

Struktura i svojstva sustava polimer/kvantne točke

Šubarić, Domagoj

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:859087>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-22**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Domagoj Šubarić

STRUKTURA I SVOJSTVA SUSTAVA
POLIMER/KVANTNE TOČKE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Članovi povjerenstva: Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević
Dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić
Dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, rujan 2017.

SAŽETAK

Polimerni nanokompoziti kao što su sustavi polimer/kvantne točke u začetcima njihovog istraživanja, prvenstveno su sintetizirani kako bi se pokušala poboljšati svojstva pojedinih komponenti sustava.

Ovaj rad daje pregled istraživanja koja se bave sintezom i testiranjem svojstava pojedinih sustava polimer/kvantne točke različitih izvedbi kao što su sustavi polimerni koloidi/kvantne točke, naizmjenični slojevi polimer/kvantne točke, te sustavi s kvantnim točkama u masi polimerima i tankim polimernim filmovima. Različite izvedbe sustava posljedično zahtijevaju različite načine sinteze, koje utječu na različita svojstva i područja primjene sustava polimer/kvantne točke.

Pregledom brojnih publikacija koje opisuju istraživanja sustava polimer/kvantne točke, pokazano je kako je kontroliranom sintezom kvantnih točaka, odabirom povoljnog polimera, te jednostavnom pripravom sustava polimer/kvantne točke moguće poboljšati svojstva kvantnih točaka u područjima njihove primjene.

Ključne riječi: polimeri, kvantne točke, modifikacija kvantnih točki, sustavi polimer/kvantne točke, primjena sustava polimer/kvantne točke

ABSTRACT

At the inception of their research, polymer nanocomposites such as polymer/quantum dots systems were primarily synthesized in order to improve the properties of certain system components.

This paper provides an overview of the researches involved in the synthesis and testing of the properties of individual polymer/quantum dots systems of various performances such as polymeric colloids/quantum dots systems, alternating layers of polymer/quantum dots systems, and systems of quantum dots in bulk polymers and thin polymer films. Different system performances therefore require different synthesis modes, which affect the different properties and application areas of the polymer/quantum dots systems.

By reviewing numerous publications describing the research of the polymer/quantum dots systems, it has been shown that by using the controllable quantum dot synthesis, selecting the favorable polymer, and using the fairly simple synthesis methods of polymer/quantum dots systems, quantum dot properties can be improved in the areas of their applications.

Key words: polymers, quantum dots, quantum dot modifications, polymer/quantum dots systems, polymer/quantum dot applications

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Polimerni materijali	2
2.1.1. Struktura polimernih materijala	2
2.1.1.1. Statički aspekti strukture	3
2.1.1.1.1. Veličina makromolekule	3
2.1.1.1.2. Broj tipova ponavljanih jedinica u makromolekuli	5
2.1.1.1.3. Opći izgled makromolekule.....	6
2.1.1.1.3.1. Linearne makromolekule.....	6
2.1.1.1.3.2. Granate makromolekule	6
2.1.1.1.3.3. Umrežene makromolekule.....	7
2.1.1.1.3.4. Ljestvaste makromolekule.....	8
2.1.1.1.4. Konfiguracija makromolekule.....	8
2.1.1.1.5. Konformacija makromolekule.....	11
2.1.1.2. Dinamički aspekt strukture.....	16
2.1.1.2.1. Kinetičke jedinice makromolekula.....	16
2.1.1.2.2. Relaksacijski procesi	16
2.1.1.3. Nadmolekulna struktura polimera	17
2.1.1.3.1. Amorfni polimeri.....	18
2.1.1.3.2. Kristalni i kristalasti polimeri.....	18
2.1.1.3.2.1. Kristalizacija iz jako razrijeđenih otopina	19
2.1.1.3.2.2. Kristalizacija iz koncentriranih otopina i taljevina.....	20
2.1.1.3.3. Orijentacija	21
2.2. Kvantne točke.....	22
2.2.1. Sinteza kvantnih točaka.....	22
2.2.2. Struktura kvantnih točaka.....	23
2.2.3. Modifikacija kvantnih točaka	23
2.2.3.1. Modifikacija amfiličnim polimerima.....	24
2.2.3.2. Modifikacija multidentatnim polimernim ligandima.....	25
2.2.3.3. Modifikacija polimerima funkcionaliziranim na krajevima lanca.....	26
2.2.3.4. Dendrimerima enkapsulirane kvantne točke	27
2.2.4. Svojstva kvantnih točaka.....	28

2.2.5.	Primjena kvantnih točaka	30
2.2.5.1.	Primjena kvantnih točaka u nanobiotehnologiji	30
2.2.5.2.	Primjena kvantnih točaka u nanoelektronici	32
2.3.	Polimerni nanokompoziti	33
2.3.1.	Utjecaj veličine čestice punila na svojstva nanokompozita	34
2.3.2.	Utjecaj veličine međupovršine na svojstva nanokompozita	34
2.3.3.	Morfologija kompozita	35
2.3.4.	Udio matrice u međufaznom sloju	35
3.	PREGLEDNI DIO	37
3.1.	Polimerni koloidi	37
3.1.1.	Emulzijska i disperzijska polimerizacija monomera u prisutnosti kvantnih točaka	37
3.1.2.	Unošenje kvantnih točaka u polimerne čestice već pripravljenog polimernog koloida	39
3.1.3.	In-situ sinteza kvantnih točaka u polimernim mikročesticama i nanočesticama polimera	42
3.2.	Naizmjenični slojevi polimer/kvantne točke	43
3.3.	Kvantne točke u masi polimera i tankim polimernim filmovima	47
4.	ZAKLJUČAK	54
5.	LITERATURA	56
6.	ŽIVOTOPIS	58

1. UVOD

Razvojem kemijske industrije, polimeri se sve više koriste kao polazne sirovine za izradu jeftinih, visoko kvalitetnih i stabilnih materijala. Sintetski se polimeri u pojedinim slučajevima pokazuju kao izvrsna alternativa određenim prirodnim materijalima. Zbog velikog broja sintetiziranih polimera, koji raste iz dana u dan, izbor pogodnih polimera u kemijskoj industriji je pojednostavljen. Fizikalna i kemijska priroda polimera, te načini sinteze polimera uvelike utječu na primjenjiva svojstva polimera.

Razvitak tehnologije i tržišni zahtjevi sve više streme ka smanjenju dimenzija procesa i posljedično procesne opreme. Takve potrebe otvorili su put za razvitak nanotehnologije. Nanoobjekti kao što su kvantne točke, osim svojih nanodimenzija, pokazuju i prednosti nad konvencionalnim materijalima, zbog mogućnosti određivanja njihovih svojstava pri samoj sintezi, te osjetljivosti na veliki broj vanjskih podražaja.

Svojstva kvantnih točaka nastoje se očuvati i čak poboljšati korištenjem povoljnih medija koji omogućuju njihovu primjenu u većem spektru disciplina u kojemu konvencionalna primjena kvantnih točaka nije konkurentna. Takvi su mediji polimeri koji čine stabilne kompozite s kvantnim točkama.

Cilj ovog rada je pregled dosadašnjih znanstvenih spoznaja o načinima sinteze sustava polimer/kvantne točke, njihovim svojstvima, područjima njihove primjene te prednostima i nedostacima koje ovi sustavi posjeduju kao alternative konvencionalnim načinima primjene u određenim disciplinama.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polimerni materijali^{1,2}

Polimeri predstavljaju kondenzirane sustave makromolekula koje čine strukturni elementi pri čemu svaki strukturni element koji čini takav sustav ima visoki stupanj individualnosti, kako u samoj funkciji određenog polimera, tako i u interakciji s ostalim strukturnim elementima. Vrlo velike relativne molekularne mase (od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna), te vrlo velike dimenzije (promjera od 10 do 1000 nm) neke su od glavnih karakteristika makromolekula. Makromolekule sastoje se od velikog broja atoma koji su organizirani u veliki broj ponavljanih strukturnih jedinica ili mera.²

Današnja definicija nalaže da se polimeri sastoje od od dugih i savitljivih makromolekula koje stalno mijenjaju oblik, te ne sadrže za svaku polimernu vrstu određen i konstantan broj ponavljanih jedinica (mera). Prema IUPAC-ovoj definiciji, broj ponavljanih jedinica mora biti toliko velik, da se oduzimanjem ili dodavanjem jedne jedinice, većina svojstava određenog polimera značajno ne mijenja.¹

Stupanj polimerizacije, \overline{DP} , (eng. degree of polymerization), predstavlja broj ponavljanih jedinica polimera, koji umnoškom s molekularnom masom ponavljane jedinice, M_0 , daje molekularnu masu polimera, \overline{M}_n :

$$\overline{M}_n = \overline{DP} M_0 \quad (1)$$

Mali stupanj polimerizacije (oko deset), i molekularna masa $\overline{M}_n \leq 1500$, karakteristike su viskoznih kapljevina ili lako taljivih krutina koje se naziva oligomerima. Veliki stupanj polimerizacije kao i molekularne mase $\overline{M}_n \geq 10000$, čine molekule koje se otapaju uz prethodno bubrenje i uglavnom tvore čvrste filmove ili vlakna.²

Termin polimer se koristi prvenstveno kao naziv za materijale izgrađene od molekula visokog stupnja polimerizacije, dok se molekule nazivaju polimerne molekule ili makromolekule.

2.1.1. Struktura polimernih materijala

Veliki broj strukturnih prostornih oblika polimernih molekula omogućen je njihovom makromolekularnom prirodom. Makromolekule su u pravilu lančane strukture za čiji je lančani oblik odgovoran niz ponavljanih jedinica. U molekulama su atomi pozicionirani ovisno o njihovom prostornom razmještanju ili stereoisomerima.

Struktura tvari, ujedino i polimera, iskazuje se kroz statistički i dinamički aspekt strukture.

Statistički aspekt strukture opisuje geometriju molekule, odnosno tipove i međusobne položaje strukturnih elemenata. U većini razmatranja strukture, ovaj se aspekt smatra ključnim, stoga se često struktura proučava isključivo u užem, statičkom smislu.

Dinamički aspekt strukture opisuje gibljivost molekula, odnosno povezuje fizička svojstva molekule (odgovori na vanjske sile) i strukturu tvari. Kao takav, ovaj aspekt predstavlja vrlo važnu komponentu pri odabiru polimernih molekula za izradu polimernih materijala, ovisno o njihovoj performansi za određenu funkciju.

Statički i dinamički aspekt nedjeljivi su jedan od drugog, jer se u molekulnim strukturama pri temperaturama od praktičnog interesa strukturni elementi gibaju barem oko ravnotežnih položaja.²

2.1.1.1. Statički aspekti strukture

Struktura makromolekule definirana je veličinom, brojem tipova ponavljanih jedinca, općim izgledom, konfiguracijom i konformacijom makromolekule.

2.1.1.1.1. Veličina makromolekule

Sintetski polimeri su polidisperzni sustavi makromolekula različitog broja ponavljanih jedinica i posljedično različitih molekulskih masa, stoga je sintetske polimere kao što su poliplasti (plastični materijali) potrebno karakterizirati pomoću prosječne molekularne mase i raspodjele molekulskih masa.

Određivanje vrijednosti molekulskih masa, kao i polidisperznosti polimera, predstavljaju vrlo važan korak pri odabiru primjenjivih polimernih materijala, jer većina fizičkih, kemijskih i primjenskih svojstava uvelike ovisi o njihovim vrijednostima.

Prosječna molekularna masa nema jednoznačnu definiciju jer prvenstveno ovisi o eksperimentalnoj metodi kojom se određuje. Stoga postoji:

Brojčani prosjek relativnih molekulskih masa (\overline{M}_n), predstavlja aritmetičku sredinu masa svih prisutnih molekula. Određuje se mjerenjem broja molekula n_i od kojih svaka ima molekularnu masu M_i :

$$\overline{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + n_4 M_4 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + \dots} \quad (2)$$

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (3)$$

Koligativna svojstva razrijeđenih polimernih otopina ovise o broju prisutnih molekula u otopini, stoga se vrijednost brojčanog prosjeka molekulskih masa određuje mjerenjem takvih svojstava, od kojih su najvažniji osmotski tlak pri difuziji kroz polupropusnu membranu, metode određivanja krajnjih skupina prisutnih u polimeru, te povišenje vrelišta i sniženje ledišta.

Maseni prosjek relativnih molekulskih masa (\overline{M}_w), definira se kao doprinos u masi svake pojedine skupine makromolekula u polimeru. $\sum n_i M_i$ predstavlja ukupnu, zamišljenu molekularnu masu svih prisutnih molekula, stoga maseni udio svake molekularne skupine iznosi:

$$x_i = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i} \quad (4)$$

Zbrajanjem masenog doprinosa svake skupine prisutnih molekula i odgovarajuće molekularne mase dobiva se izraz za maseni prosjek relativnih molekulskih masa:

$$\overline{M}_w = \frac{n_1 M_1}{\sum n_i M_i} M_1 + \frac{n_2 M_2}{\sum n_i M_i} M_2 + \frac{n_3 M_3}{\sum n_i M_i} M_3 + \dots \quad (5)$$

odnosno,

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (6)$$

Vrijednost masenog prosjeka molekularnih masa eksperimentalno se određuje metodama mjerenja inteziteta rasipanja svjetlosti, odnosno sekundarnog zračenja na polimernim molekulama u otopini, te mjerenjem brzine sedimentacije polimernih molekula ultracentrifugiranjem u otopinama.

Z-prosjek molekularnih masa (\overline{M}_z), uzima u obzir i oblik čestica, odnosno utjecaj inercije, uz broj i veličinu čestica:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} \quad (7)$$

Određuje se mjerenjem sedimentacijske ravnoteže polimernih molekula ultracentrifugiranjem vrlo razrijeđenih polimernih otopina.

Viskozni prosjek relativnih molekularnih masa (\overline{M}_v), dobiva se vrlo jednostavnom i često primjenjivanom metodom mjerenja viskoznosti polimernih otopina, prema izrazu:

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum n_i M_i^{1+\alpha}}{\sum n_i M_i} \right)^{1/\alpha} \quad (8)$$

Molekularna masa i viskoznost polimerne otopine povezane su graničnim brojem viskoznosti $[\eta]$, Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada jednadžbom:

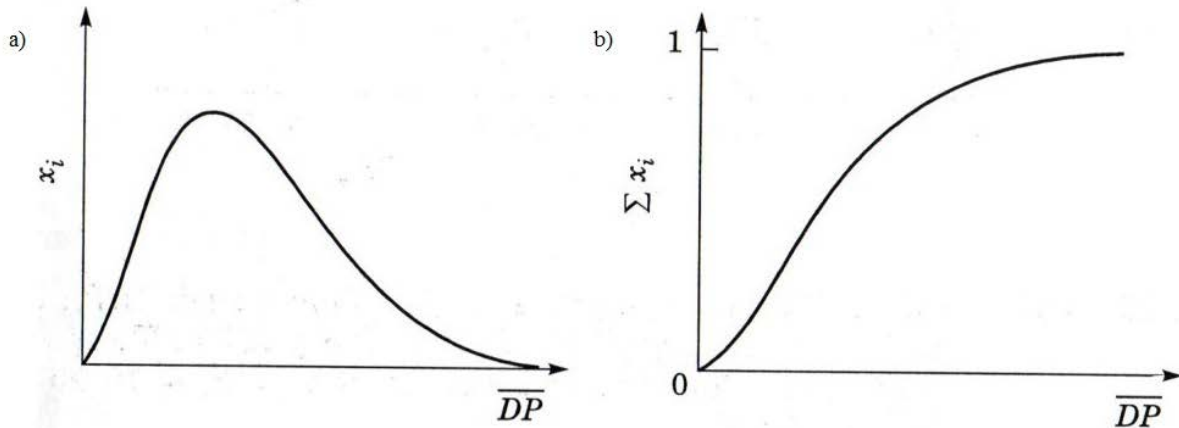
$$[\eta] = K \overline{M}_v^\alpha \quad (9)$$

Konstante K i α ovise o temperaturi, vrsti polimera i vrsti otapala, te se za većinu polimera nalaze u priručnicima. Viskozimetrijsko mjerenje je relativna metoda određivanja molekularnih masa određenog polimera jer je prvotno potrebno odrediti ovisnost viskoznog prosjeka relativnih molekularnih masa o graničnom broju viskoznosti.

Raspodjela molekularnih masa procjenjuje polidisperznost uzorka, te se dobija na temelju omjera masenog i brojčanog prosjeka molekularnih masa. Za monodisperzne sustave vrijedi jednakost $\overline{M}_w \cong \overline{M}_n$, dok je u polidisperznim sustavima $\overline{M}_w > \overline{M}_n$. Što je veća razlika između masenog i brojčanog prosjeka molekularnih masa, sustav je polidisperzniji. Svi sintetski polimeri su polidisperzni i za njih vrijedi poredak: $\overline{M}_z > \overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$. Omjer heterogenosti definira se kao omjer masenog i brojčanog prosjeka molekularnih masa. Za tehnološke polimere, taj omjer iznosi 1,7-3.

Krivulja raspodjele molekularnih masa daje najpotpuniju predodžbu o polidisperznosti polimernog sustava, te pokazuje relativnu učestalost pojedinih molekularnih vrsta u polimeru. Najčešće se prikazuje kao ovisnost masenog (w_i) ili molnog (x_i) udjela, o molekularnoj masi

(M_i), odnosno stupnju polimerizacije (DP). Krivulja može biti prikazana u integralnom i diferencijalnom obliku. Najvažnije značajke koje definiraju diferencijalnu krivulju jesu položaj njezinog maksimuma, te ukupna širina. Veća širina krivulje predstavlja veću polidisperznost polimera.



Slika 1. Raspodjela molnog udjela (x_i) stupnja polimerizacije (\overline{DP}): a) kontinuirana diferencijalna, b) kontinuirana integralna¹

2.1.1.1.2. Broj tipova ponavljanih jedinica u makromolekuli

Obzirom na broj vrsta polimernih jedinica razlikujemo homopolimere, te kopolimere.

Homopolimeri se definiraju kao polimeri koji se sastoje od makromolekula kemijski istovrsnih ponavljanih jedinica, dok se polimeri koji sadrže dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica nazivaju kopolimeri.

Temeljna četiri rasporeda ponavljajućih jedinica daju nazive kopolimera:

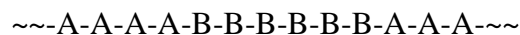
U statističkom kopolimeru ponavljane jedinice se ponavljaju slučajnim redom:



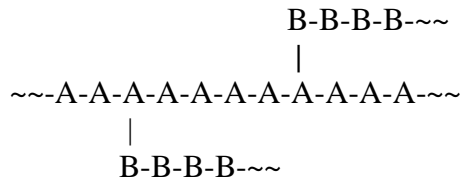
U alternirajućem kopolimeru ponavljane se jedinice pojavljuju određenim pravilnim redoslijedom:



U blok-kopolimerima se u lančastom nizu smjenjuju duži odsječci jednom ili drugom vrstom ponavljanih jedinica:



U cijepljenim kopolimerima se na glavni lanac koji se sastoji od jednog tipa ponavljanih jedinica vežu kraći lanci drugog tipa ponavljanih jedinica:



2.1.1.1.3. Opći izgled makromolekule

S obzirom na opći izgled makromolekule mogu biti linearne, granate, umrežene i ljestvaste.

2.1.1.1.3.1. Linearne makromolekule

Bez obzira je li lanac izdužen ili klupčast, ponavljane jedinice makromolekula vezane su u kontinuiranom nizu u lancu, u kojem je svaka ponavljana jedinica vezana sa samo dvije susjedne ponavljane jedinice, dok molekula ima samo dvije krajnje skupine. Konačna svojstva polimera nisu uvjetovane krajnjim skupinama zbog velikog broja ponavljanih jedinica.²



Slika 2. Shematski prikaz linearnih makromolekula²

2.1.1.1.3.2. Granate makromolekule

U granatim makromolekulama bočni lanci manjeg stupnja polimerizacije vezani su za neke od ponavljanih jedinica glavnog lanca. Svojstva granatih makromolekula određena su rasporedom i veličinom bočnih lanaca. Makromolekula zadržava većinu svojstava linearne makromolekule ukoliko su bočni lanci relativno kratki u usporedbi s glavnim lancem, dok se u slučaju velike duljine bočnih lanaca i pojavom ispreplitanja bočnih lanaca ta sličnost gubi. Polimer s kraćim bočnim lancima ima veću središnost strukture, gušće pakovanje molekula, što rezultira većim stupnjem kristalnosti i većom gustoćom.²



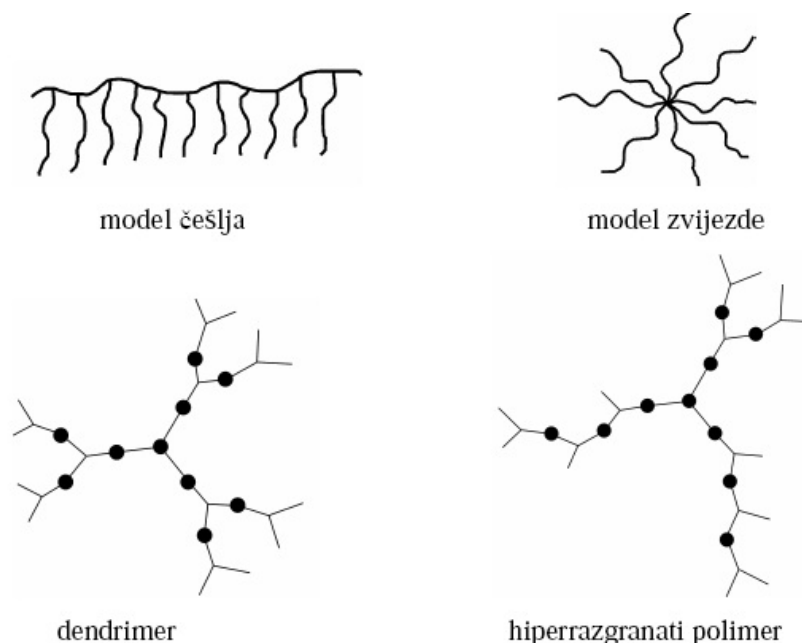
Slika 3. Shematski prikaz granatih makromolekula²

Postoje različiti modeli granjanja kao što su model češlja, model zvijezde, dendridi.

Kopolimeri oblika češlja prikazuju se kao pravilni graft (cijepljeni) kopolimeri u kojem su točke graftiranja jednoliko raspoređene duž glavnog lanca.

Zvezdasti kopolimeri sastavljeni su od tri ili više polimernih lanaca približno jednake duljine koje izlaze iz središnje konstrukcijske jedinice.

Dendridni polimeri molekule su nelinearne, jako razgranate strukture, te se dijele na dendrimere i hiperrazgranate polimere. Dendrimeri su regularno razgranati monodisperzni polimeri s točno određenom funkcijom i poznatim brojem krajnjih skupina. Hiperrazgranati polimeri su statistički razgranati polimeri široke raspodjele molekulnih masa i manje savršenog globularnog oblika, sličnih kemijskih svojstava kao dendrimerima.²



Slika 4. Modeli granjanja makromolekula²

2.1.1.1.3.3. Umrežene makromolekule

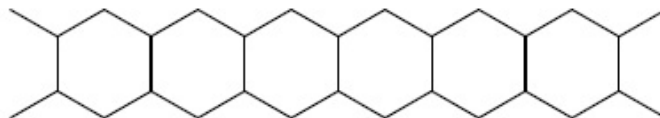
U umreženim makromolekulama bočni lanci su međusobno povezani kovalentnim vezama. Ponavljane jedinice spojene su u jednu trodimenzijsku mrežu, te nema glavnog lanca. Takvi polimeri pokazuju svojstva netopljivosti, termostabilnosti i dr.²



Slika 5. Shematski prikaz umrežene makromolekule²

2.1.1.1.3.4. Ljestvaste makromolekule

Ljestvaste makromolekule su dvolančane linearne makromolekule u kojima su ponavljane jedinice dvaju lanaca vezane međusobno s po dvije kemijske veze. Takve se makromolekule manifestiraju kao niz prstenastih struktura koje zajedno daju oblik ljestava.²



Slika 6. Shematski prikaz ljestvaste makromolekule²

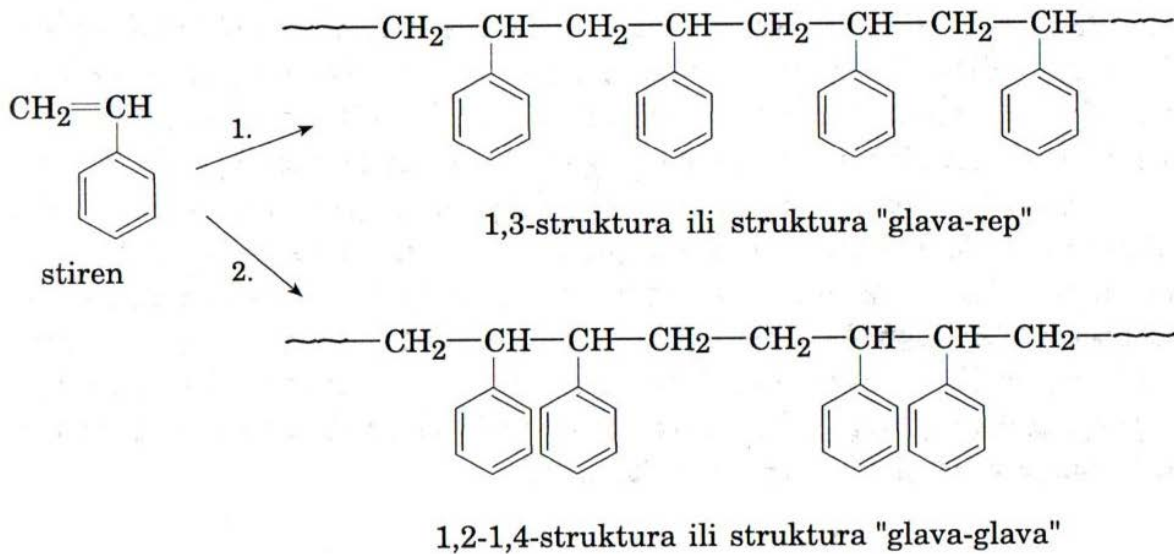
2.1.1.1.4. Konfiguracija makromolekule

Konfiguracija makromolekula definira se kao prostorni razmještaj skupina atoma oko ugljikovog atoma, odnosno broj tipova ponavljanih jedinica, kemijsku strukturu ponavljanih jedinica te redoslijed i način vezanja ponavljanih jedinica. Hijerarhijske razine strukturiranja makromolekula su konfiguracija ponavljane jedinice, bliski konfiguracijski poredak, daleki konfiguracijski poredak, te konfiguracija makromolekula kao cjeline.

Konfiguracija ponavljane jedinice definira konfiguraciju bočnih skupina, kao primjerice orto- ili para- izomeri, no za složenije ponavljane jedinice potrebno je definirati konfiguraciju atoma koji čine okosnicu makromolekularnog lanca. Razlika monomera i ponavljane jedinice očituje se u konfiguraciji ponavljane jedinice.

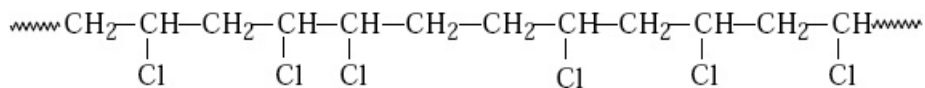
Bliski konfiguracijski poredak definira vezu među susjednim ponavljanim jedinicama. Ako ponavljana jedinica nije potpuno simetrična bliski konfiguracijski poredak može biti raznovrstan. Tako da su moguće konfiguracijske strukture:

Regularne veze predstavljaju pravilan poredak ponavljanih jedinica duž makromolekularnog lanca. Takvi se polimeri nazivaju regularni ili pravilni. Vezivanje se manifestira kao 1,3- struktura, tj. struktura „glava-rep“ ili 1,2-, 1,4- struktura, tj. struktura „glava-glava“, odnosno „rep-rep“.



Slika 7. Primjeri konfiguracije polistirena¹

Neregularne veze se pojavljuju ako se u nekom dijelu polimernog lanca s određenim tipom veza („glava-rep“ ili „glava-glava“) pojavi druga vrsta veze. Time se remeti redoslijed ponavljanih jedinca lanca. Polimeri s takvim nepravilnim vezama, nazivaju se nepravilnim polimerima. Neregularnu strukturu posjeduju pretežito razgranati polimer.

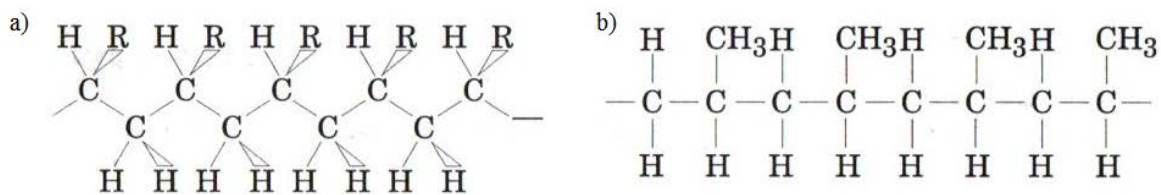


Slika 8. Neregularni poli(vinil-klorid)²

Taktni polimeri definirani su kao regularni polimeri kojima se molekule sastoje od samo jedne vrste ponavljanih, konfiguracijskih jedinica koje su povezane istim slijedom. Takve konfiguracijske jedinice imaju pravilan raspored svih atoma u prostoru.

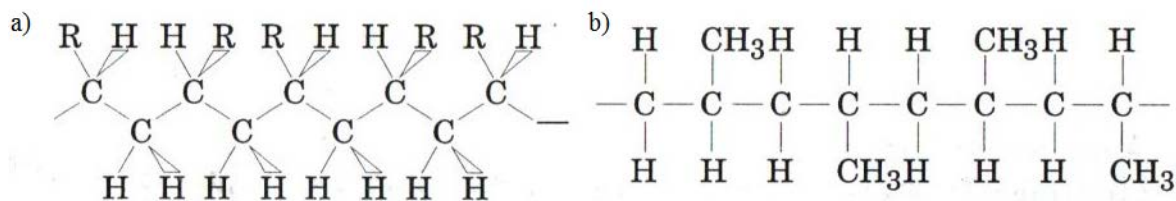
Obzirom na oblik ponavljane konfiguracijske jedinice taktni polimeri se dijele na izotaktne i sindiotaktne polimere.

Izotaktni polimeri su polimeri u kojima je ponavljana konfiguracijska jedinica identična osnovnoj konfiguracijskoj jedinici, tj. ponavljana jedinica je uvijek u istom konfiguracijskom obliku. Kod vinilnih polimera bočne se skupine, odnosno supstituenti nalaze s jedne strane polimernog lanca.



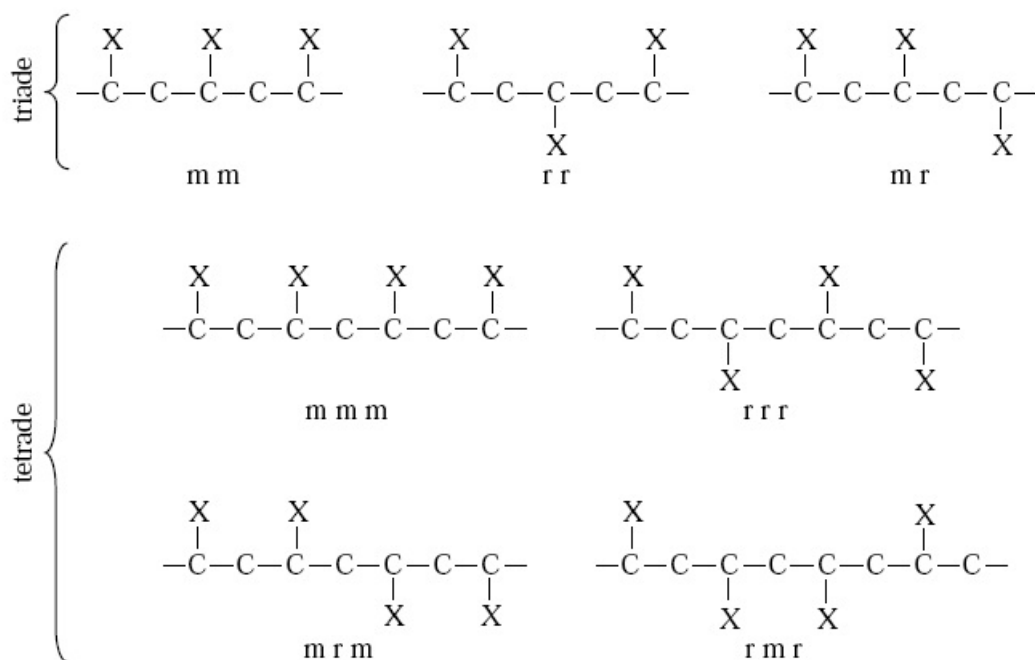
Slika 9. a) Izotaktna konfiguracija, b) Izotaktni polipropilen²

Sindiotaktni polimeri su regularni polimeri čiji ugljikovi atomi temeljnog lanca naizmjenice zauzimaju suprotne konfiguracije. Kod vinilnih polimera se bočne skupine nalaze na suprotnim stranama temeljnog lanca makromolekule.



Slika 10. a) Sindiotaktna konfiguracija, b) Sindiotaktni polipropilen²

Stereoregularni polimeri definirani su kao regularni polimeri kod kojih se molekule sastoje od samo jedne vrste ponavljanih, stereoregularnih jedinica povezanih istim slijedom. Definiranje konfiguracije svih stereoizomernih mjesta u stereoregularnom polimeru je esencijalno, što čini razliku između taktnih i stereoregularnih polimera. Ako se makromolekule sastoje od duljih sekvenca taktne ili stereoregularne konfiguracije polimer se označava kao taktni blok polimer ili stereo blok polimer. Dvije sukcesivne taktne jedinice stvore diade, tri jedinice tvore triade, četiri tvore tetrade itd. Blokovi u kojima oba kiralna atoma imaju istu stereokonfiguraciju označavaju se sa m, odnosno „meso“ (npr. d d), dok se blokovi s racemskim jedinicama označavaju slovom r, odnosno „racemo“ (npr. d l).²



Slika 11. Blokovi s kiralnim atomima iste konfiguracije²

Ataktni polimeri predstavljaju regularne polimere u kojemu se molekule sastoje od jedne vrste ponavljanih jedinica istog slijeda, koje se pojavljuju u više nasumično raspoređenih osnovnih konfiguracijskih oblika. Polimeri s većim brojem kiralnih mjesta u osnovnoj konfiguracijskoj jedinici mogu biti ataktni s obzirom na pojedinačna kiralna mjesta ili s obzirom na sva kiralna mjesta, ovisno o tipu njihove raspodjele u lancu.

Daleki konfiguracijski poredak definira konfiguraciju znatnih dijelova makromolekula koje su sastavljeni od velikog broja ponavljanih jedinica. Tako su opisani nizuovi ponavljanih jedinica iste stereoregularnosti (steroblokovi) i nizovi raznih tipova ponavljanih kopolimernih jedinica.

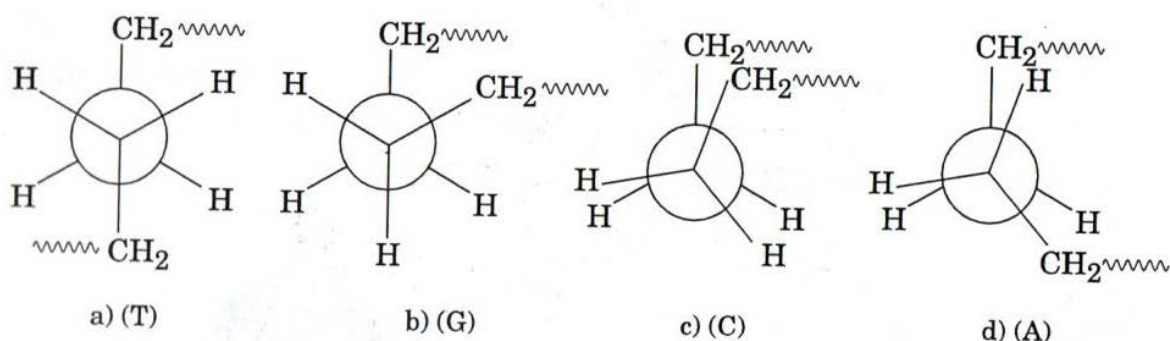
Konfiguracija makromolekule kao cjeline obuhvaća opći izgled molekule, kao što su npr. linearnost, granatost i dr. Bočni lanci s glavnim lancem u granatim molekulama mogu tvoriti razne strukturne oblike, te je moguća određena regularnost u tim oblicima. Umrežene makromolekule mogu pokazivati strukturne regularnosti stoga je regularna struktura takvih trodimenzijski umreženih makromolekula analogna kristalnoj rešetki.

2.1.1.1.5. Konformacija makromolekule

Velika raznovrsnost konformacija makromolekula rezultat je njihove složenosti i hijerarhiji u razinama strukturiranja makromolekula. Energijski povoljne konformacije ostvaruju se unutrašnjim gibanjem makromolekule, pri čemu ne dolazi do mijenjanja koordinata centra mase makromolekule jer se jedan dio ili jedna skupina atoma u makromolekuli gibaju u odnosu na preostali dio ili skupinu atoma. S obzirom na ovisnost konformacije makromolekule o interakcijama susjednih i udaljenih mera, postoji konformacija ponavljane jedinice, bliski konformacijski poredak, daleki konformacijski poredak, te konformacija makromolekule u cjelini.

Konformacija ponavljane jedinice opisuje se rotacijom bočnih ogranaka u ponavljanoj jedinici, dok se kod složenijih ponavljanih jedinica opisuje rotacijom oko kemijskih veza među atomima u okosnici lanca. Gibanja unutar ponavljanih ovisna su o susjednim ponavljanim jedinicama zbog intramolekularnih interakcija atoma i molekulnih skupina iz raznih ponavljanih jedinica, što čini razliku između internih gibanja makromolekula i malih molekula. Rotacije bočnih ogranaka makromolekule više su ograničene od rotacija istih skupina u monomerima.

Bliski konformacijski poredak opisuje se rotacijom oko kemijskih veza u glavnom lancu, najčešće su to veze između ponavljanih jedinica. Rotacija C-C veza može biti znatno ograničena zbog karakterističnih struktura kao kod granatih, umreženih molekula ili makromolekula koje sadrže vrlo krute, aromatske ili heterocikličke ponavljane jedinice. S druge strane, linearne makromolekule posjeduju vrlo veliku slobodu gibanja oko jednostrukih veza, koja je ograničena prvenstveno tetraedarskom strukturom atoma ugljika, koja određuje odgovarajuće energijski povoljne pravce gibanja. Analogno niskomolekularnim spojevima, kod makromolekula energijski su povoljnije kose zvjezdaste konformacije (T,G) od zasjenjenih, preklapajućih konformacija (A,C), razlike potencijalne energije (T-C) od oko 13 kJ mol⁻¹.

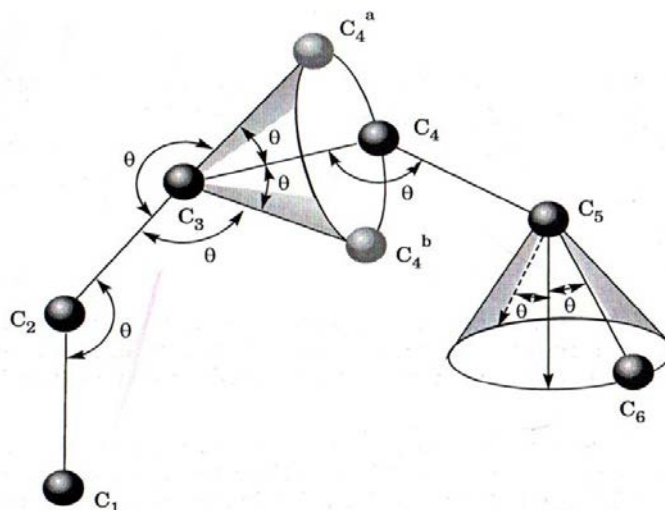


Slika 12. Konformacije makromolekula: a) Antiperiplanarna (T-konformacija), b) Sinklinalna (G-konformacija), c) Sinperiplanarna (C-konformacija), d) Antiklinalna (A-konformacija)¹

Dva ostatka polimernog lanca međusobno su najudaljenija u trans-obliku, stoga je taj oblik i energijski najpovoljniji. Pri sobnoj temperaturi u određenim polimerima postoji kontinuirana rotacija, dok kod određenih krutih polimera te rotacije nema, stoga su oni pri sobnoj temperaturi staklasti. I kruti i fleksibilni polimeri mogu poprimiti sve moguće konformacije, ali su im za rotaciju potrebno vrijeme i toplina vrlo različiti.

Daleki konformacijski poredak određuje simetriju zavoja koji su nastali rotacijom većih segmenata makromolekule.

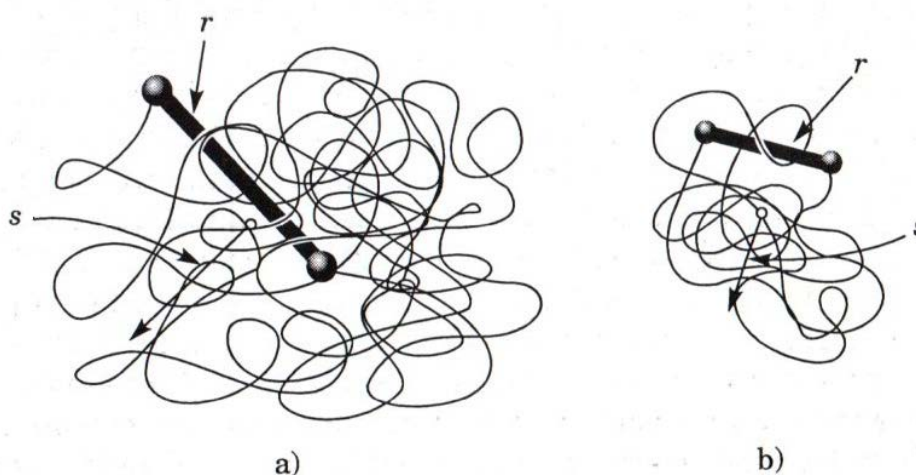
Konformacija makromolekule kao cjeline ostvaruje se kroz seriju rotacija oko veza između ponavljanih jedinica. Broj konformacija linearnih polimernih molekula može se prikazati promatranjem segmenta od pet uzastopnih veza.



Slika 13. Prostorni prikaz segmenta linearne makromolekule¹

Ako pretpostavimo da su C_1-C_2 i C_3-C_4 potpuno planarne, pod kutem od $109^\circ 28'$ (kut θ), tada C_3-C_4 veza može slobodno rotirati po zamišljenom stošcu, odnosno kružnici, zauzimajući gotovo neizmjeran broj položaja. Pretpostavimo li tri povoljnija položaja zvjezdastih konformacija, $C_3-C_4^a$ trans i dvije zvjezdaste C_3-C_4 i $C_3-C_4^b$ (G_1 i G_2) konformacije, tada se porastom broja kemijskih veza naglo povećava broj mogućih položaja čitave makromolekule. Za tri navedena položaja konformacije makromolekule za n broj kemijskih veza teorijski iznosi 3^n . Tako npr. za makromolekulu sastavljenu od 10000 kemijskih veza među ugljikovim atomima, broj konformacija iznosi 3^{10000} , što je poprilično velik broj.

U realnim sustavima zbog steričkih smetnji među makromolekularnim segmentima svaka molekula zauzima konformacijski oblik kojim se postiže maksimalna entropija. U većini slučajeva to je statistički najvjerojatniji, neodređen oblik koji se naziva statistička konformacija, odnosno statističko klupko.

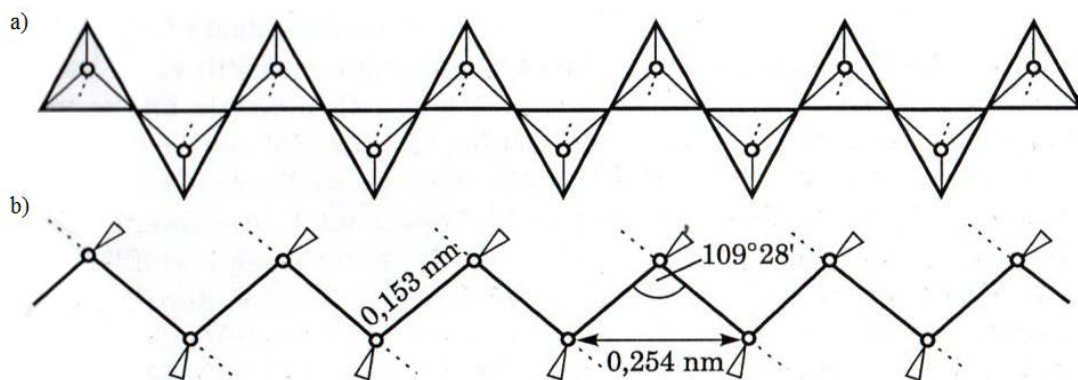


Slika 14. Konformacija statističkog klupka: a) Velika molekularna masa, b) Mala molekularna masa

Važna veličina koja određuje oblik statističke konformacije je udaljenost krajeva lanca makromolekula, koja se obično označava slovom r . Udaljenost krajeva lanaca za istu vrstu makromolekula određuje i njihov volumen koji je karakteriziran polumjerom vrtnje statističkog klupa i označuje se slovom s .

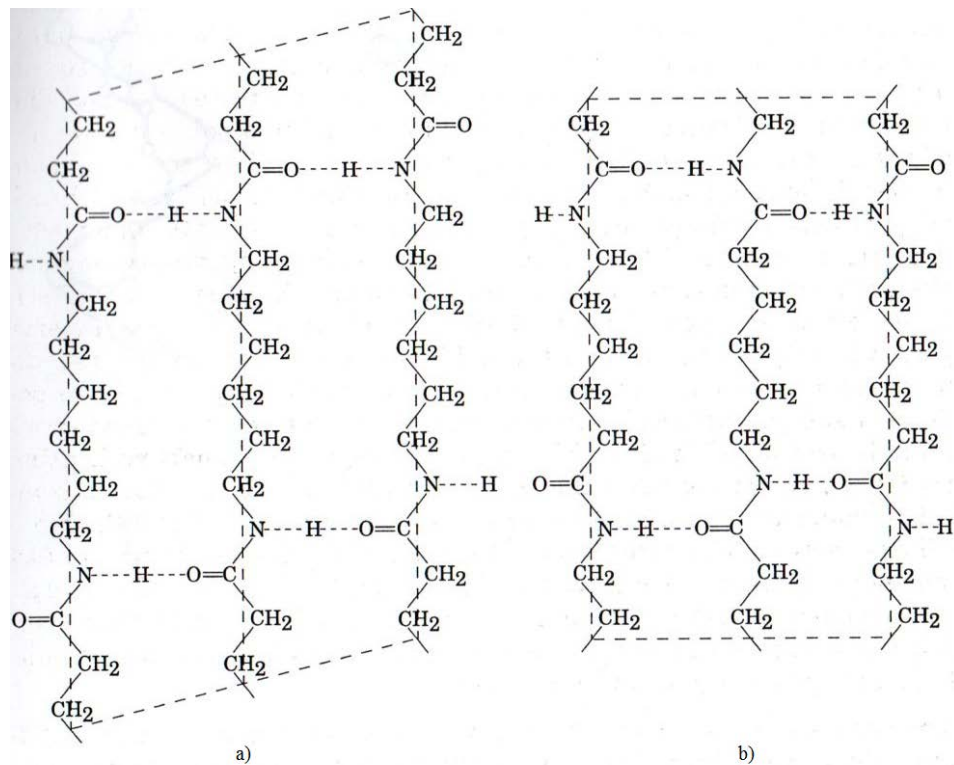
Konformacije ograničenog kuta rotacije oko jednostrukih veza nazivaju se ispruženim ili ukrućenim konformacijama. Sintetski polimeri javljaju se u stabilnoj ispruženoj konformaciji ako su ograničeni u rotaciji jednostrukih veza zbog krutih, pretežito aromatskih ponavljanih jedinica ili s jakim sekundarnim međumolekularnim vezama. Velik broj aromatskih poliestera poznati su po krutim, ispruženim konformacijama.

Česti oblik ispružene konformacije linearnih makromolekula je planarna, ispružena „cik-cak“ konformacija u kojima su svi kutevi jednostrukih veza u trans-položaju.



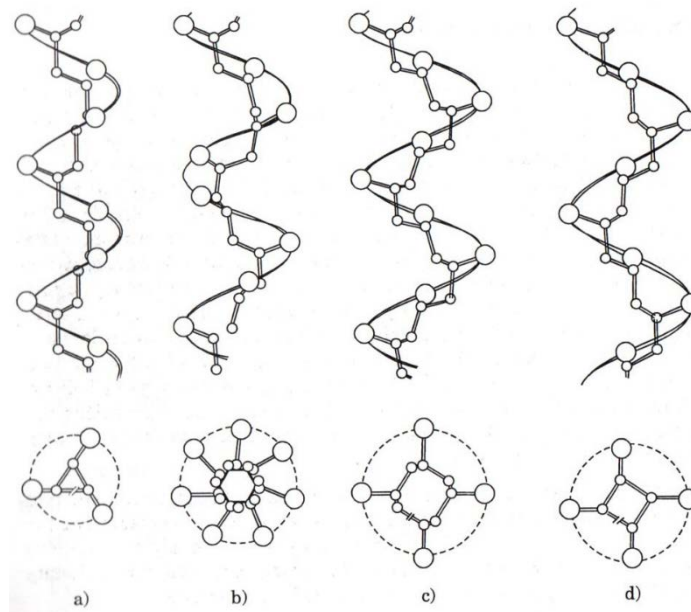
Slika 15. Model ispružene cik-cak konformacije na primjeru molekule polietilena: a) Tetraedarski prikaz, b) Planarni prikaz¹

Molekule poliamida također zauzimaju ispruženu „cik-cak“ konformaciju koje su omogućene jakim vodikovim vezama među karbonilnim i amidnim skupinama susjednih makromolekula. Veliki broj vodikovih veza kao i prisutnost aromatskih struktura u molekulama poliamida povećavaju njihovu krutost.



Slika 16. Izdužene konformacije poliamida: a) poli(heksameten-adipamid), b) poli(ϵ -kaprolaktam)¹

Ako se vodikovi atomi zamjene drugim, glomaznim skupinama, u ponavljanim jedinicama dolazi do znatnog narušavanja planarne strukture. Takva narušavanja dovode do stvaranja novih, energijski povoljnijih rotacijskih kutova veza. Minimalne steričke smetnje i najstabilniji prostorni razmještaj uz minimum potencijalne energije međudjelovanja bočnih skupina, te tendencije za zadržavanje tetraedarskih kutova, kod većine vinilnih polimera u izotaktnoj T-G konfiguraciji postižu se uvijanjem molekule oko smjera protezanja, stvarajući spiralne ili vijčane konformacije.



Slika 17. Spiralne konformacije izotaktnih polimera: jedinične uzvojnice, a) 3_1 , b) 7_2 , c) 4_1 , d) 4_1^1

Najmanji segmenti spirálnih konformacija (uzvojnice ili heliksi) označavaju se brojem jedinica X po zavoju n , odnosno oznakom X_n . Npr., oznaka 7_2 ukazuje da nakon dva zavoja dolazi do poklapanja sedmog supstituenta i naziva se period identiteta. Najstabilniji oblik makromolekule uz naizmjenične T i G zvjezdaste oblike kod većine izotaktnih polimera u spiraloj konformaciji 3_1 . Fizikalna, kemijska i biološka svojstva tih polimera ovise o spiraloj rasporedu.

2.1.1.2. Dinamički aspekt strukture

2.1.1.2.1. Kinetičke jedinice makromolekula

Kinetičke jedinice su općenito atomi, atomske skupine u molekulama ili molekule koje se toplinski gibaju. Makromolekule sadrže kinetičke jedinice koje su bliske kinetičkim jedinicama niskomolekularnih tvari, a to su molekulske skupine u ponavljanoj jedinici. Kinetičke makromolekula su i segmenti makromolekula različitog broja ponavljanih jedinica pa i neke nadmolekularne strukture. Niskomolekulne tvari sadrže kinetičke jedinice koje rapidno reagiraju na okolinu, te vrlo brzo uspostavljaju ravnotežno stanje, dok polimerne kinetičke jedinice reagiraju na vanjske sile kroz znatno dulje vrijeme.

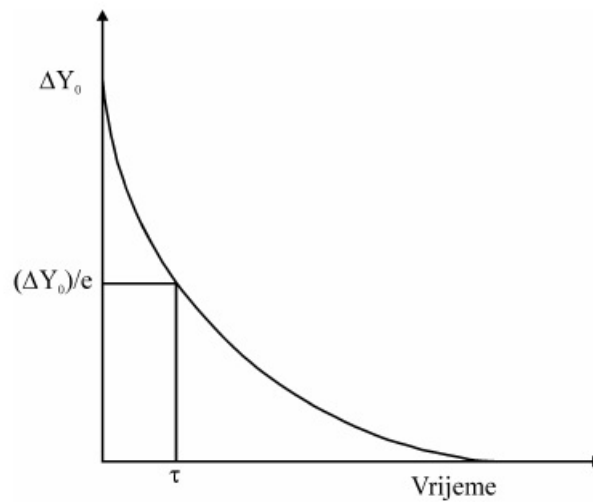
2.1.1.2.2. Relaksacijski procesi

Relaksacijskim se procesom uspostavlja ravnotežno stanje u odnosu na vanjsku silu, te se ostvaruje toplinskim gibanjem kinetičkih jedinica. Bez obzira na uključivanje ili isključivanje sile, ravnoteža se mora uspostaviti toplinskim gibanjem čestica, odnosno promjenom konformacije. Relaksacijski procesi su uvijek prisutni, ali su uočljivi samo ako je relaksacijsko vrijeme usporedivo s vremenom promatranja, odnosno pri mjerenju neke fizičke veličine.

Uspostavljanje ravnotežnog stanja prati se mjerenjem promjene fizičke veličine koja karakterizira određeno svojstvo tvari (Y). Ako je ΔY otklon veličine Y od ravnotežne vrijednosti u vremenu t , dobijamo izraz:

$$\Delta Y = (\Delta Y)_0 e^{-t/\tau} \quad (10)$$

$(\Delta Y)_0$ predstavlja otklon veličine Y u trenutku početka promatranja, dok je τ konstanta za dani relaksacijski proces, te se naziva relaksacijsko vrijeme koje se definira kao vrijeme potrebno da se otklon veličine Y smanji do predodređene vrijednosti počevši od početne vrijednosti $(\Delta Y)_0$.



Slika 18. Dijagram relaksacijskog procesa²

Relaksacijski proces ima eksponencijalni karakter. Mijenjanjem vanjskih sila u vremenu može dovesti do nepotpunog uspostavljanja ravnoteže zbog neprestanog mijenjanja uvjeta ravnoteže. Relaksacijsko vrijeme također ovisi i o temperaturi:

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E/RT} \quad (11)$$

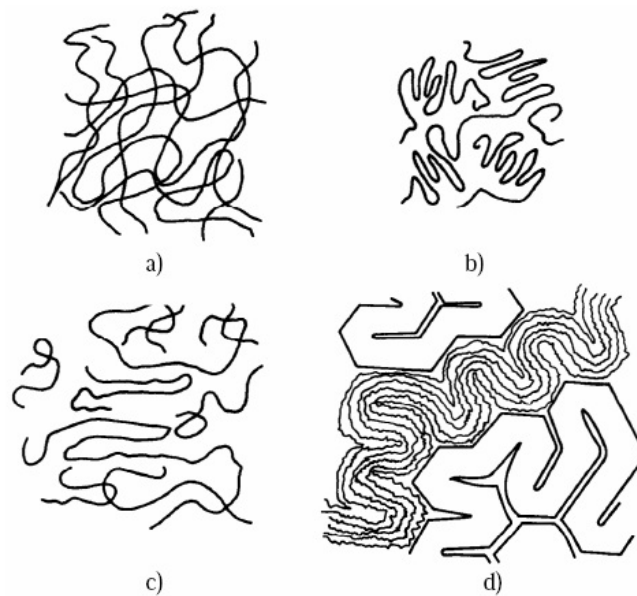
Gdje je τ_0 konstanta za dani mehanizam. Relaksacijsko vrijeme ne mjeri samo brzinu uspostavljanja ravnoteže, nego objašnjava i ovisnost te brzine o temperaturi.

2.1.1.3. Nadmolekulna struktura polimera²

Nadmolekularna struktura nastaje kao rezultat prostornog uređivanja molekula zbog međumolekulnih privlačnih sila. Sastavljena je od strukturnih elemenata većeg reda u odnosu na atome u molekularnoj strukturi. Nadmolekularne strukture kondenziranih tvari mogu imati različite stupnjeve uređenosti kao što je bliski poredak u amorfnim čvrstim tvarima i kapljevinama, te daleki poredak u kristalima. Morfologija makromolekula uzrokovana je različitim nadmolekularnim strukturama polimera. Obzirom na nadmolekularnu strukturu polimeri mogu biti amorfni, kristalni, kristalasti i kapljevni kristalni.

2.1.1.3.1. Amorfni polimeri

Odsutnost bilo kojeg pravilnog poretka molekula te visoka entropija sustava odlike su potpuno amorfni polimernih struktura. Amorfni čvrsti polimeri pojavljuju se u staklastom ili gumastom stanju ukoliko su im makromolekulni lanci poprečno povezani. Iznad tališta kristalni polimeri postaju amorfni. Makromolekule u amorfnom stanju obično se opisuju modelom statističkog klupka. Iako još uvijek nije došlo do potpunog razjašnjenja nadmolekulne strukture amorfni polimera, smatra se da u njihovoj strukturi postoje barem neki elementi dalekog poretka, stoga su osim modela statističkog klupka razvijeni i drugi modeli koji opisuju neke tipove zbijenije nadmolekulne strukture ili različite stupnjeve savijanja lanca.



Slika 19. Nadmolekularna svojstva amorfni polimera: a) Model statističkog klupka, b) Konformacija statistički savijenog lanca, c) Model resastih micela od savijenih lanaca, d) model vijugave strukture²

2.1.1.3.2. Kristalni i kristalasti polimeri

Konformacija velike geometrijske pravilnosti, te postojanje konfiguracijski regularnih makromolekula uvjetuju mogućnost stvaranja kristalnih polimera. Također, međumolekulna privlačenja uvelike utječu na mogućnost stvaranja kristalnih područja.

Određeni kruti polimeri imaju mali ili nikakav stupanj kristalnosti, što je rezultat ukrućivanja molekule i nedopuštanja višeg stupnja uređenosti zbog prisutnosti krutih skupina u ponavljanim jedinicama. Vrlo velike krutosti i elastičnosti umreženih makromolekula potpuno sprječavaju nastajanje uređenih kristalnih područja.

Većina polimernih sustava su kristalasti. Takvi su sustavi sastavljeni od kristalnih i amorfni područja, odnosno područja s uređenim i savijenim lancima i područja s nasumce zapletenim lancima. Teorija savijenog lanca nalaže da amorfna područja predstavljaju defekte u kristalnoj fazi, dok teorija resastih micela nalaže da jedan polimerni lanac prolazi kroz više kristalnih i amorfni područja zbog velike razlike u veličinama između makromolekule i pripadajućih

kristalnih područja. Međusoban odnos amornih i kristalnih područja izražava se kao stupanj kristalnosti, iskazuje se kao volumni ili maseni omjer kristalne i amorfne faze, te može iznositi od 5% do 95%. Većina svojstava kristalastih polimera određena su stupnjem kristalnosti, koji ovisi o tipu i strukturi polimera, molnoj masi i uvjetima polimerizacije. Veći udio amorfne faze povećava elastičnost i olakšava preradljivost, dok veći udio kristalne faze povećava gustoću, tvrdoću, čvrstoću i postojanost prema otapalima.

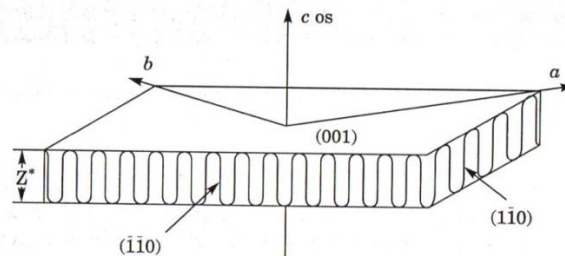


Slika 20. Model kristalastog polimerima prema teoriji resastih micela

2.1.1.3.2.1. *Kristalizacija iz jako razrijeđenih otopina²*

Određeni jednostavni polimeri mogu tvoriti monokristale ukoliko se kristaliziraju iz vrlo razrijeđenih otopina. Takvi kristali imaju oblik vrlo tankih plića ili lamela, u kojima je smjer polimernih lanaca okomit na ravninu lamele.

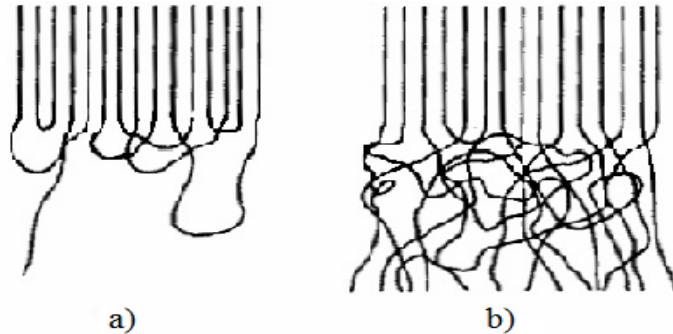
Teorija savijenog lanca objašnjava nastajanje kristala, te nalaže da se polimerni lanci savijaju uzduž lanca u pravilnim razmacima sa zaokretima u obliku slova U, i formiraju lamelu. Debljina lamela označava se slovom l , te je jednaka razmaku između zaokreta snopa. Jedan lanac može sudjelovati u izgradnji jedne ili više lamela. Ukoliko je otopina malo koncentriranija ili je brzina kristalizacije veća, polimer će kristalizirati u obliku dendridnih struktura i raznih spirala koje su obično višeslojne.



Slika 21. Lamelarna struktura kristala polietilena¹

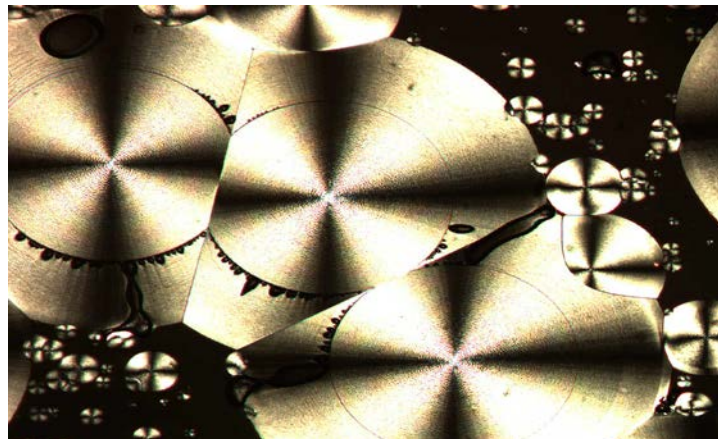
2.1.1.3.2.2. *Kristalizacija iz koncentriranih otopina i taljevina*

Uz pravilna savijanja lanaca, molekula može preuzeti i druge oblike lamelnog kristala kao što su dugačke petlje koje se odmah vraćaju u površinu kristala (eng. switchboard model) i slobodni krajevi lanaca (eng. tails) koji nisu ugrađeni u kristal.



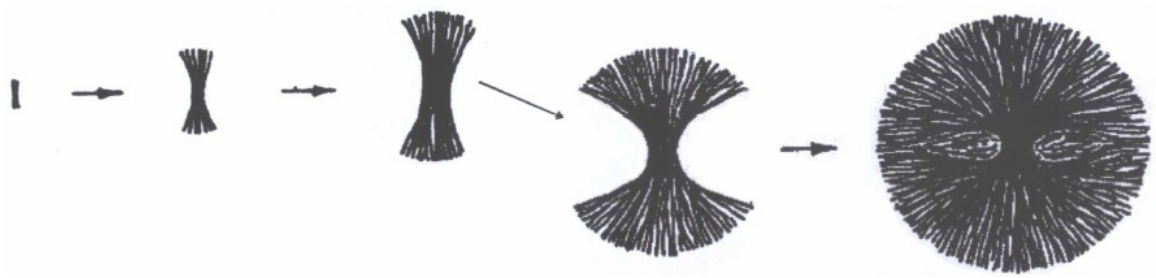
Slika 22. Modeli lamelnih kristala: a) petlje, b) slobodni krajevi lanaca²

Molekule koje djeluju kao poveznica između kristalnih zrna i nasumični ponovni ulazak polimernog lanca u lamelu karakteristične su za kristalizaciju iz taljevine. Sferoliti su najčešći strukturni oblici polimera koji su kristalizirani iz taljevine, te se pojavljuju kao kružno oblikovane kristalne strukture koje predstavljaju kompliciran skup lamelnih jedinica.



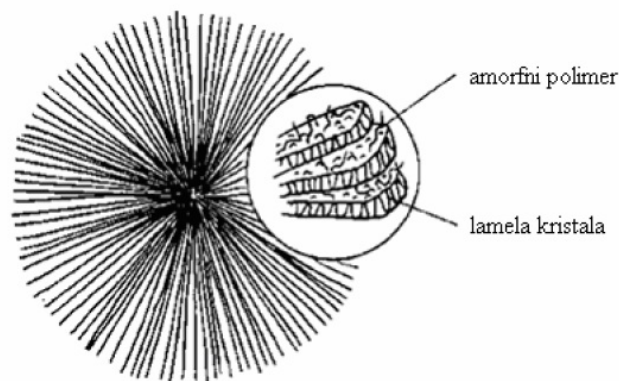
Slika 23. Sferoliti⁵

Rast sferolita započinje iz jednog nukleusa iz kojeg se lamelne jedinice lepezasto šire uvijanjem i grananjem. Pojedinačne lamelne trake sadrže molekule savijenog lanca koje su usmjerene okomito na smjer rasta.



Slika 24. Shematski prikaz rasta sferolita i lepezastog širenja lamela²

Neuređene strukture, odnosno nepravilno savijeni dijelovi koji su smješteni na savijenoj površini između kristala u sferolitu kao i između samih sferolita čine amorfni materijal. Ovisno o brzini hlađenja taljevine veličina sferolita se mijenja od jednog mikrona do nekoliko milimetara u promjeru. Sporijom brzinom hlađenja taljevine nastaju veći sferoliti u odnosu na manje brzine hlađenja. Veličina sferolita ograničena je rastom susjednih sferolita.

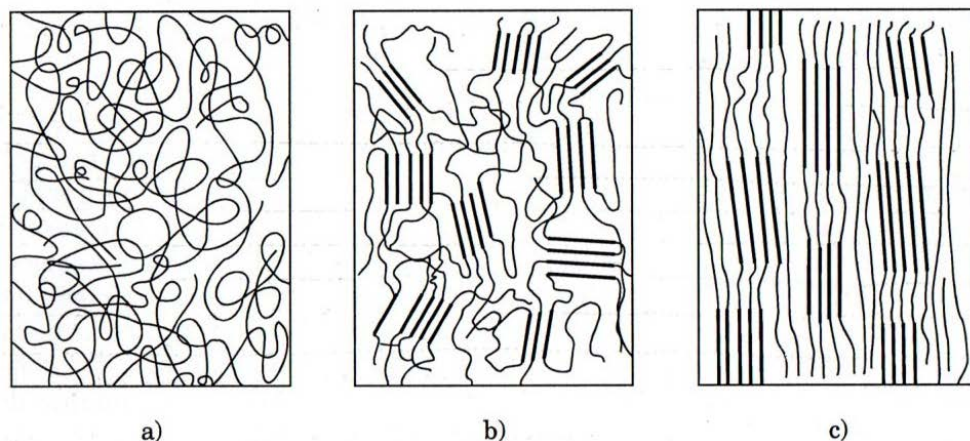


Slika 25. Amorfni materijal u lamelnim strukturama²

2.1.1.3.3. Orijentacija

Djelovanjem rasteznih sila makromolekulni lanci se poravnavaju u smjeru djelovanja napreznja, što se referira kao orijentacija. Veća rastezna čvrstoća i krutost molekula, te anizotropija mehaničkih svojstava uzrokovani su molekulnom orijentacijom. Ta su svojstva povoljna pri proizvodnji sintetskih vlakana i filmova, dok kod postupaka prešanja predstavljaju problem. Orijentacija amorfni polimera događa se jednostavnim preuređivanjem statističkih klupčastih makromolekula, dok je kod kristalnih i kristalastih polimera mehanizam orijentacije puno kompleksniji, te se kristaliti mogu orijentirati ili čak potpuno strukturno preurediti.

Proces orijentacije kristalnih struktura rezultira vrlo složenom morfologijom. Sferoliti se razvlačenjem prevode u mikrofibrile što je posljedica pucanja lamela pri rasteznom napreznju. Molekulni lanci ostaju neoštećeni i odvajaju se od puknute površine lamele kao niz blokova unutar kojih je zadržana struktura savijenog lanca.



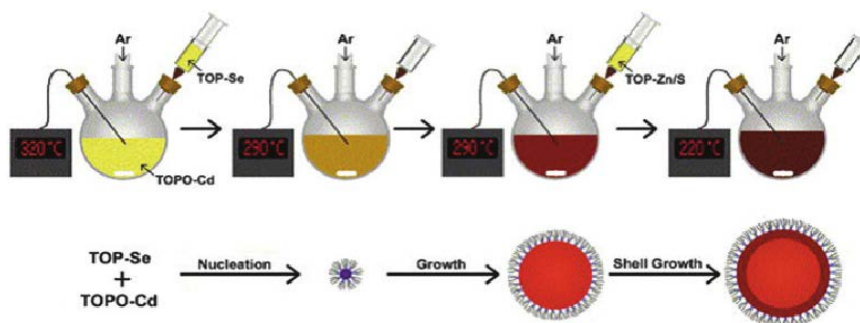
Slika 26. Nadmolekularna struktura makromolekula u: a) Amorfnom polimeru, b) Kristalnom polimeru, c) Orijentiranom kristalnom polimeru¹

2.2. Kvantne točke³

Kvantne točke (eng. Quantum dots, QDs) su nanokristali koji su izrađeni od poluvodičkih materijala najčešće kombinacije periodnih elemenata 2. i 4. skupine (npr. CdSe, ZnO, Cds i dr.) ili nešto rjeđe kombiniranjem periodnih elemenata 3. i 5. skupine (npr. InAs, GaAs, InSb) ili 4. i 6. skupine. Imaju jedinstvena kvantna svojstva, reda su veličine 2-10 nm, te sadrže 10-50 atoma.

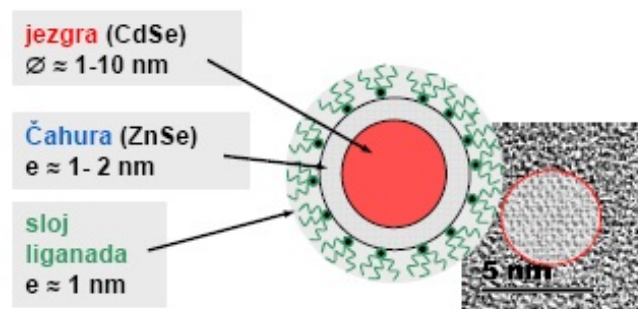
2.2.1. Sinteza kvantnih točaka

Kvantne se točke sintetiziraju se tehnikom pokrovnog sloja liganda. Ligandi na određenoj veličini oblažu i stabiliziraju nanoklaster. Najčešće korišteni ligand jest trioktilfosfin oksid (TOPO), koji služi kao sredstvo za sprječavanje aglomeracije.



Slika 27. Shematski prikaz sinteze kvantnih točaka⁶

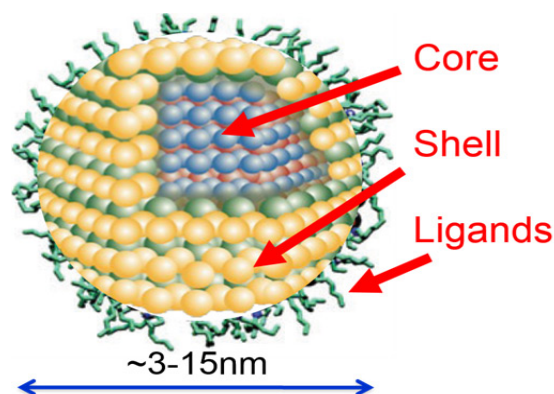
Osim kvantnih točaka načinjenih iz jedne vrste poluvodičkog materijala postoje i kvantne točke strukture jezgra-čahura (eng. Core-shell structure) koje su fotokemijski stabilnije i imaju veću kvantnu dobit.



Slika 28. Kvantna točka strukture jezgra-čahura³

2.2.2. Struktura kvantnih točaka

Kao što je prethodno navedeno, kvantne točke su nanoobjekti reda veličine 10-20 nm, te sadrže relativno mali broj atoma. U primjeni su najzastupljenije kvantne točke strukture jezgra-čahura, koje se sastoje od određenih poluvodičkih spojeva kako u jezgri, tako i u čahuri koja čini površinu kvantne točke na kojoj se nalaze ligandi, lipidi ili polimeri.



Slika 29. Shematski prikaz strukture kvantne točke⁷

Kvantne točke predstavljaju sferične čestice u kojima su ekscitoni ograničeni u sve tri prostorne dimenzije. Različita svojstva kvantnih točaka direktno ovise o strukturi istih, posebice njihovoj veličini, tako se primjerice povećanjem čestice kvantne točke smanjuje frekvencija emitiranog elektromagnetskog zračenja.

Ovisno o strukturnim elementima na površini kvantnih točki, kao što su ligandi, može se utjecati na svojstva i prirodu kvantnih točki u određenim okruženjima, kao što je npr. topljivost.

Prednost kvantnih točaka je mogućnost optimiziranja njihove strukture i samim time njihovih svojstava prilikom same sinteze.

2.2.3. Modifikacija kvantnih točaka

Trioktilfosfin oksid (TOPO) je hidrofoban, stoga se kvantne točke koje su zaštićene ovim ligandima dispergiraju samo u nepolarnim otapalima, dok se u polarnim otapalima kao što su voda ne dispergiraju. Za neke primjene bitno je da se kvantne točke mogu dispergirati u polarnim medijima, stoga je za takve namjene nužna zamjena TOPO liganada drugim

ligandima koji sadrže skupine koje se mogu vezati na površinu kvantne točke kao što su npr. tiolne, dosdinske i dr., i polarne skupine koje će se orijentirati prema vodi, kao što su npr. hidroksilne.

Glavni nedostatak zamjene TOPO liganada drugim ligandima jest smanjenje luminiscencijske kvantne dobiti. Zbog tog razloga često se za modifikaciju kvantnih točaka koriste polimerne makromolekule.

Neke od prednosti površinske modifikacije kvantnih točaka polimerima su te da su kvantne točke modificirane polimerima stabilnije od kvantnih točaka modificiranih malim organskim ligandima, raznovrsna funkcionalizacija površine ovisno o odabranom polimeru, te mogućnost kreiranja međupovršine s okolnom matricom.

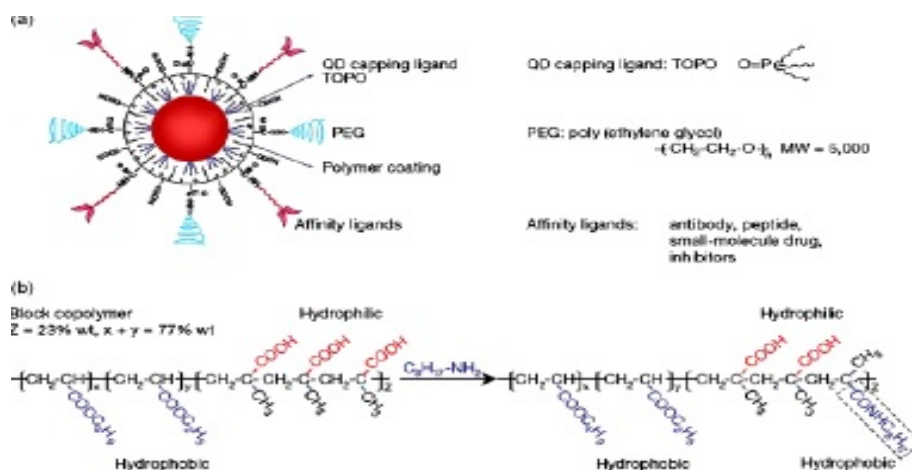
Modifikaciju površine moguće je provesti amfiličnim polimerima, multidentatnim polimernim ligandima, polimerima funkcionaliziranim na krajevima lanca, te dendrimerima.

2.2.3.1. Modifikacija amfiličnim polimerima

Amfilične polimerne molekule sadrže hidrofobne dijelove polimernog lanca koji uspostavljaju interakcije s hidrofobnim dijelovima liganada na površini kvantnih točaka, te hidrofilne dijelove polimernog lanca koji osiguravaju stabilnost u vodi i daljnju kemijsku funkcionalizaciju. Prednosti ovakve modifikacije očituju se u tome što metoda ne zahtijeva izmjenu liganada, te se ne narušavaju kvantna svojstva kvantnih točaka. Nedostatci ovakve modifikacije su stvaranje sloja polimera na površini kvantne točke debljine 5-10 nm ovisno o polimeru, te se time povećava volumen kvantnih točaka.

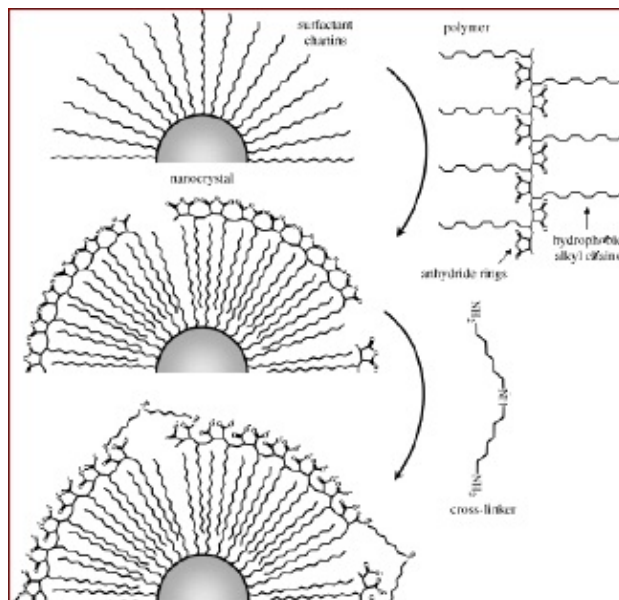
Na primjeru amfilične modifikacije triblok kopolimerom, blok kopolimer sadži hidrofobni polibutilakrilat, hidrofobni polietilakrilat, te hidrofilna polimetakrilna kiselina. Kvantna se točka naknadno modificira polietilenglikolom, koji poboljšava stabilnost u vodi, omogućava biokompatibilnost i potencijalnu primjenu u nanobiotehnologiji.

Ovako modificirana kvantna točka sadrži hidrofilni radijus od 10 do 15 nm, dok se u ljuski nalazi 4-5 kopolimernim lanaca, 5-6 polietilenglikolnih lanaca, te 400-500 karboksilnih skupina.



Slika 32. Shema procesa modifikacije kvantne točke triblok kopolimerom³

Na primjeru amfiličke modifikacije poli(maleinski anhidrid alt-1-tetradecen)om anhidridne skupine omogućuju umrežavanje polimernih lanaca bis(6-aminoheksil) aminom te se povećava stabilnost polimernog sloja na kvantnoj točki, dok preostale anhidridne skupine hidrolizom omogućavaju stabilnost u vodenoj fazi te omogućavaju daljnju funkcionalizaciju.



Slika 33. Shema procesa modifikacije kvantne točke poli(maleinski anhidrid alt-1-tetradecen)om³

2.2.3.2. Modifikacija multidentatnim polimernim ligandima

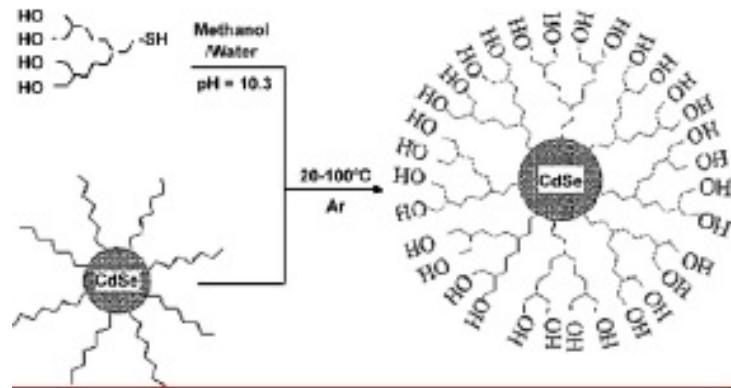
Modifikacijom multidentatnim polimernim ligandima dolazi do izmjene malih organskih liganada multidentatnim polimernim ligandima. Multidentatne polimerne molekule imaju mogućnost višestrukog vezivanja velikog broja funkcionalnih skupina u glavnom ili pokrajnjim lancima, stoga se multidentatne molekule višestruko vežu za površinu kvantne točke te se time povećava stabilnost zaštitnog sloja u usporedbi sa slojem malih organskih molekula. Razlog tome je sporija desorpcija.

Za provedbu ovakve modifikacije potrebno je održati luminiscencijski kvantni doprinos, koloidnu te kemijsku stabilnost.

Poli(dimetilaminoetil metakrilat) (PDMAEM) najčešće se koristi pri modifikaciji polimerima koji sadrže tercijarne amino skupine, pri čemu se modificiraju površine CdSe/ZnS i CdSe. Kvantne točke modificirane ovakvim postupkom stabilne su u nepolarnim i niskopolarnim otapalima. Radijus im se povećava 3-6 nm, što je proporcionalno dužini polimernog lanca. Kvantne točke ne agregiraju, te je zadržano 70% njihove originalne luminiscencije. Daljnja funkcionalizacija se odvija pomoću aminoskupina koje nisu vezane za površinu kvantne točke.

kopolimerima. Nedostatak ove metode je problematična kontrola dužine lanca i polidisperznosti.

Pri „graftiranje na“ metodi hiper-razgranatim polimernim molekulama tiolnom skupinom na kraju dolazi do izmjene liganada, te nastaje tanka blisko pakirana, gusta ljuska oko kvantne točke. Funkcionalne krajnje jedinice okrenute su prema vani, te je moguće daljnje nepotpuno povezivanje vanjskih hidroksilnih skupina. Rezultat je povećana termička, kemijska i fotooksidacijska stabilnost i topljivost u vodi.



Slika 36. Shema procesa modifikacije kvantnih točaka metodom „graftiranje na“ hiper-razgranatim polimernim molekulama³

2.2.3.4. Dendrimerima enkapsulirane kvantne točke

Dendrimeri su definirani kao hiper-razgranate makromolekule koje se mogu koristiti za kontroliranu sintezu kvantnih točaka. Glavne prednosti dendrimera su definirana struktura i monodisperznost.

Dva moguća načina sinteze dendrimera su „intradendrimer sinteza“ i „interdendrimer sinteza“.

Kod intradendrimer sinteze kvantne se točke sintetiziraju između molekula dendrimera. Sinteza kvantnih točaka se provodi u sustavu poli(amido amin) (PAMAM). Nedostak ove sinteze jest ovisnost optoelektroničkih svojstava kvantnih točaka o brojnim parametrima kao što su vrsta i funkcionalnost dendrimera, otapalo i dr., te visoki stupanj agregacije.

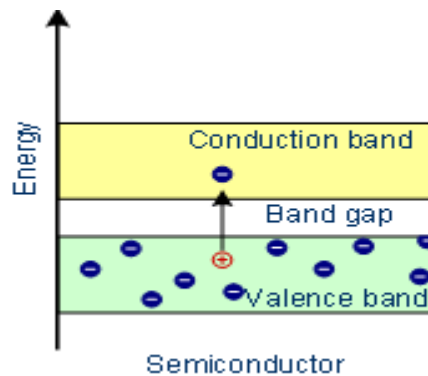
Kod interdendrimer sinteze kvantne se točke sintetiziraju unutar molekula dendrimera. Sinteze CdS kvantnih točaka u sustavu hidroksi terminiranog poli(amido amina). Prednosti ove sinteze su mogućnost kontrole veličine kvantnih točaka pomoću stupnja razgranatosti dendrimera, te nastajanje Cd/ZnS-dendrimera koji ima bolja optička svojstva od Cd/S-dendrimera.



Slika 37. Shematski prikaz dendrimerom enkapsulirane kvantne točke³

2.2.4. Svojstva kvantnih točaka

Kako bi razumjeli jedinstvena kvantna svojstva kvantnih točaka, potrebno je rastumačiti svojstva poluvodičkih materijala u masi, tj. poluvodičkog materijala dimenzija znatno većih od 10 nm. Poluvodički materijali u masi sadrže popunjenu valentnu vrpcu te kontinuirane energetske nivoe.



Slika 38. Shematski prikaz valentne vrpce, vodljive vrpce, te zabranjene zone u poluvodiču⁸

Dovođenjem dovoljne količine energije u sustav u vidu napuna, fluksa fotona i dr., elektroni iz valentne prelaze u vodljivu vrpcu, dok u valentnoj vrpici ostaju pozitivno nabijene šupljine. Sustavi elektron-šupljina nazivaju se ekscitacijski par. Minimalna količina energije koju je potrebno dovesti za ekscitaciju elektrona ovisi o širini zabranjene zone, odnosno energija ekscitacije je funkcija vrste poluvodičkog materijala.

Ekscitacijski Bhovor radijus predstavlja udaljenost između ekscitiranog elektrona i šupljine:

$$\alpha_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (12)$$

Gdje e predstavlja elementarni naboj, ε predstavlja dijaelektričnu konstantu, dok m_e^* i m_h^* predstavljaju efektivne mase elektrona i šupljine.

Elektron se u vodljivoj vrpici zadržava vrlo kratko vrijeme, te se zatim vraća kroz zabranjenu zonu u valentnoj vrpici pri čemu dolazi do emisije elektromagnetskog zračenja određene valne duljine. Valna duljina elektromagnetskog zračenja odgovara energiji koju elektron gubi u prijelazu.

Većina elektrona prelaze iz najnižeg nivoa vodljive u najviši nivo valentne vrpce, odnosno prelaza s jednog na drugi rub zabranjene vrpce. Ovisno o širini zabranjene vrpce, elektroni emitiraju elektromagnetsko zračenje točno određene valne duljine.

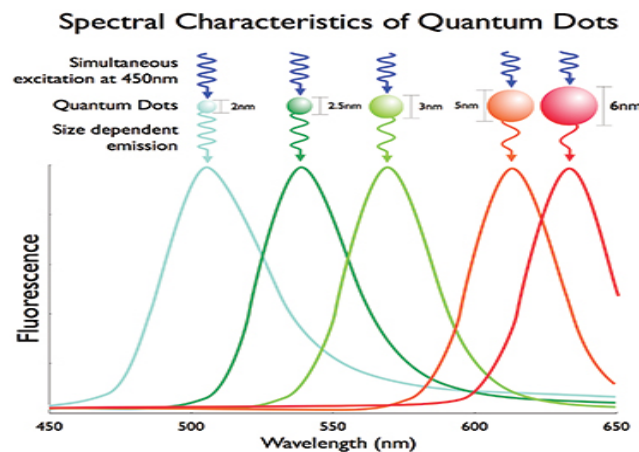
Koncepti energijskih nivoa, ekscitacijskog para, zabranjene, vodljive i valentne vrpce vrijede za kvantne točke, s određenim značajnim razlikama na poluvodičke materijale u masi.

Smanjenjem veličine poluvodiča ispod ekscitacijskog Bohrovog radijusa kvantne točke raste trodimenzionalno kvantno ograničenje elektrona i šupljina, te se povećava energetska razlika između valentne i vodljive vrpce, odnosno širina zabranjene zone (ΔE):

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (13)$$

Gdje R predstavlja radijus kvantne točke.

Promjenom veličine kvantne točke mijenja se širina zabranjene zone, a samim time emisijski spektar ovisi o veličini kvantne točke i vrsti poluvodičkog materijala.



Slika 39. Ovisnost valne duljine emitiranog zračenja o veličini kvantne točke⁹

Važna veličina koja karakterizira kvantne točke je kvantna dobit (eng. Quantum yields, QY) koja definira efikasnost kojom kvantne točke emitiraju svjetlo, a ovisi o savršenosti kristalne strukture kvantne točke i površini kvantne točke:

$$QY = \frac{\text{broj emitiranih fotona}}{\text{broj adsorbiranih fotona}} \times 100 \quad (14)$$

Kvantne točke imaju široki adsorpcijski spektar, no u usporedbi s klasičnim organskim fluoroforima posjeduju znatno uži emisijski spektar i emisija traje znatno duže, stoga je nužna uska raspodjela veličina kvantnih točaka što je teže ostvarivo za kvantne točke dimenzija manjih od 20 nm.

2.2.5. Primjena kvantnih točaka

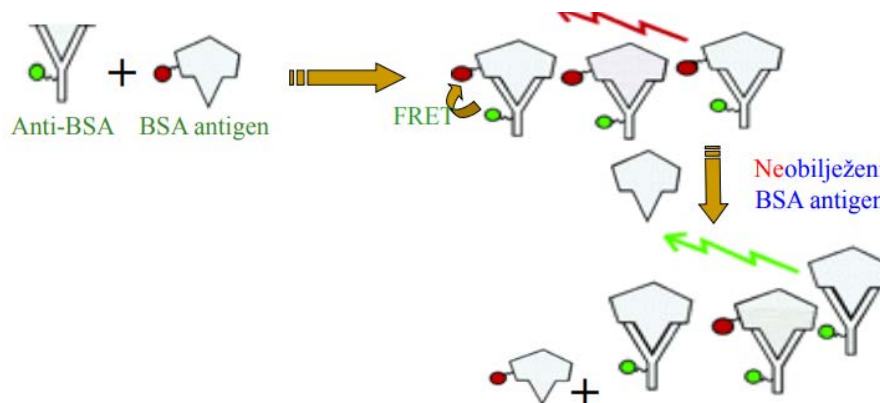
Primjena kvantnih točaka, kao i njihove potencijalne primjene, najzastupljenije su u nanobiotehnologiji i nanoelektronici. Njihova sposobnost emisije elektromagnetnog zračenja pokazala se izrazito primjenjiva u procesima detekcije.

2.2.5.1. Primjena kvantnih točaka u nanobiotehnologiji

Kvantne točke koje se primjenjuju u nanobiotehnologiji imaju dimenzije manje od 10 nm, te se prvenstveno koriste zbog njihovih povoljnih optičkih svojstava. Zbog širokog raspona poluvodičkih materijala koji se mogu koristiti u sintezi kvantnih točaka, dobivene kvantne točke posjeduju veliki spektar emisijskih boja, od ultraljubičastog, preko vidljivog, do infracrvenog dijela spektra, no za njihovu primjenu potrebna je prethodna površinska funkcionalizacija.

Primjenom kvantnih točaka u biosenzorima razvile su se metode za optičko i višestruko kemijsko kodiranje DNK i proteina, te metode za određivanje anti-tijela ili anti-gena u uzorku.

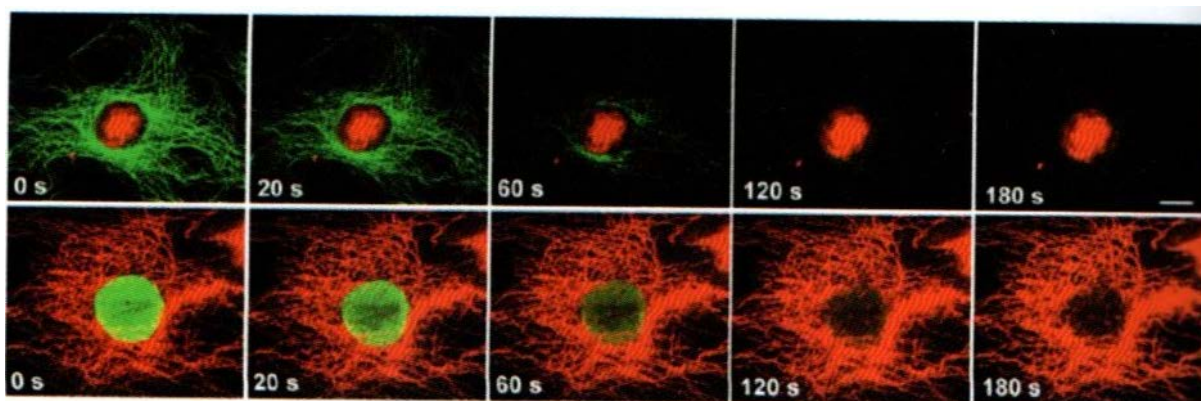
Pri određivanju anti-tijela ili anti-gena u uzorku, BSA (bovin serum albumin) antigen vezan je na CdTe-kvantnu točku koja emitira crvenu boju, dok je odgovarajuće antitijelo anti-BSA vezano za CdTe-kvantnu točku koja emitira zelenu boju. Prijenos energije fluorescentnom rezonancijom između kvantnih točaka rezultat je stvaranja imunokompleksa. Time se sprječava luminiscencija kvantne točke koja emitira zelenu boju, a pojačava luminiscencija točke koja emitira crvenu boju. Dodavanjem kvantne točke neobilježene antigena dolazi do luminiscencije zelene boje.



Slika 40. Shematski prikaz procesa određivanja anti-gena primjenom kvantnih točki¹⁰

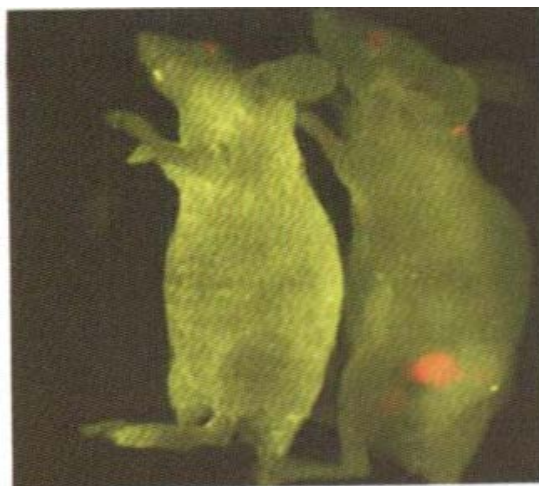
Optičko detektiranje uz pomoć kvantnih točaka osigurano je njihovim određenim optičkim svojstvima kao što su korištenje nekoliko boja za paralelno obilježavanje različitih staničnih organela i biomolekula, uski i podesivi emisijski spektar ključan za višestruko detektiranje, široki ekscitacijski spektar koji pojednostavljuje istovremenu ekscitaciju višestruko označenog uzorka, izvrsna fotostabilnost, te dobro definirana površina.

U usporedbi s nestabilnim organskim fluorescentnim bojama, kvantne točke imaju znatnu prednost pri optičkoj detekciji bioloških specija zbog svog uskog emisijskog spektra i jake fotoluminiscencije koja traje i do tisuću puta duže nego kod organskih boja.



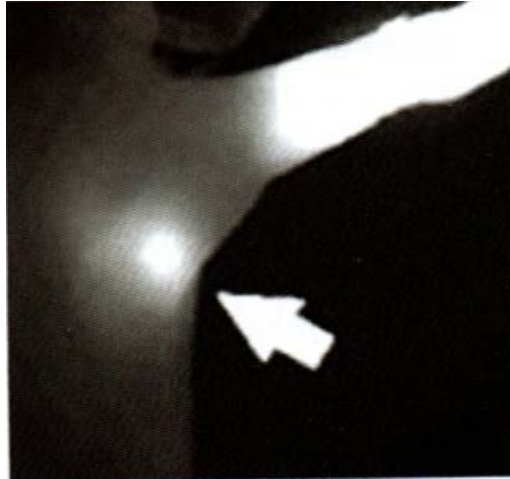
Slika 41. Usporedba fotostabilnosti kvantnih točkica i organskog bojila Alexa 488. Gornji red: crvenom bojom su obilježene antigeni jezgre s kvantnim točkama 630-streptavidin, a zelenom bojom su obilježene stanične mikrocjevčice Alexa 488-imunoglobulinom. Donji red: crvenom bojom su obilježene stanične mikrocjevčice kvantnim točkama 630-streptavidin, a zelenom bojom označena je jezgra Alexa 488-imunoglobulinom.¹¹

Pri optičkoj detekciji karcinoma *in vivo*, obilježavanje karcinoma kvantnim točkama može generirati kontrast na slikama cijelih zaraženih organizama, kao npr. životinja na kojima su provedena testiranja. Kvantne točke ulaze u područje oboljelo od karcinoma mehanizmom identičnim mehanizmima pasivne i aktivne distribucije lijekova.



Slika 42. Obilježavanje i *in vivo* slikanje karcinoma prostate u mišu uporabom biokonjugata kvantne točke-antitijelo¹²

Indikacije metastaziranja karcinoma provjeravaju se snimanjem limfnih čvorova u blizini karcinoma u stvarnom vremenu tijekom operacije. Takva se snimanja ostvaruju korištenjem kvantnih točkica koje emitiraju zračenje u bliskom infracrvenom području u kojemu biološka tkiva ne apsorbiraju zračenje, te je moguće provesti snimanje i u dubljim tkivima.



Slika 43. Fluorescencija u bliskom infracrvenom dijelu sentinelnoga limfnog čvora u mišu korištenjem kvantnih točaka¹³

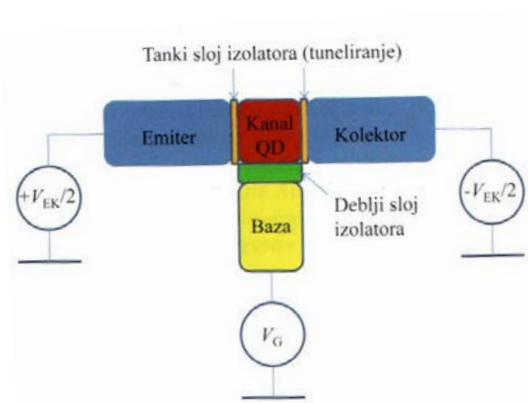
Prednosti primjene kvantnih točaka u nanobiotehnologiji su njihove nanodimenzijske, jedinstvena optička svojstva, te mogući različiti načini modifikacije biološkim molekulama.

Nedostatak primjene kvantnih točaka u nanobiotehnologiji je sinteza kvantnih točaka od metala za koje se pretpostavlja da imaju toksičan učinak (Cd, Te, As, Pb).

Nedostatci se mogu ukloniti oblaganjem kvantnih točaka spojevima koji nemaju toksična svojstva (npr. ZnS), te oblaganjem zaštitnim polimernim hidrofilnim molekulama (npr. polietilenglikol).

2.2.5.2. Primjena kvantnih točaka u nanoelektronici

Jednoelektronski tranzistor (SET, eng. Single electron transistor) sastoji se od emitera, kolektora i upravljačke elektrode. Između emitera i kanala, i kolektora i kanala nalaze se tanki slojevi izolatora kroz koje tuneliraju elektroni.



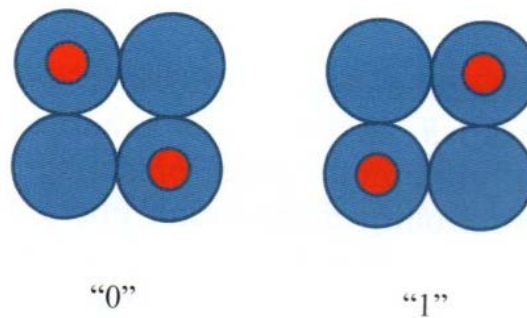
Slika 44. Shematski prikaz jednoelektronskog tranzistora¹⁴

Kvantna točka koja funkcionira kao tunel jednoelektronskog tranzistora, je inicijalno neutrala zbog toga što sadrži isti broj protona i elektrona. Tuneliranjem jednog elektrona iz emitera u kvantnu točku, ona postaje negativno nabijena nabojem $-e$ ($1,6 \times 10^{-19}$ C). Posljedično, oko

kvantne točke stvara se električno polje koje stvara jaku odbojnu silu s kojom se nadolazeći elektron mora suočiti pri tuneliranju.

Kvantni stanični automat (QCA, eng Quantum cellular automata) predstavlja model naprave čiji se rad temelji na konceptu staničnog automata uz primjenu kvantnih točaka. Odlikuje se malom veličinom i vrlo malom potrošnjom energije.

Kvantna se stanica (QC, eng. Quantum cell) sastoji od četiri kvantne točke koje su raspoređene u kvadratni uzorak, te sadrži dva elektrona koji mogu tunelirati iz jedne u drugu kvantnu točku, ali ne mogu napustiti stanicu. Elektrostatska odbijanja uzrokuju potrebu elektrona da se maksimalno udalje jedan od drugoga, stoga se smještaju u dijagonalno nasuprotne kvantne točke. Elektroni se tako mogu rasporediti samo u dva položaja, te stanica može posjedovati samo dvije ekvivalentne konfiguracije koje predstavljaju logička stanja, u digitalnom zapisu prikazana kao „0“ i „1“. Susjedne kvantne stanice usklađuju svoja stanja promjenom stanja prve stanice, što ukazuje na to da se kvantne stanice mogu koristiti za prijenos informacije bez prijenosa elektrona među stanicama. Više ovakvih stanica može se složiti u različite konfiguracije poradi stvaranja različitih logičkih sklopova.



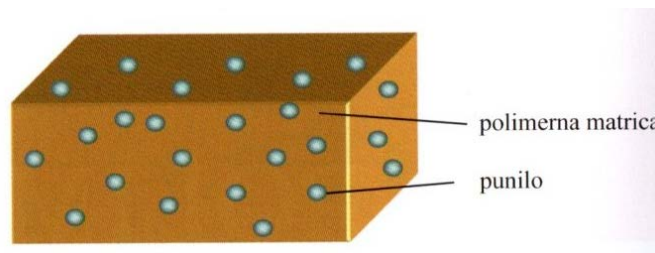
Slika 45. Shematski prikaz kvantnog staničnog automata u stanjima „0“ i „1“.¹⁵

2.3. Polimerni nanokompoziti

Višefazni sustavi za čiju se pripravu uz polimernu matricu koriste punila s najmanje jednom nanodimenzijom nazivaju se polimerni nanokompoziti. Takvi materijali djelomično zadovoljavaju potrebe za naprednom klasom materijala.

Dodatkom nanopunila kao što su kvantne točke, moguće je poboljšati svojstva polimernog materijala, kao što su dimenzijska i toplinska stabilnost, optička prozirnost, te smanjenje gorivosti. Kako bi se polimeri mogli poboljšati, zahtjevi korištenih kvantnih točki su dobra dispergiranoost i raspodjeljenost u polimernoj matrici. Također su ključna i svojstva međupovršine između matrice i kvantne točke.

Na prethodno opisane načine modifikacije površine kvantnih točki, moguće je kontrolirati svojstva međupovršine polimer/kvantne točke, te je moguće dostići homogenu raspodjelu u sustavu.



Slika 46. Shematski prikaz kompozita⁴

2.3.1. Utjecaj veličine čestice punila na svojstva nanokompozita

Smanjenje veličine nanoobjekata utječe na jedinstvena specifična svojstva samih čestica.

Većina čestica nanodimenzija na makrorazini nisu pogodne za rukovanje, no kombinacijama s polimerima mogu se dobiti kvalitetni materijali poboljšanih svojstava uz prednost jednostavnosti proizvodnje materijala.

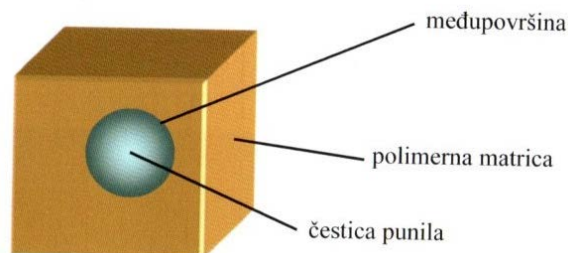
Smanjenjem veličine čestica punila smanjuje se koncentracija naprezanja koja se stvara u okolini čestica punila, samim time se poboljšavaju mehanička svojstva nanokompozita. Održavanje prozirnosti matrice, te proizvodnja kompozita s poboljšanim mehaničkim svojstvima osigurava se činjenicom da čestice nanodimenzija ne raspršuju znatno vidljivo svjetlo.

2.3.2. Utjecaj veličine međupovršine na svojstva nanokompozita

Kontakt dvije faze u nanokompozitu predstavlja područje uspostavljanja raznih disperznih i polarnih međudjelovanja ili kemijskih veza koje utječu na svojstva kompozita. Stoga veličina međupovršine punila i polimera predstavlja vrlo važan čimbenik u određivanju svojstava nanokompozita.

Jačina ovih međudjelovanja utječe na mehanizme popuštanja pri vanjskom opterećenju. Slaba međudjelovanja uzrokuju iniciranje popuštanja na međupovršini pri relativno slabim naprezanjima, te samim time i loša mehanička svojstva kompozita.

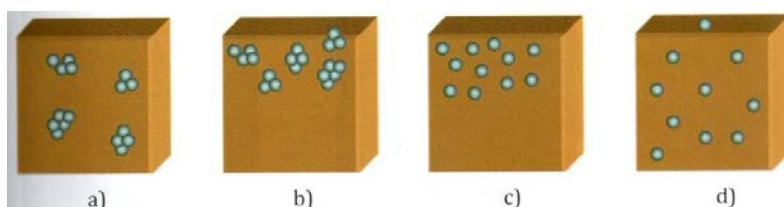
U sustavima koji se sastoje od polimerne matrice u kojima je punilo dobro dispergirano i raspodjeljeno, veličina specifične površine punila odgovara veličini međupovršine. Smanjenjem veličine čestica punila povećava se omjer volumena i površine punila. Za isti volumni udio nanopunilo ostvaruje znatno veću međupovršinu s polimernom matricom, stoga se povećavaju ukupna međudjelovanja o kojima ovise brojna svojstva nanokompozita.



Slika 47. Shematski prikaz međupovršine u kompozitu⁴

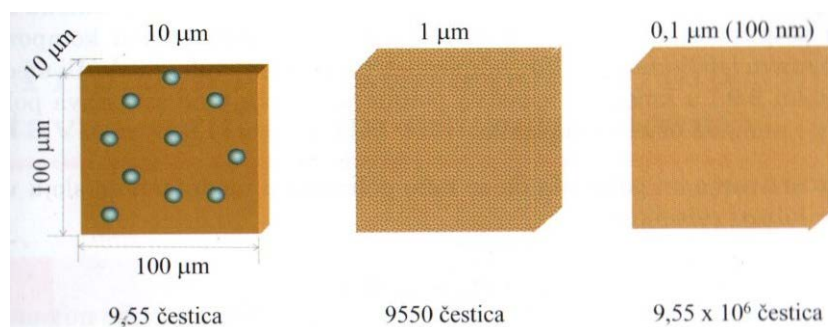
2.3.3. Morfologija kompozita

Veličina, oblik i raspodjela punila unutar polimerne matrice važni su čimbenici koji čine morfologiju polimernih kompozitnih sustava. Primarni cilj proizvodnje nanokompozita je stvoriti nanokompozit s jednolikom, pravilnom raspodjelom i dispergiranosti punila u polimernoj matrici. Raspodjela punila se definira kao homogenost punila u polimernoj matrici, dok se dispergiranost definira kao razina aglomeriranosti punila.



Slika 48. Moguće morfologije kompozita: a) Dobra raspodjela i slaba dispergiranost punila, b) Slaba raspodjela i slaba dispergiranost punila, c) Slaba raspodjela i dobra dispergiranost punila, d) Dobra raspodjela i dobra dispergiranost punila⁴

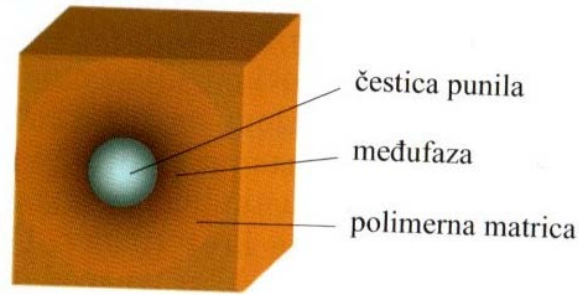
Smanjenjem veličine čestica na nanodimenzije, za isti volumni udio punila u polimernoj matrici dolazi do velikih promjena u morfologiji višefaznih kompozita. Takve promjene u morfologiji uključuju povećanje broja čestica punila i smanjenje udaljenosti među česticama punila u sustavu.



Slika 49. Promjena morfologije kompozita smanjenjem promjera čestica punila⁴

2.3.4. Udio matrice u međufaznom sloju

Međudjelovanja na međupovršini između polimera i površine punila uzrokuju promjenu svojstva makromolekula polimera, prvenstveno gustoću pakiranja i gibljivosti. Promjene svojstava ne utječu samo na makromolekule u izravnom kontaktu s površinom punila, već utječu i na makromolekule u masi polimera. Kontakt između faza je trodimenzionalan u kompozitnim sustavima, te se naziva međufazni sloj ili međufaza. U međufaznom sloju se svojstva polimera razlikuju od svojstva polimera koji nije pod utjecajem punila.



Slika 50. Međufaza u polimernim kompozitima⁴

Udio polimera u međufaznom sloju (v), definiran je izrazom:

$$v = f\left(A_f, \sigma, \frac{\gamma_p}{W_c}\right) \quad (15)$$

Gdje je A_f specifična površina punila, σ predstavlja fleksibilnost polimernih lanaca, γ_p predstavlja slobodnu energiju površine punila, dok W_c predstavlja kohezijski rad polimerne matrice. Omjer slobodne energije površine punila i kohezijskog rada polimerne matrice proporcionalan je međudjelovanju na međupovršini. Udio matrice u međufaznom sloju ovisi o specifičnoj površini punila.

3. PREGLEDNI DIO

Brojne primjene kvantnih točaka zahtjevaju da se kvantne točke nalaze u krutoj matrici. Polimerni materijali koji su transparentni u vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra pogodni su za optičke primjene. Neke od glavnih zadaća polimernih materijala u nanokompozitu jesu osiguravanje kemijske i mehaničke stabilnosti, te sprječavanje aglomeracije kvantnih kočaka.

Modifikacijom površina kvantne točke uklanjaju se poteškoće pri proizvodnji sustava polimer/kvantne točke, kao što su loša kompatibilnost polimera i kvantnih točaka, koje mogu izazvati narušavanja svojstava kvantnih točaka.

Određene primjene sustava polimer/kvantne točke zahtjevaju disperziju kvantnih točaka u vodi, stoga je potrebno klasični TOPO ligand zamijeniti drugim ligandima koji sadrže skupine koje se mogu vezati na površinu kvantne točke ili polarne skupine koje se orijentiraju prema vodi. Takvi načini modifikacije uzrokuju smanjenje luminiscencije, dok su se modifikacije kvantnih točaka polimernim makromolekulama rezultirale brojnim prednostima, kao što su bolja stabilnost kvantnih točaka, te mogućnost uvođenja raznih funkcionalnih skupina i kreiranja željene međupovršine s okolnom matricom.

Različite primjene zahtjevaju pripremu sustava polimer/kvantne točke različitih tehnoloških struktura kao što su polimerni koloidi, naizmjenični slojevi kvantnih točaka i polimera, kvantne točke u masi polimera i tankim polimernim filmovima.⁴

3.1. Polimerni koloidi

Polimerni koloidi definiraju se kao višefazni sustavi u kojima su polimerne čestice dispergirane u kontinuiranoj kapljevitost fazi. Podešavanje količine reaktanata i reakcijskih uvjeta omogućuje sintezu koloida s različitim veličinama polimernih čestica. Koloidni sustavi kvantnih točaka i nanočestica polimera primjenjuju se u fotonici i bioanalitici. Ove primjene koriste luminiscencijska svojstva kvantnih točaka i/ili prijenos energije s kvantne točke na polimer. Glavni zahtjev prijenosa energije s kvantne točke na polimer jest razmak među kvantnim točkama u čestici polimera.

Priprema sustava u kojima su kvantne točke nalaze u česticama polimerima može se izvesti emulzijskom i disperzijskom polimerizacijom monomera u prisutnosti kvantnih točaka, unošenjem kvantnih točaka u prethodno pripremljene polimerne koloide, te *in-situ* sintezom kvantnih točaka u polimernim mikročesticama i nanočesticama polimera.⁴

3.1.1. Emulzijska i disperzijska polimerizacija monomera u prisutnosti kvantnih točaka

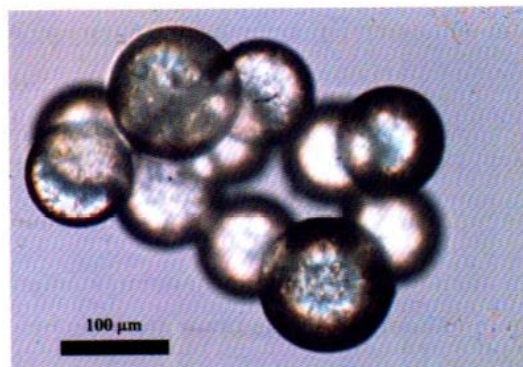
Prva faza ovakve polimerizacije podrazumijeva dispergiranje kapljica koje sadrže monomer i kvantne točke u vodenoj fazi. Nije potrebna izmjena liganda s površine kvantne točke jer je površina kvantnih točaka hidrofobna, te su topljive u monomeru.

Druga faza podrazumijeva polimerizaciju monomera u kapljicama, analogno konvencionalnoj polimerizaciji. U polimerizaciji u kapljicama koriste se vodotopljivi inicijatori polimerizacije koji ne dolaze u kontakt s kvantnim točkama.⁴

Sinteza koloidnog sustava polistiren/CdSe/ZnS pokazala je da kvantne točke ne utječu na veličinu polimernih čestica i kinetiku polimerizacije, te da se ukupna količina svih dodanih kvantnih točaka nalazi u polistirenskim česticama. Kvantne točke nalaze se u vanjskim dijelovima polistirenskih čestica, te nisu homogeno raspodijeljene unutar polistirenskih čestica. Nehomogena raspodjela kvantnih točki u polistirenskim česticama posljedica je linearne strukture polistirenskog lanca. U ranijim stadijima polimerizacije oligomeri nisu dovoljno dugi za obuhvaćanje kvantne točke, što uzrokuje istiskivanje kvantnih točaka daljnjom reakcijom rasta linearnog lanca.⁴

Kako bi se povećala stabilnost kvantnih točaka u ovakvim sustavima koriste se principi vezanja kvantnih točaka na polimerne mikročestice polimerizabilnim površinskim ligandima i kemijskog vezanja kvantnih točaka za vrijeme polimerizacije u polimerni lanac. Na taj se način sprječava agregacija kvantnih točaka u česticama polimera, no izmjenom klasičnih liganada s polimerizabilnim ligandama može doći do narušavanja fluorescentnih svojstava kvantne točke. Ovakvi neželjeni efekti pri polimerizaciji stirenskog koloida s kvantnim točkama, mogu se izbjeći modifikacijom liganda (ne zamjenom) s polimerizabilnim ligandom kao što je oktadecil-*p*-vinil-benzildimetilamonijkloridom (OVDAC).⁴

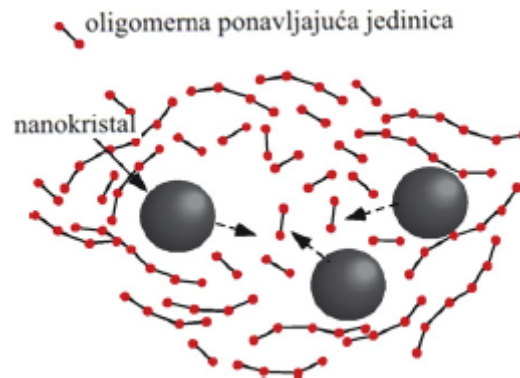
Umreženim polimerima mogu se pripremiti mikročestice jednolike raspodjele kvantnih točaka. Smanjenje mobilnosti kvantnih točaka i osiguravanje jednolike raspodjele kvantnih točaka u polimernim mikrokuglicama (Slika 51.) postiže se formiranjem polimerne matrice iz monomera i oligomera koji se brzo umrežavaju.⁴



Slika 51. Polimerne mikrokuglice¹⁶

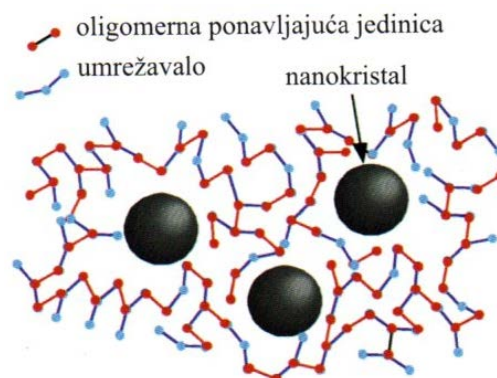
Jednoliku raspodjelu kvantnih točaka u polimernoj matrici izrazito je teško postići jer pri linearnoj polimerizaciji početni monomer ili linearni oligomerni lanci odbacuju kvantne točke, stvarajući njihove agregate. Kako bi se kvantne točke ravnomjerno distribuirale u polimernoj matrici potrebno je oblikovati matricu pomoću umrežavanja monomera koji brzo stvaraju umreženu matricu koja okružuje kvantne točke. Monomeri ili početni oligomerni lanci s određenim stupnjem pokretljivosti odbacuju kvantne točke zbog savijanja koja

zahtijevaju visoku entopiju, a potrebna su za ugrađivanje kvantnih točaka u polimernu strukturu, kao što je vidljivo na slici 52.¹⁶



Slika 52. Shematski prikaz fizikalno-kemijskih odnosa između kvantnih točaka i oligomera u početnim fazama polimerizacije¹⁶

Umrežavanjem oligomera smanjuje se njihova pokretljivost, te se posljedično kinetički okružuju i time imobiliziraju kvantne točke, kao što je vidljivo na slici 53. Brže nastajanje ovakvih struktura postiže se višim koncentracijama umrežavala, te se samim time smanjuje vjerojatnost odvajanja kvantnih točaka.¹⁷



Slika 53. Kvantne točke ostaju dispergirane u imobiliziranoj matrici kada se oligomeri brzo umrežavaju u velikoj mjeri¹⁶

3.1.2. Unošenje kvantnih točaka u polimerne čestice već pripremljenog polimernog koloida

Prvotni uspješni pokušaji provođenja ove metode pri pripravi sustava polimer/kvantne točke zasnivale su se na procesu bubrenja kvantnih točaka u umreženim polistirenskim mikrokuglicama.

Pokušane su razne varijacije priprave ovakvih sustava koji su se bazirale na procesima polimerizacije, sinteze sloj-po-sloj, kondenzacije silicijeva dioksida, te metoda bubrenja mezoporoznih mikrogranula. Ove metode pokazale su brojne nedostatke kao što su istjecanje

kvantnih točaka iz mikrogranula, neprecizna kontrola intenziteta fluorescencije, višestupanjska priprava, te distribucija veličine polidispergiranih granula.

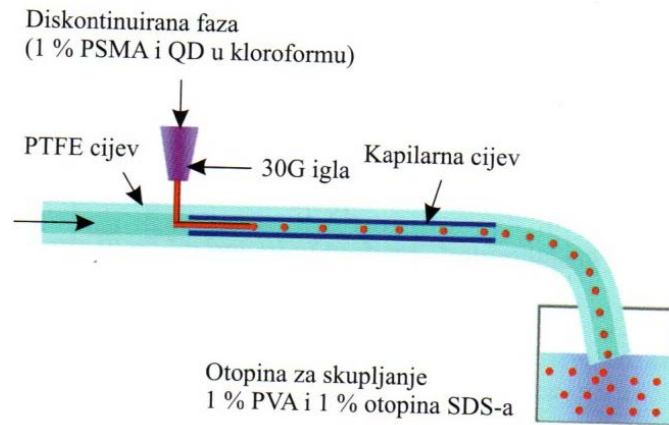
Rješenje za ove nedostatke omogućila je metoda kontroliranja protoka koncentracijom (eng. *Concentration controlled flow-focusing*, CCFF). Pri korištenju ove metode, monodispergirane polimerne mikrokuglice koje sadrže kvantne točke nastaju na način da se formiraju kapljice koje sadrže pogodan polimer i monodispergirane kvantne točke. Kapljice se zatim učvršćuju u polimerne mikrokuglice isparavanjem otapala. Prednosti ove metode su svakako monodisperzna veličina mikrokuglica, stabilni intenzitet fluorescencije kuglica u nosačima i jednostavan proces izrade. Međutim, problem predstavljaju CCFF uređaji koji nisu dostupni regularnim istraživačkim laboratorijima, te se uglavnom većina ovakvih uređaja baziraju na poli(dimetilsiloksan)-u (PDMS). Korištenje otopina organskih polimera kao diskontinuirane faze u uređajima baziranim na PDMS-u može uzrokovati začepljenja cijevi polimernim otpadom i nabubrenim PDMS-om.¹⁷

Rješenje za nedostatke klasičnih CCFF uređaja predstavlja njihova jednostavna optimizacija (slika 54.) koja se sastoji od staklene kapilare, PTFE cijevi i igle, čime se smanjuju navedeni utjecaji pri korištenju organskih otapala te se smanjuje potreba za posebnim instrumentima i uvjetima pri pripravi sustava. Jedna od najvećih prednosti ovako optimizirane procesne opreme jest kontrola veličine nastalih mikrokuglica protokom kontinuirane i nekontinuirane faze.¹⁷

Ova unaprijeđena metoda može se ostvariti bubrenjem umreženih polimera pomoću volumetrijskih faznih prijelaza polimernih gelova i elektrostatskih međudjelovanja. Unošenje kvantnih točaka u umrežene polimerne čestice zasniva se na bubrenju polimernih čestica u smjesi otapalo/neotapalo u kojoj se nalaze kvantne točke. U unutrašnjost polimernih čestica otapalo povlači kvantne točke hidrofobnim međudjelovanjima između kvantnih točki i polimernih molekula i difuzijom.¹⁷

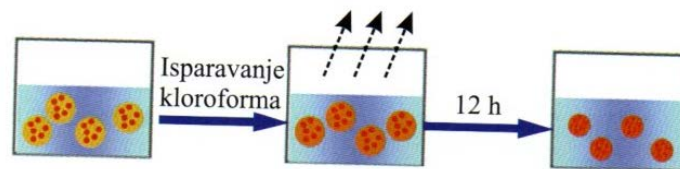
U slijedećem koraku provodi se proces ispiranja neotapalom pri čemu se skupljaju polimerne čestice u kojima se imobiliziraju kvantne točke. Bubrenje i stupanj umreženja polimera uvjetuju penetraciju kvantnih točaka. U određenim sustavima kvantne točke se nalaze uglavnom u vanjskom dijelu polimernih čestica, a kao posljedica utjecaja polimerne matrice sužava se emisijski spektar. Mikrokuglice različitih veličina s dobrom raspodjelom kvantnih točaka mogu se pripremiti metodom koja uključuje istiskivanje otopine polimerima koja sadrži kvantne točke u neotapalo.¹⁷

Pri procesu priprave mikrokuglica poli(stiren-ko-maleinski anhidrid) (PSMA)/CdSe/ZnS, u prvoj se fazi otopina PSMA u kloroformu u kojoj se nalaze kvantne točke istiskuje u obliku mikrokuglica u neotapalo u kojem se nalazi površinski aktivno sredstvo za stabilizaciju mikrokuglica.¹⁷



Slika 54. Shematski prikaz prilagođenog CCFF uređaja¹⁷

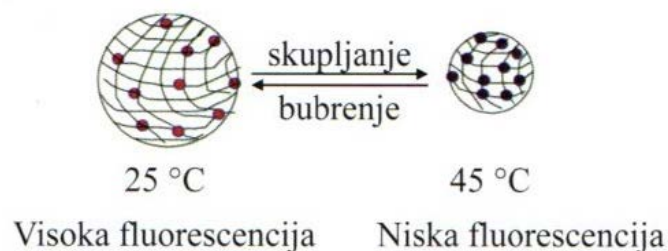
U drugoj fazi kloroform isparava iz mikrokuglica, u kojima ostaju imobilizirane kvantne točke.



Slika 55. Druga faza pripreve mikrokuglica PSMA/CdSe/ZnS¹⁷

Unošenje kvantnih točaka volumetrijskim faznim prijelazima polimernih gleova može se primjenti samo na sustave s polimernim matricama koje na okolne stimulanse, kao što su pH-vrijednost i temperatura, reagiraju promjenama konformacija molekula.

Fenomen termoosjetljivog, te gotovo u potpunosti reverzibilnog fotoluminiscencijskog ponašanja na temperaturama od 25°C do 45°C, te mogućnosti emitiranja intenzivnog fluorescentnog svjetla, omogućuju buduću primjenu sustava u područjima farmacije i biomedicine. (Slika 56.)¹⁸



Slika 56. Ovisnost inteziteta o termoosjetljivoj promjeni volumena polimernog nanokompozita⁴

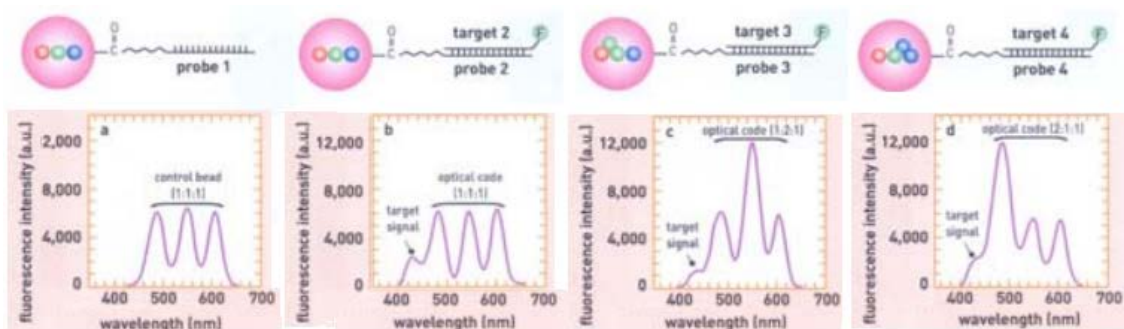
Elektrostatska međudjelovanja između funkcionalnih skupina na površini kvantne točke i polimera mogu se koristiti za imobilizaciju nabijenih kvantnih točaka unutar polimernih

mikročestica. Takav se princip koristi za pripremu ograničenog broja nanokompozitnih sustava, te je često potrebna ciljana funkcionalizacija i polimera i kvantnih točaka.

Istraživanja¹⁷ su pokazala mogućnost vezanja (PSMA)/CdSe/ZnS sustava na imunoglobulin G u organizmu zečeva, što je detektirano fluoroforiranim anti-IgG antitijelima. Mogućnost detektiranja imunoglobulina G od velikog je značaja za primjenu u medicini, jer taj podatak daje informaciju o prethodnim oboljenjima i provedenoj imunizaciji organizma. Rezultati istraživanja otvorili su mogućnost za primjenu u detekciji DNA, antitijela, enzima i drugih bjelančevina.

Primjena sustava kvantnih točaka u sustavima s koloidnim polimera u biosenzorima utjecala je na razvoj metoda optičkog kodiranja molekula DNA i proteina.

Optičko kodiranje DNK i proteina obavlja se pomoću valnih duljina i inteziteta više kvantnih točki. Pri procesu kodiranja polistirenska mikrokuglica, reda veličine 0.1-10 μm , bubri u otapalu kako bi se unijele kvantne točke različitih boja u točno određenom omjeru. Svaki kod je specifičan za točno određenu DNK molekulu obilježenu fluoroforom, te je moguće sa samo tri kvantne točke koje emitiraju tri različite boje i deset inteziteta koji odgovaraju količini pojedinih kvantnih točki u polistirenskoj kuglici načiniti sustav s 999 različitih kodova.(Slika 57.)¹⁹



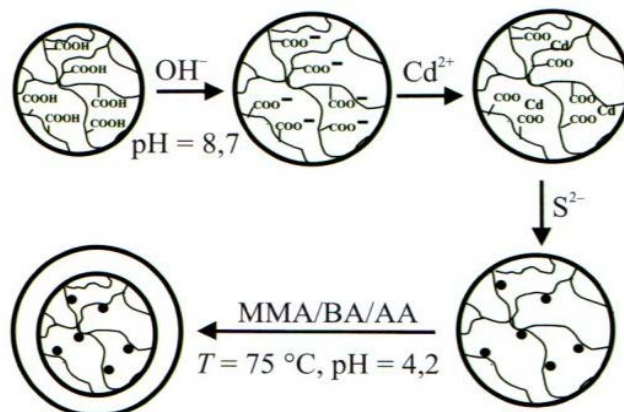
Slika 57. Kvantne točke i signali pri primjeni za optičko kodiranje DNK i proteina: a) Funkcionalni signal DNK probe, b),c),d) Fluorescentni signali proba i ciljanih molekula koje su se vezale na probe¹⁹

3.1.3. *In situ* sinteza kvantnih točaka u polimernim mikročesticama i nanočesticama polimera

Ova sinteza se može odvijati na površini ili unutar polimernih čestica. Sustavi polimer/kvantna točka hibridne mikročestice koji se dobivaju sintezom kvantne točke mikročestica polimera su od iznimnog interesa.

U sintezi hibridnog poli(*N*-izopropil akrilamid-*co*-akrilna kiselina-*co*-2-hidroksi etilakrilat) hidrogela s kvantnim točkama, u prvom koraku provodi se ionska izmjena među kationskim prekursorima u otopini i unutarnjih ionskih skupina u mikrogelu. Drugi korak podrazumijeva reakciju kationa u gelu s odgovarajućim protuionima, što rezultira rastom kvantne točke. Koncentracija kvantnih točaka regulira se s odgovarajućim pH-vrijednostima, količinom

skupina akrilne kiseline, hidroksi etilakrilata i umreživača. U trećem koraku nastaju fotonski kristali oblaganjem mikrogela hidrofobnim polimerom, kao što je vidljivo na slici 58.²⁰



Slika 58. Sinteza hibridnog poli(*N*-izopropil akrilamid-*co*-akrilna kiselina-*co*-2-hidroksi etilakrilat) hidrogela s kvantnim točkama²⁰

Struktura „gela“ ovako pripremljenih sustava može služiti kao nosač katalizatora ili lijekova. Također, svojstvo promjene volumena ovakvih sustava vanjskim utjecajima može se primijeniti na detektiranje promjene vrijednosti pH, temperature, te detektiranje prisutnih električnih i magnetnih polja.²⁰

3.2. Naizmjenični slojevi polimer/kvantne točke

Sustavi strukture s naizmjeničnim slojevima polimer/kvantne točke mogu se primjenjivati u optoelektronici i kao biokatalizatori. Metode sinteze omogućuju pripremu tankih filmova visoke kvalitete u rasponu od nanometra do mikrometra. U takvim su filmovima kvantne točke dispergirane na nanometrijskoj skali. Sinteze zahtijevaju vertikalnu i horizontalnu kontrolu položaja kvantne točke u nanostrukтури, osobito ako je za primjenu sustava potreban prijenos energije kvantnih točaka koji ovisi o njihovoj međusobnoj udaljenosti. Elektrostatska ili supramolekulska međudjelovanja se mogu koristiti za naizmjenično postavljanje slojeva polimera i kvantnih točaka.⁴

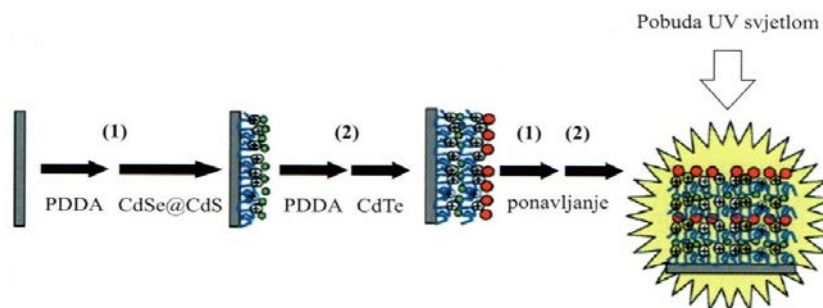
Elektrostatskim međudjelovanjima osigurava se naizmjenična adsorpcija pozitivno ili negativno nabijenih slojeva iz vodene otopine. Adsorpcijom se postiže nastajanje ravnog, jednolikog i tankog filma koji ne sadrži defekte. Debljina filma može se kontrolirati na nanoskali. Relativno spor proces adsorpcije predstavlja glavni nedostatak ovakvog načina pripreme. Ovim se postupkom mogu pripremiti sustavi s polionskim polimerima čiji su naboji u lancu i kvantnim točkama modificirani ionskim ligandima ili nabijenim polielektrolitima. Vrsta polielektrolita i obrada površine kvantne točke utječu na konačnu debljinu jednog sloja. Vodikove veze najčešća su supramolekulska djelovanja kojima se mogu pripremiti ovakvi sustavi.⁴

Ovakvi sustavi se najčešće pripremaju sintezom sloj-po-sloj. Strukture sloj-po-sloj mogu se nanijeti na ravne površine, te na zakrivljene površine kao što su vlakna, mikrokuglice, nanokuglice, mikročestice i nanočestice.

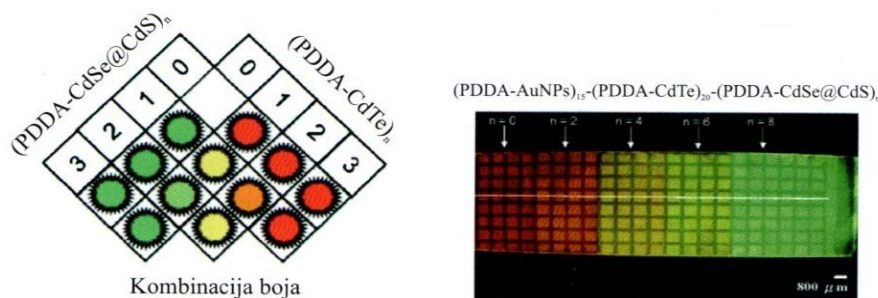
Najzastupljeniji načini sinteze ovakvih sustava polimer/kvantne točke je svakako sinteza sloj-po-sloj na ravnim površinama. Odabir ravne površine bazira se na namjeni sustava.

Površina koja se pokazala izrazito povoljna za ovakav način sinteze jest stakleni indij-kositar oksid (ITO). Primjer uspješno provedene sinteze sustava koji zadovoljava namjenjene karakteristike temeljio se na korištenju CdSe/CdS i CdTe kvantnih točaka koje su u tankim filmovima nanošene na površinu staklenog ITO pomoću poli(dialildimetilamonijak klorida) (PDDA) i tioglikolne kiseline kao stabilizatora kvantnih točaka. Različiti tipovi korištenih kvantnih točaka različitih veličina u pojedinačnim slojevima, te izmjena sekvenci modificiranja njihovih površina omogućuju regulaciju kvantnih doprinosa, te fluorescencijskog inteziteta u vidljivom području elektromagnetskog zračenja (Slika 59.). Istraživanja su pokazala da je korištenjem različitih polimera i stabilizatora moguće postići različite željene efekte u bojama koje sustav emitira, kao što je preklapanje boja ili u drugoj krajnosti, jasna distinkcija boja (Slika 60.).²¹

Ovako pripremljeni sustavi pokazuju obećavajuće mogućnosti primjene u fotonskim i optoelektroničkim sustavima, biološkim sensorima, svjetlećim diodama (LED), te elektroničkim memorijskim uređajima, upravo zbog njihove ekonomične i jednostavne izrade, visokih kvantnih doprinosa, te mogućnosti regulacije emitiranog svjetla.²¹



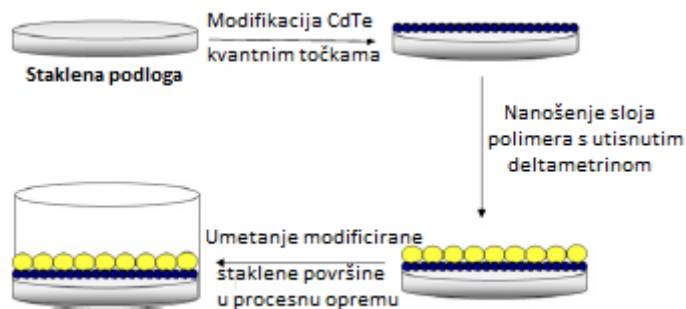
Slika 59. Shematski prikaz sloj-po-sloj sinteze kompozita s naizmjeničnim slojevima PDDA/CdSe/CdS i PDDA/CdTe²¹



Slika 60. Emitirane boje višeslojevitih filmova²¹

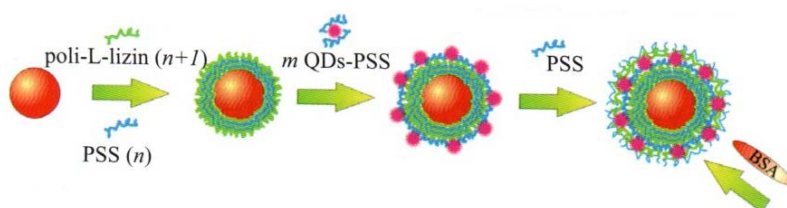
Zanimljivi su također primjeri unaprjeđenja već postojećih uređaja primjenom sloj-po-sloj sinteze na ravnim površinama. Istraživanja su pokazala da se već postojeći kemiluminiscencijski detektor deltametrima može poboljšati koristeći sustav CdTe kvantnih točaka i molekularno utisnutim polimerima. Ravna staklena podloga modificirana je slojem CdTe kvantnih točaka, na koje se zatim nanosi sloj molekularno utisnutog polimera koji sadrži deltametrimin (Slika 61.). Modificirana staklena podloga se zatim stavlja na predviđeno mjesto u senzoru. Detekcija deltametrima zasniva se na mogućnosti kontroliranja fluorescencije kvantnih točaka procesom prijenosa elektrona. Elektronima bogate male organske molekule koje su vezane za površinu uspješno prenose elektrone do kvantnih točaka čime utječu na rekombinaciju elektron-šupljina. Taj se fenomen pokazao uspješnim pri detekciji malih organskih molekula kao što su benzilamin i benzilni alkohol, te iona kao što su CN^- .²²

Ova modifikacija već projektiranog senzora utjecala je na veću osjetljivost i selektivnost pri detekciji deltametrima, što otvara mogućnost za optimizaciju i projektiranje brojnih analitičkih uređaja.



Slika 61. Shematski prikaz modifikiranja postojeće komponente biodetektora²²

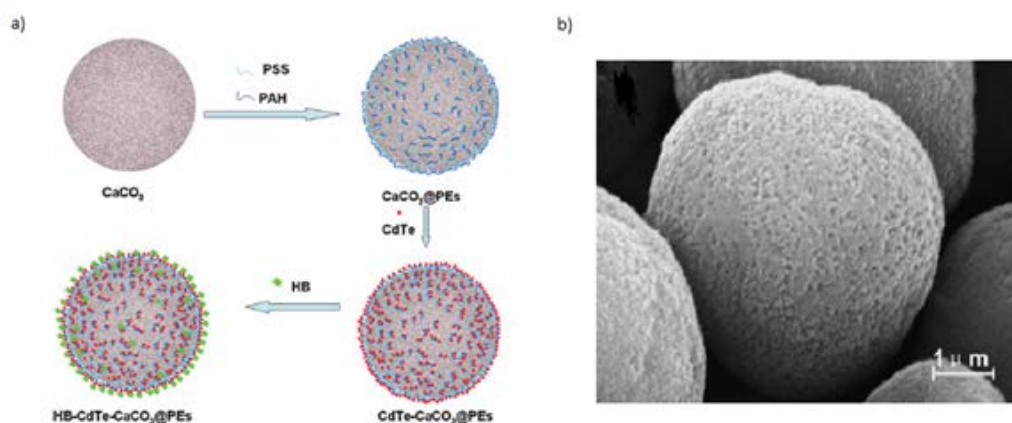
Primjeri sloj-po-sloj sinteze na zakrivljene površine također su pokazali dobra analitička svojstva. Na primjeru sinteze sustava polimer/kvantne točke na poliakroleinske kuglice, nanosi se prvi sloj poli-L-lizina što omogućuje depoziciju polielektrolitskog dvosloja poli-L-lizina i natrijeva poli(stiren sulfata) (PSS). PSS-om modificirane CdSe/ZnS kvantne točke nanose se u sljedećem sloju. Dodavanjem biomolekula kao što su proteini, povećava se interakcija sustava sa prisutnim ionima, te se stvara veća ovisnost fluorescencije o željenim analitima. U ovom slučaju koristio se albumin goveđeg seruma (BSA) (Slika 62.). Pripremljeni sustav pokazao je optičku osjetljivost na pH vrijednost u rasponu pH od 5.3 do 8.2, s tim da je porast pH proporcionalan porastu fluorescencije.²³



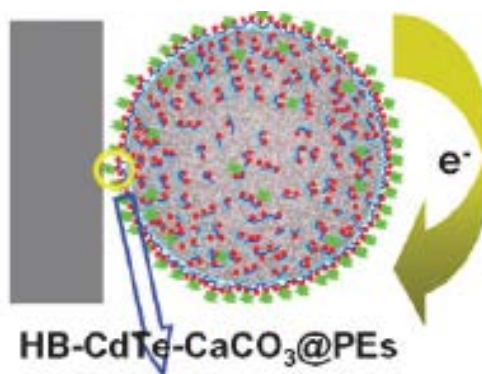
Slika 62. Shematski prikaz sloj-po-sloj sinteze na poliakroleinske kuglice²³

Zanimljiviji je efekt osjetljivosti ovakvog sustava na prisutnost Cu^{2+} iona, pri čemu je zabilježena donja granica detekcije od 15nM. Ovakve spoznaje otvaraju područje primjene ovakvih sustava na detekciju i analizu prisutnih iona u sustavima.²³

Zakrivljene, i pritom porozne površine za pripremu sustava polimer/kvantne točke sloj-po-sloj sintezom, ne čine se kao najpovoljnije baze za depoziciju povoljnih slojeva. Međutim, eksperimenti provedeni na sferičnim česticama CaCO_3 pokazala su da je upravo takva porozna površina zaslužna za deponiranje debljih slojeva, bolji transport elektrona između nanosenih proteina u vanjskom sloju sustava i elektroda u elektrokemijskim sustavima, te stabilizaciju nastalih sferičnih sustava u vodi. Na CaCO_3 česticu nanosi se polielektrolitički dvosloj koji se sastoji od natrijeva poli(stiren sulfata) (PSS) i poli(alilamin hidroklorida) (PAH). Zatim se deponiraju CdTe kvantne točke, i u posljednjem koraku obavlja se deponacija uglavnom proteinskih molekula kao što je u ovom slučaju hemoglobin (HB) (Slika 63.). Središnja molekula hema u hemoglobinu poboljšava interakciju i prijenos elektrona između HB i kvantnih točaka. Testiranja su su pokazala da elektrode u elektrokemijskim uređajima koje su modificirane ovakvim sustavima, uz pomoć određenih elektrolitskih medija korištenih u procesima (u ovom slučaju H_2O_2), mogu na temelju cikličkih voltamograma i ostalih metoda mjerenja, biti korištene u bioanalitici za određivanje prisutnosti organskih molekula (Slika 64.).²⁴



Slika 63. a) Shematski prikaz sinteze HB-CdTe-CaCO₃/PSS/PAH sustava, b) HB-CdTe-CaCO₃/PSS/PAH čestice snimljene elektronskim mikroskopom²⁴



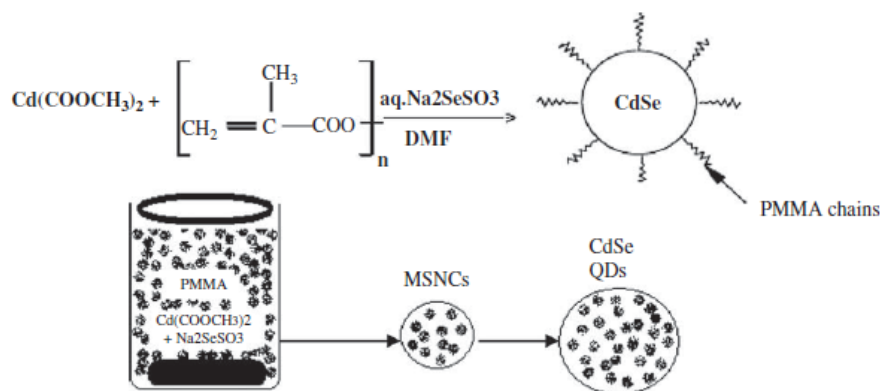
Slika 64. Shematski prikaz transfera elektrona s kompozita na elektrodu²⁴

3.3. Kvantne točke u masi polimera i tankim polimernim filmovima

Optoelektronika pokazala se kao jedna od najpovoljnijih područja za primjenu sustava u kojima se kvantne točke nalaze u transparentnim polimerima. Takvi se sustavi mogu koristiti kao solarne ćelije ili kao diode koje emitiraju svjetlost. Procesima polimerizacije u prisutnosti kvantnih točaka mogu se pripraviti sustavi s kvantnim točkama koje su mješljive s monomerom.⁴

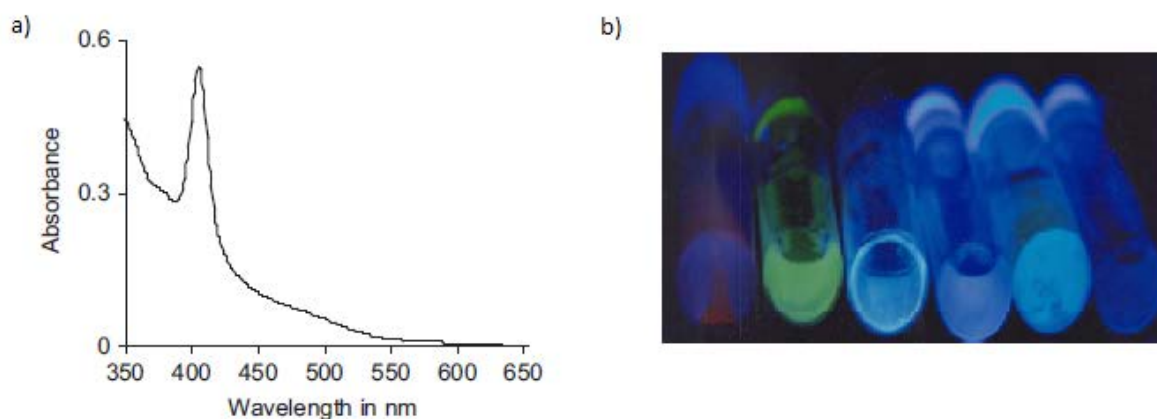
Drugi načini sinteze sustava polimer/kvantne točke pokazali su se kao neuspješni u poboljšavanju ili održavanju početnih svojstava sustava koji su primjenjivi u optoelektronici. Pogrešno je reći da se ovakvi sustavi mogu primijeniti samo u tom području, jer kao i prethodno opisani slučajevi, imaju veliki potencijal za primjenu u bioanalitici i dijagnostici. Kako bi se osigurala dobra svojstva kao što su visok intenzitet fluorescencije, jasno i određivo elektromagnetsko zračenje u vidljivom području, potrebno je stvoriti sustav s transparentnim polimerima. To se može ostvariti direktnom sintezom kvantnih točaka u već pripremljenom polimeru ili se sinteza kvantnih točaka i polimerizacija mogu odvijati, u određenim slučajevima, od prisutnog monomera do željenog sustava. Priprava ovakvih sustava vrlo je zahtjevna, te je potrebna temeljita studija i procjena polaznih sirovina i uvjeta u kojima bi se dobili sustavi željenih svojstava, iako je zanimljivo napomenuti kako je većina istraživanja^{25,26} koja se bazirala upravo na sintezi i testiranju svojstava ovakvih sustava provedena na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, pri čemu su pripremljeni sustavi pokazivali najbolja svojstva.

Jedna od najjednostavnijih *in situ* sinteza CdSe kvantnih točaka u poli(metilmetakrilatu) (PMMA) provoden je pri uvjetima sobne temperature i atmosferskog tlaka. Reagens koji služi kao izvor kadmija jest kadmijev acetat [$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$], a izvor selenija jest natrijev selenosulfid (Na_2SeSO_3). Granule PMMA, vodene otopine $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ i Na_2SeSO_3 miješaju se u dimetilformamidu (DMF), te prvenstveno nastaju manje nakupine CdSe koje vremenom stvaraju miješani proizvod sa tzv. „magic size“ nanočesticama (MSNCs) (Slika 65.). Pri istraživanju svojstava sustava PMMA/CdSe, pokazalo se da emisijsko svjetlo znatno ovisi o omjeru prisutnog kadmija i selenija.²⁵



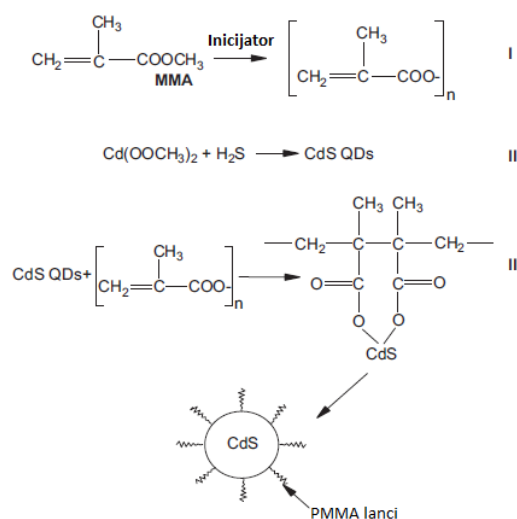
Slika 65. Shematski prikaz sinteze sustava PMMA/CdSe (gore) i nukleacije sustava (dolje)²⁵

Veća prisutnost selenija uzrokuje emisiju pretežito narančaste svjetlosti, dok veća prisutnost kadmija uzrokuje emisiju pretežito žute svjetlosti. Jednaki omjeri kadmija i selenija uzrokuju smeđe nijanse svjetlosti. Varijacijama omjera kadmija i selenija, pod UV svjetlom od 365 nm, dobijaju se emisije plave, žuto-zelene i narančaste boje. Pomoću apsorpcijske spektroskopije, pokazano je da svi načini pripreme pokazuju izražen pik na vrijednosti valne duljine u blizini vrijednosti 405 nm, što je puno veći pomak u smjeru emisije plave boje (Slika 66.). Taj je efekt objašnjen prisutnošću prvobitno nastalih CdSe kvantnih točaka prije nastalih nakupina i MSNCa.²⁵



Slika 66. a) UV-VIS spektar PMMA/CdSe sustava, b) Boje emisijskog zračenja PMMA/CdSe sustava pod UV svjetlom²⁵

U sličnom istraživanju sintetizirani su PMMA/CdS sustavi, koji su izvršeni s istim reagensima, pri istim uvjetima, s tim da se umjesto selenija koristio sumpor, čiji je izvor bio plinoviti sumporovodik. Sinteza je započela od monomera, dakle, bilo je potrebno polimerizirati metil-metakrilatnu kiselinu (MMA), monomer PMMA (Slika 67.). Pri testiranju optičkih svojstava otkrivena je skoro identična korelacija ovisnosti omjera elemenata kvantnih točaka o emisiji svjetlosti, kao u prethodnoj sintezi.²⁶



Slika 67. Shematski prikaz sinteze sustava PMMA/CdS²⁶

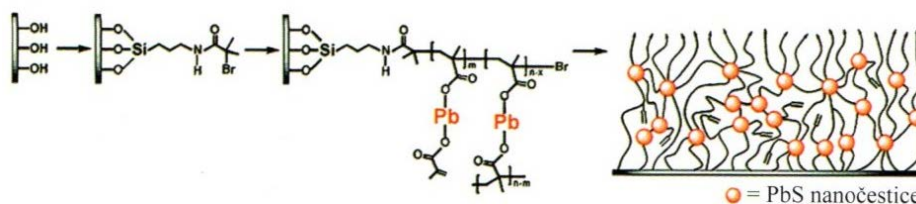
Višak plinovitog sumporovodika povezan je s dužim mješanjem reakcijske smjese, pri čemu se emisijska svjetlost pomiče prema narančastim nijansama na valnoj duljini od 550 nm. Manja prisutnost sumporovodika uzrokuje emisijski pomak prema žutim nijansama. Količina sumporovodika koja je najoptimalnija za sintezu CdS kvantnih točaka, uzrokuje emisiju plavog svjetla (Slika 68.). Prikazana svojstva pokazana su i u izvedbi PMMA/CdS sustava u obliku tankih filmova i u obliku sustava kao „otopine“. Ovakva ovisnost svojstava o omjerima zahtjeva pažljivo kontroliranje eksperimentalnih uvjeta.²⁶



Slika 68. Boje emisijskog zračenja PMMA/CdS sustava²⁶

Problemi u sintezi nanokompozita u kojima matricu predstavljaju tanki polimerni filmovi uspješno su riješeni radikalnom polimerizacijom iniciranom površinskim prijenosom atoma (eng. *Surface-initiated atom transfer radical polymerization*, ATRP). Koristeći tu metodu moguće je kontrolirati debljinu polimernog sloja, održati niski stupanj polidiserznosti, održavati homegenost sustava i dr.²⁷

Jedna od prvih sinteza ATRP metodom bazirala se na polimerizaciji olovo dimetakrilata (LDMA), reakcijama plin-krutina na silika nosaču (reakcijska površina), kojima se postiže kontrolirana sinteza umreženih polimernih nanokompozita u obliku tankih filmova. Silika nosač veže se kovalentnim vezama za molekule umreživača što omogućuje vezanje LDMA i nastavku polimerizacije. U ovom su se sustavu koristile PbS kvantne točke, te je vrlo povoljno koristiti monomer kao što je LDMA kao izvor za stvaranje polimerne matrice i kao izvor olova. Kao izvor sumpora koristi se plinoviti sumporovodik.²⁷

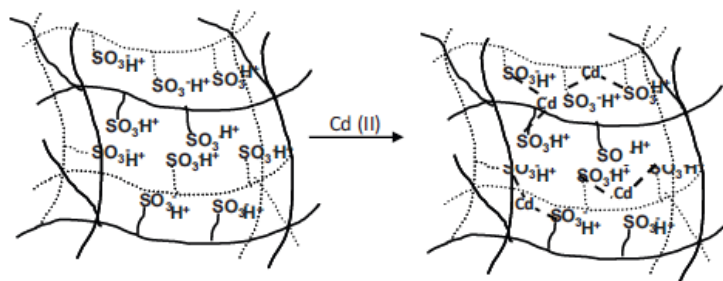


Slika 69. Shematski prikaz ATRP sinteze LDMA/PbS sustava²⁷

Kada govorimo o kvantnim točkama u masi polimera, glavna je premisa da se u takvim sustavima kvantne točke nalaze ravnomjerno raspoređene u masi polimernih „gelova“.

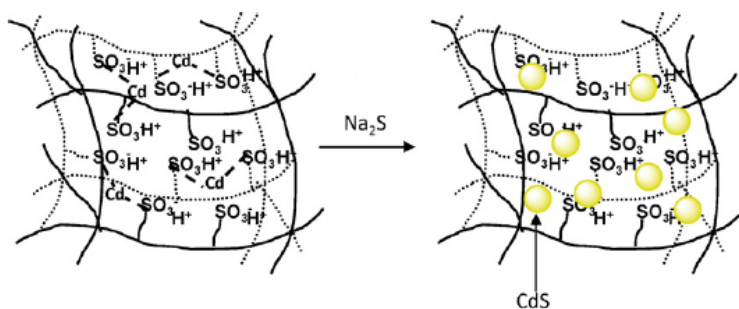
Zanimljiv oblik ovakvog sustava su kvantne točke u hidrogelovima. Jedno od najzanimljivijih istraživanja koje je provedeno na takvim sustavima baziralo se na sustavu CdS kvantnih točaka u hidrogelu. Polimer (hidrogel) koji je korišten u ovom sustavu je poli(2-metil-1-akrilamid-2-propansulfonska kiselina) (PAMPS), koji je sintetiziran miješanjem monomera (AMPS) sa umreživačem metilbisakrilamidom (MBA) i UV inicijatorom 2,2'-azobis(2-metilpropionamid) dihidrokloridom. Reakcijska smjesa se zatim stavlja u plastične cijevi koje osiguravaju oblik hidrogela.²⁸

Sinteza kvantnih točaka u hidrogelovima razlikuje se od klasičnih *in situ* sinteza. U slučaju sinteze CdS kvantnih točaka u (PAMPS)u, hidrogel se stavlja u otopinu kadmijeva klorida, te nakon određenog vremena hidrogel puni kadmijevim ionima (Slika 70.).²⁸



Slika 70. Shematski prikaz apsorpcije Cd²⁺ iona²⁸

Izvor sumpora u CdS kvantnoj točki jest otopina Na₂S, u koju se stavlja pripremljeni hidrogel s kadmijevim ionima (Slika 71.). Nakon tretiranja Cd-hidrogela natrijevim sulfidom hidrogel poprima žutu boju (Slika 72.).

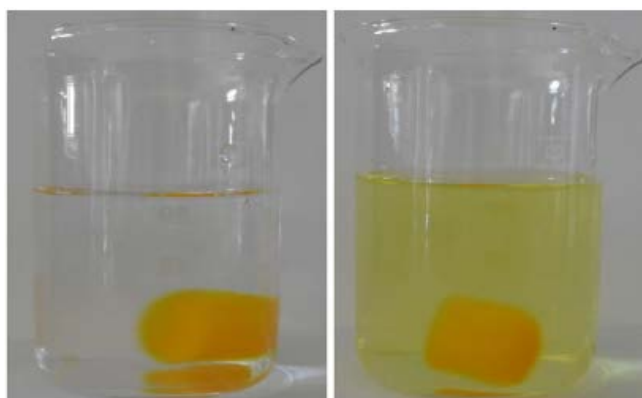


Slika 71. Shematski prikaz formiranja CdS kvantnih točaka u PAMPS hidrogelu²⁸



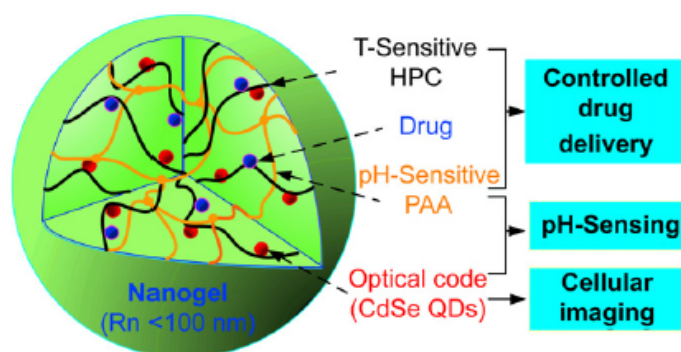
Slika 72. Čisti PAMPS hidrogel (lijevo), PAMPS hidrogel s CdS kvantnim točkama (desno)²⁸

Hidrofilna priroda hidrogela pokazuje jedan vrlo zanimljivi fenomen koji otvara prostor za novu primjenu ovakvog sustava. Naime, stavljanjem PAMPS/CdS sustava u deioniziranu vodu, dolazi do izlaska kvantnih točaka iz hidrogela (Slika 73.). Na ovaj se način mogu u kontroliranim uvjetima stvoriti stabilizirane kvantne točke pogodnih svojstava, što čini ovakve polimerne matrice vrlo pouzdanim medijima za ovakve sinteze. Druga primjenjiva svojstva ovog sustava kao što su kontrolirana dostava lijekova u organizmu i dalje se istražuju.²⁸



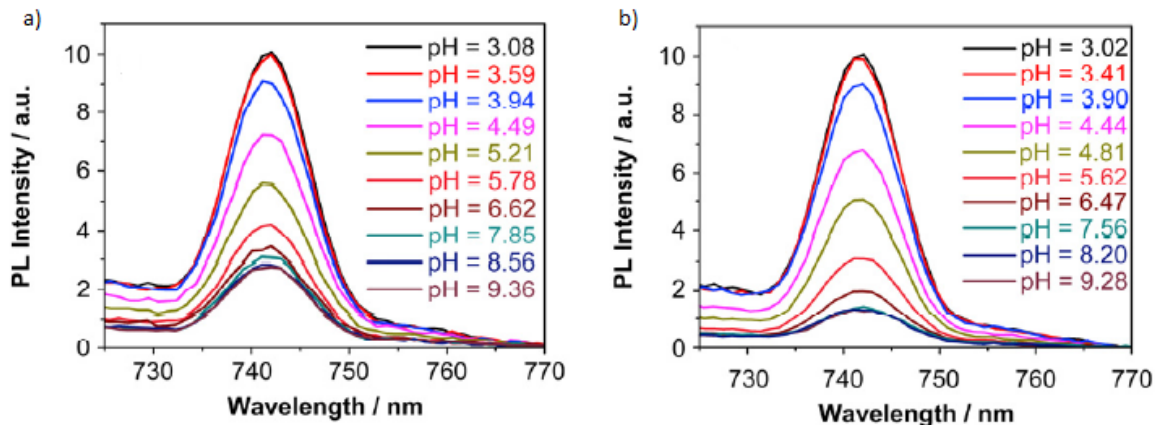
Slika 73. PAMPS/CdS sustav u vodi (lijevo) i PAMPS/CdS sustav nakon 24h u vodi (desno)²⁸

Sustav koji se izdvaja od ostalih sustava kvantnih točaka u masi polimera je sustav HPC-PAA/CdSe. Ono što se ističe u ovome sustavu je njegova raznovrsna primjenjivost. Polimer koji se koristi kao matrica za ovaj sustav je hidroksi-propilceluloza-poli(akrilna kiselina) (HPC-PAA), koji se sintetizira iz hidroksi-propilceluloze i akrilne kiseline u vodenom mediju u prisutstvu natrijeva dodecil-sulfata (SDS) i metilenbisakrilamida (MBA). Sinteza kvantnih točaka provodi se već prethodno opisanim procesima u kojima iz izvora kadmija (kadmijev perklorat hidrat, $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$) i izvor selenija (natrijev selenosulfid, Na_2SeSO_3), polimerni gel apsorbira ione. Nastali HPC-PAA/CdSe sustav posjeduje potencijal za primjenu u raznim područjima (Slika 74.). Slično kao i u prethodnom slučaju, dodatkom Na_2SeSO_3 , boja sustava se mijenja od žarko žute, preko narančaste, do konačne crvene boje. Sintetizirani su dva sustava različitih omjera reagensa: HNG-1 (omjer: HPC/AA/MBA=40:10:10) i HNG-2 (omjer: HPC/AA/MBA=40:15:20), čija su istražena svojstva uspoređena s obzirom na različite omjere.²⁹



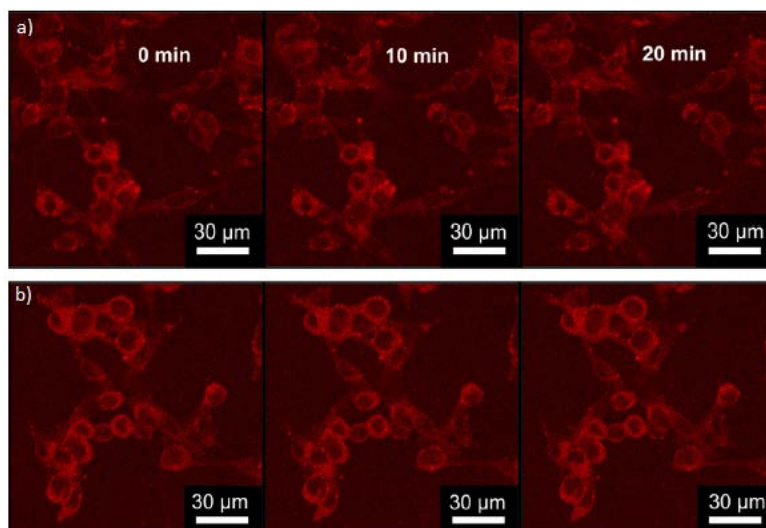
Slika 74. Shematski prikaz HPC-PAA/CdSe sustava i njegovih dijelova koji osiguravaju određene primjene ovog sustava²⁹

pH osjetljivost ovog sustava mjerile su se na piku fotoluminiscencije kvantnih točaka na valnoj duljini od 741 nm. pH vrijednosti regulirane su otopinama HCl i NaOH. Primjećeno je da se na valnoj duljini od 741 nm intezitet fotoluminiscencije smanjuje porastom pH (Slika 75.). Ovakav fenomen objašnjava se osjetljivošću polimernog gela na promjenu pH vrijednosti. pH osjetljivi PAA lanci uzrokuju promjenu volumena polimerne matrice promjenom pH, odnosno, porastom pH raste i volumen kompozita. Suzbijanjem kvantnih točaka bubrenjem polimera smanjuje se njihova fotoluminiscencija i obratno. HNG-2, koji sadrži veći omjer akrilne kiseline, pokazuje i veći raspon pH na koju je sustav reagirao, kao što je prikazano na slici 75.²⁹



Slika 75. Intezitet fotoluminiscencije u ovisnosti o pH vrijednosti promatran na valnoj duljini od 741 nm: a) sustava HNG-2 i b) sustava HNG-1²⁹

Vidljiva emisija sustava od 592 nm, omogućila je primjenu u optičkom slikanju tumorskih i drugih stanica. Oba sustava su uspješno impregnirana u stanice melanoma miševa. Kvantne točke u sustavima ozračene su laserom od 496 nm, te su emitirale svjetlost crvene boje, zadržavajući isti intezitet fotoluminiscencije nakon čak 20 minuta (Slika 76.).²⁹



Slika 76. Fluorescencijske slike stanica mišjeg melanoma impregniranih: a) sustavom HNG-1 i b) sustavom HNG-2²⁹

CdSe/HPC-PAA sustav pokazao se kao vrlo povoljnim za distribuciju temozolomida (TMZ) koji se koristi u liječenju karcinoma. Oslobođanje lijeka regulirano je pH vrijednostima okoline u kojoj se kompozit nalazi. Promatranjem citotoksičnosti sustava, otkriveno je kako ne ostavlja nikakva oštećenja na stanice i tkiva u kojim se lijek distribuira.²⁹

Različiti utjecaji na međupovršini između kvantnih točaka i polimerne matrice ostvaruju se odabirom pogodnog liganda. Dobra stabilnost i poboljšana fotoluminiscencijska svojstva rezultat su imobilizacije kvantnih točaka u polimernoj matrici elektrostatskim međudjelovanjima između liganada na površini kvantne točke i pokrajnjih lanaca polimera. Korištenjem površinski aktivnih sredstava i liganada koji mogu kopolimerizirati s monomerom, moguće je ostvariti kemijsku vezu između površine kvantne točke i polimerne matrice.⁴

4. ZAKLJUČAK

- Sustavi polimer/kvantne točke pokazali su dobra i primjenjiva svojstva unatoč tome da je priprava ovakvih nanokompozita poprilično novitet u kemijskoj industriji.
- Metode sinteze sustava polimernih koloida i kvantnih točaka pokazuju znatne nedostatke, kao što su primjerice istiskivanje kvantnih točaka iz polimerne matrice, te agregacija kvantnih točaka kao i nejednolika raspodjela kvantnih točaka u polimernim matricama. Međutim, takvi se nedostaci mogu zaobići modifikacijama procesnih uvjeta i modifikacijama procesne opreme pri unošenju kvantnih točaka u polimerne čestice već pripremljenog polimernog koloida, te dodacima različitih pogodnih polimerizabilnih liganada pri emulzijskoj i disperzijskoj polimerizaciji monomera u prisutnosti kvantnih točaka.
- Najčešći oblik sinteze sustava s naizmjeničnim slojevima polimer/kvantne točke jest sloj-po-sloj sinteza, kojom se mogu pripremiti sustavi tankih filmova visoke kvalitete dimenzijskih raspona od nanometra do mikrometra. Mogućnost sinteze slojeva sintezom sloj-po-sloj na ravne i na zakrivljene površine kao što su vlakna, mikrokuglice, nanokuglice i dr., velika su prednost ovakve sinteze i posljedično povoljno utječe na njihova primjenska svojstva. Elektrostatska međudjelovanja osiguravaju adsorpciju pozitivno ili negativno nabijenih slojeva iz vodenih medija, pri čemu nastaju ravni i jednoliki filmovi koji ne sadrže defekte. Glavni nedostatak ovakvog načina sinteze jest svakako spori proces adsorpcije.
- Sinteze sustava kvantnih točaka u tankim polimernim filmovima zasnivaju se na pripremi kvantnih točaka u već pripremljenom polimeru *in-situ* sintezom, ili sinteze cjelokupnog sustava počevši od monomera. Prednost ovakvih načina pripreme sustava je mogućnost određivanja karakteristika kvantnih točki, kao što je npr. boja emitiranog zračenja, podešavanjem koncentracijskog omjera pojedinih komponenti kvantnih točaka. Nedostaci ovakvih načina pripreme sustava kao što su nemogućnost kontroliranja debljine polimernog sloja, održavanja niskog stupnja polidiserznosti, te održavanja homegenosti sustava uspješno su uklonjeni radikalnom polimerizacijom iniciranom površinskim prijenosom atoma (ATRP). Sinteze kvantnih točki u masi polimera baziraju se na sličnim principima kao i u slučaju tankih polimernih filmova, gdje polimernu matricu predstavljaju pretežito hidrogelovi u kojima se kvantne točke sintetiziraju adsorpcijom komponenti kvantnih točaka iz vodenih otopina.
- pH osjetljivost sustava polimer/kvantne točke primjenjiva je u područjima kao što su distribucija lijekova, analitika i dr., međutim, određene publikacije pokazuju mogućnost primjene pH osjetljivosti i u pH-metriji unatoč vrlo uskom području rezonzivnosti sustava na promjene pH vrijednosti. Osim u slučaju HPC-PAA/CdSe sustava koji pokazuje osjetljivost u najvećem rasponu pH, smatram kako bi za univerzalna pH-metrijske mjerenja i dalje prednjačile konvencionalne metode.
- Biodetekcija predstavlja još jedno od područja u kojemu bi određeni sustavi polimer/kvantne točke u budućnosti mogli naći širu primjenu. Kao što je prikazano na primjeru poboljšanja funkcija deltametrinskog detektora, jednostavnom optimizacijom pojedinih komponenti

procesne opreme može se doći do znatno preciznijih analitičkih podataka u usporedbi s konvencionalnim izvedbama procesne opreme i metoda.

- U ovom je radu opisano više slučajeva u kojemu su sustavi polimer/kvantne točke uspješno iskorišteni u području dijagnostike i monitoringa bolesti ponajviše u slučaju organizama oboljelih od nekakvog oblika karcinoma. Lagana detekcija tumorskih stanica i tkiva omogućena je dobrim optičkim svojstvima sustava. Rijetki su slučajevi u kojima se istraživala *in vivo* citotoksičnost sustava primjenjivanih u ovoj disciplini, međutim, mogućnost predviđanja i određivanja svojstava sustava pri sintezi i ponašanja prvenstveno polimerne matrice, uvelike olakšava sprječavanje ovakvih problema. Kako je ovakav način primjene zaista od velikog značaja za poboljšanje boljitka života cjelokupne populacije, mogu sa sigurnošću konstatirati da će se sve više istraživanja i poboljšanja svojstava sustava bazirati upravo u ovom smjeru.

- Najčešće spomenuto područje primjene sustava polimer/kvantne točke nedvojbeno je optoelektronika. Kako su emisijski efekti kvantnih točaka vrlo pogodni za prikazivanje točno određenih valnih duljina vidljivog spektra, istraživanja sustava polimer/kvantne točke za primjene u komercijalnoj elektronici uopće nisu začuđujuća. Osim za izradu LED dioda, 2017. godina pokazala se kao prekretnica u razvoju zaslona koji za jasniju predodžbu boja koriste sustave s kvantnim točkama, tzv. „QLED“ tehnologija, koja se pokazala kao bolja alternativa tradicionalnoj LCD tehnologiji. S obzirom da optoelektronička svojstva pružaju ovakvim sustavima mogućnost primjene u multimilijunskoj industriji, vrijeme primjene sustava polimer/kvantne točke ubrzano dolazi.

- Iako je sinteza sustava polimer/kvantne točke poprilično ekonomična, njihova primjena i istraživanja i dalje nisu široko zastupljeni. Razlog tomu može biti manjak potrebne infrastrukture i razvijene industrije koja se bazira na optimiziranju i primjeni klasičnih metoda u industriji. Tako se danas sustavi polimer/kvantne točke najviše primjenjuju i istražuju u zemljama kao što su Kina, Japan, SAD, zemlje zapadne Europe i dr., sa već razvijenom industrijom u područjima gdje se ovakvi sustavi mogu primjeniti za unaprjeđenje postojećih metoda i proizvoda.

- Jednostavnost i ekonomičnost sinteze vidljiva je u velikoj komercijalnoj dostupnosti sustava. U današnje vrijeme moguće je jednim klikom miša odabrati povoljne, funkcionalizirane sustave u širokom spektru proizvođača, stoga je moguće predvidjeti rast u primjeni i istraživanju sustava polimer/kvantne točke u budućnosti.

5. LITERATURA

- 1) Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.
- 2) Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010.
- 3) Lučić Blagojević, S., Polimerni nanokompoziti, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2011.
- 4) Kurajica, S., Lučić Blagojević, S., Uvod u nanotehnologiju, HDKI, Zagreb, 2017.
- 5) <http://www.biomer.de/Spherulites.html> (pristup 20. srpnja 2017.)
- 6) Kango, S., Kalia, S., Thakur, P., Kumari, B., Pathania, D., Semiconductor–Polymer Hybrid Materials, u: *Advances in Polymer Science*, Springer International Publishing, Switzerland, 2014.
- 7) <http://nanophotonica.net/technology/#toggle-id-1> (pristup 20. srpnja 2017.)
- 8) <https://www.halbleiter.org/en/fundamentals/conductors-insulators-semiconductors/> (pristup 21. srpnja 2017.)
- 9) Chen, J., Hardev, V., Yurek, J., Quantum-Dot Displays: Giving LCDs a Competitive Edge through Color, Nanosys, 2013.
- 10) Wang, S., Mamedova, N., A. Kotov, N., Chen, W., Studer, J., Antigen/Antibody Immunocomplex from CdTe Nanoparticle Bioconjugates, *Nano Letters* **2**, (2001.), 817., American Chemical Society (2002.)
- 11) Wu, X., Liu, H., Liu, J., N. Haley, K., Treadway, J.A., Larson, J.P., Ge, N., Peale, F., P. Bruchez, M., Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots, *Nature Biotechnology* **21**, (2003.), 41.
- 12) Gao, X., Cui, Y., Levenson, R.M., Chung, L.W., Nie, S., In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots, *Nature Biotechnology* **22**, (2004.), 969.
- 13) Kim, S., Lim, Y.T., Soltesz, E.G., De Grand, A.M., Lee, J., Nakayama, A., Parker, J.A., Mihaljevic, T., Laurence, R.G., Dor, D.M., Cohn, L.H., Bawendi, M.G., Frangioni, J.V., Near-infrared fluorescent type II quantum dots for sentinel lymph node mapping, *Nature Biotechnology* **22**, (2004.), 93.
- 14) Singh, V. P., Agrawal, A., Singh, S. B., Analytical Discussion of Single Electron Transistor (SET), *International Journal of Soft Computing and Engineering* **2**, (2012.), 2231.
- 15) Snider, G.L., Orlov, A.O., Amlani, I., Zuo, X., Bernstein, G.H., Lent, C.S., Merz, J.L., Porod, W., Quantum-dot cellular automata: Review and recent experiments, *Journal of Applied Physics* **85**, (1999.), 4283.
- 16) Shojaei-Zadeh, S., Morris, J.F., Couzis, A., Maldarelli, C., Highly crosslinked poly(dimethylsiloxane) microbeads with uniformly dispersed quantum dot nanocrystals, *Journal of Colloid and Interface Science* **363**, (2011.), 25-33.
- 17) Zhang, P., He, Y., Ruan, Z., Chen, F.F., Yang, J., Fabrication of quantum dots-encoded microbeads with a simple capillary fluidic device and their application for biomolecule detection, *Journal of Colloid and Interface Science* **385**, (2012.), 8-14.
- 18) Gui, R., An, X., Gong, J., Chen, T., Thermosensitive, reversible luminescence properties and bright fluorescence imaging of water-soluble quantum dots/microgels nanocompounds, *Materials letters* **88**, (2012.), 122.
- 19) Han, M., Gao, X., Su, J.Z., Nie, S., Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules, *Nature Biotechnology* **19**, (2001.), 631.

- 20) Xu, S., Zhang, J., Paquet, C., Lin, Y., Kumacheva, E., From Hybrid Microgels to Photonic Crystals, *Advanced Functional Materials* **13**, (2003.), 468.
- 21) Lin, Y.W., Tseng, W.L., Chang, H.T., Using a Layer-by-Layer Assembly Technique to Fabricate Multicolored-Light-Emitting Films of CdSe@ CdS and CdTe Quantum Dots, *Advanced Matter* **18**, (2006.), 1381
- 22) Ge, S., Zhang, C., Yu, F., Yan, M., Yu, J., Layer-by-layer self-assembly CdTe quantum dots and molecularly imprinted polymers modified chemiluminescence sensor for deltamethrin detection, *Sensors and Actuators B* **156**, (2011.), 222-227.
- 23) Generalova, A.N., Oleinikov, V.A., Zarifullina, M.M., Lankina, E.V., Sizova, S.V., Artemyev, M.V., Zubov, V.P., Optical sensing quantum dot-labeled polyacrolein particles prepared by layer-by-layer deposition technique, *Journal of Colloid and Interface Science* **357**, (2011.), 265-272.
- 24) Cai, W.Y., Feng, L.D., Liu, S.H., Zhu, J.J., Hemoglobin-CdTe-CaCO₃@Polyelectrolytes 3D Architecture: Fabrication, Characterization, and Application in Biosensing, *Advanced Functional Materials* **18**, (2008.), 3127-3136.
- 25) Khanna, P.K., More, P., Bharate, B.G., Vishwanath, A.K., Studies on light emitting CdSe quantum dots in commercial polymethylmethacrylate, *Journal of Luminiscence* **130**, (2010.), 18-23.
- 26) Khanna, P.K., Singh, N., Light emitting CdS quantum dots in PMMA: Synthesis and optical studies, *Journal of Luminiscence* **127**, (2007.), 474-482.
- 27) Wang, J.Y., Chen, W., Liu, A.H., Lu, G., Zhang, G., Zhang, J.H., Yang, B., Controlled fabrication of cross-linked nanoparticles/polymer composite thin films through the combined use of surface-initiated atom transfer radical polymerization and gas/solid reaction, *Journal of the American Chemical Society* **124**, (2002.), 13358., American Chemical Society (2002.)
- 28) Sahiner, N., Sel, K., Meral, K., Onganer, Y., Butun, S., Ozay, O., Silan, C., Hydrogel templated CdS quantum dots synthesis and their characterization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **389**, (2011.), 6-11.
- 29) Wu, W., Aiello, M., Zhou, T., Berliner, A., Banerjee, P., Zhou, S., In-situ immobilization of quantum dots in polysaccharide-based nanogels for integration of optical pH-sensing, tumor cell imaging, and drug delivery, *Biomaterials* **31**, (2010.), 3023-3031.

