszkowanymi liśćmi i roztworem soli srebra albo złota. Nie stosowano stabilizatorów. Otrzymano nanocząstki srebra cechujące się dobrą zdolnością do tworzenia dyspersji i trwale w roztworach wodnych. Celem uzyskania sproszkowanych liści eukaliptusa świeże liście suszono w temperaturze 40–100°C lub na wolnym powietrzu lub suszono konwekcyjnie w temperaturze 10–40°C. Następnie wysuszone liście rozdrabniano ręcznie lub mechanicznie.

Z chińskiego zgłoszenia patentowego (17) CN 103769604 (A) znany jest sposób wytwarzania roztworu, zawierającego nanosrebro i drzewnik, poprzez redukcję jonów srebra drzewnikiem w środowisku wodnym. Reakcja redukcji wspomagana jest promieniowaniem mikrofalowym. Drzewnik pełni jednocześnie rolę stabilizatora, zapewniając równomierne zdyspergowanie nanosrebra w cieczy i przeciwdziałając tworzeniu się aglomeratów.

Z chińskiego zgłoszenia patentowego (18) CN 102240815 (A) znany jest sposób wytwarzania nanocząstek srebra z wykorzystaniem jako środków redukujących ekstraktów z roślin takich jak *Chrysanthemum* (złocień), *Honeysuckle flower* (wiciokrzew), pączki *Japanese pagoda tree* (perełkowiec japoński). Nanocząstki wytworzone ujawnionym sposobem mają małe rozmiary i są dobrze zdyspergowane i stabilne w roztworze wodnym.

Szybki, prosty, przyjazny środowisku sposób wytwarzania nanocząstek srebra znany jest z chińskiego zgłoszenia patentowego (19) CN 104338936 (A). Sposób ten polega na ekstrakcji soku z owoców kiwi i wykorzystaniu go do redukcji jonów srebra do srebra metalicznego.

Z opisu polskiego zgłoszenia patentowego (20) P. 400963 znana jest zawiesina cząstek nanosrebra i sposób jej otrzymywania. Zawiesina nanosrebra według powyższego zgłoszenia zawiera, oprócz srebra w stężeniu od 20 do 500 mg/dm³ roztwór wodny ekstraktu z owoców zawierających kwas elagowy albo roztwór wodny kwasu elagowego albo ich mieszaninę. Sposób otrzymywania zawiesiny nanosrebra według wynalazku, objętego powyższym zgłoszeniem, polega na tym, że roztwór wodny azotanu srebra o stężeniu jonów srebra od 20 do 500 mg/dm³ miesza się z roztworem wodnym ekstraktu z owoców zawierających kwas elagowy albo z roztworem kwasu elagowego albo z ich mieszaniną, w stosunku objętościowym roztworu wodnego ekstraktu z owoców albo kwasu elagowego albo ich mieszaniny do roztworu wodnego azotanu srebra od 0,02:1 do 1:1, ustala się pH roztworu od 7 do 12, a następnie otrzymaną zawiesinę inkubuje się w temperaturze od 5°C do 90°C. Kwas elagowy zarówno w formie czystego roztworu, jak i jeden ze składników ekstraktu z owoców, to substancja redukująca jony srebra i zarazem zapobiegająca aglomeracji powstających cząstek nanometrycznych.

Zgodnie z wynalazkiem ujawnionym w koreańskim opisie patentowym (21) KR101456390 (B1) do wytworzenia nanocząstek srebra użyto nać rzepy.

Z polskiego zgłoszenia patentowego (22) P. 403275 znany jest sposób wytwarzania zawiesiny zawierającej nanozłoto albo nanosrebro albo ich mieszaninę, który charakteryzuje się tym, że roztwór wodny kwasu tetrachlorozłotowego (III), o stężeniu jonów złota od 20 do 500 mg/dm³ albo roztwór wodny azotanu srebra, o stężeniu jonów srebra od 20 do 500 mg/dm³ albo mieszaninę roztworu wodnego

kwasu tetrachlorozłotowego (III), o stężeniu jonów złota od 20 do 500 mg/dm³ i roztworu wodnego azotanu srebra, o stężeniu jonów srebra od 20 do 500 mg/dm³ miesza się z roztworem wodnym ekstraktu z owoców albo z ziela zawierających kwas elagowy, kwas galusowy, kwas askorbinowy, antocyjany, flawonoidy, związki śluzowe, peptydowe, biopolimery albo ich mieszaninę, w stosunku objętościowym roztworu wodnego ekstraktu z owoców albo ziela do roztworu wodnego kwasu tetrachlorozłotowego (III) albo roztworu wodnego azotanu srebra (V) albo mieszaniny roztworu wodnego kwasu tetrachlorozłotowego (III) i roztworu wodnego azotanu srebra (V) od 0,02:1 do 1:1, ustala się pH roztworu, a następnie otrzymaną zawiesinę inkubuje się w temperaturze od 5°C do 95°C. Przedmiotem wynalazku według zgłoszenia (22) P. 403275 jest również zawiesina zawierająca nanozłoto albo nanosrebro albo ich mieszaninę, zawierająca roztwór wodny nanocząstek złota o stężeniu złota od 20 do 500 mg/dm³ albo nanocząstek srebra o stężeniu srebra od 20 do 500 mg/dm³ albo mieszaniny nanocząstek złota i nanocząstek srebra o stężeniu złota i srebra od 20 do 500 mg/dm³ oraz roztwór wodny ekstraktu z owoców albo z ziela zawierających kwas elagowy, kwas galusowy, kwas askorbinowy, antocyjany, flawonoidy, związki śluzowe, peptydowe, biopolimery albo ich mieszaninę w stosunku objętościowym roztworu wodnego ekstraktu z owoców albo ziela do roztworu wodnego nanozłota albo nanosrebra albo ich mieszaniny od 0,02:1 do 1:1, a jej pH wynosi od 7 do 12.

Z opisu amerykańskiego zgłoszenia patentowego (23) US2010154591 (A1) znany jest sposób wytwarzania nanocząstek srebra poprzez redukcję azotanu srebra w roztworze wodnym przy zastosowaniu środka redukującego z grupy węglowodanów, takiego jak polihydroksyaldehyd, polihydroksyketon lub ich mieszanina. Redukcję prowadzi się ogrzewając mieszaninę reakcyjną w mikrofalówce. W sposobie tym stosuje się korzystnie 10-krotny nadmiar molowy węglowodanu w stosunku do azotanu srebra. Po zakończeniu reakcji uzyskane nanocząstki oddziela się od roztworu. Jako węglowodany stosuje się glukozę, sacharozę, laktozę, fruktozę, galaktozę, rybozę i ich mieszaniny. W sposobie według amerykańskiego zgłoszenia patentowego (23) US2010154591 (A1) stosuje się węglowodany pochodzenia naturalnego, takie jak bogaty we fruktozę syrop z kukurydzy. W zgłoszeniu (23) opisano również wspomagany mikrofalowo sposób wytwarzania nanocząstek metali takich jak srebro, złoto, kobalt i nikiel przy zastosowaniu środków redukujących z grupy węglowodanów.

Z opisu zgłoszenia (24) US20110110723 (A1) znany jest sposób wytwarzania nanocząstek jednego lub większej ilości metali poprzez redukcję jonów metali ekstraktem z owoców zawierającym związek wybrany z grupy obejmującej środek redukujący, środek przeciwdziałający agregacji cząstek ("capping agent"), stabilizator, rozpuszczalnik, witaminę, cukier, peptyd, polifenol, alkohol, antocyjaninę i ich mieszaniny. Powyższy sposób, według korzystnej realizacji, obejmuje etap poddawania mieszaniny reakcyjnej działaniu promieniowania mikrofalowego. Ujawnionym sposobem można wytwarzać nanocząstki takich metali jak srebro, złoto, platyna, miedź, żelazo, ind, mangan. Sposób można przeprowadzać w roztworze lub w innym środowisku, na przykład w glebie. Stosowanym ekstraktem może być ekstrakt z winogron lub owoców cytrusowych. Sposobem według zgłoszenia (24) US20110110723 (A1) można otrzymać nanocząstki bimetaliczne lub multimetaliczne typu „rdzeń – otoczka” lub „łuski cebuli”.

Z opisu zgłoszenia międzynarodowego (25) WO2009140694 (A2) znany jest sposób wytwarzania nanocząstek jednego lub większej ilości metali, który obejmuje następujące etapy:

- przygotowanie roztworu zawierającego jony pierwszego metalu;
- przygotowanie ekstraktu roślinnego, który zawiera środek redukujący, polifenol, kofeinę i/lub naturalny rozpuszczalnik lub surfaktant;
- połączenie roztworu zawierającego jony pierwszego metalu z ekstraktem roślinnym celem wytworzenia nanocząstek metalu.

Korzystnie środek redukujący, polifenol, kofeina, i/lub naturalny rozpuszczalnik lub surfaktant wybrane są z grupy obejmującej ekstrakt z herbaty, ekstrakt z zielonej herbaty, ekstrakt z kawy, ekstrakt z melisy lekarskiej, flawonoid polifenolowy, flawonoidy, flawonol, flawon, flawanon, izoflawon, flawany, antocyjaniny, proantocyjaniny, karotenoidy, katechiny, kwercetynę, rutynę i ich kombinacje.

Korzystnie ujawniony sposób obejmuje dalsze etapy, to jest:

- przygotowanie drugiego roztworu jonów metalu i
- połączenie roztworu zawierającego jony pierwszego metalu z roztworem zawierającym jony drugiego metalu i z ekstraktem roślinnym celem otrzymania nanocząstek zawierających pierwszy i drugi metal.

Według korzystnej realizacji sposobu według wynalazku otrzymuje się nanocząstki takich metali jak srebro, żelazo, pallad, mangan.

Związki naturalne stosowane w omawianym sposobie uzyskiwane są z takich roślin jak herbata, kawa, pietruszka, sorgo, majeranek i melisa lekarska.

W zgłoszeniu patentowym (26) US20050009170 (A1) ujawniono sposób otrzymywania nanocząstek metali szlachetnych, takich jak srebro, złoto i platyna, z wykorzystaniem roślin, takich jak rośliny warzywne lub drzewa i krzewy owocowe oraz szereg innych, korzystnie dwuliściennych, zwłaszcza lucerny siewnej. Zgodnie z zaproponowanym przez wynalazców sposobem nanocząstki metali tworzą się w roślinach, którym dobiera się odpowiednie środowisko, w którym są hodowane. Środowiskiem hodowli, które powinno zawierać źródło metali szlachetnych, może być gleba, agar albo płyn. Według informacji zawartej w zgłoszeniu (26) US20050009170 rośliny hodowano przez 9 dni, po czym badano na obecność srebra metalicznego. Nanocząstki metali powstałe w roślinach izoluje się metodami fizycznymi, chemicznymi lub biologicznymi. W szczególności nanocząstki można izolować metodą chromatografii, elektroforezy lub odwirowania.

Publikacja autorstwa G. Sionkowski, H. Kaczmarek: (27) „Polimery z nanocząstkami srebra – wybrane układy – otrzymywanie, właściwości, zastosowania”; POLIMERY 2010, 55, nr 7–8 stanowi przegląd literatury traktujący o nanokompozytach polimerowych z udziałem srebra. Można w niej znaleźć wzmiankę o chemicznych i fizycznych sposobach uzyskiwania srebra metalicznego o wymiarach charakterystycznych dla roztworów koloidalnych. Dobrze poznaną reakcją otrzymywania nanocząstek srebra jest redukcja soli srebra metanolem lub etylenem oraz reakcja Tollensa, w której jony Ag^+ są redukowane aldehydem lub redukującymi cukrami prostymi (np. glukozą, galaktozą), bądź disacharydami (np. laktozą, maltozą). Najczęściej stosowanymi reduktorami jonów srebra są borowodór, cytryniany, askorbiniany i wodór. Dodawanie środków stabilizujących ma na celu zapobieganie agregacji wytworzonych nanocząstek. Takimi ochronnymi stabilizatorami są m.in. poli(tlenek etylenu), poli(alkohol winylowy), polietylenoimina oraz poliwinylpirolidon.

Wyżej omówione sposoby wytwarzania nanocząstek srebra charakteryzuje zastosowanie środków pochodzenia roślinnego, służących do redukcji jonów srebra do srebra metalicznego. Z uwagi na fakt, że przywiązuje się coraz większą wagę do stosowania w przemyśle technologii proekologicznych, w dalszym ciągu istnieje potrzeba poszukiwania i wdrażania nowych naturalnych środków redukujących jony srebra do srebra metalicznego.

Nieoczekiwanie okazało się, że jest możliwe opracowanie sposobu wytwarzania zawiesiny nanocząstek srebra, przy użyciu środka redukującego pochodzenia roślinnego, nie stanowiącego zagrożenia dla środowiska naturalnego. Opracowano również zawiesinę otrzymaną tym sposobem.

ISTOTA WYNAŁAZKU

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zawiesiny nanocząstek srebra, poprzez redukcję soli srebra środkiem redukującym pochodzenia roślinnego, w obecności stabilizatora, którym jest poliwinylpirolidon, który to sposób charakteryzuje się tym, że jako środek redukujący stosuje się co najmniej jeden hormon roślinny wybrany z grupy obejmującej kwas fenylooctowy, kwas abscysynowy i kadawerynę, przy czym redukcję prowadzi się przez okres od 0,5 do 48 godzin i obejmuje ona następujące etapy:

a) sporządza się roztwór stabilizatora w wodzie lub w mieszaninie wody i rozpuszczalnika organicznego, którym jest etanol, po czym w roztworze tym rozpuszcza się sól srebra uzyskując roztwór A, przy czym stabilizator stosuje się w roztworze A w stężeniu wynoszącym 0,01–15% wag., a jako sól srebra stosuje się AgNO_3 w ilości zapewniającej stężenie jonów srebra w mieszaninie reakcyjnej w granicach od 100 mg/dm^3 do 5000 mg/dm^3 ;

b) sporządza się roztwór hormonu roślinnego, korzystnie w tym samym rozpuszczalniku, w którym sporządza się roztwór A, przy czym stosunek wagowy hormonu roślinnego do rozpuszczalnika zawarty jest w granicach od 1:100 do 10:1 – roztwór B;

c) roztwór B dodaje się do roztworu A, przy ciągłym mieszaniu, w temperaturze utrzymującej stan ciekły rozpuszczalnika lub podwyższonej do temperatury wrzenia rozpuszczalnika, przy czym stosunek objętościowy roztworu A do roztworu B zawarty jest w granicach od 1:100 do 100:1.

Korzystnie jako mieszaninę rozpuszczalnika organicznego i wody stosuje się 70% etanol.

Korzystnie proces redukcji prowadzi się przez okres od 5 do 10 godzin.

Przedmiotem wynalazku jest także zawiesina nanocząstek srebra, zawierająca stabilizator, którym jest poliwinylpirolidon, która charakteryzuje się tym, że jest wytworzona sposobem według wynalazku i zawiera co najmniej jeden hormon roślinny wybrany z grupy obejmującej kwas fenylooctowy, kwas abscysynowy i kadawerynę, przy czym:

– stabilizator pochodzi z roztworu A powstałego przez sporządzenie roztworu stabilizatora o stężeniu od 0,01–15% wag. w wodzie lub w mieszaninie wody i rozpuszczalnika organicznego, którym jest etanol i następane rozpuszczenie w nim soli srebra, którą stanowi azotan srebra;

– hormony roślinne pochodzą z roztworu hormonów roślinnych, sporządzonego korzystnie w tym samym rozpuszczalniku, w którym sporządzono roztwór A, przy czym stosunek wagowy hormonów roślinnych do rozpuszczalnika zawarty jest w granicach od 1:100 do 10:1 – roztwór B;

– stosunek objętościowy roztworu A do roztworu B zawarty jest w granicach od 1:100 do 100:1;

– stężenie nanocząstek srebra zawarte jest w przedziale od 100 mg/dm³ do 5000 mg/dm³.

Korzystnie zawiesina jest zawiesiną wodną.

Korzystnie zawiesina jest zawiesiną w 70% etanolu.

Stężenie wagowe stabilizatora podane jest w stosunku do masy rozpuszczalnika, w którym sporządza się roztwór A.

Stosunek wagowy hormonu roślinnego do rozpuszczalnika odnosi się do masy rozpuszczalnika, w którym sporządza się roztwór B.

Współcześnie produkty naturalne stanowią bardzo interesujące i obiecujące źródło do prowadzenia badań głównie w medycynie i farmacji. Hormony roślinne to drobnocząsteczkowe substancje organiczne wytwarzane przez różne komórki i tkanki roślinne. Są to tzw. związki oligodynamiczne, które są syntetyzowane w małych ilościach, lecz o dużej aktywności fizjologicznej. Pełnią rolę sygnałów chemicznych przekazujących odpowiednie informacje między komórkami. Często skutki działania różnych hormonów nakładają się na siebie, dlatego trudno jest wskazać reakcję, która byłaby głównie wynikiem działania jednego hormonu. W takich procesach regulowanych przez zespoły hormonów, można wyróżnić hormony dominujące i wspomagające, a także takie, które działają antagonistycznie. Fitohormony, w zależności od stężenia, mogą pobudzać lub hamować pewne procesy. Wrażliwość poszczególnych organów rośliny na działanie tego samego stężenia regulatora jest różna.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że roztwór hormonu roślinnego sporządzony w wodzie lub w mieszaninie rozpuszczalnika organicznego i wody wykazuje zdolność redukowania jonów srebra do srebra metalicznego.

Sposób według wynalazku polega na redukcji soli, będącej źródłem jonów srebra, przez czynnik redukujący w obecności odpowiedniego stabilizatora, który zapobiega aglomeracji nanocząstek i zapewnia zahamowanie ich rozrostu, tak aby przynajmniej jeden z ich rozmiarów był zawarty w przedziale od 1 nm do 100 nm.

Niezmiernie ważną rolę w procesie otrzymywania nanocząstek srebra spełnia stabilizator oraz właściwie dobrane jego stężenie. W przypadku zbyt niskiego stężenia, podczas przebiegu reakcji obserwuje się szybką aglomerację nanosrebra, natomiast stosując zbyt wysokie stężenie, zdecydowanie zwiększy się również lepkość układu, co przyczyni się do zaburzenia syntezy.

Źródłem atomów srebra w sposobie według wynalazku jest AgNO₃, ponieważ jest solą dobrze rozpuszczalną w wodzie i innych rozpuszczalnikach chemicznych.

Jako środowisko, w którym przeprowadza się redukcję soli srebra, stosuje się wodę, albo mieszaniny rozpuszczalników organicznych takich jak niższe alkohole z wodą. Jako niższy alkohol stosuje się metanol, etanol lub propanol, korzystnie etanol. Preferuje się prowadzenie procesu redukcji w środowisku wodnym lub wodno-etanolowym. Środowisko, w którym przeprowadza się redukcję soli srebra dobiera się tak, żeby sól srebra była w nim rozpuszczalna.

Substancją redukującą jony srebra w zaproponowanym wynalazku są hormony roślinne. Hormony roślinne jako związki naturalnie występujące w przyrodzie, nie wytwarzane syntetycznie, stanowi nową i bezpieczną alternatywę dla toksycznych substratów stosowanych w redukcji metali (np. borowodorek sodu).

Stabilizatorem chroniącym tworzące się cząstki srebra przed łączeniem się w większe agregaty jest w sposobie według wynalazku nietoksyczny, liniowy polimer poliwinylpirolidon – PVP.

Zawiesiny nanocząstek srebra według wynalazku zostały otrzymane prostym i niskokosztowym sposobem, polegającym na redukcji soli będącej źródłem jonów metalu przez czynnik redukujący w obecności odpowiedniego środka stabilizującego. Do reakcji zastosowano bezpieczne i nietoksyczne komponenty – roztwory hormonów roślinnych oraz poliwinylpirolidon, odpowiednio, jako reduktor oraz substancja stabilizująca.

Najbliższy stan techniki dla niniejszego wynalazku – tak w kategorii sposobu wytwarzania zawiesiny nanocząstek srebra jak i zawiesiny wytworzonej tym sposobem – stanowią przytoczone i omówione powyżej pozycje literatury patentowej i niepatentowej (11), (16), (26) i (27).

Niniejszy wynalazek cechują liczne różnice i zalety w porównaniu z cytowanymi pozycjami literatury (11), (16), (26) i (27); m.in. niniejszy wynalazek pozwala pokonać trudności techniczne związane z technologiami wytwarzania zawieszin nanocząstek srebra lub srebra metalicznego, opisanymi w cytowanych pozycjach literatury (11), (16), (26) i (27). W żadnej z tych pozycji literatury nie opisano użycia hormonów roślinnych jako środków redukujących jony srebra do srebra metalicznego.

Opisana w niniejszym zgłoszeniu patentowym synteza nanocząstek srebra nie wymaga długotrwałego przygotowywania surowców zielarskich (ekstrakty z liści różnych gatunków roślin), ani żadnych wieloetapowych procesów oczyszczania uzyskanych nanocząstek, co jest niezbędne w przypadku istniejącej preparatyki, m.in. zawartej w publikacji (11) Jae Yong Song i wsp.

Sam sposób prowadzenia redukcji według niniejszego zgłoszenia przebiega odmiennie od sposobów według procesów ujawnionych w literaturze (11) i w zgłoszeniach (16) CN1958198 i (26) US20050009170.

Zgodnie ze zgłaszanym wynalazkiem, sposób wytwarzania zawiesziny nanocząstek srebra polega na redukcji jonów srebra środkiem redukującym, pochodzącym z hormonu roślinnego w obecności polimerowego stabilizatora. W procesie tym zastosowano hormony roślinne, które zawierały co najmniej jeden związek wybrany z grupy obejmującej kwas fenylooctowy, kwas abscysynowy i kadawerynę, a taki środek redukujący nie został opisany w cytowanej powyżej literaturze. Autorzy zgłoszenia (16) CN1958198 otrzymywali nanostruktury stosując mieszaninę fitozwiązków, pozyskaną z suszonych liści eukaliptusa, a nie czystą substancję jak ma miejsce w przypadku niniejszego zgłoszenia. Zastosowanie w niniejszym wynalazku wyizolowanych hormonów roślinnych dało w efekcie znaczne skrócenie czasu trwania redukcji jonów srebra do srebra metalicznego, w porównaniu do czasu trwania redukcji według sposobu ujawnionego w zgłoszeniu (16) CN1958198. Sam sposób prowadzenia redukcji według przedmiotowego zgłoszenia przebiega odmiennie od sposobu według procesu ujawnionego w zgłoszeniu (16) CN1958198. Z kolei w zgłoszeniu (26) US20050009170 nie wspomniano o hormonach roślinnych, w szczególności nie opisano redukcji jonów srebra do srebra metalicznego przy wykorzystaniu fitohormonów. Zgodnie z niniejszym wynalazkiem zawieszina nanocząstek srebra wytwarzana jest poza rośliną, a nie wewnątrzkomórkowo w jednym naczyniu laboratoryjnym zachodzi nieskomplikowany i krótkotrwały proces wytwarzania nanocząstek, a nie jak ma to miejsce w przykładach wykonania w zgłoszeniu patentowym (26) US20050009170 (rośliny hodowano przez 9 dni, po czym badano na obecność srebra metalicznego), co znacznie ułatwia pozyskanie wytwarzanej zawiesziny, gdyż eliminuje konieczność stosowania wieloetapowych procesów izolacji nanomateriałów z biomasy roślinnej metodami chromatograficznymi, elektroforetycznymi lub innymi, a następnie procesów oczyszczania z resztek roślinnych w celu pozyskania nanostruktur wysokiej czystości; ponadto sposób według niniejszego wynalazku pozwala uniknąć problemów związanych z mogącymi się pojawić chorobami roślin, zwłaszcza grzybiczymi, i w związku z tym odpowiedniego przygotowania roślin przed rozpoczęciem ich hodowli na podłożu z azotanem srebra.

Twórcy niniejszego wynalazku wykorzystali znajomość opisaną w literaturze (27) metody chemicznej redukcji jonów srebra do wolnych atomów, ale opracowali taki sposób wytwarzania zawiesziny nanocząstek srebra, który nie wymagał zastosowania jako środków redukujących jony srebra standardowo stosowanych od wielu lat chemikaliów takich jak cukry proste, aldehydy, borowodorek sodu, cytryniany, askorbiniany i wodór, ani roślin świeżych lub suszonych, jak opisano w wyżej wspomnianej literaturze. Opracowany sposób wytwarzania zawiesziny nanocząstek srebra nie wymaga użycia skomplikowanej aparatury badawczej, a także wieloetapowych procesów oczyszczania czy izolowania uzyskanych nanocząstek, co potwierdza, iż wyeliminowano szereg trudności technicznych opisywanych w istniejących dotychczas metodach.

Wykorzystanie produktów nanotechnologii wydaje się być nieograniczone. W związku z powyższym uzyskane nanocząstki, otrzymane przy użyciu nietoksycznych i bezpiecznych komponentów mogą znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, jednakże autorzy niniejszego wynalazku sugerują użycie otrzymanych produktów w przemyśle medycznym oraz jako komponent receptur kosmetycznych ze względu na stosowanie nietoksycznych składników.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, które nie ograniczają zakresu jego ochrony.

PRZYKŁADY

P r z y k ł a d 1

Otrzymywanie zawiesziny nanocząstek srebra w układzie poliwinylpirolidon auksyna: kwas fenylooctowy (hormon roślinny)

Odczynniki: AgNO_3 , poliwinylpirolidon, 70% alkohol etylowy, kwas fenylooctowy

Roztwór (A)

Sporządzono 95 ml 5% roztworu poliwinylpirolidonu w 70% alkoholu etylowym, w którym to roztworze podczas mieszania mieszadłem magnetycznym w temperaturze 25°C rozpuszczono 0,0397 g AgNO₃.

Roztwór (B)

Sporządzono roztwór kwasu fenylooctowego (5 g w 150 ml 70% alkoholu etylowego).

W temperaturze 25°C do roztworu (A) podczas stałego mieszania dodano roztwór (B). Podczas mieszania srebro ulegało redukcji powodując zmianę zabarwienia mieszaniny reakcyjnej na pomarańczowo-brązową. Czas trwania reakcji 9 godzin.

P r z y k ł a d 2

Otrzymywanie nanocząstek srebra w układzie poliwinylpirolidon – kwas abscysynowy

Odczynniki: AgNO₃, poliwinylpirolidon, etanol, kwas abscysynowy

Roztwór (A)

Sporządzono 150 ml 5% roztworu poliwinylpirolidonu w 70% alkoholu etylowym, w którym podczas mieszania mieszadłem magnetycznym w temperaturze 55°C rozpuszczono 0,1575 g AgNO₃.

Roztwór (B)

Sporządzono roztwór z kwasu abscysynowego (10 g w 100 ml 70% alkoholu etylowego). W temperaturze 55°C do roztworu (A) podczas stałego mieszania dodano roztwór (B). Podczas mieszania srebro ulegało redukcji powodując zmianę zabarwienia mieszaniny reakcyjnej na pomarańczowo-brązową. Czas trwania reakcji 8 godzin.

P r z y k ł a d 3

Otrzymanie nanocząstek srebra w układzie poliwinylpirolidon-kadaweryna

Odczynniki AgNO₃ poliwinylpirolidon, woda, kadaweryna

Roztwór (A)

Sporządzono 150 ml roztworu wodnego poliwinylpirolidonu o stężeniu 5%, w którym podczas mieszania mieszadłem magnetycznym w temperaturze 55°C rozpuszczono 0,1575 g AgNO₃.

Roztwór (B)

Sporządzono roztwór kadaweryny (10 g w 100 ml wody).

W temperaturze 55°C do roztworu (A) podczas stałego mieszania dodano roztwór (B). Podczas mieszania srebro ulegało redukcji powodując zmianę zabarwienia mieszaniny reakcyjnej na pomarańczowo-brązową. Czas trwania reakcji 10 godzin.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania zawiesiny nanocząstek srebra, poprzez redukcję soli srebra środkiem redukującym pochodzenia roślinnego, w obecności stabilizatora, którym jest poliwinylpirolidon, **znamienny tym**, że jako środek redukujący stosuje się co najmniej jeden hormon roślinny wybrany z grupy obejmującej kwas fenylooctowy, kwas abscysynowy i kadawerynę, przy czym redukcję prowadzi się przez okres od 0,5 do 48 godzin i obejmuje ona następujące etapy:
 - a) sporządza się roztwór stabilizatora w wodzie lub w mieszaninie wody i rozpuszczalnika organicznego, którym jest etanol, po czym w roztworze tym rozpuszcza się sól srebra, uzyskując roztwór A, przy czym stabilizator stosuje się w roztworze A w stężeniu wynoszącym 0,01–15% wag., a jako sól srebra stosuje się AgNO₃ w ilości zapewniającej stężenie jonów srebra w mieszaninie reakcyjnej w granicach od 100 mg/dm³ do 5000 mg/dm³;
 - b) sporządza się roztwór hormonu roślinnego, korzystnie w tym samym rozpuszczalniku, w którym sporządza się roztwór A, przy czym stosunek wagowy hormonu roślinnego do rozpuszczalnika zawarty jest w granicach od 1:100 do 10:1 – roztwór B;
 - c) roztwór B dodaje się do roztworu A, przy ciągłym mieszaniu, w temperaturze utrzymującej stan ciekły rozpuszczalnika lub podwyższonej do temperatury wrzenia rozpuszczalnika, przy czym stosunek objętościowy roztworu A do roztworu B zawarty jest w granicach od 1:100 do 100:1.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako mieszaninę rozpuszczalnika organicznego i wody stosuje się 70% etanol.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że proces redukcji prowadzi się przez okres od 5 do 10 godzin.
4. Zawiesina nanocząstek srebra zawierająca stabilizator, którym jest poliwinylpirolidon, **znamienna tym**, że jest wytworzona sposobem według któregokolwiek z zastrz. od 1 do 3 i zawiera co najmniej jeden hormon roślinny wybrany z grupy obejmującej kwas fenyllooctowy, kwas abscysynowy i kadawerynę, przy czym:
 - stabilizator pochodzi z roztworu A powstałego przez sporządzenie roztworu stabilizatora o stężeniu od 0,01–15% wag. w wodzie lub w mieszaninie wody i rozpuszczalnika organicznego, którym jest etanol i następne rozpuszczenie w nim soli srebra, którą stanowi azotan srebra;
 - hormony roślinne pochodzą z roztworu hormonów roślinnych, sporządzonego korzystnie w tym samym rozpuszczalniku, w którym sporządzono roztwór A, przy czym stosunek wagowy hormonów roślinnych do rozpuszczalnika zawarty jest w granicach od 1:100 do 10:1 – roztwór B,
 - stosunek objętościowy roztworu A do roztworu B zawarty jest w granicach od 1:100 do 100:1;
 - stężenie nanocząstek srebra zawarte jest w przedziale od 100 mg/dm³ do 5000 mg/dm³.
5. Zawiesina według zastrz. 4, **znamienna tym**, że jest zawiesiną wodną.
6. Zawiesina według zastrz. 4, **znamienna tym**, że jest zawiesiną w 70% etanolu.

Wykaz literatury patentowej i niepatentowej cytowanej w opisie patentowym dla wynalazku: „Sposób wytwarzania zawiesiny nanocząstek srebra i zawiesina nanocząstek srebra”

1. Świdorski F., Waszkiewicz-Robak B., *Nanotechnologia – teraźniejszość i przyszłość*. Postępy techniki przetwórstwa spożywczego, 1, **2006**, 55–57.
2. Zhang W., Qiao H., Chen J., *Review. Synthesis of silver nanoparticles. Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion*, Materials Science and Engineering B, 142, **2007**, 1–15.
3. Panyala N.R., Peña-Méndez E.M., Havel J., *Silver or silver nanoparticles: a hazardous threat to the environment and human health?*, Journal of Applied Biomedicine, 6, **2008**, 117–129.
4. Bhushan B., *Handbook of Nanotechnology*, Springer, **2004**.
5. Wzorek Z., Konopka M., *Nanosrebro – nowy środek bakteriobójczy*, Czasopismo Techniczne z. 1-Ch 2007, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków **2007**.
6. Tien D-C., Tseng K-H., Liao C-Y., Huang J-C., Tsung T-T., *Discovery of ionic silver in silver nanoparticle suspension fabricated by arc discharge method*, Journal of Alloys and Compounds, 463, **2008**, 408–411.
7. Rai M., Yadav A., Gade A., *Research review paper, Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*, Biotechnology Advances, 27, **2009**, 76–83.
8. Chen D., Qiao X., Qiu X., Chen J., *Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications*, Journal of Material Science, 44, **2009**, 1076–1081.
9. Xu J., Han X., Liu H., Hu Y., *Synthesis and optical properties of silver nanoparticles stabilized by gemini surfactant*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 273, **2006**, 179–183.
10. Malina D., Sobczak – Kupiec A., Kowalski Z., *Nanocząstki srebra – przegląd chemicznych metod syntezy*, Czasopismo Techniczne, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 1-Ch/2010, zeszyt 10, rok 107.
11. Song J.Y., Kim B.S., *Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts*, Bioprocess and Biosystems Engineering, 32, **2009**, 79–84.
12. Sun Y., Xia Y., *Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles*, Science, 298, **2002**, 2176–2179.
13. Goia D.V., Matijević E., *Preparation of nanodispersed metal particles*, New Journal of Chemistry, 98, **1998**, 1203–1215.
14. Nath N., Chilkoti A., *Label free calorimetric biosensing using nanoparticles*, Journal of Fluorescence 14, **2004**, 377–389.
15. MX2012011861
16. CN1958198 (A)

17. CN103769604 (A)
18. CN102240815 (A)
19. CN104338936 (A)
20. P – 400963
21. KR101456390 (B1)
22. P – 403275
23. US2010154591 (A1)
24. US20110110723 (A1)
25. WO2009140694 (A2)
26. US20050009170 (A1)
27. G. Sionkowski, H. Kaczmarek: „Polimery z nanocząstkami srebra – wybrane układy – otrzymywanie, właściwości, zastosowania” POLIMERY **2010**, 55, nr 7–8.