

Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO – MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Karla Gotić

Kompleksiranje poli(dialildimetilamonijevog)  
kationa s različitim polianionima u otopini i na  
površini

Zagreb, 2019.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Davora Kovačevića i neposrednim vodstvom dr. sc. Jasmine Jukić te je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2018./2019.

## § POPIS KORIŠTENIH KRATICA

PE	polielektrolit
PEC	polielektrolitni kompleksi
PEM	polielektrolitni višeslojevi
PDADMA	poli(dialildimetilamonijev kation)
PAA	poli(akrilna kiselina)
PSS	poli(stiren sulfonat)
DLS	dinamičko raspršenje svjetlosti
ELS	elektroforetsko raspršenje svjetlosti
ITC	izotermna titracijska kalorimetrija
AFM	mikroskopija atomskih sila
HEPES	4-(2-hidroksietil)-1-piperazinetilensulfonska kiselina

## Sadržaj

1. Uvod .....	1
2. Teorijski dio .....	2
2.1.1. Polielektrolitni kompleksi .....	2
2.1.2. Polielektrolitni višeslojevi .....	3
2.2. Dinamičko raspršenje svjetlosti .....	5
2.3. Elektroforetsko raspršenje svjetlosti .....	6
2.4. Izotermna titracijska kalorimetrija .....	7
2.5. Elipsometrija .....	8
2.6. Mikroskopija atomskih sila .....	10
3. Opći i specifični ciljevi rada .....	11
4. Materijali i metode .....	12
4.1. Materijali .....	12
5. Rezultati i rasprava .....	15
5.1. Polielektrolitni kompleksi PDADMA/PAA .....	15
5.1.1. Utjecaj pufera .....	15
5.1.2. Određivanje hidrodinamičkih promjera polielektrolitnih kompleksa .....	16
5.1.2.1. Utjecaj ionske jakosti .....	17
5.1.3. Određivanje naboja polielektrolitnih kompleksa .....	21
5.1.4. Kalorimetrijsko određivanje promjene entalpije tijekom kompleksiranja .....	22
5.2. Polielektrolitni višeslojevi PDADMA/PAA .....	23
5.2.1. Elipsometrijsko određivanje debljine višesloja PDADMA/PAA .....	23
5.3. Polielektrolitni višeslojevi PDADMA/PSS .....	24
5.3.1. Utjecaj vrste aniona na debljinu višesloja .....	24
5.3.1.1. Utjecaj ionske jakosti na debljinu višesloja .....	28
5.3.1.1.1. Utjecaj natrijeva klorida .....	28
5.3.1.1.2. Utjecaj natrijeva bromida .....	29
5.3.1.1.3. Usporedba utjecaja natrijeva klorida i natrijeva bromida .....	30
5.3.2. Utjecaj molarne mase PDADMA na debljinu višesloja .....	31
6. Zaključak .....	32
§ Zahvale .....	34

§ Literatura .....	35
§ Sažetak.....	37
§ Summary .....	38
§ Životopis.....	39

## 1. Uvod

### 1. Uvod

Istraživanja polielektrolita (PE, engl. *polyelectrolytes*) duže su vrijeme zanimljiva koloidnim i polimernim kemičarima, dok se zbog raznih primjena velik interes javlja i u području zdravstva, biomedicine, biotehnologije te ostalih tehničkih znanosti. Najzanimljivija su istraživanja polielektrolitnih kompleksa (PEC, *polyelectrolyte complexes*) posebice njihove podvrste, polielektrolitnih višeslojeva, PEM (engl. *polyelectrolyte multilayers*). Brojni su primjeri primjene PEM-ova, primjerice – u sustavima za filtraciju zraka od mikropolutanata<sup>1</sup>, prilagođavanje površine ili uređaja kako bi poprimili specifična antibakterijska<sup>2</sup>, senzorska<sup>3</sup>, biokompatibilna svojstva<sup>4</sup> ili prilagođenu vodljivost<sup>5</sup>. Samo istraživanje o polielektrolitnim kompleksima započeto je već u 30-im godinama prošlog stoljeća, kada su Bungenberg de Jong i suradnici<sup>6</sup> istraživali interakcije nekih prirodnih polielektrolita te su zamijetili stvaranje kompleksa kasnije poznatih kao kompleksni koacervati. Razvitkom sintetskih polielektrolita visoke gustoće naboja, ranih 60-ih<sup>7</sup> zamijećen je nastanak netopljivih kompleksa, svojstvo koje ubrzo postaje zanimljivo farmaceutskoj industriji.

Tema ovog rada je istraživanje polielektrolita poli(dialildimetilamonijevog) kationa (PDADMA) u otopini i na površini. Poli(dialildimetilamonijev klorid) (PDADMA-Cl, engl. *poly(diallyldimethylammonium chloride)*) je homopolimer dialildimetilamonijevog klorida koji je prisutan u obliku tekućeg koncentrata. Prvi je put istraživan 1957. od strane Georgea Buttlera<sup>8</sup> s Floridskog sveučilišta koji je primijetio jednu neobičnost tog polimera: njegovu izrazito veliku topljivost čime se razlikovao od ostalih tada poznatih koji su zbog izrazite hidrofobnosti bili vrlo slabo topljivi.

Za istraživanje kompleksiranja navedenog polielektrolita korištena su dva druga polielektrolita suprotnog naboja. Prvi negativno nabijen polielektrolit je poli(akrilna kiselina) (PAA, engl. *poly(acrylic acid)*). PAA svoju primjenu pronalazi u kozmetičkim proizvodima i proizvodima za osobnu higijenu; kao i za suspendiranje krutina u otopinama, a sprječava i izdvajanje emulzija te kontrolira njihovu konzistentnost. Drugi polielektrolit negativnog naboja je poli(stirensulfonat) (PSS, engl. *poly(styrene sulphonate)*). Jedna od najpoznatijih primjena PSS-a je u obliku visokopolimerne smole, pri čemu se koristi razgranat polimer koji za razliku od linearnog nije topljiv u vodi. Na tu se smolu dobro vežu razni ioni zbog čega se koristi u procesima pročišćavanja.

## 2. Teorijski dio

## 2. Teorijski dio

### 2.1. Polielektroliti

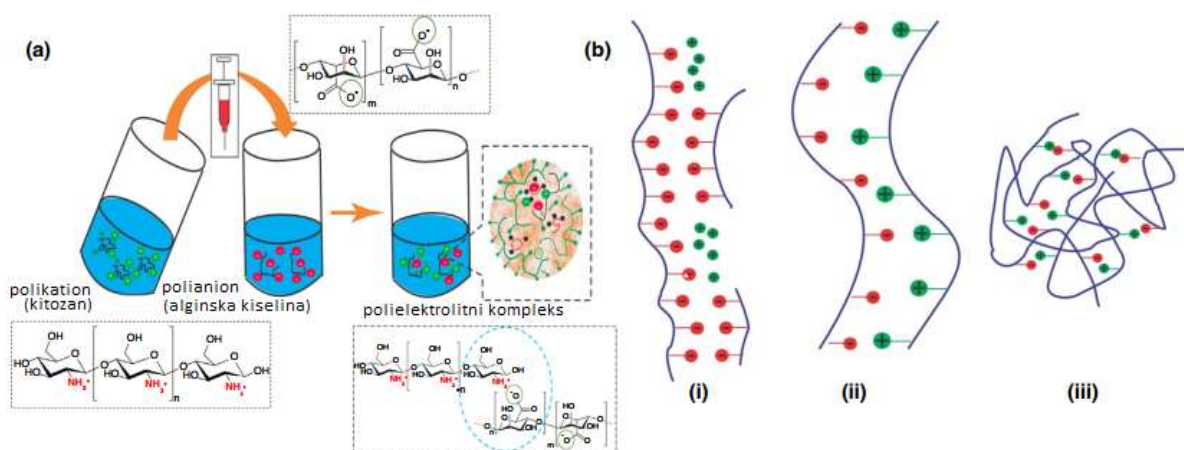
Prema definiciji IUPAC-a polielektroliti su makromolekule kod kojih je prisutan značajan udio konstitucijskih jedinica koje sadrže ionske i/ili lako ionizirajuće skupine. Izdvajaju se kao podskupina makromolekula zbog svoje velike gustoće naboja uzrokovane ponavljanjem neke nabijene skupine cijelom ili dijelom svoje dužine. Najčešća kategorizacija je upravo s obzirom na naboj - na polikatione, polianione, te njihove kombinacije - poliamfolite. Iduća moguća podjela je na slabe i jake polielektrolite, s obzirom na gustoću naboja koju imaju u otopini. Jaki polielektroliti su polielektroliti čiji naboj je konstantan bez obzira na pH otopine te je određen sintezom; dok naboj slabih PE-a određuje pH otopine. Na konformaciju polielektrolita u otopini velik utjecaj ima ionska jakost i sama vrsta dodanog elektrolita. Ovisno o tome, PE u otopini može biti linearnoj ili klupčastoj konformaciji i kao takav može više ili manje interagirati s drugim tvarima (posebice drugim PE) u otopini.

#### 2.1.1. Polielektrolitni kompleksi

Polielektroliti u prisutnosti suprotno nabijenog polielektrolita mogu stvoriti polielektrolitne komplekse. Najveći doprinos tome uzrokuju elektrostatske interakcije između polianiona i polikationa pri čemu nastaje gusta faza koja uzrokuje izdvajanje kompleksa od otapala<sup>9</sup>. Međumolekulske interakcije uključuju i vodikove veze, van der Waalsove sile, hidrofobne i dipolne interakcije. Svi navedeni doprinosi interakcijama između lanaca dovode do stvaranja nepermanenitnih mreža bez potrebe za dodatnim kemijskim poveznicama. Generalno, PEC-ovi su biokompatibilni i osjetljivi na promjene u okolišu što ih čini vrlo atraktivnima farmaceutskoj industriji, primjerice za kontrolirano otpuštanje lijekova. Stvaranje i stabilnost PEC-ova ovisi o mnogim faktorima, uključujući stupanj ionizacije svakog od polielektrolita, gustoću naboja duljinom lanca, koncentraciju polielektrolita, omjer miješanja, prirodu i položaj nabijenih skupina, molekulsku masu polielektrolita, fleksibilnost polimernog lanca, kao i temperaturu, ionsku jakost te pH reakcijskog medija<sup>10</sup>.

## 2. Teorijski dio

Predloženi su modeli struktura stehiometrijskih otopinskih polielektrolitnih kompleksa<sup>11</sup>: uređena ljestvičasta struktura te nasumična struktura, prikazane na slici 1. Iako kompleksi najčešće nastaju u stehiometrijskom omjeru, moguće je da do navedenog dođe i pri nekim bliskim omjerima što upućuje na nastanak neravnotežnih kompleksa<sup>12,13</sup>.



Slika 1. a) Shematska reprezentacija nastanka polielektrolitnog kompleksa miješanjem polianiona (alginske kiseline) i polikationa (kitozana) b) Strukturni modeli polielektrolitnih kompleksa: i) nestehiometrijski kompleks, ii) stehiometrijski kompleks: uređena ljestvičasta struktura iii) stehiometrijski kompleks: nasumična struktura (engl. "scrambled egg" model) prema ref. 14.

### 2.1.2. Polielektrolitni višeslojevi

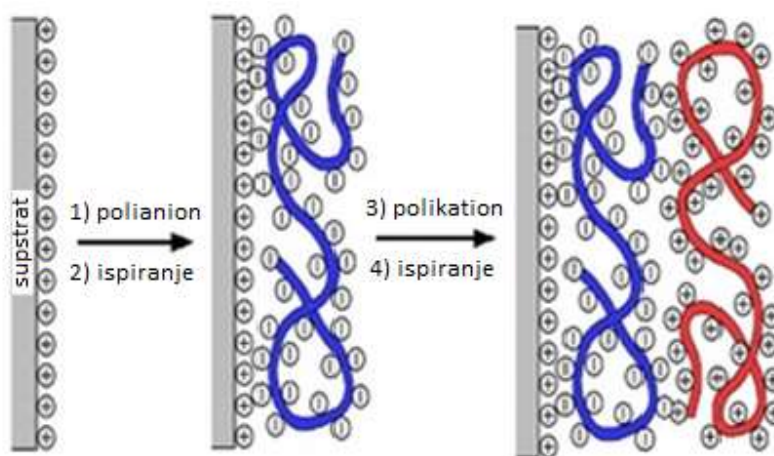
Smatra se da su polielektrolitni višeslojevi prvi put pripremljeni 1991. godine<sup>15</sup> tako da je na polielektrolite primijenjena metoda koja se do tada koristila na koloidnim česticama. PEM-ovi su, kao što je već spomenuto u uvodu, specifičan primjer PEC-a; pri čemu se kompleksi pripremaju naizmjeničnom depozicijom polianiona i polikationa na supstrat, uglavnom na metal ili neki metalni oksid. Najčešći način pripreme PEM-ova je uranjanjem u otopine polielektrolita, iako su poznati i neki drugi načini poput nanošenja prskanjem<sup>16</sup> ili propuštanjem otopine na površinu supstrata<sup>17</sup>. Mehanizam nastanka višeslojeva pojašnjava se vezanjem polielektrolita na površinu suprotnog naboja, pri čemu se taj polielektrolit veže u suvišku te dolazi do inverzije naboja na površini (prenabijanje, engl. *overcharging*). Sad se na površini nalazi suvišak naboja tog polielektrolita i može se vezati polielektrolit njemu suprotnog naboja. Navedeno je moguće i



## 2. Teorijski dio

pratiti, primjerice metodom elektroforetskog raspršenja svjetlosti objašnjenom u idućem poglavlju.

Moguće je pripremiti višeslojeve različitih fizikalno-kemijskih i mehaničkih svojstava, ovisno o uvjetima pripreme: pH, ionska jakost, vrsta soli<sup>18</sup> koje imaju značajniji utjecaj, dok su vrijeme depozicije, koncentracija polimera te molarna masa manje značajne varijable<sup>19,20,21</sup>. Poznato je da rast višeslojeva može biti linearan ili eksponencijalan. Linearan rast primijećen je kod filmova koji međusobno snažno interagiraju<sup>22</sup>, dok je eksponencijalni porast primijećen kod slabije interagirajućih višeslojeva<sup>23</sup>.

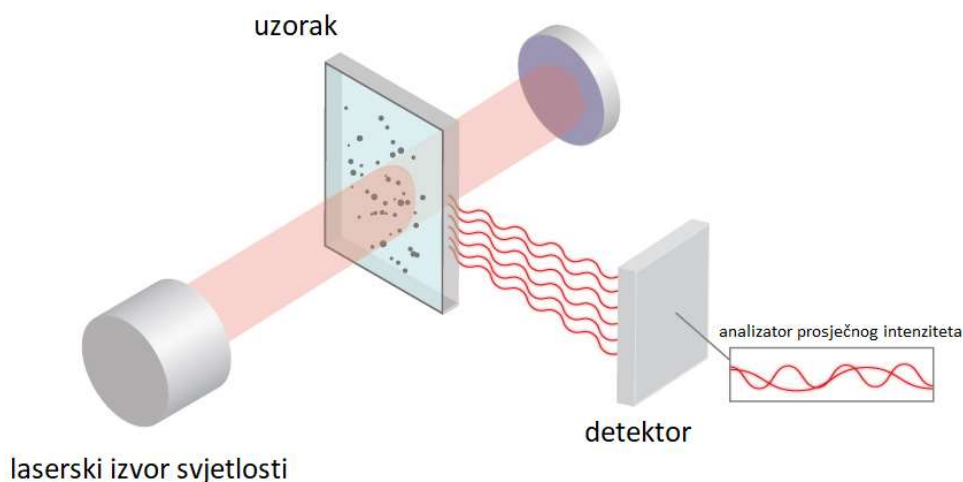


Slika 2. Shema izgradnje polielektrolitnog višesloja na pozitivno nabijenom supstratu.<sup>24</sup>

## 2. Teorijski dio

### 2.2. Dinamičko raspršenje svjetlosti

Metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti (engl. *Dynamic Light Scattering*, DLS) se koristi za utvrđivanje veličine polimera u otopini ili čestica u koloidnim otopinama<sup>25</sup>. Bazirana na praćenju intenziteta raspršenog zračenja, točnije relaksaciji istog. Ta se relaksacija opisuje korelacijskom funkcijom iz koje je moguće dobiti informaciju o difuzijskom koeficijentu,  $D$ .



Slika 3. Shema uređaja za mjerenje dinamičkog raspršenja svjetlosti.<sup>26</sup>

Pomoću Stokes-Einsteinove jednadžbe je moguće odrediti hidrodinamički promjer čestica,  $R_H$  (u daljnjem tekstu  $D_{\text{eff}}$ ), ako se pretpostavi da su čestice sfernog oblika. Navedena jednadžba glasi:

$$R_H = \frac{k_B T}{4\pi\eta}, \quad (2.1.)$$

pri čemu je  $k_B$  Boltzmanova konstanta,  $T$  termodinamička temperatura,  $\eta$  viskoznost otopine, te  $D$ , već spomenuti difuzijski koeficijent.

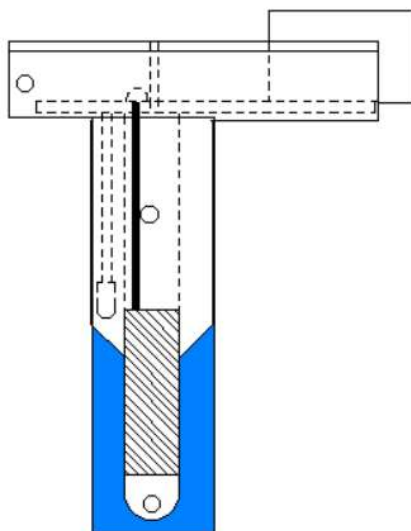
## 2. Teorijski dio

### 2.3. Elektroforetsko raspršenje svjetlosti

Elektroforetsko raspršenje svjetlosti (engl. *Electrophoretic Light Scattering*, ELS) je metoda kojom se prati frekvencija zračenja raspršenog na česticama koje se gibaju između dvije elektrode pod utjecajem električnog polja. Raspršena svjetlost zbog Dopplerovog efekta nema jednaku frekvenciju kao upadna svjetlost. Razlika tih frekvencija je proporcionalna brzini čestica,  $v$ . Elektroforetsku pokretljivost čestica,  $\mu_e$ , je moguće izračunati iz poznate jakosti primijenjenog električnog polja,  $E$ , te izmjerene brzine čestica,  $v$

$$\mu_e = \frac{v}{E}. \quad (2.2.)$$

Također, iz predznaka elektroforetske pokretljivosti moguće je odrediti predznak naboja promatranih čestica.

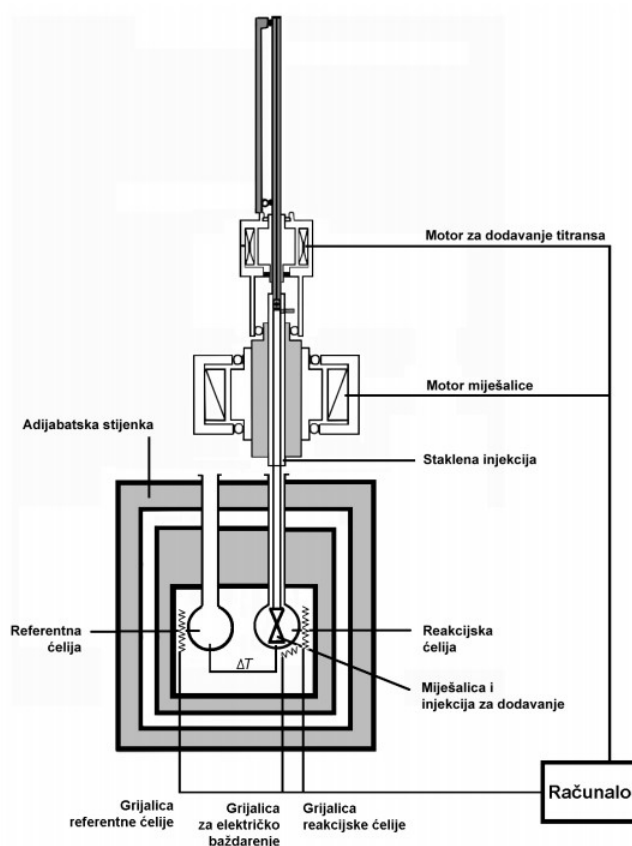


Slika 4. Shema ćelije s elektrodama za mjerenje elektroforetske pokretljivosti čestica prema ref. 27.

## 2. Teorijski dio

### 2.4. Izotermna titracijska kalorimetrija

Izotermna kalorimetrija (engl. *Isothermal Titration Calorimetry*, ITC) je metoda bazirana na praćenju izmjene topline između sustava i okoline pri konstantnoj temperaturi. Pritom se mjeri toplinska snaga izmjene s okolinom što je dugotrajan proces. Iz tog se razloga provodi proces dekonvolucije, čiji rezultat je termogram reakcije iz kojeg je moguće očitati ovisnost toplinske snage o vremenu. Kako se radi o titracijskom eksperimentu, površina ispod jednog vrha na termogramu odgovara jednom dodatku titransa tj. toplini, odnosno promjeni entalpije sustava uslijed dodatka. Zapravo se radi o sukcesivnim promjenama entalpije ( $\Delta(\Delta H)$ ), čijim je zbrajanjem moguće dobiti kumulativnu promjenu entalpije ( $\Delta H$ ). Dobivene su vrijednosti sukcesivnih promjena entalpije korigirane za toplinu razrjeđenja titransa, dok je razrjeđenje titranda bilo zanemarivo u svim slučajevima.



Slika 5. Shematski prikaz izoternog titracijskog kompenzacijskog kalorimetra VP-ITC tvrtke Microcal prema ref.28.

## 2. Teorijski dio

### 2.5. Elipsometrija

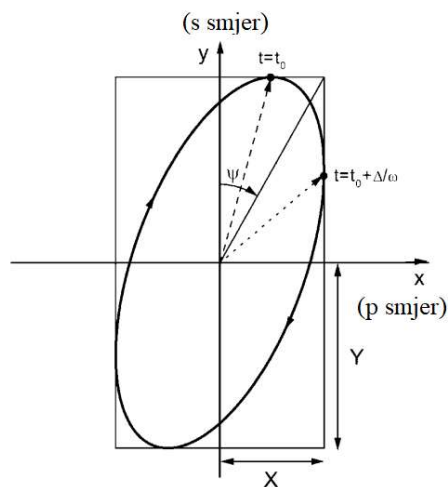
Elipsometrija je optička metoda pomoću koje je moguće izmjeriti debljinu sloja tankih filmova ( $10^{-11} - 10^{-6}$  m)<sup>6</sup>. Elipsometar koristi svojstvo elektromagnetskih valova da mogu biti polarizirani. Polarizirani valovi su oni čija komponenta elektičnog polja oscilira samo u jednoj ravnini, okomitoj na smjer širenja vala. Te je valove moguće opisati pomoću dvije veličine: razlike u fazi,  $\Delta$ , te arkus tangensa omjera amplituda vala,  $\Psi$ :

$$\operatorname{tg} \Psi = \frac{X}{Y}, \quad (2.3.)$$

Najčešći oblik polariziranog vala je eliptičan, dok su specijalni slučajevi linearan ( $\Delta = 0^\circ$  ili  $180^\circ$ ) i cirkularan ( $\Delta = 90^\circ$ ). Te su dvije veličine povezane jednom funkcijom, kompleksnog omjera reflektancije,  $\rho$ :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta}, \quad (2.4.)$$

pri čemu su  $r_p$  i  $r_s$ , polarizirana reflektivnost i koeficijent reflektivnosti supstrata.

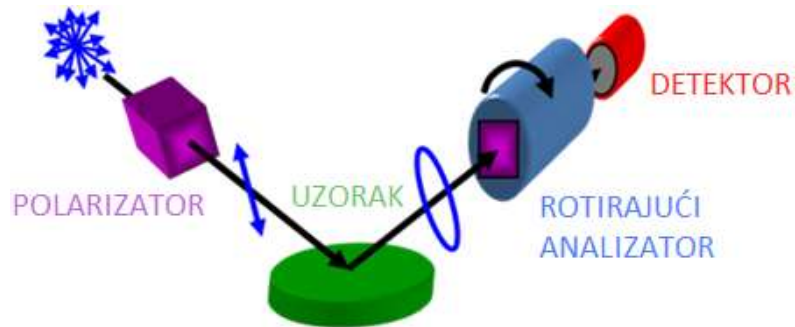


Slika 6. Skica polariziranog vala svjetlosti u ravnini u kojoj titraju (xy-ravnina).<sup>29</sup>

Sam uređaj može imati više različitih postava, pri čemu svaki sadrži izvor monokromatske svjetlosti, tj. laser čija svjetlost se linearno polarizira prolaskom kroz polarizator. Uzorak se postavi na postolje. Linearno polarizirana svjetlost koja pada na njega reflektira se ovisno o optičkim

## 2. Teorijski dio

svojevima samog uzorka (indeksu loma), te svjetlo postaje eliptično polarizirano, a navedene promjene detektiraju se rotirajućim analizatorom. Mjere se  $\Delta$  i  $\Psi$  eliptično polariziranog vala iz čega se mogu izračunati svojstva uzorka. Uređaj mjeri dvije varijable, a isto toliko ih može i izračunati. Iz tog je razloga za svaki sustav potrebno izgraditi model prema kojem se računaju preostale vrijednosti.



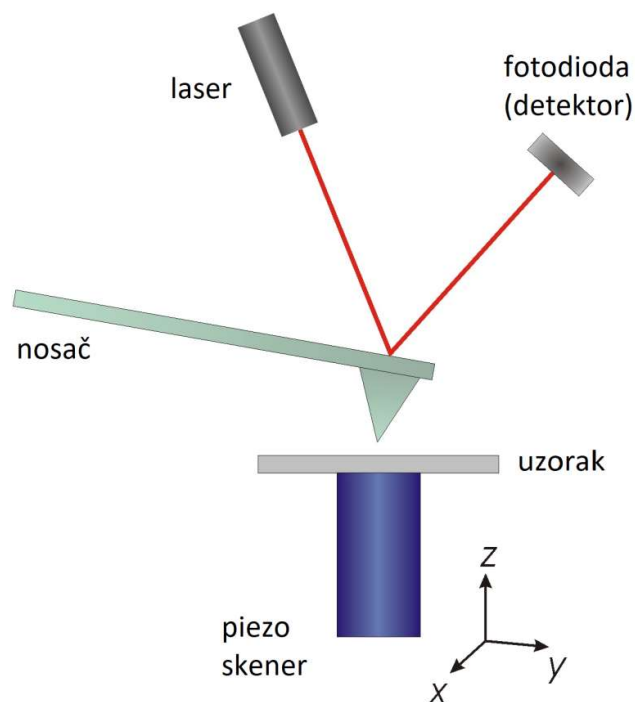
Slika 7. Shema elipsometra.<sup>30</sup>

## 2. Teorijski dio

### 2.6. Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila ili skenirajuća mikroskopija sila (engl. *Atomic Force Microscopy*, AFM) metoda je koja mjeri interakciju između istraživane površine i sonde mikroskopa (kontaktom ili bez kontakta) te daje podatke za analizu i karakterizaciju raznih materijala. Moguće je ispitivati termička i mehanička svojstva te morfologiju i sastav materijala.

Princip rada zasniva se na interakciji površine uzorka sa šiljkom senzora samog mikroskopa. Taj se senzor sastoji od poluge sa šiljkom i opruge, čiji se otklon mjeri optičkom detekcijom. Uz same jakosti veza i interakcija koje je moguće na ovaj način izmjeriti, moguće je dobiti i 3D topografsku sliku površine. Prednost ove metode je što se radi o nerazarajućoj metoda koju je moguće primijeniti pri različitim uvjetima. Mjerenje značajno olakšava i činjenica da nije potrebna posebna priprema uzoraka, te se mogu analizirati suhi uzorci i uzorci u otopini.



Slika 8. Shema mikroskopa atomskih sila.<sup>31</sup>

### 3. Opći i specifični ciljevi rada

### **3. Opći i specifični ciljevi rada**

Cilj je ovog rada opisati na koji način različiti parametri utječu na nastanak polielektrolitnih kompleksa te polielektrolitnih višeslojeva ukoliko je kation koji ih izgrađuje PDADMA. Prvo će biti istraživani polielektrolitni par PDADMA/PAA. Nakon određivanja eksperimentalnih uvjeta rada, metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti istražit će se utječe li koncentracija soli, vrsta aniona te smjer titracije na veličinu nastalog kompleksa. Potom će metodom elektroforetskog raspršenja svjetlosti biti određen naboj kompleksa ovisno o smjeru titracije te izotermnom titracijskom kalorimetrijom energetika nastajanja kompleksa. Pripremit će se i višeslojevi navedenog polielektrolitnog para u izabranim uvjetima. Drugi istraživani polielektrolitni par bit će PDADMA/PSS. Kako se radi o dobro istraženom polielektrolitnom kompleksu<sup>32</sup>, istraživanje će biti orijentirano na istraživanje uvjeta koji utječu na nastanak polielektrolitnog višesloja metodom elipsometrije. Konačno, istražit će se utjecaj vrste te koncentracije aniona na nastanak višesloja, a zatim će se opis potvrditi metodom mikroskopije atomskih sila.



#### 4. Materijali i metode

### 4. Materijali i metode

#### 4.1. Materijali

Korišteni su sljedeći materijali:

- Pločice silicija (5 cm x 1 cm) presvučene tankim slojem SiO<sub>2</sub> (d ~17 Å); WaferNet, Inc.
- PDADMAC (poli(dialildimetilamonijev klorid)),  $M_w < 100\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ , vodena otopina,  $w = 35,5\ \%$ ; Sigma Aldrich
- PDADMAC (poli(dialildimetilamonijev klorid)),  $M_w \approx 400\ 000 - 500\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ , vodena otopina,  $w = 20,5\ \%$ ; Sigma Aldrich
- PAA (poliakrilna kiselina),  $M_w \approx 130\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ ; Sigma-Aldrich
- PSS (natrijev polistirensulfat),  $M_w \approx 70\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ ,  $f = 0,83$ ; Sigma-Aldrich
- NaCl,  $M_w = 58,44\ \text{g mol}^{-1}$ ; Sigma Aldrich
- NaBr,  $M_w = 102,894\ \text{g mol}^{-1}$ ; Sigma Aldrich
- NaNO<sub>3</sub>,  $M_w = 84,997\ \text{g mol}^{-1}$ ; Sigma Aldrich
- HEPES pufer (4-(2-hidroksietil)-1-piperazinetilensulfonska kiselina),  $M_w = 238,3\ \text{g mol}^{-1}$ ; Sigma Aldrich

Stupanj funkcionalizacije,  $f$ , odgovara udjelu funkcionaliziranih monomera, tj. onih koji mogu biti nabijeni.

#### 4. Materijali i metode

##### 4.2. Priprema mjernih sustava

Ishodne otopine polielektrolita pripremljene su ili razrjeđivanjem komercijalno dostupnih otopina (PDADMA, PSS) ili otapanjem kiseline (PAA) u vodi. Monomerna koncentracija ishodnih (*stock*) otopina polielektrolita iznosila je  $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Otopine korištene u eksperimentima pripremljene su razrjeđivanjem ishodnih otopina polielektrolita te dodatkom otopine soli više koncentracije. S deioniziranom vodom pripremljen je i HEPES pufer koncentracije  $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  te je pH namješten na određenu vrijednost dodatkom otopine NaOH ( $c \approx 2 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

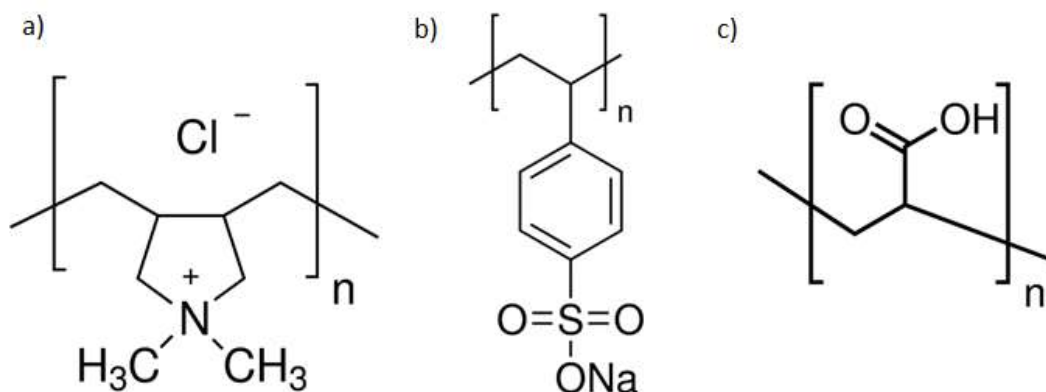
Za svako DLS ili ELS mjerenje prvotno je pripremljena otopina titranda  $c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  (s HEPES puferom koncentracije  $c = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Toj su otopini postupno dodavani alikvoti titransa koncentracije  $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  (također pripremljeni s HEPES puferom iste koncentracije). Nakon svakog dodatka titransa, otopina je bila snažno miješana 5 minuta pomoću magnetske miješalice. Potom je izvedeno mjerenje dinamičkog raspršenja svjetlosti ili elektroforetskog raspršenja svjetlosti, nakon čega je dodan novi alikvot te je postupak ponovljen. Titracije izotermne kalorimetrije su rađene na sličan način, izuzev miješanja otopine koje je bilo konstantno. Kao što je već spomenuto u teorijskom dijelu, dobivene vrijednosti sukcesivnih promjena entalpije korigirane su za razrjeđenje titransa.

Prije elipsometrijskih mjerenja, bilo je potrebno isprati Si/SiO<sub>2</sub> pločicu od prašine i sličnih nečistoća deioniziranom vodom. Ukoliko je zaostalo nekih vidljivih nečistoća, isprana je dodatno etanolom te ponovno deioniziranom vodom. Kao što je navedeno u teorijskom dijelu, za svako elipsometrijsko mjerenje potrebno je izgraditi model prema kojem se računaju i ostale vrijednosti. Model korišten tijekom izrade ovog rada je prvo odredio indeks loma supstrata: pločice silicija s tankim slojem silicijeva oksida. Određene su dvije vrijednosti, realni,  $N_s$  i imaginarni  $K_s$  indeks loma. Ista vrijednost za višesloj preuzeta je iz literature<sup>33</sup>, te je iznosila  $N_{fl}=1,54$ . ( $N_{fl}$  označava indeks loma za najgornji sloj). Čistoj su pločici određene realna i imaginarna komponenta indeksa loma ( $\tilde{n} = N - iK$ ) mjerenjem na 8 do 10 pozicija, te je izračunata srednja vrijednost koja se koristila kao konstantan parametar u daljnjim mjerenjima.

Kako je površina silicijevog oksida negativno nabijena u vodenoj otopini kod pH vrijednosti većih od pH = 4, na pločicu je uvijek prvo adsorbiran polikation PDADMA radi boljeg vezanja sa supstratom. Nakon što je pločica bila uronjena 5 minuta u otopinu polielektrolita, isprana je deioniziranom vodom, osušena i elipsometrijski je izmjeren nastali sloj. Potom je uronjena u otopinu PE suprotnog naboja, isprana deioniziranom vodom, osušena te je ponovno

#### 4. Materijali i metode

elipsometrijski izmjeren nastali višesloj. Postupak je ponavljan naizmjenično za polikation i polianion.



Slika 9. Podjedinice polielektrolita a) PDADMA, b) PSS, c) PAA.<sup>34</sup>

Mjerenja su izvedena na ovim instrumentima:

- DLS: *Brookhaven 90 Plus Particle Size Analyzer*, Brookhaven Instruments Corporation (Sva mjerenja su izvedena pri 25 °C, pri kutu raspršenja od 90 °C s obzirom na upadno zračenje.)
- ELS: *Electrophoretic Light Scattering Zeta Potential Analyser, ZetaPlus*, Brookhaven Instruments Corporation
- ITC: *Isothermal titration calorimeter CSC 4200*, Calorimetry Science Corporation
- elipsometar: *Ellipsometer L116B-USB*, Gaertner Scientific Corporation
- AFM: *Atomic Force Microscope FlexAFM*, Nanosurf

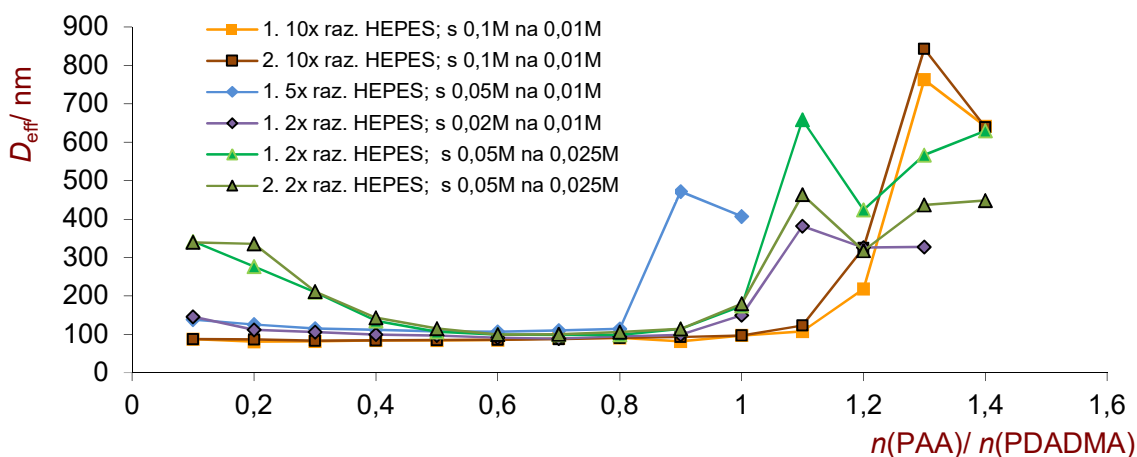
## 5. Rezultati i rasprava

### 5.1. Polielektrolitni kompleksi PDADMA/PAA

U početnoj fazi istraživanja proučeni su kompleksi PDADMA/PAA para polielektrolita. Prvo su određeni uvjeti samog istraživanja, a zatim je metodom DLS-a istražen nastanak kompleksa bez i u prisutnosti natrijevog klorida različitih koncentracija tj. pri različitim ionskim jakostima. Kompleksi su dodatno istraženi i metodama ELS-a te ITC-a.

#### 5.1.1. Utjecaj pufera

Kao što je već navedeno, PAA je slaba kiselina, tj. njena gustoća naboja ovisi o pH otopine. Da bi se održala konstantna gustoća naboja, otopini je dodan HEPES pufer. Navedeni pufer odabran je zbog pH područja u kojem se može koristiti kao pufer (6,5 - 8,5), zbog slabe disocijacije ne utječe na ionsku jakost te je istovremeno dovoljno mala molekula da ne interferira s preostalim makromolekulama u otopini. Cilj dodatka pufera je bio održavanje pH većeg od  $\text{pH} > 7$  zato što je iznad te vrijednosti PAA gotovo potpuno disocijana<sup>35</sup> te ima najveći broj slobodnih funkcionalnih skupina koje mogu sudjelovati u interakciji. pH otopine polielektrolita nije moguće odrediti iz Henderson-Hasselbachove jednadžbe te je iz tog razloga koncentracija pufera određena eksperimentalno.



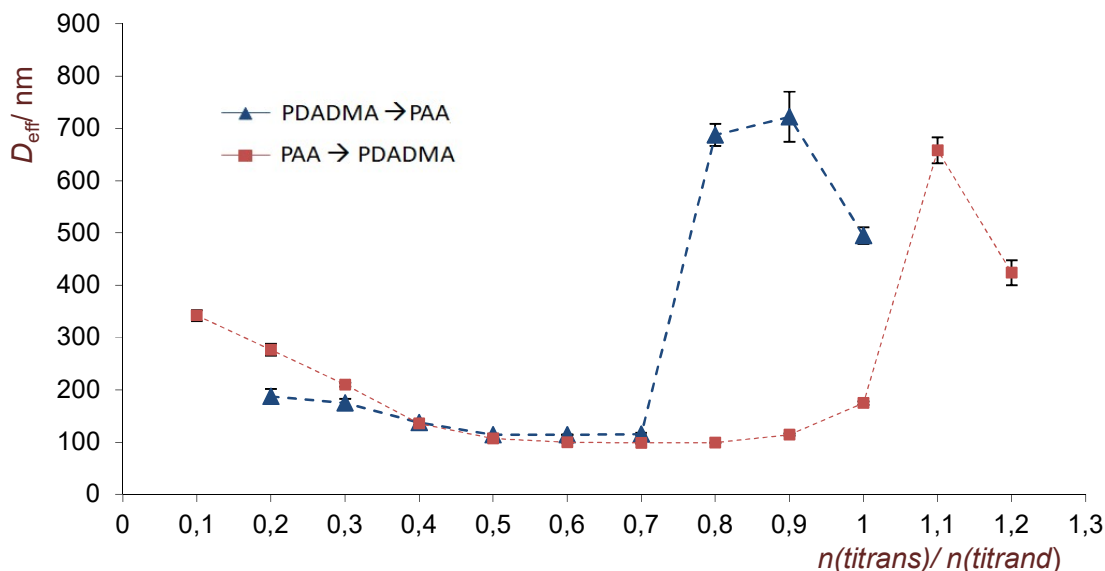
Slika 10. Hidrodinamički promjer kompleksa nastalih tijekom titracije PAA → PDADMA;  $c(\text{PDADMA}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{PAA}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ , u ovisnosti o različitim koncentracijama pufera te njegovom razrjeđenju. ( $M = \text{mol dm}^{-3}$ )

## 5. Rezultati i rasprava

Iz tog su razloga pripremljene ishodne otopine HEPES pufera različitih koncentracija, pri  $\text{pH} \approx 7,5$ . Ispitivano je koliko je puta moguće razrijediti ishodne otopinu pufera da ne dođe do značajne promjene  $\text{pH}$  otopine slabog polielektrolita PAA ( $c(\text{PAA}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ), tj. da  $\text{pH}$  vrijednost bude veća od  $\text{pH} = 7$ . Ukoliko dođe do navedene promjene utječe li ta razlika na formaciju kompleksa. Isto je ispitano metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti, titracijom PAA s PDADMA, pri uvjetima navedenim u prethodnim poglavljima. Za sve korištene koncentracije te različita razrjeđenja pufera, osim dvostrukog razrjeđenja *stock* otopine koncentracije  $c(\text{HEPES}) = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}$  otopine PAA ( $c(\text{PAA}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) bio je manji od 7. Navedeni rezultati prikazani su na slici 10. (Napomena: u ovom prikazu, te svim idućim, točke su povezane radi bolje vizualizacija te same poveznice nemaju fizikalno značenje).

### 5.1.2. Određivanje hidrodinamičkih promjera polielektrolitnih kompleksa

Praćene su promjene veličine hidrodinamičkih promjera kompleksa nastalih u otopini titracijom PDADMA s PAA, te je postupak ponovljen u suprotnom smjeru. Rezultati su prikazani na slici 11.



Slika 11. Hidrodinamički promjer kompleksa nastalih tijekom titracije PDADMA  $\rightarrow$  PAA i obrnuto;  $c(\text{titrand}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{titrans}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{HEPES}) = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ .

## 5. Rezultati i rasprava

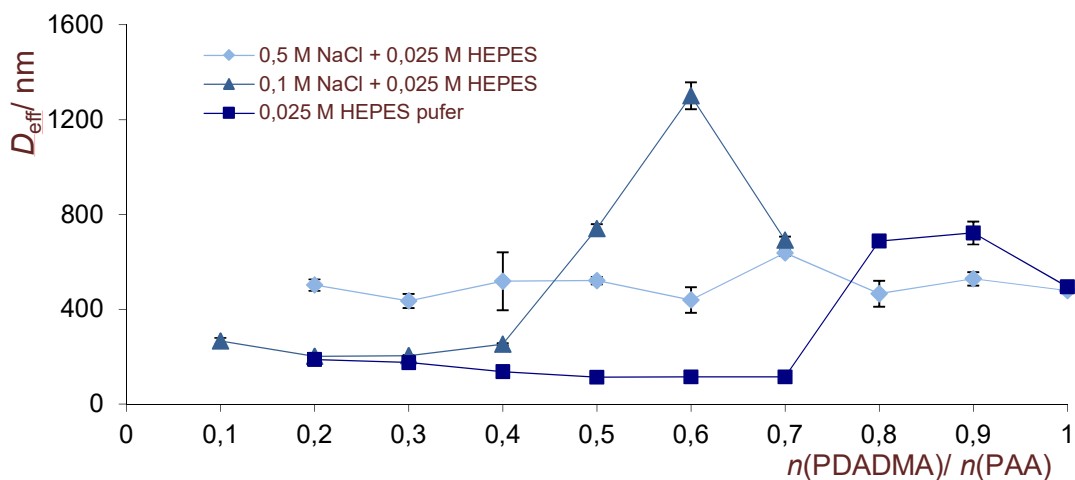
Na slici 11. moguće je primijetiti i da dolazi do značajnog porasta u veličini nastalih čestica tijekom titracije pri različitim omjerima dodanog titransa u titrand, ovisno o smjeru dodatka. Točnije, prilikom titracije polikationa PDADMA s polianionom PAA, nagli porast u veličini čestica primijećen je kod omjera  $n(\text{PDADMA})/n(\text{PAA}) = 0,8$ ; dok je isti skok u veličini za suprotni smjer primijećen pri nešto višem množinskom omjeru polielektrolita  $n(\text{PAA})/n(\text{PDADMA}) = 1,1$ . Navedeni nejednoliki omjeri upućuju na nastajanje neravnotežnih kompleksa.

### 5.1.2.1. Utjecaj ionske jakosti

Istražen je i utjecaj ionske jakosti na nastajanje PDADMA/PAA kompleksa, za titracije u oba smjera. Kod smjera dodatka otopine polikationa PDADMA u otopinu polianiona PAA, pri koncentraciji dodane soli  $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  primijećen je pomak skoka (naglog porasta veličine nastalih kompleksa) na manji množinski omjer dodanog titransa, točnije na omjer  $n(\text{PDADMA})/n(\text{PAA}) = 0,6$ . Iz navedenog je moguće zaključiti da dodatak soli pospješuje ranije nastajanje kompleksa maksimalne veličine.

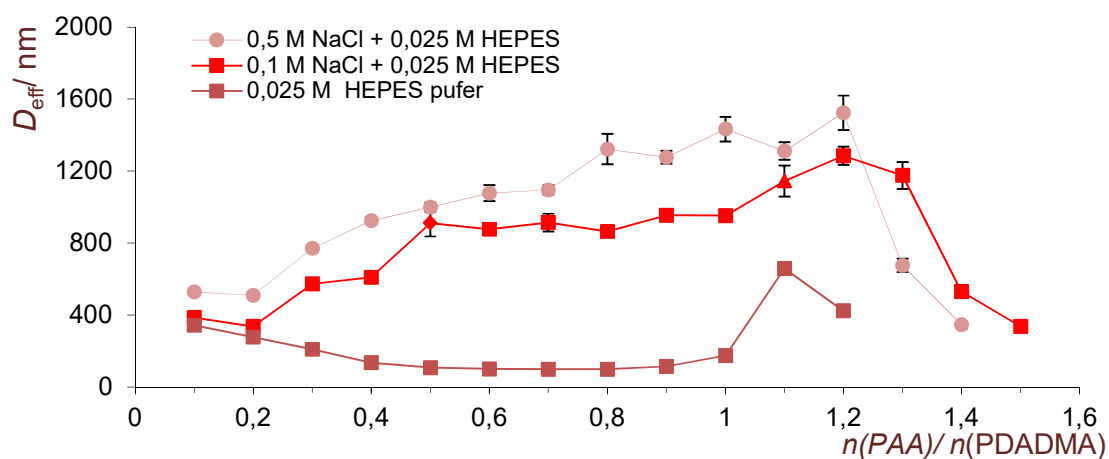
Kod više koncentracije natrijevog klorida ( $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) primijećeno je blago zamućenje otopine prilikom same pripreme. Što se titracije tiče, veličina kompleksa ( $D_{\text{eff}}$ ) je bila gotovo konstantna tijekom mjerenja svih dodataka. Također, taj je efektivni promjer bio dvostuko veći od početne veličine promjera kompleksa pri nižim ionskim jakostima. Uzrok toga se najvjerojatnije krije u izraženoj kondenzaciji samih polielektrolita u početnim otopinama. Drugim riječima, pri toj je koncentraciji otopine natrijevog klorida već jako izražena kondenzacija protuiona oko slobodnih polielektrolita u otopini te su oni prvotno u više „sklupčanoj“ konformaciji. Tako nabijeni monomeri postaju manje dostupni za interakciju sa suprotno nabijenim monomerima. Iz tog razloga, ukoliko kompleksi i nastaju, nastaju interakcijom tih već „sklupčanih“ konformacija. Nadalje, pri većim koncentracijama dodanog titransa nije primijećena promjena u veličini čestica što ukazuje da nije došlo do nastajanja agregata.

## 5. Rezultati i rasprava



Slika 12. Hidrodinamički promjer kompleksa nastalih tijekom titracije PDADMA  $\rightarrow$  PAA, sa i bez dodanog NaCl;  $c(\text{PAA}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{PDADMA}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{HEPES}) = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ . ( $M = \text{mol dm}^{-3}$ )

Za razliku od dodatka PDADMA u PAA, dodatak polianiona u polikation je bio manje uređen. Iz slike 12. moguće je primijetiti da ni kod niže, ni kod više koncentracije natrijeva klorida nema nagle promjene veličine čestica, već se može primijetiti kontinuiran rast do omjera 1,2:1, što je neočekivano s obzirom na prethodna i literaturno poznata mjerenja<sup>36</sup>. U većini slučajeva, povećanje ionske jakosti dovodi do agregacije kompleksa pri nižem omjeru nego kod istog para polielektrolita i niže ionske jakosti.

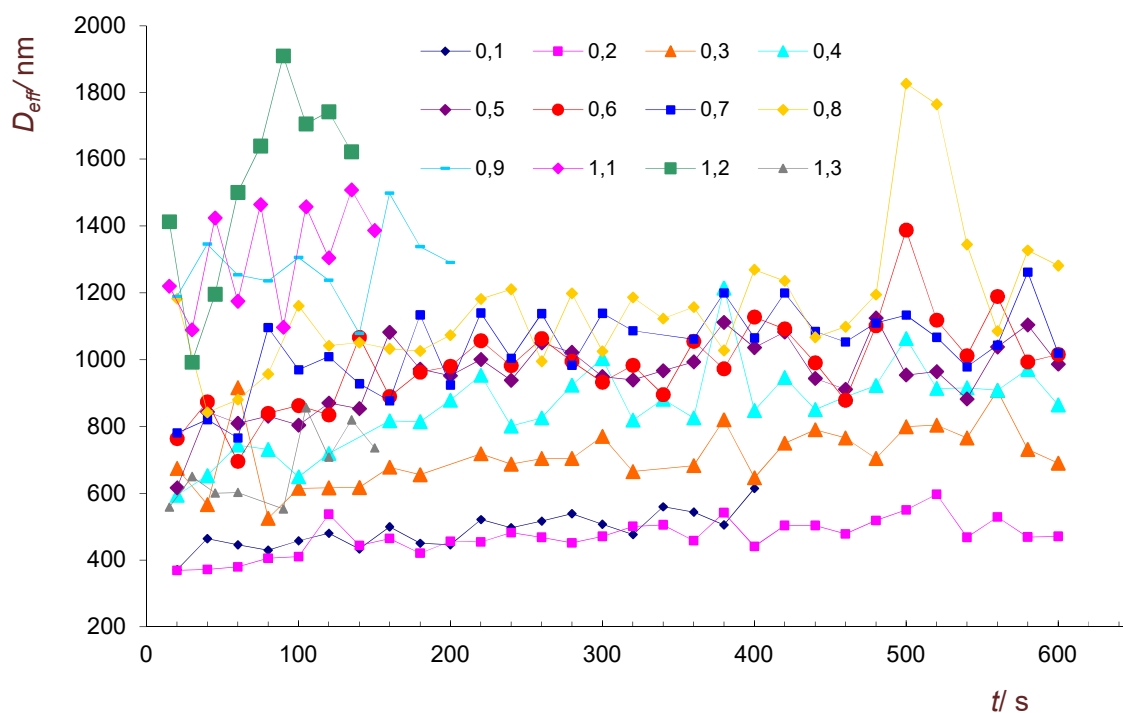


Slika 13. Hidrodinamički promjer kompleksa nastalih tijekom titracije PAA  $\rightarrow$  PDADMA, sa i bez dodanog NaCl;  $c(\text{PDADMA}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{PAA}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{HEPES}) = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ . ( $M = \text{mol dm}^{-3}$ )

## 5. Rezultati i rasprava

Tijekom mjerenja primijećeno je da se veličina čestica povećava s vremenom, te su iz tog razloga napravljena kinetička mjerenja – ovisnost veličine čestica o vremenu, svaki dodatak titransa prikazan je na slici 14.

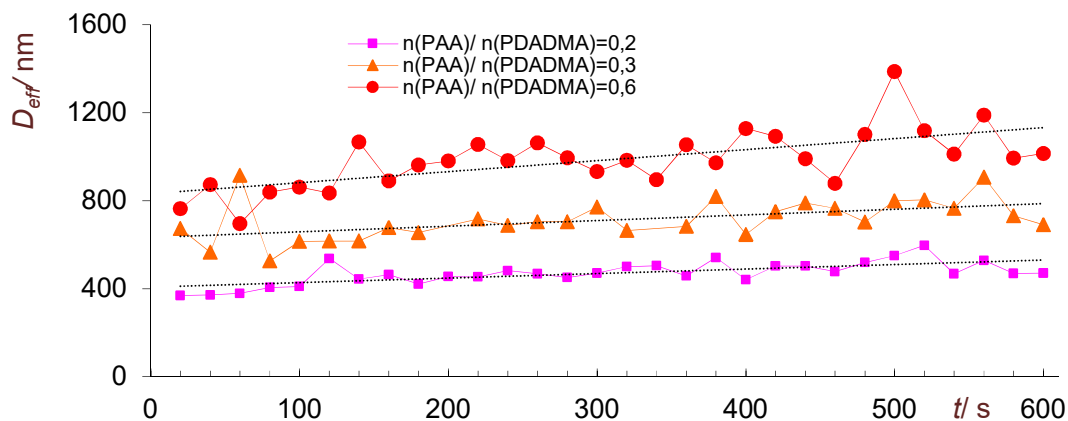
Kako je navedeni prikaz kaotičan zbog velikog broja podataka, na idućoj su slici (slika 15.) izdvojena tri dodatka titransa. Tu je moguće primijetiti da, iako veličina čestica varira u vremenu, ona početna je značajno manja od konačne. Nakon određenog vremenskog intervala, od oko 5 minuta, veličina čestica postaje konstantna.



Slika 14. Hidrodinamički promjer kompleksa nastalih tijekom titracije PAA  $\rightarrow$  PDADMA,  $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{PDADMA}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{PAA}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{HEPES}) = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ .



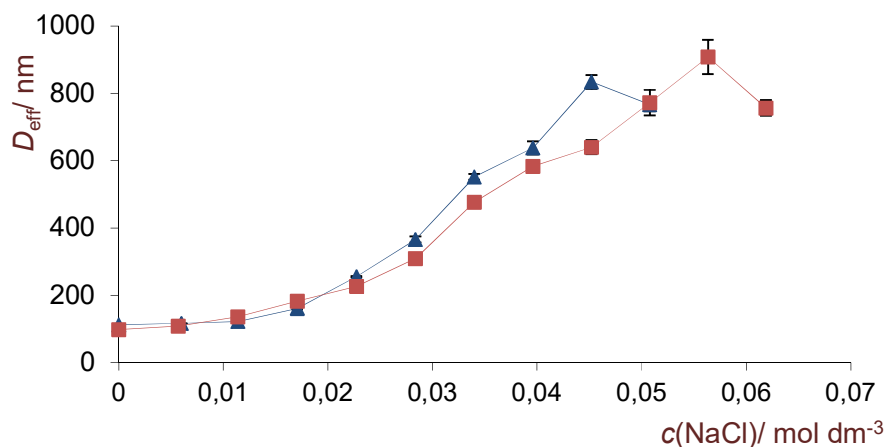
## 5. Rezultati i rasprava



Slika 15. Hidrodinamički promjer kompleksa nastalih tijekom titracije PAA → PDADMA,  $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{PDADMA}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{PAA}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{HEPES}) = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ . (Izdvojeni rezultati iz prethodne slike.)

Da bi se ispitalo koja koncentracija soli je najpovoljnija za nastanak kompleksa, izveden je eksperiment u kojem se istražio utjecaj koncentracije soli na agregaciju. Prvotno su pripremljeni kompleksi, u oba smjera u omjeru  $n(\text{titrans})/n(\text{titrand}) = 0,5$  na isti način kao i za svako DLS ili ELS mjerenje (nakon svakog dodatka titransa, smjesa je snažno miješana 5 minuta). Potom je tom kompleksu postupno dodana otopina NaCl u malim alikvotima ( $c(\text{NaCl}) = 4 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

Primijećeno je da veličina čestica raste do maksimalne vrijednosti koja ovisi o smjeru titracije. Također, na slici 16. je moguće uočiti da su kompleksi maksimalne veličine nastali kod gotovo dvostruko nižih koncentracija od do sad proučavanih u ovom istraživanju (slike 12 i 13.).

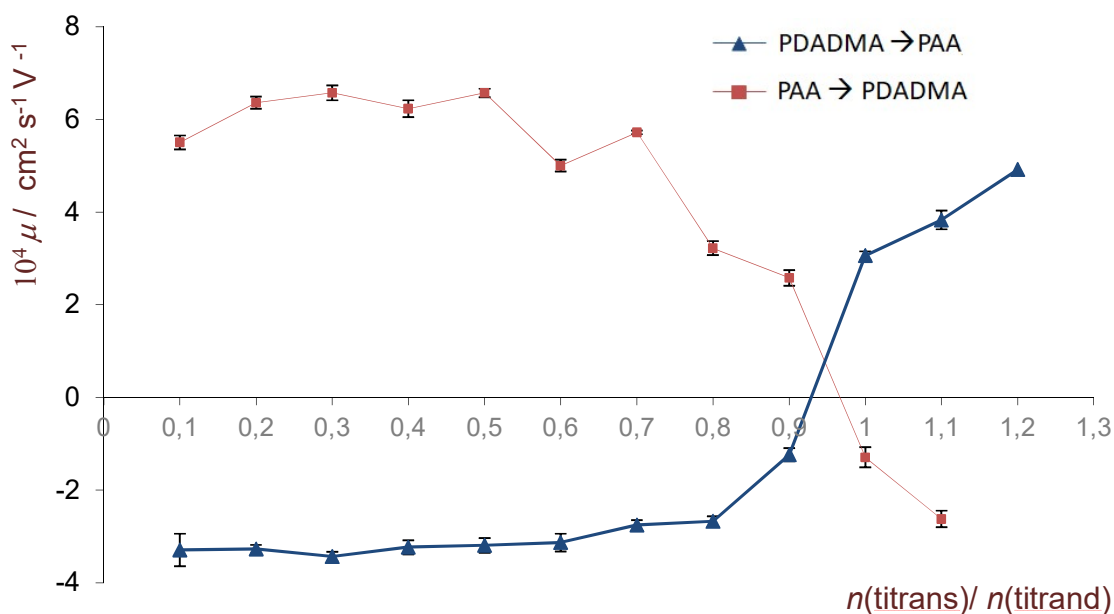


Slika 16. Hidrodinamički promjer kompleksa PDADMA-PAA ( $(n(\text{titrans})/n(\text{titrand})) = 0,5$ ) tijekom titracije sa NaCl ( $c = 4 \text{ mol dm}^{-3}$ );  $c(\text{titrand}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{titrans}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{HEPES}) = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ .

## 5. Rezultati i rasprava

### 5.1.3. Određivanje naboja polielektrolitnih kompleksa

Za mjerenja elektroforetske pokretljivosti izvedeni su titracijski eksperimenti na jednak način kao kod mjerenja dinamičkog raspršenja svjetlosti. Rezultat mjerenja daje predznak naboja koji odgovara naboju na površini čestica u otopini. Tijekom provođenja eksperimenta nije došlo do flokulacije, tj. odvajanja faza u otopini, te je postupno došlo do promjene predznaka naboja. Moguće je primijetiti da je za oba smjera došlo do promjene predznaka pri jednakom množinskom omjeru koji iznosi  $0,9 < n(\text{titrans})/n(\text{titrand}) < 1$ . Također, vrijednosti pokretljivosti za dodatak polianiona u polikation su nešto veće od suprotnog smjera. Pretpostavlja se da je uzrok tome manja veličina polikationa koji se time brže kreće u otopini.

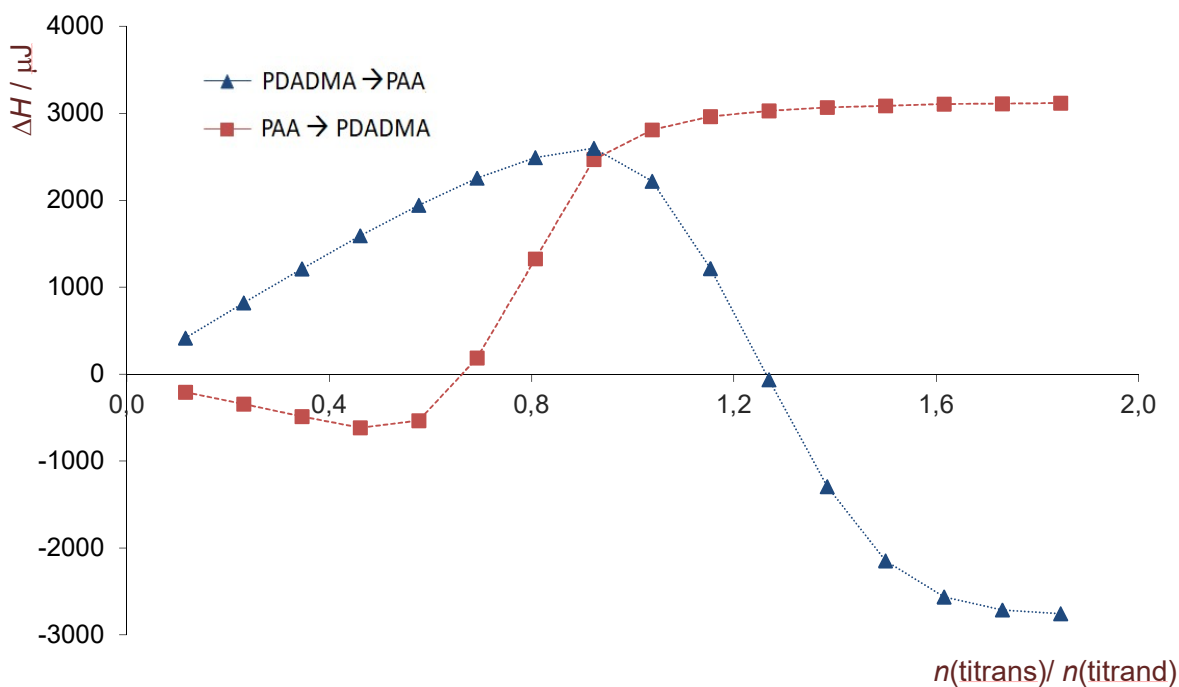


Slika 17. Elektroforetska pokretljivost kompleksa tijekom titracije PDADMA  $\rightarrow$  PAA i obrnuto  $c(\text{titrand}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{titrans}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{HEPES}) = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ .

## 5. Rezultati i rasprava

### 5.1.4. Kalorimetrijsko određivanje promjene entalpije tijekom kompleksiranja

Na slici 18. prikazani su rezultati mjerenja izoternnom titracijskom kalorimetrijom. Kalorimetrijski rezultati upućuju na razlike među nastalim produktima s obzirom na smjer titracije, čime su u skladu s rezultatima dobivenim DLS-om. U slučaju dodatka polianiona PAA u polikation PDADMA proces je pri nižim omjerima titransa i titranda entalpijski povoljan (egzoterman), a daljnjim dodatkom titransa u titrand postaje endoterman (do omjera 1:1), gdje staje promjena, te je daljnja entalpija konstantna. U suprotnom smjeru, dodatkom PDADMA u PAA radi se o blago endotermnom procesu koji iznad ekvivalentnog omjera (1:1) prelazi u egzoterman. U ovom smjeru je promjenu topline reakcijom moguće uočiti do značajno većih omjera (približno do 1,6:1). Konačno, sve promjene entalpije su vrlo malih vrijednosti te se navedeni procesi mogu smatrati izoentalpijskim.



Slika 18. Kumulativne promjene entalpije tijekom titracija PDADMA  $\rightarrow$  PAA i obrnuto,  $c(\text{titrand}) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{titrans}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{HEPES}) = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ .

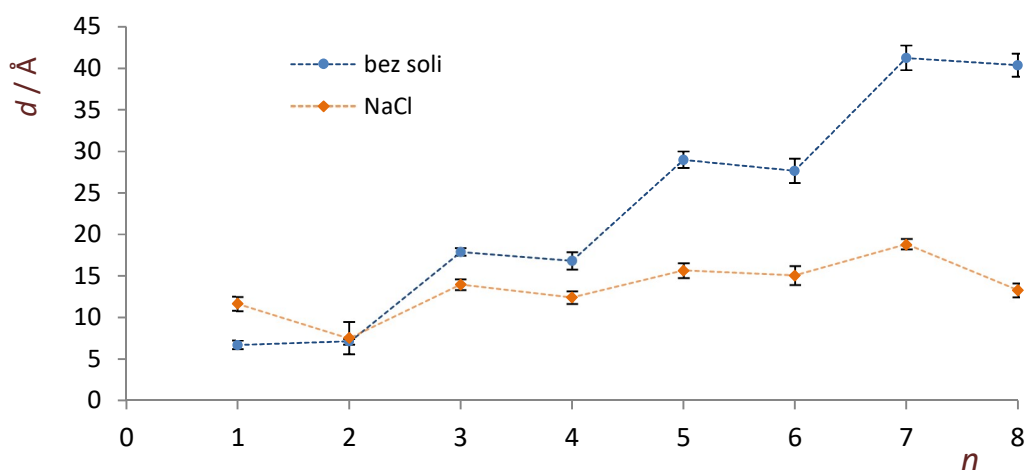
## 5. Rezultati i rasprava

### 5.2. Polielektrolitni višeslojevi PDADMA/PAA

Nakon istraženih PDADMA/PAA kompleksa, u sljedećem koraku ispitana je mogućnost pripreme višeslojeva navedenog polielektrolitnog para, a debljina pripremljenih višeslojeva određena je metodom elipsometrije.

#### 5.2.1. Elipsometrijsko određivanje debljine višesloja PDADMA/PAA

Pripremljeni su polielektrolitni višeslojevi PDADMA/PAA u otopini HEPES pufera pri pH=7 ( $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ), sa i bez dodanog natrijevog klorida ( $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ).



Slika 19. Ovisnost debljine polielektrolitnih višeslojeva Si-[PDADMA/PAA]<sub>4</sub> o broju sloja, s HEPES puferom pri pH = 7 ( $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ), sa i bez dodane soli ( $c(\text{NaCl}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ).  
 $c(\text{PDADMA}) = c(\text{PAA}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Sa slike 19. vidljivo je da u PDADMA/PAA sustavu, pri pH = 7, dolazi do rasta višesloja samo u slučaju polikationa PDADMA, dok sloj polianiona PAA ne pokazuje rast ili čak u manjim količinama uklanja sloj PDADMA. U slučaju otopina pripremljenih s natrijevim kloridom, dolazi do jačeg efekta narušavanja strukture višesloja, sloj PDADMA značajno se smanjuje prilikom uranjanja u otopinu PAA.

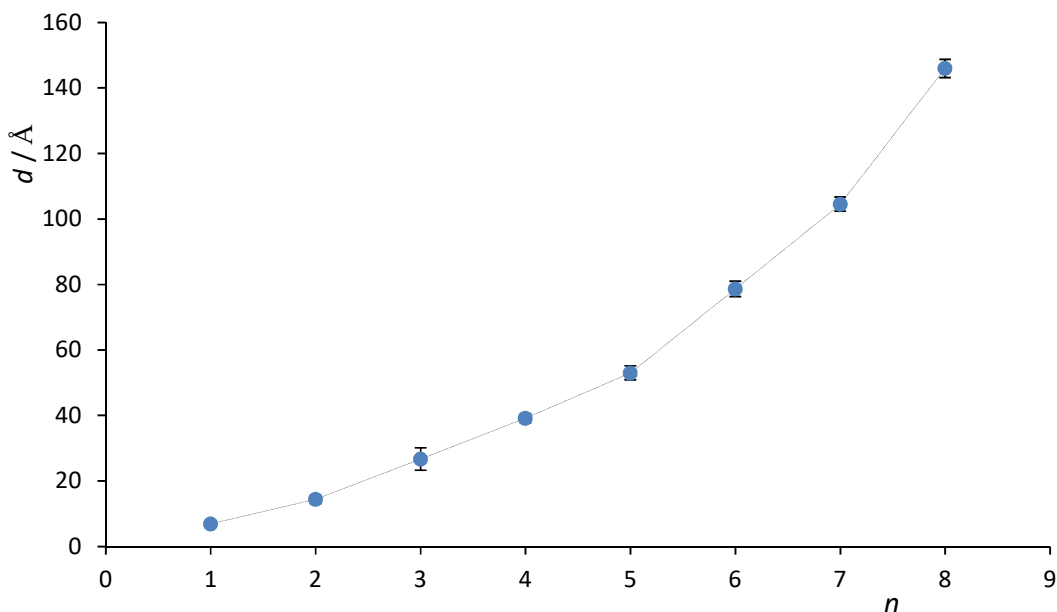
## 5. Rezultati i rasprava

### 5.3. Polielektrolitni višeslojevi PDADMA/PSS

U idućoj fazi istraživanja opisan je utjecaj raznih vrsta i koncentracija soli na nastanak PDADMA/PSS višeslojeva. Proučen je utjecaj različitih aniona, konkretno klorida, bromida i nitrata, na rast polielektrolitnog višesloja. Detaljnije je istražen i utjecaj koncentracije, tj. ionske jakosti na nastanak PDADMA/PSS višesloja u prisutnosti klorida i bromida.

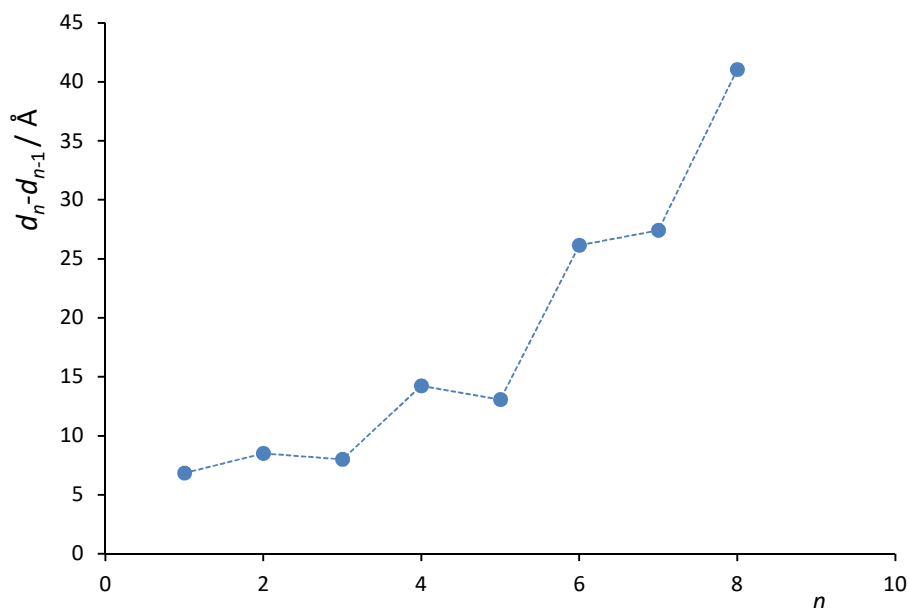
#### 5.3.1. Utjecaj vrste aniona na debljinu višesloja

Pripremljeni su polielektrolitni višeslojevi PDADMA/PSS u otopini NaCl ( $c(\text{NaCl}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Nakon svakog pripremljenog sloja izmjerena je debljina višesloja.



Slika 20. Ovisnost debljine polielektrolitnog višesloja Si-[PDADMA/PSS]<sub>4</sub> o broju višesloja, u otopini NaCl ( $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ).  $c(\text{PDADMA}) = c(\text{PSS}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ .

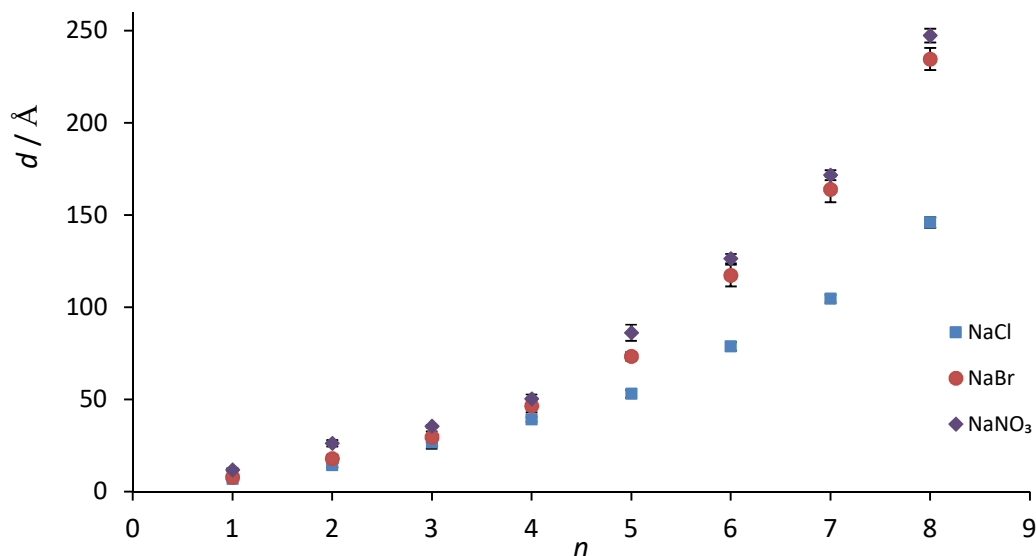
## 5. Rezultati i rasprava



Slika 21. Ovisnost razlike u debljini susjednih slojeva ( $d_n - d_{n-1}$ ) o rednom broju višeg sloja ( $d_n$ ) u sustavu Si-[PDADMA/PSS]<sub>4</sub>; u prisutnosti NaCl,  $c(\text{NaCl}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  
 $c(\text{PDADMA}) = c(\text{PSS}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Na slici 21. može se uočiti značajniji porast debljine višesloja u slučaju vezanja polianiona (parni slojevi) u odnosu na polikation (neparni slojevi). Analogni eksperimenti provedeni su i u otopinama pripremljenima u solima natrijevog bromida i natrijevog nitrata (slika 22.). Moguće je primijetiti da je kod svih soli, porast debljine slojeva linearan, tj. raste za istu vrijednost (do 4. sloja), nakon čega dolazi do eksponencijalnog rasta, više izraženog u slučaju bromida i nitrata.

## 5. Rezultati i rasprava

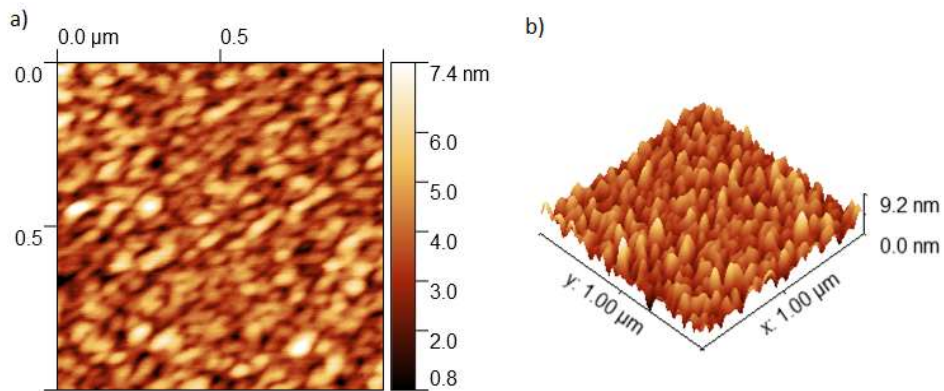


Slika 22. Ovisnost debljine polielektrolitnih višeslojeva Si-[PDADMA/PSS]<sub>4</sub> o broju višesloja, u otopini NaCl, NaBr i NaNO<sub>3</sub> ( $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ );  $c(\text{PDADMA}) = c(\text{PSS}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ .

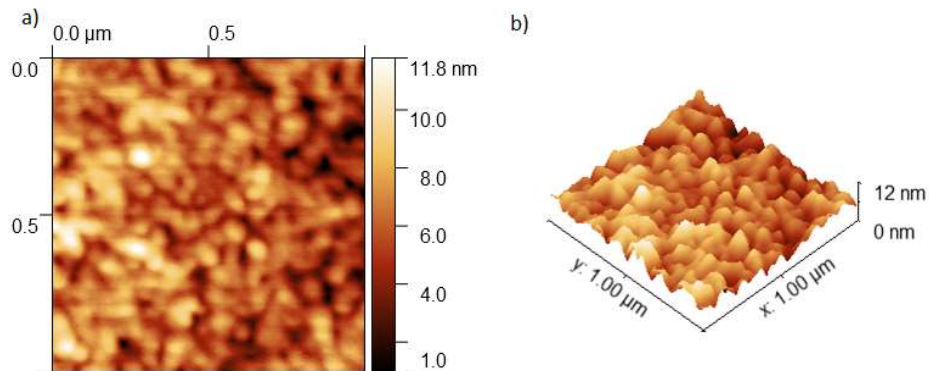
Nadalje, uočeno je da u prisutnosti bromida dolazi do značajnih odstupanja među izmjerenim vrijednostima. Navedeno upućuje na veću nehomogenost, odnosno hrapavost površine. Na temelju istraživanja polielektrolitnih kompleksa u otopini, uočen je značajniji utjecaj protuiona na agregaciju pozitivno nabijenih kompleksa te suvišak polikationa u produktima u prisutnosti odgovarajućih elektrolita<sup>13,37,38</sup>. Tako je kod PDADMA/PSS sustava uočen značajniji utjecaj bromida i nitrata na svojstva i sastav kompleksa u odnosu na kloride.

Očekivano je da će se i na površini, veće razlike u hrapavosti uočiti kad je posljednji sloj polikation<sup>39</sup>. Iz tog su razloga pripremljena dva nova uzorka PDADMA/PSS višeslojeva sa sedam slojeva (završni sloj je polikation PDADMA), jedan u otopini natrijevog klorida ( $c(\text{NaCl}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ), a drugi u otopini natrijevog bromida ( $c(\text{NaBr}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Uzorci su analizirani metodom mikroskopije atomskih sila (AFM).

## 5. Rezultati i rasprava



Slika 23. a) topografija i b) 3D prikaz površine Si-[PDADMA/PSS]<sub>3</sub>-PDADMA pripravljene u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> NaCl.



Slika 24. a) topografija i b) 3D prikaz površine Si-[PDADMA/PSS]<sub>3</sub>-PDADMA pripravljene u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> NaBr.

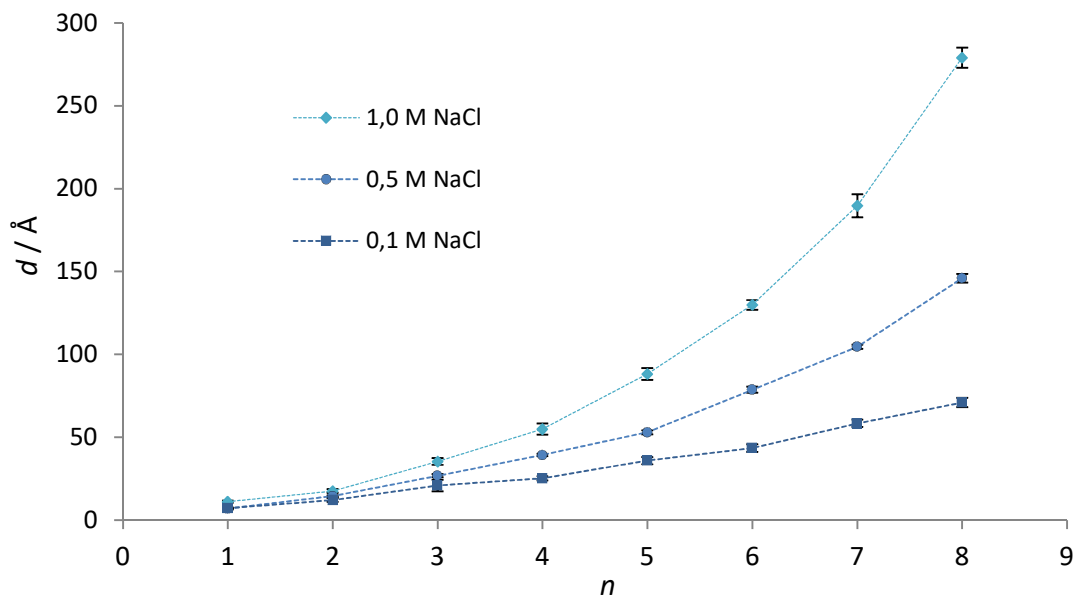
Izračunata je hrapavost ( $R_a = \frac{1}{N} \sum_j^N |r_j|$ ). Za uzorak pripremljen u otopini klorida iznosi  $R_a(\text{NaCl}) = 0,85$  nm, a u otopini bromida  $R_a(\text{NaBr}) = 1,27$  nm. Iz navedenog moguće je zaključiti da je hrapavost površine pripravljene u otopini bromida veća od hrapavosti površine pripravljene s kloridima, kao što je bilo i očekivano.



## 5. Rezultati i rasprava

### 5.3.1.1. Utjecaj ionske jakosti na debljinu višesloja

#### 5.3.1.1.1. Utjecaj natrijeva klorida

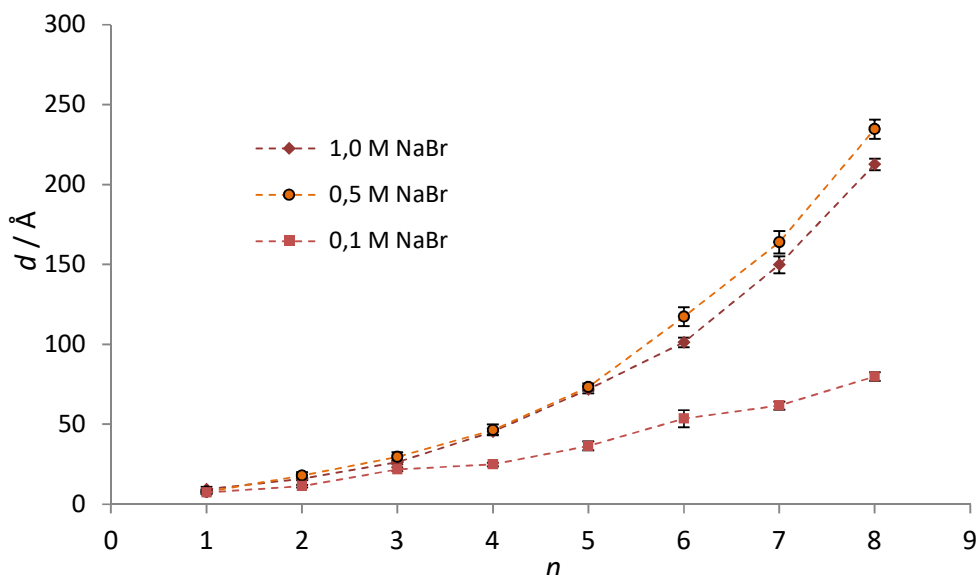


Slika 25. Ovisnost debljine polielektrolitnih višeslojeva Si-[PDADMA/PSS]<sub>4</sub> o broju sloja, u otopinama NaCl različitih koncentracija ( $c$ : ■ 0,1 mol dm<sup>-3</sup>; ● 0,5 mol dm<sup>-3</sup>; ◆ 1,0 mol dm<sup>-3</sup>);  $c(\text{PDADMA}) = c(\text{PSS}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ . (M = mol dm<sup>-3</sup>)

U cilju istraživanja utjecaja ionske jakosti na rast višesloja, pripremljeni su polielektrolitni višeslojevi koristeći otopine različite ionske jakosti pri čemu je prva korištena sol bila natrijev klorid. Na slici 25. moguće je primijetiti da povećanjem ionske jakosti otopine, raste debljina nastalog polielektrolitnog višesloja. Također, u početnoj fazi izgradnje višesloja rast je linearan, dok je kasniji porast eksponencijalan.

## 5. Rezultati i rasprava

### 5.3.1.1.2. Utjecaj natrijeva bromida



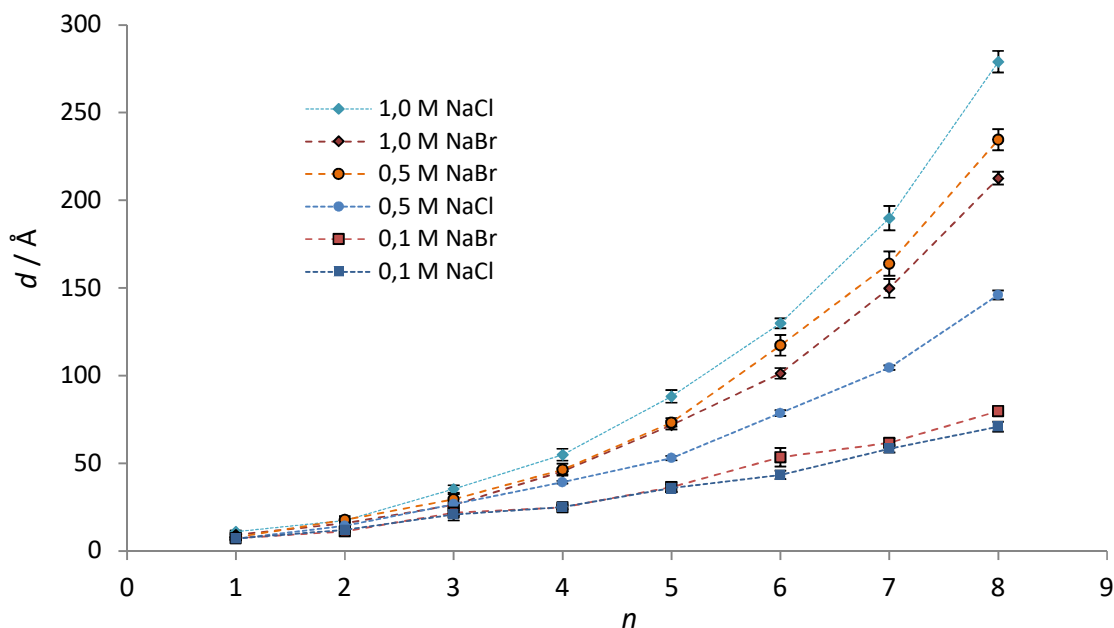
Slika 26. Ovisnost debljine polielektrolitnih višeslojeva Si-[PDADMA/PSS]<sub>4</sub> o broju višesloja, u otopinama NaBr različitih koncentracija ( $c$ : ■ - 0,1 mol dm<sup>-3</sup>; ● - 0,5 mol dm<sup>-3</sup>; ◆ - 1,0 mol dm<sup>-3</sup>);  $c(\text{PDADMA}) = c(\text{PSS}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ . (M = mol dm<sup>-3</sup>)

U cilju ispitivanja utjecaja aniona na rast višeslojeva pripremljeni su i višeslojevi u prisutnosti natrijeva bromida različitih koncentracija. Izabran je bromidni anion jer se prema literaturi<sup>30</sup> očekuje da će imati veći utjecaj na porast višesloja nitratnog iona.

Kao što je prikazano na slici 25., kod višeslojeva nastalih u prisutnosti natrijeva klorida dolazi do kontinuiranog porasta višesloja povećanjem ionske jakosti. No, kod nastajanja višeslojeva u prisutnosti natrijeva bromida to nije slučaj (slika 26.). Najdeblji višesloj u prisutnosti NaBr uočen je kod srednje ionske jakosti ( $I_c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Jedan od mogućih razloga je razaranje višesloja zbog velike koncentracije bromidnih iona. Poznato je da navedeni višesloj „bubri“ pri određenim koncentracijama bromida i čini povoljnim uklanjanje višesloja s površine<sup>40</sup>. Drugi mogući razlog je jako izražena kondenzacija protuiona pri toj koncentraciji NaBr oko slobodnih polielektrolita u otopini, čineći ih time prvotno u više „sklupčanoj“ konformaciji. Time smanjuju mogući broj interakcija s ostatkom sustava, tj. manje su skloni daljnjem izgrađivanju višesloja.

## 5. Rezultati i rasprava

### 5.3.1.1.3. Usporedba utjecaja natrijeva klorida i natrijeva bromida



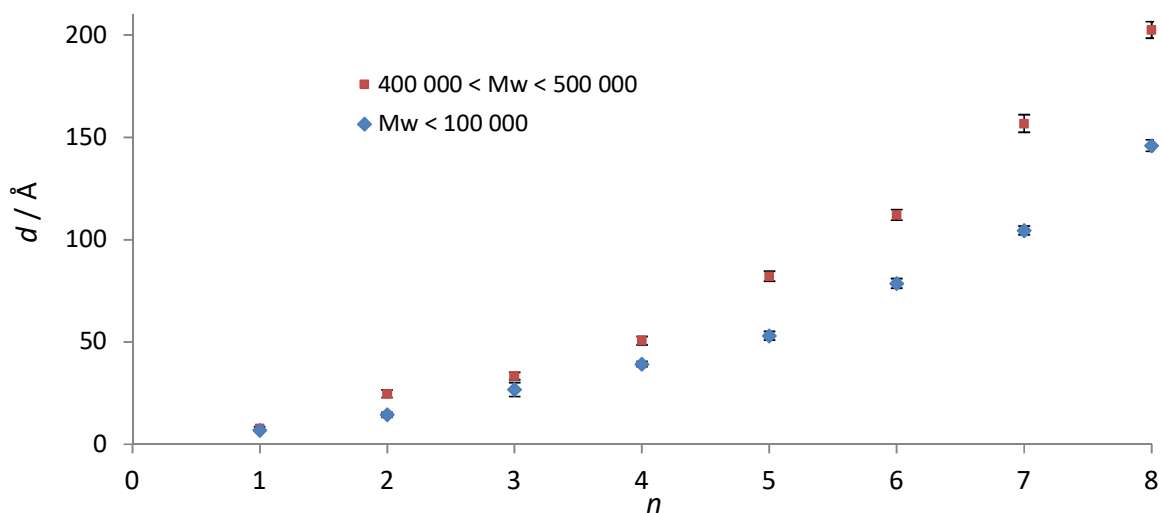
Slika 27. Ovisnost debljine polielektrolitnih višeslojeva Si-[PDADMA/PSS]<sub>4</sub> o broju višesloja, u otopinama NaCl i NaBr različitih ionskih jakosti;  $c(\text{PDADMA}) = c(\text{PSS}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ . ( $M = \text{mol dm}^{-3}$ )

Na slici 27. moguće je usporediti višeslojeve nastale u prisutnosti NaCl i NaBr pri različitim ionskim jakostima. Kod najmanje ionske jakosti gotovo da nema razlike u nastalom višesloju, dok je razliku moguće primijetiti kod preostale dvije. Kod srednje ionske jakosti ( $I_c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) značajno deblji višesloj nastaje kod bromidnih iona. Isto je očekivano kod  $I_c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ , ali gdje ipak nastaje deblji sloj u prisutnosti klorida u odnosu na bromide. Ovdje dolazi do izražaja postojanje maksimalne ionske jakosti određene vrste soli do koje višesloj raste u odnosu na manje ionske jakosti istih soli. Drugim riječima, pri ionskim jakostima višim od neke kritične ionske jakosti nastali višesloj je manje debljine od onog nastalog pri nižoj ionskoj jakosti. U slučaju natrijeva bromida ta kritična vrijednost nalazi se između  $I_c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $I_c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ .

## 5. Rezultati i rasprava

### 5.3.2. Utjecaj molarne mase PDADMA na debljinu višesloja

Da bi se utvrdilo utječe li duljina lanca makromolekule, odnosno stupanj polimerizacije na debljinu nastalih višeslojeva pripremljen je uzorak sličan prvom (Si-[PDADMA/PSS]<sub>4</sub> u  $c(\text{NaCl}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) s razlikom da je polikation PDADMA novog višesloja bio veće molarne mase (engl. hmw = *high molecular weight*)  $M_w(\text{PDADMA, hmw}) \approx 400\,000 - 500\,000$ , za razliku od prethodno korištenog (engl. lmw = *low molecular weight*)  $M_w(\text{PDADMA, lmw}) < 100\,000$ . Na slici 28. je vidljivo da kod višeslojeva s većom molarnom masom polikationa dolazi do nastanka slojeva veće debljine, što postaje izraženije nakon prvih 4 do 5 slojeva.



Slika 28. Ovisnost debljine polielektrolitnog višesloja Si-[PDADMA/PSS]<sub>4</sub> u ovisnosti o broju slojeva u otopini natrijeva klorida ( $c(\text{NaCl}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ),  
 $c(\text{PSS}) = c(\text{PDADMA, lmw}) = c(\text{PDADMA, hmw}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ .

## 6. Zaključak

Uspješno je provedeno istraživanje polielektrolitnih kompleksa nastalih kompleksiranjem polielektrolita PDADMA i PAA te PDADMA i PSS. Istraživani su metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti, metodom elektroforetskog raspršenja svjetlosti, izotermnom titracijskom kalorimetrijom, metodom elipsometrije te mikroskopijom atomskih sila.

Metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti uspješno je praćena promjena veličine nastalih kompleksa tijekom titracije otopine polielektrolita PDADMA otopinom PAA i obrnuto, u oba smjera. Istraživanja su provedena u prisutnosti pufera HEPES-a čija je koncentracija bila određena neovisnim istraživanjima. Iz dobivenih je rezultata moguće zaključiti da veličina i sastav nastalog kompleksa ovisi o smjeru titracije, što upućuje na nastanak neravnotežnih kompleksa, što je primijećeno i tijekom istraživanja polielektrolitnih višeslojeva istog para polielektrolita.

Također je opaženo da značajan utjecaj na nastanak navedenih kompleksa ima ionska jakost otopine. Kod proučavanja kompleksiranja ionska jakost je podešavana natrijevim kloridom. Za klorid je iz literature<sup>33</sup> poznato da ima najmanji utjecaj na nastajanje kompleksa i višeslojeva u usporedbi s drugim ionima (npr.  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Nadalje, sva su mjerenja provedena u prisutnosti HEPES pufera koji svakako pridonosi povećanju ionske jakosti otopine, te bi za bolji opis valjalo istražiti navedeni sustav u prisutnosti drugih pufera.

Praćenjem elektroforetske pokretljivosti opažena je promjena predznaka kompleksa pri omjerima bliskim ekvivalentnim u oba smjera titracije. Izmjerene vrijednosti pokretljivosti bile su veće kod titracije otopine PDADMA otopinom PAA nego u suprotnom slučaju, uzrok čega se najvjerojatnije krije u različitoj veličini (molarnoj masi) polielektrolita.

Izotermnom kalorimetrijom potvrđeno je da se radi o neravnotežnim kompleksima gdje entalpija ovisi o smjeru titracije. Također, radi se o vrlo malim entalpijskim vrijednostima te se može reći da su navedeni procesi izoentalpijski.

U sustavu PDADMA/PAA (jaki polikation i slabi polianion), istraživanom u prisutnosti HEPES pufera ( $\text{pH} = 7$ ), uočeno je da do porasta debljine slojeva dolazi samo kad je površina izložena otopini polikationa. U sustavu s dodanim elektrolitom ( $\text{NaCl}$ ), uočena je povećana nestabilnost višeslojeva. Nakon početne depozicije polikationa, u otopini polianiona dolazi do raspada nastalog sloja. U konačnici, kod dodanog elektrolita, nije došlo do značajnog rasta višesloja.

## 6. Zaključak

Kod PDADMA/PSS sustava primijećen je utjecaj vrste prisutnog aniona te njegove koncentracije na debljinu nastalog višesloja. Konkretno, najtanji slojevi nastali su u prisutnosti klorida, značajno deblji kod bromida te najdeblji kod nitrata. U istraživanom području koncentracija, kod klorida dolazi do porasta debljine višesloja s porastom koncentracije, dok kod bromida to nije slučaj. Također je uočeno veće odstupanje među pojedinim mjerenjima za isti sloj, odnosno veće odstupanje od srednje vrijednosti debljine kod polielektrolitnih višeslojeva nastalih u prisutnosti bromida. Pretpostavlja se da je razlog tome veća hrapavost površine. Navedena je površina bila dodatno istražena mikroskopom atomskih sila, te je potvrđena prethodna pretpostavka.

Konačno je za isti sustav istražen i utjecaj molarne mase polielektrolita, te je uočeno da korištenje polielektrolita veće molarne mase, u istim uvjetima, dovodi do nastajanja debljih višeslojeva.

## § Zahvale

*Hvala mojim mentorima prof. dr. sc. Davoru Kovačeviću, posebice za ideju te pomoć tijekom izrade pisanog dijela rada, i dr. sc. Jasmini Jukić za izradu eksperimentalnog dijela i ukazanom povjerenju tijekom izrade istog. Hvala vam na stručnoj pomoći, savjetima, trudu i susretljivost te što uvijek ponovno budete moju znatiželju i ljubav prema znanosti.*

*Iskrena zahvala i svim djelatnicima Zavoda za fizikalnu kemiju na srdačnosti i poticajnoj okolini. Posebna zahvala i onima koji često obitavahu u „dva-dva-šest“; njima koji su me uvijek motivirali svojom prisutnošću i zainteresiranošću, posebice Marku, Tomislavu, Tinu i M.C.*

*Konačno, velika zahvala mojoj obitelji, mojoj majci i braći, te svim mojim prijateljima i dragim ljudima koji su bili uz mene tijekom ovog puta.*

## § Literatura

1. S. M. Abtahi, L. Marbelia, A. Y. Gebreyohannesa, P. Ahmadiannamini, C. Joannis-Cassan, C. Albasi, W. M.de Vos, Ivo F.J.Vankelecom, *Sep. Purif. Technol.* **209** (2019) 470-481.
2. L. Pérez-Álvarez, L. Ruiz-Rubio, I. Azua, V. Benito, A. Bilbao, J. L. Vilas-Vilela, *Eur. Polym. J.* **112** (2019) 31-37.
3. S.Y. Tan, S.C. Lee, T. Okazaki, H. Kuramitz, F. Abd-Rahman, *Opt. Commun.* **419** (2018) 18-24.
4. N. Habibi, L. Pastorino, G. Babolmorad, C. Ruggiero, T. Guda, J. L.Onga, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **38** (2017) 1-8.
5. F. E. Jurin, C. C. Buron, N. Martin, S. Monney, C. Filiâtre, *Thin Solid Films* **664** (2018) 33 - 40.
6. H. G. Bungenberg de Jong, H. R. Kruyt, *Proc. K. Ned. Akad. Wet.* **32** (1929) 849–856.
7. A. S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.* **57** (1965) 32–40.
8. G. B. Butler, R.J.Angelo, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 3128-3131.
9. K. P. Jha, P. S. Desai, J. Li, R. G. Larson, *Polymers* **6** (2014) 1414–1436.
10. C. Schatz, J.-M. Lucas, C. Viton, A. Domard, C. Pichot, T. Delair, *Langmuir* **20** (2004) 7766–7778.
11. A. S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.* **57** (1965) 32–40.
12. V. A. Kabanov, A. B. Zezin, V. A. Izumrudov, T. K. Bronich, K. N. Bakeev, *Makromol. Chem. Suppl.* **13** (1985) 137–155.
13. R. M. Fuoss, H. Sadek, *Science* **110** (1949) 552–554.
14. V. S. Meka, M. K. G. Sing, M. R. Pichika, S. R. Nali, V. R. M. Kolapalli, P. Kesharwani *Drug Discov. Today* **22** (2017) 1697-1706.
15. G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **210-211** (1992) 831-835.
16. P. Schaaf, J.C. Voegel, L. Jierry, F. Boulmedais, *Adv. Mater.* **24** (2012) 1001-1016.
17. D. Kovačević, S. van der Burgh, A. de Keizer, M. A. Cohen Stuart, *Langmuir* **18** (2002) 5607-5612.
18. S. T. Dubas, J. B. Schlenoff, *Macromolecules* **32** (1999) 8153–8160.
19. G. Decher, J. Schmitt, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **89** (1992) 160-164.



## 7. Literatura

20. J.P. Saubage, M.W. Hosseini, G. Decher (ur.) *In comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9, Pergamon Press: Oxford, 1996, Ch. 14.
21. G. Decher, *Science*, **277** (1997) 1232-1237.
22. T. Alonso, J. Irigoyen, J. J. Iturri, I. L. Iarena and S. E. Moya *Soft Matter*, **9** (2013) 1920-1928.
23. N. Laugel, C. Betscha, M. Winterhalter, J. C. Voegel, P. Schaaf, V. Ball, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 19443-19449.
24. <https://www-ics.u-strasbg.fr/spip.php?article900> (prilagođeno; datum pristupa 5. ožujka 2019.)
25. B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*, New York, 2000.
26. <https://www.jawoollam.com/resources/ellipsometry-faq#toggle-id-7> (prilagođeno, datum pristupa 2. ožujka 2019.)
27. *ZetaPlus Manual*, Brookhaven, 1995.
28. G. Horvat, *Reakcijska kalorimetrija*, PMF, skripta za internu upotrebu.
29. H. G. Tompkins, E.A. Irene, *Handbook of ellipsometry*, William Andrew, Inc., Norwich, NY, 2005, str. 7.
30. <https://www.jawoollam.com/resources/ellipsometry-tutorial/ellipsometry-measurements> (prilagođeno; datum pristupa 5. ožujka 2019.)
31. M. Baclayon, G. J. L. Wuite, W. H. Roos, *Soft Matter* **6** (2010) 5273-5285.
32. H. Dautzenberg, *Macromolecules*, **30** (1997) 7810–7815.
33. M. Salomäki, P. Tervasmäki, S. Areva, J. Kankare, *Langmuir* **20** (2004) 3679-3683.
34. <https://www.sigmaaldrich.com/> (prilagođeno; datum pristupa 18. veljače 2019.)
35. S. Kawaguchi, T. Takahashi, H. Tajima, Y. Hirose, K. Ito, *Polym. J* **28** (1996) 735-741.
36. A. Salehi, P. S. Desai, J. Li, C. A. Steele, R. G. Larson, *Macromolecules*, **48** (2015) 400–409.
37. J. Požar, D. Kovačević, *Soft Matter* **10** (2014) 6530–45.
38. B. Bucur, Z. Sui, J. B. Schlenoff, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 13690–13691.
39. R. von Klitzing, R. Köhler, C. Chenigny, u G. Decher, J. B. Schlenoff (ur.), *Multilayer Thin Films*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012, str. 235-237.
40. M. Salomäki, J. Kankare, *Macromolecules* **41** (2008) 4423–4428.

## § Sažetak

### **Kompleksiranje poli(dialildimetilamonijevog) kationa s različitim polianionima u otopini i na površini**

Karla Gotić

Istraženi su kompleksi polielektrolitnog para PDADMA/PAA u otopini i na površini (Si/SiO<sub>2</sub>), te PDADMA/PSS na površini (Si/SiO<sub>2</sub>). Dodatno su podešeni uvjeti prilikom kompleksiranja PDADMA/PAA para dodatkom HEPES pufera u otopine polielektrolita radi održavanja konstantne pH vrijednosti otopine (pH = 7). Pokazano je da za otopinu PAA ne vrijedi Henderson-Hasselbachova jednakost, te da je otopini potrebno dodati pufera u većoj količini od predviđene. Određeni su hidrodinamički promjeri kompleksa metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti PDADMA/PAA para, bez i s dodatkom natrijevog klorida. Uočeno je da koncentracija soli utječe na nastanak kompleksa, kao i smjer titracije, iz čega je moguće zaključiti da se radi o neravnotežnim kompleksima. Dokazana je i sporija kinetika kompleksiranja u smjeru dodatka PAA u PDADMA. Istražen je predznak površinskog naboja mjerenjem pokretljivosti, metodom elektroforetskog raspršenja svjetlosti, te je u oba smjera došlo do promjene predznaka kod istog omjera, nešto manjeg od 1:1. Termodinamika kompleksiranja istražena je izotermnom titracijskom kalorimetrijom te upućuje da se radi o izoentalpijskim reakcijama. Pripremljeni su i elipsometrijski istraženi višeslojevi PDADMA/PAA para, pri čemu je primijećeno da dodatak natrijevog klorida negativno utječe na nastanak višesloja, tj. dolazi do smanjenja debljine. Detaljnije je istražen višesloj PDADMA/PSS para kod kojeg je uočen utjecaj koncentracije i vrste aniona na nastanak višesloja. Najveći utjecaj pokazao je NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, nešto manji Br<sup>-</sup> te najmanji Cl<sup>-</sup>. Metodom mikroskopije atomskih sila je potvrđen nastanak hrapavije površine u prisutnosti bromidnih iona u usporedbi s kloridnim. Konačno je uočeno da molarna masa PDADMA utječe na nastanak višesloja pri čemu deblji sloj nastaje s polielektrolitom veće molarne mase.

Ključne riječi: polielektrolitni kompleksi, polielektrolitni višeslojevi, elipsometrija, PDADMA

## § Summary

### **Complexation of poly(diallyldimethylammonium) cation with different polyanions in solution and on surface**

Karla Gotić

Complexes formed by the PDADMA-PAA polyelectrolyte pair in solution and on Si/SiO<sub>2</sub> surface, as well as complexes formed by the PDADMA-PSS polyelectrolyte pair on the same surface have been prepared and investigated. During the process of PDADMA-PAA complexation, HEPES buffer was added to control the constant pH value of the solution (pH = 7). It has been shown that the solution of PAA required larger added amount of buffer than the Henderson-Hasselbalch equation predicted. Hydrodynamic diameters of the PDADMA/PAA complexes have been determined *via* the method of dynamic light scattering, with and without an addition of electrolyte (sodium chloride) to polyelectrolyte solutions. It has been observed that salt concentration affected complex formation, as did the titration direction, from which it is possible to conclude that the formed complexes are non-equilibrium complexes. Slower kinetics of complex formation has been shown in the direction of addition of PAA to PDADMA. The surface charge of complexes has been investigated by electrophoretic light scattering. In both directions of titration there was an alternation of surface charge at the same complex ratio, close to 1:1. Complexation thermodynamics was investigated by means of isothermal titration calorimetry and results showed that the process was isoenthalpic. PDADMA/PAA polyelectrolyte multilayers have been prepared and investigated using ellipsometry. It has been observed that addition of sodium chloride has a negative effect on multilayer growth in terms of thickness reduction. PDADMA/PSS polyelectrolyte multilayers have been investigated in more detail. It has been shown that the concentration and type of anions in the solution have an effect on multilayer growth. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> had the largest effect, then Br<sup>-</sup> and, finally, Cl<sup>-</sup>. Atomic force microscopy results have shown that the surface roughness was larger in presence of bromide ions compared to chloride ions. Finally, it has been shown that the molar mass of PDADMA has an effect on multilayer growth, where a thicker multilayer was formed in the presence of polyelectrolyte of a larger molar mass.

Key words: polyelectrolyte complexes, polyelectrolyte multilayers, ellipsometry, PDADMA

## § Životopis

### OSOBNI PODACI

Ime i prezime	Karla Gotić
Datum rođenja	10. veljače 1995.
Mjesto rođenja	Varaždin

### OBRAZOVANJE

2001. – 2009.	Osnovna škola Ljubešćica, Ljubešćica
2009. – 2013.	Prva gimnazija Varaždin, Varaždin (smjer: Prirodoslovno-matematička gimnazija)
2013. – 2017.	Preddiplomski studij kemije, (tema završnog rada: Adsorpcija na međupovršini čvrsto/tekuće, mentor: prof. dr. sc. Davor Kovačević) Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
2017. – danas	Diplomski studij kemije (smjer: istraživački, grane: biokemija i fizikalna kemija), Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

### SUDJELOVANJE U POPULARIZACIJI ZNANOSTI

2014. – 2018.	Otvoreni dan Kemijskog odsjeka (Dan i noć na PMF-u)
2014. – 2017.	PRIMUS (Radionice za osnovnoškolski uzrast)
2015.	• Otvoreni dan Instituta Ruđer Bošković
2017.	Čarolije u kemiji
2014.-2017.	Družbica Bezgrešne (volontiranje, instrukcije za osnovnu i srednju školu)

### AKADEMSKI I ZNANSTVENO-ISTRAŽIVAČKI RAD

2017.-2019.	Demonstrature: Praktikum fizikalne kemije 1 i 2
2018.	5. simpozij studenata kemičara (usmeno izlaganje: Polielektrolitni višeslojevi – elipsometrijska istraživanja specifičnih ionskih efekata; Knjiga sažetaka str. 29)