

Layer-by-layer deposition of PAMAM dendritic material onto polylactide nonwoven

Supervisor and co-supervisor:

Prof. Dawid Stawski, TUL, Poland

Dr. Somaye Akbari, AUT, Iran

Produced by:

Sima Shakooryavan

ID No.: 801455

September 2024, Poland

Streszczenie

W pracy opisano proces samorzutnego tworzenia układów wielowarstwowych w wyniku nakładania polielektrolitów metodą layer-by-layer. Jest to prosty, efektywny i prowadzony w łagodnych warunkach sposób modyfikacji powierzchni, który można stosować na różnych podłożach, niezależnie od ich kształtu, rozmiaru i struktury chemicznej warstwy wierzchniej. Profil wzrostu i struktura polielektrolitowych układów wielowarstwowych tworzonych tą metodą na całkowicie gładkich, płaskich i nieporowatych powierzchniach nieorganicznych, takich jak szkiełka kwarcowe czy wafle krzemowe, były szeroko badane w literaturze. Niemniej jednak istnieje istotna luka w poznaniu podstawowych mechanizmów rządzących procesem nakładania warstw techniką layer-by-layer i wytwarzaniem wówczas układów wielowarstwowych na nieregularnych, nierównych i porowatych powierzchniach, takich jak włókniny. Celem niniejszej pracy jest zbadanie struktury układów wielowarstwowych składających się z poliaminowych dendrymerów oraz poli(kwasu akrylowego) nałożonych na wstępnie modyfikowaną włókninę polilaktydową za pomocą techniki layer-by-layer. W celu funkcjonalizacji podłoża włókninowego przeprowadzono reakcję aminolizy w różnych przedziałach czasowych oraz w dwóch temperaturach. Na podstawie pomiarów ilościowych określono optymalne warunki, które zapewniają najwyższą zawartość grup aminowych przy akceptowalnych poziomach właściwości mechanicznych.

Po określeniu optymalnych warunków wstępnej modyfikacji, zaplanowano dalsze etapy wprowadzania warstw polielektrolitów. Przy stosowaniu techniki layer-by-layer uwzględniono trzy kluczowe parametry: pH roztworu polielektrolitu, stosunek stechiometryczny poszczególnych składników oraz możliwość stosowania pośredniego suszenia. Ponieważ dendrymer PAMAM i poli(kwas akrylowy) są słabymi polielektrolitami, mogą posiadać różną ilość ładunków na powierzchni, a także różne struktury konformacyjne w zależności od pH roztworu, co może bezpośrednio wpływać na formowanie kompleksów polielektrolitowych. Dlatego przeprowadzono badania formowania kompleksów w dwóch fazach: ciecz - ciecz, oraz ciecz - ciało stałe.

W wyniku badania układu ciecz-ciecz, określono optymalne pH i stosunek stężenia poszczególnych składników układu prowadzące do formowania stabilnej i nieodwracalnej koloidalnej dyspersji kompleksu. Badania te przeprowadzono stosując analizę turbidymetryczną. Natomiast analiza miareczkowa i wyniki DLS wykazały, że dendrymer i poli(kwas akrylowy) w częściowo naładowanym stanie (pH=8 dla PAMAM i pH=4 dla poli(kwasu akrylowego)), mają zwartą i globularną konformację (kłęбка) co zapewniają stabilne, wysokie stężenie zagregowanych polikompleksów (najwyższa mętność ~1668 NTU). Spektroskopia UV-Vis została wykorzystana do badania wzajemnych interakcji składników polikompleksu i potwierdziła penetrację polikwasu w strukturze PAMAM, a także występowanie oddziaływań elektrostatycznych grup aminowych i karboksylowych.

Trzy różne stosunki stężeń dendrymeru i polikwasu, odpowiadające najwyższym poziomom mętności w każdej serii miareczkowania w fazie ciecz - ciecz, zostały wybrane do badania procesu tworzenia wielowarstwowego polikompleksu w fazie ciecz - ciało stałe. Na podstawie wartości K/S zabarwionego podłoża, określono stosunek stężeń 7:7 ($\times 10^{-4}$ g/mL), który przy optymalnym pH zapewnił najwyższy wzrost układu polielektrolitowego na podłożu w fazie ciecz - ciało stałe. Przeprowadzono test barwienia ninhydriną w celu ilościowego określenia ilości grup aminowych po każdym etapie modyfikacji. Stwierdzono, że układy wielowarstwowe dendrymer aminowy / polikwas mają profil wzrostu zbieżny aż do siódmej warstwy. Natomiast zastosowanie kroku pośredniego w postaci suszenia pomiędzy nanoszeniem kolejnych warstw daje większą stabilność warstw. Dodatkowo, na podstawie analizy przepuszczalności powietrza, stwierdzono, że wielowarstwowe układy polielektrolitowe z zastosowaniem etapu suszenia mają mniej zwartą strukturę niż wówczas, gdy próbek nie suszono. Ponadto, na podstawie wyników testów barwienia analizowanego w funkcji liczby warstw, stwierdzono, iż najwyższa ilość grup NH_2 na zewnętrznej warstwie nie zawsze prowadzi do większej interakcji grup aminowych z innymi cząsteczkami. W rzeczywistości, najwyższa gęstość grup NH_2 nie prowadzi do najwyższej adsorpcji barwnika. Istnieją także inne ograniczenia hamujące proces kompleksowania, które należy pokonać, aby móc zastosować otrzymane układy do zastosowań takich jak adsorpcja barwnika czy dostarczanie leków.

Podsumowując można stwierdzić, że znajomość profilu wzrostu kompleksu polielektrolitowego na włókninie oraz kontrolowanie ilości grup funkcyjnych w jej warstwie

wierzchniej jest kluczowe dla projektowania materiałów włókninowych z rozwiniętymi układami wielowarstwowymi przeznaczonych do zastosowań takich jak dostarczanie leków.