

ROUBOVÁNÍ KOVOVÝCH NANOČÁSTIC SE SPECIFICKÝMI VLASTNOSTMI NA AKTIVOVANÝ PET

VERONIKA LACMANOVÁ, VÁCLAV ŠVORČÍK,
ONDŘEJ KVÍTEK a ALENA ŘEZNIČKOVÁ

Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-
technologická v Praze, 166 28 Praha 6
lacmanov@vscht.cz

Došlo 7.10.20, přijato 5.1.21.

Klíčová slova: PET, plazmatická modifikace, roubování,
naprašování, polyethylenglykol, nanočástice, povrchové
vlastnosti

Úvod

Nanočástice (NP) kovů (Au, Ag, Cu, Pt) jsou v současné době velice atraktivní pro moderní aplikace¹ např. v lékařství, katalýze či v elektronice^{2–5}. Pro některé bioaplikace je však nutné NP modifikovat navázáním určité látky na jejich povrch, což poskytuje NP stabilitu a chrání je před imunitním systémem^{2,6}. Tuto funkci často zastává biokompatibilní polymer polyethylenglykol (PEG). Díky stérickému bránění nanočástice pomocí PEG vydrží NP cirkulovat déle v krevním oběhu, což značně rozšiřuje možnosti použití NP v cíleném transportu léčiv, zobrazovací technice, terapii či v technologii senzorů^{2,7–9}. Kompozity kovových nanočástic (Ag resp. Cu) a polymerních substrátů nachází uplatnění jako antibakteriální povlaky^{1,10}, ale také jako ohebné elektronické displeje či flexibilní solární články¹¹.

Také polyethylentereftalát (PET) se jeví jako vhodná matrice pro kombinaci s nanočásticemi. Disponuje vysokou mechanickou pevností, pružností i za velmi nízkých teplot a zároveň stabilitou až do 130 °C (cit.¹²). Vlastnosti, jako je tvrdost, tuhost, biokompatibilita, chemická a rozměrová stabilita činí tento materiál žádoucí pro biomedicínské aplikace¹³. PET se používá při transplantacích jater či srdečních chlopní nebo také jako součást kloubních náhrad^{12,14}. Polymery se zpravidla nepoužívají ve své původní formě a jejich povrchovou strukturu je nutné modifikovat. Tím lze dosáhnout specifických vlastností polymerních povrchů nezbytných pro dané aplikace^{15,16}.

Jednou z chemických metod modifikace povrchu polymeru je jeho roubování. Tato technika spočívá v chemickém navázání látek z kapalně fáze na pevný substrát¹⁷. Je také jednou z možností, jak ukotvit nanočástice na polymer. Základním předpokladem pro roubování na povrch polymeru je jeho aktivace. Pro polymerní látky je velmi vhodnou metodou aktivace studeným plazmatem za použití inertního plynu, např. argonu^{18,19}. Studené plazma

nezpůsobuje tepelné poškození materiálů a díky tomu lze tuto metodu použít i u tepelně nestabilních substrátů. Studené plazma může být generováno např. doutnavým výbojem, UV nebo rentgenovým zářením¹⁹. Plazma je plynná směs nabitých a neutrálních částic, jako jsou ionty, radikály, fotony a elektrony. Tyto částice bombardují původně nereaktivní povrch substrátu a vytvoří na něm volné radikály. Na takto aktivovaný povrch substrátu lze poté roubovat (chemicky navázat) další struktury²⁰.

V této práci jsme se zabývali nalezením vhodné alternativy k toxickému bifenyl-4,4'-dithiolu, který byl používán pro ukotvení NP na povrch plazmaticky aktivovaného polymeru^{21,22}. Nanočástice Au, Ag a Pt (AuNP, AgNP a PtNP) byly připraveny katodovým naprašováním do: (a) polyethylenglykol methyletherthiolu (PEG-SH) a (b) polyethylenglykol methyletheraminu (PEG-NH₂) (viz obr. 1). Funkcionalizované PEG, které slouží jako stabilizátory kovových nanočástic, jsou vhodné díky nízké toxicitě pro další experimenty v oblasti studia antibakteriálních vlastností materiálů²³.

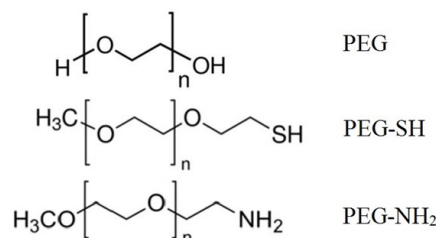
Experimentální část

Materiály a povrchová modifikace

Byla použita fólie polyethylentereftalátu (PET, tloušťka 23 μm, ρ = 1,36 g cm⁻³, Goodfellow, UK). PET byl modifikován plazmatem v zařízení Balzers SCD 050 za těchto podmínek: doba expozice 120 s, výkon 8,3 W, laboratorní teplota⁷. Ihned po modifikaci plazmatem byly vzorky vloženy do připravených koloidních roztoků nanočástic (viz dále) na 24 h. Po vyjmutí z roztoků byly vzorky opláchnuty destilovanou vodou a sušeny v Petriho miskách při laboratorní teplotě po dobu 24 h (cit.²²).

Příprava koloidních roztoků

Pro přípravu nanočástic (NP) katodovým naprašováním byla použita tato kapalná média: (a) polyethylenglykol methyletheramin (PEG-NH₂, M_w = 500 g mol⁻¹) a (b) polyethylenglykol methyletherthiol (PEG-SH, M_w = 800 g mol⁻¹) dodané firmou Sigma-Aldrich Corp., USA. Zdrojem kovů byly tyto terče: Au (ρ = 19,3 g cm⁻³, čistota 99,99 %), Ag (ρ = 10,5 g cm⁻³, čistota 99,99 %) a Pt



Obr. 1. Strukturální vzorce PEG, PEG-SH a PEG-NH₂

($\rho = 21,5 \text{ g cm}^{-3}$, čistota 99,99 %, vše Safina a.s., CZ). Naprašování kovů probíhalo přímou depozicí do směsi polyethylenglykolu (PEG, $M_w = 400 \text{ g mol}^{-1}$) s PEG-SH nebo PEG-NH₂ v hmotnostním poměru 20:1. Ihned po depozici do kapaliny byly koloidní roztoky NP smíchány s H₂O v objemovém poměru 1:9 (cit.²³). Naprašování Ag do PEG-NH₂ nevedlo k přípravě stabilního koloidního roztoku nanočástic.

Analytické metody

UV-Vis absorpční spektra nanočástic byla měřena na spektrometru Lambda 25 (PerkinElmer Inc., USA) v kyvetě o tloušťce 1 cm. Měření probíhalo v oblasti vlnových délek 300–800 nm s krokem 1 nm a rychlostí skenování 240 nm min⁻¹. Od naměřených spekter s NP bylo odečteno referenční spektrum vodného roztoku PEG-SH a PEG-NH₂.

Velikost a tvar nanočástic byl charakterizován transmisí elektronovou mikroskopií (TEM) v přístroji JEOL JEM-1010 (JEOL Ltd., JPN) při napětí 80 kV. Velikost NP byla stanovena z 200 částic programem pro zpracování obrazu ImageJ.

Koncentrace kovů v koloidních roztocích byly stanoveny metodou AAS na spektrometru Varian AA 880 (Varian Inc., USA).

Kontaktní úhel destilované vody charakterizující smáčivost povrchu byl měřen na povrchu původního a modifikovaného PET. K měření kontaktního úhlu (10× u každého vzorku) byl použit přístroj Krüss DSA 100 (KRÜSS GmbH, DEU). Na povrch vzorku byly nanášeny kapky destilované vody o objemu $2,0 \pm 0,2 \mu\text{l}$.

Zastoupení jednotlivých prvků (at.%) na povrchu modifikovaného polymeru bylo stanoveno rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií (XPS). Měření probíhalo

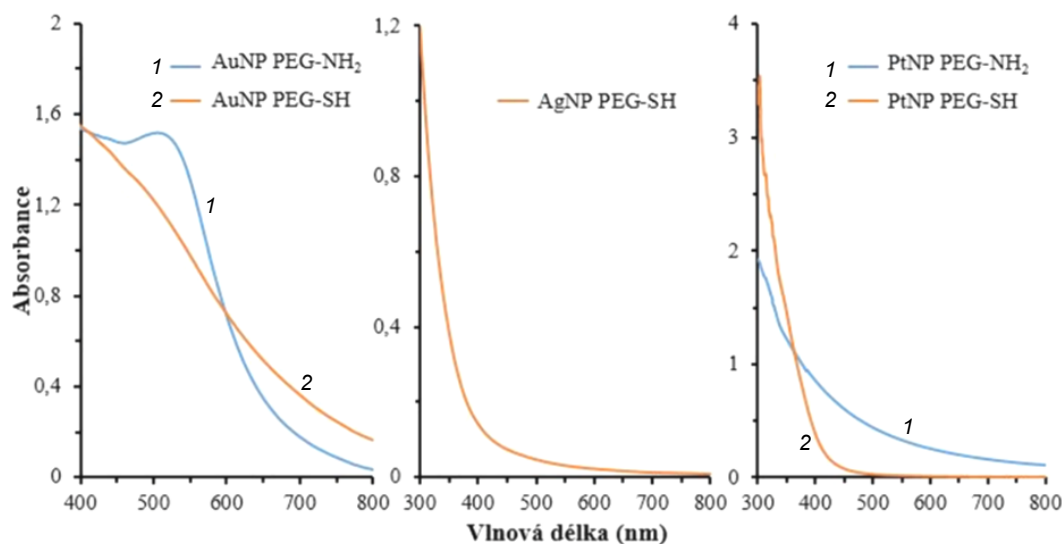
na spektrometru ESCAProbe P (Omicron Nanotechnology GmbH, DEU) při tlaku $2 \cdot 10^{-8}$ Pa. Exponovaná a analyzovaná oblast měla rozměry $2 \times 3 \text{ mm}^2$. Zdrojem záření byl monochromatický paprsek o energii 1486,7 eV. Spektra byla měřena s krokem vazebné energie 0,05 eV. Úhel detekce sekundárních fotoelektronů byl 0° od povrchové normály.

Povrchová morfologie a drsnost připravených vzorků byly studovány pomocí mikroskopu atomárních sil (AFM) Dimension ICON (Bruker Corp., USA). Drsnost povrchu byla charakterizována pomocí střední hodnoty drsnosti povrchu R_a reprezentované aritmetickým průměrem odchylek od střední plochy vzorku. Velikost pořízených snímků byla $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Výsledky a diskuse

Charakterizace koloidních roztoků nanočástic

Koloidní roztoky připravených kovových NP v PEG-SH a PEG-NH₂ byly charakterizovány UV-Vis spektroskopií (obr. 2). Nanočástice zlata AuNP stabilizované PEG:PEG-NH₂ vykazovaly jedno absorpční maximum povrchové plazmonové rezonance (SPR) při vlnové délce 515 nm (obr. 2, vlevo). Lze usuzovat, že připravené AuNP měly sférický tvar a jejich velikost byla větší než 3 nm (cit.^{24,25}). Podle šířky píku lze předpokládat, že distribuce velikosti AuNP byla relativně široká. Dále bylo zjištěno, že AuNP připravené naprašováním do roztoku PEG:PEG-SH absorpční pás nevykazovaly. Z toho lze odvodit, že jejich velikost je menší než 3 nm (cit.²⁵). V obou případech docházelo k růstu absorpance s klesající vlnovou délkou. Analýzou UV-Vis PtNP nebyl zjištěn žádný absorpční pás související s povrchovou plazmono-



Obr. 2. UV-Vis spektra koloidních roztoků Au (vlevo), Ag (uprostřed) a Pt (vpravo) nanočástic stabilizovaných PEG-SH a PEG-NH₂ (barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy)

vou rezonancí (obr. 2, vpravo), což je v souladu s publikovanými studii, kde se maximum absorpce pohybovalo v rozmezí od 226 do 269 nm (cit.²⁶). PtNP stabilizované roztokem PEG:PEG-SH téměř neabsorbovaly záření mezi 500–800 nm. Od 500 nm absorpance výrazně rostla se snižující se vlnovou délkou. V okolí 300 nm vykazovaly roztoky PtNP mnohem vyšší absorpaci než vzorky AuNP, což souvisí s rozdílnou koncentrací kovů v disperzích. AgNP stabilizované PEG:PEG-SH nevykazovaly žádný SPR absorpční pás (obr. 2, uprostřed). V rozmezí 680–800 nm byly hodnoty absorpance blízké nule. Opět platí, že se snižující se vlnovou délkou výrazně roste absorpance. Velký zlom se nachází v okolí vlnové délky 400 nm, absorpance do této hodnoty prudce klesá. Absorbance AgNP nabývá nejvyšší hodnoty $A = 1,2$, což je méně než v případě ostatních připravených NP. To lze vysvětlit rozdílnou koncentrací kovů v disperzích. AgNP v PEG:PEG-NH₂ se nepodařilo připravit ve stabilní formě, proto výsledky zahrnují pouze AgNP stabilizované v PEG:PEG-SH.

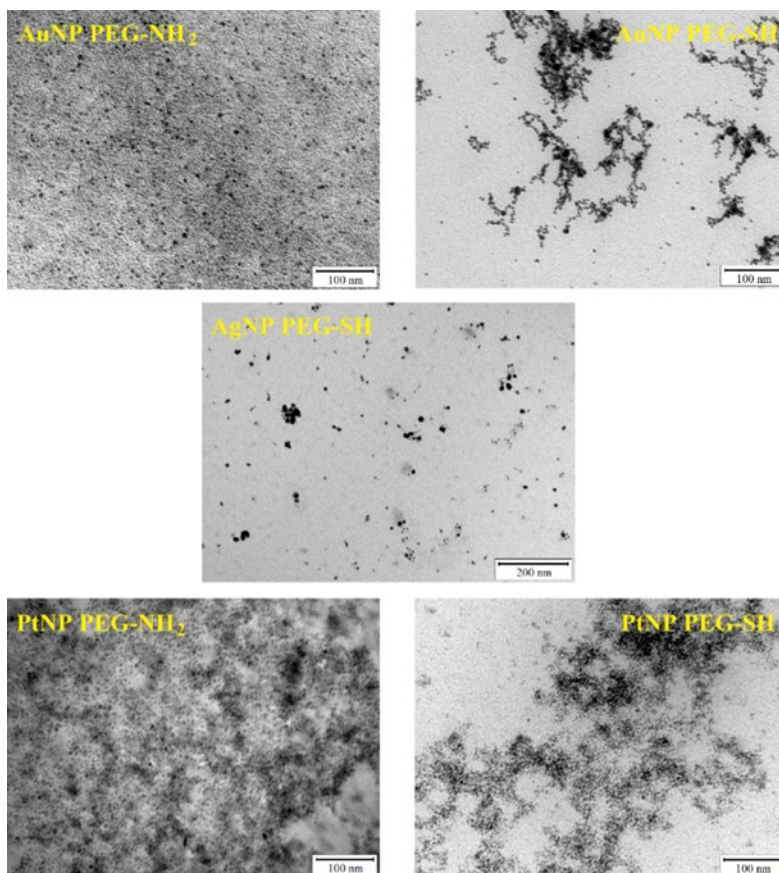
Z analýzy TEM byly získány informace o tvaru, velikosti a distribuci velikostí kovových NP (tab. I, obr. 3). Snímky potvrzují kulový tvar nanočástic předpokládaný z charakteru UV-Vis spekter. Dále je ze snímků patrné, že

dochází ke tvorbě shluků Au, Ag a Pt nanočástic v PEG:PEG-SH na rozdíl od PEG:PEG-NH₂, kde jsou nanočástice rovnoměrně rozptýleny. Je patrné, že největší připravené částice byly AuNP v PEG:PEG-NH₂ s velikostí přes 4 nm. To vysvětluje přítomnost SPR pásu absorpce v UV-Vis spektru. Dále je zřejmé, že velikost AuNP v PEG:PEG-SH je pod 3 nm, což dokládá vymizení SPR absorpčního pásu v UV-Vis spektrech. Nejmenší připravené částice byly PtNP v PEG:PEG-SH (1,9 nm). Výsledky publikované v odborné literatuře uvádí, že AuNP připrave-

Tabulka I

Velikost připravených kovových NP v roztocích stanovená obrazovou analýzou TEM snímků

Vzorek	Průměrná velikost [nm]	Odchylka [nm]
AuNP PEG-SH	2,9	± 0,1
AuNP PEG-NH ₂	4,1	± 0,2
AgNP PEG-SH	3,8	± 0,4
PtNP PEG-SH	1,9	± 0,1
PtNP PEG-NH ₂	2,2	± 0,1



Obr. 3. TEM snímky kovových nanočástic stabilizovaných pomocí PEG-SH a PEG-NH₂ (barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy)

né do PEG bez terminální thiolové či aminové skupiny jsou větší než 6 nm (cit.^{27,28}). To je pravděpodobně způsobeno vyšší mírou stabilizace funkcionalizovaného PEG oproti samotnému PEG (cit.^{29,30}). Z nízké hodnoty směrodatné odchylky stanovené velikosti nanočástic studovaných TEM lze odvodit, že distribuce velikostí připravených nanočástic byla úzká.

Stanovení koncentrace kovů v připravených roztocích probíhalo metodou AAS. Nejvyšší koncentrace kovu dosáhl roztok platinových nanočástic v PEG:PEG-NH₂ (199 mg l⁻¹). Z toho lze usoudit, že roztok PEG:PEG-NH₂ dobře stabilizuje PtNP. V PEG:PEG-SH byly stanoveny podobné koncentrace pro Pt a AuNP (147 mg l⁻¹, resp. 166 mg l⁻¹). Nízká hodnota koncentrace v případě AgNP (61 mg l⁻¹) byla pravděpodobně způsobena slabší stabilizací nanočástice PEG nebo oxidací stříbra. AuNP vykazují vyšší koncentraci v roztoku PEG:PEG-SH než v analogickém roztoku s aminoskupinou (129 mg l⁻¹), což může být způsobeno silnou vazbou Au-S (cit.³¹). Je známo, že koncentrace a druh kovu v roztoku má vliv na jeho barvu³². Nanočástice stabilizované v PEG-SH měly buď okrovou (AuNP a AgNP) anebo světle žlutou (PtNP) barvu. Koloidní roztok AuNP v PEG-NH₂ měl tmavě červenou barvu narušenou od PtNP, který byl hnědý.

Povrchové vlastnosti roubovaných vzorků

Při expozici PET v Ar plazmatu dochází k ablaci jeho povrchových vrstev. Dlouhé polymerní řetězce se štěpí na kratší řetězce (popř. síťují), a tak dochází k odstranění látek s nízkou molární hmotností z povrchu PET. Na povrchu PET se tvoří radikály, které na sebe mohou vázat kyslík (dochází k oxidaci) nebo chemické látky z okolního prostředí³³. Z literatury je známo, že plazmatická modifikace má díky oxidaci za následek pokles kontaktního úhlu vody, který s dobou stárnutí opět narůstá^{34,35}. Toto zvýšení hydrofilnosti povrchu můžeme přisoudit přítomnosti polárních skupin na povrchu substrátu po modifikaci^{18,36}.

Hodnoty kontaktního úhlu vody původního a modifikovaného PET jsou shrnuty v tab. II. Je patrné, že všechny hodnoty pro PET s naroubovanými nanočásticemi jsou nižší než pro nemodifikovaný PET. Povrch substrátu se stal více hydrofilním. Je zřejmé, že hodnoty kontaktních úhlů jednotlivých substrátů s navázanými NP se příliš neliší. Z toho lze usoudit, že druh kovu v NP nemá velký vliv na smáčivost substrátu. Velký rozdíl nebyl pozorován ani mezi použitím PEG-SH a PEG-NH₂.

Pomocí XPS byly charakterizovány vzorky původního, plazmatem aktivovaného (120 s) a nanočásticemi roubovaného PET (tab. III). Lze si povšimnout, že po modifikaci PET plazmatem se zvýšilo atomární zastoupení kyslíku v povrchové vrstvě substrátu, což dokazuje výše diskutovanou přítomnost polárních skupin a souhlasí s goniometrií pozorovaným nárůstem smáčivosti u PET po modifikaci. AuNP stabilizované PEG:PEG-SH se patrně na PET nenavázaly, jelikož analýzou XPS nebyla zjištěna přítomnost Au na povrchu PET, resp. koncentrace Au je nižší než mez detekce (byla detekována pouze 0,3 at.% S z thiolové skupiny). Naproti tomu při stabilizaci PEG-NH₂

Tabulka II
Kontaktní úhly vody pro původní, plazmaticky aktivovaný a nanočásticemi roubovaný PET

Vzorek	Kontaktní úhel [°]	Odchylka [°]
PET	84,0	± 3,2
PET/120	35,1	± 2,4
PET/120/AuNP	48,4	± 4,1
PEG-SH		
PET/120/AuNP	48,1	± 10,7
PEG-NH ₂		
PET/120/AgNP	46,2	± 0,6
PEG-SH		
PET/120/PtNP	45,6	± 0,7
PEG-SH		
PET/120/PtNP	55,9	± 7,3
PEG-NH ₂		

již bylo detekováno 0,1 at.% Au a 0,6 at.% N. AuNP se prokazatelně podařilo na povrch polymeru ukotvit prostřednictvím bifenylní-4,4'-dithiolu²¹. To je možné vysvětlit tím, že PEG-SH má pouze jednu thiolovou skupinu, která se díky vysoké afinitě k Au naváže na povrch NP a již nezůstává další volná -SH skupina pro ukotvení NP k plazmaticky aktivovanému povrchu PET³². Nebylo prokázáno, že AgNP stabilizované PEG-SH se na PET navázaly (bylo zjištěno jen 0,5 at.% S). Při charakterizaci povrchu roubovaného PtNP nebyla zjištěna přítomnost S ani N. I přesto byla detekována koncentrace Pt 0,1 at.% a to při stabilizaci PEG-NH₂. Porovnáním s publikovanými údaji lze shrnout, že PtNP se váží lépe přes bifenylní-4,4'-dithiol, jelikož touto cestou bylo na povrch polymeru navázáno přes 2 at.% Pt (cit.³⁷).

Pomocí AFM byl studován povrch původního a modifikovaného PET (obr. 4). Lze pozorovat, že povrchová morfologie a drsnost (*R_a*) původního PET se po modifikaci mírně změnila. Povrchová drsnost je jedním z důležitých parametrů ovlivňujících biokompatibilitu substrátu³⁸. Drsnost povrchu vzrostla po aktivaci v plazmatu z původních 0,5 nm na 1,2 nm. Povrch se stal mnohem více členitým, což je způsobeno štěpením dlouhých řetězců vlivem Ar plazmatu^{18,39}. Dále lze u roubovaných vzorků pozorovat útvary kulovitého tvaru, které lze přičíst kovovým NP. Jejich kulovitý tvar koresponduje s výsledky UV-Vis a TEM. Nejnižší drsnost povrchu vykazoval vzorek roubovaný AgNP, a to jak po stabilizaci PEG-SH, tak PEG-NH₂. To může souviset s nízkou koncentrací AgNP v roztoku. Nejvyšší drsnost povrchu byla naopak detekována u PtNP stabilizovaných PEG-SH, kde *R_a* překročila hodnotu 2 nm.

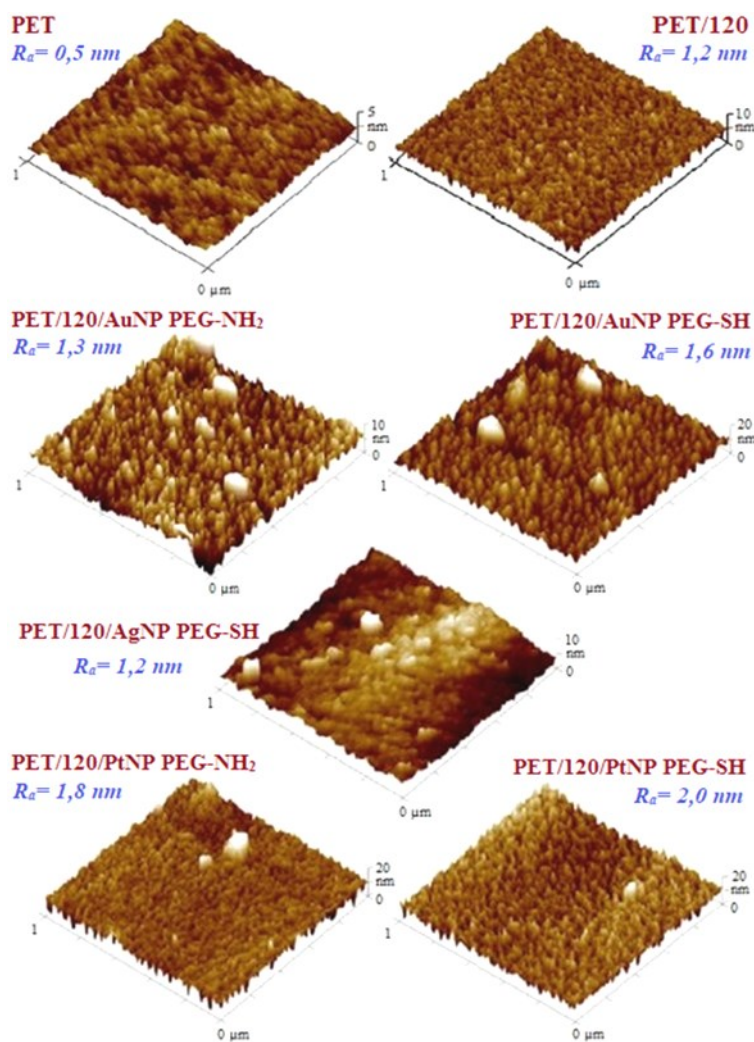
Závěr

Nanočástice kovů byly úspěšně připraveny katodovým naprašováním kovů do roztoků PEG:PEG-NH₂ a PEG:PEG-SH. Byla provedena jejich charakterizace

Tabulka III

Povrchová koncentrace prvků stanovená XPS pro PET, PET modifikovaný v plazmatu 120 s a po následném roubování nanočástic

Vzorek	Povrchová koncentrace prvků [at.%]						
	C(1s)	O(1s)	S(2p)	N(1s)	Au(4f)	Pt(4f)	Ag(4f)
PET	73,7	26,3	-	-	-	-	-
PET/120	67,0	33,0	-	-	-	-	-
PET/120/ /AuNP PEG-SH	72,6	27,1	0,3	-	-	-	-
/AuNP PEG-NH ₂	65,6	33,7	-	0,6	0,1	-	-
/AgNP PEG-SH	66,0	33,5	0,5	-	-	-	-
/PtNP PEG-SH	67,9	32,1	-	-	-	-	-
/PtNP PEG-NH ₂	64,5	35,4	-	-	-	0,1	-



Obr. 4. Morfologie povrchu PET, PET po modifikaci v plazmatu a po následném roubování kovovými nanočásticemi stanovená pomocí AFM (R_a – povrchová drsnost) (barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy)

pomocí vybraných analytických metod a dále byly naroubovány na plazmaticky aktivovaný PET. Díky přítomnosti SPR absorpčního pásu v UV-Vis spektru bylo zjištěno, že AuNP stabilizované PEG:PEG-NH₂ mají kulovitý tvar a jsou větší než 3 nm. Díky vymizení SPR absorpčního pásu ve spektru AuNP stabilizovaných PEG:PEG-SH je zřejmé, že nanočástice byly menší než 3 nm. U PtNP poukázala AAS analýza na vyšší koncentraci kovu než u ostatních NP. Velikost Au nanočástic v PEG:PEG-NH₂ byla 4,1 ± 0,2 nm a v PEG:PEG-SH 2,9 ± 0,1 nm. Nejmenší připravené částice byly PtNP 1,9 ± 0,1 nm. Metodou AAS byla zjištěna nejmenší koncentrace u Ag nanočástic (61,1 mg l⁻¹), což mohlo být způsobeno slabší stabilizací PEG nebo oxidací Ag. Nejkoncentrovanější byly roztoky Pt nanočástic v PEG:PEG-NH₂ (199 mg l⁻¹). Smáčivost aktivovaného povrchu PET ihned po modifikaci vzrostla díky tvorbě hydrofilních skupin. Smáčivost roubovaných vzorků nezávisela na druhu nanočástic či roubovaných látek, přičemž hodnoty kontaktních úhlů se pohybovaly okolo 50°. Z XPS analýzy bylo potvrzeno, že se na povrch PET podařilo naroubovat měřitelné množství nanočástic Au a Pt, ale jen za pomoci PEG-NH₂. Thiolová skupina PEG-SH se díky vysoké afinitě ke kovům navázala na NP a nevytvořila vazbu s aktivovaným PET. AFM analýza ukázala velkou členitost povrchu způsobenou aktivací PET plazmatem. Na AFM snímcích jsou patrné kulovité útvary, které lze přisoudit nanočásticím. Takto připravené kompozity nanočástic ušlechtilých kovů a polymerních substrátů mohou mít velký potenciál např. v bioaplikacích (antibakteriální povlaky) či v elektronice (uchovávání dat).

Autoři děkují za finanční podporu pro svoji vědeckou práci Grantové agentuře ČR v projektu č. 20-01768S.

LITERATURA

- Schrand A. M., Rahman M. F., Hussain S. M., Schlager J. J., Smith D. A., Ali S. F.: *Wires Nanomed. Nanobi.* 2, 544 (2010).
- Jokerst J. V., Lobovkina T., Zare R. N., Gambhir S. S.: *Nanomedicine* 6, 715 (2011).
- Leitner J.: *Chem. Listy* 112, 741 (2018).
- Li Y. X., Zhang Z. Y., Xiao Z. J., Zhao G. Z., Song H. Y., Liu Y. Q., Zeng J. H.: *J. Colloid. Interf. Sci.* 572, 74 (2020).
- Reznickova A., Orendac M., Kolska Z., Cizmar E., Dendisova M., Svorcik V.: *Appl. Surf. Sci.* 390, 728 (2016).
- Suk J. S., Xu Q. G., Kim N., Hanes J., Ensign L. M.: *Adv. Drug Deliver. Rev.* 99, 28 (2016).
- Pelaz B., del Pino P., Maffre P., Hartmann R., Gallego M., Rivera-Fernandez S., de la Fuente J. M., Nienhaus G. U., Parak W. J.: *ACS Nano* 9, 6996 (2015).
- De M., Ghosh P. S., Rotello V. M.: *Adv. Mater.* 20, 4225 (2008).
- Chen H., Jin Y. Y., Wang J. J., Wang Y. Q., Jiang W. Y., Dai H. D., Pang S. Y., Le L., Ji J., Wang B. L.: *Nanoscale* 10, 20946 (2018).
- Bapat R. A., Chaubal T. V., Dharmadhikari S., Abdulla A. M., Bapat P., Alexander A., Dubey S. K., Kesharwani P.: *Int. J. Pharm.* 586, 119596 (2020).
- Kim J. W., Yang K. Y., Hong S. H., Lee H.: *Appl. Surf. Sci.* 254, 5607 (2008).
- Tang X., Thankappan S. K., Lee P., Fard S. E., Harmon M. D., Tran K., Yu X., v knize: *Natural and Synthetic Biomedical Polymers: Polymeric Biomaterials in Tissue Engineering and Regenerative Medicine* (Kumbar S. G., Laurencin C., Deng M., ed.), kap. 21, str. 351. Elsevier, Amsterdam 2014.
- Subramaniam A., Sethuraman S., v knize: *Natural and Synthetic Biomedical Polymers: Biomedical Applications of Nondegradable Polymers* (Kumbar S. G., Laurencin C., Deng M., ed.), kap. 18, str. 301. Elsevier, Amsterdam 2014.
- Hunter G., Woodside K., Naoum J. J., v knize: *Comprehensive Vascular and Endovascular Surgery: Healing Characteristics and Complications of Prosthetic and Biological Vascular Grafts* (Hallett J. W., Mills J. L., Earnshaw J., Reekers J. A., Rooke T., ed.), kap. 39, str. 665. Mosby Ltd., Missouri 2009.
- Orendáč M., Čížmár E., Kažíková V., Orendáčová A., Řezníčková A., Kolská Z., Švorčík V.: *J. Magn. Magn. Mater.* 454, 185 (2018).
- Elinson V. M.; Sletsov V. V., Portraysay V. V., Laymin A. N., v knize: *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings: Biomedical Properties of Nanostructured Surfaces Formed by Ion-plasma Methods* (Voevodin A. A., Shtansky D. V., Levashov E. A., Moore J. J., ed.), kap. 31, str. 307. Springer, New York 2004.
- Uehara N.: *Anal. Sci.* 26, 1219 (2010).
- Řezníčková A., Kolská Z., Hnatowicz V., Stopka P., Švorčík V.: *Nucl. Instrum. Methods B* 269, 83 (2011).
- Oehr C.: *Nucl. Instrum. Methods B* 208, 40 (2003).
- Morent R., De Geyter N., Desmet T., Dubruel P., Leys C.: *Plasma Process. Polym.* 8, 171 (2011).
- Řezníčková A., Kolská Z., Siegel J., Švorčík V.: *J. Mater. Sci.* 47, 6297 (2012).
- Concato V. M. a 14 spoluautorů: *Chem.-Biol. Interact.* 326, 109133 (2020).
- Reznickova A., Slavikova N., Kolska Z., Kolarova K., Belinova T., Hubalek Kalbacova M., Cieslar M., Svorcik V.: *Colloid Surf., A* 560, 26 (2019).
- Li M., Cushing S. K., Zhang J. M., Lankford J., Aguilar Z. P., Ma D. L., Wu N. Q.: *Nanotechnology* 23, 115501 (2011).
- Boisselier E., Astruc D.: *Chem. Soc. Rev.* 38, 1759 (2009).
- Nguyen T. B., Nguyen T. D., Nguyen Q. D., Nguyen T. T.: *Adv. Nat. Sci.-Nanosci.* 5, 035011 (2014).
- Slepicka P., Elashnikov R., Ulbrich P., Staszek M., Kolska Z., V. Svorcik V.: *J. Nanopart. Res.* 17, 1 (2015).
- Pislova M., Kolarova K., Vokata B., Broz A., Ulbrich P., Bacakova L., Kolska Z., Svorcik V.: *Mater. Sci. Eng., C* 115, 111087 (2020).

29. Wuelfing W. P., Gross S. M., Miles D. T., Murray R. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 120, 12696 (1998).
30. Hatakeyama Y., Morita T., Takahashi S., Onishi K., Nishikawa K.: *J. Phys. Chem. C* 115, 3279 (2011).
31. Qian W., Murakami M., Ichikawa Y., Che Y.: *J. Phys. Chem. C* 115, 23293 (2011).
32. Liz-Marzan L. M.: *Colloidal Synthesis of Plasmonic Nanometals*. Jenny Stanford Publishing, Singapur 2020.
33. Chan C. M., Ko T. M., Hiraoka H.: *Surf. Sci. Rep.* 24, 1 (1996).
34. Goddard J. M., Hotchkiss J. H.: *Prog. Polym. Sci.* 32, 698 (2007).
35. Kotal V., Svorcik V., Slepicka P., Sajdl P., Blahova O., Šutta P., Hnatowicz V.: *Plasma Process. Polym.* 4, 69 (2007).
36. Řezníčková A., Kolská Z., Hnatowicz V., Švorčík V.: *J. Nanopart. Res.* 13, 2929 (2011).
37. Reznickova A., Siegel J., Slavíkova N., Kolska Z., Staszek M., Svorcik V.: *React. Funct. Polym.* 105, 1 (2016).
38. Jacobs T., Morent R., De Geyter N., Dubruel P., Leys C.: *Plasma Chem. Plasma Process.* 32, 1039 (2012).
39. Buscher K., Berger R., Brunger W., Graf K.: *Microelectron. Eng.* 83, 819 (2006).

V. Lacmanová, V. Švorčík, O. Kvítek, and A. Řezníčková (*Department of Solid State Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Grafting of Metal Nanoparticles with Specific Properties on Activated PET**

The aim of this work is grafting of metal nanoparticles (Ag, Au and Pt) onto plasma activated polyethylene terephthalate (PET) using polyethylene glycols (PEG). Colloidal nanoparticles were prepared by direct cathode sputtering of the metal into a solution of PEG:PEG-NH₂ and PEG:PEG-SH. Colloidal dispersions and grafted substrates were characterized by a number of analytical methods. The nature of the surface plasmon resonance band detected by UV-Vis analysis suggests a spherical shape of the nanoparticles, which corresponds well with transmission electron microscopy results. Size of the prepared nanoparticles ranged from 1.9 to 4.1 nm. Grafted substrates were more hydrophilic than pristine PET and their wettability did not depend much on the type of nanoparticles or stabilization agent. Nanoparticles grafted onto the PET surface were confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy only in the case of the PEG-NH₂ stabilized nanoparticles. Due to its high affinity to metals, the thiol groups were bound to nanoparticles and did not form a bond with the activated PET surface. Atomic force microscopy showed an increased fragmentation of the PET surface after modification; spherical structures belonging to nanoparticles were also detected on the PET surface. The composites of metal nanoparticles with polymer substrates prepared in this way have a great potential in bioapplications (antibacterial coatings) or in electronics (data storage).

Keywords: PET, plasma treatment, grafting, sputtering, polyethylene glycol, nanoparticles, surface properties

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Czech Science Foundation (GA CR) (grant no. 20-01768S).