



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

# **POLIELEKTROLITNI VIŠESLOJEVI: PRIMJENA I METODE KARAKTERIZACIJE**

**Kemijski seminar I**

Katarina Jerin

mentor rada: prof. dr. sc. Davor Kovačević

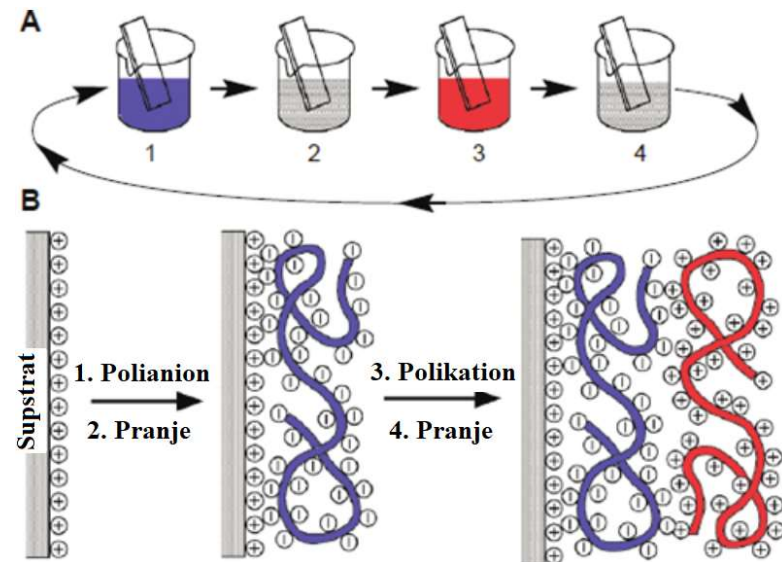
Zagreb, 2020.

Zhao, S., Caruso, F., Dahne, L., Decher, G., De Geest, B. G.,  
Fan, J., Feliu, N., Gogotsi, Y., Hammond, P. T., Hersam, M.C.,  
Khademhosseini, A., Kotov, N., Loporatti, S., Li, Y., Lisdat, F.,  
Liz-Marzán, L. M., Moya, S., Mulvaney, P., Rogach, A. L., Roy,  
S., Shchukin, D. G., Skirtach, A. G., Stevens, M. M.,  
Sukhorukov, G. B., Weiss, P. S., Yue, Z., Zhu, D., Parak, W. J.  
ACS Nano 13(6) (2019) 6151-6169

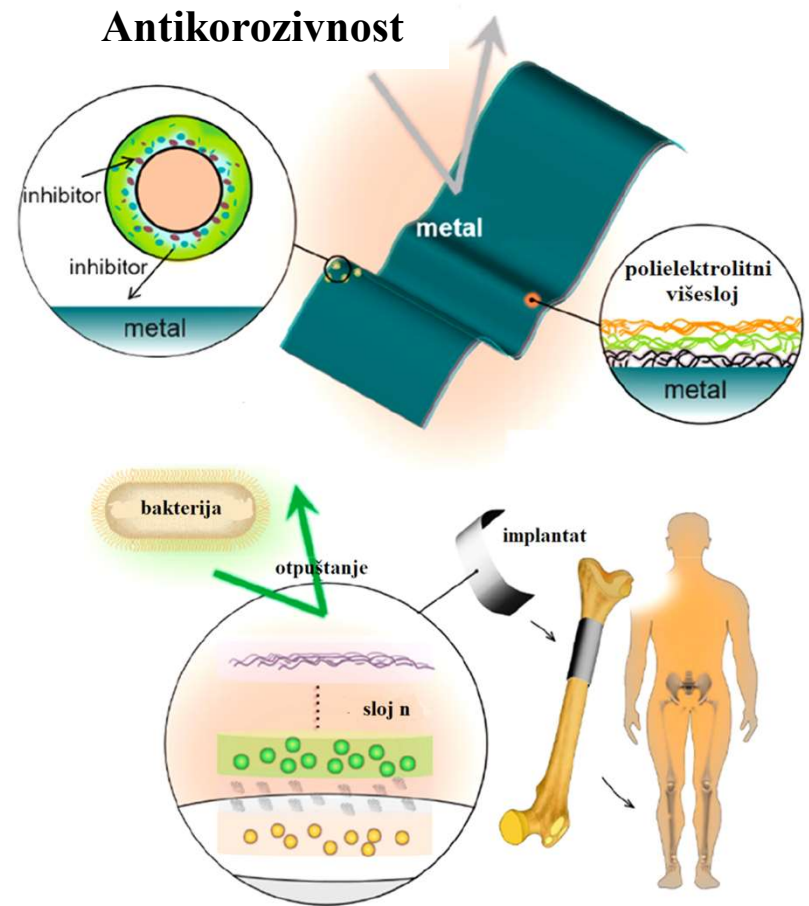
# Polielektrolitni višeslojevi i sloj po sloj metoda

## Sloj-po-sloj metoda (eng. *Layer-by-Layer*)

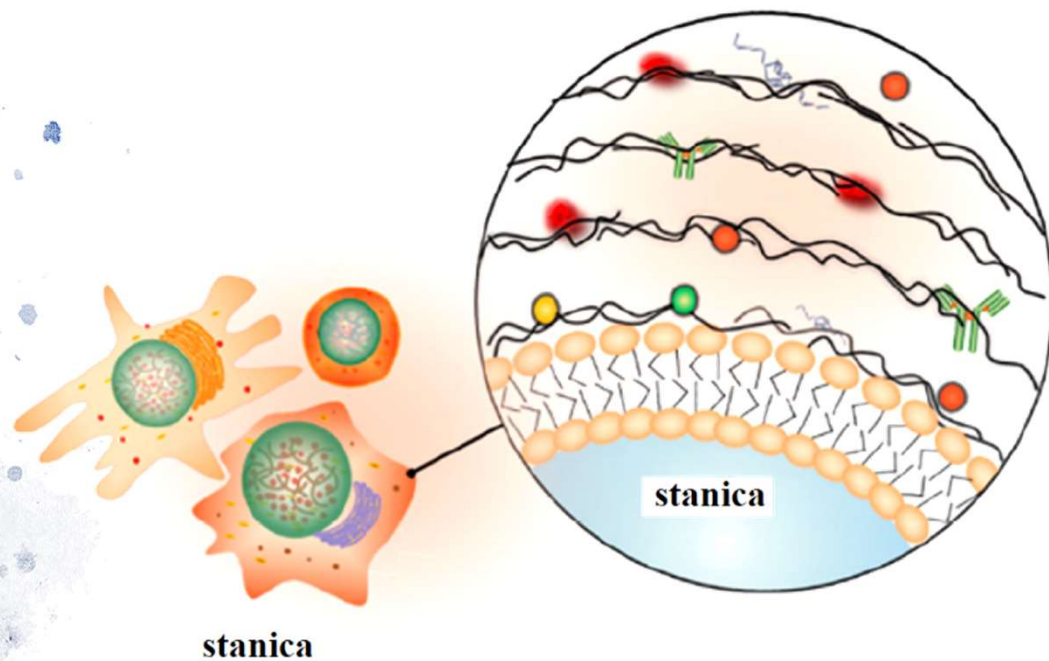
Polielektrolitni višeslojevi – elektrostatske interakcije u prvom planu



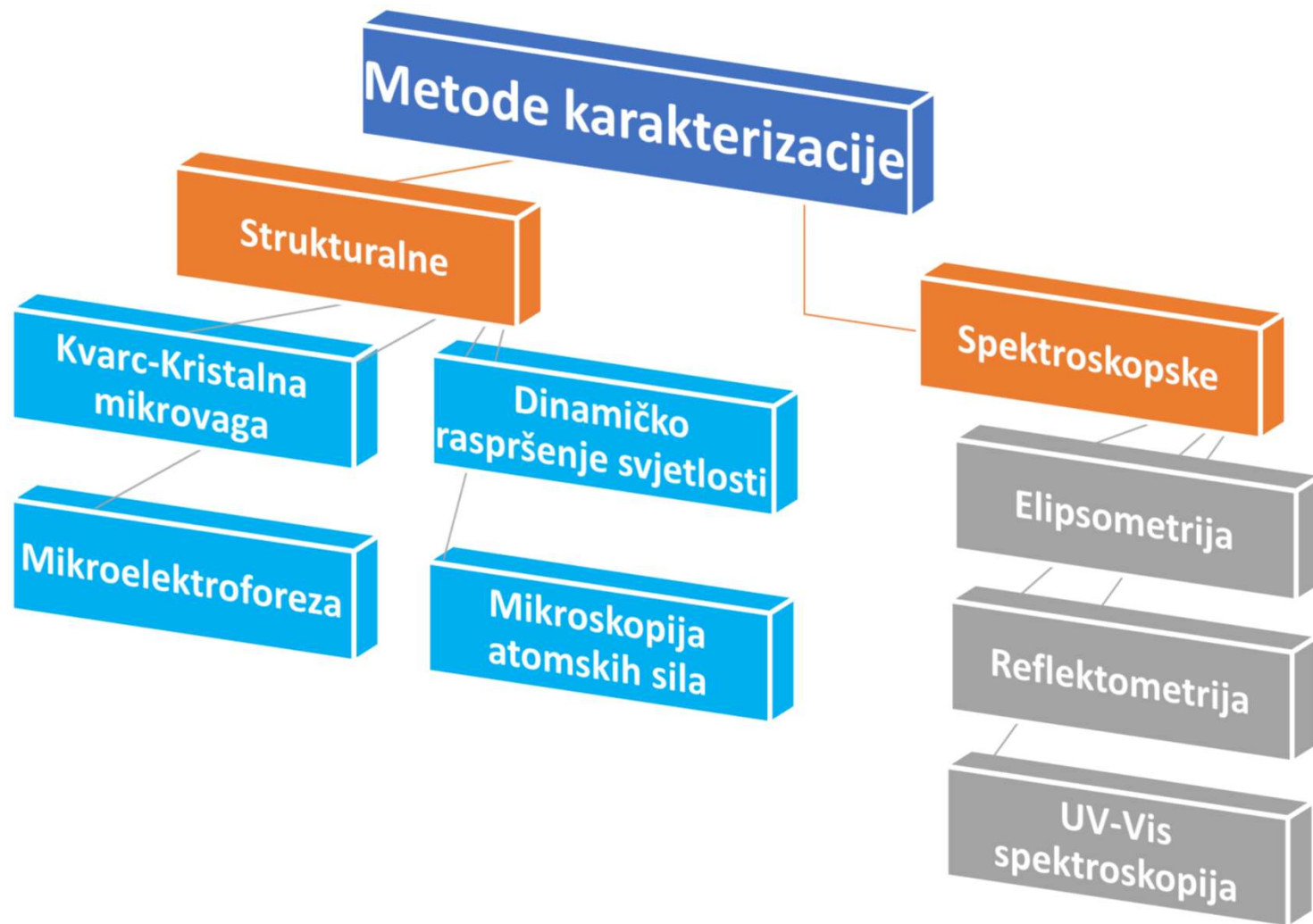
# Primjena površina nastalih sloj-po-sloj metodom



Primjena  
površina nastalih  
sloj-po-sloj  
metodom



Sustavi za dostavu terapija –  
Drug delivery

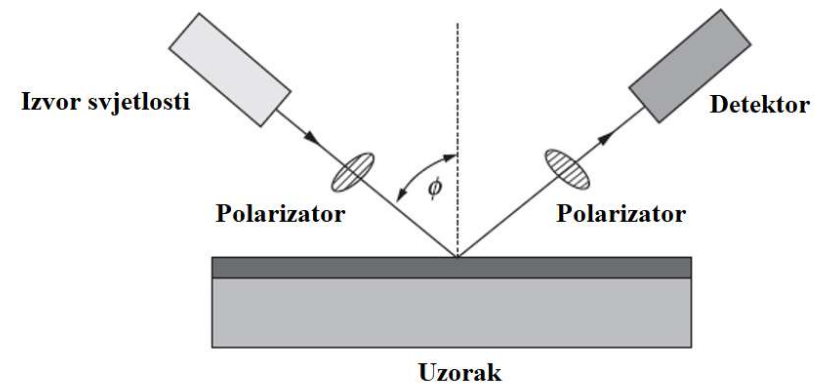


# Elipsometrija

- Promjena stanja polarizacije eliptički polariziranog svjetla

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta}$$

- Određivanje debljine višesloja – od nekoliko angstroma do nekoliko mikrometara
- Linearan i eksponencijalan rast višeslojeva plazmidske DNA i hiperrazgranatog poli(amido amina) – stanična adhezija




# Optička reflektometrija

- Kontinuirano i kvantitativno određivanje količine adsorbiranih tvari na ravnoj i glatkoj površini
- Praćenje adsorpciju i desorpcije polielektrolitnih višeslojeva
- Promjena polarizacije mjeri se detekcijom intenziteta paralelne  $I_p$  i okomite  $I_o$  komponente reflektirane polarizirane svjetlosti. Omjer njihovih intenziteta naziva se signalom  $S_0$ , a promjena  $\Delta S$  je direktno proporcionalna masi adsorbiranoj na površini

$$\Gamma = \frac{\Delta S}{S_0} \frac{1}{A_s}$$

- $A_s$  faktor osjetljivosti



# Spektroskopija ultraljubičastog i vidljivog zračenja – UV-Vis

- Kvantitativna analiza

Beer-Lambertov zakon :

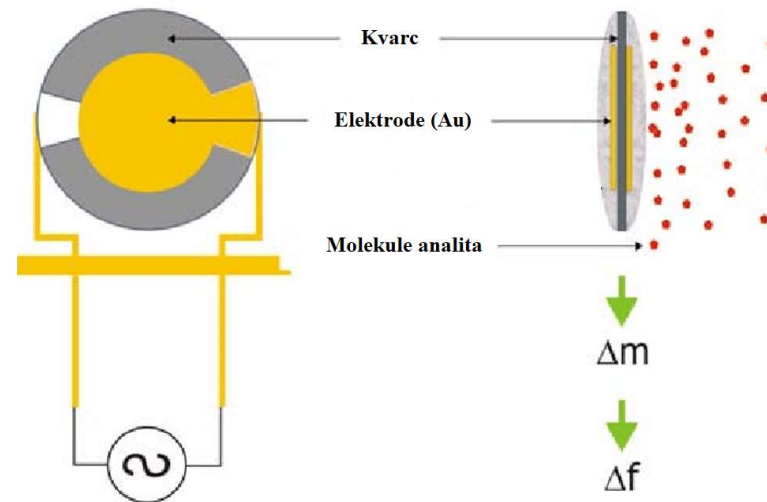
$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c L$$

- Apsorpcijski spektri polielektrolita
- Određivanje broja potrebnih ciklusa adsorpcije polielektrolita – kontrola debljine višesloja
- Optimizacija pripreme polielektrolitnih višeslojeva – ispiranje
- Oblik rasta - polielektrolitni višeslojevi kitozan/hijaluronan rastu linearno



# Kvarc-kristalna mikrovaga

- Piezoelektrični efekt
- Promjena rezonantne frekvencije u odnosu na kristal bez polielektrolitnog sloja
- Sauerbreyeva jednadžba
$$\Delta f = \frac{-2f_0^2 \Delta m}{A\sqrt{\mu_q \rho_q}}$$
- $A$  aktivna površina piezoelektričnog kristala,  $\mu_q$  modul smicanja i  $\rho_q$  gustoća kristala kvarca
- Praćenje rasta polielektrolitnog sloja i otpuštanje ibuprofena

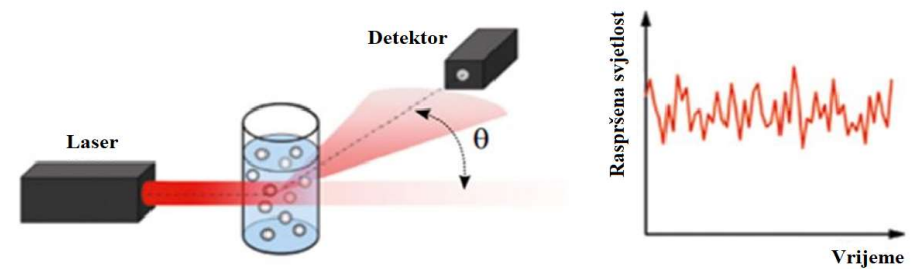


# Dinamičko raspršenje svjetlosti

- Difuzijski koeficijent – hidrodinamički promjer

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H}$$

- Karakterizacija i optimizacija sinteze šupljih nanokapsula
- Adsorpcijska gustoća – Ohshima model (Kovačević et al)

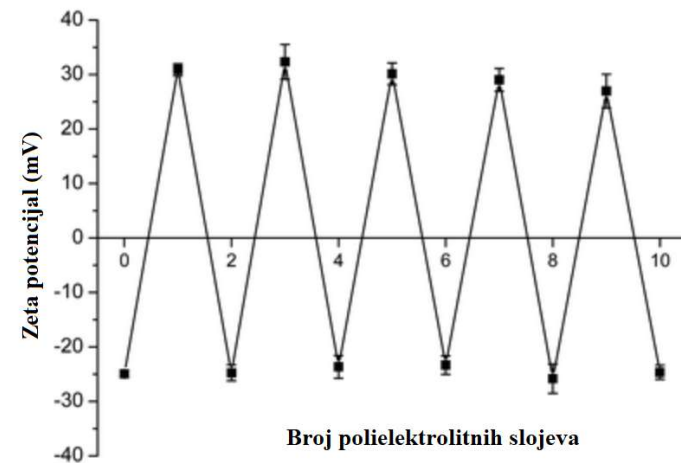
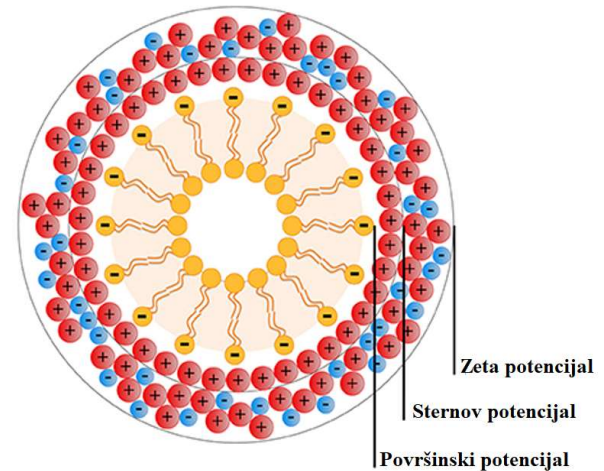


# Mikroelektroforeza

- Elektroforetska pokretljivost – elektrokinetički (zeta) potencijal
- Aproksimacija Smoluchowskog

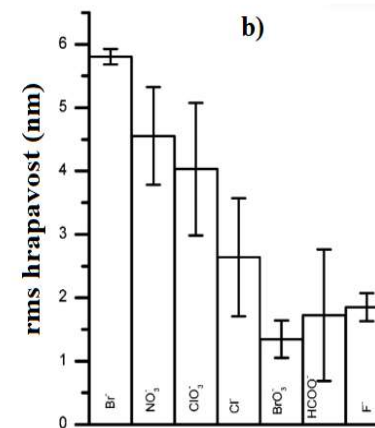
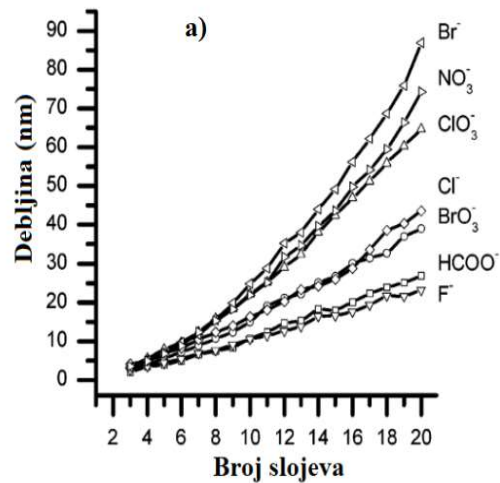
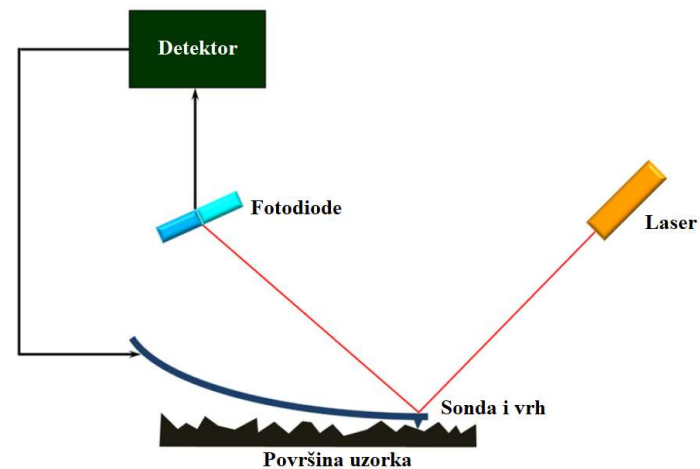
$$\mu = \frac{\zeta \varepsilon}{\eta}$$

- Predznak naboja elektrokinetičke jedinice - adsorpcijom polielektrolitnih višeslojeva se mijenja
- Stabilnost koloidne otopine



# Mikroskopija atomskih sila - AFM

- Hookov zakon – odklon od ravnotežnog položaja
- Topološki opis, hrapavost površine i debljina sloja
- Debljina polielektrolitnih višeslojeva u skladu s pozicijom protuiona u Hofmeisterovoj seriji
- Karakterizacija elastičnosti mikrokapsula





# ZAKLJUČAK

- Jednostavnosti pripreme dobro definiranih površina i velike raznolikosti sintetiziranih materijala
- Imobilizacijom antibiotika/inhibitora korozija unutar višeslojeva
- Biomimetički sustavi kontroliraju interakciju stanica s površinama
- Praćenje rasta polielektrolitnih višeslojeva strukturalnim i spektroskopskim metodama

## Literaturni izvori

1. Zhao, S., Caruso, F., Dahne, L., Decher, G., De Geest, B. G., Fan, J., Feliu, N., Gogotsi, Y., Hammond, P. T., Hersam, M.C., Khademhosseini, A., Kotov, N., Leporatti, S., Li, Y., Lisdat, F., Liz-Marzán, L. M., Moya, S., Mulvaney, P., Rogach, A. L., Roy, S., Shchukin, D. G., Skirtach, A. G., Stevens, M. M., Sukhorukov, G. B., Weiss, P. S., Yue, Z., Zhu, D., Parak, W. J. *ACS Nano* **13(6)** (2019) 6151-6169.
2. De Villiers, M. M., Otto, D. P., Strydom, S. J., & Lvov, Y. M., *Adv. Drug Deliver Rev.* **63** (2011) 701-715.
3. Richardson, J. J., Cui, J., Björnalm, M., Braunger, J. A., Ejima, H., Caruso, F., *Chem. Rev.*, **23** (2016) 14828-14867.
4. Andreeva, D. V., Fix, D., Möhwald, H., & Shchukin, D. G., *J. Mater. Chem.*, **18** (2008) 1738-1740.
5. Shchukin, D. G., Lamaka, S. V., Yasakau, K. A., Zheludkevich, M. L., Ferreira, M. G. S., & Möhwald, H., *J. Phys. Chem. C*, **112(4)** (2008) 958-964.
6. Shchukin, D. G., Shchukina, E., *Current Opinion in Pharmacology*, **18** (2014) 42–46.
7. Muzzio, N. E., Pasquale, M. A., Diamanti, E., Gregurec, D., Moro, M. M., Azzaroni, O., & Moya, S. E., *Mater. Sci. Eng. C*, **80** (2017) 677-687.
8. Moskowitz, J. S., Blaisse, M. R., Samuel, R. E., Hsu, H. P., Harris, M. B., Martin, S. D., Hammond, P. T. **31(23)** (2010) 6019-6030.
9. Muzzio, N. E.; Gregurec, D.; Diamanti, E.; Irigoyen, J.; Pasquale, M. A.; Azzaroni, O.; Moya, S. E. *Adv. Mater. Interfaces*, **4** (2017) 1600126.
10. Kotov, N. A.; Liu, Y. F.; Wang, S. P.; Cumming, C.; Eghtedari, M.; Vargas, G.; Motamedi, M.; Nichols, J.; Cortiella, J., *Langmuir*, **20** (2004) 7887–7892.
11. Lindon, J. C., Tranter, G. E., & Koppenaal, D. (2016). *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*. Academic Press. str. 475.
12. Airaksinen, V. M., *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies* William Andrew Publishing, str. 381-390.
13. H. Wang, P. K. Chu, *Surface Characterization of Biomaterials*, Elsevier, 2013, str 105-161.
14. Blacklock, J., Vetter, A., Lankenau, A., Oupický, D., Möhwald, H. *Biomaterials*, **31(27)** (2010) 7167-7174.
15. Mermut, O., & Barrett, C. J. *Analyst*, **126(11)**, (2001) 1861-1865.

## Literaturni izvori

16. Foster, A., & DeRosa, M. C., *Polymers*, **6(5)**, (2014). 631-1654.
17. Saraoğlu, H. M., Selvi, A. O., Ebeoğlu, M. A., & Taşaltın, C., *IEEE Sensors Journal*, **13(11)**, (2013) 4229-4235.
18. H. Deligöz, B. Tieke, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **441** (2014) 725– 736.
19. Carvalho, P. M., Felício, M. R., Santos, N. C., Gonçalves, S., & Domingues, M. M. (2018). *Front. Chem*, **6**, (2018) 237.
20. Bhattacharjee, S., *J. Control. Release*, **235**, (2016) 337-351
21. [wiki.anton-paar.com](http://wiki.anton-paar.com) preuzeto 25. 06. 2020.
22. Liu, Y., Yang, J., Zhao, Z., Li, J., Zhang, R., Yao, F., *J. Colloid Interface Sci*, **379(1)**, (2012) 130-140.
23. Brkljača, Z., Lešić, N., Bertović, K., Dražić, G., Bohinc, K., & Kovačević, D. *J. Phys. Chem. C*, **122(48)**, (2018) 27323-27330.
24. Carvalho, P. M., Felício, M. R., Santos, N. C., Gonçalves, S., Domingues, M. M. *Front. Chem*, **6**, (2018) 237.
25. Fan, J., Liu, Y., Wang, S., Liu, Y., Li, S., Long, R., Kankala, R. K., *RSC Advances*, **7(52)**, (2017) 32786-32794.
26. D. J. Shaw, *Introduction to Colloid & Surface Chemistry*, Butterworth Heinemann, Oxford, 1992, str. 174–199.
27. Lobo, R. F. M., Pereira-da-Silva, M. A., Raposo, M., Faria, R. M., & Oliveira Jr, O. N., *Nanotechnology*, **10(4)**, (1999) 389.