

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

LIDIJA V. TRANDAFILOVIĆ

SINTEZA I SVOJSTVA SISTEMA  
*NANOČESTICE METALA I*  
*POLUPROVODNIKA DISPERGOVANE U*  
*POLIMERNIM MATRICAMA*

Doktorska disertacija

Beograd, 2012.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICS

LIDIJA V. TRANDAFILOVIĆ

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF  
SYSTEMS *METAL AND*  
*SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES*  
*DISPERSED IN POLYMER MATRICES*

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy

Belgrade, 2012.



MENTOR:

dr Vladimir Đoković

Naučni savetnik INN "Vinča", Beograd

KOMISIJA:

dr Vladimir Đoković

Naučni savetnik INN "Vinča", Beograd

---

prof. dr Jablan Dojčilović

Redovni profesor, Fizički fakultet, Beograd

---

prof. dr Nataraša Nedeljković

Redovni profesor, Fizički fakultet, Beograd

---

*There is no adequate defense,  
except stupidity,  
against the impact of a new idea.*

— Percy Williams Bridgman

## ZAHVALNICA

---

Ova doktorska disertacija je rađena u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku - Gama Instituta za nuklearne nauke "Vinča" pod rukovodstvom dr Vladimira Đokovića. Zahvaljujem se dr Vladimiru Đokoviću na izboru teme, kao i na stručnoj pomoći u toku izrade ove disertacije. Takođe se zahvaljujem dr T. Radhakrishnan-u i drugim kolegama sa Univerziteta u Torontu na početnoj sintezi nanokompozita Ag/PDMAEMA-ko-AK; dr Nataši Bibić na TEM merenjima; prof. dr A. S. Luyt-u na saradnji i pomoći pri karakterizaciji materijala; dr Suzani Dimitrijević-Branković na određivanju antimikrobne aktivnosti nanokompozita; dr Jovanu Blanuši na merenju difrakcionih spektara X-zračenja. Takođe se zahvaljujem kolegama iz laboratorije Gama koji su mi pomogli u pisanju disertacije. Takođe se zahvaljujem Mirzeti Savić na velikoj pomoći.

Posebno se zahvaljujem svojoj porodici: Milanu Petroviću, majci Bibi, ocu Vlastimiru i bratu Nikoli Trandafiloviću na njihovoj svesrdnoj pomoći i podršci.

## APSTRAKT

---

U ovoj doktorskoj disertaciji su prikazani rezultati ispitivanja nanokompozitnih sistema dobijenih *in situ* sintezom metalnih (Ag), poluprovodničkih (ZnO) i hibridnih (ZnO/Ag) nanočestica u prisustvu sintetičkih- i bio-polimera. Kao predstavnik sintetičkih polimera, korišćen je kopolimer poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat-ko-akrilna kiselina) (PDMAEMA-ko-AK), dok su alginat i agar-agar predstavnici bio-polimera. Svi navedeni polimeri su karakterisani apsorpcionom, emisionom i infracrvenom spektroskopijom. Numeričke simulacije infracrvenih spektara polimera su pokazale da pojedine IC-linije potiču od vibracija nekoliko različitih grupa datog makromolekula. Sva tri polimera su korišćena kao matrice za stabilizaciju i sintezu srebrnih nanočestica; nanočestice cink-oksida su sintetisane u biopolimerima (alginat i agar-agar). Korišćenjem nanokompozita alginat-ZnO kao polaznog materijala, sintetisane su i hibridne ZnO/Ag čestice. U toku sinteze najčešće su dobijane sferne čestice, ali su dobijane i nanočestice drugih oblika, kao što su dekahedroni i tanke trougaone prizme (Ag) i kocke (ZnO). Pored toga što su dobijene nanočestice različitih morfologija, ispitivanja su pokazala da nanokompoziti pokazuju i niz drugih osobina. Pokazano je da nanokompoziti značajno utiču na inhibiciju patogenih mikroorganizama (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* i *Candida albicans*). Takođe, uočeno je da u slučaju hibridnih ZnO/Ag nanočestica, fotokatalitička aktivnost raste sa porastom koncentracije srebra.

Ključne reči: srebro, cink-oxid, nanočestice, biopolimer, alginat, agar, nanokompozit, nano-kontakti

Naučna oblast: Fizika kondenzovanog stanja materije

UDK: 538.9(043.3)

## ABSTRACT

---

In this doctoral dissertation, we present the results of the investigations of the nanocomposite systems obtained by *in situ* synthesis of metal (Ag), semiconductor (ZnO) and hybrid (ZnO/Ag) nanoparticles in the presence of synthetic- and biopolymers. Poly (2-(dimethylamino) ethyl methacrylate-co-acrylic acid) (pDMAEMA-co-AA) was used as a synthetic matrix, while biopolymer matrices were alginate and agar-agar. The mentioned polymers were characterized by using absorption, emission and FTIR spectroscopies. The numerical simulation of the IR-spectra showed that certain IR-lines originate from the vibration of several different groups of the particular macromolecule. All three polymers were employed as stabilization matrices for the synthesis of silver nanoparticles, while zinc-oxide was synthesized in biopolymers (alginate and agar-agar). The alginate-ZnO nanocomposite was further used as a starting material for the preparation of hybrid zinc-oxide/silver nanoparticles. The synthetic procedure usually resulted with spherical particles but the nanoparticles of the other geometrical shapes were noticed as well (decahedrons and thin triangular prisms for Ag and cubes for ZnO). Besides different morphology of the obtained nanoparticles, the nanocomposites also exhibited a number of additional properties. It was shown that the nanocomposites induce the inhibition of the pathogenic microorganisms (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* i *Candida albicans*). Also, in the case of hybrid ZnO/Ag nanoparticles, it was observed that photocatalytic activity increases with increasing in concentration of silver.

Keywords: silver, zinc-oxide, nanoparticles, biopolymers, alginate, agar-agar, nanocomposites, nanojunctions

Scientific field: Condensed Matter Physics

UDK: 538.9(043.3)

# SADRŽAJ

---

SLIKE	xi
TABELE	xvi
UVOD	1
<b>1 OPŠTE KARAKTERISTIKE NANOKOMPOZITA I PREGLED LITERATURE</b>	<b>3</b>
1.1 POLIMERI	4
1.1.1 Sintetički polimeri . . . . .	6
1.1.2 Prirodni polimeri (biopolimeri) . . . . .	7
1.2 NANOČESTICE PLEMENITIH METALA, METALNIH OKSIDA I HIBRID- NIH SISTEMA	10
1.2.1 Nanočestice plemenitih metala . . . . .	11
1.2.2 Metalni oksidi . . . . .	12
1.2.3 Hibridne nanočestice . . . . .	13
1.3 NANOKOMPOZITI POLIMERA SA NANOČESTICAMA Ag, ZnO I ZnO/Ag	15
1.3.1 Nanokompoziti polimera i srebra . . . . .	16
1.3.2 Nanokompoziti polimera i cink oksida . . . . .	21
1.3.3 Nanokompoziti polimera i ZnO/Ag hibridnih nanočestica . . . . .	24
<b>2 PRIPREMA UZORAKA I EKSPERIMENTALNE METODE</b>	<b>25</b>
2.1 MATERIJALI I METODE SINTEZE	26
2.1.1 Sinteza nanokompozita kopolimera PDMAEMA-ko-AK i srebrnih na- nočestica . . . . .	26
2.1.1.1 Sinteza kopolimera poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat- ko- akrilna kiselina) . . . . .	26
2.1.1.2 Sinteza poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat-ko-akrilna kise- lina)/Ag nanokompozita . . . . .	26
2.1.1.3 Sinteza Ag nanočestica raznih oblika u kopolimeru P11 . . . . .	27
2.1.2 Sinteza nanokompozita alginata sa ZnO, Ag i ZnO/Ag česticama . . . . .	27
2.1.2.1 Sinteza alginat ZnO nanokompozita . . . . .	27

2.1.2.2	Sinteza alginat Ag nanokompozita . . . . .	27
2.1.2.3	Sinteza kompozita alginata i hibridnih ZnO/Ag nanočestica .	28
2.1.3	Sinteza nanokompozita agara sa česticama ZnO i Ag . . . . .	28
2.1.3.1	Sinteza agar ZnO nanokompozita . . . . .	28
2.1.3.2	Sinteza agar Ag nanokompozita . . . . .	29
2.2	EKSPERIMENTALNE METODE	30
2.2.1	Metode strukturne karakterizacije nanokompozita polimera . . . . .	30
2.2.1.1	Difrakcija X-zračenja . . . . .	30
2.2.1.2	Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) . . . . .	30
2.2.1.3	Skansirajuća elektronska mikroskopija (SEM) . . . . .	31
2.2.2	Spektroskopske metode karakterizacije nanokompozita polimera . . .	31
2.2.2.1	Infracrvena spektroskopija . . . . .	31
2.2.2.2	Fotoelektronska spektroskopija X-zraka . . . . .	32
2.2.2.3	Apsorpciona spektroskopija u vidljivom i ultraljubičastom delu spektra elektromagnetnog zračenja . . . . .	32
2.2.2.4	Emisiona spektroskopija u vidljivom i ultraljubičastom delu spektra elektromagnetnog zračenja . . . . .	33
2.2.3	Termičke metode karakterizacije nanokompozita polimera . . . . .	33
2.2.3.1	Ispitivanje termalne stabilnosti nanokompozita . . . . .	33
2.2.4	Određivanje antimikrobnih aktivnosti nanokompozita . . . . .	33
2.2.4.1	Priprema mikrobnih kultura . . . . .	33
2.2.4.2	Ispitivanje uticaja nanokompozita na rast mikroorganizama .	34
3	TEORIJSKE I NUMERIČKE METODE	36
3.1	OPTIČKE OSOBINE METALNIH I METAL-OKSIDNIH NANOČESTICA	37
3.1.1	Optičke osobine metalnih nanočestica . . . . .	37
3.1.2	Optičke osobine metalnih oksida . . . . .	41
3.2	TEORIJA FUNKCIONALNIH GUSTINA	44
3.2.1	Teorija funkcionalnih gustina . . . . .	44
3.2.2	B <sub>3</sub> LYP . . . . .	46
4	REZULTATI I DISKUSIJA	48
4.1	NANOKOMPOZITI PDMAEMA-KO-AK SA AG NANOČESTICAMA	49
4.1.1	Poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat- ko-akrilna kiselina . . . . .	49

4.1.1.1	Strukturne osobine PDMAEMA-ko-AK kopolimera . . . . .	50
4.1.1.2	Termičke osobine PDMAEMA-ko-AK kopolimera . . . . .	51
4.1.1.3	Optičke osobine PDMAEMA-ko-AK kopolimera . . . . .	53
4.1.1.4	Vibracioni (FTIC) spektri PDMAEMA-ko-AK kopolimera . . . . .	54
4.1.1.5	Nuklearna magnetna rezonanca (NMR) PDMAEMA-ko-AK kopolimera . . . . .	56
4.1.2	Nanočestice srebra u PDMAEMA-ko-AA kopolimeru . . . . .	62
4.1.2.1	Strukturne i optičke osobine . . . . .	62
4.1.2.2	Antimikrobna svojstva . . . . .	68
4.2	NANOKOMPOZITI ALGINATA SA ZNO, Ag I ZNO/Ag ČESTICAMA . . . . .	72
4.2.1	Alginatna kiselina (Alginat) . . . . .	72
4.2.1.1	Strukturne osobine alginata . . . . .	75
4.2.1.2	Optičke osobine alginata . . . . .	77
4.2.2	Nanokompozit alginata sa česticama srebra (Ag) . . . . .	78
4.2.2.1	Optičke osobine alginat-Ag nanokompozita . . . . .	78
4.2.2.2	Strukturne osobine alginat-Ag nanokompozita . . . . .	79
4.2.3	Nanokompozit alginata sa česticama cink-oksida . . . . .	81
4.2.3.1	Strukturne osobine . . . . .	81
4.2.3.2	Optičke osobine . . . . .	84
4.2.3.3	Fotoelektrična spektroskopija X-zracima (XPS) . . . . .	86
4.2.3.4	Antimikrobna svojstva . . . . .	86
4.2.4	Nanokompozit alginata i hibridnih ZnO/Ag nanočestica . . . . .	89
4.2.4.1	Struktura . . . . .	89
4.2.4.2	Optičke osobine . . . . .	91
4.2.4.3	Fotokatalitičke osobine . . . . .	93
4.2.4.4	Antimikrobna svojstva . . . . .	93
4.3	NANOKOMPOZITI AGARA SA ZNO I Ag ČESTICAMA . . . . .	95
4.3.1	Agar-agar . . . . .	95
4.3.2	Nanokompozit agara i srebrnih (Ag) nanočestica . . . . .	100
4.3.2.1	Nanokompozit agar Ag sintetisan termičkom metodom . . . . .	100
4.3.2.2	Nanokompozit agar Ag sintetisan UV zračenjem . . . . .	102
4.3.3	Nanokompozit agara i cink-oksidnih (ZnO) nanočestica . . . . .	105
4.3.3.1	Strukturne osobine . . . . .	105

4.3.3.2	Optičke osobine . . . . .	107
4.3.3.3	Antimikrobna svojstva . . . . .	108
ZAKLJUČAK		109
A	GEOMETRIJE MOLEKULA I PARAMETRI KORIŠĆENI U NUMERIČKIM IZRAČUNAVANJIMA FTIC SPEKTARA	112
A.1	Geometrija molekula PDMAEMA-ko-AK i parametri (dužina veza, uglovi između veza) dobijeni optimizacijom . . . . .	112
B	GEOMETRIJE MOLEKULA I PARAMETRI KORIŠĆENI U NUMERIČKIM IZRAČUNAVANJIMA NMR SPEKTARA	116
B.1	Geometrija molekula PDMAEMA-ko-AK i parametri (dužina veza, uglovi između veza) dobijeni optimizacijom . . . . .	116
BIBLIOGRAFIJA		120
INDEKS		152



## SLIKE

---

Slika 1	Šematski prikaz molekulske strukture polimera u zavisnosti od povezivanja monomera . . . . .	5
Slika 2	Polimerna struktura: linearna, razgranata, umrežena i lestvičasta . . . . .	6
Slika 3	Sintetički polimeri (a) i sintetička vlakna (b) . . . . .	7
Slika 4	Peptidna veza . . . . .	7
Slika 5	Strukturne formule nekih monosaharida . . . . .	9
Slika 6	Nanostrukture srebra dobijene različitim metodama sinteze .	21
Slika 7	Mikrografije različitih ZnO nanostrukture . . . . .	23
Slika 8	Hibridne nanostrukture dobijene različitim metodama sinteze . . . . .	24
Slika 9	Strukturna formula PDMAEMA-ko-AK kopolimera . . . . .	49
Slika 10	XRD spektar P <sub>11</sub> kopolimera . . . . .	51
Slika 11	Kriva termičke degradacije P <sub>12</sub> kopolimera . . . . .	52
Slika 12	a) Elastični moduo ( $E'$ ) i tangens gubitka ( $\tan \delta$ ) i b) tangens gubitaka ( $\tan \delta$ ) P <sub>11</sub> kopolimera u funkciji temperature . . .	52
Slika 13	Apsorpcioni i emisioni spektri a) P <sub>12</sub> , b) P <sub>11</sub> , c) P <sub>21</sub> kopolimera. d) Poređenje emisionih spektara P <sub>12</sub> , P <sub>11</sub> , P <sub>21</sub> kopolimera . . . . .	53
Slika 14	Infracrveni spektri P <sub>12</sub> , P <sub>11</sub> i P <sub>21</sub> kopolimera . . . . .	54
Slika 15	Šematski prikaz P <sub>1212</sub> lanca korišćenog u numeričkim simulacijama . . . . .	55
Slika 16	Poređenje eksperimentalnog IC spektra P <sub>11</sub> sa IC spektrom dobijenim numeričkom simulacijom tabela . . . . .	56
Slika 17	NMR spektri P <sub>11</sub> , P <sub>12</sub> i P <sub>21</sub> kopolimera . . . . .	59
Slika 18	NMR spektri PDMAEMA i PAK homopolimera dobijeni numeričkom simulacijom (u simulacijama je korišćen lanac polimera sa četiri vezana monomera) . . . . .	60

Slika 19	Šematski prikaz PDMAEMA-ko-AA lanca korišćenog za izračunavanje NMR spektara. Monomer je okružen sa 50 molekula vode da bi se ispitaio uticaj rastvarača. . . . .	60
Slika 20	Poređenje a) eksperimentalno dobijenog NMR spektra P11 kopolimera i spektra dobijenih numeričkom simulacijom b) bez prisustva vode c) u prisustvu vode . . . . .	61
Slika 21	XRD spektar P11-Ag nanokompozita . . . . .	62
Slika 22	TEM mikrografije P21-Ag, P11-Ag i P12-Ag nanokompozita i odgovarajuće distribucije veličina nanočestica . . . . .	63
Slika 23	Apsorpcioni spektri P21-Ag, P11-Ag i P12-Ag nanokompozita. Isečak pokazuje odgovarajuće rastvore različite boje. . .	64
Slika 24	Promene apsorpcionih spektara rastvora P11-Ag nanokompozita u toku zagrevanja na 60 °C . . . . .	64
Slika 25	TEM mikrografija P11-Ag uzorka dobijenog posle 4 dana zagrevanja . . . . .	65
Slika 26	a) Eksperimentalni spektar rastvora P11-Ag nanokompozita pre zagrevanja i apsorpcioni spektri Ag nanočestica različitih oblika dobijenih numeričkom simulacijom b) Eksperimentalni spektar rastvora P11-Ag nanokompozita nakon zagrevanja i apsorpcioni spektri Ag nanočestica različitih oblika dobijeni numeričkom simulacijom . . . . .	67
Slika 27	a) G i M komonomerne jedinice alginata, b) način vezivanja komonomera u lancu alginata: G blokovi, M blokovi i GM blokovi. c) Šematski prikaz umrežavanja lanaca u prisustvu Ca <sup>2+</sup> jona . . . . .	73
Slika 28	Šematski prikaz modela “jaje u kutiji” . . . . .	74
Slika 29	Eksperimentalni IC spektar alginata i IC spektar dobijen kompjuterskom simulacijom . . . . .	76
Slika 30	Prikaz vibracija lanca alginata za četiri glavne vibracione linije . . . . .	76
Slika 31	Apsorpcioni i emisioni spektri alginata . . . . .	77

Slika 32	Apsorpcioni spektri vodenih rastvora alginat-Ag nanokompozita pre (isprekidana linija) i posle (puna linija) centrifugiranja . . . . .	78
Slika 33	TEM mikrografija alginat-Ag nanokompozita . . . . .	79
Slika 34	Mikrografija alginat-Ag nanokompozita dobijena skenirajućom elektronskom mikroskopijom . . . . .	80
Slika 35	FTIC spektri čistog alginata i alginat-Ag nanokompozita . . .	80
Slika 36	a) Šematski prikaz lanaca alginata u rastvoru b) interakcija G-sekvenci makromolekula alginata sa $Zn^{2+}$ jonima i stabilizacija rasta nanočestica . . . . .	81
Slika 37	Difrakcioni spektri X zračenja a-ZnO-2 nanokompozita i makroskopskog ZnO kristala . . . . .	82
Slika 38	(a) TEM mikrografija a-ZnO-1 nanokompozita (b) distribucija veličina nanočestica (histogram je izračunat na osnovu 93 čestice). Histogram je fitovan krivom log-normalne distribucije sa parametrima $D_{LN} = 6.8$ nm, $\sigma_{LN} = 1.5$ . . . . .	83
Slika 39	(a) TEM mikrografija a-ZnO-2 nanokompozita (b) distribucija veličina nanočestica (histogram je izračunat na osnovu 124 čestice). Histogram je fitovan krivom log-normalne distribucije sa parametrima $D_{LN} = 3.9$ nm, $\sigma_{LN} = 0.98$ . . . . .	83
Slika 40	(a) TEM mikrografija a-ZnO-3 nanokompozita (b) distribucija veličina nanočestica (histogram je izračunat na osnovu 88 čestice). Histogram je fitovan krivom log-normalne distribucije sa parametrima $D_{LN} = 4.7$ nm, $\sigma_{LN} = 0.5$ . . . . .	84
Slika 41	a) Apsorpcioni spektri i b) emisioni spektri a-ZnO-1, a-ZnO-2 i a-ZnO-3 vodenih rastvora nanokompozita. Isečci pokazuju a) apsorpcioni spektar i b) emisioni spektar mikronskih ZnO čestica dispergovanih u vodi. . . . .	85
Slika 42	XPS spektri a-ZnO-2 nanokompozita: a) Zn 2p i b) O 1s nivoi.	87
Slika 43	a) TEM mikrografija ZnO nanokocki; b) i c) mikrografije pojedinačnih čestica nakon delimične rotacije uzorka. Isečak na slici 1a) pokazuje rezultat elektronske difrakcije na pojedinačnoj ZnO nanokocki. . . . .	90

Slika 44	a) SEM mikrografija hibridnih ZnO/Ag nanočestica u alginatnoj matrici b) pri većem uvećanju. Isečci na slici 1b) pokazuju pojedinačne ZnO/Ag nanočestice. . . . .	90
Slika 45	a) Apsorpcioni i b) emisijski spektri alginat-ZnO i alginat-ZnO/Ag nanokompozita . . . . .	92
Slika 46	Šematski prikaz energetskih nivoa ZnO, Ag i ZnO/Ag hibrida . . . . .	92
Slika 47	Fotokatalitičke osobine nanokompozita ZnO/Ag za uzorke sa različitim koncentracijama Ag <sup>+</sup> . . . . .	94
Slika 48	Hemijska struktura agar polimera . . . . .	96
Slika 49	Proces stvaranja agarog elastičnog gela . . . . .	96
Slika 50	Struktura dvostruke spirale a) gledano sa strane i b) gledano odozgo . . . . .	98
Slika 51	a) SEM mikrografija čistog agara i b) pri većem uvećanju . . . . .	98
Slika 52	Eksperimentalni IC spektar agarog filma i vibracioni spektar dobijen numeričkim simulacijama . . . . .	99
Slika 53	Šematski prikaz lanca agara od tri monomera agaroze (L-D-L) korišćenog u numeričkim simulacijama . . . . .	99
Slika 54	Apsorpcioni spektar agar-Ag nanokompozita . . . . .	100
Slika 55	TEM mikrografija agar-Ag nanokompozita sintetisanog termičkom metodom . . . . .	101
Slika 56	Apsorpcioni spektri agar-Ag nanokompozita dobijenih a) ozračivanjem filmova sa tankim slojem Ag NO <sub>3</sub> u trajanju od 3 min, 5 min i 10 min (krive 1, 2, 3 respektivno) i (b) ozračivanjem filmova dobijenih iz mešavina u trajanju od 3 min, 5 min i 10 min (krive 4, 5, 6 respektivno). . . . .	102
Slika 57	Fotografije agar-Ag filmova nakon ozračivanja . . . . .	103
Slika 58	SEM mikrografije filmova agar-Ag nanokompozita sintetisanih UV zračenjem (brojevi 1, 2, 3, 4, 5 i 6 se odnose na različite vrste pripreme i objašnjeni su u tekstu i podnaslovu slike 56) . . . . .	103
Slika 59	SEM mikrografija nanokompozita agar-ZnO . . . . .	105

Slika 60	TEM mikrografija nanokompozita agar-ZnO . . . . .	106
Slika 61	Infracrveni spektri čiste agarne matrice i agar-ZnO nanokompozita . . . . .	106
Slika 62	Apsorpcioni i emisijski spektar ZnO nanočestica sintetisanih u agarnoj matrici . . . . .	107
Slika 63	Šematski prikaz molekula korišćenog za izračunavanje vibracionog spektra PDMAEMA-ko-AK kopolimera . . . . .	112
Slika 64	Šematski prikaz molekula korišćenog za izračunavanje NMR spektra PDMAEMA-ko-AK kopolimera (molekuli vode nisu prikazani) . . . . .	116

## TABELE

---

Tabela 1	Poređenje izračunatih i literaturnih vrednosti . . . . .	57
Tabela 2	Koncentracije srebrnih jona otpuštene iz nanokompozitnih filmova . . . . .	70
Tabela 3	Antimikrobna aktivnost P11-Ag nanokompozita . . . . .	71
Tabela 4	Antimikrobne osobine alginat ZnO nanokompozita . . . . .	88
Tabela 5	Antimikrobna svojstva čistog alginatna, alginat-ZnO i alginat- ZnO/Ag sistema . . . . .	94
Tabela 6	Antimikrobna aktivnost agar-Ag nanokompozita sintetisa- nog termičkim putem . . . . .	102
Tabela 7	Antimikrobna aktivnost agar-ZnO nanokompozita . . . . .	108

## UVOD

---

Proučavanje kompozitnih materijala na bazi polimera i neorganskih punioca nanometarskih dimenzija (metala i poluprovodnika) se u toku poslednjih decenija razvilo u jednu od najznačajnijih grana u oblasti nanonauka [1-4]. Fizičke osobine nanokompozita značajno zavise od osobina početnih gradivnih elemenata, matrice i nanočestica. Nanočestice su posebno interesantne kao punioci zato što im osobine često zavise od veličine. Variranjem dimenzije nanočestica moguće je podešavati neke njihove fizičke osobine bez promene same hemijske strukture čestica. Pokazano je da nanočestice poseduju optičke, hemijske i katalitičke osobine koje se bitno razlikuju od osobina makroskopskih kristala. Navedene osobine takođe zavise od oblika nanočestica i od okruženja: rastvarača, polimerne matrice ili nekog drugog medijuma, kao i od blizine ostalih nanočestica. Ovo čini nanočestice idealnim gradivnim elementima pri sintezi materijala za posebne primene [5, 6]. U poslednjih nekoliko godina intenziviraju se i istraživanja u oblasti hibridnih nanočestica. Hibridne nanočestice predstavljaju kompleksne sisteme sastavljene od dve ili više različitih nanostrukture u kombinacijama metal/poluprovodnik, metal/metal i poluprovodnik/poluprovodnik, i oblicima, koji mogu, ali i ne moraju biti sferno simetrični (štapić/sfera, tuba/sfera, kocka/sfera, sfera/sfera). Ideja je da se jedan podsistem koristi kao polazni za sintezu drugog, kao i da se dobije nanostruktura sa potpuno novim karakteristikama [7]. Što se nanokompozitnih materijala tiče, polimeri spadaju u idealne matrice za nanočestice jer omogućavaju dodatno iskorišćenje njihovih karakterističnih svojstava. Prednost nanokompozitnih materijala je što se sa njima može veoma lako manipulirati, a istovremeno se polimer može lako fabrikovati u oblicima koje zahteva odogovarajuća primena. Sa druge strane, izborom polimera sa karakterističnim funkcionalnim grupama, moguće je dodatno uticati na rast i disperziju nanočestica unutar matrice [8]. Treba napomenuti da nanočestice, usled velike specifične površine, mogu, da utiču i na osobine polimerne matrice [9]. U nekim slučajevima pojavljuju se sinergička svojstva tj. nanokompozit pokazuje osobine koje ne pokazuju konstituentni materijali posmatrani zasebno.

U ovom radu su ispitivane fizičke osobine polimernih nanokompozita dobijenih sintezom nanočestica srebra (Ag) [10] i cink-oksida (ZnO) [11] u prisustvu sintetičkih- i bio-polimera. Kao matrice su korišćeni novosintetisani kopolimer poli(2-dimetilamino etil-ko-akrilna kiselina) i dva polisaharida alginat i agar-agar. Polazeći od prethodno sintetisanih ZnO nanokocki, u matrici alginata su sintetisane i ZnO/Ag hibridne nanočestice. Nanočestice srebra imaju široku primenu u tehnologiji i medicini zbog postojanja apsorpcije u vidljivom delu spektra, koja je veoma osetljiva na promenu oblika nanočestica srebra kao i na promenu okoline u kojoj se nanočestice nalaze. Cink-oxid je metalni oksid sa izuzetnim katalitičnim, električnim, fotohemijskim i optičkim osobinama koji je našao primenu kao materijal za gasne senzore, solarne ćelije, fotoelektrične elektrode. Takođe, ZnO je našao primenu kao jak antimikrobni agens. Jedan od osnovnih problema koji se javlja u oblasti sinteze nanomaterijala, a naročito nanokompozita, je dobijanje stabilnih nanočestica željenog oblika i dobre disperzije unutar matrice [6, 9–12]. U okviru ove doktorske disertacije pokušali smo da damo doprinos rešavanju ovog problema korišćenjem polimera sa različitim funkcionalnim grupama. Predstavićemo rezultate istraživanja koji se odnose na proceduru pripreme i ispitivanja svojstava nanokompozita sintetičkih- i bio-polimera sa nanočesticama srebra, cink-oksida i cink-oxid/srebro hibrida. Pored rezultata fizičke karakterizacije nanočestica i sintetičkog polimera, biće prikazani i rezultati ispitivanja antimikrobne aktivnosti nanokompozita kao i rezultati ispitivanja fotodegradacije za slučaj cink-oxid/srebro sistema.

Disertacija je organizovana na sledeći način: u 1 delu su iznete osnovne karakteristike polimera, nanočestica i nanokompozita. U drugom delu je dat pregled dosadašnjih rezultata objavljenih u literaturi. Eksperimentalne metode sinteze i karakterizacije kao i teorijski modeli koji su korišćeni u tezi su dati u delovima 3 i 4. Rezultati ispitivanja sistema kao i njihova diskusija su izneti u delu 4. Zaključni komentari su navedeni u poglavlju 4.3.3.3. U dodatku (poglavlje A) su date informacije o atomskim rastojanjima i uglovima polimera koji su simulirani za potrebe tumačenja IC spektara.



Deo 1

OPŠTE KARAKTERISTIKE NANOKOMPOZITA I  
PREGLED LITERATURE

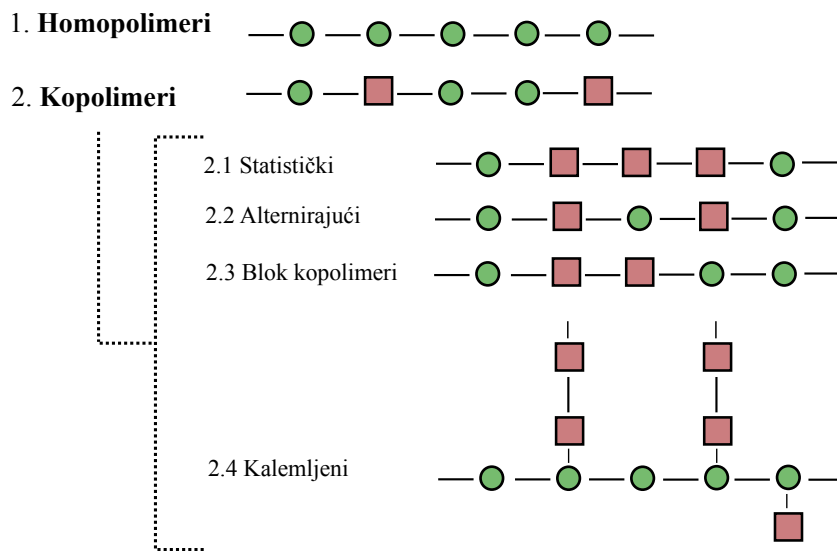
POLIMERI

---

Polimeri se definišu kao supstance sastavljene od lanaca makromolekula koji nastaju višestrukim kovalentnim povezivanjem konstruktivnih jedinica (monomera) i koji su toliko veliki da im se svojstva bitno ne menjaju dodavanjem ili oduzimanjem nekoliko konstitutivnih jedinica [13]. Broj ponavljajućih monomernih jedinica u polimeru se označava sa  $n$ . Primer polimera je polietilen koji je sastavljen od  $n$  jedinica etilen grupe. Polimerni molekuli (makromolekuli) imaju veliku molekulsku masu ( $M_r$ ), koja zavisi od ukupnog broja monomera, odnosno od dužine polimernog lanca ( $M_n$ ). Dva makromolekula iste hemijske strukture su retko iste dužine, pa se molekulske mase polimera opisuju srednjim vrednostima  $M_r$  ili  $M_n$  i odgovarajućim stepenom polidisperznosti.

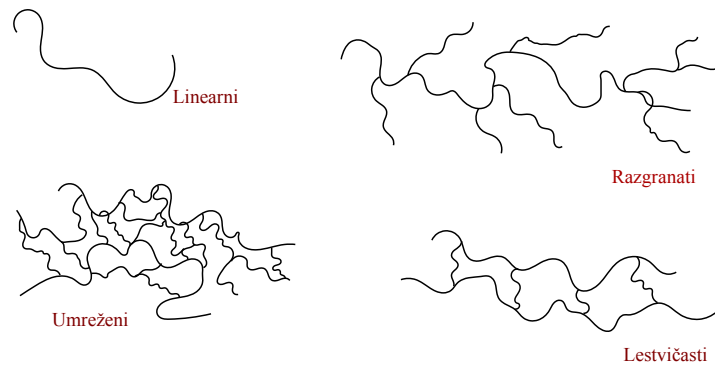
Zbog složenosti makromolekulskih sistema, uvedeno je nekoliko kriterijuma njihove klasifikacije: prema poreklu i sastavu, prema mehanizmu reakcije polimerizacije, prema karakterističnim svojstvima. Prema poreklu, polimeri se dele na prirodne (biopolimere) i sintetisane, dok prema sastavu polimeri mogu biti organski i neorganski. Primeri za prirodne polimere su svila, DNK i celuloza, dok su sintetisani polimeri najlon, polietilen itd. Većina polimera je organska po sastavu, ali postoje i neorganski polimeri, na primer poli(sumpor nitrit). Prema mehanizmu reakcije polimerizacije polimerizacije moguća je podela na polimere sintetisane sa stupnjevitom reakcijom i polimere sintetisane lančanom reakcijom. Lančana reakcija polimerizacije se sastoji od početnog koraka inicijacije koji je praćen propagiranjem polimernog lanca i završava se terminacijom. Kod stupnjevite reakcije, reaktivni delovi na oba kraja svakog monomera reaguju jedni sa drugima, te se na ovaj način mogu dobiti lanci mnogo veće dužine. Kod lančano sintetisanih polimera polimerizaciju inicira slobodni radikal iz inicijatora, koji nastaje pucanjem dvostruke veze ostavljajući nespareni elektron. Kada je početna reakcija sinteze inicirana, propagacija lanca se nastavlja i na kraju dolazi do reakcije terminacije, kojom se rast polimernog lanca zaustavlja. Terminacija polimera se najčešće desava na dva načina. U prvom slučaju sparivanje

nesparenih elektrona dva različita lanca dovodi do spajanja ta dva lanca u jedan veći, dok u drugom slučaju nespareni elektron jednog lanca zahvata elektron sa drugog lanca što dovodi do završetka rasta. Na osnovu metoda kojima se procesiraju i karakterističnim osobinama polimeri se mogu podeliti na **termoplastične**, **termoočvršćavajuće** i **elastomere**. Polimer se može opisati **primarnom**, **sekundarnom** i **tercijalnom** strukturom. *Primarna* molekulska struktura je okarakterisana hemijskim sastavom, molekulskom masom, linearnošću, razgranatošću i konfiguracijom polimernih lanaca. Polimeri čiji su makromolekulski lanci od samo jedne vrste monomera nazivaju se **homopolimeri**. U slučaju kada se polimerni lanac sastoji od dve monomerne jedinice, govorimo o **kopolimerima**. Prema načinu povezivanja monomera, kopolimere delimo na **statističke**, **alternirajuće**, **kalemljene** i **blok-kopolimere**. Na slici 1 su šematski prikazane zavisnosti molekulske strukture od vrste monomera i načina njihovog povezivanja.



Slika 1: Šematski prikaz molekulske strukture polimera u zavisnosti od povezivanja monomera

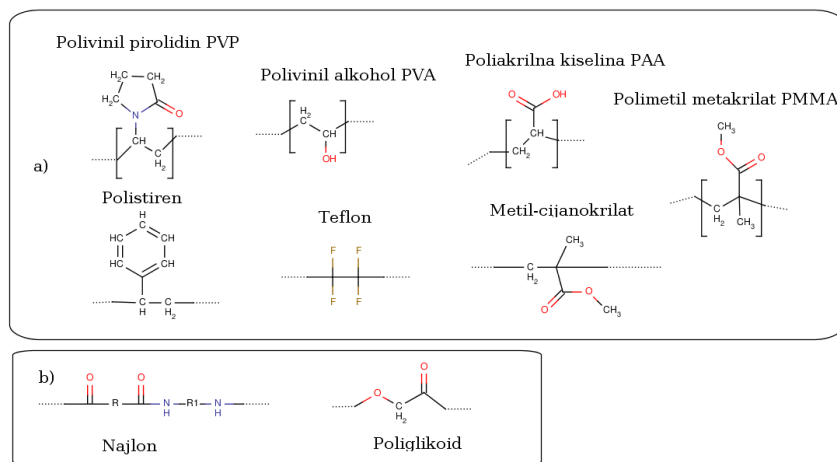
U zavisnosti od funkcionalnosti monomera i načina polimerizacije, mogu da nastanu polimeri i/ili kopolimeri sa **linearnim**, **razgranatim** ili **umreženim** makromolekulima, šematski prikazanih na slici 2. Način povezivanja utiče na pojedine osobine polimera, na primer, linearni i razgranati makromolekuli su rastvorljivi, dok se neumreženi polimeri u rastvaračima ne rastvaraju već bubre.



Slika 2: Polimerna struktura: linearna, razgranata, umrežena i lestvičasta

### 1.1.1 SINTETIČKI POLIMERI

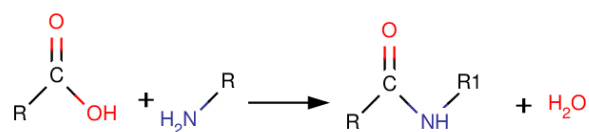
U sintetičke polimere spadaju polimeri koji su sintetisani od strane ljudi; oni se ne mogu naći u prirodi [14]. Sintetički polimeri se mogu klasifikovati u četiri kategorije od kojih smo tri već opisali: **termoplastične**, **termoočvršćujuće**, **elastomere** i **sintetička vlakna**. *Termoplastični polimeri* spadaju u grupu polimera koji sa grejanjem omekšavaju i mogu se lako oblikovati. Interakcije između makromolekula je termo-reverzibilna i ponovo se uspostavlja nakon hlađenja, tako da polimer zadržava izabrani oblik. *Termoočvršćujući polimeri* grejanjem očvršćavaju ali ih je nemoguće ponovo preoblikovati. Nereverzibilnost je posledica trodimenzionalnog umrežavanja polimernih lanaca. *Elastomeri* su grupa gumastih polimera, koji se lako mogu razvući na dužine koje su i po nekoliko puta veće od inicijalne dužine polimera, pri čemu se nakon prestanka dejstva sile polimer vraća na svoju prvobitnu dužinu. Sintetička vlakna su nastala pokušajem da se poboljšaju ili imitiraju prirodna vlakna koja se mogu naći u prirodi kod životinja i biljaka [15]. Sintetička vlakna nastaju istiskivanjem željenog sintetičkog polimera kroz otvor odgovarajuće veličine. Iako postoji veliki broj sintetičkih vlakana, po svojim karakteristikama dominiraju vlakna koja su nastala od najlona, poliester, akrilika i poliolefina. Sintetički polimeri se dalje mogu podeliti na neorganske i organske. Na slici 3a su prikazane hemijske formule nekih od sintetičkih polimera, dok su na slici 3b prikazani predstavnici sintetičkih vlakana.



Slika 3: Sintetički polimeri (a) i sintetička vlakna (b)

### 1.1.2 PRIRODNI POLIMERI (BIOPOLIMERI)

Prirodni polimeri (biopolimeri) spadaju u najzastupljenija organska jedinjenja u biosferi. Biopolimeri se sastoje od osnovnih monomernih jedinica, vezanih kovalentnom vezom koje se ponavljaju stvarajući veće i kompleksnije strukture. Na osnovu monomernih jedinica postoje tri glavne klase biopolimera: **polinukleotidi**, **polipeptidi** i **polisaharidi**. Polinukleotidi se sastoje od 13 i više nukleotidnih monomera povezanih kovalentnim vezama. Primer polinukleotida su DNK i RNK. Polipeptidi su kratki polimeri sastavljeni od monomera amino kiselina povezanih preko peptidnih veza. **Peptidne veze** (slika 4) su kovalentne veze formirane između dva molekula pri čemu je jedan molekul karboksilna grupa koja reaguje sa amino grupom drugog molekula.



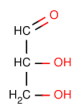
Slika 4: Peptidna veza

Najkraći peptid je dipeptid koji se sastoji od dve amino kiseline vezane preko jedne peptidne veze; takođe postoje i tripeptidi kao i tetrapeptidi. Razlika između peptida, polipeptida i proteina je u veličini lanaca, iako postoje slučajevi kao amiloid beta, koji je dug peptidni lanac koji se tretira kao protein; sa druge strane insulin je protein male veličine, a tretira se kao peptid.

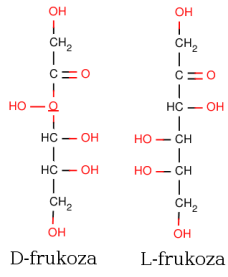
*Polisaharid* je dug polimer sastavljeni od karbohidratnih monomera povezanih glikozidnim vezama. Glikozidne veze su grupa hemijskih veza, kovalentnih po prirodi, koje povezuju molekule karbohidrata (šećera) sa nekom drugom grupom molekula, koja može, ali ne mora, da bude karbohidratna. Struktura polisaharida varira od linearne do veoma razgranate. Osobine makromolekularnog polisaharida mogu da budu potpuno drugačije u odnosu na osobine osnovnog monosaharida. Kada su svi monosaharidi u polisaharidu istog tipa, onda se polisaharid zove **homopolisaharid** ili **homoglikan**, dok za slučaj kada se u polisaharidu nalaze više od jednog tipa monosaharida, onda se isti zove **heteropolisaharid** ili **heteroglikan**. Uopštena formula polisaharida je  $C_x(H_2O)_y$ , gde je x obično broj između 200 i 2500.

Polisaharide je moguće razlikovati na osnovu vrsta i broja monosaharida, kao i tipa glikozidnih veza između njih. Monosaharidi se klasifikuju prema tri osnovne karakteristike: **položaju karbonilne grupe** (ukoliko je karbonilna grupa locirana na kraju C-lanca onda je monosaharid **aldoza**, a ako je na subterminalnom C-atomu - **ketoza**), **broju C atoma** (3-trioza, 4-tetroza itd.) i **hiralnosti** (leva-L i desna-D). Karbonilna grupa monosaharida može reverzibilno da reaguje sa OH grupom prethodnog C-atoma i da tako formira prsten u kome su dva C atoma povezana preko kiseonika. Monosaharidi kod kojih se prstenovi sastoje od 5 atoma nazivaju se **furanoze**, a sa 6 atoma - **piranoze**. Prelaskom iz linearne u cikličnu formu, ističe se još jedan karakterističan ugljenikov atom (anomerni ugljenik), na osnovu koga se mogu razlikovati dve anomerne forme cikličnih monosaharida:  $\alpha$  (OH grupa anomernog ugljenika je ispod ravni prstena) i  $\beta$  (OH grupa je iznad ravni prstena), koje imaju različite fizičko-hemijske osobine. Ciklične forme oba anomera su u ravnoteži sa linearnom formom i međusobno. Primeri polisaharida su prikazani na slici 5. Deo disertacije se bavi polisaharidima dobijenih iz morskih i rečnih algi. Karakteriše ih velika molekularna težina, viskoznost i sklonost geliranju, kao i mogućnost korišćenja kao stabilizatora. Do sada, jedino polisaharidi izvučeni iz morske crvene i braon alge, kao agar, karanagenan i algin, imaju široku komercijalnu primenu. Ovde ćemo napomenuti njihove osnovne karakteristike, dok se detaljna karakterizacija agara i alginata nalazi u delu 4-Rezultati.

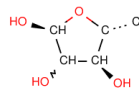
Aldoza



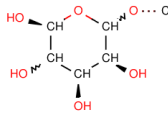
Ketoza



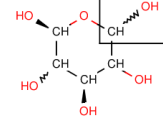
Furanoza



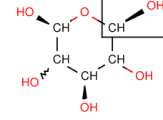
Piranoza



$\alpha$ -D-glukopiranoza



$\beta$ -D-glukopiranoza



Slika 5: Strukturne formule nekih monosaharida

NANOČESTICE PLEMENITIH METALA, METALNIH OKSIDA I HIBRIDNIH SISTEMA

---

Nanočestice su čestice čije se dimenzije kreću u opsegu od 1 do 100 nm [16]. Širi kontekst podrazumeva različite geometrijske strukture čije se fizičke i hemijske osobine razlikuju od fizičkih i hemijskih osobina izolovanih atoma, sa jedne strane, i makroskopskih kristala iste supstance, sa druge strane [17]. Pri veličinama ispod 1 nm svojstva nanočestica postaju slična svojstvima atoma i pripadaju oblasti kvantne mehanike, dok za veličine iznad 100 nm u većini slučajeva svojstva postaju slična makroskopskim kristalima. Kod nanočestica, zbog njihove veličine, broj površinskih atoma je značajno veći nego u slučaju većih čestica. Ovakva raspodela atoma povlači i povećanu površinsku slobodnu energiju koja raste sa smanjivanjem veličina čestica. Stoga su manje nanočestice nestabilnije, pa se stabilizacija njihovog rasta najčešće postiže korišćenjem različitih hemijskih supstanci za modifikaciju površina (deterdženata) i polimera.

Oblast veličina od 1 do 100 nm pripada oblasti De Brojjevih talasa gde dolazi do preklapanja kvantnih i klasičnih efekata. Za različite tipove nanočestica, smanjenje veličine izaziva različite efekte. Kod poluprovodnih nanočestica, smanjivanjem dijametra dolazi do kvantnih efekata veličina, koje se manifestuju diskretizacijom energetskih nivoa. Zbog uticaja kvantnih efekata veličine na poluprovodnike dolazi do promene (povećanja) energetskog procepa sa smanjivanjem veličina. Promena energetskog procepa poluprovodnika ima uticaj na optičke, električne, magnetne i druge osobine. Kod metalnih nanočestica, za dimenzije iznad 5 nm, kvantni efekti veličina bivaju anulirani termičkim kretanjima elektrona. Kod metalnih nanočestica se javljaju kolektivne oscilacije-plazmoni. Plazmonske oscilacije se mogu razumeti korišćenjem klasične teorije slobodnih-elektrona, odnosno, u oblasti gde vlada kvantna mehanika, moguće je koristiti klasičnu teoriju. Sam položaj plazmanskog pika zavisi od oblika nanočestica, od orijentacije spoljnog električnog polja i gustine nanočestica u kom-



pozitnom materijalu [10, 18, 19]. Variranje jednog od navedenih faktora može dovesti do pomeranja maksimuma plazmanskog pika za nekoliko desetina nanometara.

### 1.2.1 NANOČESTICE PLEMENITIH METALA

Plemeniti metali se razlikuju od običnih metala zbog izrazite otpornosti na koroziju i oksidaciju. U grupu plemenitih metala spadaju metali iz VIIb, VII i Ib grupe periodnog sistema. Sama definicija plemenitih metala nije striktna i može se odnositi na elemente koji su otporni na oksidaciju ili pak može podrazumevati elemente kod kojih su d orbitale popunjene, a elektronski termovi se ne seku sa Fermijevim nivoima datog elementa. U grupu plemenitih metala sigurno spadaju bakar ( $^{29}\text{Cu}$ ), zlato ( $^{79}\text{Au}$ ) i srebro ( $^{47}\text{Ag}$ ).

#### *Nanočestice srebra (Ag)*

Srebro spada u grupu najčešće ispitanih plemenitih metala nanometarskih dimenzija, zbog lake sinteze i postojanja površinske plazmonske rezonance koja je veoma osetljiva na promenu okoline, kao i na sam oblik nanočestica. Takođe, nanočestice srebra ispoljavaju i nelinearne optičke osobine [20] i utiču na pojačanje Ramanovih signala [21]. Nanočestice srebra nalaze široku primenu u dijagnostici, kao biosenzori [22, 23]. Koriste se kao dodatak kompozitnim sistemima radi povećanja termičke i električne provodnosti kao i za pravljenje provodnog mastila [24, 25]. Zbog postojanja, već pomenute, plazmonske apsorpcije u vidljivom delu spektra, nanočestice srebra imaju veliku primenu za efektivno sakupljanje svetla i pojačavanje signala u optičkoj spektroskopiji [26, 27]. Takođe, one ispoljavaju mikrobicidne ili mikrobistatičke efekte, pa se mogu koristiti kao antimikrobni agens protiv Gram-pozitivnih i Gram-negativnih bakterija, jednoćelijskih gljiva ili virusa. Intenzivna antimikrobna aktivnost srebra dolazi od delovanja nanočestica na ćelijske zidove. Sa druge strane, pri većim koncentracijama nanočestice srebra mogu da imaju i toksično dejstvo na humane ćelije ili da ugroze životnu sredinu jer se akumuliraju u ćelijama i izazivaju genotoksičke efekte [28, 29].

Metalni oksidi su jedinjenja metala i kiseonika. Metalni oksidi, u formi makroskopskog kristala, su stabilni i dobro definisani, ali pri smanjivanju dimenzija kristala dolazi do promene površinske slobodne energije i, samim tim, termodinamičke stabilnosti. Promena termodinamičke stabilnosti indukuje promenu parametara kristalne ćelije i/ili strukturnu transformaciju [30, 31]. Usled toga kristalne faze koje su bile nestabilne u makroskopskom obliku mogu da postanu veoma stabilne kao nanostrukture. Ovaj strukturni fenomen je primećen kod  $\text{Ti}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  itd [32–34].

Elektronska struktura metalnih oksida je veoma osetljiva na uticaj kvantnih efekata veličina i smanjivanjem veličine kristala dolazi do pomeranja energije ekscitona i energetskog procepa [35, 36]. U makroskopskom stanju većina kristala oksida ima širok energetski procep i slabu reaktivnost [37]. Smanjivanje veličine dovodi do povećanja energetskog procepa sa posledicom promene provodnosti i hemijske reaktivnosti [38, 39]. Teorijske studije su pokazale postojanje redistribucije naelektrisanja [40] kao i promenu dominacije jonske ili kovalentne veze sa promenom veličina. Neka, skorija istraživanja pokazuju da je porast jonske komponente u kristalima metalnih oksida povezana sa opadanjem dimenzija kristala [40–42]. Kvantni efekti veličina imaju uticaj i na geometrijsko uređenje metalnih oksida preko površinskih stanja i/ili kiseoničnih defekata unutar rešetke [43, 44]. Tehnološka primena metalnih oksida usmerena je na senzore [45, 46], mikroelektronska kola [47, 48], piezoelektrične sisteme [49], solarne ćelije [50–52], itd.

#### *Nanočestice cink oksida (ZnO)*

Cink oksid je poluprovodnik sa širokim energetskim procepom koji se na sobnoj temperaturi najčešće javlja u formi heksagonalne kristalne strukture sa prostornom grupom  $P6_3mc$ , a ređe se javlja i u formi kubne kristalne rešetke. Heksagonalna kristalna struktura povećava polarnu simetriju duž heksagonalne ose kristala. Polarnost ZnO kristala je razlog zašto on ispoljava piezoelektrična svojstva kao i spontanu polarizabilnost. Zbog velikog energetskog procepa od 3.4 eV i velike energije vezivanja ekscitona, ZnO je našao primenu kod aparata koji rade u opsegu plave i ultraljubičaste svetlosti. Cink oksid se koristi i u oblasti hemijskih i bioloških senzora, kao emiter i prekidač ultraljubičaste svetlosti. Cink oksid u formi filma i kristala nalazi primenu

u optoelektronici, kao za proizvodnju spintronika. Cink oksid, takođe, pokazuje jaku antimikrobnu aktivnost.

Neke od metode sinteze nanočestica cink-oksida: hemijska depozicija parom, metal-organik hemijska depozicija parom, hidrotermička sinteza, sinteza laserskom depozicijom, itd. Kod hemijske depozicije parom, para reaguje sa supstratom stvarajući željeni produkt. Na ovaj način reagujući sa cink acetil acetonat hidratom kao prekursorom, dobijaju se nanotube i nanožice [53–57]. Variranjem kiseonika kao i pritiskom unutar cevaste peći se utiče na mehanizme rasta ZnO. Takođe pokazalo se da pri sintezi depozicijom pare, postojanje katalitičkog površinskog sloja direktno utiče na rezultate sinteze, tj. menjanjem debljine katalitičkog sloja zлата uticalo se na oblik rasta nanožica [58]. Nanoštapići i nanožice cink-oksida su dobijani i hemijskom depozicijom parom na laserski deponovanom filmu cink-oksida [59] koji je zatim oksidovan na 950 °C [60].

Strukture koje podsećaju na češalj-nanočešljevi su često sintetisani termičkom evaporacijom praškastog ZnO u cevastim pećima ili su ovakvi sistemi gajeni na aluminijumskim supstratima gde je igličasta struktura dobijena u delovima uzorka sa temperatura u oblasti ~1050-1250 °C [61]. Među interesantnim sintetisanim oblicima treba pomenuti nanopojaseve. U radu Pan-a [62] su prezentovali nanopojaseve ZnO-a dužine nekoliko mikrometara koji su dobijeni korišćenjem cink oksidnog praška kao izvornog materijala, bez prisustva katalizatora. Ovakvom sintezom dominira proces para-čvrst materijal gde para implementira ZnO direktno na substrat koji se nalazi na nižoj temperaturi. Gao i saradnici [63, 64] su uspešno sintetisali nanotrake koje prelaze u nanohelikse. Korišćena je cevasta pećnica i cink-oksidni prah kao početni materijal. Depozicija pare na čvrst supstrat je izvršena na 1400 °C. Nanoheliksi su depozirani na polikristalni Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrat na nižoj temperaturi 700-800 °C. Od ukupnog uzorka, 10% su predstavljali nanoheliksi. Sličnim metodom su Hughes i Wang sintetisali nanoprstenove [65].

### 1.2.3 HIBRIDNE NANOČESTICE

Poslednjih decenija, u oblasti nanotehnologije se javlja potreba za razvojem još finije kontrole osobina nanočestica. Jedan od metoda, kojim se ovo može postići, jeste fabrikacija hibridnih sistema kroz ubacivanje nanočestica u različite organske ili ne-

organske matrice. Takođe, razvijene su i metode za sintezu hibridnih nanočestica kod kojih su obe faze nanometarskih dimenzija. Kod hibridnih nanomaterijala, funkcionalne osobine individualnih nanoobjekata se mogu podešavati, a samim tim dobijati sistemi sa osobinama koje su fundamentalno drugačije od osobina nanoobjekata posmatranih zasebno. Od hibridnih nanočestica, kojima je poslednjih godina znatno posvećena pažnja, treba pomenuti jezgro-omotač (core-shell) hibridne nanočestice koji se, uglavnom, sastoje od jezgra kristala plemenitog metala prekrivenog slojem kristalnog poluprovodnika debljine nekoliko nanometara. Najčešći primeri jezgro-omotač nanočestica su Au@PbS, Au@CdS; Ag@(PbS, CdS, Ag<sub>2</sub>S) [66–70]. Nanostrukture koje se sastoje od dve ili više komponente, a čija geometrija nije u obliku jezgro-omotač, pokazuju i neke dodatne osobine zbog anizotropne distribucije površinskog naelektrisanja i funkcionalnih grupa. Primeri ovakvih struktura, koje se zajedničkim imenom zovu nanokontakti (*nanojunction*), su CdS/Pt [71], Au/CdSe, Ag/CdSe [72], Au/CdS [73], Au/ZnO [74], Au/ZnO [75], CdSe/Ag, CdSe/Au [76].

Stroyuk i dr. [77] su uspešno sintetisali hibridni sistem ZnO/Ag, redukujući jone srebra na površini sintetisanih čestica cink-oksida korišćenjem fotokatalize. Fotokataliza se pokazala uspešnom metodom sinteze i u radu Shvalagin i dr. [78, 79]. Ukapavanjem alkoholnog rastvora AgNO<sub>3</sub> u koloidni rastvor već sintetisanih ZnO nanočestica, uspešno je sintetisan nesimetrični sloj kristala srebra na nanočestice ZnO dijametra 5 nm, i rezultujući hibridni sistem ZnO/Ag veličine 50 nm je prikazan u radu Shana i saradnika [80]. Sem nanokontakata između sfernih čestica, do sada su uspešno sintetisane nanočestice srebra na nanoštapićima ZnO [81–83]. Lu i dr. su uspešno sintetisali nanočestice srebra dijametra 20 nm na štapićima ZnO (dužine ~800 nm i širine 60 nm) koristeći tirozin i amonijum [81]. Sličan rezultat su objavili i Ye i saradnici [82]. Sferne nanočestice ZnO dijametra 300 nm ukrašene nekoliko desetinama sfernim nanočesticama srebra dijemetra 20 nm su uspešno dobijene grejanjem vodenog rastvora cink acetata i srebra nitrata u atukolavu na 160 °C [84].

## NANOKOMPOZITI POLIMERA SA NANOČESTICAMA Ag, ZnO I ZnO/Ag

---

U ovom poglavlju ćemo dati kratki pregled osobina, sinteza kao i do sada objavljenih rezultata iz oblasti nanokompozita polimera sa Ag, ZnO i hibridnim ZnO/Ag nanočesticama. Polimerni nanokompoziti nastaju inkorporiranjem materijala nanometarskih dimenzija u polimerne matrice. Istraživanja u ovoj oblasti se kreću u dva glavna pravca. Prvi pravac istraživanja se uglavnom odnosi na modifikaciju fizičkih osobina polimerne matrice uvođenjem neorganskih punioca. U drugom pravcu istraživanja, akcenat je na osobinama samih nanočestica, a polimer je samo noseća matrica koja pomaže da što bolje iskoristimo ove osobine. Rezultati prezentovani u ovoj doktorskoj tezi pripadaju drugom pravcu istraživanja i zato se i pregled literature prvenstveno odnosi na polimerne nanokompozite sa metalnim (Au, Ag, Cu), oksidnim (ZnO, MnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> itd.) i hibridnim (ZnO/Ag, ZnO/Au, ZnO/MnO, Au/Ag, Ag/ZnO itd.) nanočesticama. Iako polimeri kod ovih nanokompozita prvenstveno igraju ulogu medijuma nosača ispitivanih nanočestica, treba naglasiti da oni mogu imati i neke dodatne funkcije. Polimeri se mogu koristiti za kontrolu rasta nanočestica, a ukoliko u svojim lancima imaju karakteristične funkcionalne grupe, omogućavaju i dobijanje nekih novih osobina kompozitnog materijala.

Kao što je već pomenuto u prethodnom poglavlju, sa smanjenjem veličine nanočestica raste broj površinskih atoma, a samim tim i površinska energija čestica. Ukoliko ne postoje stabilizatori rasta (polimer, biopolimer ili neki deterdžent), nanočestice, da bi smanjile površinsku energiju, rastu i/ili stvaraju aglomerate. U slučaju *in situ* sinteze, polimerni lanci se vezuju za površinske atome nanočestica i kontrolišu dalji rast, a u zavisnosti od strukture polimera i njegovih funkcionalnih grupa, utiču na pravac rasta i oblik nanočestica. Kada su nanočestice ravnomerno raspoređene u polimernoj matrici, formira se granični sloj između čestica i polimera. Granični sloj je veliki zbog velike specifične površine nanočestica, te su osobine nanokompozita bitno drugačije od osobina plastika i običnih kompozita. Uticaj nanočestica na polimer se

manifestuje kroz promene mehaničkih, termičkih, električnih i drugih osobina. Na primer, dodavanjem nanočestica polimeru poboljšavaju se mehaničke osobine kao što su, čvrstoća i elastičnost. Treba naglasiti da se često kod nanokompozita, kao posledica interakcije makromolekularnih lanaca i nanočestica, mogu pojaviti i potpuno nove osobine, koje se ne uočavaju ni kod nanočestica ni kod polimera posmatranih zasebno. Na osobine nanokompozita mogu da utiču različiti faktori:

- metoda sinteze,
- morfologija nanočestica i osobenosti njihovih površina,
- osobine polimernih matrica (kristaliničnost, molekularna težina, hemija polimera, da li su termoplastični ili termoočvršćujući)

Metode sinteze nanokompozita se uopšteno mogu podeliti na *ex situ* i *in situ* [85]. Kod *ex situ* metode nanokompozit se dobija mešanjem već pripremljenih rastvora polimera i nanočestičnih koloida. Kod *in situ* metode sinteza nanočestica se odigrava u prisustvu polimera. I jedna i druga metoda imaju svojih prednosti i nedostataka. Kod *ex situ* metode koriste se već sintetisane nanočestice sa dobro definisanim osobinama, međutim vrlo često postoji izražena aglomeracija čestica unutar matrice. Kod *in situ* metoda disperzija je bolja, ali je otežana kontrola veličine i oblika nanočestica. U narednom delu teze ćemo se detaljnije pozabaviti metodama sinteze kao i već objavljenim rezultatima sinteze nanokompozita srebrnih, cink-oksidnih i hibridnih nanočestica.

### 1.3.1 NANOKOMPOZITI POLIMERA I SREBRA

Prva studija, koja se bavila redukcijom metalnih soli u multivalentnom koloidu u prisustvu stabilizacionog materijala, potiče od Faradeja i pojavila se 1857 godine [86]. Turkevich [87–89] je predstavio prvu reproducibilnu proceduru sinteze metalnih nanočestica (Au). U svom radu Turkevich je izneo i model formiranja nanočestica, koji je i danas validan. Turkevich-ev model opisuje rast nanočestica u nekoliko koraka: nukleacija, rast i aglomeracija [88]. Prvo se metalne soli redukuju na multivalentne metalne atome, zatim se međusobnim sudaranjem i sudaranjem sa drugim sub-klasterima stvaraju stabilna jezgra koja se sastoje od 13 i više atoma. Da bi se

indukovala nukleacija, potrebna je velika koncentracija metalnih atoma u rastvoru, odnosno, supersaturacija [90, 91]. LaMer i saradnici [92] su prvi predložili model po kome se nukleacija iz supersaturiranog rastvora dešava naglo, kao i da je monodisperznost veličina nanočestica posledica razdvajanja procesa nukleacije od procesa rasta. Sama nukleacija metalnih atoma je kombinacija nekoliko faktora: razlika između redoks potencijala metalnih soli i redukujućeg sredstva; uslovi hemijske reakcije kao što su brzina dodavanja hemikalija, temperatura, brzina mešanja. Da bi se dobili monodisperzni uzorci potrebno je da se nukleacija završi pre nego što rast nanočestica počne. Ako se proces nukleacije preklopi sa procesom rasta, onda će vreme rasta varirati na različitim mestima nukleacije i rezultat će biti široka distribucija veličina. Formiranje nanočestica, nakon nukleacije, zavisi izričito od specifične površinske energije datog materijala. Ako je specifična površinska energija veća od gubitka entropije, nanočestice počinju da prolaze kroz proces poznat kao "Osvaldovo cepanje" [93] ili konjugaciju, odnosno kroz procese koji vode ka proširenju distribucije veličina. Osvaldovo cepanje je proces kidanja nanočestica na manje kristale i njihovo prerastanje u veću nanočesticu. Ako se u ovoj fazi naglo stopira reakcija, dobija se polidisperzna distribucija veličina, a ponekad se javlja i dvostruka distribucija veličina čestica. U praksi, najefikasniji način da se odvoji nukleacija od rasta je ubacivanje jakog redukujućeg sredstva (hidridi ili organometali) u zagrejani rastvor metalnih soli. Dalji korak ka dobijanju kvalitetnih nanočestica je pasivacija površine dodavanjem polimernih molekula ili deterdženata. Stabilizacija nanočestica može biti sterična ili elektrostatična. Kod sterične stabilizacije, molekuli polimera ili deterdženta okruže nanočesticu i na taj način zaustavi dalji rast i aglomeraciju. Kod elektrostatične stabilizacije, odgovarajući ligandi se sa svojim negativno naelektrisanim terminirajućim grupama vezuju za česticu indukujući kulonovu odbojnu silu između čestica [94].

Sinteze nanočestica srebra je moguće podeliti u dve grupe: 1) hemijska sinteza (u prisustvu redukcionog i stabilizacionog sredstva) i 2) sinteza mehaničkom aktivacijom kada se iz makroskopskog kristala mlevenjem dobijaju nanočestice. U grupu hemijskih sinteza spadaju: hemijska redukcija metalnih soli [95–100], metod fotoindukcije [100–103], elektrohemijski metod [104–106], ultrazvučni metod [107], sinteza gama zračenjem [108, 109], termička sinteza [110–112], mikrotalasna sinteza [113] itd. Među mehaničkim metodama spada litografija elektronskim snopom, sečenjem laserom [114–117].

Veliki broj sintetičkih polimera su korišćeni kao matrice i stabilizatori rasta nanočestica srebra. Najčešće korišćeni su polivinil-pirolidon (PVP), polivinil alkohol (PVA), poliakrilna kiselina (PAA), polimetilmetakrilat (PMMA), poli etilen glikol (PEG) i polietilen oksid (PEO); hemijske formule su prikazane na slici 3.

Li-Meizelov metod *in situ* metod [118] spada u najlakše metode sinteze srebrnih nanočestica. U ovom metodu se redukcija srebrnih jona odigrava u prisustvu citrata, a polivinil alkohol (PVA) se koristi kao stabilizator. PVA je veoma pogodan za stabilizaciju rasta jer se delimično apsorbuje na površini nanočestica, a ostali delovi makromolekula delimično sprečavaju njihov međusobni kontakt [119–121]. U zavisnosti od toga da li se pri sintezi PVA nanokompozita koriste redukciona sredstva ili ne, moguće je dobiti srebrne nanočestice različitih dimenzija. Pomenuti mehanizam sinteze Turkevich-a [88] smo već objasnili, kao i važnost odvajanja nukleacije i rasta nanočestica. Za slučaj kada se koriste redukciona sredstva ( $\text{NaBH}_4$ , citrati i dr.) dobijaju se čestice  $< 10 \text{ nm}$  [122–124]. U slučaju kada se ne koriste redukciona sredstva, veličina čestica, a samim tim i položaj apsorpcionog pika, direktno zavisi od udela srebrnih jona u sintezi  $\sim 20 \text{ nm}$  [125]; od temperature i vremena redukcije  $10\text{--}40 \text{ nm}$  [126]; od tehnike sinteze (mikrotalasna  $100\text{--}500 \text{ nm}$  [127], fotoredukcija  $\sim 50 \text{ nm}$  [128]). Chujo i saradnici [129] su pokazali da polimer koji može da donira elektron takođe redukuje srebrne jone. Oni su uspešno sintetisali dendrimere srebra. Kao redukujuće sredstvo PVA su koristili Yu i saradnici [130, 131] dok je Kong i dr. u radu [132] iskoristio kiseonik hidroksilne grupe PVA polimera za koordinaciju sa srebrnim jonima. Na taj način dobijene su nanočestice sa prostornim uređenjem, koje su orjentisane zajedno sa PVA polimerom.

Polivinil pirolidin (slika 3a) spada u organske sintetičke polimere koji je često korišćen pri sintezi srebrnih nanočestica. Sem što se koristi kao matrica, polivinil pirolidon je i blago redukciono sredstvo za srebrne jone [110]. I u slučaju PVP-a postoje nekoliko faktora koji utiču na konačne osobine sintetisanih nanočestica srebra: vrsta srebrnih soli korišćenih u sintezi, prisustvo ili odsustvo redukcionih sredstava, temperatura rastvora. Washio i dr. [110] su povezali redukujuće delovanje PVP-a sa brojem terminirajućih -OH grupa zaključujući da rezultati sinteze i brzina reakcije zavise od molekulske težine PVP-a. Grejanjem rastvora  $\text{AgNO}_3$  i PVP-a na  $60^\circ\text{C}$  (nekoliko minuta do 21 sata) indukovana je transformacija nanočestica srebra od sfera u tanke



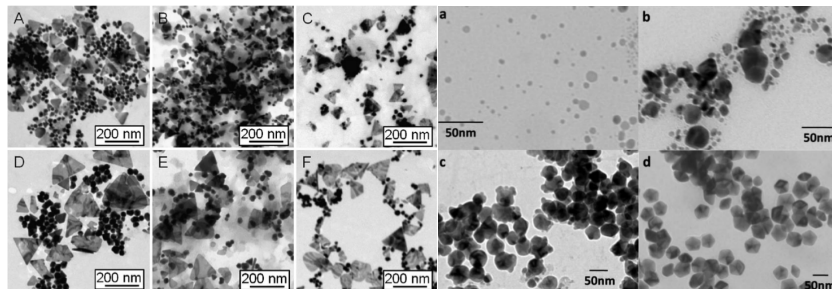
trougone prizme. U slučajevima kada je povećan molarni udeo PVP-a u odnosu na Ag jone ili je umanjena molekulska težina polimera, dolazilo bi do ubrzanja redukcije srebra. Ovim pristupom su dobijene nanočestice različitih morfologija dok je brzina redukcije uticala na njihovu veličinu, odnosno, distribuciju veličina. Zavisnost morfologije srebrnih nanočestica od molarnog odnosa PVP i  $\text{AgNO}_3$  je takođe potvrđen i u drugim radovima u kojima su uspešno sintetisane nanokocke, žice i nanočestice drugih oblika [133–136]. U radu Deivaraja i saradnika [137] variranjem odnosa  $\text{Ag}^+$  i PVP polimera (fiksiranjem koncentracije Ag jona i menjanjem količine PVP) dobijene su sferne i polihedralne čestice. Interesantno je da sa porastom PVP koncentracije rastao i udeo polihedralnih nanočestica. Takođe, pri fiksiranoj vrednosti udela PVP-a i variranjem  $\text{Ag}^+$  koncentracije dobijali su kvadrilateralne i triangularne pločice. Najača koncentracija  $\text{Ag}^+$  je dala uzorak u kome su bili prisutne isključivo trougaone prizme. Treba napomenuti da je uočeno da se u dva uzorka sa istim odnosom udela  $\text{Ag}^+$  i PVP-a pojavljuju čestice različitih morfologija. Na osnovu toga je zaključeno da je odnos udela  $\text{Ag}^+$  i PVP-a bitan faktor za sintezu nanočestica čije su geometrije različite od sferne, ali ne i ključan. Sem uticaja molarne mase PVP-a [138], na oblik dobijenih čestica imaju uticaja rastvarač, redukciono sredstvo, kao i brzina nukleacije nanočestica srebra [95, 96, 136, 137, 139–144]. Takođe u sintezama gde je promenjen samo deo monomera dobijeni su potpuno različiti rezultati, npr zamena pirolidona (trouglovi) sa alkoholom davalo je sferne nanočestice [137]. Sa druge strane, Zhang i dr. [141] su kombinovanjem alkoholnog rastvora  $\text{AgNO}_3$  i vodenog rastvora PVP/pentanola dobili trouglove. Fotoredukcija jona srebra UV lampom se pokazala kao izrazito uspešna metoda za dobijanju trougaonih nanoprizmi, nanodekahedrona [101, 145–148]. Poli(akrilna kiselina) (PAA) se zbog prisustva  $-\text{COOH}$  grupe pokazala kao dobra redukciona matrica, dajući sferne, dobro dispergovane, nanočestice [123, 149–152]. Od mnogobrojnih polimera korišćenih kao matrice za srebrne nanočestice pomenućemo i polidimetilaminoetil metakrilat (PDMAEMA), jer je to u vezi sa delom rezultata iz ove doktorske disertacije. DMAEMA monomer poseduje amino grupu ( $\text{NH}_2$ ) koja zbog prisustva slobodnog elektronskog para na atomu azota ima tendenciju da interaguje sa površinom materijala (i metalnih nanočestica). Ovaj homopolimer je često korišćen za pasivaciju površine i kontrolu rasta srebrnih [153–157] i drugih [158] nanočestica.

## *Nanokompoziti biopolimera i srebra*

Sve veća primena nanočestica srebra u medicini povećala je potrebu za netoksičnim, odnosno “zelenim” sintezama. Jedan od načina prelaska na netoksične sinteze je korišćenje biopolimera kao matrica. Od biopolimera su pri sintezi nanokompozita sa česticama srebra najviše korišćeni polisaharidi: alginat, agar, škrob, hitozan i glikogen.

Torres i saradnici [159] su prvi sintetisali nanokompozite srebra i alginata 2005 godine. Prvi korak u sintezi nanokompozita je bilo dobijanje kuglica alginatnog gela pripremljenih dodavanjem  $\text{Ca}^{2+}$  u rastvor alginata. Alginatni gel je zatim ubačen u rastvor  $\text{AgNO}_3$ , i ostavljen nekoliko sati u toku kojih je došlo do apsorpcije i redukcije srebrnih jona. Ispitan je uticaj pH vrednosti kao i koncentracije srebrnih jona na morfologiju dobijenih srebrnih nanočestica. Ovaj metod su modifikovali Saha i saradnici [102, 160] koji su nakon ubacivanja alginatnog gela u rastvor  $\text{AgNO}_3$ , rastvor izložili ultraljubičastoj svetlosti. Oni su pratili promene morfologije nanočestica u funkciji vremena izlaganja ultraljubičastom zračenju i koncentraciju  $\text{AgNO}_3$  ali su u većini slučajeva dobili nanočestice srebra dijametra ~12 nm i široke distribucije. Liu i dr. [109] su umesto ultraljubičaste svetlosti za redukciju srebra koristili gama zrake i dobili sferne nanočestice srebra dijametra 10-50 nm. Treba pomenuti i rezultate hidrotermičke sinteze [161, 162], koja je u zavisnosti od vremena grejana rastvora  $\text{AgNO}_3$  i alginata dala sferne, trougaone i pravougaone nanočestice. Elektrohemijska metoda sinteze [163] je dala čestice 10-30 nm nezavisno od intenziteta struje koja je korišćena pri sintezi. Iako je agar biopolimer koji je jako korišćen u industriji i domaćinstvu, prvi nanokompozit srebrnih nanočestica u agarnoj matrici je sintetisan tek 2007. godine od strane Muthuswamy i saradnika [164] i do sad je objavljeno tek nekoliko radova na ovu temu. Muthuswamy i saradnici su uspešno sintetisali nanočestice srebra u rastvorima agara u alkoholu i DMF-u i dobili nanočestice su dimenzija 12 nm i 5 nm respektivno. Ghosh i dr. su sličnom metodom dobili nanočestice veličina 20-30 nm [165]. Nanočestice srebra u škrobu su prvi put sintetisali Raveendran i saradnici 2003. godine [166]. Redukcija srebrnih jona je urađena molekulima D-glukoze u vodenom rastvoru na temperaturi od 40 °C u prisustvu škroba. Na ovaj način su dobili dobro dispergovane sferne nanočestice dimenzija ~5 nm. Zbog jednostavnosti, netoksičnosti i efikasnosti (u smislu dobijanja nanočestica poželjnih geometrijskih karaktetristika), ova metoda je, uz određene modifikacije, korišćena u velikom broju

studija o nanokompozitima skroba sa srebrom [167–172]. Takođe, Singh i dr. [169] su ispitali uticaj pH vrednosti na brzinu redukcije srebrnih jona. Povećanje pH vrednosti, dodavanjem NaOH, dovelo je do skoro trenutne redukcije srebra ali su dobijene nanočestice imale veličinu 10-25 nm. Zagrevanjem uzorka na 100 °C dobijene su nanočestice široke raspodele i srednjeg dijametra ~2 nm [170]. Osim hemijskim metodama, nanočestice srebra u skrobu sintetisane su još i hidrotermičkim [173] i radiolitičkim [174] procedurama. Vigneshwaran i saradnici sintetisali su nanočestice srebra koristeći skrob, i kao stabilizator, i kao redukciono sredstvo u hidrotermičkom reaktoru pod pritiskom od 103.4 kPa i na temperaturi 121 °C [173]. Veličine dobijenih nanočestica bile su između 10 i 34 nm. Neke nanostrukture srebra dobijene različitim metodama sinteze su prikazane na slici 6 [96, 148].



Slika 6: Nanostrukture srebra dobijene različitim metodama sinteze

### 1.3.2 NANOKOMPOZITI POLIMERA I CINK OKSIDA

Cink-oksidi (ZnO) je poluprovodnik velike energije vezivanja elektrona (60 meV), velike elektrohemijske konstante vezivanja, širokog energetskeg procepa, i jake emisije na sobnoj temperaturi. Pokazalo se da čestice cink oksida različitih oblika i nanometarskih dimenzija imaju potencijalnu primenu u skoro svim granama nanotehnologije i iz tog razloga je razvijeno velik broj fizičkih i hemijskih metoda za njihovu sintezu. Mi ćemo se ovde fokusirati samo na one metode pri kojima su ZnO nanočestice sintetisane u prisutstvu polimera.

Polivinil alkohol je zbog svoje hemijske strukture i velikog broja polarnih grupa veoma često korišćen za sintezu neorganskih nanočestica pa i nanočestica cink oksida. Kumar i dr. [175] su uspešno koristili PVA da bi sintetisali ZnO nanočestice različitih oblika. Oni su termičkom degradacijom vodenog rastvora cink-acetata i polivinil alkohola uspešno sintetisali sferne čestice ZnO, koje su zatim ultrazvučnim

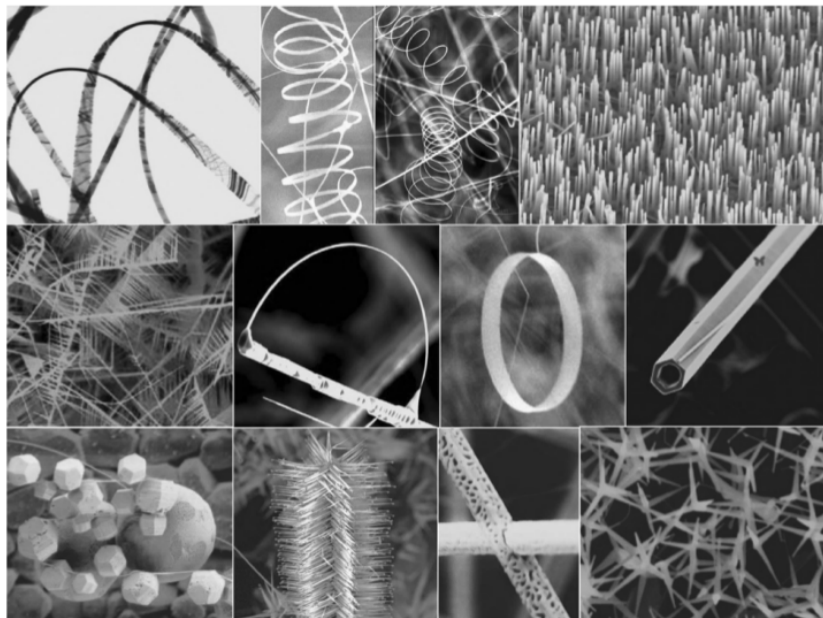
talasima transformisali u nanoštapiće dužine nekoliko stotina nanometara. Postoji i veliki broj drugih studija u kojima su sintetisani nanoštapići i nanovlakna cink oksida korišćenjem polivinil alkohola [176–180]. Takođe, različiti oblici (cvetovi, diskovi, šestougaoni štapići) su sintetisani dodavanjem citrične kiseline i amonijaka u rastvor cink-acetata i polivinil alkohola [181]. Korišćenjem samo cink-acetata i PVA su dobijeni i nanopojasevi cink-oksida ali na temperaturama većim od 300 °C [182, 183]. U glavnom se pri termičkoj dekompoziciji cinkovih soli u prisustvu polivinil alkohola dobijaju sferne čestice, čija veličina, u zavisnosti od parametara sinteze, varira od 20 do 100 nm. Bouropoulos i dr. [184] su termičkom dekompozicijom sintetisali nanokompozit PVA-ZnO sa sfernim česticama dimenzija od 60 do 150 nm dok su Fernades i dr. [185] sol-gel metodom sintetisali nanokompozitni film PVA-ZnO sa česticama dimenzija ~25 nm.

Drugi sintetički polimer, koji je često korišćen pri sintezi nanokompozita, jeste polivinil pirolidon PVP. Guo i saradnici [186] su ispitivali uticaj polivinil pirolidona (PVP) na disperziju i oblik nanočestica cink oksida. Pokazano je da je modifikacijom površine ZnO sa polivinil pirolidonom moguće dobiti nanočestice uske distribucije veličina i koje ne aglomeriraju. Kada su nanočestice sintetisane bez prisustva PVP-a dobijane su elipsoidne nanočestice. Da bi tačno utvrdili uticaj PVP matrice na veličinu nanočestica, ispitivali su i promene koje nastaju variranjem odnosa Zn(II):PVP. Sa porastom udela PVP dolazilo je do transformacije sfernih nanočestica u nanoštapiće. Du i saradnici [187]su, takođe, istraživali uticaj PVP-a na rast sfernih ZnO nanočestica i rezultati su pokazali da sa porastom udela cinkovih soli rastu i dimenzije nanočestica. PVP je korišćen i kao matrica za sintezu dobro dispergovanih monodisperznih sfernih nanočestica, sa srednjom veličinom oko 10 nm [186, 188–192]. Sa druge strane, nanoštapići su dobijani variranjem udela PVP-a, kao i spaljivanjem na visokim temperaturama [193–196]. Zhang i saradnici [197] su uspjeli da sintetišu veliki broj različitih oblika: sfera, činija, zatvorenih činija na niskih 32 °C korišćenjem PVP/pentanol sistema.

Cink oksid je biokompatibilan materijal sa jakom antimikrobnom aktivnošću pa je sinteza ZnO nanočestica u biopolimernim matricama bio prirodan korak napred. Pored primene kao materijala sa antimikrobnim dejstvom, nanokompoziti biopolimera i ZnO su našli primenu u medicini pri tretiranju rana i opekotina [198–205]. Najčešće korišćen biopolimer pri sintezi ZnO nanokompozita je hitozan [206–212]. U prisu-

stvu hitozana su uspešno sintetisana nanovlakna [206, 207] i nanočestice dijametra 3,6 nm [209]. Grejanjem vodenog rastvora cink hlorida i hitina na 70 °C sintetisane su nanostrukture dijametra 40-100 nm [210]. Bhadra i dr. su u hitozanu sintetisali ZnO nanoštapiće dijametra od 30 do 60 nm i dužine 80 nm [211]. Takođe su sintetisane i šuplje sfere i pločice [210, 212, 213]. Od ostalih polisaharida koji su korišćeni pri sintezi nanokompozita treba pomenuti pektin kojim su uspešno sintetisane nanočestice ZnO veličine 70 nm [214], zatim skrob gde su uspešno sintetisane nanočestice raznih oblika [215–220]. Zamiri i saradnic su uspeli da korišćenjem skroba znatno redukuju veličinu sfernih nanočestica ZnO na 15 nm [218] što je izvanredan rezultat imajući u vidu da se pri sintezi nanokompozita starč-ZnO uglavnom dobijaju nanočestice veličine ~25 nm [219].

Baskoauts i saradnici su sintetisali ZnO nanočestice korišćenjem alginata. Prvo su sintetisali cink-alginatne gel loptice ukapavanjem rastvora cinkovih jona, a nakon geliranja, termičkom dekompozicijom na 800 °C dobili sferne ZnO nanočestice dijametra 300 nm [204]. Xu i dr. su prekursore (rastvore cink nitrata i alginata) grejali pod pritiskom na 90 °C. U početku su dobijali šuplje sfere koje su se kasnije transformisale u nanoštapiće cink-oksida [198, 199]. Nanovlakna dijametra 20 nm su dobijena termičkom dekompozicijom mešavine cink hlorida i alginata na 800 °C [201, 203]. Mikrografije različitih ZnO nanostrukutra su prikazane na slici 7 [221].

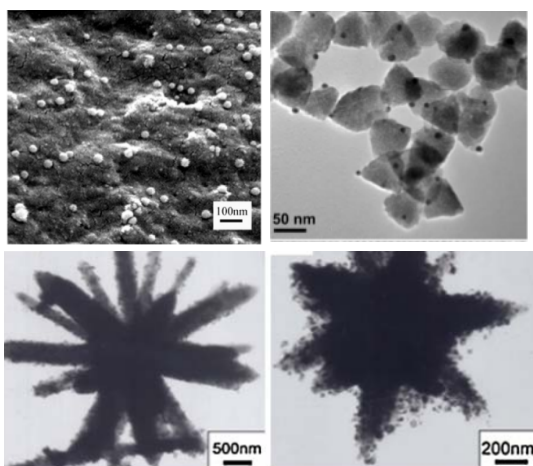


Slika 7: Mikrografije različitih ZnO nanostrukutra

### 1.3.3 NANOKOMPOZITI POLIMERA I ZnO/Ag HIBRIDNIH NANOČESTICA

Postoji veoma mali broj studija o nanokompozitima polimera sa hibridnim nanočesticama. Sama procedura sinteze ovih nanokompozita je teška, zbog prevelikog broja faktora koji utiču na dobijeni rezultat. Iz tog razloga je većina nanohibrida tipa ZnO/Ag sintetisano bez korišćenja polimernih matrica. Shan i saradnici [222] su uspešno sintetisali nanokompozit ZnO/Ag u polivinil pirolidonu (PVP). Oni su prvo *ex situ* metodom sintetisali nanokompozit PVP-ZnO, a zatim dodali rastvor AgNO<sub>3</sub> i nakon grejanja na 60 °C u trajanju od 12 sati dobijen je nanokompozit PVP-Ag/ZnO. Sa porastom udela PVP-a veličina nanočestica ZnO/Ag se smanjivala, dok je i aglomeracija opadala. Srednja veličina nanočestica se kretala od 10 do 30 nm. Takođe, u svim slučajevima je uočena široka distribucija nanočestica.

Ye i dr. [82] su koristili glukozu pri sintezi Ag/ZnO nanostruktura hidrotermičkom reakcijom. Rezultat je zavisio od udela srebrnih jona i varirao je od cvetova veličine nekoliko mikrona do štapića takođe veličine nekoliko mikrona. Tirozin je, takođe, korišćen kao redukciono sredstvo u hidrotermičkoj sintezi Ag/ZnO nanokompozita [81]. Uspešno su dobili nanoštapiće ZnO nekoliko mikrona na koje su zakačenene sferne nanočestice Ag. Neke hibridne strukture dobijene različitim metodama sinteze su prikazane na slici 8 [82, 223, 224].



Slika 8: Hibridne nanostrukture dobijene različitim metodama sinteze

Deo 2

PRIPREMA UZORAKA I EKSPERIMENTALNE  
METODE

## MATERIJALI I METODE SINTEZE

## 2.1.1 SINTEZA NANOKOMPOZITA KOPOLIMERA PDMAEMA-KO-AK I SREBRNIH NANOČESTICA

2.1.1.1 *Sinteza kopolimera poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat- ko-akrilna kiselina)*

Kopolimer poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat- ko-akrilna kiselina) je sintetisan metodom radikalne polimerizacije, korišćenjem tri različita molarna udela monomera 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMAEMA) i akrilne kiseline (AK), DMAEMA:AK, 1:2, 1:1, 2:1. U daljem tekstu ovi kopolimeri su označeni sa P12, P11, P21 respektivno. Kopolimer P11 je sintetisan po sledećoj proceduri: 5.05 ml 2-(dimetilamino)etil metakrilat (0.03 mol) i 2.06 ml akrilne kiseline (0.03 mol) je rastvoren u 10 mL etanola. Mešavina je refluksirana u prisustvu benzoil peroksida (50 mg). Nakon 4 h, dodato 20 ml etanola i rastvor je ostavljen da se ohladi. Rastvarač je isparen korišćenjem stalnog protoka toplog vazduha. Dobijeni kopolimer je pažljivo ispiran acetonom i osušen.

2.1.1.2 *Sinteza poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat-ko-akrilna kiselina)/Ag nanokompozita*

Rastvor kopolimera je dobijen rastvaranjem 300 mg kopolimera P11 (P21, P12) u 60 ml destilovane vode zagrejane do ključanja. U rastvor je dodato 25 mg (0.147 mmol) AgNO<sub>3</sub> uz konstantno mešanje. Zatim je dodato 7.4 mg (0.195 mmol) natrijum borohidrida i rastvor je ostavljen da ključa 5 min. Čvrsti uzorci nanokompozita P12-Ag, P11-Ag i P21-Ag su dobijeni isušivanjem rastvora.



### 2.1.1.3 *Sinteza Ag nanočestica raznih oblika u kopolimeru P11*

10 ml rastvora nanokompozita P11-Ag je u zatvorenoj staklenoj posudi je grejan na temperaturi od 60 °C uz konstantno mešanje. Na ovaj način je uzorak tretiran četiri dana. Uticaj temperature i mešanja na promenu morfologije nanočestica srebra je praćena na svaka 24 časa uzimanjem 1 ml rastvora iz staklene boćice radi merenja.

### 2.1.2 SINTEZA NANOKOMPOZITA ALGINATA SA ZNO, Ag I ZNO/Ag ČESTICAMA

Pri sintezi nanokompozita alginata sa Ag, ZnO i ZnO/Ag nanočesticama su korišćeni sledeći materijali: Prah alginata ekstrahovan iz braon alge, molekularne težine  $M_r \sim 48000-186000$  dobijen je od Bio chemica Fluka. Cink acetat,  $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot x(H_2O)$  i natrijum hidroksid (NaOH) su dobijeni od firme Merck. Čist makroskopski prah cink oksida sa srednjom veličinom čestica 1  $\mu m$  dobijen je od Sigma Aldrich-a..

#### 2.1.2.1 *Sinteza alginat ZnO nanokompozita*

Vodeni rastvor alginata je pripremljen dodavanjem 1 g alginatnog praha u 100 ml rastvora NaOH koncentracije 0.01 M. Alginat-ZnO nanokompozit je dobijen na sledeći način: u 2 ml rastvora cink acetata koncentracije 0.2 M je dodato 0.8 ml 1M rastvora NaOH. Bez mešanja ove dve komponente, sistemu je zatim dodato 5 ml 1% rastvora alginata kap po kap. Nakon toga je rastvor stavljen u mikrotalasnu pećnicu gde je termički tretiran 30 s, 1 min i 5 min na 800 W. Čvrsti uzorci alginat-ZnO nanokompozita dobijeni su sušenjem na 40 °C. Uzorci dobijeni nakon 30 s, 1 min i 5 min tretiranja mikrotalasnom pećnicom su u daljem u tekstu oznaćeni kao a-ZnO-1, a-ZnO-2 i a-ZnO-3, respektivno. Atomska apsorpciona spektroskopija je pokazala da kolićina cink oksida u nanokompozitima iznosi ~11%.

#### 2.1.2.2 *Sinteza alginat Ag nanokompozita*

U sitezi nanokompozita alginata sa ćesticama srebra korišćen je 0.5 % vodeni rastvor alginata i 0.1 M vodeni rastvor  $AgNO_3$  1 ml 0.5% alginata i 1 ml vodenog rastvora

AgNO<sub>3</sub> koncentracije 0.1 M je stavljeno u dobro zatvorenu staklenu posudu koja je grejana na 40 °C naredna 24 časa uz konstantno mešanje. Nakon 24 časa, prethodno bistri bezbojni rastvor je promenio boju u tamno crvenu. Centrifugiranjem dobijenog rastvora 3 min na 1000 obrtaja, dobijen je žućkasto zeleni rastvor.

#### 2.1.2.3 *Sinteza kompozita alginata i hibridnih ZnO/Ag nanočestica*

Polazne ZnO nanočestice u alginatu su dobijene na sledeći način: u 2 ml 0.2 M rastvora cink acetata dodato je 0.8 ml 1M rastvora NaOH. Bez mešanja ove dve komponente sistemu je zatim dodato 5 ml 1% rastvora alginata. Sistem je stavljen u mikrotalasnu pećnicu gde je termički tretiran 1 min na 400 W. Nakon termičkog tretmana dodato je 5 ml dejonizovane vode i rastvor je držan narednih 30 min u ultrasoničnoj kadi. Konačno, rastvor je centrifugiran 15 min na 12 000 obrtaja. Odvojen talog ZnO je ponovo rastvoren u 5 ml dejonizovane vode i stavljen na centrifugiranje 10 min na 3000 obrtaja. Pri sintezi alginat ZnO/Ag hibridnog sistema, u staklenu posudu je stavljeno 1 ml prethodno pripremljenog rastvora alginat-ZnO, a zatim ukapano 1 ml 0.1M AgNO<sub>3</sub>. Ovaj rastvor je grejan i konstantno mešan na 60 °C u trajanju od 9 min.

#### 2.1.3 SINTEZA NANOKOMPOZITA AGARA SA ČESTICAMA ZNO I AG

##### 2.1.3.1 *Sinteza agar ZnO nanokompozita*

Vodeni rastvor agara je pripremljen dodavanjem 1 g praha agara u 100 ml vode zagrejan na 70 °C. Nanočestice cink oksida u agaru su dobijene sledećom procedurom: u 2 ml rastvora cink acetata koncentracije 0.2 M je dodato 0.8 ml 1M rastvora NaOH. Bez mešanja ove dve komponente sistemu je zatim dodato 5 ml 1% rastvora zagrejanog agara. Nakon toga, sistem stavljen u mikrotalasnu pećnicu gde je termički tretiran 1 min na 800 W. Čvrsti uzorci agar-ZnO nanokompozita su dobijeni sušenjem na 40 °C.

### 2.1.3.2 *Sinteza agar Ag nanokompozita*

Nanočestice srebra u polimeru agara su sintetisane na dva različita načina. U prvom je korišćeno klasično zagrevanje, dok je u drugom korišćena UV lampa sa spektralnim linijama na 184 i 254 nm. Fotoredukcija srebrnih jona u agarnoj matrici je, takođe, urađena na dva načina. U prvom, agarna matrica nije mešana sa rastvorom  $\text{AgNO}_3$  dok su u drugom načinu sinteze agar i rastvor  $\text{AgNO}_3$  mešani.

**SINTEZA zagrevanjem:** 1 ml 0.1 M vodenog rastvora  $\text{AgNO}_3$  je stavljen u staklenu posudu u koju je zatim dodato 1 ml 1% rastvora agara. Nakon čega je staklena posuda dobro zatvorena i stavljena na magnetnu mešalicu 24 časa na temperaturi od 60 °C. Nakon 24 časa je bezbojni rastvor prešao u rastvor roze boje.

**UV sinteza 1:** 1%-tni rastvor agara je nanet na mikroskopsko staklo u sloj debljine od ~1 mm. Kada je započelo geliranje, na površinu agara je nanet sloj nanet sloj 0.5 ml rastvora  $\text{AgNO}_3$ . Ovako pripremljeni uzorci su izloženi dejstvu UV zračenja u trajanju od 3 min, 5 min i 10 min. Nakon toga su uzorci ostavljeni na sobnoj temperaturi da se osuše.

**UV sinteza 1:** 2 ml 1%-tnog rastvora agara je pomešan sa 2 ml 0.1 M vodenog rastvora srebro nitrata ( $\text{AgNO}_3$ ). Mešavina rastvora je naneta na mikroskopsko staklo i odmah nakon toga uzorci su izloženi dejstvu UV zračenja u trajanju 3 min, 5 min i 10 min. Nakon toga su uzorci ostavljeni na sobnoj temperaturi da se osuše.

## EKSPERIMENTALNE METODE

## 2.2.1 METODE STRUKTURNE KARAKTERIZACIJE NANOKOMPOZITA POLIMERA

## 2.2.1.1 Difrakcija X-zračenja

Struktura polimera i nanočestica u odgovarajućim nanokompozitima određena je metodom širokougaone difrakcije x-zračenja (XRD). Na osnovu dobijenih difrakcionih spektara, identifikacija kristalnih faza, njihovih prostornih grupa simetrije i odgovarajućih parametara elementarne ćelije ostvarena je poređenjem položaja i intenziteta svih detektovanih difrakcionih maksimuma sa odgovarajućim referentnim JCPDS difraktogramima makroskopskih kristala. Difraktogrami x-zračenja snimljeni su pomoću Phillips PW1050 uređaja koristeći  $K\alpha_{1/2}$  dublet linija bakra talasne dužine  $\lambda_x=0.154$  nm u intervalu Bragg-ovih uglova  $2\theta$  od  $10^\circ$  do  $70^\circ$ . Vreme prikupljanja signala po koraku  $2\theta$  od  $0.05^\circ$  iznosilo je 20 s. Širina difrakcionih maksimuma  $\beta_{hkl}$  na difraktogramima je odličan parametar za procenu reda veličine srednjih dimenzija nanokristalita  $D_{hkl}$ . Scherrer-ova jednačina povezuje veličinu nanokristala i širinu difrakcionih maksimuma preko relacije:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda_x}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}} \quad (1)$$

ovde je  $K \approx 1$ ,  $\lambda_x$  talasna dužina x-zračenja. Brojevi h, k, i l predstavljaju Miller-ove indekse kristalne rešetke uočenog maksimuma.

## 2.2.1.2 Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Veličina i oblik kao i prostorni raspored formiranih metalnih i metal-oksidnih nanočestica u polimerima su određeni metodom transmisiona elektronske mikroskopije

(TEM). Veličina čestica u dobijenim nanokompozitima je određena merenjem karakterističnih dimenzija velikog broja pojedinačnih čestica. Raspodela broja čestica po veličinama je zatim fitovana Gausovom funkcijom ili log-normalnom distribucijom. Mikrofotografije nanokompozita polimera dobijene su pomoću Philips CM20 mikroskopa maksimalnog napona ubrzanja elektrona od 200 kV kao i Philips EM 400 uređaja pri naponu od 120 kV. U tipičnoj proceduri pripreme uzoraka za TEM analize, vodeni rastvori nanokompozita su nanošeni na bakarne mrežice prekrivene tankim slojem ugljenika.

#### 2.2.1.3 *Skaniirajuća elektronska mikroskopija (SEM)*

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je korišćena kao metoda za ispitivanje morfologije površine nanokompozita polimera sa metalnim i metal-oksidnim nanočesticama. Uređaj kojima su vršena merenja je JEOL JSM 6460LV. Uzorci u vidu praha su, pre analize, prekriveni tankim slojevima zlata zbog male električne provodnosti materijala. Hemijski sastav materijala određivan je putem detekcije X-zračenja emitovanog usled izbacivanja elektrona iz unutrašnjih nivoa atoma na površini uzorka pomoću modula za analizu X-zraka koji je u sastavu instrumenta (EDX).

### 2.2.2 SPEKTROSKOPSKE METODE KARAKTERIZACIJE NANOKOMPOZITA POLIMERA

#### 2.2.2.1 *Infracrvena spektroskopija*

Interakcija nanočestica sa polimernom matricom u nanokompozitima kao i promene u hemijskoj strukturi nanokompozita je ispitivana metodom transmisiona spektroskopije infracrvenog zračenja (FTIC). Rezultati ove metode dobijeni su pomoću Nicolet 410 spektrofotometra u opsegu talasnih brojeva od 4000  $\text{cm}^{-1}$  do 400  $\text{cm}^{-1}$  u rezoluciji od 8  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.2.2.2 Fotoelektronska spektroskopija X-zraka

Identifikacija hemijskih elemenata prisutnih u tankom površinskom sloju nanokompozita polimera sa nanočesticama cink oksida izvršena je metodom fotoelektronske spektroskopije x-zracima (XPS). U svim slučajevima izmereni su spektri niske i visoke rezolucije. Iz spektara niske rezolucije određeno je prisustvo pojedinih elemenata i njihove koncentracije u površini uzoraka. Pomoću spektara visoke rezolucije određena su naelektrisanja i hemijsko okruženje detektovanih elemenata u uzorku. Spektralne linije visoke rezolucije modelovane su linearnom kombinacijom Lorentz-ovih i Gauss-ovih profila, a referentna linija spektara aproksimirana je Shirley metodom. Ispitivanje fizičkih osobina nanočestica dispergovanih u sintetičkim polimerima i biopolimerima XPS merenja izvršena su pomoću Physical Electronics Quantum 2000 instrumenta koristeći  $K\alpha$  zračenje aluminijuma energije  $\epsilon_x=1486.6$  eV. Snaga zračenja iznosila je 20 W, a prečnik snopa 100  $\mu\text{m}$ . Spektar niske rezolucije snimljen je sa korakom od 117.4 eV, a visoke rezolucije sa 29.35 eV. Sva merenja sprovedena su pri sobnoj temperaturi i relativnoj vlažnosti vazduha od  $50\pm 25\%$ . Pomeranja spektralnih linija, izazvana prikupljanjem naelektrisanja na uzorku nakon foto-jonizacije zbog njegove slabe provodljivosti, korigovana su pomoću referentne vrednosti C 1s nivoa od 284.44 eV. Uzorci nanokompozita rastvoreni su u destilovanoj vodi, deponovani na silicijumske nosače i osušeni na vazduhu. Kako bi se izbegli efekti kontaminacije uzorka u kontaktu sa spoljašnjom sredinom, XPS analizi prethodilo je izlaganje suspendovanih uzoraka snopu jona neona energije 2 kV i površine poprečnog preseka snopa 1  $\text{mm}^2$  u trajanju od 10 min.

#### 2.2.2.3 Apsorpciona spektroskopija u vidljivom i ultraljubičastom delu spektra elektromagnetnog zračenja

Merenja apsorpcionih spektara su vršena na rastvorima koloidnih čestica, rastvorima polimera i nanokompozitnim filmovima pomoću Thermo Evolution 600 instrumenta. Za slučaj agara i agarnih nanokompozita, koji nisu mogli biti mereni u obliku rastvora (zbog želiranja), apsorpcioni spektri su snimani na tankim filmovima.

#### 2.2.2.4 *Emisiona spektroskopija u vidljivom i ultraljubičastom delu spektra elektromagnetnog zračenja*

Određivanje fotoluminescentnih karakteristika nanokompozita izvršeno je metodom emisione spektrofotometrije elektromagnetnog zračenja pomoću Perkin Elmer LS45 spektrofotometra. Odgovarajući emisioni mereni su u opsegu talasnih dužina od 200 do 800 nm, brzina snimanja iznosila je 100 nm/min, a veličina otvora monohromatora bila je 10 nm.

### 2.2.3 TERMIČKE METODE KARAKTERIZACIJE NANOKOMPOZITA POLIMERA

#### 2.2.3.1 *Ispitivanje termalne stabilnosti nanokompozita*

Termogravimetrijske krive čistih kopolimera su snimljene pomoću Elmer TGA2 uređaja u temperaturnom intervalu od 50 °C do 600 °C. Brzina grejanja je bila 60 Cmin<sup>-1</sup>.

### 2.2.4 ODREĐIVANJE ANTIMIKROBNIH AKTIVNOSTI NANOKOMPOZITA

#### 2.2.4.1 *Priprema mikrobnih kultura*

Gram pozitivna bakterija *Staphylococcus aureus* (ATCC 25922) i gram negativna bakterija *Escherichia coli* (ATCC 25923) su korišćene za određivanje antimikrobnih svojstava sintetisanih nanokompozita. Kulture su rasle u hranljivoj podlozi od agara sa dodatkom soja triptona (proizvođač Institut za imunologiju i virologiju Torlak, Beograd) na 37 °C u trajanju 24 h. Fiziološki rastvor sa dodatkom fosfatnog pufera (pH=7.2) korišten je kao tečna sredina u kojoj su testirana mikrobicidna svojstva nanokompozita.

#### 2.2.4.2 Ispitivanje uticaja nanokompozita na rast mikroorganizama

Kvantitativno ispitivanje uticaja nanokompozita na rast indikatorskih mikroorganizama izvršeno je prema ASTM E 2149-01 standardu. Priprema uzoraka je zavisila od tipa uzoraka.

Antimikrobna aktivnost P21-Ag, P11-Ag i P12-Ag nanokompozitnih filmova je merena na sledeći način: Staklene pločice (1 x 2cm) sa nanešenim filmovima čistog P12 ko-polimera i odogovarajućih nanokompozita su stavljene u epruvete sa 10 ml fiziološkog rastvora. Nakon toga je u rastvor dodat 0.1 ml razblažene suspenzije mikroorganizama (dobijenih rastvaranjem 1 ml inicijalnih inokuluma sa 9 ml fiziološkog fosfatnog pufera). Rezultujući rastvor (uz prisustvo uzorka) je mešan na vorteksnj mešalici u trajanju od 10 s, zatim inkubiran na 37 °C. Nakon inkubacije koja je trajala jedan i dva sata iz epruvete je uzeto 0.1 ml rastvora, koji je dalje razblažen sa sterilnim fiziološkim rastvorom (8.5 g NaCl u 1 l vode). 1 ml tako razređenih suspenzija je razliven u plastične Petri šolje prekrivene hranljivom podlogom. Nakon inkubacije od 24 h na 37 °C izvršeno je brojanje formiranih kolonija.

Antimikrobna aktivnost alginat-ZnO uzoraka je merena na rastvorima dobijenim rastvaranjem 15 mg nanokompozita u 15 ml vode. U epruvete u kojoj se nalazi 9 ml fiziološkog rastvora sa dodatkom 1 ml razblaženih suspenzija mikroorganizama zasebno je dodato kontrolni uzorak i vodeni rastvori svih alginat-ZnO (1, 2 i 3) nanokompozita zapremine 0.1 i 1 ml. Dobijene smeše su mešane pomoću vorteksne mešalice 10 s, a zatim inkubirane na 37 °C. Nakon 1 h i 2 h inkubacije, iz epruveta su uzeti su uzorci zapremina 0.1 ml i dodatno razblaženi sterilni fiziološkim rastvorom (8.5 g NaCl u 1 l vode). Nakon toga je 0.1 ml dobijenih razređenih suspenzija razliven je u plastične Petri šolje prekrivene slojem hranjive podloge. Nakon inkubacije od 24 h na 37 °C izvršeno je brojanje formiranih kolonija. U slučaju agar-ZnO i agar-Ag nanokompozita, metode pripreme uzoraka i merenja su bile iste kao u slučaju alginat-ZnO nanokompozita. Jedina razlika je što je u epruvete dodavano samo 0.1 ml nanokompozita.

U svim navedenim slučajevima vrednost procenta redukcije R izračunata je pomoću formule:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (2)$$



ovde je  $C_0$  broj kolonija iz kontrolnog uzorka dok je  $C$  broj kolonija nakon izlaganja uticaju nanokompozita.  $CP$  i  $CNC$  su broj formiranih kolonija po mililitru u slučaju polimera i nanokompozita.

Deo 3

TEORIJSKE I NUMERIČKE METODE

## OPTIČKE OSOBINE METALNIH I METAL-OKSIDNIH NANOČESTICA

---

Svojstvo nanokompozita polimera sa nanočesticama metala i metal-oksida da apsorbuje elektromagnetno zračenje u uskom intervalu talasnih dužina u ultraljubičastom, vidljivom ili infracrvenom delu spektra predstavlja ključnu karakteristiku ovih materijala. Samim tim razumevanje optičkih karakteristika nanokompozita predstavlja jednu od najistraživanijih oblasti nanotehnologije.

### 3.1.1 OPTIČKE OSOBINE METALNIH NANOČESTICA

#### *Uvod u apsorpciju elektromagnetnih talasa*

Makroskopska elektrodinamika predstavlja pokušaj objašnjenja elektromagnetnih osobina materijala. Naelektrisane čestice su izvori elektromagnetnog polja i mogu se okarakterisati parametrima gustine naelektrisanja i struje dok se generisano elektromagnetno polje opisuje jačinom električnog  $\mathbf{E}$  i magnetnog polja  $\mathbf{B}$ . Lorencova sila je uzajamna veza između gustine naelektrisanja i struje sa jedne strane i jačine električnog i magnetnog polja sa druge. Ova uzajamna veza je najbolje opisana Maksvelovim jednačinama:

$$\nabla E = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (3)$$

$$\nabla B = 0 \quad (4)$$

$$\nabla \times E + \frac{\partial B}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

$$\nabla \times B = \mu_0(j + \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t}) \quad (6)$$

gde su  $\epsilon_0, \mu_0$  dielektrična konstanta i magnetna permeabilnost vakuuma. Za slučaj da se posmatrani sistem nalazi u nekom dielektričnom medijumu dolazi do zamene  $\epsilon_0 \rightarrow \epsilon$  i  $\mu_0 \rightarrow \mu$ , gde su  $\epsilon, \mu$  dielektrična i magnetna propustljivost sredine, odnosno skalarne konstante specifične za konkretnu sredinu [225].

U slučaju vremenski promenljivog elektromagnetnog polja:

$$E = E_0 \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x} - i\omega t), \quad B = B_0 \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x} - i\omega t) \quad (7)$$

koje se nalazi u linearnom, izotropnom, homogenom dielektričnom medijumu, koristeći jednačine (3)-(6) dobijamo:

$$\nabla^2 E + k^2 E = 0, \quad \nabla^2 B + k^2 B = 0 \quad (8)$$

ovde su  $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$ . Apsorpcija površinskog plazmona metalne čestice je teoretski opisana Maksvelovim jednačinama. Prvi koji je ponudio rešenje za slučaj sferne čestice je Gustav Mie 1908 [226]. On je rešio Maksvelove jednačine za slučaj interakcije elektromagnetnog talasa sa malom sfernom česticom pretpostavljajući istu dielektričnu funkciju kao za makroskopski kristal metala. Dobijeno je da je poprečni presek ekstincije skup oscilacija multipola. Dobijena rešenja za poprečni presek ekstincije i rasejanja su:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{\eta |k|^2} \sum_{L=0}^{\infty} (2L+1) \operatorname{Re}\{a_L + b_L\} \quad (9)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=0}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (10)$$

ovde je

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\eta'_L(x) - \psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (11)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\eta'_L(x) - m\psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (12)$$

$n$  je kompleksni indeks refrakcije metalne čestice,  $n_m$  je realni indeks refrakcije okolnog medijuma,  $m$  je odnos kompleksnog i realnog indeksa refrakcije  $m = n/n_m$ ,  $k$  je talasni vektor,  $x = |k|r$ , dok su  $\psi_L$  i  $\eta_L$  Rikati-Beselove cilindrične funkcije.  $L$  je sumacioni indeks pri čemu  $L=1$  odgovara dipolnim oscilacijama,  $L=2$  je povezano sa kvadipolnim oscilacijama.

### *Aproksimacija diskretnih dipola*

Optički spektar metalnih nanočestica se dobijaju rešavanjem Maksvelovih jednačina, međutim problem je što se egzaktna rešenja dobijaju jedino u slučaju specifičnih oblika kao što su sfere, sferoidi ili beskonačni cilindri. Odatle se javila potreba za metodama aproksimacije u proračunima optičkih spektara. Jedna od metoda je aproksimacija diskretnih dipola ADD (u originalu “discrete dipol approximation”). U aproksimaciji diskretnih dipola, posmatrani objekat se aproksimira grupom tačkastih dipola. Samim tim posmatrani objekat može imati bilo koji oblik, jedino ograničenje koje postoji pri primeni ADD-a je u interdipolarnom rastojanju  $d$  koje mora biti manje u odnosu na veličinu objekta kao i u odnosu na talasnu dužinu  $\lambda$ . Drugi kriterijum je dobro opisan jednačinom (13).

$$|m|kd < 1 \quad (13)$$

ovde je  $m$  kompleksni refrakcioni indeks dok je  $k \equiv 2\pi/\lambda$  ( $\lambda$  je talasna dužina u vakumu). Za slučaj kada se objekat nalazi u dielektričnom medijumu potrebno je uvesti korekciju refrakcionog indeksa na relativni refrakcioni indeks:

$$m(\omega) = \frac{m_{\text{objekta}}(\omega)}{m_{\text{sredine}}(\omega)} \quad (14)$$

ili na relativnu dielektričnu funkciju:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\varepsilon_{\text{objekta}}(\omega)}{\varepsilon_{\text{sredine}}(\omega)} \quad (15)$$

*Teoretska osnova aproksimacije diskretnih dipola*

Pod pretpostavkom da je telo dielektrično, ali ne i magnetno i da je električna propustljivost izotropna, dobijamo opšti oblik jednačine električnog polja:

$$E(r) = E^{inc}(r) + \int_{V/V_0} d^3r' \bar{G}(r, r') \chi(r') E(r') + M(V_0, r) - \bar{L}(\partial V_0, r) \chi(r) E(r) \quad (16)$$

ovde su:  $E^{inc}(r)$  i  $E(r)$  unutrašnje i totalno električno polje u tački  $r$ ,  $\chi(r)$  je susceptibilnost okoline u tački  $r$ ,  $\bar{G}(r, r')$  je Grinova funkcija. Diskretizacija jednačine električnog polja (16), a samim tim i prelazak na aproksimaciju diskretnog dipola, se vrši tako što se zapremina tretira kao unija podzapremina  $V = \cup_{i=1}^N V_i$ , gde je  $N$  ukupan broj podzapremina. Takođe se pretpostavlja postojanje fiksne tačke  $r_i$  unutar svake podzapremine  $V_i$  čiji je ona centar kao i da je  $r = r_i$ . Uvođenjem jednačine

$$\int_{V_j} d^3r' \bar{G}(r_i, r') \chi(r') E(r') = V_j \bar{G}_{ij} \chi(r_j) E(r_j) \quad (17)$$

u jednačinu (16) dobijamo

$$E_i = E_i^{inc} + \sum_{j \neq i} \bar{G}_{ij} V_j \chi_j E_j + (\bar{M}_i - \bar{L}_i) \chi_i E_i \quad (18)$$

korišćenjem diskretizovanog električnog polja i nizom aproksimacija dobijaju se poprečni preseki za apsorpciju i ekstinkciju:

$$C_{abs} = 4\pi k \sum_i \int_{V_i} d^3r' \text{Im}(\chi(r')) |E(r')|^2 \quad (19)$$

$$C_{ext} = 4\pi k \sum_i \int_{V_i} d^3r' \text{Im}(\chi(r')) [E^{inc}(r')]^* \quad (20)$$

ovde je sa \* označena kompleksna konjugacija.

Metalni oksidi pripadaju grupi poluprovodnika koji poseduju potpuno popunjenu valentnu zonu i slabo popunjenu provodnu zonu. Da bismo opisali zonsku strukturu poluprovodnika, poći ćemo od modela slobodnog elektrona, računavajući promenu njegove talasne funkcije usled interakcije sa tačkastim naelektrisanjem koje predstavlja čvorove kristalne rešetke. U modelu slobodnog elektrona, impuls elektrona proporcionalan sa talasnim brojem  $\vec{k}$  je u vezi sa talasnom dužinom  $k = 2\pi/\lambda$ . Za slučaj jednodimenzionalne rešetke, rešavanjem Šredingerove (Shrödinger) jednačine slobodnog elektrona u funkciji talasne dužine (talasnog vektora), dobija se sledeći izraz za energiju slobodnog elektrona:

$$E = \frac{k^2 h^2}{8\pi m_e^*}. \quad (21)$$

Ovde je  $k$  talasni vektor,  $h$  Plankova (Planck) konstanta,  $m^*$  efektivna masa elektrona. Iz jednačine (21) vidimo da je u funkciji  $k$ , oblik energetske zone parabolican. Koristeći aproksimaciju efektivnih masa, uticaj periodičnog potencijala okolnog kristala se računa preko promene mase nosioca naelektrisanja u efektivnu masu. Parabolični oblik jednačine (21) odgovara za slučaj slobodnog elektrona poluprovodnika, ali sa efektivnom masom [17]. Posmatrajmo sada slučaj kada se poluprovodnik ozrači energijom fotona koja je veća od energetske procepa ( $h\nu > E_g$ ). Elektron će posle zračenja biti prebačen iz valentne u provodnu zonu, ostavljajući pozitivno naelektrisanu šupljinu. Šupljina predstavlja manjak negativnog naelektrisanja, pa se može posmatrati kao pozitivno naelektrisanu česticu u valentnoj zoni koja poseduje svoju efektivnu masu. Par elektron-šupljina se naziva ekscitonom i njihovo međusobno rastojanje se može izračunati korišćenjem Borovog (Bohr) modela [227]

$$r = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 \mu} \quad (22)$$

gde je  $r$  poluprečnik sfere definisan rastojanjem elektron-šupljina,  $\epsilon$  je dielektrična konstanta poluprovodnika,  $\mu$  je redukovana masa para elektron-šupljina definisana sa

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}. \quad (23)$$

U jednačini (23) mase elektrona i šupljine se izračunavaju preko svojih efektivnih vrednosti koje se dobijaju preko jon ciklotronske rezonance. Za većinu poluprovodnika ove efektivne vrednosti iznose od  $0.1 m_e$  do  $3 m_e$ , pa se njihovim uvrštavanjem u jednačinu (22) dobija Borov radijus u intervalu od 1 do 20 nm [228–231]. U slučaju kada dijametar čestice padne ispod veličine Borovog radijusa ekscitona dolazi do promene energetske nivoa u poluprovodniku usled takozvanih kvantnih efekata veličine. Ovoj promeni energetske nivoa sa promenom dijametra čestica ekvivalentna je promena energije elektrona koji se nalazi u potencijalnoj jami sa promenom njene širine. Koristeći se modelom potencijalne jame i u aproksimaciji efektivnih masa, Brus (Brus) je izveo model koji povezuje veličinu promene energetske procepa sa radijusom nanočestica. Po Brusovom modelu [35, 36], hamiltonijan koji opisuje eksciton unutar kristalne strukture sastoji se od kinetičkih članova elektrona i šupljine kao i od člana njihove Kulonove interakcije

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_h}\nabla_h^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_h|}, \quad (24)$$

gde su  $m_e$  i  $m_h$  efektivne mase elektrona i šupljine,  $\epsilon$  dielektrična konstanta kristalne rešetke. Prebacivanjem u sistem centra mase, dobijamo dve čestice, česticu centra mase  $\vec{R}$ ,  $M$

$$\vec{R} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_h \vec{r}_h}{m_e + m_h} \quad M = m_e + m_h \quad (25)$$

i relativnu česticu  $\vec{r}$ ,  $\mu$

$$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}. \quad (26)$$

Prelaskom u sistem centra mase, hamiltonijani koji opisuju navedeni sistem čestica dati su u obliku

$$\vec{H}_R = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 \quad (27)$$

$$\vec{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r}. \quad (28)$$

U jednačini (27) koja opisuje česticu centra mase postoji samo kinetički član, zato što se čestica kreće slobodno. U jednačini (28) se uključuje i Kulonov potencijal i u potpu-



nosti je ekvivalentan hamiltonijanu vodonikovog atoma. Rešavanjem jednačine (28), Brus [35] je dobio sledeću formulu koja daje vezu između energije prvog pobuđenog stanja ekscitona i veličine poluprovodne nanočestice:

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2 \mu} - \frac{1.786e^2}{\epsilon r} \quad (29)$$

gde je  $E = E_g$  veličina energetskog procepa makroskopskog kristala,  $\mu$  je relativna masa čestice,  $r$  je poluprečnik nanočestice. Jednačina (29) se sastoji od tri člana, pri čemu je prvi član energija procepa makroskopskog kristala, tj. u slučaju kada su prostorne dimenzije poluprovodnika daleko veće od De Broljevih (de Broglie) talasnih dužina. Drugi član predstavlja energiju lokalizacije ekscitona unutar potencijalne jame određene veličinom nanočestice. Treći član uključuje promenu energije ekscitona usled postojanja Kulonove interakcije elektrona i šupljine. Analizom jednačine (29) može se zaključiti da energija lokalizacije počinje da dominira sa smanjenjem radijusa čestice. Brusov model predstavlja najkorišćeniji model za opisivanje veličine energetskog procepa u funkciji veličine poluprovodničkih nanočestica.

## TEORIJA FUNKCIONALNIH GUSTINA

Teorija funkcionalnih gustina je kvantno mehanički model koji se koristi u hemiji i fizici radi ispitivanja elektronske strukture kompleksnih sistema atoma i molekula. Pomoću ove teorije se osobine višelektronskih sistema određuju korišćenjem funkcionala koji zavise od elektronske gustine. Zbog čega je i ovaj model dobio naziv teorija funkcionalnih gustina. Ovde ćemo predstaviti osnove teorije funkcionalnih gustina.

## 3.2.1 TEORIJA FUNKCIONALNIH GUSTINA

Obično se kod proračuna višeelementnih elektronskih struktura, jezgro tretira kao fiksirano i ovo je poznata Born-Openhajmerova aproksimacija što za posledicu ima statični spoljni potencijal u kome se elektroni kreću. Talasna funkcija  $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  koja opisuje stacionarno stanje elektrona odgovara Šredingerovoj jednačini

$$\hat{H}\psi = [\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}]\psi = \left[ \sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^N U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \psi = E\psi \quad (30)$$

ovde je  $N$  broj elektrona,  $\hat{T}$  je kinetički član,  $\hat{V}$  potencijalni član a  $\hat{U}$  predstavlja elektron-elektron interakciju. Postoji veliki broj metoda koji se bave rešavanjem ovakvog hamiltonijana. Na primer razvijanje talasnih funkcija u Slaterove determinante ili Hartri-Fokov metod, međutim pomenute metode zahtevaju kompjuterske resurse kao i dugo vreme kalkulacije. Teorija funkcionalnih gustina pruža alternativu jer mapira problem više tela koji su opisani elektron-elektron interakcijom ( $\hat{U}$ ) u problem jednog tela bez člana  $\hat{U}$ . U teoriji funkcionalnih gustina glavna varijabla je gustina čestica  $n(\vec{r})$  koja je definisana preko normalizovanih talasnih funkcija  $\psi$

$$n(\vec{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (31)$$

Ova jednačina je reverzibilna odnosno za datu gustinu osnovnog stanja  $n_0(\vec{r})$  moguće je izračunati odgovarajuću talasnu funkciju osnovnog stanja  $\psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ , gde je  $\psi_0$  je unikatni funkcional od  $n_0$ . To znači da je vrednost neke observable takođe funkcional od  $n_0$  na primer energija osnovnog stanja je funkcional  $n_0$

$$E_0 = E[n_0] = \langle \psi[n_0] | [\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}] | \psi[n_0] \rangle \quad (32)$$

Funkcional potencijalne energije  $\langle \psi[n_0] | [\hat{V}] | \psi[n_0] \rangle$  se takođe može napisati preko gustine osnovnog stanja odnosno  $V[n_0] = \int V(\vec{r})n_0(\vec{r})d^3r$ . Ovo povlači da se spoljni potencijal može napisati preko generalne gustine stanja  $n$ . Funkcional  $V[n]$  se naziva neuniverzalni funkcional jer on direktno zavisi od sistema koji se posmatra, dok su funkcionali kinetičke energije  $T[n]$  i energije interakcije elektrona  $U[n]$  univerzalni. Ukupna energija sistema izražena preko gustine stanja je data izrazom

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int V[\vec{r}]n[\vec{r}]d^3r \quad (33)$$

gde je zadnji član funkcional potencijalne energije izražen preko generalne gustine stanja. Minimalizacijom energetskog funkcionala se dobijaju osnovna stanja gustine  $n_0$  a samim tim i vrednosti osnovnih stanja svih opservabli. Minimalizacija se obično rešava primenom Lagranževog metoda. Prvo se reši energetski funkcional u kome nije uračunat potencijal elektron-elektron interakcije

$$E_s[n] = \langle \psi_s[n] | [\hat{T} + \hat{V}_s] | \psi_s[n] \rangle \quad (34)$$

ovde je  $\hat{V}_s$  spoljni efektivni potencijal u kome se čestice kreću tako da je

$$n_s(\vec{r}) \stackrel{def}{=} n(\vec{r}). \quad (35)$$

Na ovaj način je sada moguće rešiti Kohn-Sham ovu jednačinu za neintereagujući sistem

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (36)$$

koja daje orbitale  $\phi_i$  koje opet reprodukuju gustinu stanja  $n(\vec{r})$  početnog i originalnog sistema više tela

$$n_s(\vec{r}) \stackrel{def}{=} n(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (37)$$

Efektivni potencijal jedne čestice može biti napisan na sledeći način

$$V_s(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{e^2 n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + V_{XC}[n_s(\vec{r})] \quad (38)$$

ovde je drugi član Hartrijev član koji opisuje elektron-elektron Kulonovo odbijanje, dok se član  $V_{XC}$  naziva potencijal zamene i korelacije. Član  $V_{XC}$  uračunava interakciju između više čestica. Pošto Hartijev član zavisi od gustine stanja  $n(\vec{r})$  koja zavisi od orbitala  $\phi_i$  koje opet zavise od efektivnog potencijala jedne čestice  $V_s$ , problem Kohn-Sham-ove jednačine se rešava iteracijom. Obično se počne tako što se pretpostavi početno  $n(\vec{r})$  a zatim izračuna odgovarajuće  $V_s$  i reši Kohn-Sholova jednačina koja daje  $\phi_i$ . Iz ove orbitale se zatim izračunava nova gustina i sve ponovo sve dok se ne dostigne konvergencija.

Glavni problem teorije gustine stanja je što se egzaktne funkcionali za razmenu i korelaciju ne znaju, jedini slučaj kada se znaju je slučaj slobodnog elektronskog gasa. Zbog toga se primenjuju aproksimacije koje omogućavaju dosta tačno izračunavanje odgovarajućih fizičkih veličina. U fizici se najčešće koristi aproksimacija lokalnih gustina gde funkcional zavisi samo od gustine stanja u koordinati gde se evaluira funkcional

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{XC}(n)n(\vec{r})d^3r \quad (39)$$

Pokušaj da se aproksimira energija razmene i korelacije nas dovodi do najčešće korišćene aproksimacije poznate kao Becke 3 parametarski Lee-Yang-Parr što skraćeno daje B3LYP. U sledećem poglavlju ćemo dati osnove ove aproksimacije.

### 3.2.2 B3LYP

B3LYP pripada grupi hibridnih funkcionala. Hibridni funkcionali su aproksimacije funkcionala energije razmene i korelacije u teoriji funkcionalnih gustina koje uračunavaju deo egzaktne razmene iz Hartree-Fock-ove teorije sa razmenom i korelacijom iz dugih izvora (empirijskih ili dobijenih *ab initio* proračunom). Pošto se funkcio-

nal energije razmene izražava preko orbitala dobijenih iz Kohn-Sham-ove jednačine dodaje mu se izraz “implicitni” funkcional gustine. Obično se hibridni funkcional razmene i korelacije konstruiše kao linearna kombinacija Hartree-Fock-ovih funkcionala razmene  $E_x^{HF}$ :

$$E_x^{HF} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(r_2) \psi_j(r_2) dr_1 dr_2 \quad (40)$$

Parametri koji određuju težinu svakog individualnog funkcionala se dobijaju iz fitovanja eksperimentalnih podataka ili iz tačno izračunatih termohemijskih podataka.

Za slučaj B3LYP funkcional razmene i korelacije je:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}), \quad (41)$$

gde su  $a_0=0.20$ ,  $a_x=0.72$  i  $a_c=0.81$  parametri. Dok su  $E_x^{GGA}$  i  $E_c^{GGA}$  aproksimacije gradijenta, prva je funkcional razmene Becke [232] dok je druga funkcional korelacije dobijen od Lee, Yang-a i Parr-a za B3LYP [233]. Takođe je  $E_c^{LDA}$  aproksimacija lokalne gustine primenjena na funkcional korelacije.

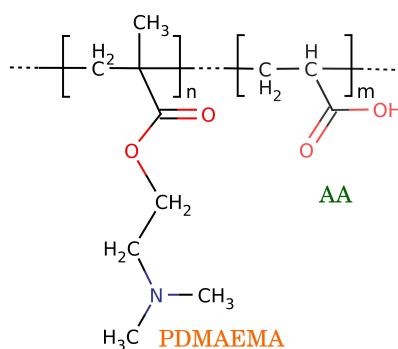
Deo 4

## REZULTATI I DISKUSIJA

## NANOKOMPOZITI PDMAEMA-KO-AK SA Ag NANOČESTICAMA

### 4.1.1 POLI(2-(DIMETILAMINO)ETIL METAKRILAT- KO-AKRILNA KISELINA

Poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat- ko-akrilna kiselina kopolimer (PDMAEMA-ko-AK) pripada sintetičkim polimerima. PDMAEMA-ko-AK se sastoji od kombinacije dva monomera: 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMAEMA) i akrilne kiseline (AK) (slika 9). Ovaj kopolimer do sada nije sintetisan i iz tog razloga ćemo jedan deo poglavlja posvetiti njegovim monomernima i njihovim homopolimerima.



Slika 9: Strukturna formula PDMAEMA-ko-AK kopolimera

### POLI 2-(DIMETILAMINO)ETIL METAKRILAT

Polidimetilaminoetil metakrilat (PDMAEMA) je jonski polimer sintetisan radikal-skom polimerizacijom. Pripada grupi polielektrolita, polimera kod kojih osnovna jedinica nosi elektrolitnu grupu. Usled prisustva elektrolitne grupe polielektrolitni polimeri su rastvorljivi u vodi i na osnovu rastvorljivosti se mogu podeliti na slabe i jake. Jaki polielektroliti su oni koji se potpuno rastvaraju u rastvaraču za većinu pH vrednosti, dok se kod slabih polielektrolita konstanta disocijacije kreće u intervalu od 2 do 10. Interesantna klasa polielektrolita su poliamfoliti koji nose i katjonsku i

anjonsku monomersku jedinicu; interakcija između ova dva monomerna člana ima za posledicu komplikovanije osobine. Ovakvi polimeri se obično rastvaraju samo ako je dodato dovoljno soli koja blokira interakciju između suprotno naelektrisanih segmenata.

PDMAEMA spada u grupu katjonskih polimera, a strukturna formula njegove monomerne jedinice se takođe može videti na slici 9. Kao što se može uočiti, monomerna jedinica DMAEMA (hemijaska formula  $C_8H_{15}NO_2$ ), sa jedne strane poseduje tercijalnu amino grupu koja svojim hemijskim sastavom utiče na rastvorljivost monomera, kao i na njegova dipolna svojstva. U sastav ulazi metakrilatna grupa koja poseduje dvostruku hemijsku vezu između ugljenika i preko koje se nakon stvaranja slobodnih radikala odvija polimerizacija. Eksperimentalno je uočeno da PDMAEMA može da kondenzuje plazmid DNK u male komplekse. Mogućnost pravljenja malih kompleksa je ključna jer se unošenje stranog materijala u ćeliju odigrava preko endocitose [234].

#### *Akrilna kiselina (AK)*

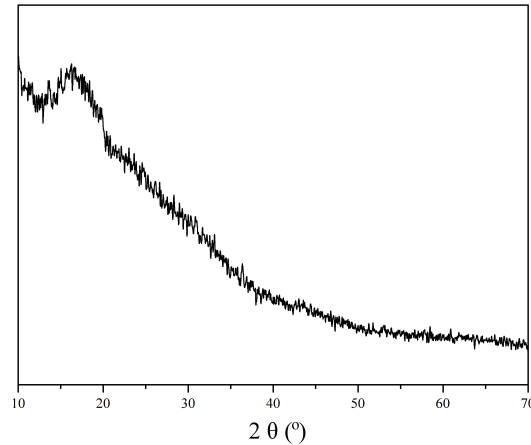
Akrilna kiselina (formula  $C_3H_4O_2$ ), je najprostija karboksilna kiselina, pri čemu se vinilna grupa nalazi na mestu  $\alpha$ -ugljenika. U čistom obliku akrilna kiselina je bezbojna tečnost čija molekularna težina AK iznosi 72.1, tačka ključanja je oko  $139\text{ }^\circ\text{C}$ , tačka topljenja je oko  $13\text{ }^\circ\text{C}$  a gustina 1.05. Preko dvostruke veze u vinilnoj grupi, formiranjem slobodnog radikala, akrilna kiselina se polimerizuje u poliakrilnu kiselinu. Staklasti prelaz poliakrilne kiseline je oko  $106\text{ }^\circ\text{C}$ . Poliakrilna kiselina spada u hidrofilne biokompatibilne polimere, a kao sirov materijal, monomer ima široku primenu u proizvodnji akrilnih estera, kao što su metil akrilat, etil akrilat itd. Ovi akrilati su ranije korišćeni za dobijanje termoočvršćujućih smola. Takođe, sredinom 80-ih godina prošlog veka, na bazi ovog monomera su sintetisani superapsorbujući polimeri koji su u mogućnosti da apsorbuju tečnost i do sto puta veće mase od svoje sopstvene. Poliakrilna kiselina ima široku primenu u biotehnologiji [235–238].

##### *4.1.1.1 Strukturne osobine PDMAEMA-ko-AK kopolimera*

Strukturna formula PDMAEMA-ko-AK kopolimera je prikazana na slici 9. Kopolimer je sintetisan sa tri različita molarna odnosa monomernih jedinica, 1:2, 1:1 i 2:1,



a dobijeni kopolimeri su označeni sa P12, P11 i P21. Brojevi u oznakama kopolimera predstavljaju odnos udela monomera DMAEMA:AK; za slučaj 1:2 imamo na jedan udeo DMAEMA i dva molarna udela AK. U sva tri slučaja smo dobili da kopolimeri nemaju kristalnu strukturu. XRD spektar kopolimera P11 na slici 10 je tipičan za amorfne materijale. XRD spektri kopolimera P11 i P21 su slični spektru prikazanom na slici.



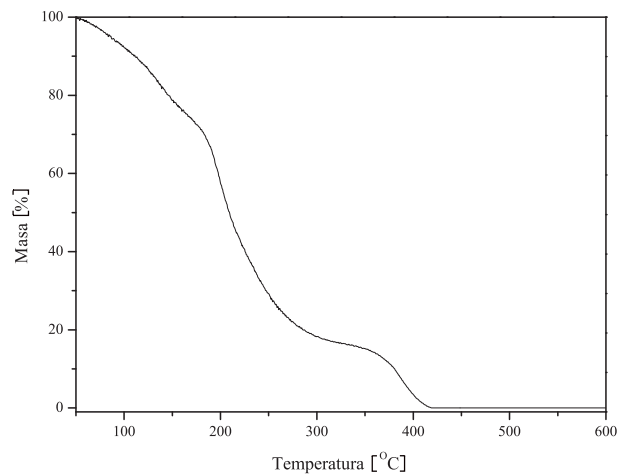
Slika 10: XRD spektar P11 kopolimera

#### 4.1.1.2 Termičke osobine PDMAEMA-ko-AK kopolimera

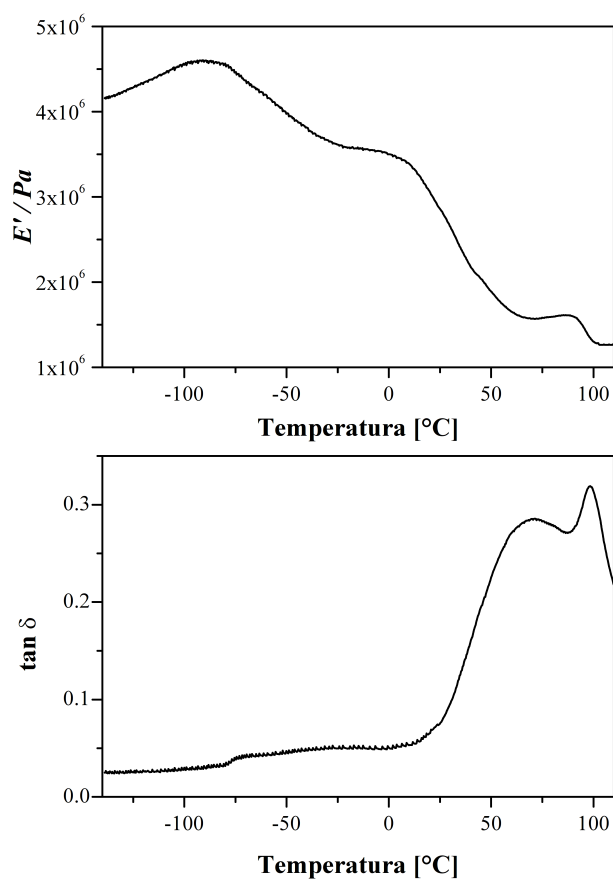
Kriva termičke degradacije P12 kopolimera je prikazana na slici 11. Može se videti da se degradacija sastoji od dva osnovna procesa. Prvi proces, koji počinje na otprilike 190 °C, mnogo je izraženiji i tokom njega polimer gubi najveći deo mase. Ovaj proces je posledica kidanja veza duž glavnih lanaca kopolimera, pri čemu se formiraju isparljive komponente male molekulske mase. Drugi proces počinje na 375 °C i nakon njega dolazi do totalne dekompozicije materijala.

Diferencijalna skanirajuća kalimetrija (DSK) kopolimera PDMAEMA-ko-AK nije pokazala postojanje faznog prelaza. Kriva toplotnog kapaciteta je bila glatka što može da znači da je staklasti prelaz toliko širok da se ne može uočiti. Zbog ovoga smo izvršili dinamičku mehaničku analizu (DMA) na uzorku P11. Tehnika DMA je mnogo više osetljiva na relaksacione prelaze u polimeru.

Na slici 12 je prikazana kriva zavisnosti elastičnog modula ( $E'$ ) i tangenta gubitka ( $\tan\delta$ ) u funkciji temperature. Kriva  $\tan\delta$  pokazuje relaksacioni prelaz na -71°C i široki pik u intervalu od 25 do 110°C. Pomenuti pik je očigledno posledica superpozicije



Slika 11: Kriva termičke degradacije P12 kopolimera

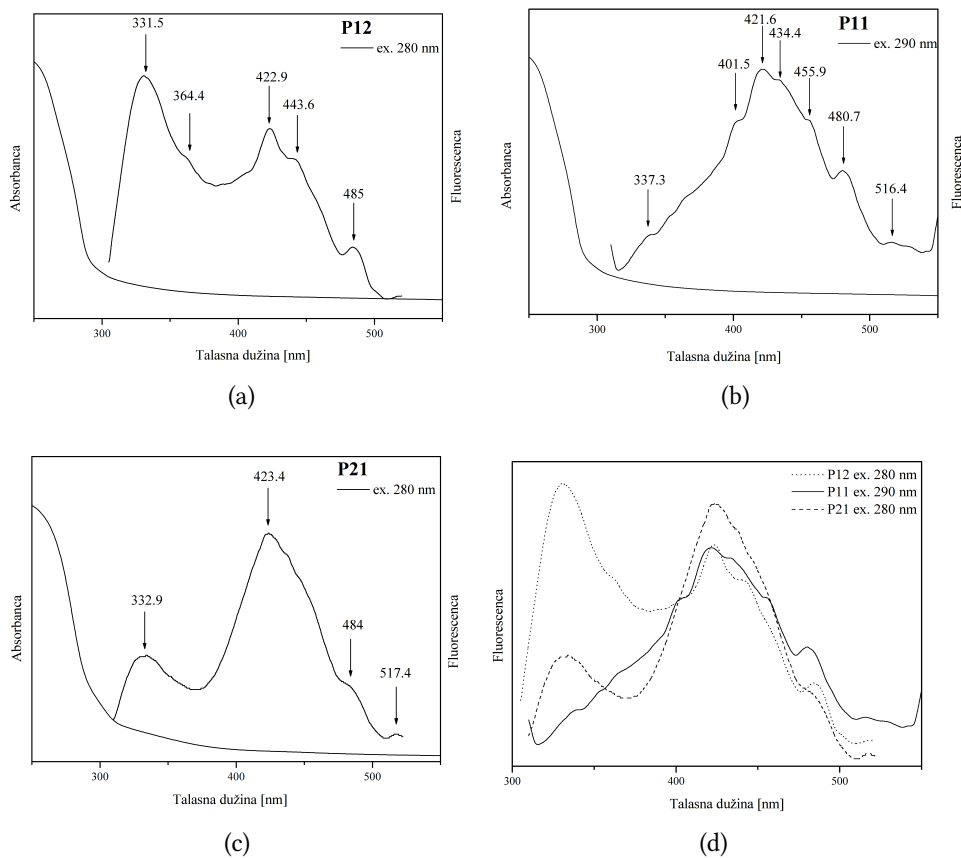


Slika 12: a) Elastični moduo ( $E'$ ) i tangens gubitka ( $\tan \delta$ ) i b) tangens gubitaka ( $\tan \delta$ ) P11 kopolimera u funkciji temperature

dva prelaza koji se odigravaju na  $\sim 68^\circ\text{C}$  i  $\sim 100^\circ\text{C}$ . Položaj relaksacionog prelaz koji se odigrava na višoj temperaturi je veoma blizak temperaturi staklastog prelaza čiste poliakrilne kiseline od  $\sim 106^\circ\text{C}$  [239]. Ovaj rezultat sugeriše da su u kopolimeru prisutni veći blokovi AA jedinica. Staklasti prelaz za PDMAEMA homopolimera [240]

se nalazi  $\sim 23$  °C tako da je širok pik koji se nalazi u temperaturnom intervalu od 25 do 90°C na slici 12 verovatno povezan sa aktivacijom DMAEMA-AA segmenata različitih dužina i uređenosti. Staklasti prelaz kod kopolimera zavisi od kontribucije monomera u kopolimeru [241], DiMarzio-Gibbs-ova jednačina [242] daje dobar uvid u ovaj problem. Kao što se može videti, PDMAEMA-AA kopolimer je heterogen materijal. Što se tiče prelaza koji je primećen na niskoj temperaturama ( $-71$  °C) on je očigledno povezan sa lokalnim relaksacijama, ali sam mehanizam ovog procesa tek treba da se ispita.

#### 4.1.1.3 Optičke osobine PDMAEMA-ko-AK kopolimera



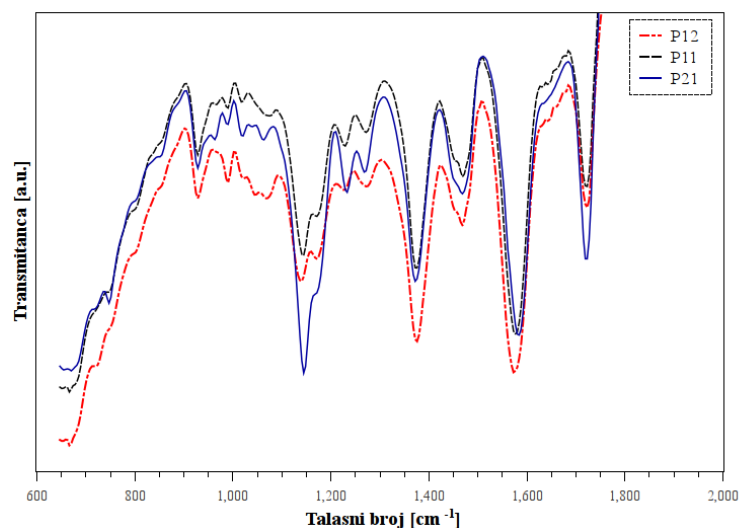
Slika 13: Apsorpcioni i emisioni spektri a) P12, b) P11, c) P21 kopolimera. d) Poređenje emisio-nih spektara P12, P11, P21 kopolimera

Na slici 13 su prikazani apsorpcioni i emisioni spektri P12, P11 i P21 polimera re-spektivno. Na slici 13d su radi poređenja prikazani emisioni spektri sva tri kopolimera. Apsorpcija kopolimera raste sa opadanjem talasne dužine u vidljivom delu spektra, a na talasnim dužinama ispod 300 nm uočava se nagli porast apsorpcije. Sa druge

strane, emisijski spektri tri polimera dobijeni ekscitacijom na 280 nm se razlikuju. Sa porastom udela PDMAEMA monomera pojačava se intenzitet linija pozicioniranih oko 423 nm. Takođe, kopolimer P11 pokazuje najveći broj linija u emisijskom spektru.

#### 4.1.1.4 Vibracioni (FTIC) spektri PDMAEMA-ko-AK kopolimera

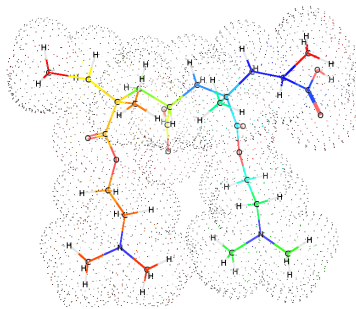
Infracrveni spektri P12, P11 i P21 kopolimera su prikazani na slici 14. U slučaju kompleksnih kopolimera, karakteristične linije se mogu povezati sa vibracijama nekoliko različitih grupa molekula unutar kopolimera. Da bismo što bolje razumeli eksperimentalno dobijene infracrvene spektre, uradili smo kompjutersku simulaciju vibracija lanca kopolimera PDMAEMA-ko-AK. Simulirali smo kopolimer koji se sastoji od dva monomera DMAEMA i dva monomera AK poređanih naizmenično (slika 15). Poređenje eksperimentalno dobijenog spektra i spektra dobijenog simulacijom je prikazano na slici 16. U tabeli 1 su, radi poređenja, dati položaji i tumačenja karakterističnih linija eksperimentalnog i simuliranog IC spektra. Linije infracrvenog spektra dobijene eksperimentalnim putem su prikazane u prvoj koloni. U drugoj koloni se nalaze moguće interpretacije linija prema literaturnim vrednostima [243–246].



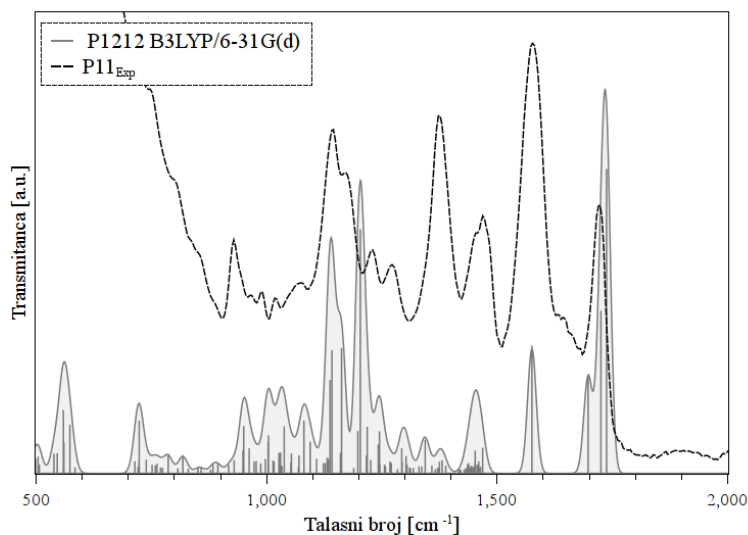
Slika 14: Infracrveni spektri P12, P11 i P21 kopolimera

Infracrveni spektar je izračunat korišćenjem programa Gamess (program za *ab initio* molekularnu kvantnu hemiju) [247, 248] i rezultati simulacije su predstavljeni u trećoj koloni. Simulirani lanac kopolimera PDMAEMA-ko-AK (slika 15) je prvo optimizovan na konfiguraciju sa minimalnom energijom. Vrednosti za međuatomska rastojanja kao i uglovi dobijeni optimizacijom su pokazala dobro slaganje sa karakte-

rističnim literaturnim vrednostima [249]. Vrednosti rastojanja i uglova za kopolimer na slici 15, koji je korišćen u proračunima, su date u dodatku A. Zatim je na optimizovani lanac primenjen hibridni B3LYP metod, koji odgovara kombinaciji troparametarskog Becke-ovog funkcionala (B3) [250] i Lee-Yang-Parr-ovom (LYP) fitu za korelaciju elektrona [233], zajedno sa polarizovanim bazisnim setom 6-31G(d) [251]. Detaljni teorijski opis B3LYP metoda se nalazi u odeljku 3.2.2. Treba napomenuti da su vibracione frekvence dobijene simulacijom veće od eksperimentalno dobijenih vrednosti jer se pri proračunu zanemaruju mehanički anharmonicitet, korelacija elektrona kao i efekat odabira bazisnog seta. Zbog toga su razvijeni različiti metodi skaliranja dobijenih rezultata. U eksperimentalnom spektru PDMAEMA-ko-AK kopolimera nalazi se dominantna linija na  $1729\text{ cm}^{-1}$  koja je tipični predstavnik vibracije istezanja dvostruke veze C=O. U izračunatom spektru linija koja odgovara vibraciji C=O se nalazi na  $1829.0\text{ cm}^{-1}$  i zbog tog je on skaliran za faktor 0.95. Ova vrednost faktora skaliranja je bliska vrednosti 0.964 koju su u svom radu uveli Scott i Radom [252, 253] za slučaj skaliranja frekvenci dobijenih proračunom B3LYP/6-31G(d). Skalirane vrednosti frekvence su date u trećoj koloni tabele 1. IC spektar dobijen simulacijom je konstruisan na osnovu skaliranih frekvenci sa Gausovom raspodelom za svaku liniju. Takođe, parametar koji odgovara vrednosti širine pika na polovini maksimuma (FWHM) je podešen na  $11\text{ cm}^{-1}$  [254]. Kao što se može videti na slici 16, postoji dobro slaganje između eksperimentalno dobijenog spektra i spektra dobijenog kompjuterskom simulacijom. Izračunavanja su sugerisala na poreklo nekih linija, kao i da u nekim slučajevima linije predstavljaju superpoziciju vibracija različitih delova polimera.



Slika 15: Šematski prikaz P1212 lanca korišćenog u numeričkim simulacijama



Slika 16: Poređenje eksperimentalnog IC spektra P11 sa IC spektrom dobijenim numeričkom simulacijom tabela

#### 4.1.1.5 Nuklearna magnetna rezonanca (NMR) PDMAEMA-ko-AK kopolimera

Na slici 17 su prikazani  $^1\text{H}$  NMR spektri P12, P11, P21 kopolimera u rastvoru  $\text{D}_2\text{O}$ . Kao što se može primetiti, ne postoji uočljiva razlika između položaja glavnih linija u dobijenim spektrima. Koristeći podatke iz literature pokušali smo da identifikujemo delove kopolimera kojima odgovaraju hemijski pomeraji [255] u NMR spektrima. Kao što je poznato svaki hemijski pomeraj je direktno povezan sa brojem atoma vodonika u datoj grupi kao i sa njihovim okruženjem u kopolimeru. Naravno, ova povezanost nije jednoznačna i problematika identifikacije NMR spektara kompleksnih sistema je i dalje oblast u razvoju. Koristeći literaturu pokušali smo da identifikujemo linije, međutim neke linije nismo mogli da protumačimo koristeći poznate rezultate. Kao što se može videti sa spektra 17, postoje dve dominantne grupe linija, prva grupa fokusirana oko 1 ppm i druga od 1.5-4 ppm. Konstatujući literaturu došli smo do zaključka da linije na 1 ppm odgovaraju metil grupama koje terminiraju kopolimerne lance [255], kao i da su glavne linije  $^1\text{H}$  NMR spektra koje dolaze od DMAEMA i AK monomera pozicionirane između 2 i 3 ppm. Tipična linija DMAEMA dolazi od protona iz dimetil grupe koja je vezana za azotov atom, u nepolarnoj sredini ovaj pik je pozicioniran na 2.2 ppm [256]. Međutim protonizacijom amino grupa u  $\text{D}_2\text{O}$  vodi do preraspodele protona i do porasta hemijskog pomeraja sa 2.2 na 2.9 ppm [257].  $^1\text{H}$  NMR spektar čiste poliakrilne kiseline pronađen u literaturi pokazuje dve tipične linije. Prva linija koja se nalazi na 1.8 ppm (triplet) odgovara hemijskom pomeraju

Tabela 1: Poređenje izračunatih i literaturnih vrednosti

IR	Literaturna objašnjenja	IR <sub>B3LYP</sub>	IR <sub>SKL</sub>	Opis linija iz simulacije
1720.8	C=O vib. istezanja (AA)	1829	1735.5	C=O vib. istezanja (AA)
	C=O vib. istezanja (DMAEMA)	1787.3	1697.9	C=O vib. istezanja (DMAEMA)
1578.9	C=C ostatak DMAEMA	/	/	/
1470.8	CH <sub>2</sub> vib. makazice	1540.2	1464.7	N-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> asimetrična def. vib.
	CH <sub>2</sub> simetrična def. vib. N-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> asimetrična def. vib.			
1453.5	CH <sub>2</sub> simetrična def. vib.	1531.8	1455.2	CH <sub>2</sub> vib. makazice (DMAEMA) CH <sub>3</sub> vib. njihanja u N-CH <sub>3</sub>
	CH <sub>2</sub> simetrične def. vib. (akrilni estri)			
	CH <sub>3</sub> asimetrična def. vib.			
	N-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> asimetrična def. vib.			
1375.9	CH <sub>3</sub> vib. savijanja	1451.3	1378.8	CH <sub>2</sub> i CH <sub>3</sub> vib. povlačenja (DMAEMA)
	CH <sub>3</sub> simetrične def. vib. (akrilni estri)			
1273.3	C-O vib. istezanja spregnuta sa vib. istezanja O-H grupe	1339.2	1272.3	CH <sub>2</sub> vib. povlačenja (wagging) AA CH <sub>2</sub> vib. uvijanja DMAEMA C-O vib. istezanja spregnuta sa vib. istezanja O-H grupe
	C-N vib. istezanja	1342	1274.9	CH <sub>2</sub> vib. uvijanja DMAEMA C-N vib. istezanja
1230.4	CH <sub>2</sub> vib. uvijanja (etil grupa)	1288.2	1223.8	CH <sub>2</sub> vib. uvijanja (AA i DMAEMA)
	C-N vib. istezanja			
1172.9	C-O vib. istezanja spegnuta sa vib. savijanja O-H u karboksilnoj grupi	1230.3	1168.8	C-O-H vib. makazice C=O vib. njihanja OH vib. savijanja u AA
	CH <sub>2</sub> vib. njihanja			
	C-O vib. istezanja spegnuta sa vib. savijanja O-H u karboksilnoj grupi			
1172.9	CH <sub>2</sub> vib. njihanja	1230.3	1168.8	C-O-H vib. makazice C=O vib. njihanja OH vib. savijanja u AA
	C-O vib. istezanja spegnuta sa vib. savijanja O-H u karboksilnoj grupi			
	CH <sub>2</sub> vib. njihanja			
1144.0	CH <sub>2</sub> vib. njihanja	1208.7	1148.3	C-C vib. njihanja (DMAEMA) C-O vib. istezanja (DMAEMA) OH vib. savijanja u AA
	C-C vib. njihanja			
1072.6	CH <sub>3</sub> vib. njihanja	1145.3	1088.4	C-O vib. istezanja (AA) CH <sub>2</sub> vib. uvijanja
	C-O vib. istezanja (karboksilna kiselina)			
	C-C vib. istezanja (etil grupa)			
1019.5	C-C vib. istezanja skeleta metakrilata	1088.0	1033.6	C-C vib. istezanja (AA) CH <sub>2</sub> vib. povlačenja (wagging)
989.5	CH <sub>2</sub> vib. njihanja	1058.2	1005.2	CH <sub>2</sub> vib. njihanja i uvijanja
927.6	C-O vib. istezanja	1007.2	956.6	C-O vib. istezanja DMAEMA
	C-C vib. istezanja skeleta			

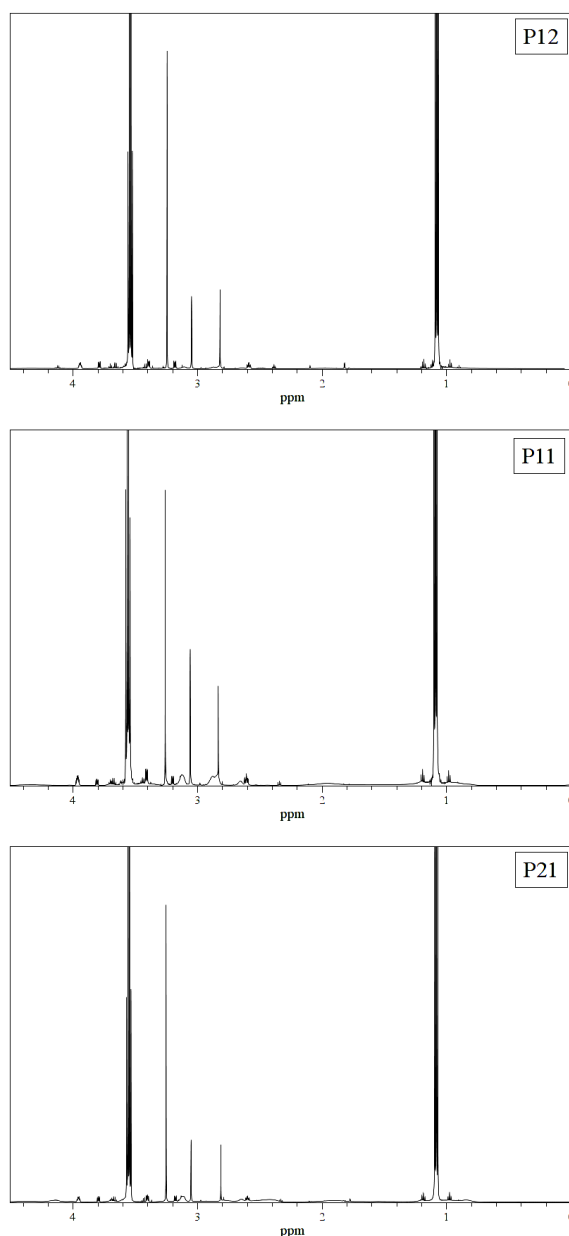
protona iz metilen grupe ( $CH_2$ ), druga linija se nalazi na 2.5 ppm (singlet) i ona odgovara metinskoj grupi ( $-CH-$ ) [258]. Kada se položaj linija karakterističnih za PAK uporede sa linijama iz eksperimentalnog spektra za PDMAEMA-ko-AK (prikazan na slici 17) vidimo da zbog kompleksnosti sistema nismo u mogućnosti da identifikujemo izvor linija koristeći literaturu i već postojeće rezultate za čiste polimere. Zbog toga smo bili prinuđeni da pokušamo da objasnimo eksperimentalni spektar NMR-a

koristeći program koji se bavi simulacijom NMR spektara. Za dobijanje sračunatog spektra koristili smo komercijalni program Hiperhem 7 (Hyper Chem 7) i podmoduo HiperNMR. Simulirani kopolimer se sastojao od dva monomera DMAEMA i dva monomera AK. HiperNMR je baziran na semiempirskom metodu ali koristi različite parametre za različite hibridizacije kao što je  $sp^2$  i  $sp^3$  hibridizacija [259]. Metod koji je korišćen pri računu je TNDO metod (*typed neglect of differential overlap method*). Da bi smo proverili tačnost programa prvo smo izračunali NMR spektre polimera koji se sastoje samo od jedne vrste monomera i rezultate uporedili sa eksperimentalno dokumentovanim i objavljenim rezultatima. Simulirali smo četiri monomera akrilne kiseline (AK-AK-AK-AK) kao predstavnika PAK i zasebno simulirali četiri monomera DMAEMA kao predstavnika PDMAEMA. Posle TNDOz optimizacije (e vrednosti za rastojanja i uglove između atoma su dati u dodatku A) dobijeni NMR spektar za PAK je poređen sa eksperimentalnim spektrom dokumentovanog u literaturi [260].

Poređenje je prezentovano na slici 18 a i b. Kao što se može primetiti slaganje izračunatih i eksperimentalnih spektara je dobro. Isti metod proračuna je primenjen na DMAEMA-AA-DMAEMA-AA lanac. Kopolimer je prvo optimizovan a zatim su izračunati  $^1H$  hemijski pomeraji. Na slici 20c je prikazan izračunat spektar kopolimera. Vidi se da se hemijski pomeraj koji odgovara dvometilnoj grupi koja je vezana za atom N nalazi na 2.2 ppm i ovaj rezultat je u skladu sa eksperimentalnim rezultatom dobijenim za čist polimer PDMAEMA u nepolarnom rastvoru [257, 261]. Da bi smo videli uticaj rastvarača na NMR spektre, izveli smo simulaciju našeg molekula okruživši ga sa 50 molekula vode. Ovo je učinjeno korišćenjem opcije “periodične kutije” u softveru Hiperhem, rezultat je predstavljen na slici 19.

Optimizacija je izvršena na celom sistemu (i polimer i molekuli vode), odnosno ceo sistem je tretiran kvatno mehanički, sam proračun hemijskih pomeraja je bio fokusiran na kopolimer. Nije bilo potrebe da se proračunavaju hemijski pomeraji za molekule vode. Takođe iste grupe atoma u polimeru su tretirane ekvivalentno. Radi poređenja sa eksperimentalnim spektrom, numerički spektar je rekonstruisan iz izračunatih hemijskih pomeraja koristeći Lorencijane sa FWHM vrednosti 0.017 ppm [254]. Dobijeni numerički spektri su prezentovani na slici 20b zajedno sa  $^1H$  NMR eksperimentalnim spektrom P11 kopolimera 20a. U insetu slike 20c je data hemijska formula kopolimera sa označenim karakterističnim grupama vodonika, ove oznake

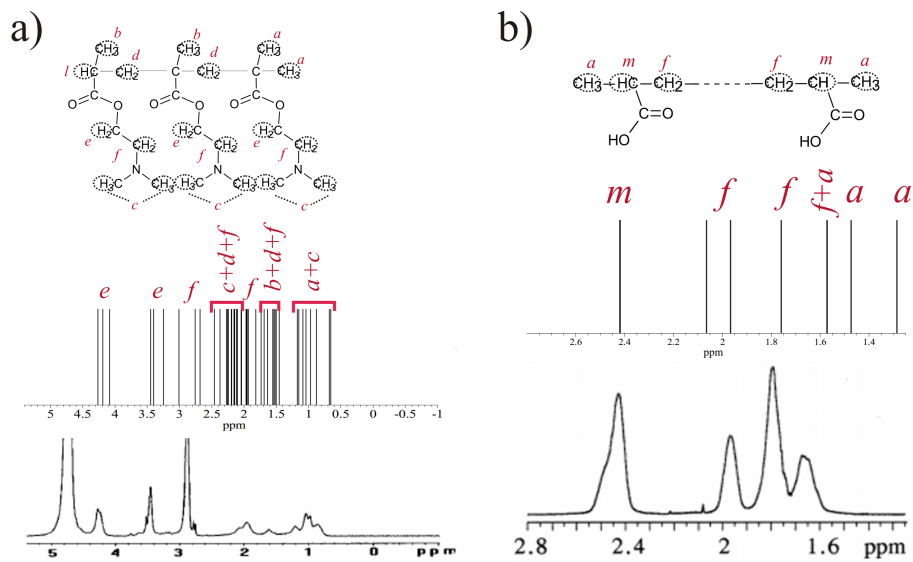




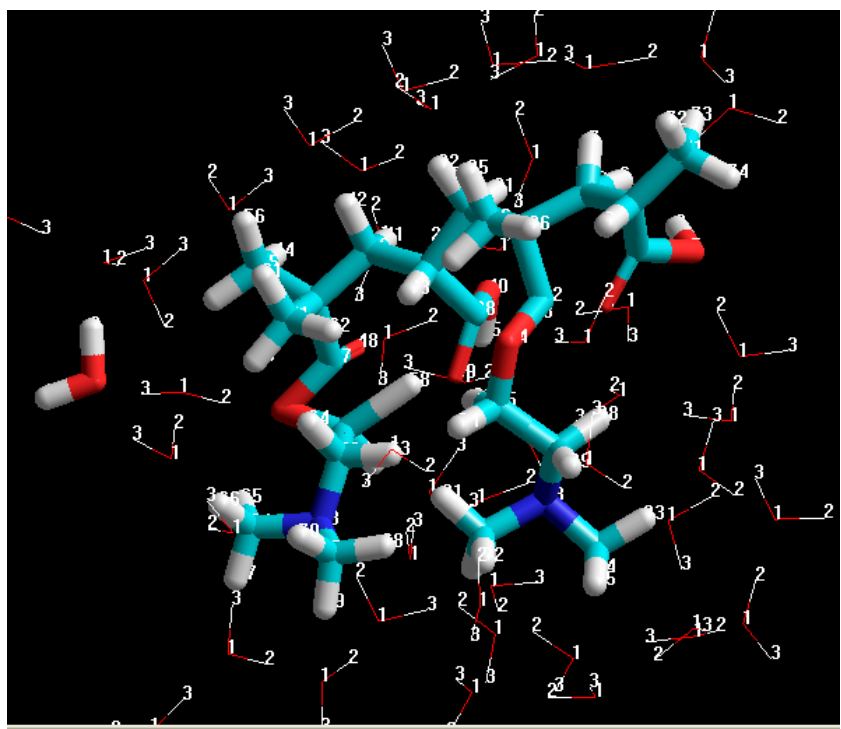
Slika 17: NMR spektri P11, P12 i P21 kopolimera

su zatim korišćene da bi se naznačio izvor pikova na slikama [2ob,c](#). Iako je za samu simulaciju korišćen kopolimer sa samo 4 monomera poređenje sa eksperimentalnim spektrom pokazuje relativno dobro slaganje. Vidimo da su linije koje odgovaraju karakterističnim grupama kopolimera pomerene na veće vrednosti.

Numerički proračun je ponudio moguće objašnjenje dominantnog pika na 3.6 ppm kao posledicu delimične protonizacije dimetil grupe. Već je dokumentovano [262] da se pik dimetil grupe zbog postojanja delimične protonizacije (zbog pada pH vrednosti na 9) kompleksnog kopolimera PDMAEMA-b-PPO-b-PDMAEMA u D<sub>2</sub>O pomera sa 2 ppm na 3.2 ppm. Moguće je da se u našem slučaju, zbog uticaja akrilne kiseline, de-

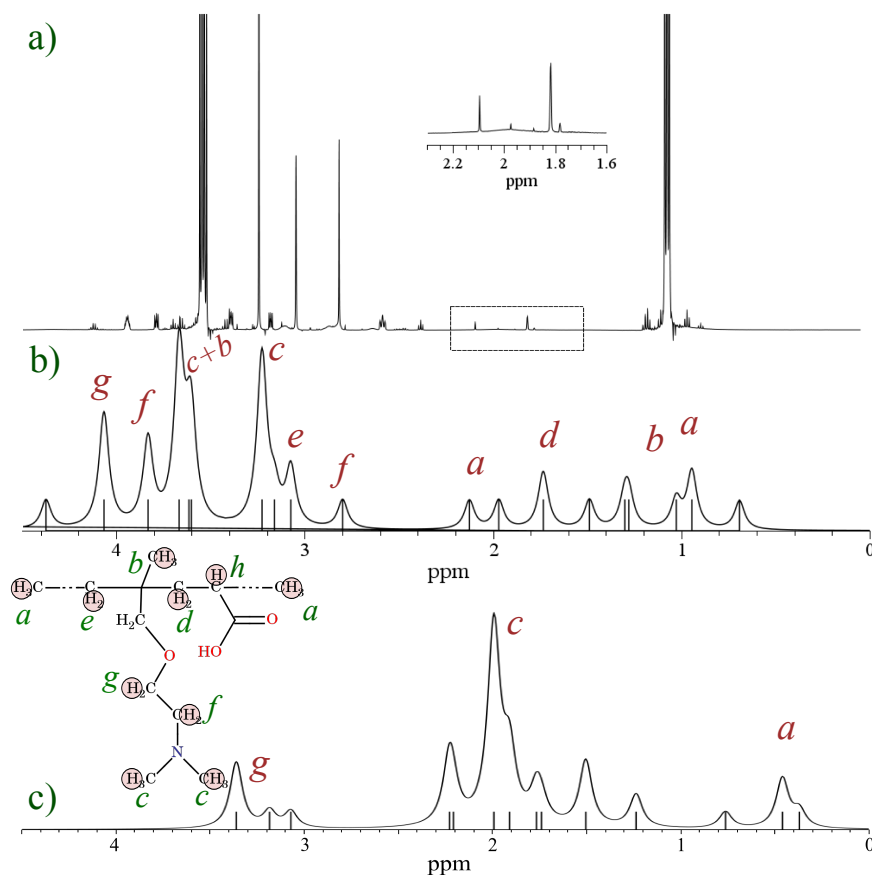


Slika 18: NMR spektri PDMAEMA i PAK homopolimera dobijeni numeričkom simulacijom (u simulacijama je korišćen lanac polimera sa četiri vezana monomera)



Slika 19: Šematski prikaz PDMAEMA-ko-AA lanca korišćenog za izračunavanje NMR spektra. Monomer je okružen sa 50 molekula vode da bi se ispitaio uticaj rastvarača.

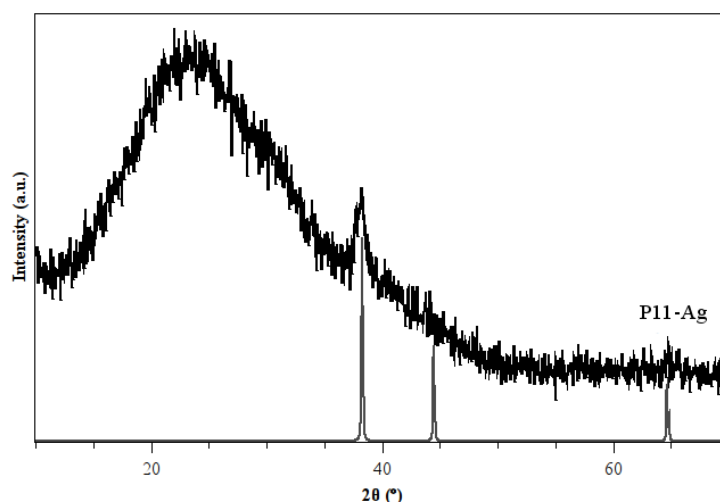
limična protonizacija dimetil grupe još jača što za posledicu ima još veće pomeranje pika na veće vrednosti.



Slika 20: Poređenje a) eksperimentalno dobijenog NMR spektra P1 kopolimera i spektara dobijenih numeričkom simulacijom b) bez prisustva vode c) u prisustvu vode

4.1.2.1 *Strukturne i optičke osobine*

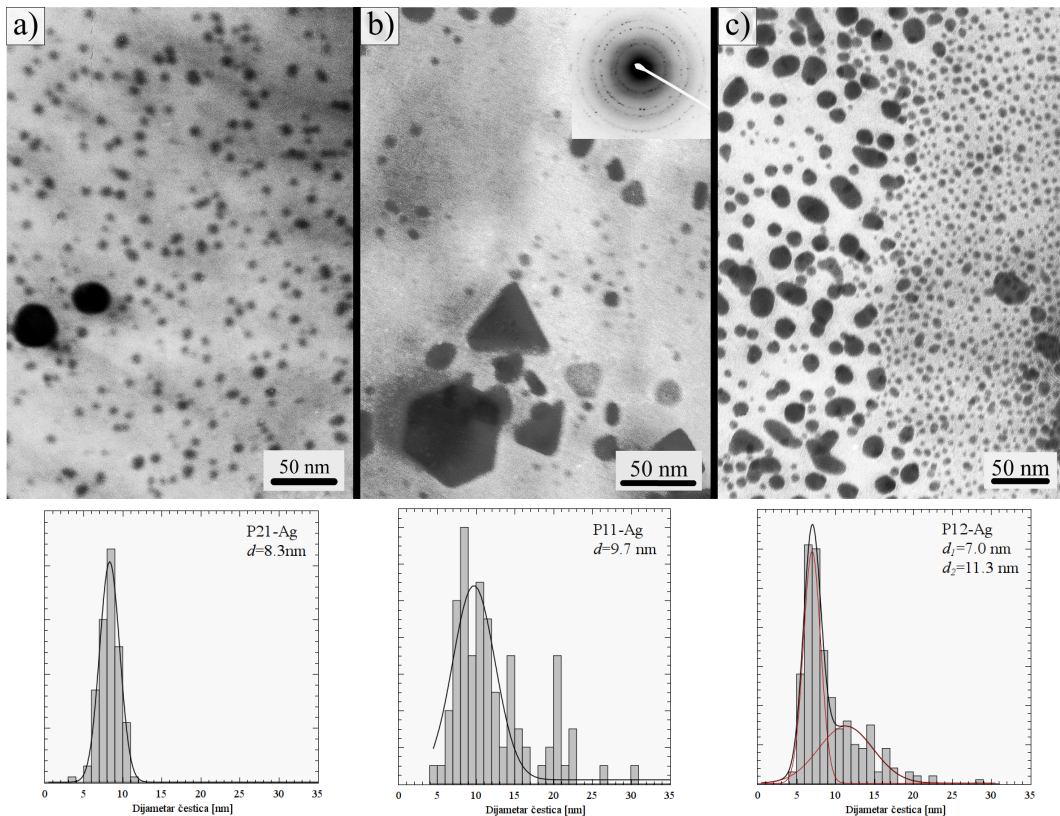
Difrakcioni spektar nanokompozita srebra u P11 kopolimeru prikazani su na slici 21. Širok i intenzivan maksimum na oko  $25^\circ$  potiče od kopolimera. Uočena kristalna faza odgovara srebru kubne kristalne rešetke, prostorne grupe simetrije Fm $\bar{3}$ m. Takođe, možemo primetiti da su difrakcioni maksimumi široki, što je posledica nanometarskih dimenzija dobijenih čestica.



Slika 21: XRD spektar P11-Ag nanokompozita

TEM mikrografija sva tri nanokompozita zajedno sa odgovarajućim raspodelama veličina čestica je prikazana na slici 22 [263]. Kao što se može videti u svim uzorcima dominiraju sferne čestice, sa prosečnim dijametrom ispod 10 nm. U slučaju P11-Ag evidentno je i postojanje tankih trougaonih i heksagonalnih prizmi dok se kod P12-Ag uzorka (slika 22c) javlja dvostruka raspodela veličina čestica. U uzorku P12-Ag uočavaju se manje sferne čestice dijametra 7 nm i tanke pločice elipsoidnog oblika kod kojih duža osa iznosi 11 nm. Iz navedenog se može zaključiti da postoji uticaj kopolimera, zapravo odnos DMAEMA i AA monomera, na sam rast i oblik nanočestica.

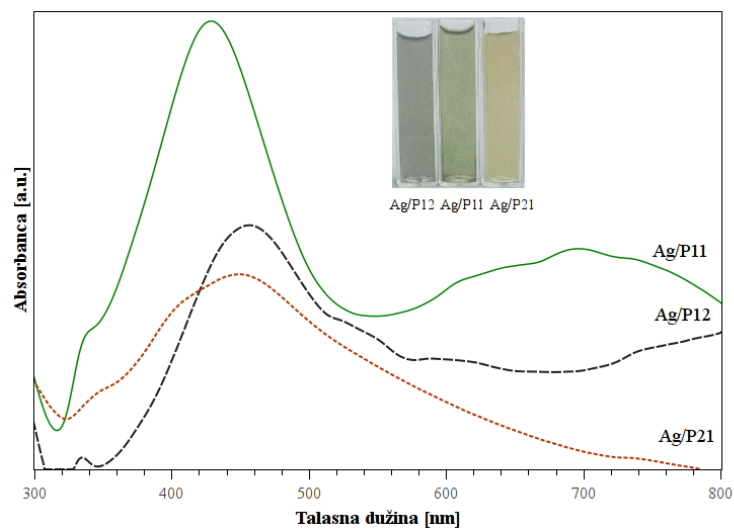
UV-vis apsorpcioni spektri P21-Ag, P11-Ag i P12-Ag nanokompozita rastvorenih u vodi su predstavljeni na slici 23. Boje vodenih rastvora nanokompozita, datih u isečku slike 23 su u skladu sa postojanjem razlika u apsorpcionim spektrima. Ove razlike takođe sugerišu da morfologija sintetisanih čestica zavisi od odnosa monomera



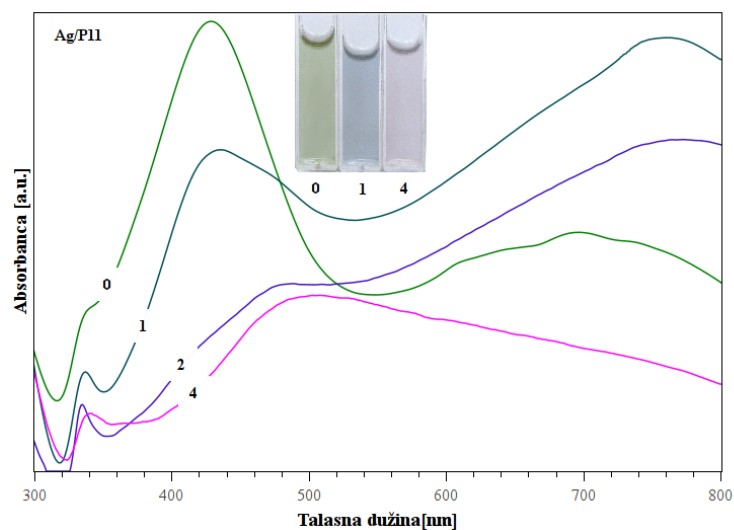
Slika 22: TEM mikrografije P21-Ag, P11-Ag i P12-Ag nanokompozita i odgovarajuće distribucije veličina nanočestica

DMAEMA i AK, kako je pokazala i TEM analiza (Slika 2). Sva tri spektra sadrže karakteristični plazmonski pik pozicioniran između 400 i 450 nm, koji odgovara apsorpciji sfernih čestica srebra nanometarskih veličina. Spektri P11-Ag i P12-Ag sem pika na 400 nm imaju apsorpciju i u narandžastom delu spektra (> 600 nm), koji implicira postojanje većih čestica srebra, ne nužno sfernog oblika.

Prethodni rezultati su ukazali da PDMAEMA-ko-AK kopolimeri mogu da utiču na formiranje nanočestica koje nisu sfernog oblika već u obliku pločica. Iz tog razloga pokušali smo da zagrevanjem uzorka indukujemo dalju transformaciju sfernih čestica u pločaste. Uzorci su zagrevani na 60 °C u zatvorenoj staklenoj posudi nekoliko dana. U slučaju P21-Ag i P12-Ag uzoraka nisu primećene bitne promene, dok je u slučaju P11-Ag uzorka rastvor promenio boju iz zelene u roze što je ukazalo na moguću transformaciju oblika nanočestica. Na slici 24 su prikazani apsorpcioni spektri P11-Ag nanokompozita pre zagrevanja (označen sa 0) kao i posle 1, 2 i 4 dana zagrevanja na 60 °C. Može se videti da zagrevanje uzorka prouzrokuje smanjivanje apsorpcionog pika na 400 nm, koji je tipičan za sferne srebrne nanočestice, pri čemu dolazi do intenziviranja širokog pika pozicioniranog oko 500 nm (spektar označen sa 4 na slici



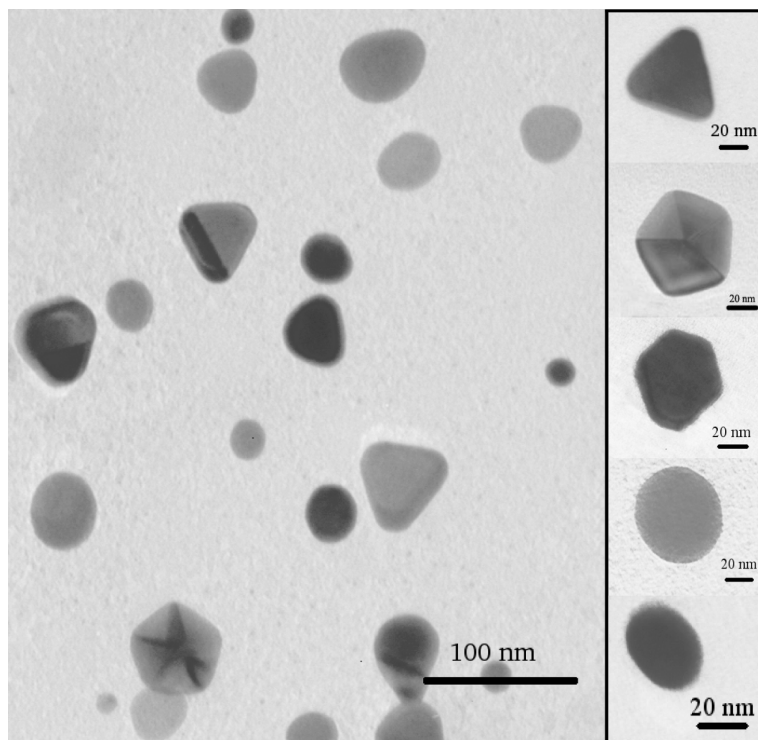
Slika 23: Apsorpcioni spektri P21-Ag, P11-Ag i P12-Ag nanokompozita. Isečak pokazuje odgovarajuće rastvore različite boje.



Slika 24: Promene apsorpcionih spektara rastvora P11-Ag nanokompozita u toku zagrevanja na 60 °C

24). TEM mikrografiji P11-Ag uzorka zagrevanog 4 dana je prikazana na slici 25. Mikrografija prikazuje nanočestice pločastog oblika, tanke kružne i elipsoidne pločice, trougaone prizme, kao i nanodekahedrone. Nekoliko odabranih čestica je uvećano i prikazano kao isečak slike 25.

Mi smatramo da je formiranje nanočestica pločastog oblika u uzorcima P11-Ag i P12-Ag u mnogome vezano za prisustvo većeg broja OH grupa u P11 i P12 matricama [263]. U slučaju kada je PVP korišćen kao stabilizator rasta nanočestica [110, 264–268] pokazano je da OH grupe koje terminiraju lance polimera igraju najvažniju ulogu u formiranju pločastih nanočestica. Međutim, naši rezultati ukazuju i na to da, pored broja OH grupa, i efekat jonskog umrežavanja može da utiče promenu oblika



Slika 25: TEM mikrografija P11-Ag uzorka dobijenog posle 4 dana zagrevanja

čestica. U idealizovanom slučaju da svaka  $\text{NH}_2$  grupa interaguje sa odgovarajućom OH grupom, bar polovina OH grupa iz P12 kopolimera neće biti uključena u jonsku interakciju što bi moglo da objasni postojanje dva domena veličina i oblika čestica u P12-Ag uzorku 22c. U slučaju kada postoji jednak molarni udeo katjonских i anjonских monomera u uzorku (P11-Ag), uočava se pojava pločastih nanočestica drugačijih oblika (trougao i šestougao prizme, dekahedroni itd.). Sa druge strane važno je napomenuti da nije dovoljno samo koristiti polimer čiji monomeri sadrže OH grupe. Na primer, kada je polietilen oksid (PEO) korišćen kao stabilizator umesto PVP nije došlo do pojave čestica anizotropnih oblika [137]. Ovo sugeriše da i neki drugi faktori, kao što su veličina monomera, bočne grupe, konformacija, itd., može da usmerava rast nanočestica prema ovim oblicima.

Da bi smo objasnili apsorpcioni spektar nanokompozita (spektar o i 4 na slici 24) i povezali ga sa pojedinim oblicima čestica sa TEM mikrografija, uradili smo teorijski proračun optičkih spektara. Prvo je na osnovu mikrografija nađena srednja veličina čestica za svaki oblik posebno. Zatim smo koristeći ove informacije izračunali optičke spektre i uporedili sa eksperimentalnim. Program koji je korišćen pri proračunu je DDSCAT (6.0 i 7.1) [269–271] koji se zasniva na aproksimaciji diskretnih dipola i u glavi 3.1 smo detaljnije objasnili teoriju koja se nalazi u osnovi ovog programa.

Izračunati su apsorpcioni spektri za različite nanočestične oblike i prikazani na slici 26. Apсорpcioni spektar P11-Ag nanokompozita dobijen pre zagrevanja uzorka je poreden sa spektrima dobijenih numeričkom simulacijom nanočestica sledećih oblika i veličina (slika 26a)

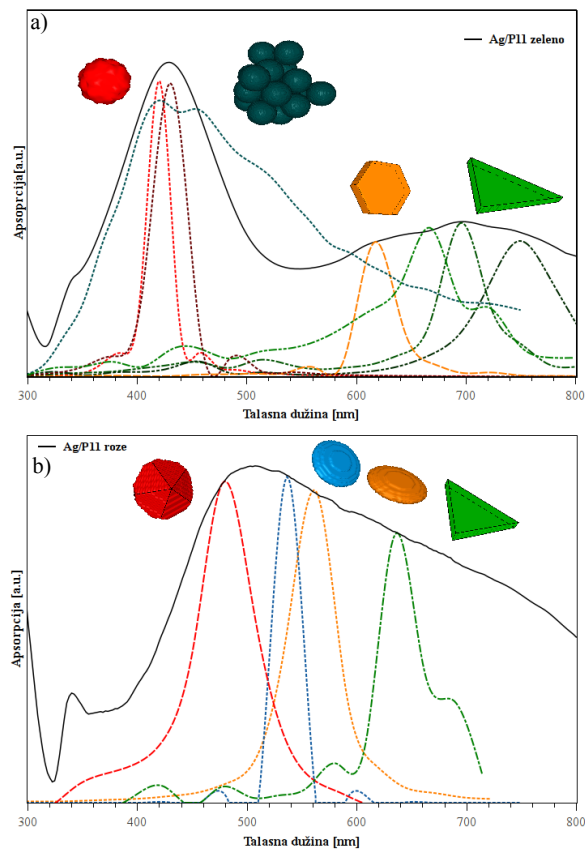
- sferne čestice (dijametra  $d=10$  i  $20$  nm)
- aglomerat sfernih čestica (koji se sastoji od 16 nanočestica)
- heksagonalna čestica (veličina strane  $a=25$  nm)
- trougaona prizma (strane  $a=30, 40$  i  $50$  nm; debljine  $h=10$  nm)

Apsorpcioni spektar P11-Ag nanokompozita dobijen posle četiri dana zagrevanja uzorka na  $60^{\circ}\text{C}$  je poreden sa spektrima dobijenih numeričkom simulacijom nanočestica sledećih oblika i veličina (slika 26b)

- kružna tanka pločica (dijametar  $d=20$  nm debljina  $h=10$  nm),
- eliptična tanka pločica ( širina  $a=36$  nm, dužina  $b=26$  nm, debljina  $h=10$  nm),
- trougaona prizma (sa srednjom veličinom strane  $a=59$  nm i debljinom  $h=10$  nm) i
- zaobljeni dekahedron (strana  $a=30$  nm)

Potrebno je napomenuti da smo pri proračunu spektra dekahedrona koristili poseban kompjuterski kod za DDSCAT, koji je razvila Noguez [271], za nanočestice neregularnih oblika. Korišćene vrednosti dielektrične funkcije makroskopskog srebra uzete su iz reference Johnson & Christy [272]. Izračunati apсорpcioni spektri, zajedno sa eksperimentalnim, za slučaj pre i posle zagrevanja nanokompozita Ag-P11 su prikazani na slici 26. Može se videti da izračunati apсорpcioni pikovi čestica različitih oblika dobro objašnjavaju eksperimentalne spektre. Apсорpcija sfernih čestica daje pik u oblasti  $\sim 400$  nm, dok je tumačenje delova spektra za talasne dužine preko  $500$  nm zahteva posebnu diskusiju. U slučaju dela spektra između  $500$  i  $800$  nm, više različitih faktora može da utiče na oblik apсорpcione krive i položaj maksimuma apсорpcije. Tumačenje je dodatno otežano nedovoljnim brojem studija koji se bave optičkim osobinama uniformnih poligonalnih uzoraka. Simulacijom smo uspeli da





Slika 26: a) Eksperimentalni spektar rastvora P11-Ag nanokompozita pre zagrevanja i apsorpcijski spektri Ag nanočestica različitih oblika dobijenih numeričkom simulacijom b) Eksperimentalni spektar rastvora P11-Ag nanokompozita nakon zagrevanja i apsorpcijski spektri Ag nanočestica različitih oblika dobijeni numeričkom simulacijom

približno odredimo kakav i koliki je doprinos apsorpcije pločastih čestica, različitih oblika, eksperimentalno dobijenom spektru.

Prezentovani rezultati pokazuju da se PDMAEMA-ko-AK poliamfolitni kopolimer može koristiti za kontrolu rasta pločastih i poligonalnih nanočestica. Do sada su ovakvi rezultati postizani sa PVA (polivinil alkohol) i PVP (polivinilpirolidon) polimerima, kao i kopolimerima koji su bazirani na PVP-u [110, 111, 133, 264, 266, 268]. Takođe, treba naglasiti da se pri sintezi pločastih nanočestica srebra u P11 kopolimeru nisu koristile hemikalije za kontrolu oblika nanočestica, kao što je, na primer, natrijum citrat. Pločaste nanočestice imaju daleko veću površinsku energiju nego nanokocke ili sfere (koje su termodinamički preferirani oblici) [110], zbog čega su za njihovo formiranje potrebni kinetički kontrolisani uslovi. U svojoj studiji Xia i saradnici [110] pripisuju pojavu kružnih i trougaonih pločica blagoj redukcionoj moći PVP, dok oblik i veličina nanočestica značajno zavise od molekulske mase polimera. Sa druge strane, slična mešavina poligonalnih oblika kao kod P11-Ag uzorka je isko-

rišćena kao početni rastvor za fotohemijsku sintezu monodisperznih dekahedralnih nanočestica [101]. Iz tog naloga naše otkriće da PDMAEMA-ko-AK poliamfolitni kopolimer indukuje formiranje poligonalnih pločastih nanočestica otvara prostor za buduća istraživanja o redukciji srebrnih jona samim polimerom, efektima molekulske mase kopolimera i/ili fotoindukovanim transformacijama već dobijenih nanočestica.

#### 4.1.2.2 Antimikrobna svojstva

Srebrne nanočestice i nanokompoziti srebra pokazuju jaku antimikrobnu aktivnost [29, 273–280]. Dosadašnja istraživanja su se ticala uticaja različitih faktora na antimikrobnu aktivnost, kao što su površinska modifikacija nanočestica, uticaj koncentracije i veličine nanočestica na inhibiciju rasta. Smatra se da antimikrobna aktivnost srebra dolazi od srebrnih jona koji interaguju sa sulfatnom i fosfatnom grupom koje se nalaze u ćelijskoj membrani, i na ovaj način utiču na propustljivost i respiratorne procese membrane [274, 281]. Takođe, u radu Loka i saradnika [278], pokazano je da je parcijalno oksidovano srebro odgovorno za antimikrobne osobine, dok srebro nulte valence ne pokazuje antimikrobnu aktivnost. Sa druge strane, akumulacija srebrnih nanočestica unutar bakterija takođe ima biocidalno dejstvo [279]. Difuzijom ili endocitozom nanočestice prodiru kroz membranu i deluju na ćelijski metabolizam. Što se tiče uticaja na ljudske ćelije, AshaRani i dr. [28] su pokazali da, pri većim koncentracijama, nanočestica srebra mogu da prouzrokuju citotoksične i genotoksične efekte, sa posebnim uticajem na ćelije raka. Isti autori su pokazali da pri koncentracijama manjim od  $5 \mu\text{g/ml}$  nanočestice nisu uticale na normalni razvoj embriona nekih vrsta riba. Ovaj rezultat sugerise da se pri terapiji ovim materijalima koncentracija srebra mora biti niska ili da se srebro otpušta postepeno u malim dozama. Pošto je PDMAEMA-ko-AK kopolimer je rastvorljiv u vodi (i može se pripremiti u vidu gela [124]) on zadovoljava prethodno navedene uslove te da se može koristiti kao antimikrobni material. Voda absorbovana od strane nanokompozita može indukovati oksidaciju srebrnih nanočestica i dovesti do stvaranja aktivnih srebrnih jona  $\text{Ag}^+$  [276], dok sam kopolimer sprečava otpuštanje svih nanočestica u okolinu.

Da bi odredili antimikrobnu efikasnost, tanak film nanokompozita je nanet na staklenu pločicu, a zatim su pločice potopljene u rastvor potassium hydrogen phosphate pufera (pH 7.2) u kome su se nalazila tri patogena organizma: *Staphylococcus aureus*,

*Escherichia coli* i *Candida albicans* [263]. Treba napomenuti da uzorci nanokompozita nisu zagrevani pre nanošenja na pločicu, odnosno da je njihova morfologija ista kao na slici 22. U tabeli 3 su prikazani rezultati dobijeni za kontrolni uzorak, čist P21 kopolimer, kao i sva tri nanokompozita. Može se videti da kada ispitivani patogeni dođu u kontakt sa nanokompozitnim filmovima dolazi do značajnog opadanja broja ćelija. Sam stepen redukcije zavisi od karakteristika nanokompozita i od vrste mikroorganizma. Posle jednog sata izlaganja uticaju nanokompozita najveća redukcija je zabeležena za uzorak P12-Ag dok je namanje efikasan uzorak P21-Ag. Istovremeno se *Escherichia coli* pokazala kao najotporniji patogen. Takođe, treba naglasiti da se broj ćelija nije značajno promenio nakon što su ispitivani organizmi izloženi filmu čistog P12 kopolimera, što jasno sugeriše da inhibicija rasta potiče od prisustva srebra. Nakon 2 h izlaganju dejstvu nanokompozitnih filmova, broj ćelija svih ispitivanih organizama je redukovan za više od 99.9%. Najjači efekat je pokazao uzorak P12-Ag sa redukcijom od 100% za sva tri organizma dok je P11-Ag bio podjednako efikasan za slučaj *E. coli* i *C. albicans*. Prezentovani rezultati jasno pokazuju da se dobijeni nanokompozitni filmovi mogu upotrebiti kao antimikrobni materijali sa brzim dejstvom. Ova brza antimikrobialna aktivnost je posledica oksidacije srebrnih jona molekulima vode [276], usled rastvorljivosti filmova. Međutim, važno je napomenuti da se filmovi nisu u potpunosti rastvorili nakon završetka eksperimentalne procedure što sugeriše da je relativno mali broj nanočestica učestvovao u inhibiciji rasta patogena. Da bi smo proverili ovaj rezultat, izmerili smo broj otpuštenih jona srebra sa filma za sva tri nanokompozita. Koncentracije srebra koje je otpustio ~1 mg filma svakog od nanokompozita nakon 1 h i 2 h su prikazane u tabeli 2. Dobijene vrednosti su između 0.9 i 1.45  $\mu\text{g/ml}$ . Uzimajući u obzir da su koncentracije srebra u P12-Ag, P11-Ag i P21-Ag filmovima bile 7.6, 7.2 i 7.0 težinskog procenta (odnosno 70, 72 i 76  $\mu\text{g}$  srebra po mg filma) i da je zapremina rastvora bila 10 ml, može se zaključiti da je 20-25% incijalne mase nanočestica otpušteno. Iz tog razloga, mi smatramo da je srebro najverovatnije otpušteno iz površinskih delova filma. Pošto je u sva tri slučaja u okolinu otpuštena slična količina srebra najjači antimikrobni efekat uočen kod P12-nanokompozita bi trebalo povezati sa većim brojem pločastih nanočestica u ovom uzorku (slika 22c). Nanočestice u obliku tankih pločica imaju veći broj površinskih atoma što omogućava lakše formiranje  $\text{Ag}^+$  jona i samim tim jače antimikrobno dejstvo. Ipak ovaj zaključak navodimo uz izvesnu ogradu, jer je koncentracija srebra

određena pomoću ICP-OES metode nakon što su nanočestice prethodno u potpunosti dezintegrisane. Želeli bismo da naglasimo da je činjenica da je veoma mala količina srebra učestvovala u inhibiciji rasta patogena važan rezultat imajući u vidu primenu ovih materijala. Kao što je gore navedeno, pri većim koncentracijama, nanočestice srebra mogu da imaju citotoksični i genotoksični uticaj na ljudske ćelije.

Tabela 2: Koncentracije srebrnih jona otpuštene iz nanokompozitnih filmova

Sample	C [ $\mu\text{g/ml}$ ] posle 1h	C [ $\mu\text{g/ml}$ ] posle 2h
P12-Ag	1.218	1.439
P11-Ag	0.947	1.138
P21-Ag	0.997	1.247

Tabela 3: Antimikrobna aktivnost P11-Ag nanokompozita

Strain	Staphylococcus aureus				Escherichia coli				Candida albicans			
	1h		2h		1h		2h		1h		2h	
Sample	CFU*ml <sup>-1</sup>	R [%]	CFU*ml <sup>-1</sup>	R [%]	CFU*ml <sup>-1</sup>	R [%]	CFU*ml <sup>-1</sup>	R [%]	CFU*ml <sup>-1</sup>	R [%]	CFU*ml <sup>-1</sup>	R [%]
Control	2.5 × 10 <sup>5</sup>		4.0 × 10 <sup>5</sup>		1.4 × 10 <sup>5</sup>		3.0 × 10 <sup>5</sup>		2.0 × 10 <sup>5</sup>		5.1 × 10 <sup>5</sup>	
P12	1.4 × 10 <sup>5</sup>	44	1.3 × 10 <sup>5</sup>	67	2.5 × 10 <sup>5</sup>	127	4.1 × 10 <sup>5</sup>	136	1.6 × 10 <sup>5</sup>	20	1.6 × 10 <sup>5</sup>	68
P12-Ag	3.0 × 10 <sup>1</sup>	99.98	-	100	4.0 × 10 <sup>1</sup>	99.87	-	100	1.0 × 10 <sup>1</sup>	99.99	-	100
P11-Ag	2.6 × 10 <sup>2</sup>	99.84	1.3 × 10 <sup>2</sup>	99.96	1.4 × 10 <sup>3</sup>	99.00	-	100	1.0 × 10 <sup>2</sup>	99.95	-	100
P21-Ag	3.3 × 10 <sup>3</sup>	98.68	1.8 × 10 <sup>2</sup>	99.95	5.9 × 10 <sup>3</sup>	95.78	6.0 × 10 <sup>1</sup>	99.98	8.9 × 10 <sup>2</sup>	99.55	2.0 × 10 <sup>1</sup>	99.99

## NANOKOMPOZITI ALGINATA SA ZnO, Ag I ZnO/Ag ČESTICAMA

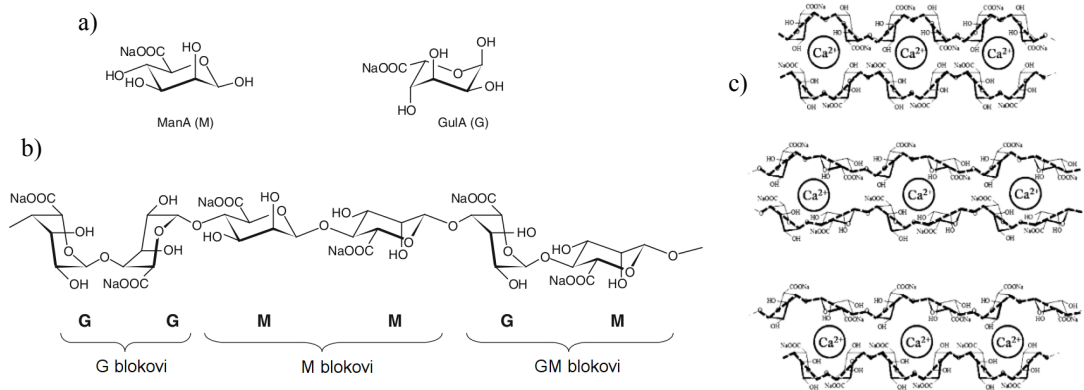
---

Alginat je polisaharid koji se dobija iz braon algi (*Laminariales*) i nekih bakterija (*Azotobacter Vinelandii*, *Pseudomonas aeruginosa*). Ovaj polisaharid u morskim braon algama čini i do 40% suve materije, omogućava im mehaničku snagu i fleksibilnost, a u slučaju kada se alge izvade iz vode sprečava dehidrataciju. Alginat ima osobinu da apsorbuje i zadržava velike količine vode a lako formira gel umrežavanjem sa dvovalentnim metalima. Zato nalazi veliku primenu u prehrambenoj industriji, hirurgiji i stomatologiji.

### 4.2.1 ALGINATNA KISELINA (ALGINAT)

Da bi smo bolje razumeli rezultate dobijene pri sintezi nanokompozita alginata sa srebrnim, cink-oksидnim i hibridnim česticama, prvo ćemo razmatrati osobine alginata. Makromolekuli alginata se sastoje od  $\alpha$ -L-guluronične kiseline i  $\beta$ -D-manuronične kiseline. Do sada su izdvojene tri frakcije, dve se sastoje isključivo ili od  $\alpha$ -L-guluronične kiseline (G) ili od  $\beta$ -D-manuronične kiseline (M), dok se treća frakcija sastoji od skoro podjednakih delova već pomenutih uroničnih kiselina G i M [282–284]. Ova treća frakcije se može predstaviti kao linearni binarni kopolimer koji se sastoji M i G jedinica uređenih u formi blokova duž makromolekularnih lanaca. Blokovi se mogu sastojati od homopolimernih oblasti G jedinica (G blokovi) i od homopolimernih M jedinica (M blokovi) ali takođe postoje oblasti gde su ove dve grupe poređane u alternirajuće sekvence (MG blokovi) [283]. Strukturne formule  $\alpha$ -L-guluronične kiseline (G) i  $\beta$ -D-manuronične kiseline (M) kao i njihovo uređenje u formi blokova je prikazano na slici 27. Bočnim (ekvatorijalnim) povezivanjem manuronične kiseline u M blokovima daju ravne formacije nalik na trake, dok aksijalnim povezivanjem guluronične kiseline daju zbijenije i čvršće strukture G blokova. Kod MG blokova postoji naizmenično smenjivanja aksijalno-ekvatorijalne i ekvatorijalno-aksijalne glikozidne

veze što za posledicu ima veliku fleksibilnost MG blokova. Poređenjem fleksibilnosti blokova lanaca pokazano je da fleksibilnost opada sa promenom vezivanja od MG preko MM do GG [285, 286]. Ovi rezultati su provereni 2006. godine u radu Volda i saradnika [287]. Pokazano je da kada se blok konformacije ispituju nezavisno jedne od drugih ne postoje bitne razlike u fleksibilnosti.



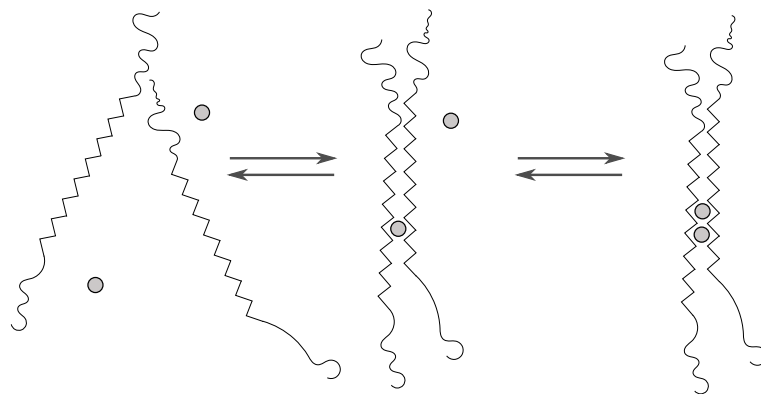
Slika 27: a) G i M komonomerne jedinice alginata, b) način vezivanja komonomera u lancu alginata: G blokovi, M blokovi i GM blokovi. c) Šematski prikaz umrežavanja lanaca u prisustvu  $Ca^{2+}$  jona

Kod manuronične i guluronične kiseline postoje karboksilne grupe, zbog kojih je alginat pri neutralnoj pH vrednosti polianjonski polimer. Parcijalno naelektrisanje monomera bitno utiče na sveukupnu dimenziju lanaca kao i njihovo pakovanje; davanjem soli i promenom količine naelektrisanja dolazi do promene pomenutih osobina. Fleksibilnost alginatnih lanaca je data ukupnom dužinom čvrstine (*persistence length*)  $q_T$  koja zavisi od jonske snage rastvora i koja je suma osnovne dužine čvrstine ( $q_0$ ) i drugog člana ( $q_E$ ) koji opisuje uticaj elektrostatičke interakcije koja dolazi od jonske snage rastvora [288]. Dužina čvrstine je mera dužine polimernog lanca nakon koje polimer gubi na svojoj čvrstini i postaje zakrivljen.

Stabilnost alginata zavisi od nekoliko parametara: pH vrednosti, temperature i od prisustva zagađivača. Pri veoma niskoj kao i veoma visokoj pH vrednosti, glikozidne veze u alginatu su sklone pucanju što vodi gubitku stabilnosti. Glikozidne veze su kovalentne veze koje povezuju glukoze za neku drugu molekulsku grupu koja može ali ne mora da bude ugljovodonična. Pri pH vrednosti ispod 5 dolazi do redukcije molekularne težine što je posledica kisele hidrolize. U slučaju da je rastvor alkalni dolazi do kidanja lanca preko reakcije  $\beta$ -eliminacije (odvajanje atoma ili grupe atoma od ugljenika što vodi stvaranju dvostrukih veza između ugljenika) u M blokovima. Biodegradacija alginata *in vivo* se odigrava preko unutrašnjeg cepanja polisaharida

[289], koja je ubrzavna cepanjem 1-4 glikozidne veze preko reakcije  $\beta$ -eliminacije. Degradacija alginata preko cepanja polisaharida je karakterističan proces kod prokariotskih i eukariotskih mikroorganizama kao i kod bakteriofaga koje koriste alginat kao izvor ugljenika.

Umrežavanje alginata dvovalentnim katjonima, kao što su  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  i  $Ba^{2+}$  u hidrogel čini alginat izrazito pogodnim polisaharaidom sa stanovišta industrije i biotehnologije. Afinitet prema dvovalentnim katjonima zavisi od sastava alginata, i izražajni je u slučaju kada je veći broj G blokova prisutan u polimeru [290]. Intenzitet vezivanja alginatnih lanaca za različite dvovalentne jone nije isti, afinitet je veći prema, na primer,  $Mg^{2+}$  nego  $Mn^{2+}$  jonima [284, 291]. Da bi objasnili proces formiranja alginatnog gela u prisustvu dvovalentnih jona, Morris i saradnici [292] su predstavili model pod nazivom “jaje u kutiji”, slika 28. Prema ovom modelu, G sekvence okrenute jedna prema drugoj vezuju dvovalentni jon u strukturu koja ima oblik kandže. Ovakvo vezivanje gde se centralni atom višestruko vezuje za nekoliko različitih liganada (najčešće organska jedinjenja) se naziva helacija. Interakcija G sekvenci sa dvovalentnim jonima je uslovljena specifičnom vezom između G monomera, jer upravo ove sekvence formiraju šupljinu koja geometrijski odgovara za smeštaj atoma metala. U slučaju drugih blok struktura koje su povezane diekvatorijalno ili ekvatorijalno-aksijalno ne postoji mogućnost gustog pakovanja jona kao u slučaju diaksijalnih veza.



Slika 28: Šematski prikaz modela “jaje u kutiji”

Stvaranje hidrogela je kooperativni proces gde je vezivanje prvog jona manje povoljno u poređenju sa vezivanjem sledećeg jona, takozvani mehanizam rajfsferšlusa. U slučaju  $Ca^{2+}$  jona, potrebno je od osam do dvadeset povezanih G jedinica da bi se stvorila stabilna veza [293, 294]. Takođe minimalna dužina G bloka za međusobno



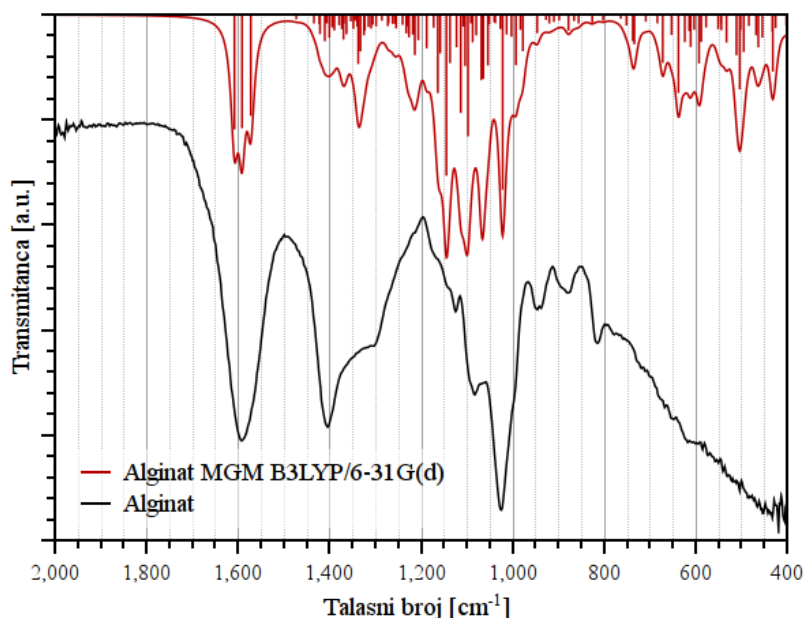
stabilno uvezivanje opada sa porastom broja uvezanih jona. Jonski hidrogel postaje stabilniji što su lanci alginata više umreženi.

#### 4.2.1.1 *Strukturne osobine alginata*

Transmisioni infracrveni spektar praha alginata je predstavljen na slici 29. Kao što se može videti IC spektrom dominiraju četiri glavne linije:  $\sim 1592\text{ cm}^{-1}$ ,  $1400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1300\text{ cm}^{-1}$  i dve bliske linije u oblasti  $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ . Linija na  $1592\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibraciji istezanja ugljenika i kiseonika ( $\nu(\text{COO}^-)$ ) kao i vibracija na  $1400\text{ cm}^{-1}$  [159, 161, 162, 245]. Na osnovu teorijskih proračuna vibracija  $\nu(\text{COO}^-)$  se očekivala na  $1705\text{ cm}^{-1}$ , a činjenica da se ova linija pojavljuje na nižim frekvencijama govori o intermolekularnim vodoničnim mostovima koji se stvaraju u alginatnoj matrici [159]. Spektralna linija na  $1300\text{ cm}^{-1}$  je kombinacija vibracije istezanja ( $\nu(\text{C-OH})+\nu(\text{O-C-H})$ ) dok linije na  $1025$  i  $1083\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju vibraciji istezanja  $\nu(\text{C-O})$  i  $\nu(\text{C-O-C})$  grupa atoma.

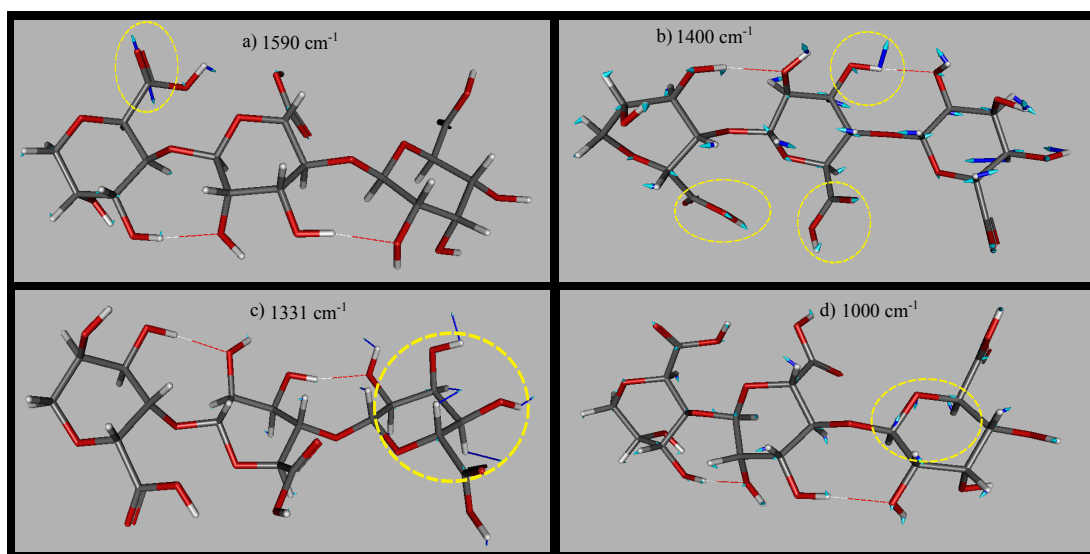
Da bi smo stekli bolji uticaj o doprinosu određenih molekulskih grupa alginatne matrice infracrvenom spektru kao i o njihovim uticajima pri sintezi nanočestica uradili smo simulaciju vibracionog spektra. Poređenje eksperimentalno dobijenog i izračunatog spektra je prikazan na slici 29. Polazna struktura alginata korišćena u proračunima je bio lanac od tri monomera (oblika M-M-G) prikazan na slici 30. Lanac je prvo optimizovan na konfiguraciju sa minimalnom energijom. Međuatomska rastojanja i uglovi izračunati u procesu optimizacije su pokazali dobro slaganje sa karakterističnim vrednostima datim u literaturi [249]. Izračunate vrednosti rastojanja i uglova su dati u dodatku A. Zatim je na optimizovani lanac primenjen hibridni B3LYP metod koji odgovara kombinaciji troparametarskog Becke-ovog funkcionala [250] i Lee-Yang-Parr-ovom (LYP) fitu za korelaciju elektrona [233], zajedno sa polarizovanim bazisnim setom 6-31G(d) [251].

Detaljni teorijski opis B3LYP metoda se nalazi u odeljku 3.2.2. Simulacijom dobijene vibracione frekvence su veće u poređenju sa eksperimentalnim vrednostima jer se pri proračunu zanemaruju mehanički anharmonicitet, korelacija elektrona kao i efekat odabira bazisnog seta. Iz tog razloga je spektar dobijen simulacijom skaliran sa faktorom 0.965. Ova vrednost faktora skaliranja je približna vrednosti 0.964 koju su



Slika 29: Eksperimentalni IC spektar alginata i IC spektar dobijen kompjuterskom simulacijom

u svom radu objavili Scott i Radom [252, 253] za slučaj skaliranja frekvenci dobijene proračunom B3LYP/6-31G(d).



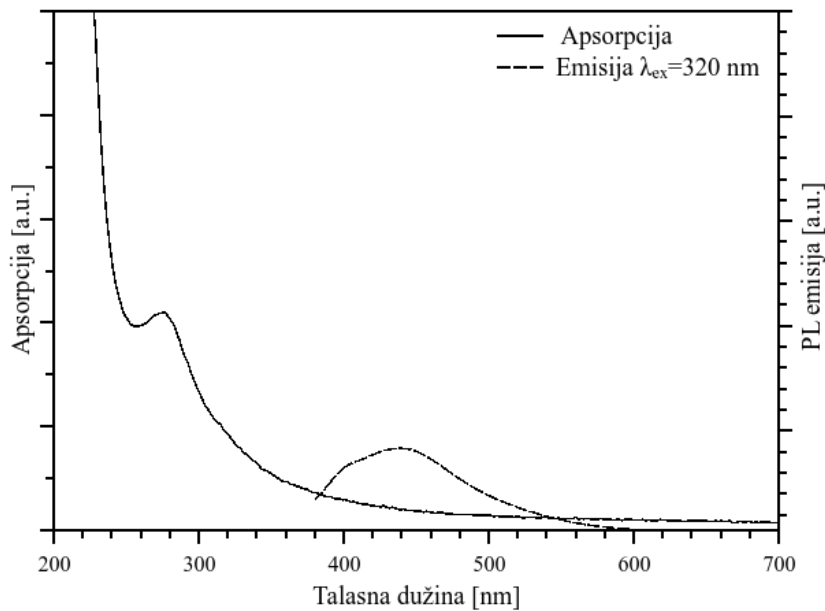
Slika 30: Prikaz vibracija lanca alginata za četiri glavne vibracione linije

Na slici 30 smo predstavili prikaz vibracija koje odgovaraju dominantnim vibracionim modama spektra. Kompjuterska simulacija sugerira da je linija na  $1592\text{ cm}^{-1}$  u potpunosti potiče od vibracije istezanja dvostruke veze između ugljenika i kisika ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ) dok je linija na  $1400\text{ cm}^{-1}$  kombinacija vibracija  $\nu(\text{COO}^-)$  i  $\nu(\text{C-O-H})$ . Ostale izračunate IC frekvencije odgovarajućih grupa u makromolekulima alginata se

dobro slažu sa tumačenjima koja su pronađena u literaturi i navedena na početku ovog odeljka.

#### 4.2.1.2 Optičke osobine alginata

Apsorpcioni i emisioni spektri zagrejanog rastvora alginata su predstavljeni na slici 31. U apsorpcionom spektru može se uočiti pik na 280 nm, koji je karakterističan za alginatnu matricu [295]. Pretpostavlja se da je apsorpcioni pik alginata povezan sa dvostrukom vezom, koja postoji na krajevima lanaca [296, 297]. Takođe se uočava da alginat i slabo emituje u oblasti 410-450 nm.

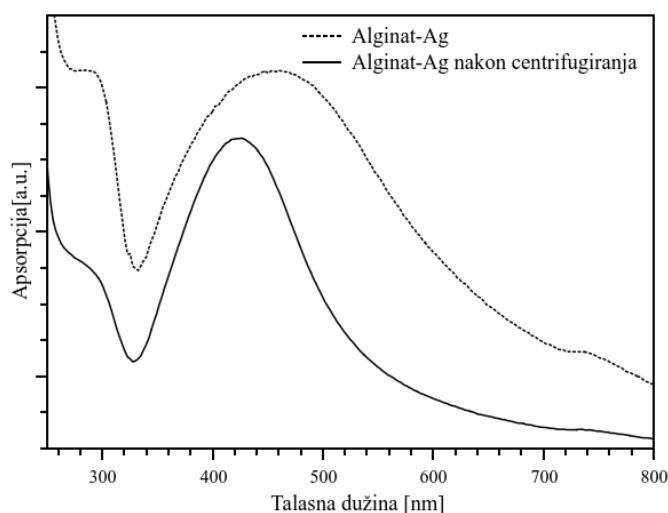


Slika 31: Apsorpcioni i emisioni spektri alginata

## 4.2.2 NANOKOMPOZIT ALGINATA SA ČESTICAMA SREBRA (Ag)

### 4.2.2.1 Optičke osobine alginat-Ag nanokompozita

Na slici 32 su predstavljeni apsorpcioni spektri vodenih rastvora alginat-Ag nanokompozita. Isprekidanom linijom je prikazan apsorpcioni spektar neposredno nakon sinteze, dok je apsorpcioni spektar centrifugiranog rastvora alginat-Ag nanokompozita predstavljen punom linijom. Kao što se može primetiti, apsorpcioni pik rastvora pre centrifugiranja je širok i nesimetričan, sa maksimumom na oko 460 nm. Širina pika je verovatno posledica aglomeracije, dok apsorpcija na većim talasnim dužinama potiče od prisutstva čestica neregularnog oblika. Da bi smo izdvojili samo manje čestice, centrifugirali smo početni rastvor nanokompozita.

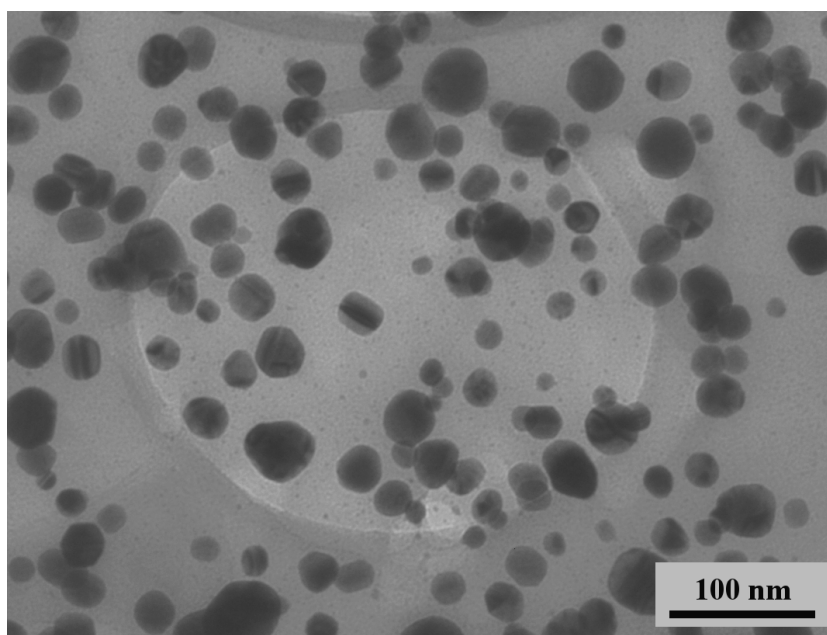


Slika 32: Apсорpcioni spektri vodenih rastvora alginat-Ag nanokompozita pre (isprekidana linija) i posle (puna linija) centrifugiranja

Nakon centrifugiranja, apсорpcioni pik se pomera sa 460 nm na 422 nm što je karakteristična plazmonska apсорpcija sfernih nanočestica srebra (slika 32). Iako je intezitet apсорpcije na većim talasnim dužinama umanjeno on i dalje postoji, što, kako je pomenuto, dolazi od uticaja čestica nepravilnog oblika. U oba spektra je na manjim talasnim dužinama prisutan pik koji potiče od apсорpcije alginata.

#### 4.2.2.2 Strukturne osobine alginat-Ag nanokompozita

Morfološka analiza alginat-Ag nanokompozita dobijenog nakon centrifugiranja rastvora je izvršena metodom transmisiona elektronske mikroskopije. Na mikrografiji nanokompozita (slika 33) se može videti prisustvo većih nanočestica neregularnih oblika (srednjeg dijametra 45 nm) kao i veliki broj manjih sfernih čestica (srednjeg dijametra 3.8 nm). Očigledno je da se alginat može koristiti kao medijum za kontrolu rasta srebrnih nanočestica, ali da je bolja kontrola ostvarena pomoću drugih polisaharida kao što su hitozan [298] i skrob [299].

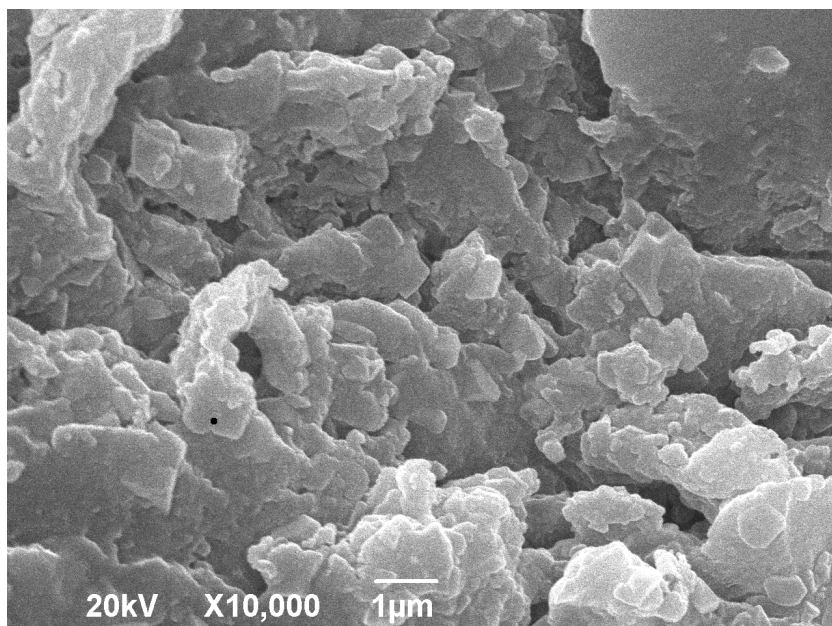


Slika 33: TEM mikrografija alginat-Ag nanokompozita

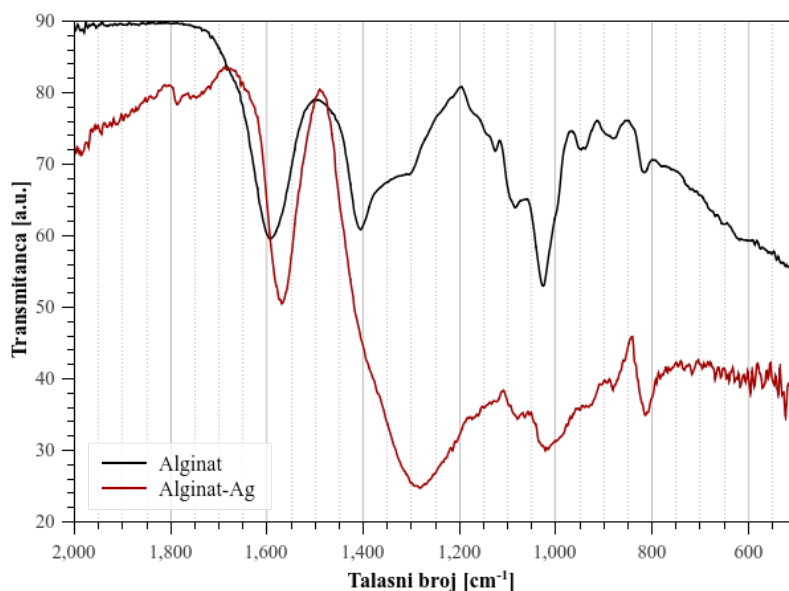
Na slici 34 je prikazana mikrografija alginat-Ag nanokompozita dobijena skenirajućom elektronskim mikroskopom (SEM). Površina alginata je jako porozna, a čestice srebra zbog male veličine nisu uočene. Ovo takođe sugeriše da su srebrne nanočestice dobro dispergovane u polimernoj matrici.

Da bi ispitali da li dolazi do hemijske reakcije između nanočestica srebra i alginatne matrice koristili smo FTIC analizu. Dobijeni IC spektri nanokompozita i čistog alginata su predstavljeni na slici 35. Kao što se može videti, linija na  $1592\text{ cm}^{-1}$  u spektru čistog alginata, koja odgovara vibraciji  $\text{COO}^-$  je u spektru nanokompozita pomerena na  $1567\text{ cm}^{-1}$ .

Moguće objašnjenje za uočeni pomeraj je interakcija/jonizacija  $\text{COO}^-$  grupe sa srebrom. Pokazano je da ovaj efekat utiče na izjednačavanje doprinosa dva atoma kise-



Slika 34: Mikrografija alginat-Ag nanokompozita dobijena skenirajućom elektronskom mikroskopijom

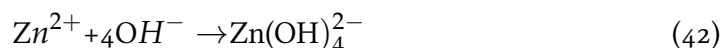


Slika 35: FTIC spektri čistog alginata i alginat-Ag nanokompozita

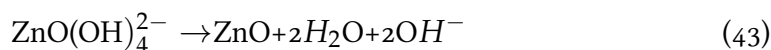
onika vezana za C atom i pomeranje IC linije ka manjim talasnim dužinama [300]. Pomenuta interakcija je verovatno odgovorna i za nestanak linije na  $1400\text{ cm}^{-1}$  koja takođe odgovara vibraciji  $\text{COO}^-$  molekula. Sa druge strane, pik na  $1300\text{ cm}^{-1}$ , koji potiče od vibracija istezanja OH grupe, je pomeren na  $1284\text{ cm}^{-1}$ . Očigledno je da su glavne razlike između IC spektara alginata i alginat-Ag nanokompozita u oblastima talasnih brojeva koje odgovaraju vibracijama COOH i OH grupa. Iz toga se može zaključiti da ove grupe igraju najvažniju ulogu u stabilizaciji rasta Ag nanočestica [159, 301].

## 4.2.3.1 Strukturne osobine

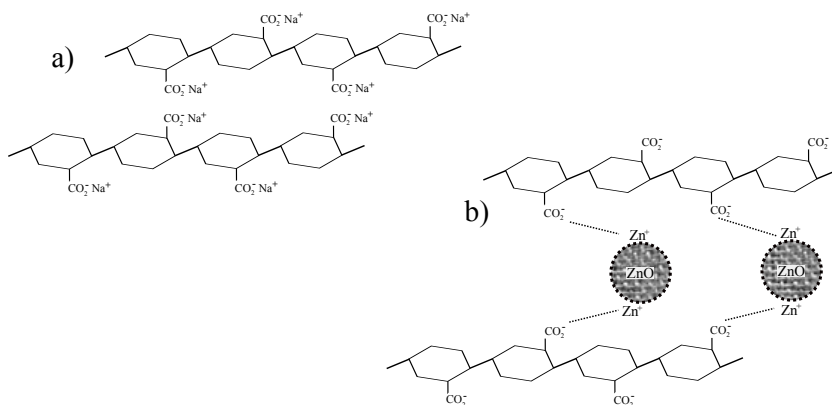
U odeljku 2.1.1 smo izneli detalje vezane za hemijsku sintezu nanočestica ZnO u prisustvu alginata. Proces formiranja nanočestica cink-oksida se odvija u dva koraka [302]. U prvom koraku reakcijom cinkovih jona  $Zn^{2+}$  i hidroksilnih jona  $OH^-$  stvara se prekursor  $Zn(OH)_4^{2-}$ .



U drugom koraku, grejanje prekursora  $Zn(OH)_4^{2-}$  indukuje formiranje klastera  $[Zn_xO_y(OH)_z]^{(z+2y-2x)}$  [304] stvarajući ZnO, koji se u toku rasta ZnO kristala inkorporiraju u rešetku.



Sa druge strane, kao što prikazano u odeljku 4.2.1 [292, 302, 305, 306] u prisustvu divalentnih jona, G sekvence alginata teže da formiraju uređenu strukturu (slika 28). Šema reakcije jonskih krajeva alginatnih lanaca sa nanočesticama cink-oksida prikazana je na slici 36. Pri sintezi nanočestica ZnO u alginatnoj matrici varirali smo vreme izlaganja mikrotalasanom zračenju i ispitali uticaj temperature na rast nanočestica (odnosno, transformaciju prekursora  $Zn(OH)_4^{2-}$ ). Uzorci sa oznakama a-ZnO-1, a-ZnO-2 i a-ZnO-3 su pripremljeni grejanjem 30 s, 1 min i 5 min u mikrotalasnoj pećnici, respektivno.

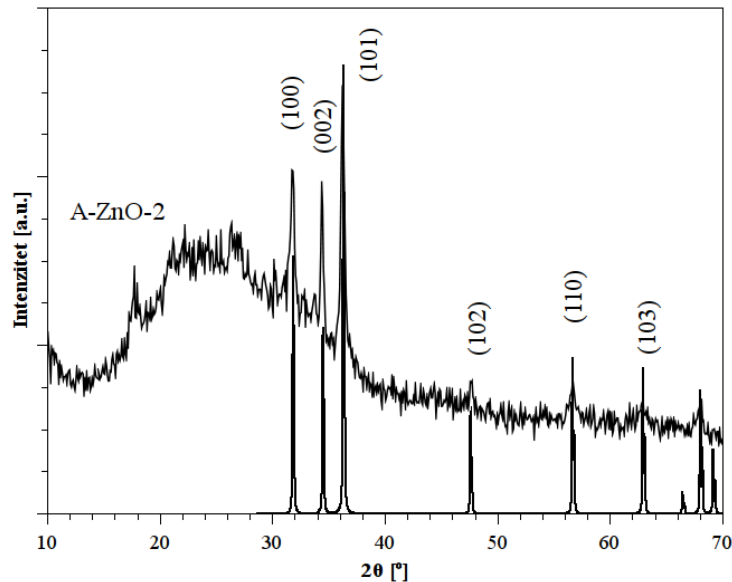


Slika 36: a) Šematski prikaz lanaca alginata u rastvoru b) interakcija G-sequenci makromolekula alginata sa  $Zn^{2+}$  jonima i stabilizacija rasta nanočestica

Difrakcioni spektar X-zračenja nanokompozita alginata sa nanočesticama cink oksida ( a-ZnO-2 uzorak) je prikazan na slici 37 [302]. Rezulati za a-ZnO-1 i a-ZnO-3 uzorke su bili slični kao za aZnO<sub>2</sub> uzorak pa ih nećemo diskutovati. U intervalu



difrakcionih uglova od  $20^\circ$  do  $25^\circ$  uočavaju se i pikovi koji pripadaju (002) refleksiji koja potvrđuje postojanje cik-cak konformacije opisane modelom “jaje u kutiji” [307, 308]. Ostale refleksije odgovaraju (100), (002), (101), (102), (110) i (103) ravnima cink oksida sa heksagonalnom kristalnom strukturom. Difrakcione linije u spektru nanokompozita su mnogo šire nego linije u spektru makroskopskog kristala ZnO (slika 37) što takođe govori o maloj veličini čestica.

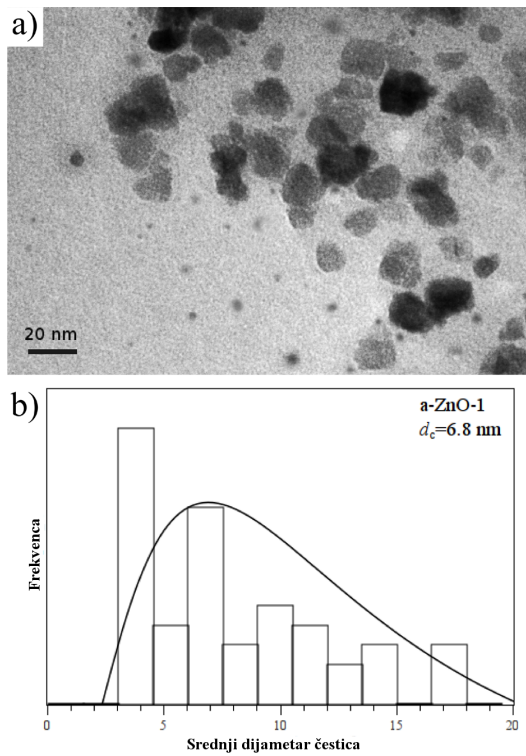


Slika 37: Difrakcioni spektri X zračenja a-ZnO-2 nanokompozita i makroskopskog ZnO kristala

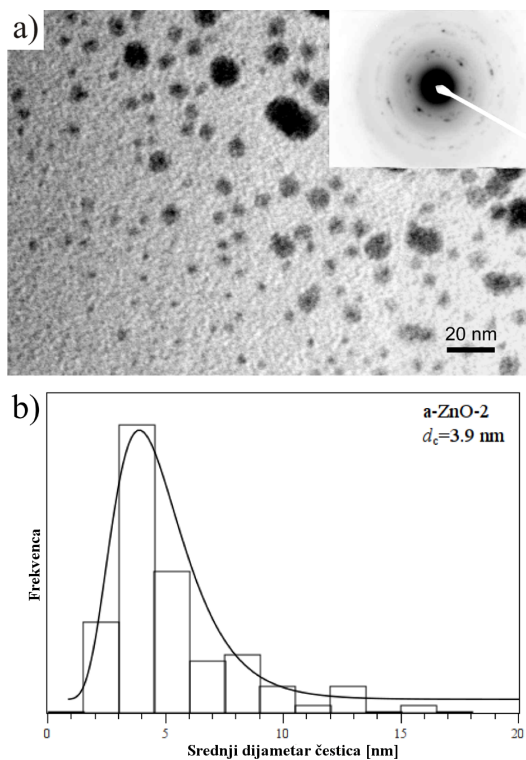
Da bi odredili veličinu i oblik dobijenih nanočestica, uradili smo transmisionu elektronsku mikroskopiju sva tri uzorka. Rezultati su predstavljeni na slikama 38, 39 i 40. TEM mikrografije (slike 38a, 39a i 40a) pokazuju prisustvo sfernih nanočestica, koje su dobro dispergovane u polimernoj matrici. Elektronska difrakcija na pojedinačnoj čestici (isečak na slici 39a) pokazuju da su dobijene ZnO nanočestice, u stvari, polikristalne. Distribucije veličina nanočestica (slike 38b, 39b, 40b) su relativno uske, a polidisperznosti uzoraka su procenjene na 63% (a-ZnO-1), 55% (a-ZnO-2) i 34% (a-ZnO-3).

Histogrami su fitovani log-normalne normalnom distribucijom i dobijene su srednje vrednosti veličine čestica od 6.8, 3.9 and 4.7 nm za a-ZnO-1, a-ZnO-2 i a-ZnO-3, respektivno. Sa druge strane, može se videti da postoji uticaj dužine grejanja na veličinu i disperziju nanočestica ZnO. Sa produženim izlaganjem mikrotalasnom zračenju aglomeracija opada. Na ovaj način alginat se pokazao kao matrica koja dobro kontroliše rast čestica. Takođe, veličina čestica dobijena korišćenjem Šererove for-

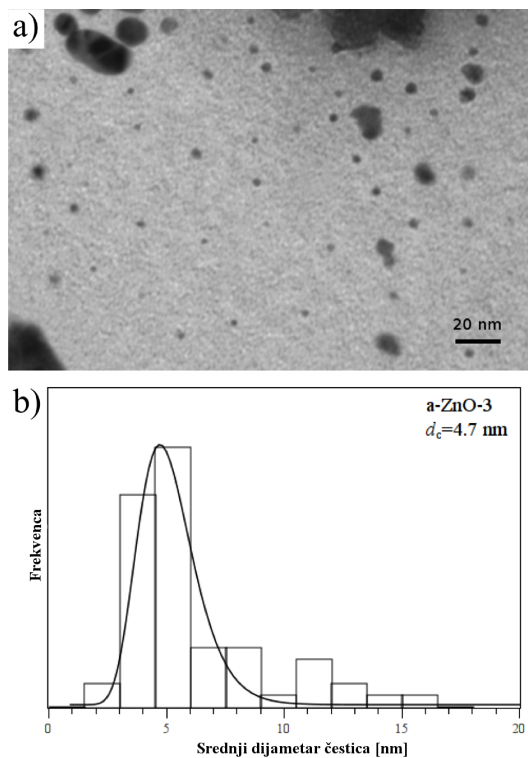




Slika 38: (a) TEM mikrografija a-ZnO-1 nanokompozita (b) distribucija veličina nanočestica (histogram je izračunat na osnovu 93 čestice). Histogram je fitovan krivom log-normalne distribucije sa parametrima  $D_{LN} = 6.8 \text{ nm}$ ,  $\sigma_{LN} = 1.5$



Slika 39: (a) TEM mikrografija a-ZnO-2 nanokompozita (b) distribucija veličina nanočestica (histogram je izračunat na osnovu 124 čestice). Histogram je fitovan krivom log-normalne distribucije sa parametrima  $D_{LN} = 3.9 \text{ nm}$ ,  $\sigma_{LN} = 0.98$



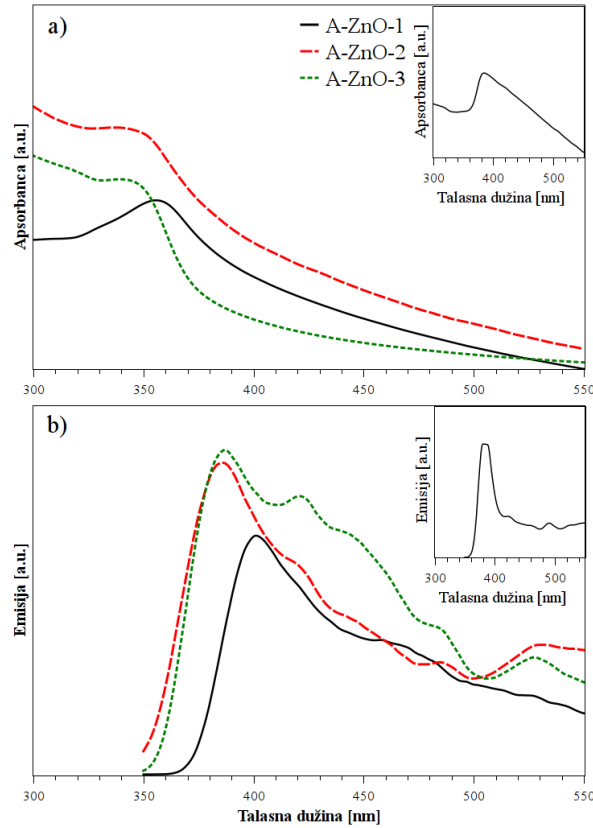
Slika 40: (a) TEM mikrografija a-ZnO-3 nanokompozita (b) distribucija veličina nanočestica (histogram je izračunat na osnovu 88 čestice). Histogram je fitovan krivom log-normalne distribucije sa parametrima  $D_{LN} = 4.7 \text{ nm}$ ,  $\sigma_{LN} = 0.5$

mule (jednačina 1) sa poluširine difrakcionog pika (002) iznosi 16.7 nm. Razlog za veliko odstupanje od rezultata dobijenih TEM analizom je uticaj većih čestica kojih ima više.

#### 4.2.3.2 Optičke osobine

Apsorpcione krive a-ZnO-1, a-ZnO-2 i a-ZnO-3 nanokompozita su prikazane na slici 41a. U isečku slike je radi poređenja dat apsorpcioni spektar mikronskih čestica ZnO dispergovanih u vodi. Pozicija apsorpcionih pikova sva tri nanokompozita pomerena su ka nižim talasnim dužinama u odnosu na položaj apsorpcionog pika makroskopskog ZnO (380 nm). Pomeranje apsorpcije ka višim energijama sugeriše da se u kompozitima nalaze ZnO čestice nanometarskih dimenzija. Najveći pomeraj od 20 nm je uočen za slučaj uzorka a-ZnO-3. Na osnovu modela efektivnih masa (jednačina 29), ovaj pomeraj apsorpcionog pika odgovara česticama dimenzija od 3.2 nm [302] što je blisko srednjoj vrednosti od 4.7 nm, koja je dobijena na osnovu TEM analize 40b.

Emisioni spektri ZnO alginat nanokompozita dobijenih nakon ekscitacije na 320 nm su prikazani na slici 41b. Na spektrima sva tri uzorka možemo videti dominantan emisioni pik na 385 nm (3.22 eV) koji potiče od anihilacije ekscitona. Ovaj pik se može naći kod nedopiranih visokokvalitetnih ZnO nanoprahova [309, 310], a kod ZnO praha sa mikronskim česticama nalazi se na oko 390 nm (isečak slike 41b).



Slika 41: a) Apsorpcioni spektri i b) emisioni spektri a-ZnO-1, a-ZnO-2 i a- ZnO-3 vodenih rastvora nanokompozita. Isečki pokazuju a) apsorpcioni spektar i b) emisioni spektar mikronskih ZnO čestica dispergovanih u vodi.

Emisioni pikovi pozicionirani na talasnim dužinama većim od 390 nm potiču od različitih defekata u kristalnoj strukturi cink oksida kao što su vakansije - prazna mesta u kristalnoj rešetki (kada se susedni atom pomeri da popuni prazno mesto vakansija se jednostavno prebaci na mesto na kome se ranije nalazio atom). Ili defekti međustanja kada se atom pomeri sa svog položaja u međuprostor između čvorova rešetke. Pik koji se nalazi na 421 nm potiče od rekombinacije elektrona sa cinkovog atoma smeštenog u međuprostor i šupljine u valentnoj zoni [311, 312]. Emisioni pik na 446 nm dolazi od prelaza elektrona sa energetskog nivoa kiseoničnih vakansija i/ili energetskog nivoa cinkovog atoma u međuprostoru na valentnu zonu [313]. Emisije na 460 i 485 nm su od elektronskog prelaza sa nivoa jedanput jonizovane kiseonične

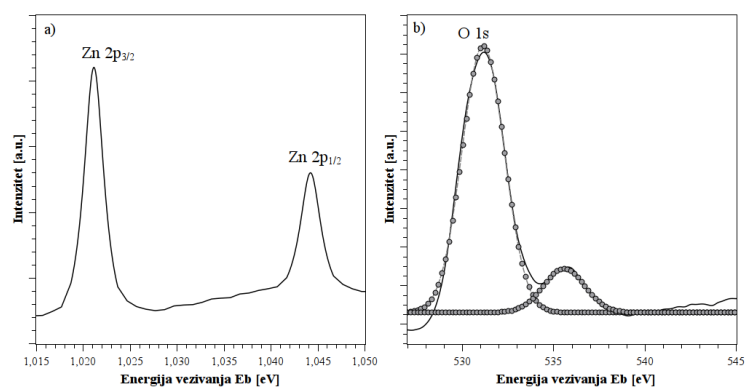
vakansije u valentnu zonu [313]. Treba napomenuti da su neki autori pripisali pik na 485 nm površinskim prelazima koji postoje samo kod kvantnih tačaka, a ne i kod makroskopskog kristala cink-oksida [314]. U zelenoj oblasti spektra (530 nm) emisija se pojavljuje kako kod makroskopsog cink-oksida tako i kod nanočestica. Takođe zelena emisija se povezuje sa energetskim nivoima defekata kiseoničnih vakansija ili/i cinkovih atoma u prostoru između čvorova rešetke [315, 316]. Poređenjem fotoluminescentnih spektara na slici 41b vidimo da sa produženim izlaganjem mikrotalasima raste broj defekata u nanočesticama ZnO.

#### 4.2.3.3 Fotoelektrična spektroskopija X-zracima (XPS)

Katalitičke osobine i antimikrobna aktivnost jako zavise od strukture stabilnosti površine zink-oksida, kao i broja defekata [317–319]. Iz tog razloga smo metodom fotoelektrične spektroskopije X-zracima (XPS) pokušali da identifikujemo hemijske elemente prisutne u površinskom sloju nanokompozita, kao i njihove koncentracije i hemijsko okruženje. Prema radu Kotsisa i Stemlera [318], položaj XPS O 1s pika jako zavisi od oksidacionog stanja i hemijskog okruženja atoma kiseonika, pa je lako razlikovati O-atom koji se nalazi u unutrašnjosti ZnO čestice od onog koji se nalazi na površini. U spektru niske rezolucije (koji nije prikazan ovde) smo uočili prisustvo Zn 2p, O 1s, Na 1s and C 1s nivoa. Na slici 42 je prikazan spektar visoke rezolucije Zn 2p i O 1s nivoa. Na spektru visoke rezolucije Zn 2p (slika 42a) uočava se postojanje dve linije na 1021.4 eV i 1044.5 eV koje su posledice spin-orbitnog cepanja 2p nivoa na Zn 2p<sub>3/2</sub> i Zn 2p<sub>1/2</sub> nivoe. XPS O 1s spektar (slika 42b) se takođe može razložiti na dva pika pozicionirana na 530.9 eV i 535.5 eV. Pik niže vezivne energije na 530.9 eV potiče od atoma kiseonika u makroskopskom ZnO [318], dok linija na 535.5 eV odgovara prisustvu OH grupa na površini čestica [317, 318].

#### 4.2.3.4 Antimikrobna svojstva

Antimikrobna aktivnosti rastvora alginat-ZnO nanokompozita je merena na gram pozitivnim (*S. aureus*) i gram negativnim bakterijama (*E. coli*). Detaljna procedura merenja aktivnosti je opisana u odeljku 2.2.4. Tabela 4 prikazuje rezultate dobijene za 0.1 ml rastvora kontrolnog i uzoraka tri nanokompozita dobijenih nakon 1h i 2



Slika 42: XPS spektri a-ZnO-2 nanokompozita: a) Zn 2p i b) O 1s nivoi.

h. Kako što se može videti, svi uzorci su pokazali jaku antimikrobnu aktivnost već nakon prvog časa, pri čemu je najmanja efikasnost od 99.03% primećena za a-ZnO-1 uzorak. Nakon dva časa uočava se redukcija od preko 99.9%, za slučaj *S. aureus* efikasnost i 100% za *E. coli*. Ovako snažan antibakterijski efekat nanočestica cink-oksida je verovatno posledica velike reaktivnih kiseoničnih grupa ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ) koje se formiraju na površini nanočestica [320–322]. Neke druge studije tvrde da stvaranje vodonik peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ima primarnu ulogu u antibakterijskoj aktivnosti ZnO, pri čemu se sam proces odvija prolaskom  $\text{H}_2\text{O}_2$  kroz ćelijsku membranu [323, 324]. Samo stvaranje vodonik peroksida direktno zavisi od specifične površine cink-oksida. Sa smanjenjem veličine nanočestice raste specifična površina, a samim tim raste i broj reaktivnih kiseoničnih grupa što ima za rezultat jaču antibakterijsku aktivnost [325, 326]. Neki autori smatraju da, pri objašnjenju antibakterijskih efekata ZnO, treba uzeti u obzir i abrazivnost površine koja dolazi od površinskih defekata [319, 322]. Ovakvu površinu nanočestica karakteriše puno oštrih ivica i pikova, koje mogu izazvati mehaničko oštećenje ćelijskih membrana bakterija. Treba napomenuti da smo zapreminu nanokompozita od 0.1 ml izabrali da bi mogli da ispitamo eventualan uticaj morfologije čestica (pripreme uzorka) na antimikrobnu aktivnost. Veća količina (1ml) sva tri uzorka nanokompozita, sa 10 puta većom koncentracijom ZnO nanočestica, je ubila sve bakterije posle jednog časa i mi nismo mogli da izvučemo nikakav zaključak iz dobijenih rezultata. Iz tog razloga su diskutovani samo rezultati prikazani u tabeli 4.

Variranjem vremena izlaganja mikrotalasima uspešno smo uticali na promenu broja površinskih defekata u alginat-ZnO uzorcima, što se može zaključiti na osnovu emisionih spektara predstavljenih na slici 41b. Uzorak koji je najduže bio tretiran

mikrotalasnim zračenjem a-ZnO-3 (5 min) ima najveći broj defekata i pokazao je najjaču antimikrobnu aktivnost nakon prvog časa. Takođe iz tabele 4 se uočava da je pri kraćem izlaganju (1 h) *S. aureus* otporniji na dejstvo ZnO nanočestica nego *E. coli*, i to je u skladu sa rezultatima iz drugih studija [320, 327, 328]. Različiti rezultati dobijeni testiranjem antimikrobne aktivnosti na ove dve bakterije mogu se objasniti uticajem nekoliko faktora. Osobine ćelijskih membrana se razlikuju kod gram pozitivnih i gram negativnih bakterija. *E. coli* (gram negativna bakterija) ima tanku ćelijsku membranu sačinjenu od peptidoglikana i lipopolisaharida. Sa druge strane, *S. aureus* (gram pozitivna bakterija) ima debelu ćelijsku membranu koja se sastoji od velikog broja mukopeptida, mureina i lipotečoične kiseline. Takođe, *S. aureus* je nešto otpornija na dejstvo oksidanata jer poseduje zlatni pigment karotenoid i antioksidativne enzime (katalaza) [329–331]. Osim karakteristika bakterijskih ćelijskih membrana, mogu se uzeti u obzir i neki drugi faktori, kao što su ćelijska propustljivost i sposobnost bakterija da rastvaraju ZnO i izvlače štetne  $Zn^{2+}$  jone [332].

Tabela 4: Antimikrobne osobine alginat ZnO nanokompozita

	Staphylococcus aureus				Escherichia coli			
	1h		2h		1h		2h	
	CFU*ml <sup>-1</sup>	R [%]	CFU*ml <sup>-1</sup>	R [%]	CFU*ml <sup>-1</sup>	R [%]	CFU*ml <sup>-1</sup>	R [%]
<b>Kontrola</b>	$3.1 \times 10^5$	-	$4.9 \times 10^5$	-	$4.5 \times 10^5$	-	$1.6 \times 10^6$	-
<b>a-ZnO-1</b>	$3.0 \times 10^3$	99.03	$5.4 \times 10^2$	99.88	$4.0 \times 10^2$	99.91	-	100
<b>a-ZnO-2</b>	$2.8 \times 10^3$	99.09	$6.4 \times 10^2$	99.87	$2.2 \times 10^2$	99.95	$2.0 \times 10^1$	99.99
<b>a-ZnO-3</b>	$5.7 \times 10^2$	99.81	$4.2 \times 10^2$	99.91	$5.0 \times 10^1$	99.98	-	100

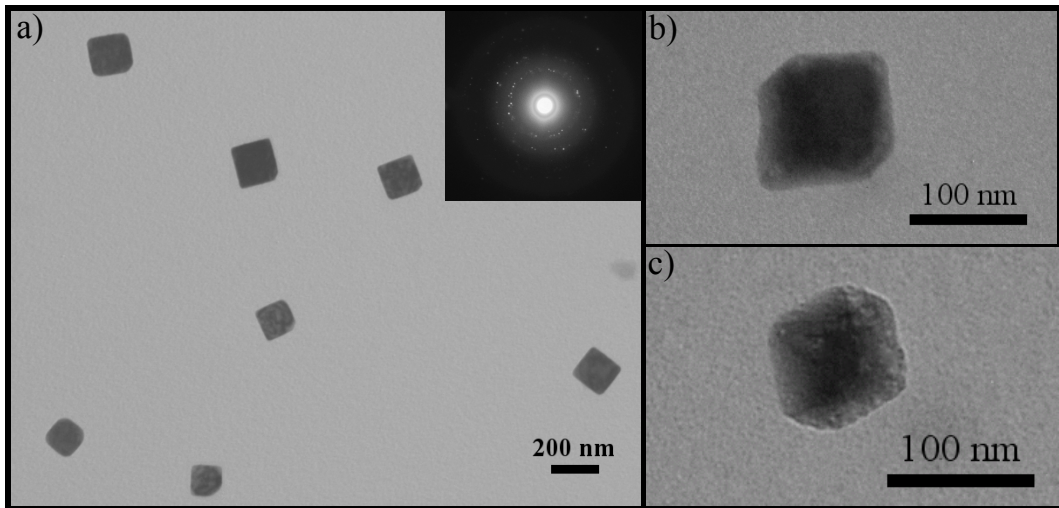
Sinteza hibridnih sistema, sastavljenih od dve ili više hemijski različite komponente, motivisana je dobijanjem novih fizičkih osobina i boljom kontrolom već postojećih. U prethodnim odeljcima smo predstavili rezultate dobijene ispitivanjem nanokompozita alginata sa ZnO (odjeljak 4.2.3) i Ag (odjeljak 4.2.2) nanočesticama. U sledećem odeljku ćemo predstaviti rezultate sinteze nanokompozitnog sistema alginata sa hibridnim ZnO/Ag nanočesticama.

#### 4.2.4.1 *Struktura*

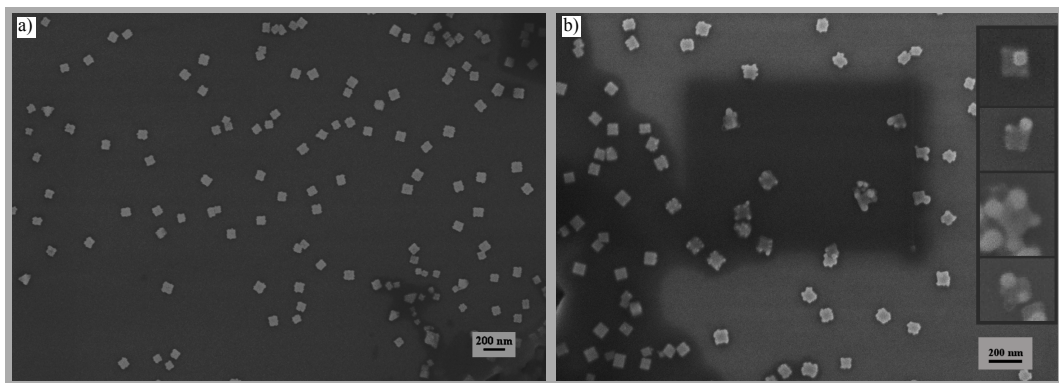
Nanočestice cink oksida u alginatu, koje su korišćene za sintezu hibridnih nanočestica, su sintetisane po nešto izmenjenoj proceduri predstavljenoj u odeljku 4.2.3. TEM mikrografija (slika 43) pokazuje da se pri izmenjenoj proceduri dobijaju nanočestice oblika nanokocki sa srednjom veličinom ivice ~150 nm. Treba napomenuti da su do sada ZnO nanočestice dobijane u najrazličitijim oblicima, ali da je broj studija koje opisuju čestice oblika kocki veoma mali [333]. U literaturi postoji i izvestan broj radova koji se bave ZnO nanoštapićima sa pravougaonom osnovom [334, 335]. Pri objašnjenju dobijenih oblika ZnO nanočestica, treba uzimati u obzir različite kristalne ravni, njihove terminirajuće atome kao i brzinu rasta. Kristalna ravan koja raste najbrže je (001) ravan, terminirana sa Zn atomima dok je najinertnija ravan upravo (00-1) terminirana sa O atomima. U slučaju ZnO nanoštapića, smatra se da će štapići rasti u pravcu (001) dok ne istroše  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  jone [336]. U našem slučaju, dobijeni oblici ZnO nanokocki su verovatno posledica rasta nanočestica u prisustvu alginata. Alginatna matrica se, kao što smo naveli u odeljku 4.2.1, sastoji iz kombinacije M i G blokova uroničnih kiselina koje se vezuju pod uglom približnom 90° i to bi moglo da objasni postojanje pravougaone baze naših čestica. Takođe, alginatna matrica verovatno sprečava rast nanočestica duž samo jednog pravca (TEM mikrografije pojedinačnih čestica dobijene nakon delimične rotacije uzorka pokazuju da se zaista radi o nanokockama (slika 43b,c). U isečku slike 43a) je predstavljena elektronska difrakcija na pojedinačnoj ZnO nanokocki. Dobijeni ZnO uzorak smo dalje iskoristili za sintezu hibridnog ZnO/Ag sistema dodavanjem  $\text{Ag}^+$  jona i grejanjem na 60 °C (odjeljak 2.1.1). Dobijene hibridne nanočestice su prikazane na SEM mikrografijama



pri različitim uvećanjima slike 44. Može se videti da sferne nanočestice srebra imaju tendenciju da se pozicioniraju na uglovima i ivicama ZnO kocki. Uglovi i ivice predstavljaju i najreaktivnije delove jer su tu atomi nekompenzovani (otuda i nanokocke imaju zaobljene ivice i uglove). U isečku slike 44 prikazane su i pojedinačne hibridne čestice. Usled tehničkih problema (hibridne nanočestice su se menjale pod uticajem elektronskog snopa) nismo uspeli da dobijemo slike sa boljim kontrastom, ali se jasno može videti da je i po nekoliko sfernih čestica vezano za pojedinačne ZnO nanokocke.



Slika 43: a) TEM mikrografija ZnO nanokocki; b) i c) mikrografije pojedinačnih čestica nakon delimične rotacije uzorka. Isečak na slici 1a) pokazuje rezultat elektronske difrakcije na pojedinačnoj ZnO nanokocki.



Slika 44: a) SEM mikrografija hibridnih ZnO/Ag nanočestica u alginatnoj matrici b) pri većem uvećanju. Isečci na slici 1b) pokazuju pojedinačne ZnO/Ag nanočestice.

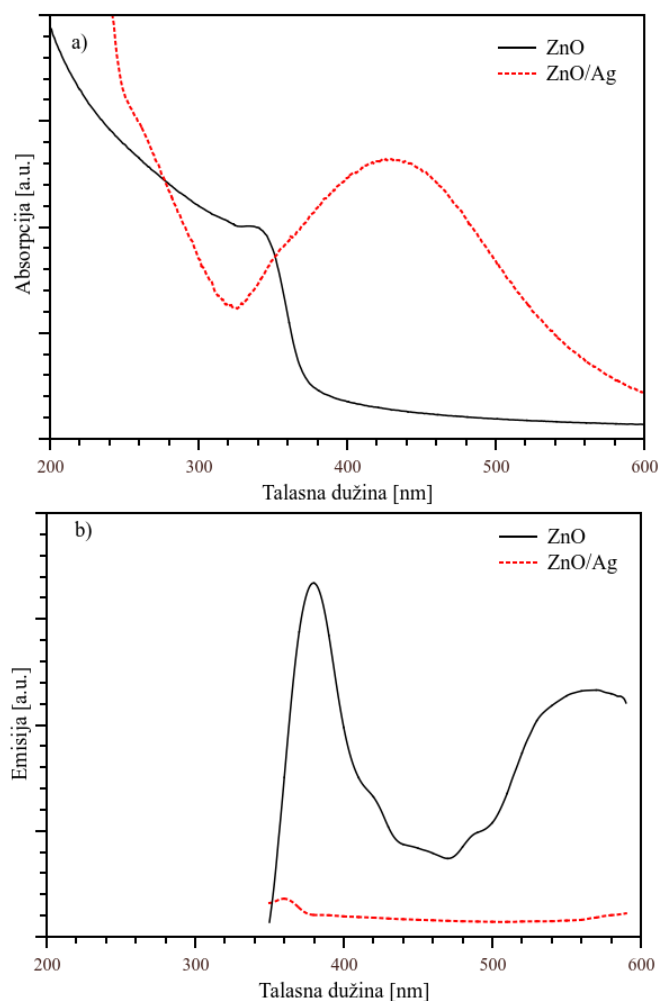


#### 4.2.4.2 Optičke osobine

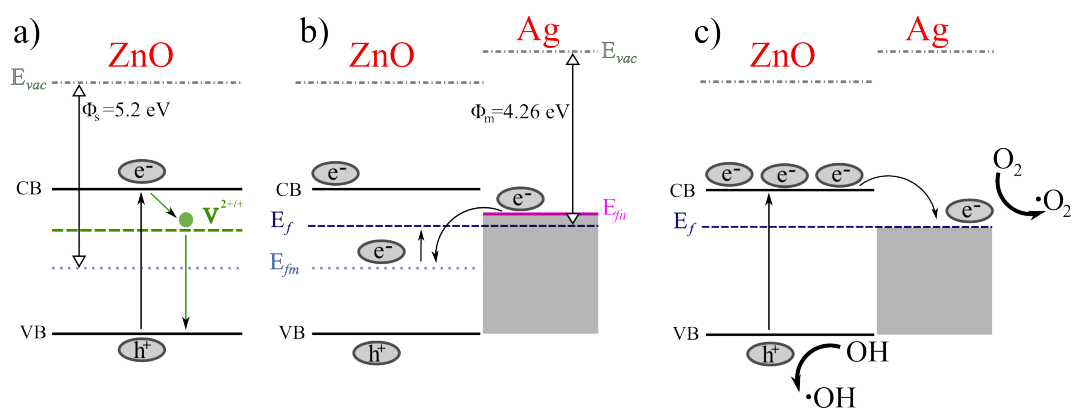
Na slici 45 su prikazani apsorpcioni i emisijski spektri nanokompozita alginat-ZnO i alginat-ZnO/Ag. Može se videti da je apsorpcioni pik (prevoj) čistog ZnO pozicioniran na 337 nm. Nakon sinteze nanočestica srebra u prisustvu ZnO nanokocki apsorpcioni spektar se menja tj. dolazi do pojave pika na 430 nm koji prekriva početni apsorpcioni pik ZnO (45a). Ovaj rezultat, da apsorpcioni pik jedne komponente pokrije apsorpciju druge, je tipičan za nanohibridne čestice tipa jezgro-omotač. Međutim, Pacholski i saradnici [337] su pokazali da kada se Ag nanočestice selektivno sintetišu na jednom kraju ZnO nanoštapića, intenzitet apsorpcionog pika ZnO opada. Iz tog razloga mi smatramo da je prisustvo apsorpcionog pika karakterističnog samo za srebro u spektru alginat-ZnO/Ag verovatno posledica interakcije većeg broja Ag nanočestica sa pojedinačnim ZnO nanokockama (slika 44b).

Emisijski spektar alginat-ZnO nanokompozita na slici 45b pokazuje je jaku emisiju u oblasti 500-700 nm. Iako poreklo zelene emisije kod ZnO nije definitivno potvrđeno, najveći broj studija navodi da je prisustvo jonizovanih kiseoničnih vakansija ( $V^+/V^-$ ) glavni uzrok emisije u ovoj oblasti [311, 312, 315, 338]. Nakon formiranja ZnO/Ag hibridnih nanočestica emisijski spektar cink oksida se gasi. Ovo sugeriše da upravo površinski defekti ZnO igraju bitnu ulogu u formiranju ZnO/Ag nanokontakta.

Da bi smo bolje razumeli optičke spektre i fotokatalitičku aktivnost nanokompozita alginat-ZnO/Ag, neophodno je poznavanje energetske strukture ZnO/Ag hibrida. Energetska struktura ZnO, Ag i ZnO/Ag je prikazana na slici 46. Fermijev nivo ZnO ( $E_{fs}$ ) je niži od Fermijevog nivoa srebra ( $E_{fm}$ ) zbog većeg izlaznog rada (5.2 eV). Posledica ove razlike je prelaz elektrona sa Ag na ZnO dok dva sistema ne dođu u stanje ravnoteže i dok se ne formira novi Fermijev nivo ( $E_f$ ). Nakon uravnoteženja, apsorpcioni pik srebra je pomeren ka višim talasnim dužinama ( $E_f < E_{fn}$ ). U našem uzorku nije uočeno postojanje apsorpcionog beljenja (pomeraj apsorpcionog pika ka manjim talasnim dužinama zbog taloženja naelektrisanja). Ovaj efekat je ranije uočen kod čestica ZnO/Ag [339] ali one su se nalazile u rastvoru etanola, medijumu koji sakuplja šupljine. Nedostatak beljenja apsorpcije ZnO, kao i činjenica da apsorpcioni pik srebrnih nanočestica ne dominira spektralnom oblašću ZnO emisije, sugeriše da je prigušenje emisije ZnO/Ag nanohibrida posledica transfera elektrona sa ZnO na



Slika 45: a) Apsorpcioni i b) emisijski spektri alginat-ZnO i alginat-ZnO/Ag nanokompozita



Slika 46: Šematski prikaz energetskega nivoa ZnO, Ag i ZnO/Ag hibrida

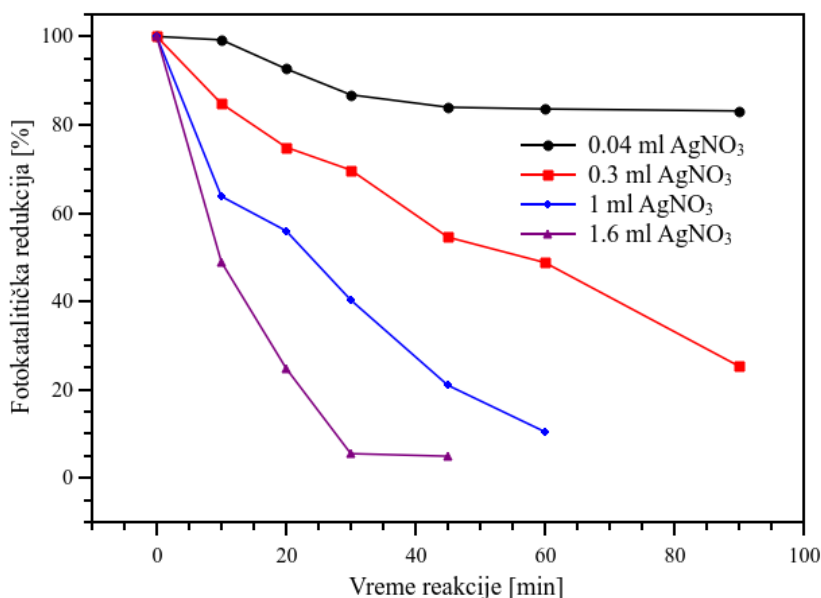
Ag čestice. Na ovaj način srebro sakuplja elektrone, zaustavlja rekombinaciju fotoindukovanih elektrona i šupljina i time eliminišući PL emisiju 46.

#### 4.2.4.3 Fotokatalitičke osobine

Na slici 47 je prikazana fotokatalitička aktivnost ZnO/Ag nanohibrida za različite koncentracije srebrnih jona korišćenih u sintezi. Fotokatalitičku aktivnost je testirana na degradaciji metil oranža (MO), koji je izabran kao predstavnik organskih zagađivača. Kao što se može videti povećanjem koncentracije  $\text{Ag}^+$  u uzorcima raste i fotokatalitična efikasnost ZnO/Ag. Kada se katalitički rastvor MO i ZnO/Ag ozrači UV svetlošću čija je energija fotona veća ili jednaka energetsom procepu ZnO, pobuđeni elektroni ( $e^-$ ) iz valentne zone (VB) prelaze u provodnu zonu (CB) kao što je prikazano na slici 46. Istovremeno isti broj šupljina ( $h^+$ ) se formira u VB. Energetski nivo provodne zone je veći od novog, uravnoteženog Fermi nivoa Ag/ZnO hibrida, tako da se fotopobuđeni elektroni prebacuju sa ZnO na Ag nanočestice zbog razlike u energiji. Pošto srebrne nanočestice postaju mesta akumulacije fotogenerisanih elektrona, u sistemu dolazi do povećanja rastojanje između elektrona i šupljina. Fotoindukovani elektroni mogu biti uhvaćeni i od strane kiseoničnih atoma stvarajući superoksidni anjonski radikal ( $\bullet\text{O}^{2-}$ ), dok sa druge strane šupljine bivaju uhvaćene površinskim OH grupama stvarajući hidroksilne radikale ( $\bullet\text{OH}^-$ ) [340–345]. I hidroksilni radikali i anjonski radikali su jaka oksidaciona sredstva i reaguju sa metil oranžom i degradiraju ga. U našem slučaju fotokatalitička aktivnost je merena za četiri različite koncentracije srebra (0.04 ml, 0.3 ml, 1ml and 1.6 ml of  $\text{AgNO}_3$  na 1 ml ZnO). Kao što se može videti sa porastom koncentracije srebra raste i fotokatalitička efikasnost hibridnog sistema alginat-ZnO/Ag.

#### 4.2.4.4 Antimikrobna svojstva

Antimikrobne osobine ZnO/Ag hibridnih nanočestica su testirane na *S. aureus* and *E. coli* patogenima. Testiranje je urađeno sa uzorcima sintetisanim sa 0.3 ml  $\text{AgNO}_3$ . Rezultati antimikrobne aktivnosti čistog ZnO i ZnO/Ag nanokompozita su prikazani u tabeli 5. Antibakterijski efekti ZnO su objašnjeni proizvodnjom visoko rekativnih kiseoničnih jedinjenja (ROS) ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ) od kojih najveći doprinos daje vodonik peroksid [320, 322–324]. Sa druge strane antimikrobna aktivnost srebra potiče od interakcije srebrnih jona sa sulfatnim i fosfatnim grupama u ćelijskim membranama i akumulacije srebrnih nanočestica u ćeliji [274, 278, 279, 281].



Slika 47: Fotokatalitičke osobine nanokompozita ZnO/Ag za uzorke sa različitim koncentracijama Ag<sup>+</sup>.

Tabela 5: Antimikrobna svojstva čistog alginatna, alginat-ZnO i alginat-ZnO/Ag sistema

	Staphylococcus aureus					Escherichia coli				
	CFUx10 <sup>5</sup>		R [%]			CFUx10 <sup>5</sup>		R [%]		
	10 min	30 min	10 min	30 min	60 min	10 min	30 min	10 min	30 min	60 min
<b>Alginat</b>	22	17	-	-	-	15	17	-	-	-
<b>ZnO</b>	3.88	2.46	82.36	85.53	100	2.70	2.2	82.0	87.06	100
<b>ZnO/Ag<sup>0.3ml</sup></b>	2.55	1.01	88.4	94.05	100	0.58	1.14	96.1	93.29	100

Iako se očekivalo da su antimikrobne osobine hibridnih sistema prosta suma antimikrobnih delovanja komponenti, rezultati eksperimenata su pokazali da postoji kombinovano dejstvo [81]. Dodavanjem metalnih nanočestica na površinu ZnO povećan je prenos naelektrisanja i smanjena verovatnoća rekombinacije para elektron-šupljina. Na taj način dolazi do povećane proizvodnje slobodnih radikala, a samim tim do izraženije antimikrobne aktivnosti ZnO/Ag sistema. Kao što se može videti u tabeli 5 oba uzorka su pokazala 100% redukcije nakon jednog časa. Iz tog razloga su urađena merenja antimikrobne aktivnosti i za kraća vremena izlaganja patogena uticaju nanokompozita (10 i 30 min). Nanokompozit alginat-ZnO je pokazao kontinualan rast redukcije sa vremenom, ali i malo jaču antimikrobnu aktivnost prema E. coli (tabela 5). U slučaju hibridnih ZnO/Ag nanočestica, antimikrobna aktivnost je nešto brža i nakon 30 min stepen redukcije iznosi ~94% za obe bakterije. Ovo je verovatno posledica gorepomenute interakcije Ag nanočestica i ZnO na nano nivou.

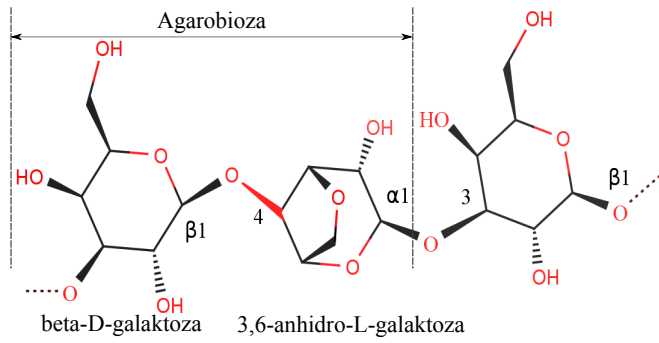
Agar (agar-agar) pripada grupi hidrokolooidnih polisaharida. Agar se dobija ekstrahovanjem iz morske trave, odnosno iz zida agarofitnih algi (rodovi: *Gelidium*, *Gracilaria*, *Pterocladia*, *Acanthopeltis* i *Ahnfeltia*). Zbog svoje hemijske strukture i lakog geliranja, agar se široko primenjuje u kulinarstvu i medicini, a u našim istraživanjima agar je korišćen kao matrica za nanočestice srebra i cink oksida. Pokušali smo da ustanovimo da li karakteristična supermolekularna struktura agara utiče na morfologiju i fizičke osobine dobijenih nanočestica.

#### 4.3.1 AGAR-AGAR

Agar je polisaharidni lanac čiju osnovnu jedinicu čini disaharid koji se sastoji od D-galaktoze i 3,6-anhidro-L-galaktoze [346]. Ova disaharidna jedinica se naziva agarobioza i njegoova hemijska struktura je prikazana na slici 48. Agarobioza u agaru može biti vezana na dva načina:

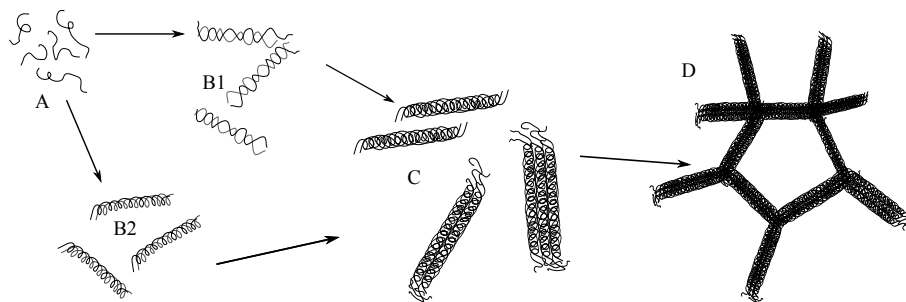
1. Kao neutralni polimer, **agaroz**a koji se sastoji od 3,6-anhidro- $\alpha$ -L-galactoze vezanih preko veze (1-4) sa alternirajućom  $\beta$ -D-galaktozom vezanom preko (1-3).
2. Kao naelektrisan polimer, **agaropektin**, koji ima istu monomernu jedinicu kao agaroz, ali su neki delovi 3,6-anhidro- $\alpha$ -L-galaktoze (npr. hidroksil grupe) kiselinim, sulfatnim ili metil grupama [347].

Agaroz je komponenta koja je odgovorna za geliranje, dok agaropektin utiče na viskoznost. Odnos agaroze i agaropektina varira u zavisnosti od vrste algi iz koje se dobija agar i ovaj odnos može da ide i do 75% agaroze prema 25% agaropektina. Geliranje agara nastaje izričito preko vodoničnih veza, a ne hemijskom reakcijom.



Slika 48: Hemijska struktura agar polimera

Agar nema potrebe za nekom drugom supstancom da bi gelirao, za razliku od alginata koji stvara gel umrežavanjem sa dvovalentnim jonima. Gel koji agar pravi se naziva “fizički gel”, jer se ovaj gel formira samo preko vodoničnih veza između molekula polimera. Ovo nije slučaj kod “hemijskih gelova”, kod kojih su polimerni molekuli umreženi kovalentnim vezama. Reverzibilnost stvaranja gela je najvažnija karakteristika “fizičkih gelova” i omogućava da se iz gela grejanjem dobije tečni rastvor, a onda hlađenjem ponovo gel. Navedena transformacija je moguća neograničen broj puta, sem u slučajevima kada su u sistemu prisutne agresivne supstance, koje mogu da izazovu hidrataciju molekula agara ili da ih unište oksidacijom. Hemijski gelovi (na primer, poliakrilamid), kod kojih su molekuli vezani kovalentnim vezama, su ireverzibilni nakon nastajanja gela nemoguće je prekinuti stvorene hemijske veze da bi se ponovo dobila startna supstanca. Mikrostruktura, kao i mehaničke osobine gela agara, opisuje model “umreženog povezivanja” [346, 348, 349]. Po ovom modelu proces stvaranja elastičnog gela se dešava pri hlađenju zagrejanog rastvora agara. Kada je agar u tečnom stanju, na temperaturi koja je blizu temperature ključanja vode, njegovi molekuli imaju proizvoljnu konformaciju [350]. Kada temperatura padne ispod tačke geliranja, dolazi do stvaranja gela. Tada se agarni molekuli povezuju u trodimenzionalne strukture.



Slika 49: Proces stvaranja agarnog elastičnog gela

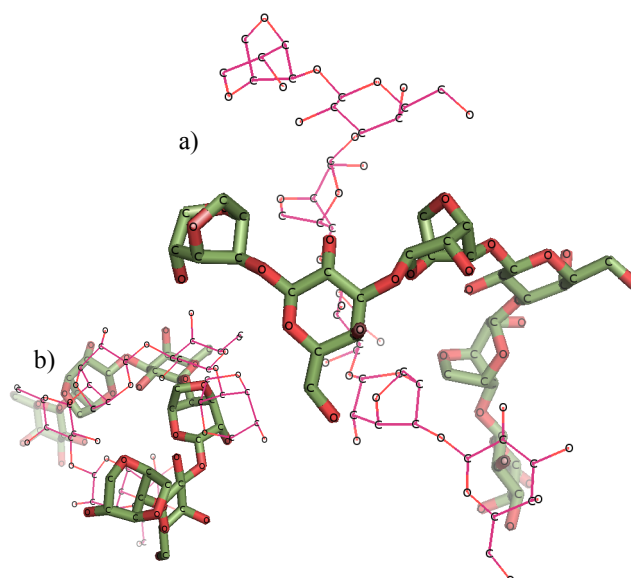
Široko prihvaćeni model, koji opisuje trodimenzionalno umrežavanje lanaca agara, je “model dvostruke spirale”. Sam proces kao i najčešći izgled umreženog agara je predstavljen na slici 49. U zavisnosti od brzine geliranja moguće je da se lanci povežu u dve asimetrično upletene spirale ( $A \rightarrow B_1$ ) [305] ili u spirale koje su međusobno povezane vodoničnim vezama ( $A \rightarrow B_2$ ) [351]. Dalje usložnjavanje kao i konačni izgled su prikazani na slici 49. Svaki lanac se sastoji od otprilike 390 jedinica agarobioze, koje formiraju trodimenzionalnu spiralu sa levim zavojem veličine 1.9 nm. Ova spirala je pomeren aksijalno u poređenju sa partnerskom spiralom za 0.95 nm [346, 349, 352]. Na slici 50 je prikazan izgled agarne dvostruke spirale gledano sa strane 50a i odozgo 50b. Sa daljim snižavanjem temperature, hidroksilne grupe na spoljnim stranama spirala počinju da stvaraju vodonične veze sa susednim spiralama i na ovaj način se formiraju strukture višeg reda, koje se nazivaju viša vlakna. Kod vlakana agara višeg reda je tipično da jedna agrarna nit učestvuje u više od jedne dvostruke spirale. Bitno je naglasiti da je nakon završetka geliranja svaki molekul agara i dalje diskretan u trodimenzionalnoj mreži te da bi, u principu, mogao biti izdvojen iz mreže bez kidanja ijedne hemijske veze. Proces stvaranja gela je kao što smo napomenuli reverzibilan, ali zavisi od uslova pri kojima se rastvor hladi, to jest ima izgled histerezisne krive [353, 354].

### *Strukturne osobine agara*

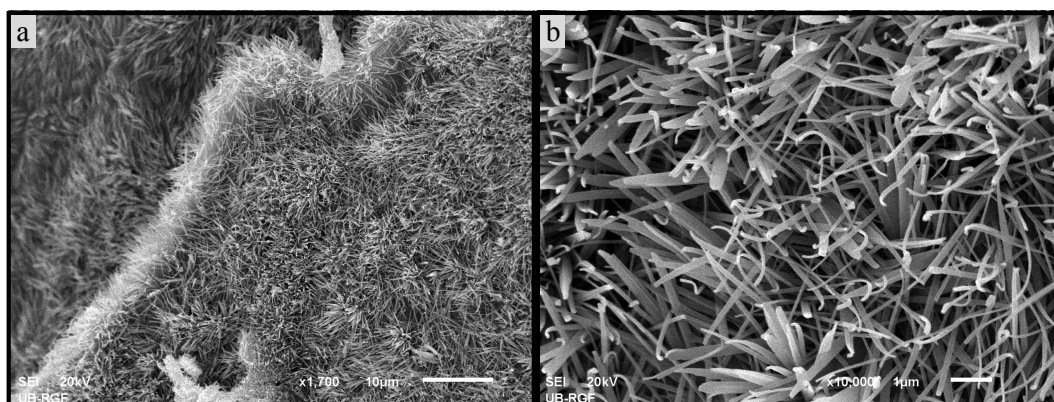
Mikrofotografija praha agara dobijenog metodom skenirajuće elektronske mikroskopije je prikazana na slici 51. Na slici 51a se može uočiti karakteristična vlaknasta struktura, dok mikrografija dobijena na većim uvećanjima (slika 51b) prikazuje individualna vlakana.

Infracrveni spektar agara je predstavljen na slici 52. IC linije na 1075, 1039 i 1023  $\text{cm}^{-1}$  potiču od istezanja C-O grupa, a linija na 886  $\text{cm}^{-1}$  je vezana za C-H vibracije u  $\beta$ -galaktozi [355, 356]. Linija na 1640  $\text{cm}^{-1}$  potiče od istezanja konjugovane peptidne veze, koju čine amino (NH) i ketonska grupa C=O [355, 356]. Pik na 1371  $\text{cm}^{-1}$  je karakterističan za ester sulfat [356] a linija na 1773  $\text{cm}^{-1}$  potiče od istezanja carbonilne grupe [355].





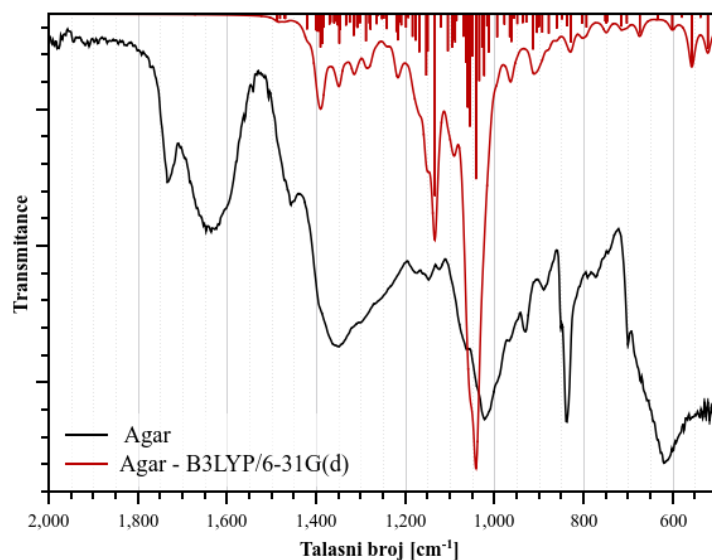
Slika 50: Struktura dvostruke spirale a) gledano sa strane i b) gledano odozgo



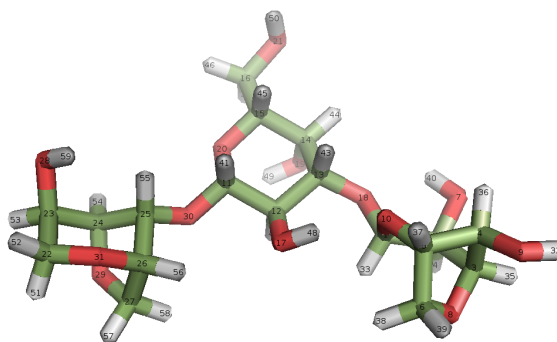
Slika 51: a) SEM mikrofotografija čistog agara i b) pri većem uvećanju

Infracrveni spektar agarne matrice smo tumačili koristeći i numeričku simulaciju. Infracrveni spektar dobijen iz numeričkih simulacija vibracija agararnog lanca koji se sastoji od L-D-L agaroze (slika 53) je prikazan na slici 52. Modelni molekul je kao i u ranijim slučajevima prvo optimizovan, a zatim je primenjen metod je B<sub>3</sub>LYP 6-31G(d) [233, 250, 251]. Dobijeni spektar je korigovan faktorom skaliranja od 0.95. Kao što se može videti na slici 52 slaganje je relativno dobro. U spektru dobijenom simulacijom se nisu pojavili pikovi na  $1640\text{ cm}^{-1}$  (istezanja konjugovane peptidne veze) i na  $1773\text{ cm}^{-1}$  (istezanje karbonilne grupe), jer ove veze nisu uključene u modelni molekul. Naša izračunavanja sugerišu da dominantnom širokom piku na  $1371\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju vibracije C-H duž glavnog lanca, dok pikovima u oblasti  $1020\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju vibracije prstena 3,6-anhidro-L-agarosa. Liniji na  $837\text{ cm}^{-1}$  odgovara





Slika 52: Eksperimentalni IC spektar agarog filma i vibracioni spektar dobijen numeričkim simulacijama



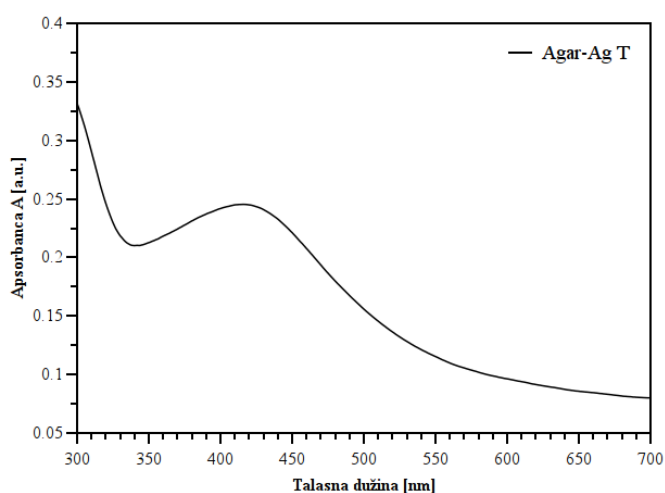
Slika 53: Šematski prikaz lanca agara od tri monomera agaroze (L-D-L) korišćenog u numeričkim simulacijama

kombinacija vibracije prstena  $\beta$ -D-galaktoza dominira i 3,6-anhidro-L-agaroze, pri čemu dominira vibracija prstena  $\beta$ -D-galaktoza dominira.

#### 4.3.2 NANOKOMPOZIT AGARA I SREBRNIH (Ag) NANOČESTICA

##### 4.3.2.1 Nanokompozit agar Ag sintetisan termičkom metodom

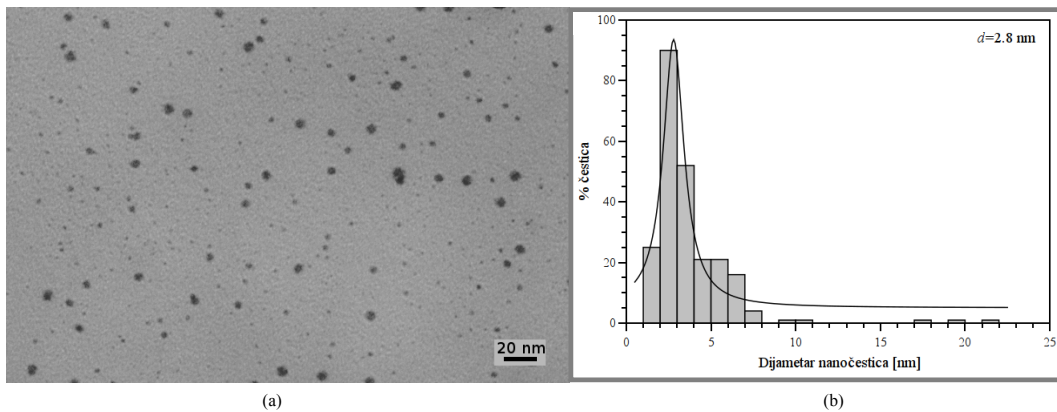
Apsorpcioni spektar u vidljivoj oblasti rastvora agar-Ag nanokompozita prikazan je na slici 54. Nanokompozit agar-Ag (agar-Ag-T) je sintetisan grejanjem na 60 °C rastvora agara i Ag soli, a detaljno objašnjenje sinteze se nalazi u odeljku 2.1.1. U apsorpcionom spektru se uočava široki apsorpcioni pik sa maksimumom na 416 nm. Dobijena vrednost položaja apsorpcionog maksimuma je tipična za sferne nanočestice srebra, a velika širina pika ukazuje i na mogući doprinos većih čestica kao i nanočestičnih aglomerata ukupnoj apsorpciji.



Slika 54: Apsorpcioni spektar agar-Ag nanokompozita

TEM mikrofotografije agar-Ag-T uzorka (slika 55a), pokazuje da su u agarnoj matrici zaista prisutne čestice sfernog oblika. Srednja veličina nanočestica dobijena fitovanjem na Lorencovu raspodelu je oko 2,8 nm. Međutim, kao što se može videti, evidentan je i broj većih čestica > 20 nm koje verovatno doprinose širenju apsorpcionog pika (slika 54). Nakon grejanja od 24 h uzorak agar-Ag-T nije mogao da gelira, što sugeriše da su oni delovi agarobioze koji su odgovorni za geliranje učestovali u redukciji srebrnih jona. Treba reći da je srednji dijametar nanočestica dobijenih agarom kao stabilizatom rasta značajno manji nego u slučaju drugih biopolimera [164–169]. Do sada, čestice ovih dimenzija su dobijene korišćenjem raznih redukcionih sredstava ali ne i redukcijom samom matricom. Verovatno su polarne grupe agaropektina i njihova interakcija sa srebrnim jonima odgovorni za dobru kontrolu

rasta nanočestica. Ovaj zaključak je podržan smanjenom sposobnošću agar-Ag-T da gelira.



Slika 55: TEM mikrografija agar-Ag nanokompozita sintetisanog termičkom metodom

### *Antimikrobna svojstva*

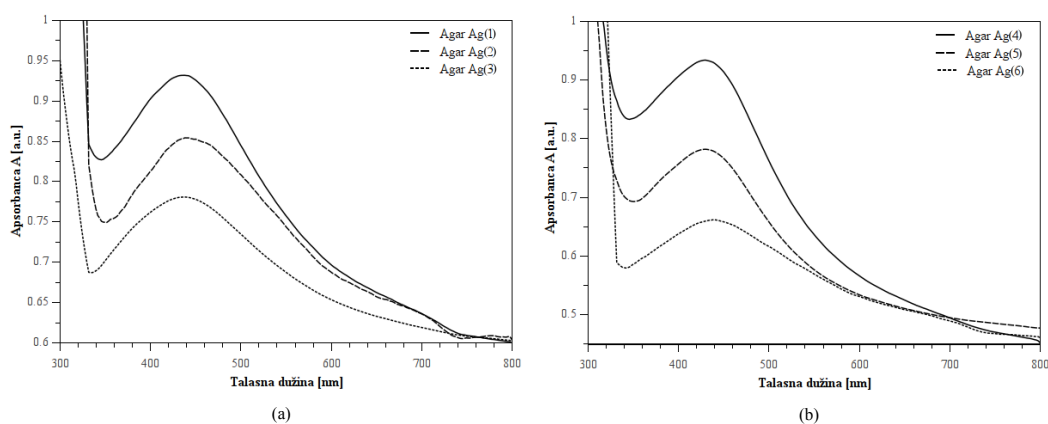
Merenje antimikrobne aktivnosti nanokompozita agar-Ag je vršena na gram pozitivnim (*S. aureus*) i gram negativnim bakterijama (*E. coli*). Pri merenju antimikrobne aktivnosti korišćen je rastvor nanokompozita sa 0.1 ml uzorka, a detalji procedure testiranja rastvora agar-Ag nanokompozita su opisani u odeljku 2.1.1. U tabeli 7 su predstavljeni rezultati merenja antimikrobne aktivnosti agar-Ag-T nakon 10 i 30 min. Rezultati za 60 min nisu uključeni jer je efikasnost bila 100% i za slučaj *S. aureus* i za slučaj *E. coli*. Uočljiva razlika u dejstvu prema gram pozitivnim i gram negativnim bakterijama postoji u prvih 10 min, gde je antimikrobna aktivnost nanokompozita agar-Ag na *S. aureus* bila 94.49% dok je za slučaj *E. coli* antimikrobna aktivnost bila 78.26%. Kao što je diskutovano u odeljcima 4.1.2 i 4.2.2, o antimikrobnoj aktivnosti nanokompozita polimera sa srebrom, antimikrobna aktivnost je najverovatnije posledica oksidacije srebrnih jona molekulima vode. Kako specifična površina čestice raste sa smanjenjem dimenzija i sama oksidacija će biti izraženija u slučaju manjih čestica sa većim brojem površinskih atoma [276]. Ovo objašnjava i veoma brzu aktivnost uzorka agar-Ag-T sa česticama srednje veličine od svega 2.8 nm.

Tabela 6: Antimikrobna aktivnost agar-Ag nanokompozita sintetisanog termičkim putem

	Staphylococcus aureus				Escherichia coli			
	10 min		30 min		10 min		30 min	
	CFU*ml <sup>-1</sup>	R [%]	CFU*ml <sup>-1</sup>	R [%]	CFU*ml <sup>-1</sup>	R [%]	CFU*ml <sup>-1</sup>	R [%]
<b>Kontrola</b>	$3.7 \times 10^6$	-	$3.7 \times 10^6$	-	$4.6 \times 10^6$	-	$4.6 \times 10^6$	-
<b>agar-Ag</b>	$1.3 \times 10^5$	96.49	$5.0 \times 10^4$	98.65	$1.0 \times 10^6$	78.26	$2.7 \times 10^5$	94.13

#### 4.3.2.2 Nanokompozit agar Ag sintetisan UV zračenjem

Drugu grupu rezultata čine uzorci nanokompozita agar-Ag dobijeni pod uticajem ultraljubičastog zračenja. Ovde su ispitivane dve grupe uzoraka, koje se razlikuju po načinu sinteze (odjeljak 2.1.1). Prvu grupu čine uzorci koji su dobijeni izlaganjem ultraljubičastom zračenju čvrstih filmova agara prekrivenih rastvorom srebra nitrata. Drugu grupu čine uzorci koji su dobijeni ozračivanjem mešavina rastvora agara i rastvora srebra nitrata takođe nanetih na staklenu pločicu u vidu filmova. Vreme izlaganja je u oba slučaja je bilo isto: 3, 5 i 10 min.

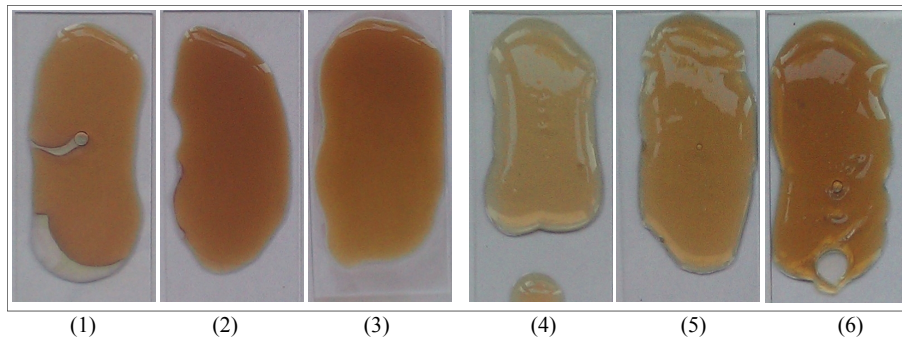


Slika 56: Apsorpcioni spektri agar-Ag nanokompozita dobijenih a) ozračivanjem filmova sa tankim slojem Ag NO<sub>3</sub> u trajanju od 3 min, 5 min i 10 min (krive 1, 2, 3 respektivno) i (b) ozračivanjem filmova dobijenih iz mešavina u trajanju od 3 min, 5 min i 10 min (krive 4, 5, 6 respektivno).

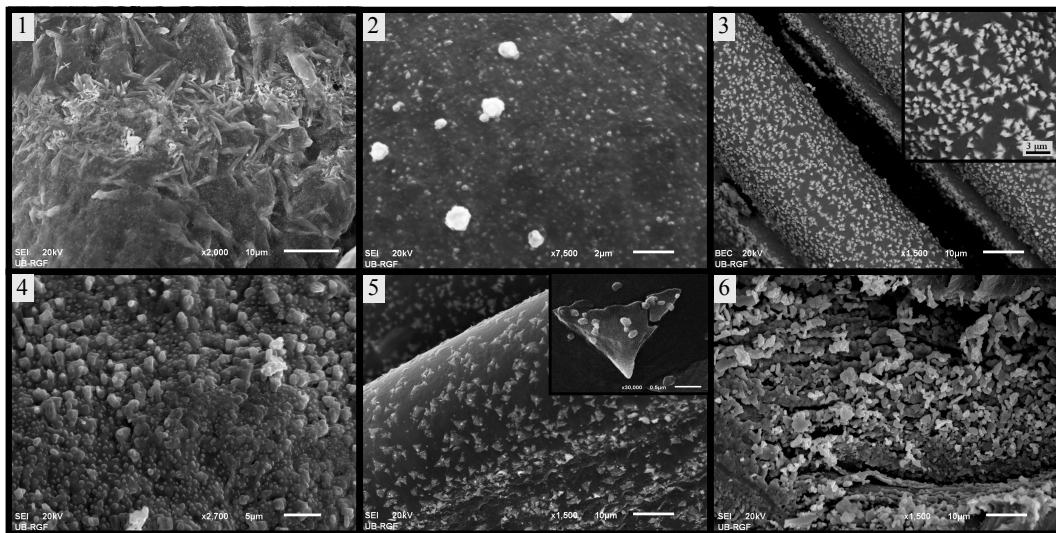
Brojevima 1, 2 i 3 su predstavljeni rezultati iz prve grupe (za vremena izlaganja od 3, 5 i 10 min respektivno), dok su brojevima 4, 5 i 6 predstavljeni rezultati iz druge grupe (takođe za vremena izlaganja od 3, 5 i 10 min respektivno). Rezultati merenja apsorpcije dobijenih nanokompozita u vidljivom delu spektra su prikazani na slici 56. U slučaju svih uzoraka detektovani su široki apsorpcioni pikovi. Položaj maksimuma

pikova je sledeći: 438, 445 i 434 nm za uzorke 1, 2 i 3 respektivno 56-(1),(2),(3); 432, 431 i 440 nm za uzorke 4, 5 i 6 respektivno 56-(4),(5),(6).

Nakon završene sinteze smo fotografisali dobijene uzorke i slike su predstavljene sa slici 57. Može se videti da je redukcija UV zračenjem bila izraženija kod uzoraka koji su samo prekriveni slojem rastvora  $\text{AgNO}_3$  nego u slučaju filmova dobijenih nakon mešanja odogovarajućih rastvora, verovatno zbog opadanja inteziteta zračenja pri prolasku kroz agarnu matricu.



Slika 57: Fotografije agar-Ag filmova nakon ozračivanja



Slika 58: SEM mikrografije filmova agar-Ag nanokompozita sintetisanih UV zračenjem (brojevi 1, 2, 3, 4, 5 i 6 se odnose na različite vrste pripreme i objašnjeni su u tekstu i podnaslovu slike 56)

Mikrofotografije agar-Ag nanokompozitnih filmova dobijene skanirajućom elektronskom mikroskopijom su prikazane na slici 58. Može se videti da se morfologija uzoraka menja kako sa načinom pripreme polaznih filmova tako i sa promenom vremena ozračivanja.

Posebno su interesantni rezultati dobijeni za uzorke 3 i 5. U slučaju kada je izvor srebrnih jona, rastvor  $\text{AgNO}_3$ , nanet u sloju preko filma agara dobijene su nanočestice

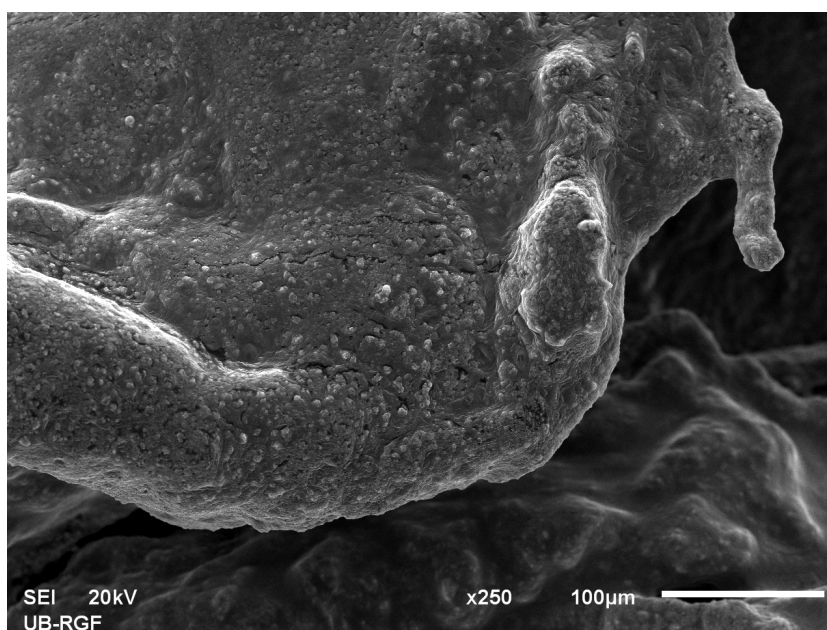
srebra oblika piramida 58-(3). U slučaju uzorka dobijenog iz mešavine agara i rastvor  $\text{Ag}^+$  jona, dobijene nanočestice su trougaonog i pločastog oblika i nije primećena transformacija morfologije u piramidalnu. Uočene promene u morfologiji su verovatno posledica različite brzine redukcija srebrnih jona na površini i unutar agarne matrice 58-(5).



### 4.3.3 NANOKOMPOZIT AGARA I CINK-OKSIDNIH (ZnO) NANOČESTICA

#### 4.3.3.1 Strukturne osobine

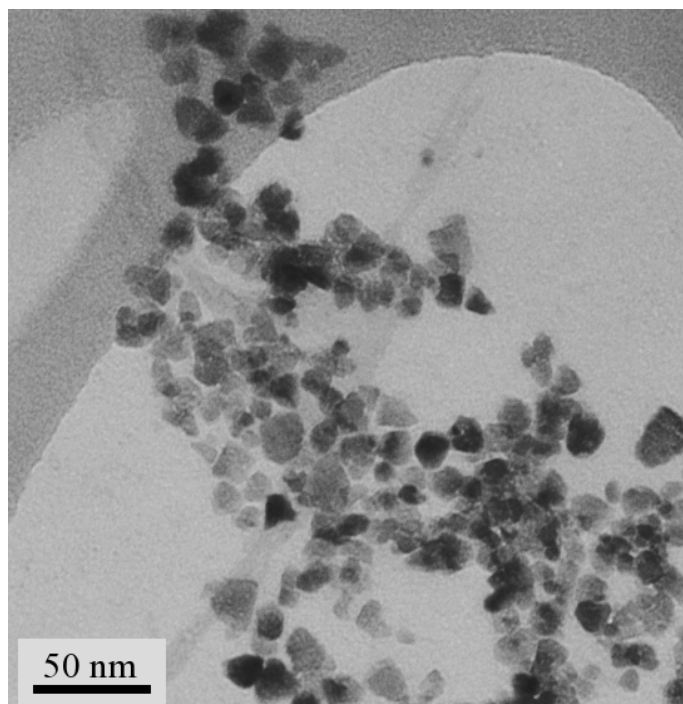
Sinteza kompozita agara i nanočestica cink oksida je objašnjena u odeljku 2.1.1. Sinteza nanokompozita je dovela do promene morfologije agarnih vlakana u odnosu na čist agarni gel 51. Razlog za promenu morfologije je velika koncentracija  $\text{OH}^-$  jona koji su doveli do oksidacije agarnih molekula.



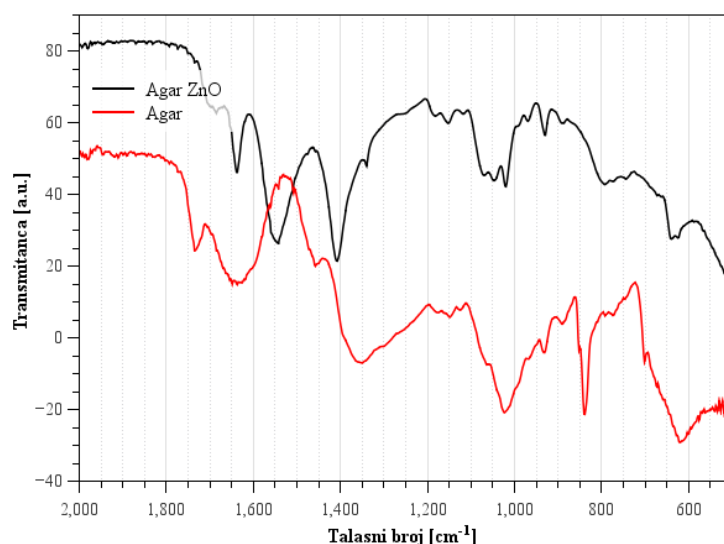
Slika 59: SEM mikrografija nanokompozita agar-ZnO

Transmissionom elektronskom mikroskopijom smo utvrdili veličinu, oblik i disperziju nanočestica, a rezultat je prikazan na slici 60. Kao što se može videti nanočestice cink-oksida su neregularnog oblika sa srednjom veličinom oko 20 nm. Pri sintezi nanokompozita sa česticama cink oksida dobijeni oblik nanočestica bitno zavisi od polimera koji je korišćen pri sintezi (odjeljak 1.3). Moguće je da je jaka interakcija između molekula agara i ZnO nanočestica odgovorna kako za rast čestica neregularnog oblika, tako i za promenu morfologije agarne matrice (slika 59).

Da bi proverili da li dolazi do promene hemijske strukture agarne matrice pri sintezi nanokompozita agar-ZnO, koristili smo transmissionu spektroskopiju infracrvenog zračenja (IC). Rezultat merenja IC spektara čiste agarne matrice i nanokompozita agar-ZnO je predstavljen na slici 61. Vidimo da je do velike promene došlo u domenu  $1800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ . Linija na  $1773\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara istezanju karbonilne



Slika 60: TEM mikrografija nanokompozita agar-ZnO



Slika 61: Infracrveni spektri čiste agarne matrice i agar-ZnO nanokompozita

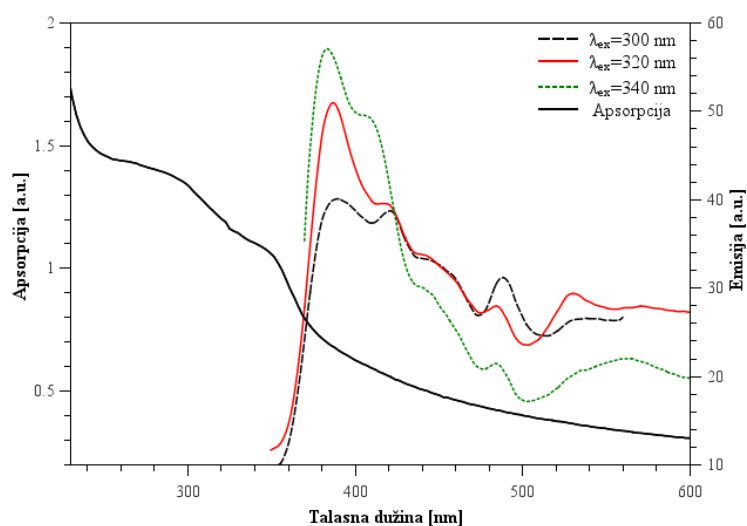
COO<sup>-</sup> grupe iščezava, a pojavljuju se dve nove linije na 1554 cm<sup>-1</sup> i 1407cm<sup>-1</sup>. Ove nove linije u spektru su posledica jonizacije kiselinske grupe sa cinkom. Jonizacija kiselinske grupe metalom dovodi do uravnoteženja dva atoma kiseonika vezana za ugljenik, što ima za posledicu pojavu dve nove linije (u oblastima 1610-1550 cm<sup>-1</sup> i 1420-1300cm<sup>-1</sup>) koje odogovaraju simetričnim i asimetričnim vibracijama COO<sup>-</sup> grupe [357]. Dobijeni rezultat pokazuje da je deo Zn jona ostao zarobljen u matrici i nije prešao u oksid u toku zagrevanja. Takođe se uočava pad inteziteta linije na 1640



$\text{cm}^{-1}$  (istezanja konjugovane peptidne veze, odeljak 4.3.1) verovatno usled interakcije slobodnog elektronskog para amino grupe sa površinom čestica.

#### 4.3.3.2 Optičke osobine

Spektri apsorpcije i emisije agar-ZnO nanokompozita su predstavljeni na slici 62. Nakon sinteze dobijeni su rastvori nanokompozita mlečno bele boje i optička netransparentnost uzorka je otežavala merenje apsorpcije. Zbog toga je deo čestica izvučen iz matrice korišćenjem ultrasonične kade i na njima je izvršeno merenje. Apsorpciona kriva tako dobijenih nanočestica cink oksida je prikazana na slici 62. Može se videti da je apsorpcioni prevoj na 346 nm je pomeren ka nižim talasnim dužinama u poređenju sa apsorpcijom makro kristala cink-oksida (380 nm), što je potvrda da čestice imaju nanometarske dimenzije. Pojava prevoja umesto dobro definisanog pika je posledica široke distribucije veličina nanočestica (slika 60). Emisioni spektri, takođe prikazani na slici 62, su dobijeni nakon pobuđivanja rastvora nanokompozita sledećim ekscitacionim talasnim dužinama 300, 320 i 340 nm. U sva tri slučaja se uočava da dominira pik na 383 nm i koji potiče od deekscitacije ekscitona. Svi ostali pikovi u emisionom spektru su posledica defekata na površini i unutar nanometarskih čestica cink oksida, koji su detaljno diskutovani u odeljku 4.2.3.2.



Slika 62: Apsorpcioni i emisioni spektri ZnO nanočestica sintetisanih u agarnoj matrici

#### 4.3.3.3 Antimikrobna svojstva

Antimikrobna aktivnost nanokompozita agar-ZnO je ispitivana na gram pozitivnim (*S. aureus*) i gram negativnim bakterijama (*E. coli*). Detalji procedure testiranja rastvora agar-ZnO nanokompozita su opisani u odeljku 2.2.4. Pri merenju antibakterijske aktivnosti koristili smo 0.1 ml rastvora uzorka. U tabeli 7 su predstavljeni rezultati za uzorak nanokompozita i kontrolni uzorak. Pošto je antimikrobna efikasnost uzorka nakon prvog časa bila 100%, odlučili smo da predstavimo rezultate dobijen nakon merenja aktivnosti posle 10 i 30 min. Uočili smo da se u slučaju malih vremena izlaganja (10 min) nanokompozit agar-ZnO pokazao efikasnije dejstvo protiv *S. aureus*.

Tabela 7: Antimikrobna aktivnost agar-ZnO nanokompozita

	Staphylococcus aureus				Escherichia coli			
	10 min		30 min		10 min		30 min	
	CFU*ml <sup>-1</sup>	R [%]	CFU*ml <sup>-1</sup>	R [%]	CFU*ml <sup>-1</sup>	R [%]	CFU*ml <sup>-1</sup>	R [%]
<b>Kontrola</b>	$3.7 \times 10^6$	-	$3.7 \times 10^6$	-	$4.6 \times 10^6$	-	$4.6 \times 10^6$	-
<b>agar-ZnO</b>	$4.3 \times 10^5$	88.38	$2.2 \times 10^5$	94.05	$1.8 \times 10^6$	60.87	$3.1 \times 10^5$	93.26

## ZAKLJUČAK

---

U ovom radu prezentovane su procedure pripreme i rezultati ispitivanja strukturalnih, morfoloških, optičkih i termičkih osobina nanočestica srebra, cink-oksida i hibridnih ZnO/Ag nanočestica dispergovanih u sintetičkom kopolimeru poli(2-(dimetilamino)etil metakrilat-ko-akrilna kiselina) i biopolimerima alginat i agar-agar. Rezultati su razmatrani u okviru tri tematske celine: (i) nanokompoziti kopolimera PDMAEMA-ko-AK sa nanočesticama srebra; (ii) nanokompoziti alginata sa nanočesticama srebra, cink-oksida i hibridnim nanočesticama cink-oxid/srebro; (iii) nanokompoziti agara sa nanočesticama srebra i cink-oksida.

Kopolimer PDMAEMA-ko-AK je sintetisan radikalskom polimerizacijom. Promenom odnosa molarnih udela DMAEMA i AK monomera (1:2, 1:1, 2:1), dobijena su tri kopolimera (označenih respektivno sa P<sub>12</sub>, P<sub>11</sub> i P<sub>21</sub>) koja su korišćena kao matrice pri sintezi nanokompozita sa česticama srebra. Pokazano je da morfologija i oblik dobijenih nanočestica zavisi od udela ko-monomera u datom polimeru. Grejanjem nanokompozita P<sub>11</sub>-Ag na 60 °C u trajanju od nekoliko dana uspešno smo indukovali transformaciju sfernih nanočestica srebra u nanopločice (tanke trouglaste prizme i nanodiskove). Analizom dobijenih rezultata pokazano je da kopolimer PDMAEMA-ko-AK predstavlja dobru matricu za stabilizaciju rasta metalnih čestica te da pri specifičnim uslovima može da indukuje pojavu planarnih nanočestica, odnosno, onih oblika čiji rast nije termodinamički najpovoljniji. Korišćenjem numeričkih metoda uspeli smo da povežemo oblike srebrnih čestica sa apsorpcionom krivom odgovarajućeg nanokompozita. Antimikrobna aktivnost nanokompozita je testirana na patogenim mikroorganizmima *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i *Candida albicans*. Pokazano je da nanokompoziti dovode do značajne inhibicije rasta mikroorganizama, a u nekim slučajevima indukuju i totalnu redukciju (pokazuju biocidalna svojstva).

Nanokompoziti alginata sa srebrnim, cink-oxidnim i cink-oxid/srebrnim nanočesticama su sintetisani hidrotermičkom metodom. Alginat pripada grupi polisaharida čiji se lanci sastoje od dve vrste monomera, guluronične i manuronične kiseline.

Zbog specifične molekularne strukture, alginat pokazuje afinitet prema dvovalentnim metalnim jonima u čijim prisustvu se umrežava i formira hidrogel. U nanokompozitu alginata sa srebrom uočeno je prisustvo nanočestica dvaju različitih oblika. Pored čestica planarne strukture dijametra ~40 nm, prisutan je i značajno veći broj sfernih nanočestica srednje veličine od 3.8 nm. Afinitet alginatne matrice ka dvovalentnim jonima je iskorišćena pri sintezi nanočestica cink oksida. Dobijene su sferne ZnO nanočestice, srednjeg dijametra 3.8 nm i heksagonalne kristalne strukture. Nanokompozit alginat-ZnO je pokazao intenzivnu antimikrobnu aktivnost testiranu na *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli*. Takođe, uočena je zavisnost jačine antimikrobnog dejstva od broja defekata na površini ZnO čestica. Prisustvo ovih defekata je praćeno pomoću emisione spektroskopije i fotoelektrične spektroskopije X-zracima. Pri promenjenim uslovima sinteze nanokompozita alginat-ZnO uspešno smo sintetisali čestice cink oksida oblika kocke sa srednjom veličinom ivice ~150 nm. Polazeći od ovih nano-kocki, a u cilju poboljšanja fotokatalitičkih i antimikrobnih osobina, sintetisane su hibridne ZnO/Ag nanočestice. Uočeno je da se sferne srebrne nanočestice pozicioniraju na uglovima nanokocki. Nakon formiranja hibridnih nanočestica, došlo je do promena u apsorpcionim i emisionim spektrima. U apsorpcionom spektru dominira apsorpcioni pik srebra dok je apsorpcioni pik cink-oksida potpuno prekriven. Takođe, emisija cink-oksida u vidljivom delu spektra je potpuno ugašena. Alginat-ZnO/Ag sistem je pokazao izrazitu fotokatalitičku efikasnost, razlažući metil oranž (organski zagađivač) u roku od 60 minuta. Merenje antimikrobne aktivnosti za dve različite koncentracije srebra pokazalo je da ZnO/Ag nanohibridi sa manjom koncentracijom srebra pokazuju jaču antimikrobnu aktivnost.

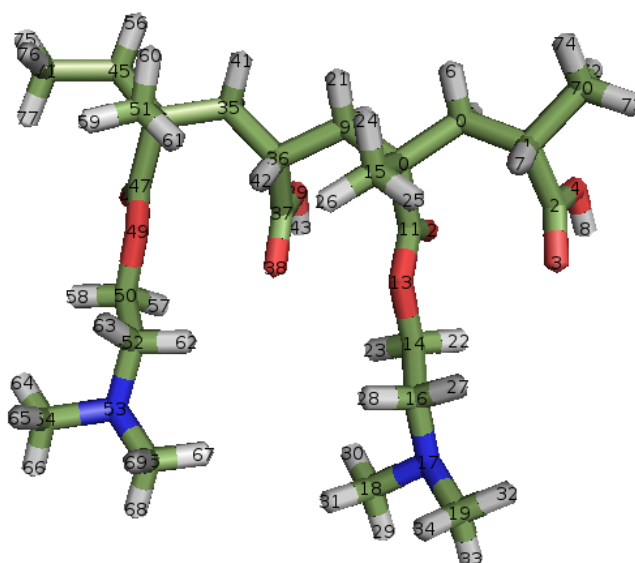
Nanokompoziti agara sa srebrnim i cink-oksidnim nanočesticama su sintetisani termičkom metodom. Jedna grupa nanokompozita agara sa srebrom je sintetisana i redukcijom srebrnih jona ultraljubičastim zračenjem. Agar pripada grupi polisaharida sa osobinom da formira fizički gel pakovanjem agarnih lanaca u dvostruke spirale. Transmisiona elektronska mikroskopija je pokazala da se termičkom metodom u agaru dobijaju sferne srebrne nanočestice srednjeg dijametra 2.8 nm. U slučaju nanokompozita srebra sa agarom sintetisanih UV zračenjem, uočeno je da oblik dobijenih nanočestica zavisi od načina pripreme mešavina agara i srebrnih jona pre ozračivanja kao i od samog vremena ozračivanja. Pri određenim uslovima sinteze, SEM mikrografije su pokazale da na površini agarnih vlakana dolazi do rasta nanopi-

ramida srebra. Agar-Ag nanokompozita dobijen termičkom metodom je, zbog male veličine čestica, pokazao izuzetnu efikasnost protiv bakterija *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli*. U slučaju agar-ZnO nanokompozita, SEM mikrografije su pokazale da je formiranje ZnO nanočestica praćeno razaranjem fibrilne strukture agara. Dobljene nanočestice su imale nepravilni oblik a srednja veličine im je oko 30 nm. FTIC analiza je pokazala da Zn joni interaguju sa COOH grupama iz agaropektina te da u stabilizacija rasta ZnO nanočestica učestvuju i amino grupe. Antimikrobno dejstvo je takođe testirano na *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli* i pokazano je da ZnO nanočestice inhibiraju rast bakterija uprkos hranjivoj površini matrice. Opšti zaključak ove teze je da se izborom polimera sa odgovarajućim funkcionalnim grupama i uređenjem na molekularnom i/ili supermolekularnom nivou može značajno uticati na rast neorganskih čestica željenih oblika i veličina. Jonsko umrežavanje je, u slučaju kopolimera PDMAEMA-ko-AK, omogućilo formiranje planarnih nanočestica srebra, a težnja monomera alginata (guluronične i manuronične kiseline) da formiraju uređene strukture u prisustvu dvovalentnih jona je indukovalo formiranje ZnO nanokocki. Međutim, istraživanja u ovoj oblasti su i dalje otvorena i pokazaće koliko drugi faktori, kao što su temperatura, molekulska masa polimera, izbor rastvarača itd., utiču na rast i osobine neorganskih nanočestica.

## GEOMETRIJE MOLEKULA I PARAMETRI KORIŠĆENI U NUMERIČKIM IZRAČUNAVANJIMA FTIC SPEKTARA

---

### A.1 GEOMETRIJA MOLEKULA PDMAEMA-KO-AK I PARAMETRI (DUŽINA VEZA, UGLOVI IZMEĐU VEZA) DOBIJENI OPTIMIZACIJOM



Slika 63: Šematski prikaz molekula korišćenog za izračunavanje vibracionog spektra PDMAEMA-ko-AK kopolimera

**Notacija: Hemijski element, indeks 1, dužina veze  $r$  (Å), atom 2, ugao veze  $a$ , atom 3, dihedralni ugao  $d$**

O 1 r10= 2.4882 a10= 155.42 d10= 69.52

C r11= 1.5609 a11= 118.28 d11= 71.12

C 1 r2 r12= 1.5368 a12= 108.10 d12= 296.90

C 2 r3 1 a3 r13= 1.2172 a13= 122.76 d13= 303.08

O 3 r4 2 a4 1 d4 r14= 1.3386 a14= 113.17 d14= 122.82

O 3 r5 2 a5 1 d5 r15= 1.4476 a15= 116.73 d15= 181.33

H 1 r6 2 a6 3 d6 r16= 1.5396 a16= 110.81 d16= 61.17

H 1 r7 2 a7 3 d7 r17= 1.5259 a17= 106.25 d17= 166.43

H 2 r8 1 a8 3 d8 r18= 1.4622 a18= 111.39 d18= 180.50  
 H 5 r9 3 a9 2 d9 r19= 1.4585 a19= 112.63 d19= 282.03  
 C 1 r10 2 a10 3 d10 r2= 1.5509 a20= 111.84 d20= 156.61  
 C 1 r11 2 a11 3 d11 r20= 1.4578 a21= 85.05 d21= 231.71  
 C 11 r12 1 a12 2 d12 r21= 1.0948 a22= 87.46 d22= 124.38  
 O 12 r13 11 a13 1 d13 r22= 1.0976 a23= 109.25 d23= 46.98  
 O 12 r14 11 a14 1 d14 r23= 1.0918 a24= 107.81 d24= 288.41  
 C 14 r15 12 a15 11 d15 r24= 1.0935 a25= 109.70 d25= 57.62  
 C 11 r16 1 a16 2 d16 r25= 1.0976 a26= 111.82 d26= 297.29  
 C 15 r17 14 a17 12 d17 r26= 1.0926 a27= 111.88 d27= 177.73  
 N 17 r18 15 a18 14 d18 r27= 1.0932 a28= 107.18 d28= 299.11  
 C 18 r19 17 a19 15 d19 r28= 1.0954 a29= 109.82 d29= 55.20  
 C 18 r20 17 a20 15 d20 r29= 1.1080 a3= 111.93 d30= 175.70  
 H 10 r21 1 a21 2 d21 r3= 1.5223 a30= 109.53 d31= 57.00  
 H 10 r22 1 a22 2 d22 r30= 1.0955 a31= 110.78 d32= 295.88  
 H 15 r23 14 a23 12 d23 r31= 1.0939 a32= 112.76 d33= 302.53  
 H 15 r24 14 a24 12 d24 r32= 1.1097 a33= 109.81 d34= 184.11  
 H 16 r25 11 a25 1 d25 r33= 1.0957 a34= 109.32 d35= 63.65  
 H 16 r26 11 a26 1 d26 r34= 1.0969 a35= 113.44 d36= 131.61  
 H 16 r27 11 a27 1 d27 r35= 1.1088 a36= 167.67 d37= 357.02  
 H 17 r28 15 a28 14 d28 r36= 2.5552 a37= 154.88 d38= 288.53  
 H 17 r29 15 a29 14 d29 r37= 1.5557 a38= 110.86 d39= 111.94  
 H 19 r30 18 a30 17 d30 r38= 1.5270 a39= 125.37 d4= 249.46  
 H 19 r31 18 a31 17 d31 r39= 1.2152 a4= 125.53 d40= 292.69  
 H 19 r32 18 a32 17 d32 r4= 1.2138 a40= 112.26 d41= 106.65  
 H 20 r33 18 a33 17 d33 r40= 1.3508 a41= 102.47 d42= 1.89  
 H 20 r34 18 a34 17 d34 r41= 1.0950 a42= 78.09 d43= 43.85  
 H 20 r35 18 a35 17 d35 r42= 1.0978 a43= 109.39 d44= 177.36  
 C 10 r36 1 a36 2 d36 r43= 1.0926 a44= 106.49 d45= 184.09  
 C 10 r37 1 a37 2 d37 r44= 0.9756 a45= 96.63 d46= 13.65  
 C 37 r38 10 a38 1 d38 r45= 2.3516 a46= 91.04 d47= 322.94  
 O 38 r39 37 a39 10 d39 r46= 1.0952 a47= 107.78 d48= 304.13  
 O 38 r40 37 a40 10 d40 r47= 1.5556 a48= 107.77 d49= 36.75

H 36 r41 10 a41 1 d41 r48= 1.5369 a49= 124.19 d5= 69.41  
 H 36 r42 10 a42 1 d42 r49= 1.2400 a5= 112.20 d50= 214.94  
 H 37 r43 10 a43 1 d43 r5= 1.3536 a50= 112.51 d51= 183.42  
 H 40 r44 38 a44 37 d44 r50= 1.3476 a51= 116.43 d52= 180.58  
 H 41 r45 36 a45 10 d45 r51= 1.4479 a52= 111.12 d53= 172.43  
 C 45 r46 41 a46 36 d46 r52= 1.5431 a53= 106.37 d54= 173.74  
 C 46 r47 45 a47 41 d47 r53= 1.5250 a54= 111.34 d55= 280.51  
 C 47 r48 46 a48 45 d48 r54= 1.4632 a55= 112.33 d56= 155.10  
 O 48 r49 47 a49 46 d49 r55= 1.4591 a56= 111.85 d57= 78.58  
 O 48 r50 47 a50 46 d50 r56= 1.4580 a57= 107.19 d58= 52.69  
 C 50 r51 48 a51 47 d51 r57= 1.0987 a58= 109.26 d59= 294.37  
 C 47 r52 46 a52 45 d52 r58= 1.0915 a59= 108.43 d6= 307.07  
 C 51 r53 50 a53 48 d53 r59= 1.0939 a6= 108.42 d60= 67.03  
 N 53 r54 51 a54 50 d54 r6= 1.0949 a60= 112.04 d61= 307.14  
 C 54 r55 53 a55 51 d55 r60= 1.0945 a61= 109.46 d62= 187.36  
 C 54 r56 53 a56 51 d56 r61= 1.0976 a62= 111.99 d63= 292.78  
 H 46 r57 45 a57 41 d57 r62= 1.0947 a63= 107.46 d64= 48.84  
 H 51 r58 50 a58 48 d58 r63= 1.0954 a64= 109.58 d65= 56.86  
 H 51 r59 50 a59 48 d59 r64= 1.1079 a65= 110.45 d66= 295.85  
 H 52 r60 47 a60 46 d60 r65= 1.0941 a66= 112.88 d67= 175.28  
 H 52 r61 47 a61 46 d61 r66= 1.1088 a67= 109.60 d68= 301.62  
 H 52 r62 47 a62 46 d62 r67= 1.0961 a68= 109.91 d69= 183.13  
 H 53 r63 51 a63 50 d63 r68= 1.0954 a69= 109.47 d7= 191.86  
 H 53 r64 51 a64 50 d64 r69= 1.0964 a7= 107.18 d70= 62.78  
 H 55 r65 54 a65 53 d65 r7= 1.0979 a70= 113.39 d71= 123.47  
 H 55 r66 54 a66 53 d66 r70= 1.1088 a71= 110.33 d72= 196.76  
 H 55 r67 54 a67 53 d67 r71= 1.5416 a72= 109.26 d73= 301.03  
 H 56 r68 54 a68 53 d68 r72= 1.5322 a73= 111.03 d74= 180.67  
 H 56 r69 54 a69 53 d69 r73= 1.0944 a74= 111.13 d75= 61.02  
 H 56 r70 54 a70 53 d70 r74= 1.0952 a75= 110.04 d76= 307.50  
 C 2 r71 1 a71 3 d71 r75= 1.0961 a76= 110.47 d77= 187.48  
 C 46 r72 45 a72 41 d72 r76= 1.0975 a77= 112.23 d78= 66.25  
 H 71 r73 2 a73 1 d73 r77= 1.0960 a78= 111.05 d8= 243.42



H 71 r74 2 a74 1 d74 r78= 1.0949 a8= 109.99 d9= 185.93

H 71 r75 2 a75 1 d75 r8= 1.0933 a9= 106.10

H 72 r76 46 a76 45 d76 r9= 0.9761

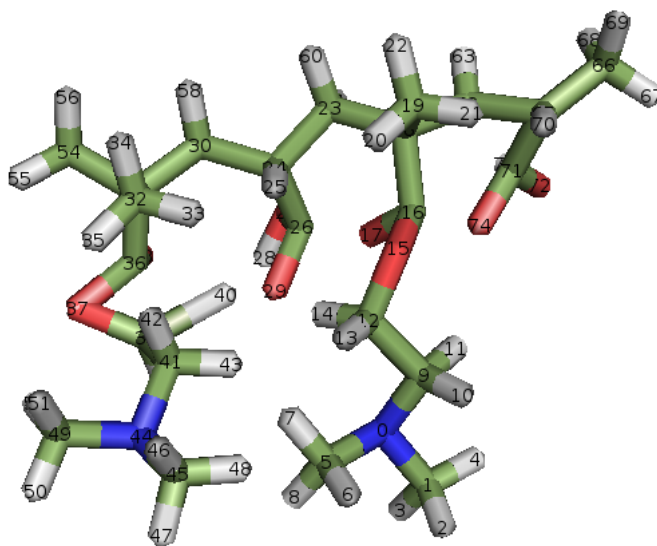
H 72 r77 46 a77 45 d77

H 72 r78 46 a78 45 d78

GEOMETRIJE MOLEKULA I PARAMETRI KORIŠĆENI U  
NUMERIČKIM IZRAČUNAVANJIMA NMR SPEKTARA

---

B.1 GEOMETRIJA MOLEKULA PDMAEMA-KO-AK I PARAMETRI (DUŽINA VEZA,  
UGLOVI IZMEĐU VEZA) DOBIJENI OPTIMIZACIJOM



Slika 64: Šematski prikaz molekula korišćenog za izračunavanje NMR spektra PDMAEMA-ko-AK kopolimera (molekuli vode nisu prikazani)

**Notacija: Hemijski element, indeks 1, dužina veze  $r$  (Å), atom 2, ugao veze  $a$ , atom 3, dihedralni ugao  $d$**

O 1 r2= 1.4492 a9= 108.25 d9= 297.11

N r9= 1.0989 a10= 110.97 d10= 83.08

C 1 r2 r8= 1.1048 a11= 115.35 d11= 306.43

H 2 r3 1 a3 r75= 1.3308 a12= 109.00 d12= 66.46

H 2 r4 1 a4 3 d4 r75= 1.3308 a13= 107.17 d13= 184.23

H 2 r5 1 a5 3 d5 r74= 1.0203 a14= 111.72 d14= 83.27

C 1 r6 2 a6 3 d6 r74= 1.0203 a15= 110.53 d15= 323.13

H 6 r7 1 a7 2 d7 r73= 1.3791 a16= 114.13 d16= 202.15

H 6 r8 1 a8 2 d8 r73= 1.3791 a17= 116.07 d17= 71.38  
 H 6 r9 1 a9 2 d9 r72= 1.5227 a18= 110.81 d18= 26.65  
 C 1 r10 2 a10 3 d10 r72= 1.5227 a19= 109.68 d19= 149.43  
 H 10 r11 1 a11 2 d11 r71= 1.0979 a20= 109.53 d20= 22.67  
 H 10 r12 1 a12 2 d12 r71= 1.0979 a21= 111.67 d21= 308.42  
 C 10 r13 1 a13 2 d13 r70= 1.0894 a22= 109.17 d22= 68.53  
 H 13 r14 10 a14 1 d14 r70= 1.0894 a23= 110.48 d23= 188.57  
 H 13 r15 10 a15 1 d15 r7= 1.1050 a24= 108.62 d24= 260.62  
 O 13 r16 10 a16 1 d16 r7= 1.1050 a25= 110.22 d25= 34.42  
 C 16 r17 13 a17 10 d17 r69= 1.1017 a26= 110.76 d26= 47.86  
 O 17 r18 16 a18 13 d18 r68= 1.0895 a27= 125.36 d27= 65.94  
 C 17 r19 16 a19 13 d19 r67= 1.5223 a28= 107.93 d28= 140.44  
 C 19 r20 17 a20 16 d20 r66= 1.5576 a29= 102.34 d29= 107.80  
 H 20 r21 19 a21 17 d21 r65= 1.4266 a3= 113.22 d30= 255.77  
 H 20 r22 19 a22 17 d22 r64= 1.1131 a30= 104.32 d31= 169.72  
 H 20 r23 19 a23 17 d23 r63= 1.5462 a31= 113.54 d32= 199.03  
 C 19 r24 17 a24 16 d24 r62= 1.1087 a32= 116.73 d33= 53.59  
 C 24 r25 19 a25 17 d25 r61= 1.1045 a33= 111.51 d34= 312.32  
 H 25 r26 24 a26 19 d26 r60= 1.1048 a34= 111.74 d35= 70.06  
 C 18 r27 17 a27 16 d27 r6= 1.4498 a35= 107.90 d36= 188.79  
 O 27 r28 18 a28 17 d28 r59= 1.1158 a36= 111.26 d37= 286.08  
 H 28 r29 27 a29 18 d29 r58= 1.0923 a37= 112.00 d38= 181.44  
 O 27 r30 18 a30 17 d30 r57= 1.0924 a38= 116.58 d39= 238.19  
 C 25 r31 24 a31 19 d31 r56= 1.0928 a39= 64.45 d4= 118.94  
 C 31 r32 25 a32 24 d32 r55= 1.5411 a4= 108.72 d40= 253.27  
 C 32 r33 31 a33 25 d33 r54= 1.3406 a40= 113.99 d41= 160.01  
 H 33 r34 32 a34 31 d34 r53= 1.0938 a41= 118.63 d42= 116.19  
 H 33 r35 32 a35 31 d35 r52= 1.1035 a42= 117.21 d43= 317.29  
 H 33 r36 32 a36 31 d36 r51= 1.0912 a43= 108.93 d44= 199.42  
 C 32 r37 31 a37 25 d37 r50= 1.4485 a44= 107.71 d45= 82.77  
 O 37 r38 32 a38 31 d38 r5= 1.1107 a45= 107.82 d46= 165.82  
 C 38 r39 37 a39 32 d39 r49= 1.0995 a46= 109.60 d47= 71.28  
 H 39 r40 38 a40 37 d40 r48= 1.1061 a47= 113.28 d48= 190.72

H 30 r41 27 a41 18 d41 r47= 1.1061 a48= 108.36 d49= 306.87  
 C 39 r42 38 a42 37 d42 r46= 1.4515 a49= 108.77 d5= 237.42  
 H 42 r43 39 a43 38 d43 r45= 1.4506 a5= 108.74 d50= 286.63  
 H 42 r44 39 a44 38 d44 r44= 1.1061 a50= 109.56 d51= 174.73  
 N 42 r45 39 a45 38 d45 r43= 1.1007 a51= 109.65 d52= 295.87  
 C 45 r46 42 a46 39 d46 r42= 1.5297 a52= 113.11 d53= 56.05  
 H 46 r47 45 a47 42 d47 r41= 0.9668 a53= 109.38 d54= 312.23  
 H 46 r48 45 a48 42 d48 r40= 1.1225 a54= 114.32 d55= 172.95  
 H 46 r49 45 a49 42 d49 r4= 1.0965 a55= 105.45 d56= 182.07  
 C 45 r50 42 a50 39 d50 r39= 1.4244 a56= 112.12 d57= 301.90  
 H 50 r51 45 a51 42 d51 r38= 1.4231 a57= 109.85 d58= 60.96  
 H 50 r52 45 a52 42 d52 r37= 1.5362 a58= 111.19 d59= 318.25  
 H 50 r53 45 a53 42 d53 r36= 1.0962 a59= 108.90 d6= 319.24  
 O 37 r54 32 a54 31 d54 r35= 1.1065 a6= 110.74 d60= 74.56  
 C 32 r55 31 a55 25 d55 r34= 1.1095 a60= 110.63 d61= 158.26  
 H 55 r56 32 a56 31 d56 r33= 1.5347 a61= 110.78 d62= 274.61  
 H 55 r57 32 a57 31 d57 r32= 1.5432 a62= 110.26 d63= 138.37  
 H 55 r58 32 a58 31 d58 r31= 1.5368 a63= 99.69 d64= 144.25  
 H 31 r59 25 a59 24 d59 r30= 1.3512 a64= 119.60 d65= 252.41  
 H 31 r60 25 a60 24 d60 r3= 1.0998 a65= 80.41 d66= 286.11  
 H 24 r61 19 a61 17 d61 r29= 1.0835 a66= 114.95 d67= 204.61  
 H 24 r62 19 a62 17 d62 r28= 1.4089 a67= 118.70 d68= 222.62  
 C 19 r63 17 a63 16 d63 r27= 1.3579 a68= 110.51 d69= 344.47  
 H 63 r64 19 a64 17 d64 r26= 1.1122 a69= 112.68 d7= 58.30  
 H 64 r65 63 a65 19 d65 r25= 1.5423 a7= 114.25 d70= 104.10  
 C 63 r66 19 a66 17 d66 r24= 1.5427 a70= 109.61 d71= 346.18  
 C 66 r67 63 a67 19 d67 r23= 1.1091 a71= 114.31 d72= 92.58  
 H 67 r68 66 a68 63 d68 r22= 1.0966 a72= 60.54 d73= 113.25  
 H 67 r69 66 a69 63 d69 r21= 1.0932 a73= 122.78 d74= 254.80  
 H 67 r70 66 a70 63 d70 r20= 1.5351 a74= 101.78 d75= 263.79  
 H 66 r71 63 a71 19 d71 r2= 1.4492 a75= 118.53 d8= 180.74  
 C 66 r72 63 a72 19 d72 r19= 1.5663 a8= 109.81  
 O 72 r73 66 a73 63 d73 r18= 1.3580

H 73 r74 72 a74 66 d74 r17= 1.4074

O 72 r75 66 a75 63 d75 r16= 1.4107

r15= 1.1204

r14= 1.1078

r13= 1.5353

r12= 1.0967

r11= 1.1075

r10= 1.4513

## BIBLIOGRAFIJA

---

- [1] A. C. Balazs, T. Emrick, T. P. Russell. Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet. *Science* **2006**, *314*, 1107–1110. (citirano na strani [1](#).)
- [2] W. Caseri. Nanocomposites of polymers and metals or semiconductors: Historical background and optical properties. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, *21*, 705–722.
- [3] E. P. Giannelis. Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Advanced Materials* **1996**, *8*, 29–35.
- [4] P. K. Sudeep, T. Emrick. Polymer-Nanoparticle Composites: Preparative Methods and Electronically Active Materials. *Polymer Reviews* **2007**, *47*, 155–163. (citirano na strani [1](#).)
- [5] J. Koetz, S. Kosmella, *Polyelectrolytes and Nanoparticles*, Springer, **2007**. (citirano na strani [1](#).)
- [6] P. Jena, S. N. Khanna, B. K. Rao, I. S. on Clusters And, *Clusters And Nano-assemblies: Physical And Biological Systems*, World Scientific Pub Co Inc, **2005**. (citirano na stranicama [1](#) i [2](#).)
- [7] A. Muramatsu, T. Miyashita (Eds.), *Nanohybridization of Organic-Inorganic Materials 1st ed.*, Springer, **2009**. (citirano na strani [1](#).)
- [8] A. Heilmann, *Polymer Films with Embedded Metal Nanoparticles*, Springer, **2002**. (citirano na strani [1](#).)
- [9] S. Valsaraj, G. Zaikov, S. Thomas, V. Djoković, J. Nedeljković, P. S. Nair, M. Čomor, T. Radhakrishnan, *Semiconductor-Polymer Nanocomposites in Recent Advances in Polymer Nanocomposites*, Brill Academic Publishers, **2010**, pp. 227–268. (citirano na stranicama [1](#) i [2](#).)
- [10] D. L. Fedlheim, C. A. Foss, *Metal Nanoparticles: Synthesis Characterization & Applications 1st ed.*, CRC Press, **2001**. (citirano na stranicama [2](#) i [11](#).)
- [11] C. Jagadish, S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*, Elsevier, **2006**. (citirano na strani [2](#).)
- [12] C. N. R. Rao, A. Muller, A. K. Cheetham (Eds.), *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, **2005**. (citirano na strani [2](#).)

- [13] S. M. Jovanović, J. Djonlagić, *Hemija Makromolekula*, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 2004. (citirano na strani 4.)
- [14] J. E. McIntyre, J. E. McIntyre, *Synthetic Fibres: Nylon, Polyester, Acrylic, Polyolefin*, CRC Press, 2005. (citirano na strani 6.)
- [15] D. Feldman, A. Barbalata, *Synthetic Polymers: Technology, properties, applications*, Springer, 1996. (citirano na strani 6.)
- [16] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie 101st ed.*, Gruyter, 1995. (citirano na strani 10.)
- [17] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid state physics*, Saunders College, 1976. (citirano na stranicama 10 i 41.)
- [18] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer, 1995. (citirano na strani 11.)
- [19] T. R. Jensen, M. L. Duval, K. L. Kelly, A. Lazarides, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne. Nanosphere Lithography: Effect of the External Dielectric Medium on the Surface Plasmon Resonance Spectrum of a Periodic Array of Silver Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* 1999, 103, 9846–9853. (citirano na strani 11.)
- [20] L. Yang, G. H. Li, J. G. Zhang, L. D. Zhang, Y. L. Liu, Q. M. Wang. Fine structure of the plasmon resonance absorption peak of Ag nanoparticles embedded in partially oxidized Si matrix. *Applied Physics Letters* 2001, 78, 102–104. (citirano na strani 11.)
- [21] J. Hu, B. Zhao, W. Xu, B. Li, Y. Fan. Surface-enhanced Raman spectroscopy study on the structure changes of 4-mercaptopyridine adsorbed on silver substrates and silver colloids. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* 2002, 58, 2827–2834, PMID: 12477026. (citirano na strani 11.)
- [22] R. Rawal, S. Chawla, C. S. Pundir. Polyphenol biosensor based on laccase immobilized onto silver nanoparticles/multiwalled carbon nanotube/polyaniline gold electrode. *Analytical biochemistry* 2011, 419, 196–204, PMID: 21855525. (citirano na strani 11.)
- [23] X. Ren, X. Meng, D. Chen, F. Tang, J. Jiao. Using silver nanoparticle to enhance current response of biosensor. *Biosensors and Bioelectronics* 2005, 21, 433–437. (citirano na strani 11.)
- [24] Y. Yamamoto, T. Ogihara. Electrical Properties of Conductive Paste with Silver Nanoparticles and its Application to Flexible Substrates. *Key Engineering Materials* 2009, 421-422, 297–300. (citirano na strani 11.)
- [25] Y. Long, J. Wu, H. Wang, X. Zhang, N. Zhao, J. Xu. Rapid sintering of silver nanoparticles in an electrolyte solution at room temperature and its application to fabricate

- conductive silver films using polydopamine as adhesive layers. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 4875. (citirano na strani [11](#).)
- [26] K. G. Stamples, J. C. Scaiano, V. S. Tiwari, H. Anis. Optimal Size of Silver Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 1403–1409. (citirano na strani [11](#).)
- [27] H. Yoshikawa, T. Adachi, G. Sasaki, T. Matsui, K. Nakajima, H. Masuhara. Surface-enhanced hyper-Raman spectroscopy using optical trapping of silver nanoparticles for molecular detection in solution. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **2007**, *9*, S164–S171. (citirano na strani [11](#).)
- [28] P. V. Asharani, G. L. K. Mun, M. P. Hande, S. Valiyaveetil. Cytotoxicity and Genotoxicity of Silver Nanoparticles in Human Cells. *ACS Nano* **2009**, *3*, 279–290. (citirano na stranicama [11](#) i [68](#).)
- [29] V. K. Sharma, R. A. Yngard, Y. Lin. Silver Nanoparticles: Green Synthesis and their Antimicrobial Activities. *Adv. Colloid Int. Sci.* **2009**, *145*, 83–96. (citirano na stranicama [11](#) i [68](#).)
- [30] J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky. Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas. *Science* **1997**, *277*, 788–791. (citirano na strani [12](#).)
- [31] N. Millot, D. Aymes, F. Bernard, J. C. Niepce, A. Traverse, F. Bourée, B. L. Cheng, P. Perriat. Particle Size Dependency of Ternary Diagrams at the Nanometer Scale: Evidence of TiO<sub>2</sub> Clusters in Fe-Based Spinel. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 5740–5750. (citirano na strani [12](#).)
- [32] H. Zhang, J. F. Banfield. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8*, 2073–2076. (citirano na strani [12](#).)
- [33] V. Samsonov, N. Sdobnyakov, A. Bazulev. On thermodynamic stability conditions for nanosized particles. *Surface Science* **2003**, *532-535*, 526–530.
- [34] M. Fernández-García, J. A. Rodríguez. Metal Oxide Nanoparticles. *Nanomaterials: Inorganic and Bioinorganic Perspectives* **2007**, 1–60. (citirano na strani [12](#).)
- [35] L. E. Brus. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2555–2560, Druga referenca za Brusovu jednacinu. (citirano na stranicama [12](#), [42](#), i [43](#).)
- [36] L. E. Brus. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403, Citat za brusovu jednacinu. (citirano na stranicama [12](#) i [42](#).)



- [37] J. A. Rodriguez. Orbital-band interactions and the reactivity of molecules on oxide surfaces: from explanations to predictions. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **2002**, *107*, 117–129. (citirano na strani [12](#).)
- [38] J. A. Rodriguez, M. Fernandez-Garcia, *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*, John Wiley & Sons Inc, **2007**, metalni oksidi, hemijska aktivnost. (citirano na strani [12](#).)
- [39] R. Richards, W. Li, S. Decker, C. Davidson, O. Koper, V. Zaikovski, A. Volodin, T. Rieker, K. J. Klabunde. Consolidation of Metal Oxide Nanocrystals. Reactive Pellets with Controllable Pore Structure That Represent a New Family of Porous, Inorganic Materials. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 4921–4925. (citirano na strani [12](#).)
- [40] J. A. Rodriguez, A. Maiti. Adsorption and Decomposition of H<sub>2</sub>S on MgO(100), NiMgO(100), and ZnO(0001) Surfaces: A First-Principles Density Functional Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 3630–3638. (citirano na strani [12](#).)
- [41] J. Rodriguez, T. Jirsak, S. Chaturvedi. Reaction of H<sub>2</sub>S with MgO(100) and Cu-/MgO(100) surfaces: Band-gap size and chemical reactivity. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 8077–8087.
- [42] M. Casarin, C. Maccato, A. Vittadini. An LCAO-LDF study of the chemisorption of H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>S on ZnO(0001) and ZnO(101). *Surface Science* **1997**, *377-379*, 587–591. (citirano na strani [12](#).)
- [43] J. A. Rodriguez, J. Hrbek, J. Dvorak, T. Jirsak, A. Maiti. Interaction of sulfur with TiO<sub>2</sub>(110): photoemission and density-functional studies. *Chemical Physics Letters* **2001**, *336*, 377–384. (citirano na strani [12](#).)
- [44] A. M. Ferrari, G. Pacchioni. Electronic Structure of F and V Centers on the MgO Surface. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 17010–17018. (citirano na strani [12](#).)
- [45] E. Comini. Metal oxide nano-crystals for gas sensing. *Analytica Chimica Acta* **2006**, *568*, 28–40. (citirano na strani [12](#).)
- [46] A. Berna. Metal Oxide Sensors for Electronic Noses and Their Application to Food Analysis. *Sensors* **2010**, *10*, 3882–3910. (citirano na strani [12](#).)
- [47] J.-C. Wang, C.-T. Lin, P.-C. Chou, C.-S. Lai. Gadolinium-based metal oxide for nonvolatile memory applications. *Microelectronics Reliability* **2012**, *52*, 635–641. (citirano na strani [12](#).)

- [48] A. M. systems Incorporated, *Metal-oxide Semiconductor Integrated Circuits*, Van Nost. Reinhold, 1972. (citirano na strani 12.)
- [49] Z. L. Wang, J. Song. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. *Science* 2006, 312, 242–246. (citirano na strani 12.)
- [50] R. Jose, V. Thavasi, S. Ramakrishna. Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of the American Ceramic Society* 2009, 92, 289–301. (citirano na strani 12.)
- [51] C.-Y. Wang, J.-G. Hwu. Metal-Oxide-Semiconductor Structure Solar Cell Prepared by Low-Temperature (400 ° C ) Anodization Technique. *Journal of The Electrochemical Society* 2009, 156, H181–H183.
- [52] A. M. Peiro, P. Ravirajan, K. Govender, D. S. Boyle, P. O'Brien, D. D. C. Bradley, J. Nelson, J. R. Durrant. Hybrid polymer/metal oxide solar cells based on waZnO columnar structures. *Journal of Materials Chemistry* 2006, 16, 2088. (citirano na strani 12.)
- [53] X.-P. Shen, A.-H. Yuan, Y.-M. Hu, Y. Jiang, Z. Xu, Z. Hu. Fabrication, characterization and field emission properties of large-scale uniform ZnO nanotube arrays. *Nanotechnology* 2005, 16, 2039–43. (citirano na strani 13.)
- [54] M. C. Newton, S. Firth, T. Matsuura, P. Warburton. Synthesis and characterisation of zinc oxide tetrapod nanocrystals. *Journal of Physics: Conference Series* 2006, 26, 251–255.
- [55] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H. . Choi. Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties. *Advanced Functional Materials* 2002, 12, 323–331, Cited By (since 1996): 955.
- [56] X. Wang, C. J. Summers, Z. L. Wang. Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays. *Nano Letters* 2004, 4, 423–426, Cited By (since 1996): 804.
- [57] X. Wang, J. Song, P. Li, J. H. Ryou, R. D. Dupuis, C. J. Summers, Z. L. Wang. Growth of uniformly aligned ZnO nanowire heterojunction arrays on GaN, AlN, and Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N substrates. *Journal of the American Chemical Society* 2005, 127, 7920–7923, Cited By (since 1996): 157. (citirano na strani 13.)
- [58] E. C. Greyson, Y. Babayan, T. W. Odom. Directed growth of ordered arrays of small-diameter ZnO nanowires. *Advanced Materials* 2004, 16, 1348–1352, Cited By (since 1996): 120. (citirano na strani 13.)
- [59] J. Jie, G. Wang, Y. Chen, X. Han, Q. Wang, B. Xu, J. G. Hou. Synthesis and optical properties of well-aligned ZnO nanorod array on an undoped ZnO film. *Applied Physics Letters* 2005, 86, 1–3, Cited By (since 1996): 133. (citirano na strani 13.)

- [60] P. Hu, Y. Liu, X. Wang, L. Fu, D. Zhu. Tower-like structure of ZnO nanocolumns. *Chemical Communications* **2003**, *9*, 1304–1305, Cited By (since 1996): 45. (citirano na strani [13](#).)
- [61] Z. W. Pan, S. M. Mahurin, S. Dai, D. H. Lowndes. Nanowire array gratings with ZnO combs. *Nano Letters* **2005**, *5*, 723–727, Cited By (since 1996): 74. (citirano na strani [13](#).)
- [62] Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang. Nanobelts of Semiconducting Oxides. *Science* **2001**, *291*, 1947–1949. (citirano na strani [13](#).)
- [63] P. X. Gao, Y. Ding, W. Mai, W. L. Hughes, C. Lao, Z. L. Wang. Materials science: Conversion of zinc oxide nanobelts into superlattice-structured nanohelices. *Science* **2005**, *309*, 1700–1704, Cited By (since 1996): 506. (citirano na strani [13](#).)
- [64] P. X. Gao, Z. L. Wang. High-yield synthesis of single-crystal nanosprings of ZnO. *Small* **2005**, *1*, 945–949, Cited By (since 1996): 78. (citirano na strani [13](#).)
- [65] W. L. Hughes, Z. L. Wang. Formation of piezoelectric single-crystal nanorings and nanobows. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6703–6709, Cited By (since 1996): 184. (citirano na strani [13](#).)
- [66] J. Lee, E. V. Shevchenko, D. V. Talapin. Au-PbS Core-Shell Nanocrystals: Plasmonic Absorption Enhancement and Electrical Doping via Intra-particle Charge Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9673–9675. (citirano na strani [14](#).)
- [67] Y. Kobayashi, Y. Nonoguchi, L. Wang, T. Kawai, N. Tamai. Dual Transient Bleaching of Au/PbS Hybrid Core/Shell Nanoparticles. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1111–1116.
- [68] W. Chen, T. Yang, Y. Hsu. Au-CdS Core-Shell Nanocrystals with Controllable Shell Thickness and Photoinduced Charge Separation Property. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7204–7206.
- [69] P. Thakur, S. S. Joshi, S. Kapoor, T. Mukherjee. Fluorescence Behavior of Cysteine-Mediated Ag@CdS Nanocolloids. *Langmuir* **2009**, *25*, 6377–6384.
- [70] J. Zhu, Y. Shen, A. Xie, L. Zhu. Tunable surface plasmon resonance of Au@Ag<sub>2</sub>S core-shell nanostructures containing voids. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 8871–8875. (citirano na strani [14](#).)
- [71] P. Gao, J. Liu, S. Lee, T. Zhang, D. D. Sun. High quality graphene oxide-CdS-Pt nanocomposites for efficient photocatalytic hydrogen evolution. **2012**, 2292–2298. (citirano na strani [14](#).)
- [72] K. M. AbouZeid, M. B. Mohamed, M. S. El-Shall. Composite Nanoparticles: Hybrid Au-CdSe and Ag-CdSe Nanoflowers and Core-Shell Nanocrystals via One-Pot Heterogeneous Nucleation and Growth. *Small* **2011**, 3298–3298. (citirano na strani [14](#).)

- [73] H. Koh, M. Changez, J. Lee. Au/CdS Hybrid Nanoparticles in Block Copolymer Micellar Shells. *Macromolecular Rapid Communications* 2010, 1798–1804. (citirano na strani 14.)
- [74] N. Udawatte, M. Lee, J. Kim, D. Lee. Well-defined Au/ZnO nanoparticle composites exhibiting enhanced photocatalytic activities. 2011, 4531–4538, PMID: 22029573. (citirano na strani 14.)
- [75] K. Kähler, M. C. Holz, M. Rohe, J. Strunk, M. Muhler. Probing the Reactivity of ZnO and Au/ZnO Nanoparticles by Methanol Adsorption: A TPD and DRIFTS Study. *Chemphyschem* 2010, 2521–2529. (citirano na strani 14.)
- [76] K.-T. Yong, Y. Sahoo, M. T. Swihart, P. N. Prasad. Growth of CdSe Quantum Rods and Multipods Seeded by Noble-Metal Nanoparticles. *Advanced Materials* 2006, 18, 1978–1982. (citirano na strani 14.)
- [77] A. Stroyuk, V. Shvalagin, S. Kuchmii. Photochemical Synthesis, Spectral-Optical and Electrophysical Properties of Composite Nanoparticles of ZnO/Ag. *Theoretical and Experimental Chemistry* 2004, 40, 98–104. (citirano na strani 14.)
- [78] V. Shvalagin, A. Stroyuk, S. Kuchmii. Photocatalytic synthesis of ZnO/Ag nanostructure sensitized by methylene blue. *Theoretical and Experimental Chemistry* 2005, 41, 13–18. (citirano na strani 14.)
- [79] V. V. Shvalagin, A. L. Stroyuk, S. Y. Kuchmii. Photochemical synthesis of ZnO/Ag nanocomposites. *Journal of Nanoparticle Research* 2006, 9, 427–440. (citirano na strani 14.)
- [80] G. Shan, L. Xu, G. Wang, Y. Liu. Enhanced Raman Scattering of ZnO Quantum Dots on Silver Colloids. *Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111, 3290–3293. (citirano na strani 14.)
- [81] W. Lu, G. Liu, S. Gao, S. Xing, J. Wang. Tyrosine-assisted preparation of Ag/ZnO nanocomposites with enhanced photocatalytic performance and synergistic antibacterial activities. *Nanotechnology* 2008, 19, 445711. (citirano na stranicama 14, 24, i 94.)
- [82] X. Ye, Y. Zhou, Y. Sun, J. Chen, Z. Wang. Preparation and characterization of Ag/ZnO composites via a simple hydrothermal route. *Journal of Nanoparticle Research* 2009, 11, 1159–1166. (citirano na stranicama 14 i 24.)
- [83] F. Li, Y. Yuan, J. Luo, Q. Qin, J. Wu, Z. Li, X. Huang. Synthesis and characterization of ZnO-Ag core-shell nanocomposites with uniform thin silver layers. *Applied Surface Science* 2010, 256, 6076–6082. (citirano na strani 14.)

- [84] J. Xie, Q. Wu. One-pot synthesis of ZnO/Ag nanospheres with enhanced photocatalytic activity. *Materials Letters* **2010**, *64*, 389–392. (citirano na strani [14](#).)
- [85] V. Djoković, T. Radhakrishnan, P. S. Nair, M. I. Čomor, J. M. Nedeljković, *Recent Advances in Polymer Nanocomposites*, G. Z. S. Thomas, S. V. Valsaraj (Eds.), Brill Academic Pub., Netherlands, **2009**, chapter Semiconductor-polymer nanocomposites, pp. 227–268. (citirano na strani [16](#).)
- [86] M. Faraday. The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, *147*, 145–153. (citirano na strani [16](#).)
- [87] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, *11*, 55–75. (citirano na strani [16](#).)
- [88] J. Turkevich, G. Kim. Palladium: preparation and catalytic properties of particles of uniform size. *Science* **1970**, *169*, 873–879, PMID: 17750062. (citirano na stranicama [16](#) i [18](#).)
- [89] J. Turkevich. Colloidal gold. Part I. Historical and preparative aspects, morphology and structure. *Gold Bulletin* **1985**, *18*, 86–91. (citirano na strani [16](#).)
- [90] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos. Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: “Focusing” of Size Distributions. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 5343–5344. (citirano na strani [17](#).)
- [91] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annual Review of Materials Science* **2000**, *14*, 25. (citirano na strani [17](#).)
- [92] V. K. LaMer, R. H. Dinegar. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 4847–4854. (citirano na strani [17](#).)
- [93] J. H. El Nakat, I. G. Dance, K. J. Fisher, G. D. Willett. ChemInform Abstract: Gas-Phase Copper Chalcogenide Cluster Ions, Formed by Laser Ablation. *ChemInform* **1991**, *22*, 2957–2958. (citirano na strani [17](#).)
- [94] J. S. Bradley, *Clusters and Colloids*, G. Schmid (Ed.), VCH, Weinheim, **1994**. (citirano na strani [17](#).)
- [95] X. C. Jiang, C. Y. Chen, W. M. Chen, A. B. Yu. Role of Citric Acid in the Formation of Silver Nanoplates through. *Langmuir* **2010**, *26*, 4400–4408. (citirano na stranicama [17](#) i [19](#).)

- [96] X. C. Jiang, W. M. Chen, C. Y. Chen, S. X. Xiong, A. B. Yu. Role of Temperature in the Growth of Silver Nanoparticles Through a Synergetic Reduction Approach. *Nanoscale Res Lett* **2011**, *6*, 1–9. (citirano na stranicama [19](#) i [21](#).)
- [97] D. Aherne, D. M. Ledwith, M. Gara, J. M. Kelly. Optical Properties and Growth Aspects of Silver Nanoprisms Produced by a Highly Reproducible and Rapid Synthesis at Room Temperature. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 2005–2016.
- [98] G. S. Métraux, C. A. Mirkin. Rapid Thermal Synthesis of Silver Nanoprisms with Chemically Tailorable Thickness. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 412–415.
- [99] C. Xue, C. A. Mirkin. pH-switchable silver nanoprism growth pathways. *Angewandte Chemie* **2007**, *46*, 2036–2038, PMID: 17295376.
- [100] C. Xue, G. S. Métraux, J. E. Millstone, C. A. Mirkin. Mechanistic study of photomediated triangular silver nanoprism growth. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 8337–8344, PMID: 18533653. (citirano na strani [17](#).)
- [101] B. Pietrobon, V. Kitaev. Photochemical synthesis of monodisperse size-controlled silver decahedral nanoparticles and their remarkable optical properties. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5186–5190. (citirano na stranicama [19](#) i [68](#).)
- [102] S. Saha, A. Pal, S. Kundu, S. Basu, T. Pal. Photochemical Green Synthesis of Calcium-Alginate-Stabilized Ag and Au Nanoparticles and Their Catalytic Application to 4-Nitrophenol Reduction. *Langmuir* **2010**, *26*, 2885–2893. (citirano na strani [20](#).)
- [103] A. Callegari, D. Tonti, M. Chergui. Photochemically Grown Silver Nanoparticles with Wavelength-Controlled Size and Shape. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1565–1568. (citirano na strani [17](#).)
- [104] M. T. Reetz, W. Helbig. Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 7401–7402. (citirano na strani [17](#).)
- [105] R. A. Khaydarov, R. R. Khaydarov, O. Gapurova, Y. Estrin, T. Scheper. Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* **2009**, *11*, 1193–1200.
- [106] L. Rodríguez-Sánchez, M. C. Blanco, M. A. López-Quintela. Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 9683–9688. (citirano na strani [17](#).)
- [107] L.-P. Jiang, S. Xu, J.-M. Zhu, J.-R. Zhang, J.-J. Zhu, H.-Y. Chen. Ultrasonic-assisted synthesis of monodisperse single-crystalline silver nanoplates and gold nanorings. *Inorganic chemistry* **2004**, *43*, 5877–5883, PMID: 15360236. (citirano na strani [17](#).)

- [108] D. Long, G. Wu, S. Chen. Preparation of oligochitosan stabilized silver nanoparticles by gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* 2007, 76, 1126–1131. (citirano na strani 17.)
- [109] Y. Liu, S. Chen, L. Zhong, G. Wu. Preparation of high-stable silver nanoparticle dispersion by using sodium alginate as a stabilizer under gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry* 2009, 78, 251–255. (citirano na stranicama 17 i 20.)
- [110] I. Washio, Y. Xiong, Y. Yin, Y. Xia. Reduction by the end groups of poly(vinyl pyrrolidone): A new and versatile route to the kinetically controlled synthesis of Ag triangular nanoplates. *Adv. Mater.* 2006, 18, 1745–1749. (citirano na stranicama 17, 18, 64, i 67.)
- [111] Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia. Transformation of Silver Nanospheres into Nanobelts and Triangular Nanoplates through a Thermal Process. *Nano Letters* 2003, 3, 675–679. (citirano na strani 67.)
- [112] D. Yu, V. W. Yam. Hydrothermal-induced assembly of colloidal silver spheres into various nanoparticles on the basis of HTAB-modified silver mirror reaction. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 5497–5503. (citirano na strani 17.)
- [113] H. Yin, T. Yamamoto, Y. Wada, S. Yanagida. Large-scale and size-controlled synthesis of silver nanoparticles under microwave irradiation. *Materials Chemistry and Physics* 2004, 83, 66–70. (citirano na strani 17.)
- [114] Gaffet E, Tachikart M, El Kedim O, R. Rahouadj. Nanostructural materials formation by mechanical alloying: morphologic analysis based on transmission and scanning electron microscopic observations. *Mater Charact* 1996, 36, 185–190. (citirano na strani 17.)
- [115] V. Amendola, S. Polizzi, M. Meneghetti. Free Silver Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Organic Solvents and Their Easy Functionalization. *Langmuir* 2007, 23, 6766–6770.
- [116] U. K. H. Bönnemann, J. Hormes, *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, Vol. 3 pp. 1 – 85*, Academic Press, 200, Vol. 3, H. Nalwa (Ed.), Academic Press, San Diego, CA, 2001.
- [117] T. D. Corrigan, S. Guo, R. J. Phaneuf, H. Szmecinski. Enhanced fluorescence from periodic arrays of silver nanoparticles. *Journal of fluorescence* 2005, 15, 777–784, PMID: 16341797. (citirano na strani 17.)
- [118] P. Lee, D. Meisel. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. *Journal of Physical Chemistry B* 1982, 86, 3391–3395. (citirano na strani 18.)



- [119] T. M. Tolaymat, A. M. El Badawy, A. Genaidy, K. G. Scheckel, T. P. Luxton, M. Suidan. An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: a systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. *The Science of the total environment* **2010**, *408*, 999–1006, PMID: 19945151. (citirano na strani [18](#).)
- [120] M. Temgire, S. Joshi. Optical and structural studies of silver nanoparticles. *Radiation Physics and Chemistry* **2004**, *71*, 1039–1044.
- [121] S. Kundu, D. Huitink, K. Wang, H. Liang. Photochemical formation of electrically conductive silver nanowires on polymer scaffolds. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *344*, 334–342. (citirano na strani [18](#).)
- [122] P. K. Khanna, N. Singh. Synthesis and characterization of Ag/PVA nanocomposite by chemical reduction method. *Materials Chemistry and Physics* **2005**, *93*, 117–121. (citirano na strani [18](#).)
- [123] T. Kim, S. Nam, S. Lim, H. Kim. Facile In-Situ Preparation of Poly(Acrylic Acid)-Silver Nanocomposite Thin Films with Highly Dispersed Silver Nanoparticles. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2012**, *568*, 170–178. (citirano na strani [19](#).)
- [124] J.-M. Li, W.-F. Ma, C. Wei, J. Guo, J. Hu, C.-C. Wang. Poly(styrene-co-acrylic acid) core and silver nanoparticle/silica shell composite microspheres as high performance surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) substrate and molecular barcode label. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 5992–5998. (citirano na stranicama [18](#) i [68](#).)
- [125] A. Gautam, S. Ram. Preparation and thermomechanical properties of Ag-PVA nanocomposite films. *Materials Chemistry and Physics* **2010**, *119*, 266–271. (citirano na strani [18](#).)
- [126] W. Pan, H. Li, Y. Chen. Characterization of poly (vinyl alcohol)/silver nanocomposites prepared by heat treatment method. *Applied Mechanics and Materials* **2010**, *26-28*, 127–130, Cited By (since 1996): 2. (citirano na strani [18](#).)
- [127] T.-. Nguyen, Y.-. Kim, H.-. Song, B.-. Lee. Nano Ag loaded PVA nano-fibrous mats for skin applications. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials* **2011**, *96 B*, 225–233, Cited By (since 1996): 3. (citirano na strani [18](#).)
- [128] G. A. Gaddy, J. L. McLain, E. S. Steigerwalt, R. Broughton, B. L. Slaten, G. Mills. Photo-generation of Silver Particles in PVA Fibers and Films. *Journal of Cluster Science* **2001**, *12*, 457–471. (citirano na strani [18](#).)
- [129] X. Wang, K. Naka, H. Itoh, S. Park, Y. Chujo. Synthesis of silver dendritic nanostructures protected by tetrathiafulvalene. *Chemical Communications* **2002**, 1300–1301. (citi-



rano na strani 18.)

- [130] L.-B. Luo, S.-H. Yu, H.-S. Qian, T. Zhou. Large-Scale Fabrication of Flexible Silver/Cross-Linked Poly(vinyl alcohol) Coaxial Nanocables by a Facile Solution Approach. *Journal of the American Chemical Society* 2005, 127, 2822–2823. (citirano na strani 18.)
- [131] L.-B. Luo, S.-H. Yu, H.-S. Qian, J.-Y. Gong. Large scale synthesis of uniform silver@carbon rich composite (carbon and cross-linked PVA) sub-microcables by a facile green chemistry carbonization approach. *Chemical communications* 2006, 793–795, PMID: 16465343. (citirano na strani 18.)
- [132] H. Kong, J. Jang. One-step fabrication of silver nanoparticle embedded polymer nanofibers by radical-mediated dispersion polymerization. *Chemical Communications* 2006, 2, 3010–3012. (citirano na strani 18.)
- [133] Y. Sun, Y. Xia. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science* 2002, 298, 2176–2179. (citirano na stranicama 19 i 67.)
- [134] G. Wei, Y. Deng, C.W. Nan. Self-organized formation of chainlike silver nanostructure with fractal geometry. *Chem. Phys. Lett.* 2003, 367, 512–515.
- [135] Y. Sun, Y. Yin, B. T. Mayers, T. Herricks, Y. Xia. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO<sub>3</sub> with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone). *Chemistry of Materials* 2002, 14, 4736–4745.
- [136] P. Silvert, R. Herrera-Urbina, K. Tekaiia-Elhsissen. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 2. Mechanism of particle formation. *J. Mater. Chem.* 1997, 7, 293–299. (citirano na strani 19.)
- [137] T. C. Deivaraj, N. L. Lala, J. Y. Lee. Solvent-induced shape evolution of PVP protected spherical silver nanoparticles into triangular nanoplates and nanorods. *Journal of Colloid and Interface Science* 2005, 289, 402 – 409. (citirano na stranicama 19 i 65.)
- [138] K.-S. Chou, Y.-S. Lai. Effect of polyvinyl pyrrolidone molecular weights on the formation of nanosized silver colloids. *Materials chemistry and physics* 2004, 83, 82–88. (citirano na strani 19.)
- [139] Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, Y. Xia. Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing. *Nano Letters* 2002, 2, 165–168. (citirano na strani 19.)
- [140] D. Chen, X. Qiao, X. Qiu, J. Chen, R. Jiang. Convenient, rapid synthesis of silver nanocubes and nanowires via a microwave-assisted polyol method. *Nanotechnology* 2010, 21, 025607.

- [141] J. Zhang, H. Liu, P. Zhan, Z. Wang, N. Ming. Controlling the Growth and Assembly of Silver Nanoprisms. *Advanced Functional Materials* 2007, 17, 1558–1566. (citirano na strani 19.)
- [142] A. Taguchi, S. Fujii, T. Ichimura, P. Verma, Y. Inouye, S. Kawata. Oxygen-assisted shape control in polyol synthesis of silver nanocrystals. *Chemical Physics Letters* 2008, 462, 92–95.
- [143] M. Tsuji, S. Gomi, Y. Maeda, M. Matsunaga, S. Hikino, K. Uto, T. Tsuji, H. Kawazumi. Rapid Transformation from Spherical Nanoparticles, Nanorods, Cubes, or Bipyramids to Triangular Prisms of Silver with PVP, Citrate, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Langmuir* 2012, 28, 8845 – 8861.
- [144] Y. Ding, F. Fan, Z. Tian, Z. L. Wang. Sublimation-Induced Shape Evolution of Silver Cubes. *Small* 2009, 1, 6 – 8. (citirano na strani 19.)
- [145] L. D. Tijing, A. Amarjargal, Z. Jiang, M. T. G. Ruelo, C. Park, H. R. Pant, D. Kim, D. H. Lee, C. S. Kim. Antibacterial tourmaline nanoparticles/polyurethane hybrid mat decorated with silver nanoparticles prepared by electrospinning and UV photoreduction. *Current Applied Physics* 2013, 13, 205–210. (citirano na strani 19.)
- [146] I. Tanabe, T. Tatsuma. Plasmonic manipulation of color and morphology of single silver nanospheres. *Nano Letters* 2012, 12, 5418–5421.
- [147] B. Tang, J. An, X. Zheng, S. Xu, D. Li, J. Zhou, B. Zhao, W. Xu. Silver Nanodisks with Tunable Size by Heat Aging. *The Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112, 18361 – 18367.
- [148] X. Zheng, X. Zhao, D. Guo, B. Tang, S. Xu, B. Zhao, W. Xu, J. R. Lombardi. Photochemical Formation of Silver Nanodecahedra: Structural Selection by the Excitation Wavelength. *Langmuir* 2009, 25, 3802 – 3807. (citirano na stranicama 19 i 21.)
- [149] V. Chegel, A. Lopatynskiy, S. Ishihara, J. P. Hill, K. Ariga. Ag nanoparticle-poly(acrylic acid) composite film with dynamic plasmonic properties. *Australian Journal of Chemistry* 2012, 65, 1223–1227. (citirano na strani 19.)
- [150] H. Li, Z. Li, L. Wu, F. Liu, J. Zhou, M. Luan, M. Yu, L. Wei. Water-soluble starlike poly(acrylic acid) graft polymer: Preparation and application as templates for silver nanoclusters. *Polymer Bulletin* 2012, 68, 2229–2242.
- [151] M. Eid, D. E. Hegazy. Electron Beam Synthesis and Characterization of Poly Vinyl Alcohol/Poly Acrylic Acid Embedded Ni and Ag Nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 2012, 22, 985–997.

- [152] Y. Lu, Y. Mei, M. Schrunner, M. Ballauff, M. Moller, J. Breu. In Situ Formation of Ag Nanoparticles in Spherical Polyacrylic Acid Brushes by UV Irradiation. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 7676–7681. (citirano na strani [19](#).)
- [153] S. Layer, S. Gupta, M. Agrawal, M. Conrad, N. A. Hutter, P. Olk, F. Simon, L. M. Eng, M. Stamm, R. Jordan. Poly(2(dimethylamino)ethyl methacrylate) Brushes with Incorporated Nanoparticles as a SERS Active Sensing Layer. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 1 – 6. (citirano na strani [19](#).)
- [154] X. Huang, Y. Xiao, W. Zhang, M. Lang. In-situ formation of silver nanoparticles stabilized by amphiphilic star-shaped copolymer and their catalytic application. *Applied Surface Science* **2012**, *258*, 2655–2660, Cited By (since 1996): 2.
- [155] B. M. Sergeev, V. A. Kasaikin, E. A. Litmanovich, G. B. Sergeev, A. N. Prusov. Cryochemical synthesis and properties of silver nanoparticle dispersions stabilised by poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate). *Mendeleev Commun.* **1999**, *4*, 130–132.
- [156] H. Sun, Z. Gao, L. Yang, L. Gao, X. Lv. Synthesis and characterization of novel four-arm star PDMAEMA-stabilized colloidal silver nanoparticles. *Colloid Polym. Sci.* **2010**, *288*, 1713–1722.
- [157] M. Ji, L. Jin, J. Guo, W. Yang, C. Wang, S. Fu. Formation of luminescent nanocomposite assemblies via electrostatic interaction. *Journal of colloid and interface science* **2008**, *318*, 487–495, PMID: 18001761. (citirano na strani [19](#).)
- [158] L. V. Trandafilović, V. Djoković, N. Bibić, M. K. Georges, T. Radhakrishnan. Confined growth of Ag<sub>2</sub>S semiconductor nanocrystals in the presence of PDMAEMA-co-AA polyampholyte co-polymer. *Materials Letters* **2010**, *64*, 1123–1126. (citirano na strani [19](#).)
- [159] E. Torres, Y. N. Mata, M. L. Blázquez, J. A. Muñoz, F. González, A. Ballester. Gold and silver uptake and nanoprecipitation on calcium alginate beads. *Langmuir* **2005**, *21*, 7951–7958, Cited By (since 1996): 40. (citirano na stranicama [20](#), [75](#), i [80](#).)
- [160] S. Saha, A. Pal, S. Pande, S. Sarkar, S. Panigrahi, T. Pal. Alginate gel-mediated photochemical growth of mono- and bimetallic gold and silver nanoclusters and their application to surface-enhanced Raman scattering. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 7553–7560, Cited By (since 1996): 10. (citirano na strani [20](#).)
- [161] J. Yang, J. Pan. Hydrothermal synthesis of silver nanoparticles by sodium alginate and their applications in surface-enhanced Raman scattering and catalysis. *Acta Materialia* **2012**, *60*, 4753–4758. (citirano na stranicama [20](#) i [75](#).)
- [162] S. Sharma, P. Sanpui, A. Chattopadhyay, S. S. Ghosh. Fabrication of antibacterial silver nanoparticle - Sodium alginate-chitosan composite films. *RSC Advances* **2012**, *2*, 5837–

5843. (citirano na stranicama [20](#) i [75](#).)

- [163] Z. Jovanovič, J. Stojkowska, B. Obradovič, V. Miskovic-Stankovic. Alginate hydrogel microbeads incorporated with Ag nanoparticles obtained by electrochemical method. *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *133*, 182–189. (citirano na strani [20](#).)
- [164] E. Muthuswamy, S. S. Ramadevi, H. N. Vasana, C. Garcia, L. Noé, M. Verelst. Highly stable Ag nanoparticles in agar-agar matrix as inorganic-organic hybrid. *Journal of Nanoparticle Research* **2007**, *9*, 561–567, Cited By (since 1996): 6. (citirano na stranicama [20](#) i [100](#).)
- [165] S. Ghosh, R. Kaushik, K. Nagalakshmi, S. L. Hoti, G. A. Menezes, B. N. Harish, H. N. Vasana. Antimicrobial activity of highly stable silver nanoparticles embedded in agar-agar matrix as a thin film. *Carbohydrate research* **2010**, *345*, 2220–2227, Cited By (since 1996): 12. (citirano na strani [20](#).)
- [166] P. Raveendran, J. Fu, S. L. Wallen. Completely 'Green' synthesis and stabilization of metal nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13940–13941. (citirano na strani [20](#).)
- [167] L. Wang, D. Chen. A facile method for the preparation of hollow silver spheres. *Materials Letters* **2007**, *61*, 2113–2116. (citirano na strani [21](#).)
- [168] P. Podsiadlo, S. Paternel, J.-M. Rouillard, Z. Zhang, J. Lee, J.-W. Lee, E. Gulari, N. A. Kotov. Layer-by-layer assembly of nacre-like nanostructured composites with antimicrobial properties. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **2005**, *21*, 11915–11921, PMID: 16316133.
- [169] M. Singh, I. Sinha, R. Mandal. Role of pH in the green synthesis of silver nanoparticles. *Materials Letters* **2009**, *63*, 425–427. (citirano na stranicama [21](#) i [100](#).)
- [170] D. Manno, E. Filippo, M. Di Giulio, A. Serra. Synthesis and characterization of starch-stabilized Ag nanostructures for sensors applications. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, *354*, 5515–5520. (citirano na strani [21](#).)
- [171] B. Hu, S.-B. Wang, K. Wang, M. Zhang, S.-H. Yu. Microwave-Assisted Rapid Facile "Green" Synthesis of Uniform Silver Nanoparticles: Self-Assembly into Multilayered Films and Their Optical Properties. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 11169–11174.
- [172] J. N. BeMiller, R. L. Whistler, *Starch: Chemistry and Technology*, Academic Press, **2009**. (citirano na strani [21](#).)
- [173] N. Vigneshwaran, R. Nachane, P. Balasubramanya, R.H. and Varadarajan. A novel one-pot 'green' synthesis of stable silver nanoparticles using soluble starch. *Carbohydrate Research* **2006**, *341*, 2012–2018. (citirano na strani [21](#).)

- [174] M. Kassaei, A. Akhavan, N. Sheikh, R. Beteshobabrud. Gamma-Ray synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles with antibacterial activities. *Radiat. Phys. Chem.* **2008**, *77*, 1074–1078. (citirano na strani [21](#).)
- [175] R. Vijaya Kumar, R. Elgamiel, Y. Koltypin, J. Norwig, A. Gedanken. Synthesis and characterization of a micro scale zinc oxide-PVA composite by ultrasound irradiation and the effect of composite on the crystal growth of zinc oxide. *Journal of Crystal Growth* **2003**, *250*, 409–417, Cited By (since 1996): 28. (citirano na strani [21](#).)
- [176] X. Yang, C. Shao, H. Guan, X. Li, J. Gong. Preparation and characterization of ZnO nanofibers by using electrospun PVA/zinc acetate composite fiber as precursor. *Inorganic Chemistry Communications* **2004**, *7*, 176–178, 20.0 g aqueous PVA (Mn 80,000) solution of 10 wt% slowly into the solution of zinc acetate (1.5 g  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and 2.0 g  $\text{H}_2\text{O}$ ), and the reaction proceeded in a water bath at 60 °C for 5 h. nanofibers of ZnO, with diameters of 50–100 nm, were prepared for the first time by using the electrospun thin fibers of PVA/zinc acetate composite as precursor and through calcinations treatment. (citirano na strani [22](#).)
- [177] Y. He, J. Wang, W. Sang, R. Wu, L. Yan, Y. Fang. Oriented growth of well-aligned ZNO nanowires by polymer self-assembling. *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Metal Materials and Engineering* **2005**, *34*, 295, Nanozice PVA.
- [178] X. M. Sui, C. L. Shao, Y. C. Liu. White-light emission of polyvinyl alcohol/ZnO hybrid nanofibers prepared by electrospinning. *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, Nanozice PVA.
- [179] Y. He, W. Sang, J. Wang, R. Wu, J. Min. Vertically well-aligned ZnO nanowires generated with self-assembling polymers. *Materials Chemistry and Physics* **2005**, *94*, 29–33, Cited By (since 1996): 17.
- [180] H. Ren, Y. Ding, Y. Jiang, F. Xu, Z. Long, P. Zhang. Synthesis and properties of ZnO nanofibers prepared by electrospinning. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2009**, 1–4, Cited By (since 1996): 4; Article in Press. (citirano na strani [22](#).)
- [181] H. Zhang, D. Yang, D. Li, X. Ma, S. Li, D. Que. Controllable growth of ZnO microcrystals by a capping-molecule-assisted hydrothermal process. *Crystal Growth and Design* **2005**, *5*, 547–550, The flowerlike, disklike, and dumbbell-like ZnO microcrystals of hexagonal phase have been obtained respectively using ammonia, citric acid (CA), and poly(vinyl alcohol) (PVA) as the capping molecules. (citirano na strani [22](#).)
- [182] Q. Zou, Z. Zhang, H. Li, M. Hu, Y. Qin, Z. Liu. Synthesis and characterization of ZnO nanobelts via the reaction between zinc acetate and polyvinyl alcohol. *Gaodeng Xu-*

- exiao Huaxue Xuebao/Chemical Journal of Chinese Universities* **2006**, *27*, 1211–1213, Different shapes of ZnO nanobelts were synthesized at 550°C by zinc acetate [Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] and polyvinyl alcohol(PVA) as raw material, under controlling the temperature rise rate. The analytical results of SEM and TEM indicate that the ZnO nanobelts possess a hexagonal wurtzite structure with preferred orientation along the [0001] direction of ZnO. For different experimental parameters, ZnO nanobelts have different widths and scales. The effect on zinc oxide nanobelts dimension and shape of proportion of mixture of raw material and mixing condition were discussed. Preliminary growth mechanics of ZnO nanobelts was proposed. (citirano na strani [22](#).)
- [183] Q. Zou, Z. Zhang, H. Li, L. Li, M. Hu, Y. Qin, Z. Liu. Preparation process of ZnO nanobelts self-assembling generated via polymer. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *22*, 1675–1678, Cited By (since 1996): 3. (citirano na strani [22](#).)
- [184] N. Bouropoulos, G. C. Psarras, N. Moustakas, A. Chrissanthopoulos, S. Baskoutas. Optical and dielectric properties of ZnO-PVA nanocomposites. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* **2008**, *205*, 2033–2037, Cited By (since 1996): 31. (citirano na strani [22](#).)
- [185] D. M. Fernandes, A. A. W. Hechenleitner, S. M. Lima, L. H. C. Andrade, A. R. L. Caires, E. A. G. Pineda. Preparation, characterization, and photoluminescence study of PVA-/ZnO nanocomposite films. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *128*, 371–376, Cited By (since 1996): 2. (citirano na strani [22](#).)
- [186] L. Guo, S. Yang, C. Yang, P. Yu, J. Wang, W. Ge, G. K. L. Wong. Synthesis and characterization of poly(vinylpyrrolidone)-modified zinc oxide nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 2268–2274, Cited By (since 1996): 175. (citirano na strani [22](#).)
- [187] T. Du, O. J. Ilegbusi. Synthesis and characterisation of sol-gel derived nanostructured composite of ZnO/PVP thin films. *Surface Engineering* **2004**, *20*, 373–378, Cited By (since 1996): 1. (citirano na strani [22](#).)
- [188] L. Guo, S. Yang, C. Yang, P. Yu, J. Wang, W. Ge, G. K. L. Wong. Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: Preparation and optical properties. *Applied Physics Letters* **2000**, *76*, 2901–2903, Cited By (since 1996): 269. (citirano na strani [22](#).)
- [189] C. L. Yang, J. N. Wang, W. K. Ge, L. Guo, S. H. Yang, D. Z. Shen. Enhanced ultraviolet emission and optical properties in polyvinyl pyrrolidone surface modified ZnO quantum dots. *Journal of Applied Physics* **2001**, *90*, 4489–4493, Cited By (since 1996): 98.

- [190] F. Rataboul, C. Nayral, M. . Casanove, A. Maisonnat, B. Chaudret. Synthesis and characterization of monodisperse zinc and zinc oxide nanoparticles from the organometallic precursor  $[Zn(C_6H_{11})_2]$ . *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 643-644, 307–312, Cited By (since 1996): 45.
- [191] K. X. Yao, H. C. Zeng. ZnO/PVP nanocomposite spheres with two hemispheres. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 13301–13308, Cited By (since 1996): 57.
- [192] Y. Huang, H. Xiao, S. Chen, *Preparation and spectral properties of PVP-modified ZnO nanorods*, Vol. 368-372 PART 1 of *Key Engineering Materials*, **2008**. (citirano na strani [22](#).)
- [193] X. Qi, D. Tao, Y. Huang, C. Ling, Y. Xu, F. Wei, J. Wu, D. Xu. Study on the growth process of ZnO nanorods. *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi/Spectroscopy and Spectral Analysis* **2005**, 25, 321–325, Cited By (since 1996): 1. (citirano na strani [22](#).)
- [194] F. Bai, P. He, Z. Jia, X. Huang, Y. He. Size-controlled preparation of monodispersed ZnO nanorods. *Materials Letters* **2005**, 59, 1687–1690, Cited By (since 1996): 14.
- [195] D. Tao, W. Qian, Y. Huang, F. Wei. A novel low-temperature method to grow single-crystal ZnO nanorods. *Journal of Crystal Growth* **2004**, 271, 353–357, Cited By (since 1996): 32.
- [196] A. Yoon, W. Hong, T. Lee. Fabrication and characterization of directly-assembled ZnO nanowire field effect transistors with polymer gate dielectrics. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2007**, 7, 4101–4105, Cited By (since 1996): 19. (citirano na strani [22](#).)
- [197] J. Zhang, H. Liu, Z. Wang, N. Ming, Z. Li, A. S. Biris. Polyvinylpyrrolidone-directed crystallization of ZnO with tunable morphology and bandgap. *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, 3897–3905, Cited By (since 1996): 69. (citirano na strani [22](#).)
- [198] J. Xu, C. Liu, Z. Wu. Aerate ZnO whiskers and sodium alginate films: Preparation and application in bioelectrochemistry of hemoglobin. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2012**, 16, 361–366. (citirano na stranicama [22](#) i [23](#).)
- [199] C. Xu, N. Chen, M. Wang, L. Wang, X. Hu. From ZnO hollow microspheres to radical nanorod arrays. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2012**, 12, 4075–4080. (citirano na strani [23](#).)
- [200] K. T. Shalumon, K. H. Anulekha, S. V. Nair, S. V. Nair, K. P. Chennazhi, R. Jayakumar. Sodium alginate/poly(vinyl alcohol)/nano ZnO composite nanofibers for antibacterial wound dressings. *International journal of biological macromolecules* **2011**, 49, 247–254, Cited By (since 1996): 7.



- [201] Q. Kong, C. Guo, S. Yuling, H. Wang, Q. Ji, Y. Xia. Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO made by thermal degradation of Zn-alginate fibers. *Rare Metals* **2011**, *30*, 213–216. (citirano na strani [23](#).)
- [202] Z. Schnepf, J. Mitchells, S. Mann, S. R. Hall. Biopolymer-mediated synthesis of anisotropic piezoelectric nanorods. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 4887–4889, Cited By (since 1996): 1.
- [203] Q. Kong, X. Wu, Y. Guo, Y. Wang, Y. Xia, J. Yu, H. Liu, X. Duan. Preparation of ZnO nanostructures by thermal degradation of zinc alginate fibers. *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica* **2008**, *24*, 2179–2184, Cited By (since 1996): 2. (citirano na strani [23](#).)
- [204] S. Baskoutas, P. Giabouranis, S. Yannopoulos, V. Dracopoulos, L. Toth, a Chrissanthopoulos, N. Bouropoulos. Preparation of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of zinc alginate. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 8461–8464. (citirano na strani [23](#).)
- [205] S. Gao, H. Zhang, X. Wang, R. Deng, D. Sun, G. Zheng. ZnO-based hollow microspheres: Biopolymer-assisted assemblies from ZnO nanorods. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 15847–15852, Cited By (since 1996): 82. (citirano na strani [22](#).)
- [206] Y. Wang, Q. Zhang, C. Zhang, P. Li. Characterisation and cooperative antimicrobial properties of chitosan/nano-ZnO composite nanofibrous membranes. *Food Chemistry* **2012**, *132*, 419–427. (citirano na stranicama [22](#) i [23](#).)
- [207] Y. Hu, Z. Zhang, H. Zhang, L. Luo, S. Yao. Sensitive and selective imprinted electrochemical sensor for p-nitrophenol based on ZnO nanoparticles/carbon nanotubes doped chitosan film. *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 5314–5321. (citirano na strani [23](#).)
- [208] P. T. Sudheesh Kumar, V. Lakshmanan, T. V. Anilkumar, C. Ramya, P. Reshmi, A. G. Unnikrishnan, S. V. Nair, R. Jayakumar. Flexible and microporous chitosan hydrogel/nano ZnO composite bandages for wound dressing: In vitro and in vivo evaluation. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2012**, *4*, 2618–2629, Cited By (since 1996): 1.
- [209] C. Petchthanasombat, T. Tiensing, P. Sunintaboon. Synthesis of zinc oxide-encapsulated poly(methyl methacrylate)-chitosan core-shell hybrid particles and their electrochemical property. *Journal of colloid and interface science* **2012**, *369*, 52–57, a sol-gel method ZnO nanoparticles was  $3.6 \pm 1.0$  nm., (citirano na strani [23](#).)
- [210] S. Anandhavelu, S. Thambidurai. Effect of zinc chloride and sodium hydroxide concentration on the optical property of chitosan-ZnO nanostructure prepared in chitin deacetylation. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *131*, 449–454, nanostructures with size range of 40-100nm First, the extracted chitin (0.5 g) and 30 ml of ZnCl<sub>2</sub> 15no-mfc



->W/V<!-- /no-mfc ->) were taken in 500 ml beaker and kept under constant stirring using magnetic stirrer. The temperature of the bath was slowly raised to 70 °C and kept for 2 h. Then 30 ml of prepared NaOH 45(<!-- no-mfc ->W/V<!-- /no-mfc ->) solution was added slowly, a pale yellow viscous solution turned to a white precipitate. (citirano na strani 23.)

- [211] P. Bhadra, M. K. Mitra, G. C. Das, R. Dey, S. Mukherjee. Interaction of chitosan capped ZnO nanorods with Escherichia coli. *Materials Science and Engineering C* 2011, 31, 929–937, Cited By (since 1996): 1. (citirano na strani 23.)
- [212] E. Yan, C. Wang, S. Wang, L. Sun, Y. Wang, L. Fan, D. Zhang. Synthesis and characterization of fluorescent chitosan-ZnO hybrid nanospheres. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 2011, 176, 458–461, Cited By (since 1996): 2. (citirano na stranicama 22 i 23.)
- [213] S. Anandhavelu, S. Thambidurai. Preparation of chitosan-zinc oxide complex during chitin deacetylation. *Carbohydrate Polymers* 2011, 83, 1565–1569, Cited By (since 1996): 1. (citirano na strani 23.)
- [214] L. Shi, S. Gunasekaran. Preparation of pectin-ZnO nanocomposite. *Nanoscale Research Letters* 2008, 3, 491–495, Cited By (since 1996): 9. (citirano na strani 23.)
- [215] A. M. Nafchi, A. K. Alias, S. Mahmud, M. Robal. Antimicrobial, rheological, and physicochemical properties of sago starch films filled with nanorod-rich zinc oxide. *Journal of Food Engineering* 2012, 113, 511–519. (citirano na strani 23.)
- [216] P. Khamdahsag, W. Pattanasiriwisawa, M. A. Nanny, N. Grisdanurak. Comparative study of sticky rice starch and polyvinylpyrrolidone as templates for ZnO and Ce-ZnO synthesis. *Environmental Engineering and Management Journal* 2012, 11, 759–766.
- [217] G. Zeng, R. Lin, C. Meng, L. Chen, J. Zhai. The effect of the mixed foaming agent of azodicarbonamide and zinc oxide on the properties of foamed starch-based composite strengthened by plant-fiber. *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials* 2012, 43, 708–711, Cited By (since 1996): 1.
- [218] R. Zamiri, A. Zakaria, H. A. Ahangar, M. Darroudi, A. K. Zak, G. P. C. Drummen. Aqueous starch as a stabilizer in zinc oxide nanoparticle synthesis via laser ablation. *Journal of Alloys and Compounds* 2012, 516, 41–48. (citirano na strani 23.)
- [219] G. Zhang, X. Shen, Y. Yang. Facile synthesis of monodisperse porous ZnO spheres by a soluble starch-assisted method and their photocatalytic activity. *Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 7145–7152, Cited By (since 1996): 19. (citirano na strani 23.)

- [220] P. R. Chang, J. Yu, X. Ma. Preparation of porous starch and its use as a structure-directing agent for production of porous zinc oxide. *Carbohydrate Polymers* **2011**, *83*, 1016–1019, Cited By (since 1996): 6. (citirano na strani [23](#).)
- [221] Z. L. Wang. Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today* **2004**, *7*, 26–33, Cited By (since 1996): 507. (citirano na strani [23](#).)
- [222] G. Shan, H. Hao, X. Wang, Z. Shang, Y. Chen, Y. Liu. The effect of PVP on the formation and optical properties ZnO/Ag nanocomposites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *405*, 1–5, Cited By (since 1996): 1. (citirano na strani [24](#).)
- [223] L. Li, J. Deng, H. Deng, Z. Liu, X. Li. Preparation, characterization and antimicrobial activities of chitosan/Ag/ZnO blend films. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *160*, 378–382. (citirano na strani [24](#).)
- [224] K. X. Yao, X. Liu, L. Zhao, H. C. Zeng, Y. Han. Site-specific growth of Au particles on ZnO nanopyramids under ultraviolet illumination. *Nanoscale* **2011**, *3*, 4195–4200. (citirano na strani [24](#).)
- [225] P. Chylek, J. Zhan. Absorption and scattering of light by small particles: the interference structure. *Applied Optics* **1990**, *29*, 3984. (citirano na strani [38](#).)
- [226] G. Mie. Beitrge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik* **1908**, *25*, 377–445. (citirano na strani [38](#).)
- [227] C. Murphy, J. Coffey. *Applied Spectroscopy* **2002**, *56*, 16A. (citirano na strani [41](#).)
- [228] G. Pellegrini, G. Mattei, P. Mazzoldi. *Journal of Applied Physics* **2005**, *97*, 073706.1. (citirano na strani [42](#).)
- [229] K. Nanda, F. Kruis, H. Fissan. *Journal of Applied Physics* **2004**, *95*, 5035.
- [230] R. Senger, K. Bajaj. *Physical Review B* **2003**, *68*, 045313.1.
- [231] S. Baskoutas, A. Terzis. *Journal of Applied Physics* **2006**, *99*, 013708.1. (citirano na strani [42](#).)
- [232] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098–3100. (citirano na strani [47](#).)
- [233] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789. (citirano na stranicama [47](#), [55](#), [75](#), i [98](#).)
- [234] J. Kost, T. Horbett, B. Ratner, M. Singh. Glucose-sensitive membranes containing glucose oxidase: Activity, swelling, and permeability studies. *J. Biomed. Mater. Res.* **1985**,

- 19, 1117–1133. (citirano na strani 50.)
- [235] S. Kurosawa, H. Aizawa, Z. A. Talib, B. Atthoff, J. Hilborn. Synthesis of tethered-polymer brush by atom transfer radical polymerization from a plasma-polymerized-film-coated quartz crystal microbalance and its application for immunosensors. *Biosens. Bioelectron.* 2004, 20, 1165. (citirano na strani 50.)
- [236] T. Good, C. N. Bowman, R. H. Davis. Modeling and Verification of Fluid-Responsive Polymer Pumps for Microfluidic Systems. *Chem. Eng. Sci.* 2004, 59, 5967–5974.
- [237] S. Murdan. Electro-responsive drug delivery from hydrogels. *Journal of Controlled Release* 2003, 92, 1–17.
- [238] Z. F. Li, E. Ruckenstein. Water-Soluble Poly(acrylic acid) Grafted Luminescent Silicon Nanoparticles and Their Use as Fluorescent Biological Staining Labels. *Nano letters* 2004, 4, 1463–1467. (citirano na strani 50.)
- [239] A. Arce, F. Fornasiero, O. Rodriguez, C. J. Radke, J. M. Prausnitz. Sorption and Transport of Water Vapor in Thin Polymer Films at 35 °C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004, 6, 103–108. (citirano na strani 52.)
- [240] X. D. Huang, S. H. Goh, S. Y. Lee, Z. D. Zhao, Wong, M. W., C. H. A. Huan. Miscibility and interactions in blends and complexes of poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate] with poly(p-vinylphenol). *Macromolecules* 1999, 32, 4327–4331. (citirano na strani 52.)
- [241] J. Barton. Relation of glass transition temperature to molecular structure of addition copolymers. *J. Polym. Sci. Part C* 1970, 30, 573–597. (citirano na strani 53.)
- [242] E. A. DiMarzio, J. H. Gibbs. Glass temperature of copolymers. *J. Polym. Sci.* 1959, 40, 121–131. (citirano na strani 53.)
- [243] M. Bruining, H. G. Blaauwgeers, R. Kuijter, E. Pels, R. M. Nuijts, L. H. Koole. Biodegradable three-dimensional networks of poly(dimethylamino ethyl methacrylate). Synthesis, characterization and in vitro studies of structural degradation and cytotoxicity. *Biomaterials* 2000, 21, 595–604. (citirano na strani 54.)
- [244] S. Guo, W. Wang, L. Deng, J. Xing, A. Dong. Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-graft-poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) Amphiphilic Copolymers Prepared via a Combination of ROP and ATRP: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly Behavior. *Macromol. Chem. Phys.* 2010, 211, 1572–1578.
- [245] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition 3rd ed.*, John Wiley & Sons, 2001. (citirano na strani 75.)

- [246] G. Steiner, C. Zimmerer, R. Salzer. Characterization of Metal-Supported Poly(methyl methacrylate) Microstructures by FTIR Imaging Spectroscopy. *Langmuir* **2006**, *22*, 4125–4130. (citirano na strani [54](#).)
- [247] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. S. S. Nguyen, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *J.Comput.Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363. (citirano na strani [54](#).)
- [248] M. S. Gordon, M. W. Schmidt, C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria, *Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later*, Elsevier, **2005**, pp. 1167–1189. (citirano na strani [54](#).)
- [249] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics, 65th Edition 65th ed.*, CRC Press, **1984**. (citirano na stranicama [55](#) i [75](#).)
- [250] A. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652. (citirano na stranicama [55](#), [75](#), i [98](#).)
- [251] W. J. Hehre, R. Ditcheld, J. A. Pople. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2262. (citirano na stranicama [55](#), [75](#), i [98](#).)
- [252] A. P. Scott, L. Radom. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502–16513. (citirano na stranicama [55](#) i [76](#).)
- [253] M. W. Wong. Vibrational frequency prediction using density functional theory. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 391–399. (citirano na stranicama [55](#) i [76](#).)
- [254] A. R. Allouche. Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares. *J. Comp. Chem.* **2011**, *32*, 174–182. (citirano na stranicama [55](#) i [58](#).)
- [255] C. Lefay, J. Belleney, B. Charleux, O. Guerret, S. Magnet. End-Group Characterization of Poly(acrylic acid) Prepared by Nitroxide Mediated Controlled Free Radical Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 1215–1220. (citirano na strani [56](#).)
- [256] N. S. Khelfallah, M. Peretolchin, M. Klapper, K. Müllen. Controlled radical polymerization of N,N-dimethylaminoethyl methacrylate using triazolinylyl as counter radical. *Polymer Bulletin* **2005**, *53*, 295–304. (citirano na strani [56](#).)

- [257] P. Ni, M. Zhang, L. Ma, S. Fu. Poly(dimethylamino)ethyl methacrylate for use as a surfactant in the miniemulsion polymerization of styrene. *Langmuir* 2006, 22, 6016–6023. (citirano na stranicama 56 i 58.)
- [258] A. Liu, I. Honma, M. Ichihara, H. Zhou. Poly(acrylic acid)-wrapped multi-walled carbon nanotubes complex solubilization in water: definitive spectroscopic properties. *Nanotechnology* 2006, 17, 2845–2849. (citirano na strani 57.)
- [259] D. Young, *Computational Chemistry*, Wiley, 2001. (citirano na strani 58.)
- [260] M. Flores, R. Rodríguez, R. Arroyo. Synthesis and spectroscopic characterization of Eu<sup>3+</sup> doped poly(acrylic acid). *Materials Letters* 1999, 39, 329–334. (citirano na strani 58.)
- [261] W. Lee, P. Kofinas, R. Briber. Small angle neutron scattering study of deuterated sodium dodecylsulfate micellization in dilute poly((2-dimethylamino)ethyl methacrylate) solutions. *Polymer* 2010, 51, 2872–2878. (citirano na strani 58.)
- [262] P. H. Ni, Q. S. Pan, L. S. Zha, C. C. W. A. Elaissari, S. K. Fu. Syntheses and characterizations of poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate]-poly(propylene oxide)-poly[2-(dimethylamino)ethylmethacrylate] ABA triblock copolymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2002, 40, 624–631. (citirano na strani 59.)
- [263] L. Trandafilović, A. Luyt, N. Bibić, S. Dimitrijević-Branković, M. Georges, T. Radhakrishnan, V. Djoković. Formation of nano-plate silver particles in the presence of polyampholyte copolymer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2012, 414, 17 – 25. (citirano na stranicama 62, 64, i 69.)
- [264] C. M. Copley, S. E. Skrabalak, D. J. Campbell, Y. Xia. Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles for Plasmonic and Sensing Applications. *Plasmonics* 2009, 4, 171–179. (citirano na stranicama 64 i 67.)
- [265] J. E. Millstone, S. J. Hurst, G. S. Métraux, J. I. Cutler, C. a Mirkin. Colloidal gold and silver triangular nanoprisms. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 2009, 5, 646–64.
- [266] S. Porel, S. Singh, T. P. Radhakrishnan. Polygonal gold nanoplates in a polymer matrix. *Chem. Commun.* 2005, 18, 2387–2389. (citirano na strani 67.)
- [267] Y. Sun, Y. Xia. Triangular Nanoplates of Silver: Synthesis, Characterization, and Their Use as Sacrificial Templates in Generating Triangular Nanorings of Gold. *Adv. Mater.* 2003, 15, 695–699.
- [268] Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z. Li, Y. Xia. Poly(vinyl pyrrolidone): A Dual Functional Reductant and Stabilizer for the Facile Synthesis of Metal Nanoplates in

- Aqueous Solutions. *Langmuir* 2006, 22, 8563–8570. (citirano na stranicama 64 i 67.)
- [269] B. T. Draine, P. J. Flatau. Discrete dipole approximation for scattering calculations. *J. Opt. Soc. Am. A* 1994, 11, 1491–1499. (citirano na strani 65.)
- [270] B. T. Draine, P. J. Flatau, *User Guide to the Discrete Dipole Approximation Code DD-SCAT 7.1*, 2010.
- [271] C. Noguez. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111, 3806–3819. (citirano na stranicama 65 i 66.)
- [272] P. B. Johnson, R. W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B* 1972, 6, 4370–4379. (citirano na strani 66.)
- [273] D. K. Bozanic, S. Dimitrijevic-Brankovic, N. Bibic, A. S. Luyt, V. Djokovic. Silver nanoparticles encapsulated in glycogen biopolymer Morphology, optical and antimicrobial properties. *Carbohydrate Polymers* 2011, 83, 883–890. (citirano na strani 68.)
- [274] A. Dror-Ehre, H. Mamane, T. Belenkova, G. Markovich, A. Adin. Silver nanoparticle-E. coli colloidal interaction in water and effect on E. coli survival. *J. Colloid Interface Sci.* 2009, 339, 521–526. (citirano na stranicama 68 i 93.)
- [275] J. Jain, S. Arora, J. M. Rajwade, P. Omray, S. Khandelwal, K. M. Paknikar. Silver nanoparticles in therapeutics: development of an antimicrobial gel formulation for topical use. *Mol. Pharm.* 2009, 6, 1388–1401.
- [276] R. Kumar, H. Münstedt. Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites. *Biomaterials* 2005, 26, 2081–2088. (citirano na stranicama 68, 69, i 101.)
- [277] L. Kvitek, A. Panacek, J. Soukupova, M. Kolar, R. Vecerova, R. Prucek, M. Holecova, R. Zboril. Effect of surfactants and polymers on stability and antibacterial activity of silver nanoparticles (NPs). *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 5825–5834.
- [278] C. N. Lok, C. M. Ho, R. Chen, Q. Y. He, W. Y. Yu, H. Sun, P. K. Tam, J. F. Chiu, C. M. Che. Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. *J. Biol. Inorg. Chem.* 2007, 12, 527–534. (citirano na stranicama 68 i 93.)
- [279] J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramirez, M. J. Yacaman. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology* 2005, 16, 2346–2353. (citirano na stranicama 68 i 93.)
- [280] A. Pancek, L. Kvitek, R. Prucek, M. Kolar, R. Vecerova, N. Pizurova, V. K. Sharma, T. Nevecna, R. Zboril. Silver colloid nanoparticles: Synthesis, characterization, and their antibacterial activity. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 16248–16253. (citirano na strani 68.)

- [281] G. McDonnell, A. Russell. Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance. *Clin. Microbiol. Rev.* **1999**, *12*, 147–179. (citirano na stranicama [68](#) i [93](#).)
- [282] A. Haug, O. Smidsrod. Fractionation of alginate by precipitation with calcium and magnesium ions. *Acta Chem. Scand.* **1965**, *19*, 1221–1226. (citirano na strani [72](#).)
- [283] A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrod. A study on the constitution of alginic acid by partial hydrolysis. *Acta Chem Scand* **1966**, *20*, 183–190. (citirano na strani [72](#).)
- [284] A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrod. Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid. *Acta Chem Scand* **1967**, *21*, 691–704. (citirano na stranicama [72](#) i [74](#).)
- [285] O. Smidsrod, S. G. Whittington. Monte Carlo investigation of chemical inhomogeneity in copolymers. *Macromolecules* **1969**, *2*, 42–44. (citirano na strani [73](#).)
- [286] B. T. Stokke, O. Smidsrod, D. A. Brant. Predicted influence of monomer sequence distribution and acetylation on the extension of naturally occurring alginates. *Carbohydr. Polym.* **1993**, *22*, 57–66. (citirano na strani [73](#).)
- [287] I. M. N. Vold, K. A. Kristiansen, B. E. Christensen. A study of the chain stiffness and extension of alginates, in vitro epimerized alginates, and periodate-oxidized alginates using size-exclusion chromatography combined with light scattering and viscosity detectors. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 2136–2146. (citirano na strani [73](#).)
- [288] T. Odijk, A. C. Houwaart. On the theory of the excluded-volume effect of a polyelectrolyte in a 1-1 electrolyte solution. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1978**, *16*, 627–639. (citirano na strani [73](#).)
- [289] C. T. Brett, K. Waldron, *Physiology and Biochemistry of Plant Cell Walls*, **1996**. (citirano na strani [74](#).)
- [290] O. Smidsrod. Molecular basis of some physical properties of alginates in the gel state. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1974**, *57*, 263–274. (citirano na strani [74](#).)
- [291] A. Haug, O. Smidsrod. Selectivity of some anionic polymers for divalent metal ions. *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 843–854. (citirano na strani [74](#).)
- [292] E. R. Morris, D. A. Rees, D. Thom, J. Boyd. Chiroptical and stoichiometric evidence of a specific, primary dimerization process in alginate gelation. *J. Carbohydr. Res.* **1978**, *66*, 145–154. (citirano na stranicama [74](#) i [81](#).)
- [293] R. Kohn, O. Luknar. Intermolecular calcium ion binding on polyuronates polygalacturonate and polyguluronat. *Collect Czech Chem C* **1977**, *42*, 731–744. (citirano na strani [74](#).)



- [294] I. Donati, J. C. Benegas, S. Paoletti. Polyelectrolyte study of the calcium-induced chain association of pectate. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 3439–3447. (citirano na strani [74](#).)
- [295] Y. Yu, S. Zhihuai, S. Chen, C. Bian, W. Chen, G. Xue. Facile Synthesis of Polyaniline–Sodium Alginate Nanofibers. *Langmuir* **2006**, *22*, 3899–3905. (citirano na strani [77](#).)
- [296] N. Nagasawa, H. Mitomo, F. Yoshii, T. Kume. Radiation-induced degradation of sodium alginate. *Polymer Degradation and Stability* **2000**, *69*, 279–285. (citirano na strani [77](#).)
- [297] J. M. Wasikiewicz, F. Yoshii, N. Nagasawa, R. A. Wach, H. Mitomo. Degradation of chitosan and sodium alginate by gamma radiation, sonochemical and ultraviolet methods. *Radiation Physics and Chemistry* **2005**, *73*, 287–295. (citirano na strani [77](#).)
- [298] D. K. Bozanic, L. V. Trandafilovic, A. S. Luyt, V. Djokovic. Green Synthesis and Optical Properties of Silver-Chitosan Complexes and Nanocomposites. *Reactive and Functional Polymers* **2010**, *70*, 869–873. (citirano na strani [79](#).)
- [299] D. K. Bozanic, V. Djokovic, J. Blanusa, P. S. Nair, M. K. Georges, T. Radhakrishnan. Preparation and properties of nano-sized Ag and Ag<sub>2</sub>S particles in biopolymer matrix. *The European Physical Journal E* **2007**, *22*, 51–59, Starch. (citirano na strani [79](#).)
- [300] L. J. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules*, **1975**. (citirano na strani [80](#).)
- [301] K. S. Khairou, R. M. Hassan. Temperature-dependence of the electrical conductivity for cross-linked mono- and divalent metal-alginate complexes. *High Performance Polymers* **2002**, *14*, 93–102, Cited By (since 1996): 5. (citirano na strani [80](#).)
- [302] L. Trandafilović, D. Božanić, S. Dimitrijević-Branković, A. Luyt, V. Djoković. Fabrication and antibacterial properties of ZnO–alginate nanocomposites. *Carbohydrate Polymers* **2012**, *88*, 263–269. (citirano na stranicama [81](#) i [84](#).)
- [303] W. J. Li, E. W. Shi, W. Z. Zhong, Z. W. Yin. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *J. Cryst. Growth* **1999**, *203*, 186–196. (citirano na strani [81](#).)
- [304] Y. Zhang, J. Mu. Controllable synthesis of flower- and rod-like ZnO nanostructures by simply tuning the ratio of sodium hydroxide to zinc acetate. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 075606. (citirano na strani [81](#).)
- [305] D. A. Rees, E. J. Welsh. Secondary and Tertiary Structure of Polysaccharides in Solutions and Gels. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1977**, *16*, 214–224. (citirano na stranicama [81](#) i [97](#).)
- [306] R. Brayner, M.-J. Vaulay, F. Fiévet, T. Coradin. Alginate-Mediated Growth of Co, Ni, and CoNi Nanoparticles: Influence of the Biopolymer Structure. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 1190–1198. (citirano na strani [81](#).)



- [307] L. Li, Y. Fang, R. Vreeker, I. Appelqvist, E. Mendes. Reexamining the egg-box model in calcium-alginate gels with X-ray diffraction. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 464–468, PMID: 17291070. (citirano na strani [82](#).)
- [308] P. Sikorski, F. Mo, G. Skjåk-Braek, B. T. Stokke. Evidence for egg-box-compatible interactions in calcium-alginate gels from fiber X-ray diffraction. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2098–2103, PMID: 17530892. (citirano na strani [82](#).)
- [309] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* **2005**, *98*, 041301–103. (citirano na strani [85](#).)
- [310] K. Thonke, T. Gruber, N. Teofilov, R. Schönfelder, A. Waag, R. Sauer. Donor-acceptor pair transitions in ZnO substrate material. *Physica B: Condensed Matter* **2001**, *308–310*, 945–948. (citirano na strani [85](#).)
- [311] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Applied Physics Letters* **1996**, *68*, 403–405. (citirano na stranicama [85](#) i [91](#).)
- [312] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *Journal of Applied Physics* **1996**, *79*, 7983–7990. (citirano na stranicama [85](#) i [91](#).)
- [313] D. H. Zhang, Q. P. Wang, Z. Y. Xue. Photoluminescence of ZnO films excited with light of different wavelength. *Applied Surface Science* **2003**, *207*, 20–25. (citirano na stranicama [85](#) i [86](#).)
- [314] K. Borgohain, S. Mahamuni. Luminescence behaviour of chemically grown ZnO quantum dots. *Semiconductor Science and Technology* **1998**, *13*, 1154. (citirano na strani [86](#).)
- [315] P. V. Kamat, B. Patrick. Photophysics and photochemistry of quantized zinc oxide colloids. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 6829–6834. (citirano na stranicama [86](#) i [91](#).)
- [316] L. Spanhel, M. A. Anderson. Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 2826–2833. (citirano na strani [86](#).)
- [317] A. G. Joshi, S. Sahai, N. Gandhi, Y. G. R. Krishna, D. Haranath. Valence band and core-level analysis of highly luminescent ZnO nanocrystals for designing ultrafast optical sensors. *Applied Physics Letters* **2010**, *96*, 123102—123105. (citirano na strani [86](#).)
- [318] K. Kotsis, V. Staemmler. Ab initio calculations of the O1s XPS spectra of ZnO and Zn oxo compounds. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 1490–1498. (citirano na

strani 86.)

- [319] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, I. P. Address. Collective response of silver islands on a dielectric substrate when normally illuminated with electromagnetic. **2008**, 025309. (citirano na stranicama 86 i 87.)
- [320] G. Applerot, A. Lipovsky, R. Dror, N. Perkas, Y. Nitzan, R. Lubart, A. Gedanken. Enhanced Antibacterial Activity of Nanocrystalline ZnO Due to Increased ROS-Mediated Cell Injury. *Advanced Functional Materials* **2009**, 19, 842–852. (citirano na stranicama 87, 88, i 93.)
- [321] J. Sawai, E. Kawada, F. Kanou, H. Igarashi, A. Hashimoto, T. Kokugan, M. Shimizu. Detection of active oxygen generated from ceramic powders having antibacterial activity. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **1996**, 29, 627–633.
- [322] P. K. Stoimenov, R. L. Klinger, G. L. Marchin, K. J. Klabunde. Metal Oxide Nanoparticles as Bactericidal Agents. *Langmuir* **2002**, 18, 6679–6686. (citirano na stranicama 87 i 93.)
- [323] R. Jalal, E. K. Goharshadi, M. Abareshi, M. Moosavi, A. Yousefi, P. Nancarrow. ZnO nanofluids: Green synthesis, characterization, and antibacterial activity. *Materials Chemistry and Physics* **2010**, 121, 198–201. (citirano na strani 87.)
- [324] J. Sawai, S. Shoji, H. Igarashi, A. Hashimoto, T. Kokugan, M. Shimizu, H. Kojima. Hydrogen peroxide as an antibacterial factor in zinc oxide powder slurry. *Journal of Fermentation and Bioengineering* **1998**, 86, 521–522. (citirano na stranicama 87 i 93.)
- [325] K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima. Bactericidal and Detoxification Effects of TiO<sub>2</sub> Thin Film Photocatalysts. *Environmental Science and Technology* **1998**, 32, 726–728. (citirano na strani 87.)
- [326] S. C. Padmanabhan, D. Ledwith, S. C. Pillai, D. E. McCormack, J. M. Kelly. Microwave-assisted synthesis of ZnO micro-javelins. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 9250–9259. (citirano na strani 87.)
- [327] O. Yamamoto. Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. *International Journal of Inorganic Materials* **2001**, 3, 643–646. (citirano na strani 88.)
- [328] O. Yamamoto, K. Nakakoshi, T. Sasamoto, H. Nakagawa, K. Miura. Adsorption and growth inhibition of bacteria on carbon materials containing zinc oxide. *Carbon* **2001**, 39, 1643–1651. (citirano na strani 88.)
- [329] G. Y. Liu, A. Essex, J. T. Buchanan, V. Datta, H. M. Hoffman, J. F. Bastian, J. Fierer, V. Nizet. Staphylococcus aureus golden pigment impairs neutrophil killing and promotes virulence through its antioxidant activity. *Journal of Experimental Medicine* **2005**,

202, 209–215. (citirano na strani 88.)

- [330] S. Makhluף, R. Dror, Y. Nitzan, Y. Abramovich, R. Jelinek, A. Gedanken. Microwave-Assisted Synthesis of Nanocrystalline MgO and Its Use as a Bactericide. *Advanced Functional Materials* 2005, 15, 1708–1715.
- [331] C. E. Schwartz, J. Krall, L. Norton, K. McKay, D. Kay, R. E. Lynch. Catalase and superoxide dismutase in *Escherichia coli*. *Journal of Biological Chemistry* 1983, 258, 6277–6281. (citirano na strani 88.)
- [332] F. Fasim, N. Ahmed, R. Parsons, G. M. Gadd. Solubilization of zinc salts by a bacterium isolated from the air environment of a tannery. *FEMS Microbiology Letters* 2002, 213, 1–6. (citirano na strani 88.)
- [333] S. Mahmud, M. J. Abdullah, J. Chong, A. K. Mohamad, M. Z. Zakaria. Growth model for nanomallets of zinc oxide from a catalyst-free combust-oxidised process. *Journal of Crystal Growth* 2006, 287, 118–123. (citirano na strani 89.)
- [334] D.-F. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan. Optical properties of ZnO nanoplatelets and rectangular cross-sectioned nanowires. *Chemical Physics Letters* 2006, 422, 46 – 50. (citirano na strani 89.)
- [335] D. Mumalo-Djokic, W. B. Stern, A. Taubert. Zinc Oxide/Carbohydrate Hybrid Materials via Mineralization of Starch and Cellulose in the Strongly Hydrated Ionic Liquid Tetrabutylammonium Hydroxide. *Crystal Growth and Design* 2008, 8, 330–335. (citirano na strani 89.)
- [336] J. Gupta, K. Barick, D. Bahadur. Defect mediated photocatalytic activity in shape-controlled ZnO nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds* 2011, 509, 6725–6730. (citirano na strani 89.)
- [337] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller. Site-Specific Photodeposition of Silver on ZnO Nanorods. *Angewandte Chemie* 2004, 116, 4878–4881. (citirano na strani 91.)
- [338] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C. G. Van de Walle. First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B* 2000, 61, 15019–15027. (citirano na strani 91.)
- [339] S. Chen, U. Nickel. Controllable exciton bleaching and recovery observed in ZnO-Ag hybrid nanometre-sized particles. *Chem. Commun.* 1996, 133–134. (citirano na strani 91.)
- [340] J. Ryu, W. Choi. Effects of TiO<sub>2</sub> surface modifications on photocatalytic oxidation of arsenite: the role of superoxides. *Environmental Science and Technology* 2004, 38, 2928–2933, PMID: 15212269. (citirano na strani 93.)

- [341] H. Goto, Y. Hanada, T. Ohno, M. Matsumura. Quantitative analysis of superoxide ion and hydrogen peroxide produced from molecular oxygen on photoirradiated TiO<sub>2</sub> particles. *Journal of Catalysis* **2004**, *225*, 223–229.
- [342] K. Chhor, J. Bocquet, C. Colbeau-Justin. Comparative studies of phenol and salicylic acid photocatalytic degradation: influence of adsorbed oxygen. *Materials Chemistry and Physics* **2004**, *86*, 123–131.
- [343] T. M. El-Morsi, W. R. Budakowski, A. S. Abd-El-Aziz, K. J. Friesen. Photocatalytic Degradation of 1,10-Dichlorodecane in Aqueous Suspensions of TiO<sub>2</sub>:A Reaction of Adsorbed Chlorinated Alkane with Surface Hydroxyl Radicals. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 1018–1022.
- [344] H. Tahiri, Y. A. Ichou, J. Herrmann. Photocatalytic degradation of chlorobenzoic isomers in aqueous suspensions of neat and modified titania. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1998**, *114*, 219–226.
- [345] H. C. Yatmaz, A. Akyol, M. Bayramoglu. Kinetics of the Photocatalytic Decolorization of an Azo Reactive Dye in Aqueous ZnO Suspensions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 6035–6039. (citirano na strani [93](#).)
- [346] S. Arnott, A. Fulmer, W. Scott. The agarose double helix and its function in agarose gel structure. *Journal of Molecular Biology* **1974**, *90*, 269–284. (citirano na stranicama [95](#), [96](#), i [97](#).)
- [347] X. T. Fu, S. M. Kim. Agarase: Review of Major Sources, Categories, Purification Method, Enzyme Characteristics and Applications. *Marine Drugs* **2010**, *8*, 200–218, PMID: 20161978 PMID: PMC2817930. (citirano na strani [95](#).)
- [348] J. D. Aplin, D. E. Brooks, C. F. Culling, L. D. Hall, P. E. Reid. Spin-labelling of sialic acid in soluble and cell-surface glycoproteins. *Carbohydrate research* **1979**, *75*, 11–16, PMID: 487365. (citirano na strani [96](#).)
- [349] I. Dea, A. McKinnon, D. Rees. Tertiary and quaternary structure in aqueous polysaccharide systems which model cell wall cohesion: Reversible changes in conformation and association of agarose, carrageenan and galactomannans. *Journal of Molecular Biology* **1972**, *68*, 153–172. (citirano na stranicama [96](#) i [97](#).)
- [350] P. Serwer. Agarose gels: Properties and use for electrophoresis. *Electrophoresis* **1983**, *4*, 375–382. (citirano na strani [96](#).)
- [351] S. A. Foord, E. D. Y. Atkins. New x-ray diffraction results from agarose: Extended single helix structures and implications for gelation mechanism. *Biopolymers* **1989**, *28*, 1345–1365. (citirano na strani [97](#).)

- [352] T. Hickson, A. Polson. Some physical characteristics of the agarose molecule. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* **1968**, *165*, 43–58. (citirano na strani [97](#).)
- [353] K. Labropoulos, D. Niesz, S. Danforth, P. Kevrekidis. Dynamic rheology of agar gels: theory and experiments. Part I. Development of a rheological model. *Carbohydrate Polymers* **2002**, *50*, 393–406. (citirano na strani [97](#).)
- [354] K. Labropoulos, D. Niesz, S. Danforth, P. Kevrekidis. Dynamic rheology of agar gels: theory and experiments. Part II: gelation behavior of agar sols and fitting of a theoretical rheological model. *Carbohydrate Polymers* **2002**, *50*, 407–415. (citirano na strani [97](#).)
- [355] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 64th ed.*, CRC Press, Boca Raton, Florida, **1984**. (citirano na strani [97](#).)
- [356] Y. Wu, F. Geng, P. R. Chang, J. Yu, X. Ma. Effect of agar on the microstructure and performance of potato starch film. *Carbohydrate Polymers* **2009**, *76*, 299–304. (citirano na strani [97](#).)
- [357] P. S. Nair, T. Radhakrishnan, N. Revaprasadu, G. Kolawole, A. Luyt, V. Djoković. Polystyrene-co-maleic acid/CdS nanocomposites: Preparation and properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2005**, *66*, 1302–1306. (citirano na strani [106](#).)

## INDEKS

---

- Ab initio, 54
- Agar, 95, 100, 105
- Agar-Ag, 100
  - Agar-ZnO, 105
- Agarobioza, 95
- Agaropektin, 95
- Agaroza, 95
- Agrobiozne jedinice, 97
- Akrilna kiselina, 50
- Alginat, 72, 78, 81, 89
- Alginat-Ag, 78
  - Alginat-ZnO, 81
  - Alginat-ZnO/Ag, 89
- Aproksimacija lokalnih gustina, 46
- B3LYP, 55, 75
- B3LYP/6-31G(d), 55, 75, 76, 98
- Biopolimeri, 4, 7
- Aldoza, 8
  - Dipeptid, 7
  - Heteroglikan, 8
  - Homoglikan, 8
  - Ketoza, 8
  - Peptidne veze, 7
  - Polinukleotid, 7
  - Polipeptid, 7
  - Polisaharid, 7
- Born-Openhajmerova aproksimacija, 44
- Dielektrična funkcija, 39
- Diferencijalna skanirajuća kalimetrija, 51
- DiMarzio-Gibs-ova jednačina, 53
- DMAEMA, 49
- Dužina čvrstine, 73
- Eukariotski mikroorganizmi, 74
- Fizički gel, 96
- G blokovi, 72
- Games, 54
- Glikozidne veze, 8, 73
- Guluronična kiselina, 72
- Helacija, 74
- Hemijski gel, 96
- Hidrofilni polimeri, 50
- Hidrogel, 74
- Hiperhem 7, 58
- Jaje u kutiji, 74
- M blokovi, 72
- Manuronična kiselina, 72
- MG blokovi, 72
- Model "umreženo povezivanje", 96
- Nanočestice:
- Ag, 11, 18, 20, 62, 78, 100
  - ZnO, 12, 21, 81, 105
  - ZnO/Ag, 14, 24, 89
- NMR, 56
- Osvaldovo cepanje, 17
- Polielektroliti, 49

Polimeri, 4

- Alternirajući polimere, 5
- Blok-kopolimeri, 5
- Elastomere, 5
- Homopolimeri, 5
- Kalemljeni polimeri, 5
- Kopolimeri, 5
- Linearni polimeri, 5
- Primarna struktura, 5
- Razgranati polimeri, 5
- Sekundarna struktura, 5
- Statistički polimeri, 5
- Tercijalna struktura, 5
- Termoočvršćujuću polimeri, 5
- Termoplastični polimeri, 5
- Umreženi polimeri, 5

Prokariotski mikroorganizmi, 74

Refrakcioni indeks, 39

Sintetičke metode

- Ex situ, 16
- In situ, 16, 18

Sintetički polimeri, 6

- Sintetička vlakna, 6

Sintetički polimeri

- PAA, 18
- PEG, 18
- PEO, 18
- PMMA, 18
- PVA, 18
- PVP, 18

TNDO, 58

TNDO<sub>2</sub>, 58

1. L. V. Trandafilović, A. S. Luyt, N. Bibić, S. Dimitrijević-Branković, M. K. Georges, T. Radhakrishnan, V. Djoković, *Formation of nano-plate silver particles in the presence of polyampholyte copolymer*, Colloids and Surfaces A, 414, 17-25 (2012)
2. L. V. Trandafilović, D. K. Božanić, S. Dimitrijević-Branković, A. S. Luyt, V. Djoković, *Fabrication and antibacterial properties of ZnO-alginate nanocomposites*, Carbohydrate Polymers 88, 263-269 (2012)
3. L. V. Trandafilović, V. Djoković, N. Bibic, M. K. Georges, T. Radhakrishnan, *Confined growth of Ag<sub>2</sub>S semiconductor nanocrystals in the presence of PDMAEMA-co-AA polyampholyte co-polymer*, Materials Letters 64(9), 1123-1126 (2010)
4. D. K. Božanić, L. V. Trandafilović, A. S. Luyt, V. Djoković, *'Green' synthesis and optical properties of silver-chitosan complexes and nanocomposites*, Reactive & Functional Polymers 70, 869 - 873 (2010)
5. L. V. Trandafilović, V. Djoković, N. Bibic, M. K. Georges, T. Radhakrishnan, *Preparation and optical properties of CdS nanoparticles dispersed in poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate-co-acrylic acid) co-polymers*, Optical Materials 30(7), 1208-1212 (2008)



Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Лидија Трандафиловић

број уписа Т-18

**Изјављујем**

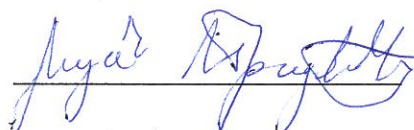
да је докторска дисертација под насловом

СИНТЕЗА И СВОЈСТВА СИСТЕМА НАНОЧЕСТИЦЕ МЕТАЛА И  
ПОЛУПРОВОДНИКА ДИСПЕРГОВАНЕ У ПОЛИМЕРНИМ МАТРИЦАМА

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

**Потпис докторанда**

У Београду, 06.12.2012



Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Лидија Трандафиловић

Број уписа Т-18

Студијски програм Физика кондензованог стања материје

Наслов рада СИНТЕЗА И СВОЈСТВА СИСТЕМА НАНОЧЕСТИЦЕ МЕТАЛА И  
ПОЛУПРОВОДНИКА ДИСПЕРГОВАНЕ У ПОЛИМЕРНИМ МАТРИЦАМА

Ментор др. Владимир Ђоковић

Потписани Лидија Трандафиловић

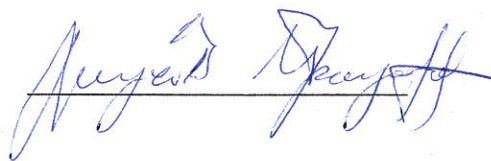
изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 06.12.2012



Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

СИНТЕЗА И СВОЈСТВА СИСТЕМА НАНОЧЕСТИЦЕ МЕТАЛА И  
ПОЛУПРОВОДНИКА ДИСПЕРГОВАНЕ У ПОЛИМЕРНИМ МАТРИЦАМА

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 06.12.2012



1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.