

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Nikolina R. Radojković

**DVOSLOJNI ZLATO-POLI(*N*-
IZOPROPILAKRILAMID)/POLI(VINIL-ALKOHOL)
NANOKOMPOZITI KAO FOTOAKTUATORI**

Doktorska disertacija



Beograd, 2026

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Nikolina R. Radojković

**BI-LAYER GOLD-POLY(N-
ISOPROPYLACRYLAMIDE)/POLY(VINYL-ALCOHOL)
NANOCOMPOSITES AS PHOTOACTUATORS**

Doctoral Dissertation



Belgrade, 2026

Mentori:

Prof. dr Goran Roglić, redovni profesor
Hemijski fakultet
Univerzitet u Beogradu

dr Jelena Spasojević, viši naučni saradnik
Institut za nuklearne nauke „Vinča“
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju
Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

dr Dalibor Stanković, vanredni profesor
Hemijski fakultet
Univerzitet u Beogradu

dr Aleksandra Mitrović, docent
Hemijski fakultet
Univerzitet u Beogradu

dr Aleksandra Radosavljević, naučni savetnik
Institut za nuklearne nauke „Vinča“
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju
Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane:

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija je urađena u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Instituta od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerziteta u Beogradu u okviru teme „Nanoinženjering hidrogelova jonizujućim zračenjem za primene u biomedicini i mekoj robotici“ (0302604), kao i u okviru koordinisanog istraživačkog projekta „Enhancing the Beneficial Effects of Radiation Processing in Nanotechnology“ (projekat F22070), čiji je organizator Međunarodna agencija za atomsku energiju (MAAE).

Posebnu zahvalnost želim da uputim mentoru dr Goranu Rogliću, redovnom profesoru Hemijskog fakulteta, na angažovanju, ukazanom poverenju i prenesenom znanju tokom svih faza izrade ove doktorske disertacije. Hvala Vam na podršci i razumevanju koji su mi umnogome olakšali proces pisanja doktorata.

Dr Jeleni Spasojević, višem naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, mentoru i prijatelju, izražavam najiskreniju zahvalnost na izuzetnoj posvećenosti, podršci i dragocenim savetima tokom izrade i pisanja ove doktorske disertacije. Hvala na svakoj pruženoj prilici, na zajedničkom radu, razumevanju i nesebičnom deljenju znanja. Tvoje iskustvo i nebrojeni stručni i životni razgovori su oblikovali moj put.

Veliku zahvalnost dugujem dr Aleksandri Radosavljević, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, na prilici da učim i radim u njenoj istraživačkoj grupi, kao i na ukazanom poverenju i mogućnostima koje su mi pomogle da steknem nova znanja i naučna iskustva. Hvala na sjajnoj dugogodišnjoj saradnji i stručnoj i prijateljskoj podršci.

Članovima komisije, dr Daliboru Stankoviću, vanrednom profesoru Hemijskog fakulteta i dr Aleksandri Mitrović, docentu na Hemijskom fakultetu, zahvaljujem na čitanju rada, podršci i svim korisnim sugestijama koje su značajno doprinele završnoj izradi doktorske disertacije.

Najveću zahvalnost dugujem onima koji su moj najveći oslonac, mojoj porodici, a najviše mami i tetki, za neizmernu snagu, ljubav i veru u mene na svakom koraku i u svakom trenutku. Tata, znam da bi bio ponosan.

Na kraju, mom suprugu Vladimiru zahvaljujem što je tokom svih izazova bio moja podrška, sigurnost i mir. Hvala ti na ljubavi, razumevanju i strpljenju. Ovaj doktorat jeste moj uspeh, ali je put do njega bio lepši i lakši zato što sam ga prolazila uz tebe.

Ovu doktorsku disertaciju posvećujem mom Jakovu, mojoj najvećoj ljubavi.

REZIME:

Dvoslojni zlato-poli(*N*-izopropilakrilamid)/poli(vinil-alkohol) nanokompoziti kao fotoaktuatori

Predmet ove doktorske disertacije je sinteza i karakterizacija hidrogel fotoaktuatora zasnovanih na nanočesticama zlata (AuNPs) kao fototermalnoj komponenti i umreženim polimernim matricama na bazi poli(*N*-izopropilakrilamida) (PNiPAAm) i poli(vinil-alkohola) (PVA). Ispitivani sistemi su sintetisani kao hidrogel nanokompoziti, pri čemu je poseban akcenat stavljen na razumevanje mehanizma fototermalne aktivacije, kao i uticaja umrežene polimerne matrice i parametara nanočestica na dobijanje mehaničkog odgovora pod dejstvom različitih izvora zračenja. Sinteza nanočestica zlata izvršena je primenom dve različite metode sinteze, konvencionalne hemijske metode i radiolitičke metode sinteze korišćenjem gama zračenja (kobaltni izvor, ^{60}Co). Ovakav kombinovani pristup omogućio je dobijanje nanočestica različitih veličina i oblika, što je dalje omogućilo ispitivanje njihovog uticaja na fototermalna i mehanička svojstva dobijenih hidrogel nanokompozita kao fotoaktuatora. Metoda gama zračenja u oba pristupa predstavlja poslednji korak u sintezi, čime je u istom tehnološkom koraku izvršena i sterilizacija dobijenih sistema, a samim tim proširena mogućnost primene u oblastima bliskim ljudskoj upotrebi.

U prvom delu disertacije sintetisani su i ispitani jednoslojni hidrogel nanokompoziti na bazi PNiPAAm-a sa inkorporiranim nanočesticama zlata (Au-PNiPAAm). Inkorporirane su nanočestice različitih oblika (nanosfere-AuNSs i nanoštapici-AuNRs) i koncentracija. U okviru ovog dela potvrđena je mogućnost efikasne fototermalne aktivacije hidrogel nanokompozita primenom svetlosnog izvora koji simulira sunčevu svetlost i lasera talasne dužine 520 nm (zeleni laser), pri čemu je zabeležen termoosetljivi odgovor i zapreminska kontrakcija PNiPAAm matrice. Takođe, primenom elektrohemijske impedansne spektroskopije (EIS) ispitana je provodljivost jednoslojnih sistema, kao i uticaj oblika i koncentracija nanočestica na provodna svojstva. Dobijeni rezultati su pokazali da nanokompoziti sa inkorporiranim nanoštapicima poseduju veću provodljivost u odnosu na nanokompozite sa nanosferama, dok se na temperaturama iznad temperature faznog prelaza uočava značajno povećanje provodljivosti u slučaju oba nanokompozita. Povratak na sobnu temperaturu dovodi do porasta impedanse i pada provodljivosti, a ova promena je potpuno reverzibilna u slučaju oba uzorka. Ovaj izražen temperaturno aktivirani mehanizam (*eng. "on-off" thermo-switchable*) pripisuje se odgovoru termoosetljivih PNiPAAm lanaca.

Drugi deo disertacije obuhvata razvoj dvoslojnih (Au-PNiPAAm/PVA) hidrogel nanokompozita, pri čemu Au-PNiPAAm sloj predstavlja aktivnu, a PVA sloj pasivnu komponentu sistema. Na ovaj način omogućena je transformacija zapreminskih promena aktivnog sloja u kontrolisano makroskopsko mehaničko kretanje u vidu savijanja i deformacije. Fototermalni efekat dvoslojnih fotoaktuatora ispitivan je pod dejstvom istog svetlosnog izvora, pri čemu je analiziran uticaj strukturnih parametara, kao i karakteristika inkorporiranih nanočestica, na intenzitet i ponovljivost aktivacije. Rezultati su pokazali da AuNRs-PNiPAAm/PVA sistemi pokazuju jači fototermalni odgovor pri ozračivanju vidljivom svetlošću, što rezultira izraženijom deformacijom. Pored toga, viša koncentracija inkorporiranih nanočestica zlata dovodi do bržeg odziva sistema nakon izlaganja svetlosnom izvoru zračenja.

Svi sintetisani sistemi, kako jednoslojni tako i dvoslojni, podvrgnuti su detaljnoj fizičko-hemijskoj, strukturnoj i mehaničkoj karakterizaciji. Ispitana su svojstva bubrenja u vodi pri

ambijentalnim uslovima, kao i kinetika kontrakcije i određivanje temperature faznog prelaza. Inkorporacija nanočestica zlata dovodi do blagog smanjenja kapaciteta bubrenja, istovremeno pomerajući temperaturu faznog prelaza ka višim vrednostima. Ovaj efekat je izraženiji kod nanokompozita sa inkorporiranim nanoštapićima. Morfološka ispitivanja (SEM i TEM) potvrdila su postojanje umrežene 3D strukture polimernih matrica kao i postojanje stabilnih nanočestica očekivane morfologije (nanosfere i nanoštapići). Optička svojstva sintetisanih sistema su ispitana metodom spektroskopije u ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti spektra (UV-Vis), pri čemu je potvrđeno postojanje stabilnih nanočestica različitih oblika unutar polimernih matrica, bez obzira na primenjeni način sinteze. Mikrostrukturna analiza nanočestica zlata, izvedena primenom metode difrakcije rendgenskog zračenja (XRD), potvrdila je postojanje površinski centrirane kubne (*eng. face centered cubic - fcc*) kristalne strukture. Nanočestice su unutar polimerne matrice stabilisane isključivo fizičkim interakcijama, što je pokazano metodom infracrvene spektroskopije sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR). Mehanička svojstva analiziranih hidrogelova i nanokompozita ispitivana su metodom kompresije u statičkim uslovima, korišćenjem termomehaničkog analizatora (TMA). Zaključeno je da inkorporacija AuNPs u polimernu matricu rezultira značajnim poboljšanjem mehaničkih svojstava, te da je uočeni efekat najviše izražen u slučaju nanosfera usled povoljnijih geometrijskih karakteristika i mogućnosti efikasnijeg pakovanja među polimernim lancima u poređenju sa nanoštapićima.

Ovo istraživanje predstavlja značajan korak u razvoju fototermalnih hidrogel fotoaktuatora, ukazujući na njihov potencijal za primenu u oblastima kao što su meka robotika, fleksibilna i nosiva elektronika, senzori, veštački mišići, kao i sistemi za kontrolisanu dostavu terapijskih agenasa. Ostvareni rezultati ukazuju na mogućnost daljeg razvoja fotoaktivnih materijala sa precizno kontrolisanim i reverzibilnim mehaničkim odgovorom, pri čemu primena jonizujućeg (gama) zračenja dodatno proširuje mogućnosti njihove upotrebe u oblastima bliskim ljudskoj upotrebi.

Ključne reči: poli(*N*-izopropilakrilamid), poli(vinil-alkohol), nanočestice zlata, gama zračenje, hidrogel nanokompoziti, termoosetljivi hidrogelovi, fototermalni efekat, fotoaktuatori

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Primenjena hemija - Hemija materijala

ABSTRACT:

Bi-layer gold-poly(*N*-isopropylacrylamide)/poly(vinyl alcohol) nanocomposites as photoactuators

The subject of this doctoral dissertation is the synthesis and characterization of hydrogel photoactuators based on gold nanoparticles (AuNPs) as the photothermal component and crosslinked polymer matrices based on poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPAAm) and poly(vinyl alcohol) (PVA). The investigated systems were synthesized as hydrogel nanocomposites, with particular emphasis placed on understanding the mechanism of photothermal activation, as well as the influence of the crosslinked polymer matrix and nanoparticle parameters on the mechanical response induced by different irradiation sources. Gold nanoparticles were synthesized using two different approaches: a conventional chemical synthesis route and a radiolytic synthesis method employing gamma irradiation (cobalt source, ^{60}Co). This combined approach enabled the preparation of nanoparticles with different sizes and shapes, allowing systematic investigation of their influence on the photothermal and mechanical properties of the resulting hydrogel nanocomposites when used as photoactuators. In both synthesis approaches, gamma irradiation represents the final step, enabling simultaneous synthesis and sterilization of the systems within a single technological process, thereby expanding their potential application toward fields closely related to human use.

In the first part of the dissertation, single-layer hydrogel nanocomposites based on PNiPAAm with incorporated gold nanoparticles (Au-PNiPAAm) were synthesized and investigated. Gold nanoparticles of different shapes (nanospheres-AuNSs and nanorods-AuNRs) and concentrations were incorporated into the polymer matrix. Within this part of the study, the feasibility of efficient photothermal activation of the hydrogel nanocomposites was demonstrated using a light source simulating solar radiation, as well as a laser with a wavelength of 520 nm, resulting in a pronounced thermoresponsive behavior and volumetric contraction of the PNiPAAm matrix. In addition, the conductivity of the single-layer systems was investigated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), with particular focus on the influence of nanoparticle shape and concentration on conductive properties. The results showed that nanocomposites containing nanorods exhibited higher conductivity compared to those containing nanospheres, while a significant increase in conductivity was observed for both systems at temperatures above the phase transition temperature. Upon returning to room temperature, an increase in impedance and a decrease in conductivity were recorded, with this behavior being fully reversible for both samples. This pronounced temperature-activated (“on-off” thermo-switchable) mechanism is attributed to the thermoresponsive behavior of PNiPAAm polymer chains.

The second part of the dissertation focuses on the development of bi-layer (Au-PNiPAAm/PVA) hydrogel nanocomposites, where the Au-PNiPAAm layer functions as the active component and the PVA layer as the passive component of the system. This structural design enabled the transformation of volumetric changes in the active layer into controlled macroscopic mechanical motion, manifested as bending and deformation. The photothermal response of the bilayer photoactuators was examined under the same light irradiation conditions, while analyzing the influence of structural parameters and nanoparticle characteristics on the intensity and repeatability of actuation. The results demonstrated that AuNRs-PNiPAAm/PVA systems exhibit a stronger photothermal response under visible light irradiation, leading to more pronounced

deformation. Furthermore, higher concentrations of incorporated gold nanoparticles resulted in faster system response upon exposure to the light source.

All synthesized systems, both single-layer and bilayer, were subjected to comprehensive physicochemical, structural, and mechanical characterization. Swelling behavior in water under ambient conditions was investigated, along with contraction kinetics and determination of the phase transition temperature. Incorporation of gold nanoparticles led to a slight decrease in swelling capacity, while simultaneously shifting the phase transition temperature toward higher values, with this effect being more pronounced for nanocomposites containing nanorods. Morphological analysis performed using scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM) confirmed the presence of crosslinked three-dimensional polymer network structures, as well as stable nanoparticles with the expected morphologies (nanospheres and nanorods). Optical properties of the synthesized systems were examined using ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, confirming the presence of stable nanoparticles of different shapes within the polymer matrices, regardless of the synthesis method employed. Microstructural analysis of the gold nanoparticles, carried out by X-ray diffraction (XRD), confirmed a face-centered cubic (fcc) crystalline structure. Stabilization of the nanoparticles within the polymer matrix occurs exclusively through physical interactions, as demonstrated by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Mechanical properties of the hydrogels and nanocomposites were evaluated under static compression using a thermo-mechanical analyzer (TMA). It was concluded that the incorporation of AuNPs into the polymer matrix leads to a significant enhancement of mechanical properties, with the most pronounced effect observed for nanosphere-based systems, attributed to their more favorable geometric characteristics and more efficient packing between polymer chains compared to nanorods.

This research represents a significant step forward in the development of photothermal hydrogel photoactuators, highlighting their potential for applications in soft robotics, flexible and wearable electronics, sensors, artificial muscles, and controlled drug delivery systems. The obtained results demonstrate the potential for further development of photoactive materials with a precisely controlled and reversible mechanical response, while the application of ionizing (gamma) radiation further broadens the range of their potential applications in areas closely related to human use.

Keywords: poly(*N*-isopropylacrylamide), poly(vinylalcohol), gold nanoparticles, gamma irradiation, hydrogel nanocomposites, thermoresponsive hydrogels, photothermal effect, photoactuators

Scientific area: Chemistry

Field: Applied Chemistry - Materials Chemistry

SADRŽAJ

<i>POGLAVLJE I – UVOD I TEORIJSKI DEO</i>	
1. UVOD	1
1.1. CILJ RADA	2
2. TEORIJSKI DEO	2
2.1. HIDROGELOVI	2
2.1.1. Pojam i osnovna svojstva hidrogelova	2
2.1.2. Klasifikacija i metode dobijanja hidrogelova	3
2.1.3. Hidrogelovi osetljivi na spoljašnje stimulanse ("pametni" hidrogelovi)	5
2.1.4. Poli(<i>N</i> -izopropilakrilamid) (PNiPAAm) i poli(vinil-alkohol) (PVA)	6
2.2. NANOČESTICE METALA	9
2.2.1. Nanočestice - pojam i osnovna svojstva	9
2.2.2. Nanočestice zlata - osnovne karakteristike i metode sinteze	10
2.2.3. Optička svojstva nanočestica zlata i anizotropija	12
2.2.4. Primena nanočestica zlata	13
2.3. NANOKOMPOZITNI MATERIJALI	13
2.3.1. Pojam i osnovna svojstva nanokompozita	13
2.3.2. Hidrogel nanokompoziti	14
2.4. OSNOVNI PRINCIPI RADIJACIONE HEMIJE	15
2.4.1. Osnovna svojstva gama zračenja	15
2.4.2. Proces radiolize vode pod dejstvom gama zračenja	16
2.5. METODE SINTEZE PRIMENJENE ZA DOBIJANJE ISPITIVANIH SISTEMA	17
2.5.1. Metode sinteze nanočestica zlata	17
2.5.2. Sintaza poli(vinil-alkohola) metodom zamrzavanja i odmrzavanja	19
2.5.3. Primena gama zračenja za dobijanje Au-PNiPAAm i Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita	21
2.6. FOTOAKTUATORI	22
2.6.1. Osnovna svojstva i mogućnosti primene fotoaktuatorskih sistema	22
<i>POGLAVLJE II – EKSPERIMENTALNI DEO</i>	25
3. EKSPERIMENTALNI DEO	26

3.1. MATERIJALI	26
3.2. SINTEZA JEDNOSLOJNIH Au-PNiPAAm HIDROGEL NANOKOMPOZITA	26
3.2.1. Sinteza PNiPAAm polimerne matrice.....	26
3.2.2. Metoda I - radiolitička sinteza Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita	26
3.2.3. Hemijska sinteza nanočestica zlata	27
3.2.4. Metoda II - gama-indukovana polimerizacija i umrežavanje NiPAAm-a u prisustvu hemijski sintetisanih nanočestica zlata	27
3.3. SINTEZA DVOSLOJNIH Au-PNiPAAm/PVA HIDROGEL NANOKOMPOZITA.....	28
3.3.1. Umrežavanje PVA sloja metodom zamrzavanja i odmrzavanja	28
3.3.2. Sinteza PNiPAAm sloja - formiranje dvoslojne strukture	28
3.4. KARAKTERIZACIJA HIDROGELOVA I NANOKOMPOZITA	28
3.4.1. Karakterizacija nanočestica zlata	29
3.4.2. Strukturno-morfološke karakteristike hidrogelova i nanokompozita	29
3.4.3. Fizičko-hemijska karakterizacija hidrogelova i nanokompozita	30
3.4.4. Elektrohemijska svojstva hidrogelova i nanokompozita	30
3.4.5. Mehanička svojstva hidrogelova i nanokompozita.....	31
3.4.6. Fototermalni efekat nanokompozita	31
<i>POGLAVLJE III – REZULTATI I DISKUSIJA</i>	32
4. JEDNOSLOJNI SISTEMI	33
4.1. SINTEZA JEDNOSLOJNIH Au-PNiPAAm HIDROGEL NANOKOMPOZITA	33
4.1.1. Metoda I - radiolitička sinteza Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita	34
4.1.2. Metoda II – gama-indukovana polimerizacija i umrežavanje NiPAAm-a u prisustvu hemijski sintetisanih nanočestica zlata	34
4.1.3. Ispitivanje efikasnosti radiolitičke metode sinteze jednoslojnih hidrogelova i nanokompozita.....	35
4.2. OPTIČKA SVOJSTVA JEDNOSLOJNIH Au-PNiPAAm HIDROGEL NANOKOMPOZITA.....	35
4.3. MORFOLOŠKE KARAKTERISTIKE NANOČESTICA I POLIMERNE MREŽE	38
4.3.1. Transmisiona elektronska mikroskopija	38
4.3.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija	39
4.4. STRUKTURNA SVOJSTVA JEDNOSLOJNIH HIDROGELOVA I NANOKOMPOZITA	40

4.4.1. Mikrostrukturalna karakterizacija rendgenskom difrakcijom.....	40
4.4.2. Ispitivanje nanokompozita infracrvenom spektroskopijom sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR).....	43
4.5. FIZIČKO-HEMIJSKA SVOJSTVA JEDNOSLOJNIH HIDROGELOVA I NANOKOMPOZITA.....	44
4.5.1. Kinetička studija bubrenja	44
4.5.2. Termoosetljivost hidrogelova i nanokompozita.....	47
4.5.3. Kinetička studija kontrakcije	49
4.6. MEHANIČKA SVOJSTVA JEDNOSLOJNIH HIDROGELOVA I NANOKOMPOZITA	51
4.7. ELEKTROHEMIJSKA SVOJSTVA JEDNOSLOJNIH HIDROGELOVA I NANOKOMPOZITA.....	53
4.8. ISPITIVANJE FOTOTERMALNOG EFEKTA Au-PNiPAAm NANOKOMPOZITA	56
5. DVOSLOJNI SISTEMI	58
5.1. SINTEZA DVOSLOJNIH Au-PNiPAAm/PVA HIDROGEL NANOKOMPOZITA.....	58
5.1.1. Sinteza pasivnog PVA sloja metodom zamrzavanja-odmrzavanja (I faza).....	58
5.1.2. Sinteza aktivnog PNiPAAm sloja radiolitičkom metodom i formiranje dvoslojnog sistema (II faza).....	58
5.1.3. Ispitivanje efikasnosti odabrane metode sinteze.....	59
5.2. OPTIČKA SVOJSTVA ISPITIVANIH DVOSLOJNIH SISTEMA.....	59
5.3. MORFOLOŠKE KARAKTERISTIKE DVOSLOJNIH HIDROGELOVA I NANOKOMPOZITA.....	61
5.3.1. Transmisiona elektronska mikroskopija	61
5.3.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija	62
5.4. STRUKTURNJA SVOJSTVA DVOSLOJNIH HIDROGELOVA I NANOKOMPOZITA	63
5.4.1. Mikrostrukturna karakterizacija rendgenskom difrakcijom.....	63
5.4.2. Ispitivanje nanokompozita infracrvenom spektroskopijom sa Fourier-ovom transformacijom	64
5.5. FIZIČKO-HEMIJSKA SVOJSTVA DVOSLOJNIH HIDROGELOVA I NANOKOMPOZITA.....	66
5.5.1. Kinetička studija bubrenja	66
5.5.2. Termoosetljivost hidrogelova i nanokompozita.....	69
5.5.3. Kinetička studija kontrakcije	70

5.6. MEHANIČKA SVOJSTVA DVOSLOJNIH HIDROGELOVA I NANOKOMPOZITA..	71
5.7. ISPITIVANJE FOTOTERMALNOG EFEKTA Au-PNiPAAm/PVA HIDROGEL NANOKOMPOZITA KORIŠĆENJEM RAZLIČITIH IZVORA ZRAČENJA.....	73
<i>POGLAVLJE IV – ZAKLJUČAK</i>	<i>75</i>
6. ZAKLJUČAK.....	76

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

I Skraćenice

AuNPs	Nanočestice zlata
AuNSs	Nanosfere
AuNRs	Nanoštapići
Au-PNiPAAm	Zlato-poli(<i>N</i> -izopropilakrilamid)
AuNPs-PNiPAAm	Nanočestice zlata-poli(<i>N</i> -izopropilakrilamid)
AuNSs-PNiPAAm	Nanosfere-poli(<i>N</i> -izopropilakrilamid)
AuNRs-PNiPAAm	Nanoštapići-poli(<i>N</i> -izopropilakrilamid)
Au-PNiPAAm/PVA	Zlato-poli(<i>N</i> -izopropilakrilamid)/poli(vinil-alkohol)
AuNPs-PNiPAAm/PVA	Nanočestice zlata-poli(<i>N</i> -izopropilakrilamid)/poli(vinil-alkohol)
AuNSs-PNiPAAm/PVA	Nanosfere-poli(<i>N</i> -izopropilakrilamid)/poli(vinil-alkohol)
AuNRs-PNiPAAm/PVA	Nanoštapići-poli(<i>N</i> -izopropilakrilamid)/poli(vinil-alkohol)
CTAB	Cetiltrimetilamonijum-bromid
EIS	Elektrohemijska impedansna spektroskopija
FWHM	Širina apsorpcione trake na poluvisini (<i>eng. full width at half maximum</i>)
fcc	Površinski centrirana kubna struktura (<i>eng. Face centered cubic structure</i>)
FE-SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija sa emisijom iz polja
FTIR	Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom
HRTEM	Transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije
IPN	Inter-penetrirajuća mreža (<i>eng. inter-penetration network</i>)
ICP-AES	Indukovano spregnuta plazma sa atomskom spektroskopijom
LSPR	Lokalna površinska plazmonska apsorpcija (<i>eng. local surface plasmon resonance</i>)
LCST	Donja kritična temperatura rastvora (<i>eng. Lower critical solution temperature</i>)

NiPAAm	<i>N</i> -izopropilakrilamid
NIST	National Institute of Standards and Technology
P(NiPAAm)	Poli(<i>N</i> -izopropilakrilamid)
PVA	Poli(vinil-alkohol)
PVAc	Poli(vinil-acetat)
PNiPAAm/PVA	Poli(<i>N</i> -izopropilakrilamid)/poli(vinil-alkohol)
pHEMA	Poli(2-hidroksietil-metakrilat)
PEG	Poli(etilen-glikol)
PAA	Poli(akrilamid)
PDEAM	Poli(<i>N,N</i> -dietilakrilamid)
PNEMAM	Poli(<i>N</i> -etilmetakrilamid)
PMVE	Poli(metil-vinil-etar)
PEOVE	Poli(2-etoksietil-vinil-etar)
PNVCa	Poli(<i>N</i> -vinil-kaprolaktam)
PSD	Raspodela veličine čestica (<i>eng. particle size distribution</i>)
SAED	Selektivna elektronska difrakcija (<i>eng. selected area electron diffraction</i>)
UCST	Gornja kritična temperatura rastvora (<i>eng. Upper critical solution temperature</i>)
UV - Vis	Spektroskopija u ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti
XRD	Difrakcija rendgenskih zraka (<i>eng. X-ray diffraction</i>)

II Simboli

a	Parametar kristalne rešetke
a'	Parametar u Etter modelu bubrenja
AR	Aspect ratio
b	Parametar u Etter modelu bubrenja
β	Širina pika na polovini visine
$c(NPs)$	Inicijalna koncentracija nanočestica
d	Međuravansko rastojanje
D_{Sch}	Veličina kristalita (Debye-Scherrer-ova jednačina)
D_{WH}	Veličina kristalita (Williams-Hall metoda)
D_{early}	Koeficijent difuzije u procesu bubrenja (<i>eng. Early-time model</i>)
D_{late}	Koeficijent difuzije u procesu bubrenja (<i>eng. Late-time model</i>)
D_{Etter}	Koeficijent difuzije u procesu bubrenja (<i>eng. Etter model</i>)
δ	Debljina kserogela
δ_D	Gustina dislokacija
E_c	Modulo kompresibilnosti
E_o	Redukcioni potencijal
ε	Deformacija kristalita iz XRD ispitivanja
ε_d	Deformacija pri mehaničkim ispitivanjima
φ	Fazni ugao
G	Gibsova slobodna energija
H	Entalpija
(h, k, l)	Milerovi indeksi određene kristalografske ravni
k	Kinetička konstanta bubrenja

k'	Pametar u Etter modelu bubrenja
k_c	Konstanta kubne strukture ($k = 0,9$)
K_d	Konstanta brzine kontrakcije
κ	Provodljivost (konduktivnost)
q_t	Masa hidrogela u nabubrelom stanju u trenutku t
q_{md}	Masa kontrahovanog hidrogela na kraju procesa kontrakcije
q_0	Masa hidrogela u ravnotežnom nabubrelom stanju
l	Debljina uzorka
λ	Talasna dužina X-zraka
M_s	Kapacitet deformacije
m_{k1}	Početna masa kserogela
m_{k2}	Masa kserogela nakon završene ekstrakcije
m_t	Masa nabubrelog hidrogela u vremenskom intervalu t
m_0	Početna masa kserogela
m_{eq}	Masa hidrogela u stanju ravnoteže na početku procesa kontrakcije
m_{col}	Masa kontrahovanog hidrogela na kraju procesa kontrakcije
n	Karakterističan eksponent dobijen praćenjem kinetike bubrenja
r	Poluprečnik nanočestica
r_D	Brzina kontrakcije
R	Otpornost ispitivanog uzorka
R_{ell}	Otpornost elektrolita
R_{ct}	Otpornost prenosa naelektrisanja
S	Entropija sistema
SD	Stepen bubrenja

SD_{eq}	Ravnotežni stepen bubrenja
σ	Površinski napon
σ_c	Sila kompresije
s	Površina poprečnog preseka uzorka
t	Vreme
T	Temperatura
θ	Difrakcioni ugao
v_f	Fermi-jeva brzina za zlato
W_R	Stepen dehidracije (kontrakcije)
$\Delta\omega_{1/2}$	Širina apsorpcionog pojasa na polovini visine
Y	Teorijska vrednost Jungovog modula elastičnosti za zlato
Z	Ukupna impedansa
Z'	Realni deo impedanse
Z''	Imaginarni deo impedanse
W_g	Maseni udeo gel faze

SPISAK SLIKA I TABELA

I Spisak slika

Slika 2.1. Grafička ilustracija hidrogelova osjetljivih na spoljašnje stimulanse.

Slika 2.2. Strukturna formula poli(*N*-izopropilakrilamida).

Slika 2.3. Konformaciona promena PNiPAAm-a pri promeni temperature u vodenom rastvoru.

Slika 2.4. Strukturna formula poli(vinil-alkohola) (PVA).

Slika 2.5. Primeri istorijske upotrebe nanočestica zlata: Egipatska arheološka figura od pozlaćene slonovače iz 8. veka p.n.e. (a), Rimska Likurgova čaša koja menja boju u zavisnosti od osvetljenja iz 4. veka n.e. (b), Čajnik iz 1680. godine izrađen od crvenog rubinskog stakla (c) i Originalni uzorci zlatnog koloida koje je pripremio Majkl Faradej 1852. godine (d).

Slika 2.6. Šematski prikaz reaktivnih vrsta nastalih tokom procesa radiolize vode.

Slika 2.7. Strukturna formula cetiltrimetilamonijum-bromida (CTAB) - kvaternarnog amonijum surfaktanta korišćenog u sintezi nanoštapića zlata.

Slika 2.8. Šematski prikaz sinteze PVA hidrogela metodom zamrzavanja/odmrzavanja.

Slika 4.1. Šematski prikaz sinteze jednoslojnih Au-PNiPAAm nanokompozita: Metoda I (a) i Metoda II (b).

Slika 4.2. Fotografije Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenih Metodom II ($c(\text{NPs}) = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$).

Slika 4.3. UV-Vis apsorpcioni spektri AuNSs-PNiPAAm (a) i AuNRs-PNiPAAm (b) hidrogel nanokompozita dobijenih Metodom I.

Slika 4.4. UV-Vis apsorpcioni spektri koloidnih disperzija čistih AuNSs i AuNRs (a), AuNSs-PNiPAAm (b) i AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita (c) dobijenih Metodom II.

Slika 4.5. TEM mikrofotografije koloidnih AuNSs (a) i AuNRs (b) disperzija pripremljenih hemijskim postupkom u Metodi II sa odgovarajućim dijagramima raspodele veličine čestica (*eng. particle size distribution - PSD*, (gore levo)) i HRTEM snimcima (dole desno).

Slika 4.6. FE-SEM mikrofotografije AuNSs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenog Metodom I (a) i AuNSs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenog Metodom II (b).

Slika 4.7. Difraktogrami koloidnih nanočestica (a), Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita različitih inicijalnih koncentracija AuNPs, $c=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (b) i $c=2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (c).

Slika 4.8. FTIR spektri PNiPAAm hidrogelova i Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita.

Slika 4.9. Krive bubrenja PNiPAAm hidrogela (a), AuNSs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenih Metodom I (b) i Metodom II (c), i AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenih Metodom II (d).

Slika 4.10. Etter-ov model za PNiPAAm hidrogel i jednoslojne AuNSs-PNiPAAm hidrogel nanokompozite dobijene Metodom I (a) i Metodom II (b), i AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozite dobijene Metodom II (c).

Slika 4.11. Ravnotežni stepen bubrenja PNiPAAm hidrogela (a), AuNSs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenih Metodom I (b) i Metodom II (c), kao i AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenih Metodom II (d) na različitim temperaturama.

Slika 4.12. Krive kontrakcije PNiPAAm hidrogela (a), AuNSs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenih Metodom I (b) i Metodom II (c), i AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenih Metodom II (d).

Slika 4.13. Napon-deformacija krive za PNiPAAm hidrogel (a), AuNSs-PNiPAAm (b) i AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozite (c) dobijene Metodom II.

Slika 4.14. Bode-ovi dijagrami za modul impedanse (a,b,c) i Nykvist-ove krive za realne i imaginarne vrednosti impedanse (d,e,f) za PNiPAAm hidrogel i AuNSs-PNiPAAm i AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozite ($c(\text{NPs}) = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) dobijene Metodom II (Legenda: ● Početna $T = 25^\circ\text{C}$, ● $T = 40^\circ\text{C}$, ● Krajnja $T = 25^\circ\text{C}$).

Slika 4.15. Ekvivalentno električno kolo korišćeno za fitovanje dijagrama impedanse hidrogel nanokompozita.

Slika 4.16. Električna provodljivost (a) i otpornost (b) PNiPAAm hidrogela i Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita pri promeni temperature.

Slika 4.17. Fototermalni efekat izazvan dejstvom vidljive svetlosti na jednoslojne Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozite ($c(\text{NPs}) = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) (Oznake uzoraka: I: PNiPAAm; II: AuNSs-PNiPAAm i III: AuNRs-PNiPAAm).

Slika 5.1. Šematski prikaz sinteze dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita (kombinacijom dva različita pristupa: zamrzavanja-odmrzavanja i pomoću gama zračenja).

Slika 5.2. UV-Vis apsorpcioni spektri Au koloidnih disperzija (a), AuNSs-PNiPAAm/PVA (b) i AuNRs-PNiPAAm/PVA (c) hidrogel nanokompozita.

Slika 5.3. Mikroskopska analiza nanočestica zlata: Au1 (a), Au2 (b) i AuNRs (c). TEM snimci sa HRTEM prikazima (a1, b1, c1), odgovarajući SAED difrakcioni obrasci (a2, b2, c2) i histogrami raspodele veličine čestica (a3, b3, c3).

Slika 5.4. FE-SEM mikrofografije PNiPAAm sloja (a), PVA sloja (b), AuNSs-PNiPAAm sloja ($c(\text{NPs}) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) (c) i PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita (d).

Slika 5.5. XRD difraktogrami dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita sa različitim koncentracijom AuNPs: $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (a) i $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (b).

Slika 5.6. FTIR spektri čistih PNiPAAm i PVA slojeva (a) i Au-PNiPAAm/PVA dvoslojnih nanokompozita (b).

Slika 5.7. Krive bubrenja dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita sa različitom koncentracijom AuNPs: $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (a) i $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (b).

Slika 5.8. Etter-ov model za dvoslojne Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozite sa različitom koncentracijom AuNPs: $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (a) i $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (b).

Slika 5.9. Ravnotežni stepen bubrenja dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita koncentracije $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (a) i $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (b) na različitim temperaturama.

Slika 5.10. Krive kontrakcije dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita sa različitom koncentracijom AuNPs: $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (a) i $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (b).

Slika 5.11. Zavisnost napon-deformacija za ispitivane PNiPAAm, PVA i dvoslojne PNiPAAm/PVA hidrogelove (a), i dvoslojne AuNSs-PNiPAAm/PVA (b) i AuNRs-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozite sa različitim koncentracijama AuNPs (c).

Slika 5.12. Fototermalni efekat izazvan primenom zelenog lasera na PNiPAAm hidrogel (kontrolni uzorak) (a) i na AuNRs-PNiPAAm ($c(\text{NPs}) = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) aktivni sloj hidrogel nanokompozita (b).

Slika 5.13. Fototermalni efekat izazvan dejstvom vidljive svetlosti na dvoslojne nano Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozite sa različitim koncentracijama nanočestica zlata. (Oznake uzoraka: I: PNiPAAm/PVA; II: Au1-PNiPAAm/PVA; III: Au2-PNiPAAm/PVA i IV: AuNRs-PNiPAAm/PVA).

Slika P-1. Kinetičke prave dobijene linearizacijom iz procesa bubrenja za AuNSs-PNiPAAm hidrogel nanokompozite dobijene Metodom I (a), Metodom II (b) i AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozite dobijene Metodom II (c).

Slika P-2. Krive dobijene modelovanjem procesa bubrenja Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita u vodi na 25 °C, primenom *Early-time modela*.

Slika P-3. Krive dobijene modelovanjem procesa bubrenja Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita u vodi na 25 °C, primenom *Late-time modela*.

Slika P-4. Kinetičke prave dobijene linearizacijom iz procesa kontrakcije za AuNSs-PNiPAAm hidrogel nanokompozite dobijene Metodom I (a), Metodom II (b) i AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozite dobijene Metodom II (c).

Slika P-5. Kinetičke prave dobijene linearizacijom iz procesa bubrenja za dvoslojne Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita sa različitom koncentracijom AuNPs: $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (a) i $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (b).

Slika P-6. Krive dobijene modelovanjem procesa bubrenja dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita u vodi na 25 °C, primenom *Early-time modela*.

Slika P-7. Krive dobijene modelovanjem procesa bubrenja dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita u vodi na 25 °C, primenom *Late-time modela*.

Slika P-8. Kinetičke prave dobijene linearizacijom iz procesa kontrakcije za dvoslojne Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita sa različitom koncentracijom AuNPs: $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (a) i $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (b).

II Spisak tabela

Tabela 4.1. Udeo gel faze u jednoslojnim hidrogelovima i nanokompozitima.

Tabela 4.2. Vrednosti mikrostrukturnih parametara jednoslojnih Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenih XRD analizom.

Tabela 4.3. Vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja (SD_{eq}), difuzionog eksponenta (n) i difuzionog koeficijenta (D) za PNiPAAm hidrogel i Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozite.

Tabela 4.4. Vrednosti temperature faznog prelaza za PNiPAAm hidrogel i Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozite.

Tabela 4.5. Konstante brzine kontrakcije za PNiPAAm hidrogel i Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozite.

Tabela 4.6. Karakteristični parametri dobijeni mehaničkom analizom u statičkom režimu.

Tabela 5.1. Vrednosti mikrostrukturnih parametara dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita dobijenih XRD analizom.

Tabela 5.2. Vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja (SD_{eq}), difuzionog eksponenta (n) i difuzionih koeficijenata (D) dobijenih primenom teorijskih modela za dvoslojni PNiPAAm/PVA i Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozite.

Tabela 5.3. Vrednosti temperature faznog prelaza za PNiPAAm/PVA hidrogel i Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozite.

Tabela 5.4. Konstante brzine kontrakcije za dvoslojni PNiPAAm/PVA hidrogel i Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozite.

Tabela 5.5. Parametri dobijeni mehaničkim ispitivanjem u statičkom režimu.

POGLAVLJE I – UVOD I TEORIJSKI DEO

1. UVOD

Savremene tehnološke potrebe doprinele su intenzivnom razvoju funkcionalnih materijala, naročito u oblasti nanokompozitnih sistema koji kombinuju umrežene polimerne matrice, poput hidrogelova, sa nanočesticama plemenitih metala, pre svega srebra i zlata. Zahvaljujući stabilnoj trodimenzionalnoj poroznoj strukturi, visokoj sposobnosti upijanja i zadržavanja fluida i izraženoj sličnosti sa biološkim tkivima, hidrogelovi su se izdvojili kao značajna klasa biomaterijala. Posebno interesantnu podgrupu čine "pametni" hidrogelovi, materijali koji menjaju svoja fizička ili hemijska svojstva kao odgovor na promenu nekog od spoljašnjih faktora (temperature, pH vrednosti, jonske sile, svetlosti, magnetnog polja, itd.). Ovoj vrsti materijala pripadaju i aktuatori, materijali koji mogu da generišu mehanički odgovor (savijanje, skupljanje ili širenje), kao reakciju na određeni spoljašnji stimulans. U ispitivanim sistemima, aktuatori se sastoje od umrežene hidrogelne matrice sa inkorporiranim nanočesticama metala, čime se kombinuju mehanička prilagodljivost i sposobnost bubrenja hidrogela sa specifičnim optičkim i/ili fototermičkim svojstvima nanočestica. Na taj način, aktuatori omogućavaju različite funkcionalnosti u praktičnoj primeni, poput aktivacije, prigušenja, promene oblika i sposobnosti prilagođavanja promenljivim uslovima spoljašnje sredine. Mogućnost dinamičke interakcije sa okruženjem čini ih posebno pogodnim za upotrebu u oblastima kao što su meka robotika, fleksibilna i nosiva elektronika, senzori, veštački mišići, kao i sistemi za kontrolisanu dostavu terapijskih agenasa. Posebnu podgrupu čine fotoaktuatori, pametni sistemi kod kojih se pod dejstvom svetlosti odgovarajuće talasne dužine može izazvati mehanički odgovor materijala. Kod sistema koji sadrže nanočestice plemenitih metala, svetlost se apsorbira zahvaljujući fenomenu lokalizovane površinske plazmonske rezonance (LSPR), pri čemu dolazi do kolektivnih oscilacija provodnih elektrona na površini nanočestica. Energija apsorbovanog zračenja zatim se pretvara u toplotu, što dovodi do lokalnog porasta temperature u neposrednoj okolini nanočestica. Ukoliko je nanočestica inkorporirana u termoosetljivu polimernu komponentu, poput PNiPAAm hidrogelova, nastalo zagrevanje može izazvati zapreminski fazni prelaz polimerne matrice, praćen kontrakcijom ili promenom oblika materijala. Na taj način ostvaruje se fototermalni efekat, odnosno konverzija svetlosne energije u toplotu što rezultira mehaničkim odgovorom sistema. Postignuta deformacija je najčešće reverzibilna, što omogućava daljinsku i preciznu kontrolu kretanja bez direktnog kontakta sa materijalom (bežična kontrola pokreta).

U ovoj doktorskoj disertaciji sintetisani su i okarakterisani jednoslojni i dvoslojni hidrogel nanokompoziti koji kombinuju nanočestice zlata (AuNPs), poli(*N*-izopropilakrilamidom) (PNiPAAm) i poli(vinil-alkohol) (PVA) (Au-PNiPAAm i Au-PNiPAAm/PVA). PNiPAAm, kao termoosetljiva komponenta, predstavlja aktivni sloj dvokomponentnog sistema, u koji su inkorporirane nanočestice zlata različitih oblika i koncentracija. PVA predstavlja pasivni sloj, koji pojačava efekat mehaničke deformacije, dok istovremeno štiti aktivni sloj od potencijalno negativnih spoljašnjih uticaja i/ili isušivanja. Pregledom dostupne literature može se zaključiti da dvoslojni sistemi na bazi hidrogelova predstavljaju značajnu istraživačku oblast koja poslednjih godina privlači sve veću pažnju naučne zajednice. I pored toga, široka mogućnost primene, kao i mogućnost variranja različitih gradivnih komponenti i njihovih pojedinačnih karakteristika, ostavlja dovoljno prostora za modifikaciju postojećih i sintezu novih materijala sa željenim svojstvima neophodnim za specifične primene. Poseban doprinos istraživanja u okviru ove doktorske disertacije se ogleda u kombinaciji radiolitičke metode sinteze primenom gama zračenja (γ -zračenje) i konvencionalnih hemijskih postupaka. Takođe, važno je naglasiti da je gama zračenje u svim sintetisanim sistemima sprovedeno kao završna faza, čime su sinteza materijala i njihova potpuna sterilizacija objedinjene u jednom tehnološkom koraku. Ovo je naročito važno

istaći, imajući u vidu da ispitivani sistemi najveći potencijal primene imaju upravo u oblastima blisko povezanim sa ljudskom upotrebom, gde je obezbeđivanje sterilnosti pri samoj upotrebi od presudnog značaja.

1.1. CILJ RADA

Ova doktorska disertacija usmerena je na razvoj stabilnih dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita, koji će, kao najvažniji očekivani efekat, ispoljiti reverzibilnu mehaničku deformaciju, uzrokovanu fototermalnim efektom pod dejstvom različitih izvora zračenja. U skladu sa postavljenim ciljem, istraživanje je realizovano kroz nekoliko međusobno povezanih faza. U prvoj fazi sintetisani su i okarakterisani jednoslojni Au-PNiPAAm hidrogel nanokompoziti, kako bi se ispitala uspešnost inkorporacije nanočestica zlata i potvrdilo postojanje fototermalnog efekta, odnosno mogućnost aktivacije sistema pod dejstvom različitih izvora zračenja. Nakon potvrde funkcionalnosti aktivnog sloja, razvijeni su dvoslojni Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompoziti, pri čemu je izvršena optimizacija svih ključnih koraka sinteze, uključujući izbor metoda za dobijanje nanočestica zlata i umreženih polimernih matrica, definisanje debljine aktivnog (Au-PNiPAAm) i pasivnog (PVA) sloja, kao i inkorporaciju nanočestica različitih oblika i veličina. Završna faza istraživanja obuhvatila je detaljnu fizičko-hemijsku, optičku, strukturnu, morfološku, mehaničku i električnu karakterizaciju sintetisanih materijala, sa posebnim akcentom na ispitivanje njihove sposobnosti za kontrolisanu i reverzibilnu mehaničku deformaciju pod uticajem svetlosti, primenom lampe koja simulira sunčevo zračenje i lasera talasne dužine 520 nm.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. HIDROGELOVI

2.1.1. Pojam i osnovna svojstva hidrogelova

Hidrogelovi su trodimenzionalne mreže polimernih lanaca sposobne da apsorbuju i zadrže značajnu količinu vode ili okolne tečnosti uz zadržavanje oblika i strukturnog integriteta (Ahmed E. M., 2015; Guvendiren M. i sar., 2012). Termin „hidrogel“ se prvi put pojavio u naučnoj literaturi oko 1900. godine, kada je korišćen za opisivanje koloidnog gela od neorganskih soli. Godine 1960, Wichterle i Lim su prvi opisali hidrogelove kakvi su i danas poznati - kao polimerne mreže sintetisane i nabubrele u vodenoj sredini. Njihova značajna studija o poli(2-hidroksietil-metakrilat) (pHEMA) gelovima otvorila je put primeni ovih materijala u mekim kontaktnim sočivima, dok su godinama kasnije hidrogelovi često korišćeni kao sistemi za kontrolisano oslobađanje biološki aktivnih supstanci (Buwalda S. J. i sar., 2014; Wichterle O. i Lim D., 1960). Visok sadržaj fluida, meka i fleksibilna struktura, kao i izražena poroznost čine ove materijale sličnim živom tkivu. Stoga, tokom proteklih 60 godina, hidrogelovi su unapređivani tako da mogu biti implantabilni, injektabilni i primenjivi u obliku spreja za različite organe i tkiva. Hidrogelovi su idealni kandidati za primenu u biomedicinskom inženjeringu zbog izražene biokompatibilnosti, poroznosti, potencijalne osetljivosti na promene u mikrookolini (temperatura, pH, koncentracija jona...), kao i mogućnosti skladištenja funkcionalnih molekula i/ili nanočestica. Njihova jedinstvena mogućnost da istovremeno kombinuju visoku hidrataciju, fleksibilnu strukturu i stabilnost ističe ih među mekim materijalima posebno pogodnim kao podloge za rast ćelija, matrice za regeneraciju tkiva, ali i sisteme za isporuku lekova, ćelija i proteina. U savremenim istraživanjima, hidrogelovi su značajno proširili spektar primene i u oblastima kao što su tehnologije zaštite životne sredine, sorbenti za uklanjanje zagađivača, meka robotika, sistemi za tretman otpadnih voda, kao i u oblasti fleksibilnih nosivih senzora. Sa daljim tehnološkim napretkom u njihovoj proizvodnji i

modifikaciji, očekuje se da će njihova uloga u savremenim inženjerskim rešenjima i biomedicinskim primenama i dalje rasti (Thang N. H. i sar., 2023; Guvendiren M. i sar., 2012).

Bubrenje hidrogelova - Zahvaljujući trodimenzionalnoj umreženoj strukturi, hidrogelovi mogu apsorbovati značajne količine vode ili nekog drugog okružujućeg fluida, čak i do nekoliko stotina puta veće u odnosu na svoju početnu masu u suvom stanju, bez narušavanja strukture matrice. Ovaj fenomen je rezultat prisustva polarnih hidrofilnih grupa, poput $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ ili $-\text{CONH}_2$ koje su prisutne duž polimernih lanaca. Sposobnost apsorpcije tečnosti direktno zavisi od hidrofilnosti funkcionalnih grupa u polimernom skeletu, sredine u kojoj se hidrogel nalazi i jačine unakrsnih veza (Ho T. C. i sar., 2022; Bashir S. i sar., 2020). Kapacitet bubrenja se ističe kao jedna od najvažnijih karakteristika hidrogelova, i definiše se stepenom bubrenja (SD). Pogonska sila za proces bubrenja je osmotski pritisak, koji nastaje usled razlike u koncentraciji mobilnih jona unutar polimerne mreže u poređenju sa spoljašnjim rastvorom, što dovodi do istezanja polimernih lanaca i širenja polimerne mreže. Na kinetiku procesa i ravnotežni stepen bubrenja mogu uticati različiti faktori:

- stepen umreženja - veća umreženost smanjuje kapacitet bubrenja usled smanjenja slobodnog prostora između lanaca polimera;
- hemijska struktura - prisustvo hidrofilnih grupa (npr. $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$) povećava stepen bubrenja, dok hidrofobne grupe smanjuju interakciju sa vodom;
- vrsta jona i pH vrednost - jonski medijum i pH vrednost značajno utiču na zadržavanje vode, naročito u slučaju naelektrisanih gelova;
- temperatura - termoosetljivi hidrogelovi prelaze iz dehidratisanog u nabubrelo stanje, i obrnuto.

Proces bubrenja se odvija u tri faze: **(i) difuzija tečnosti u mrežu** - molekuli vode prvo prodiru u mrežu hidrogela kroz šupljine između lanaca i primarno se vezuju za polarne (hidrofilne) grupe, a voda koja se tokom ove faze vezuje za hidrogel se naziva primarno vezana voda; **(ii) relaksacija polimernih lanaca** - zbog širenja polimernih lanaca i hidrofobni delovi strukture stupaju u interakciju sa rastvorom što omogućava dodatnu apsorpciju vode, koja se vezuje kao sekundarno vezana voda; **(iii) ekspanzija mreže hidrogela** - širenje mreže omogućava ulazak slobodne vode u unutrašnjost svih pora. Proces bubrenja se kontinuirano odvija sve dok se sila osmotskog pritiska koja izaziva širenje lanaca i elastična sila koja teži da lance vrati u prvobitno stanje ne izjadnače. U tom trenutku se smatra da se sistem nalazi u stanju termodinamičke ravnoteže, a vrednost stepena bubrenja se naziva ravnotežni stepen bubrenja (SD_{eq}) (Bashir S. i sar., 2020; Hoffman A. S., 2012).

2.1.2. Klasifikacija i metode dobijanja hidrogelova

Hidrogelovi se mogu klasifikovati prema različitim kriterijumima, uključujući poreklo polimernih komponenti, hemijski sastav, stepen uređenosti strukture, tip umreženja, prisustvo naelektrisanja i sposobnost odgovora na spoljašnje stimulanse. Uobičajena podela hidrogelova zasniva se na sledećim kriterijumima (Ho T. C. i sar., 2022; Elsayed M. M., 2019; Ahmed E. M., 2015):

- **prema poreklu polimernih komponenti:** (i) *prirodni* - dobijeni od biopolimera poput celuloze, hitozana, kolagena, alginata ili hijaluronske kiseline; (ii) *sintetički* - dobijeni od polimera kao što su poli(vinil-alkohol) (PVA), poli(etilen-glikol) (PEG), poli(akrilna kiselina) (PAA), poli(*N*-izopropilakrilamid) (PNiPAAm), itd.; (iii) *polusintetički/hibridni* - inovativni materijali koji

kombinuju prirodne i sintetičke polimere ili monomere, čime istovremeno integrišu prednosti oba tipa;

- **prema polimernom sastavu:** (i) *homopolimeri* - sastavljeni od jedne vrste monomera; (ii) *kopolimeri* - sadrže dva ili više različitih monomera/polimera; (iii) *interpenetrirajuće mreže* (eng. *Interpenetrating Polymer Networks - IPNs*) - dve ili više umreženih i međusobno isprepletanih polimernih komponenti; (iv) *poluumrežene interpenetrirajuće mreže* (*semi-IPNs*) - sastoje se od neumreženih polimernih lanaca ugrađenih u umreženu strukturu;
- **prema stepenu uređenosti polimerne strukture:** (i) *amorfni* - bez definisane kristalne strukture; (ii) *kristalni* - poseduju visoko uređene kristalne strukture; (iii) *polukristalni* - poseduju i kristalne i amorfne faze;
- **prema tipu umreženja:** (i) *hemijski* - formiraju hemijske veze između polimernih lanaca; (ii) *fizički* - formiraju se usled fizičkih interakcija (vodonične veze, jonske i hidrofobne interakcije, kalemljenje blok-kopolimera itd.);
- **prema jonskom naelektrisanju:** (i) *neutralni (nejonski)* - nemaju naelektrisanje; (ii) *jonski* - u zavisnosti od tipa naelektrisanja mogu biti katjonski i anjonski; (iii) *amfoterni* - sadrže katjonske i anjonske grupe unutar svake ponavljajuće jedinice polimera;
- **prema osetljivosti na spoljašnje stimulanse:** (i) *konvencionalni* - ne pokazuju značajne promene svojih svojstava sa promenama uslova sredine u kojoj se nalaze; (ii) *"pametni/inteligentni"* - reaguju na promene u spoljašnjoj sredini promenom određenih svojstava, pri čemu stimulans može biti temperatura, pH vrednost, svetlost, električno ili magnetno polje.

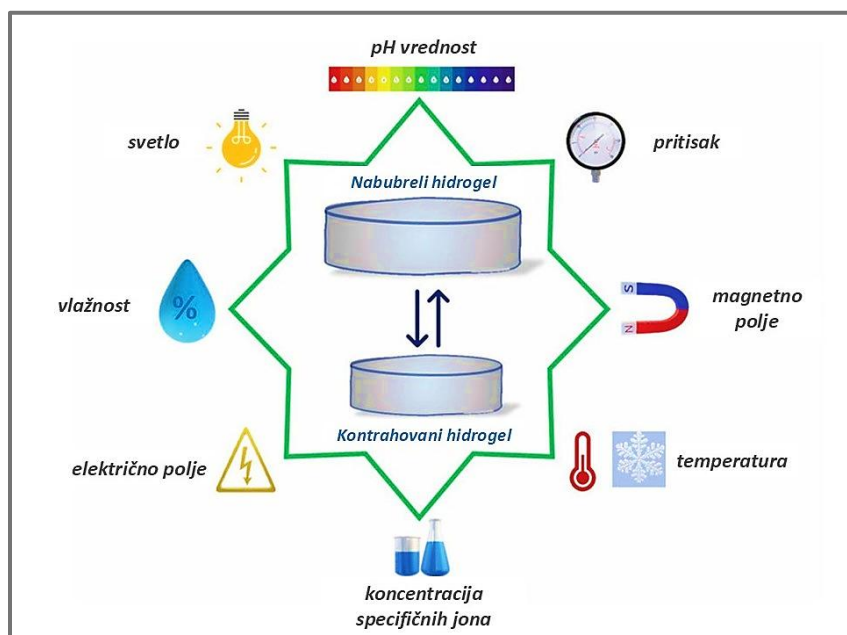
Sinteza hidrogelova, tj. formiranje trodimenzionalne umrežene strukture, može se ostvariti različitim metodama, koje se, u najširem smislu, mogu podeliti na hemijske i fizičke metode sinteze (Ho T. C. i sar., 2022).

- **Hemijske metode sinteze** - obuhvataju metode u kojima dolazi do formiranja kovalentnih veza unutar polimerne mreže, što materijalima daje postojanost u strukturi, dobru mehaničku stabilnost, kao i otpornost na promene spoljašnjih uslova. Osnovni tipovi reakcija kojima se dobijaju hemijski umreženi hidrogelovi su reakcije radikalske polimerizacije, reakcije polikondenzacije kao i enzimski katalizovane procese umrežavanja, pri čemu su reakcije radikalske polimerizacije najviše zastupljene. Pri radikalskoj polimerizaciji, slobodni radikali nastali pod dejstvom odgovarajućeg inicijatora pokreću lančanu reakciju formiranja polimera. Osnovne komponente neophodne za sintezu hidrogelova na ovaj način uključuju monomer, inicijator i umreživač, pri čemu se proces formiranja umrežene strukture zasniva na kombinaciji polimerizacije i umrežavanja. Međutim, imajući u vidu da neki od ovih hemijskih agenasa mogu biti toksični, poslednjih godina raste interesovanje za primenu metoda radikalske polimerizacije koje koriste izvore visoke energije (elektronski snop, ultrazvuk, gama zračenje, mikrotalasno polje). Na ovaj način se aktivne vrste generišu bez upotrebe dodatnih hemijskih supstanci. U zavisnosti od uslova sinteze, sam proces radikalske polimerizacije se može sprovoditi različitim tehnikama: *polimerizacija u masi* (monomer i inicijator rastvorljiv u monomeru), *polimerizacija u rastvoru* (reakcije se odvijaju u vodenim sistemima), *polimerizacija u suspenziji ili emulziji* (monomeri se suspenduju u nepolarnom rastvaraču u vidu kapljica).
- **Fizičke metode sinteze** - uključuju formiranje mreže putem nekovalentnih interakcija ili fizičkih procesa (formiranjem vodoničnih veza, jonskim i hidrofobnim interakcijama, stereokompleksiranjem, kristalizacijom, prepletajima polimernih lanaca, itd.). Hidrogelovi dobijeni na ovaj način su uglavnom slabije postojani i lošijih mehaničkih svojstava, ali vrlo često biokompatibilniji od hemijski sintetisanih hidrogelova. Jedan od načina za dobijanje fizički

umreženih hidrogelova je i metoda zamrzavanja/odmrzavanja (*eng. freeze/thaw*), tokom koje dolazi do faznih separacija u rastvoru polimera, pri čemu se fizičko umrežavanje ostvaruje formiranjem kristalnih domena koji imaju ulogu privremenih tačaka umrežavanja (Priya A. S. i sar., 2024; Elsayed M. M., 2019; Ahmed E.M., 2015; Ahmed M. S. i sar., 2024; Akhtar M. F. i sar., 2016).

2.1.3. Hidrogelovi osetljivi na spoljašnje stimulanse ("pametni" hidrogelovi)

Poslednje decenije obeležene su izuzetnim napretkom u razvoju tehnologije i nauke o materijalima, pri čemu su sistemi sposobni da reverzibilno reaguju na promene u okruženju ("pametni" materijali) postali jedno od najznačajnijih dostignuća u ovoj oblasti. Do sada je poznato da svega nekoliko jedinjenja niske molekulske mase poseduje ovakva svojstva, te većinu materijala osetljivih na spoljašnje stimulanse čine polimeri, pre svega hidrogelovi. "Pametni" hidrogelovi poseduju sposobnost reagovanja na fizičke, hemijske i biološke stimulanse iz spoljašnje sredine promenom nekog svog fizičkog ili hemijskog svojstva (Slika 2.1). Fizički stimulansi uključuju promene temperature, pritiska, svetlosti, električnog i magnetnog polja. S druge strane hemijski stimulansi uključuju promenu pH vrednosti, jonske sile, vlažnosti, i koncentracije specifičnih jona ili molekula, dok u biološke promene spadaju reakcije sa antigenima, ligandima i enzimima. Materijali osetljivi na promene temperature i pH vrednosti najviše su istraženi, jer su ovi parametri fiziološki najvažniji i najviše podložni promenama, kako u biomedicinskim, tako i u tehnološkim primenama (Thang N. H. i sar., 2023; Spasojević i sar., 2015).



Slika 2.1. Grafička ilustracija hidrogelova osetljivih na spoljašnje stimulanse (slike preuzeta sa dozvolom iz Kumar N. i sar., 2023; Copyright© 2026, published by Wiley-VCH GmbH; Kumar N. i sar. Hydrogel Nanocomposite Adsorbents and Photocatalysts for Sustainable Water Purification, *Adv. Mater. Interfaces*).

Fenomen termoosetljivosti zasniva se na ravnoteži između hidrofobnih i hidrofilnih segmenata polimernih lanaca, koja je veoma osetljiva čak i na male promene temperature. Usled toga dolazi do promene intenziteta interakcija između polimera i molekula vode, što se manifestuje

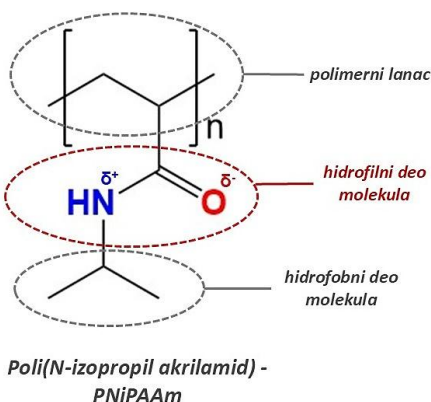
promenama stepena bubrenja i konformacije lanaca. Kod termoosetljivih homopolimera, struktura je uglavnom hidrofilna, ali sadrži hidrofobne alkil-grupe, poput metil-, etil- i propil-grupe. Najznačajni primeri uključuju *N*-supstituisane poli(akrilamide), kao što su poli(*N*-izopropilakrilamid) (PNiPAAm), poli(*N,N*-dietilakrilamid) (PDEAM), poli(*N*-etilmetakrilamid) (PNEMAM), i druge, poput poli(metil-vinil-etra) (PMVE), poli(2-etoksietil-vinil-etra) (PEOVE) i poli(*N*-vinil-kaprolaktama) (PNVCa) (Haq M. A. i sar., 2017).

Termooseljivi polimeri se mogu podeliti u dve grupe: polimeri sa gornjom kritičnom temperaturom rastvora (*eng. Upper Critical Solution Temperature* - UCST) i polimeri sa donjom kritičnom temperaturom rastvora (*eng. Lower Critical Solution Temperature* - LCST). UCST i LCST predstavljaju kritične temperature iznad i ispod kojih je polimer mešljiv sa rastvaračem. Polimeri sa UCST ponašanjem su nerastvorni u vodi ispod ove temperature, dok se iznad nje rastvaraju, a njihov fazni prelaz zavisi od entalpije sistema, jer povećanjem temperature dolazi do raskidanja jakih intermolekulskih interakcija između polimernih lanaca, čime se omogućava njihovo rastvaranje. Poznat primer UCST polimera je želatin koji formira gel pri hlađenju. Za razliku od toga, polimeri sa LCST ponašanjem su potpuno rastvorljivi ispod temperature faznog prelaza, dok iznad te tačke dolazi do fazne separacije i prelaska iz sol u gel fazu. Ovaj proces je vođen entropijom, pri čemu se oslobađanjem molekula rastvarača smanjuje uređenost sistema. Promena stanja polimera sa ovakvim temperaturnim ponašanjem lako je uočljiva - ispod LCST vrednosti rastvor je proziran i homogen, dok iznad te tačke postaje zamućen, pa se LCST zbog toga često naziva i "tačkom zamućenja". Većina istraživanja fokusira se na polimere koji pokazuju donju kritičnu temperaturu rastvora (LCST), među kojima je najčešće proučavan poli(*N*-izopropilakrilamid) (PNiPAAm). Ovaj polimer karakteriše LCST vrednost od približno 32°C, što ga čini posebno pogodnim za biomedicinske primene, budući da se fazni prelaz odvija u temperaturnom području bliskom fiziološkoj temperaturi (37 °C) (Doberenz F. i sar., 2020; Xu X. i sar., 2020; Ward M. A. i Georgiou T. K., 2011).

2.1.4. Poli(*N*-izopropilakrilamid) (PNiPAAm) i poli(vinil-alkohol) (PVA)

Polimerne komponente korišćene u ovom istraživanju odabrane su na osnovu njihovih specifičnih svojstava koja presudno utiču na mehanizam formiranja i funkcionalnost polimerne mreže, uključujući njihovu sposobnost da omoguće formiranje dvoslojne hidrogelne strukture, kao i da posluže kao efikasna matrica za inkorporaciju nanočestica. U nastavku su prikazane osnovne karakteristike odabranih polimera značajne za formiranje, stabilnost i funkcionalni odgovor krajnjih dvoslojnih sistema.

Poli(*N*-izopropilakrilamid) (PNiPAAm) (Slika 2.2) pripada grupi amida, derivatima karboksilnih kiselina, sa karakterističnom strukturom amidne veze ($-\text{CO}-\text{NH}-$) i izopropilnim grupama ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$): amidna veza je hidrofilna, dok je izopropilna grupa hidrofobna (Deng Z. i sar., 2022; Spasojević J. i sar., 2015). Iako je PNiPAAm prvobitno sintetisan 1950-ih kao sredstvo protiv glodara, tek su 1968. godine Heskins i Guillet otkrili da molekuli PNiPAAm-a u vodi prolaze kroz temperaturno zavisnu faznu promenu (Heskins M. i Guillet E., 1968). Oni su ovu pojavu, poznatu kao donja kritična temperatura rastvora, pripisali formiranju međumolekulskih vodoničnih veza između lanaca PNiPAAm-a u odnosu na vodonične veze voda-amid, što je rezultat entropijskog efekta. Od 1968. godine pa do danas, objavljeno je preko 9000 naučnih radova posvećenih ovom makromolekulu, a interesovanje za ovaj termoosetljivi polimer značajno je poraslo u poslednjoj deceniji (Lanzalaco S. i Armelin E., 2017).

Slika 2.2. Strukturna formula poli(*N*-izopropilakrilamida).

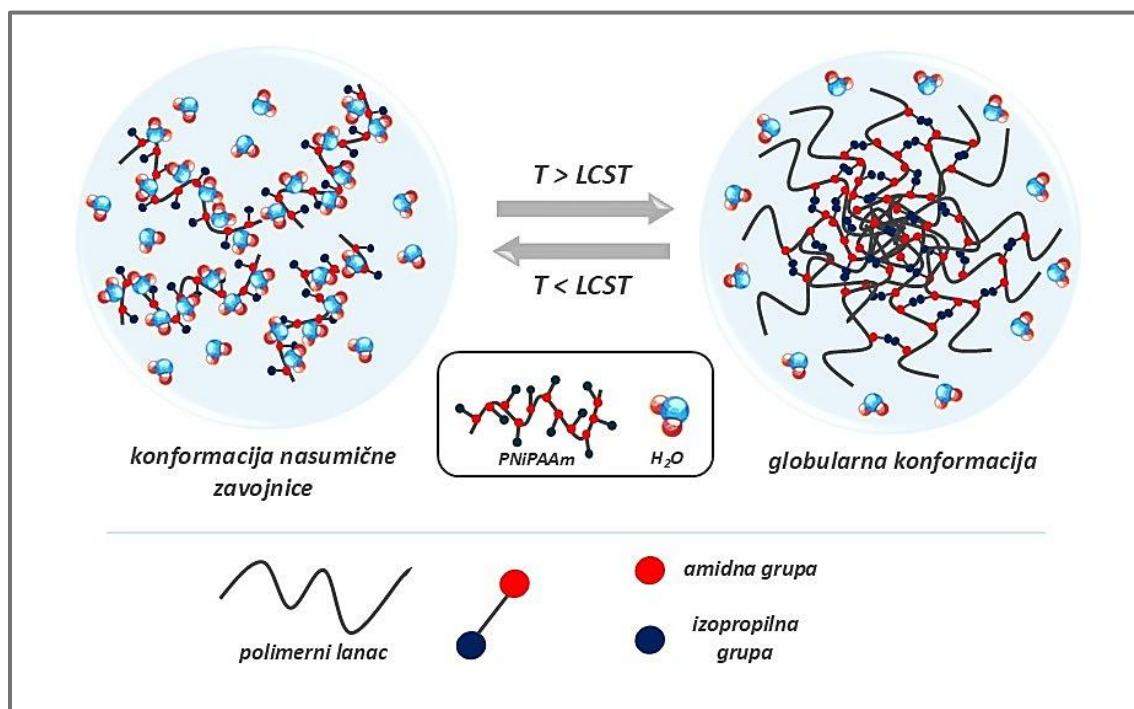
PNiPAAm je najpoznatiji termoosetljiv polimer, koji se sintetiše iz monomera slobodno-radikalskom polimerizacijom, pri čemu se lako modifikuje i funkcionalizuje što mu omogućava primenu u različitim oblastima. Ono što čini PNiPAAm posebno značajnim jeste njegova sposobnost da pri temperaturnim varijacijama pokazuje reverzibilne promene između hidratisanog i dehidratisanog stanja. Kao što je već pomenuto, termoosetljivost ovog polimera proizilazi iz njegove specifične strukture (Yang L. i sar., 2020). Između hidrofilnih amidnih grupa i molekula vode formiraju se jake vodonične veze, dok su interakcije između hidrofobnih izopropilnih grupa i vode slabe kada je temperatura niža od 32°C, što dovodi do hidratacije polimernih lanaca u vodi. Koristeći Gibsovu jednačinu slobodne energije (jed. 2.1) može se zaključiti da do faznog prelaza pri povišenoj temperaturi dolazi zbog povećanja entropije vode:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

gde su G Gibsova slobodna energija, H entalpija i S entropija sistema.

Termodinamički gledano, formiranje vodoničnih veza dovodi do negativnog entalpijskog efekta ($\Delta H < 0$), što pogoduje procesu rastvaranja, a formiranje visoko organizovanog sloja molekula vode oko amidnih grupa smanjuje entropiju sistema ($\Delta S < 0$). Dakle, na temperaturi ispod LCST, slobodna energija mešanja vode i polimera, ΔG , je negativna, što omogućava hidrataciju PNiPAAm-a u vodenom rastvoru, pri čemu polimerni lanci pokazuju fleksibilnu konformaciju nasumične zavojnice. Sa povećanjem temperature iznad LCST, vodonične veze slabe, a hidrofobne interakcije između izopropilnih grupa postaju dominantne, što negativno utiče na entropijski doprinos slobodnoj energiji. Entropijska komponenta počinje da dominira nad egzotermnom entalpijom vodoničnih veza, a kada veličina ΔH postane manja od $T\Delta S$, slobodna energija mešanja ΔG postaje pozitivna, što dovodi do fazne separacije vođene entropijom, jer se oslobađanjem molekula vode smanjuje uređenost sistema. U ovom stanju, polimerni lanci PNiPAAm-a se dehidriraju i agregiraju u gustu globularnu konformaciju (Slika 2.3). Dakle, prilikom prelaska u globularnu formu, većina hidrofilnih amidnih grupa se povlači u unutrašnjost strukture, oslobađajući pritom molekule vode i istiskujući hidrofobne grupe na površinu globule. Sa termodinamičkog aspekta, LCST se može podešavati u širokom temperaturnom opsegu dodavanjem hidrofilnih ili hidrofobnih komponenti, čime se efektivno menja entropijski doprinos termičkom odgovoru. Ovaj proces je reverzibilan i kada temperatura opadne ispod LCST vrednosti, lanci PNiPAAm-a se ponovo istežu u formu nasumične zavojnice, dolazeći na taj način u kontakt sa vodom, pa hidrogelovi prelaze u nabubrelo stanje (Ansari M. J. i sar., 2022; Deng Z.

i sar., 2022; Tang L. i sar., 2021; Yang L. i sar., 2020; Lanzalaco S. i Armelin E., 2017). Dok se termin LCST koristi za opisivanje faznog prelaza termootsetljivih polimera u vodenim rastvorima, u slučaju hidrogelova najčešće se koristi parametar koji se definiše kao temperatura zapreminskog faznog prelaza (eng. *Volume Phase Transition Temperature - VPTT*), a koji predstavlja prelaz hidrogela iz nabubrelog u kontrahovano stanje. U okviru ove disertacije, VPTT će se koristiti za opisivanje ponašanja PNiPAAm hidrogelova i odgovarajućih nanokompozita (Radojković N. i sar., 2024).



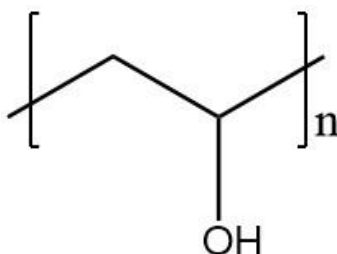
Slika 2.3. Konformaciona promena PNiPAAm-a pri promeni temperature u vodenom rastvoru.

U savremenoj naučnoj literaturi sve je izraženiji trend usmeren ka istraživanju mekih, biokompatibilnih materijala kao alternative konvencionalnim materijalima, naročito u biomedicinskim i senzorskim primenama. PNiPAAm, kao reprezentativan primer, poseduje termootsetljiva, biokompatibilna i mikrostrukturalna svojstva koja ga čine pogodnim za širok spektar primena, uključujući inženjering tkiva, kontrolisano oslobađanje lekova, podloge za rast ćelija i razvoj pametnih senzorskih sistema (Kim J. i sar., 2019). Međutim, uprkos brojnim funkcionalnim prednostima, PNiPAAm hidrogelovi pokazuju ograničena mehanička svojstva, što predstavlja značajnu prepreku za njihovu praktičnu upotrebu, posebno u primenama koje zahtevaju strukturnu stabilnost i otpornost na mehanička opterećenja. Apsorpcijom vode ili okolnog fluida pri procesu bubrenja dolazi do smanjenja gustine polimernih lanaca i izražene krutosti materijala, što direktno utiče na njegovu čvrstoću i elastičnost (Haq M. A. i sar., 2017; Gong J. P., 2010).

Strategije za unapređenje mehaničke čvrstoće PNiPAAm hidrogelova obuhvataju različite pristupe, među kojima se ističu sinteza interpenetrirajućih polimernih mreža (IPN), formiranje višeslojnih (npr. dvoslojnih) sistema, razvoj topoloških gelova, kao i sinteza nanokompozitnih hidrogelova. Inkorporacija nanopunioca unutar polimerne matrice prilikom sinteze nanokompozitnih sistema doprinosi povećanju mehaničke stabilnosti, čvrstoće i otpornosti na deformacije, usled postojanja fizičkih/hemijskih interakcija nanopunioca sa polimernom matricom. Hidrogel nanokompoziti, kao savremena klasa funkcionalnih materijala, kombinuju

prednosti umreženih gelova sa poboljšanom sposobnošću prenosa i raspodele opterećenja, zahvaljujući prisustvu dispergovanih nanočestica koje deluju kao dodatne tačke umrežavanja i doprinose jačanju trodimenzionalne strukture (Dusunceli N. i sar., 2021; Spasojević J., doktorska disertacija, 2016).

Poli(vinil-alkohol) (PVA) (Slika 2.4), prvi put opisan 1924. godine, je linearni, dugolančani sintetički polimer dobijen polimerizacijom vinil acetata slobodnim radikalima do poli(vinil-acetata) (PVAc), nakon čega sledi hidroliza acetatnih grupa u hidroksilne. Step en hidrolize, koji se obično kreće između 85 i 100%, značajno utiče na svojstva PVA, naročito na kristaliničnost i rastvorljivost u vodi, što je ključno kada razmatramo upotrebu ovog polimera kao hidrogela. Direktna radikalna polimerizacija vinil-alkohola nije moguća zbog nestabilnosti monomera. PVA se intenzivno istražuje zbog niskog nivoa toksičnosti, visokog kapaciteta bubrenja, dobrih mehaničkih svojstava i biokompatibilnosti. Zahvaljujući ovim svojstvima, PVA hidrogelovi se koriste u različitim oblastima primene, ali su naročito značajni u biomedicini, gde se primenjuju kao nosači lekova, ugradni veštački mišići i organi, biosenzori, zavoji za rane i komponente u mekoj robotici (Liang X. i sar., 2024; Wang M. i sar., 2021; Aslam M. i sar., 2018).



Slika 2.4. Strukturna formula poli(vinil-alkohola) (PVA).

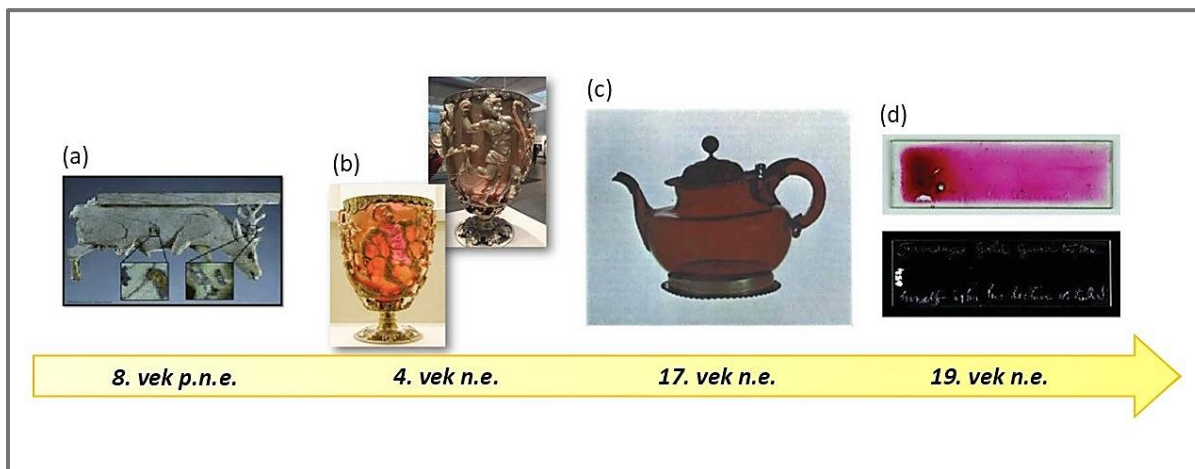
2.2. NANOČESTICE METALA

2.2.1. Nanočestice - pojam i osnovna svojstva

Nanomaterijali, definisani kao čestice čija veličina ne prelazi 100 nm, pokazuju fizičko-hemijske karakteristike koje se značajno razlikuju, a nekada su i u potpunoj suprotnosti od onih kod odgovarajućih materijala u makroskopskom obliku. Ova jedinstvena svojstva potiču od dva osnovna fizička efekta: prvi je *kvantizacija elektronskih stanja* koja direktno utiče na optičke i magnetne karakteristike i zavisna je od veličine nanomaterijala, dok je *veliki odnos površine i zapremine* ključan za termička, mehanička i hemijska svojstva. U koloidnim sistemima, nanomaterijali pokazuju izraženu sposobnost apsorpcije i rasipanja svetlosti u spektralnom opsegu od 300 do 1000 nm, što ih čini pogodnim za primene kao što su fototermaalna terapija, dijagnostičko snimanje i detekcija bioloških molekula. Ključni mehanizam koji definiše ovakva optička svojstva je fenomen lokalizovane površinske plazmonske rezonance (eng. *Localized Surface Plasmon Resonance* - *LSPR*), koji predstavlja kolektivnu oscilaciju elektrona na površini metalnih nanomaterijala pri interakciji sa elektromagnetnim zračenjem odgovarajuće talasne dužine. Među najviše proučavanim nanomaterijalima nalaze se nanočestice plemenitih metala (Au, Ag, Cu, Pt, Pd), oksidi metala (ZnO, Fe₂O₃, TiO₂, SiO₂), kao i različite ugljenične nanostrukture (Freitas de Freitas L. i sar., 2018; Mody V. V. i sar., 2010). Kontrolom veličine, oblika i površinskih parametara mogu se projektovati nanočestice sa specifičnim svojstvima, a proučavanje njihovih strukturnih i fizičko-hemijskih karakteristika predstavlja jedno od najdinamičnijih područja savremene nauke.

2.2.2. Nanočestice zlata - osnovne karakteristike i metode sinteze

Zlato je hemijski inertan metal sa jedinstvenom kombinacijom fizičkih i hemijskih karakteristika, kako u makroskopskim, tako i u nanometarskim dimenzijama. Dok su makroskopska svojstva zlata povezana sa karakterističnom žutom bojom, hemijskom stabilnošću i visokim redoks potencijalom, nanometarska svojstva rezultat su specifične elektronske strukture i efekta male dimenzije (Ielo I. i sar., 2021). Nanočestice zlata (*eng. Au nanoparticles - AuNPs*) se definišu kao čestice čija se veličina kreće u rasponu od 1 do 100 nm. Zahvaljujući svojoj intenzivnoj boji, koriste se u raznim proizvodima još od davnina, iako su njihova svojstva detaljno proučena tek krajem 20. veka. Njihova karakteristična jarkocrvena boja privlačila je pažnju još od antičkih vremena, a tragovi nanočestica zlata i njihovih nano-legura mogu se pronaći u ukrasnim predmetima poput Likurgove čaše (4. vek n. e.), crvenog rubinskog stakla iz srednjeg veka i lustro keramike iz 15. i 16. veka (Slika 2.5). Prvi naučnik koji je povezao optička svojstva zlata sa veličinom nanočestica bio je Majkl Faradej, koji je 1852. godine, prilikom izvođenja eksperimenata sa koloidnim zlatom, uočio da nanočestice zlata emituju karakterističnu crvenu boju. U svojim istraživanjima opisao je koloidni rastvor zlata kao "prelepu rubinsku tečnost", povezujući efekat sa varijacijom u veličini čestica. Ova pojava, danas poznata kao Tindalov efekat, Faradeju je omogućila da zaključi da upravo nanočestice zlata intenzivno rasipaju svetlost, pri čemu reflektuju crvenu boju. Ovakva optička svojstva proističu iz činjenice da su AuNPs znatno manje od talasne dužine vidljive svetlosti, pa tako one apsorbiraju svetlost u plavo-zelenom delu spektra ($\lambda \sim 450$ nm), a reflektuju crvenu svetlost ($\lambda \sim 700$ nm), što im daje prepoznatljivu rubin crvenu boju. Faradejeva otkrića i njegovo pionirsko istraživanje koloidnog zlata predstavlja početak moderne nanotehnologije i polaznu tačku za dalji razvoj nanočestica plemenitih metala (Hammami I. i sar., 2021; Amendola V. i sar., 2017).



Slika 2.5. Primeri istorijske upotrebe nanočestica zlata: Egipatska arheološka figura od pozlaćene slonovače iz 8. veka p.n.e. (a), Rimska Likurgova čaša koja menja boju u zavisnosti od osvetljenja iz 4. veka n.e. (b), Čajnik iz 1680. godine izrađen od crvenog rubinskog stakla (c) i Originalni uzorci zlatnog koloida koje je pripremio Majkl Faradej 1852. godine (d) (slika preuzeta sa dozvolom iz Amendola V. i sar., 2017; copyright©2026, IOP Publishing Ltd. Amendola V. i sar., Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *J. Phys. Condens. Matter*).

Nakon uspostavljanja osnova za razumevanje optičkih i fizičko-hemijskih svojstava nanočestica zlata, usledio je intenzivan razvoj metoda za njihovu kontrolisanu sintezu. Tokom

poslednjih decenija razvijen je veliki broj postupaka koji omogućavaju dobijanje nanočestica različitih veličina, oblika i funkcionalnih svojstava. Među njima, hemijska redukcija soli zlata predstavlja jednu od najčešće korišćenih i najdetaljnije proučavanih metoda sinteze, koja se u osnovi odvija u dve faze. Prva faza podrazumeva izbor odgovarajućeg redukcionog sredstva, koje obezbeđuje elektrone za redukciju zlatnih katjona (Au^{3+} i Au^+) do metalnog zlata (Au^0). Danas se za ovu svrhu koriste brojni redukcionni reagensi, među kojima su limunska kiselina i citrati, borohidridi, poliolni, sulfiti i drugi. Druga faza uključuje primenu stabilizujućih reagenasa koji kontrolišu rast nanočestica i sprečavaju njihovu agregaciju tokom sinteze, omogućavajući dobijanje čestica željene veličine i oblika. U tu svrhu najčešće se koriste ligandi na bazi sumpora ili fosfora, kao i različiti polimeri i surfaktanti. Sinteza nanočestica zlata može se izvesti na dva osnovna načina (Georgous J. i sar., 2024; Ielo I. i sar., 2021; Freitas de Freitas L. i sar., 2018):

1. **Destruktivna metoda (eng. top-down):** Polazni makroskopski materijal se fizičko-hemijskim metodama razlaže na nanočestice. Ovaj pristup uključuje tehnike kao što su piroliza ili termoliza, kao i metode zasnovane na zračenju. Procesi sečenja, mlevenja i oblikovanja omogućavaju dobijanje čestica željene veličine i oblika, ali nepravilna površinska struktura dobijenih nanočestica predstavlja značajan nedostatak. Pored toga, visoki troškovi i velika potrošnja energije, potrebni za održavanje visokog pritiska i temperature ograničavaju komercijalnu primenu ovog pristupa.

2. **Konstruktivna metoda (eng. bottom-up):** Ovaj pristup podrazumeva postepeno građenje atoma, molekula ili klastera u nanočestice, primenom hemijskih, bioloških ili radijacionih metoda. Ova metoda je ekonomičnija i omogućava bolju kontrolu nad veličinom, oblikom i hemijskim sastavom nanočestica. Glavni nedostatak jeste potreba za odvajanjem nanočestica iz reakcione smeše koja često sadrži toksične hemikalije i organske rastvarače.

Najzastupljenija hemijska metoda sinteze nanočestica zlata je konstruktivna (bottom-up) metoda, koja se zasniva na redukciji soli zlata (HAuCl_4) primenom različitih redukcionih sredstava, kao što su natrijum-borhidrid (NaBH_4), hidrazin i citrat, u prisustvu stabilizujućih liganada - organskih molekula sa tiolnim ili amino grupama, koje se vezuju za površinu nanočestica i kontrolišu njihov dalji rast. Preciznim prilagođavanjem stehiometrijskog odnosa metalnih prekursora, redukcionih agenasa i stabilizatora, kao i kontrolom uslova sinteze (vreme reakcije i temperatura), moguće je dobiti veliku količinu monodisperznih nanočestica specifičnog oblika, veličine i kristalnosti, pri relativno niskim troškovima (Maccora D. i sar., 2019; Abedini A. i sar., 2013; Turkevich J. i sar., 1951). Nanočestice zlata sintetisane redukcijom odgovarajućih hloroaurata u vodenim rastvorima najčešće imaju kvazi-sferni oblik jer ova morfologija ima najmanji odnos površine i zapremine, što ih čini termodinamički stabilnijim u poređenju sa drugim formama. Ipak, zavisno od uslova sinteze i korišćenih stabilizatora, moguće je dobiti nanočestice različitih geometrija poput nanoštapića, nanokaveza, nanoškoljki ili nanoprizmi, pri čemu svaka od struktura poseduje specifična svojstva i primene. Sa stanovišta ovog istraživanja, nanoštapići zlata (eng. *Au nanorods* - *AuNRs*) su posebno značajni zbog jednostavne sinteze i velike specifične površine dostupne za interakciju sa svetlosnim zračenjem (Ghobashy M. M. i sar., 2024; Freitas de Freitas L. i sar., 2018).

Pored hemijskih metoda, razvijeni su i brojni alternativni postupci za sintezu nanočestica zlata, uključujući fizičke, elektrohemijske, biološke i radiolitičke metode. Posebnu pažnju poslednjih godina privlače radijaciono-hemijski postupci sinteze (npr. gama zračenje), koji omogućavaju dobijanje nanočestica bez upotrebe dodatnih hemijskih redukcionih sredstava i imaju značajnu ulogu u sintezi materijala ispitivanih u okviru ove disertacije.

2.2.3. Optička svojstva nanočestica zlata i anizotropija

Optička svojstva nanočestica zlata i LSPR fenomen - Metalne nanočestice se sastoje od pozitivno naelektrisanog jezgra (+) i slobodnih elektrona (-) raspoređenih unutar njihove strukture. Kada elektromagnetno polje svetlosnog snopa dođe u kontakt sa nanočesticama, primenjena sila stupa u interakciju sa provodnim elektronima, što dovodi do akumulacije negativnog i pozitivnog naelektrisanja na suprotnim krajevima nanočestica i formiranja električnog dipola. Ovi dipoli stvaraju dodatno električno polje, suprotno polju koje stvara upadna svetlost. Kulonova sila između suprotno naelektrisanih polova formira povratnu silu, koja vraća elektrone u ravnotežni položaj, dok ih elektromagnetno polje odvlači ka polovima. Ova ravnoteža između povratne sile i primenjenog elektromagnetnog polja uzrokuje oscilaciju elektrona na specifičnoj frekvenciji, poznatoj kao rezonantna frekvencija. Dakle, kada se nanočestice zlata izlože elektromagnetnom zračenju, njihovi provodni elektroni rezonantno osciluju sa upadnim elektromagnetnim poljem, a ovaj fenomen je poznat kao *lokalizovana površinska plazmonska rezonanca*. Kontrola LSPR-a kod nanočestica zlata ključna je za njihovu primenu, uključujući hemijske i biološke senzore, optiku i fotodetekciju, fototermalnu terapiju, optoelektroniku i medicinu. Na LSPR efekat značajan uticaj imaju oblik, veličina, gustina, međusobna udaljenost i distribucija veličine nanočestica, kao i dielektrična svojstva supstrata i okoline. Ovi parametri određuju kretanje provodnih elektrona unutar nanočestica, omogućavajući precizno podešavanje talasne dužine lokalizovane plazmonske rezonance (Ghobashy M. M. i sar., 2024; Gezgin S. Y. i sar., 2020; Li X. D. i sar., 2014).

Anizotropne nanočestice - odlikuju se nesferičnom geometrijom i u fokusu su brojnih istraživanja zbog optičkih svojstava zavisnih od veličine i oblika. Među njima, nanoštapići su posebno interesantni jer poseduju dva plazmonska maksimuma: *transverzalni (poprečni) maksimum* koji odgovara oscilaciji elektrona duž kraće ose nanoštapića i javlja se u opsegu od 510 do 550 nm i *longitudinalni (uzdužni) maksimum* koji potiče od oscilacije elektrona duž duže ose nanoštapića, a javlja se u opsegu od 600 do 1200 nm. Odnos dimenzija dužina/prečnik (*eng. aspect ratio - AR*) nanoštapića može se precizno kontrolisati prilagođavanjem parametara sinteze, čime se omogućava fino podešavanje položaja plazmonske maksimuma. Ova kontrola omogućava sintezu NIR-aktivnih (*eng. Near Infrared* - bliska infracrvena oblast spektra) nanomaterijala, što je posebno značajno za biomedicinske primene, poput terapijskih i dijagnostičkih ("teragnostičkih") agenasa. Jedna od ključnih karakteristika anizotropnih nanočestica, a posebno nanoštapića, jeste podesivost LSPR-a u zavisnosti od veličine. Kada se veličina nanočestica poveća, dolazi i do porasta broja provodnih elektrona, čime se povećava i broj oscilujućih elektrona. Međutim, sa povećanjem dimenzija dolazi i do veće udaljenosti između polova, slabljenja povratne sile, smanjenja rezonantne energije i posledično pomaka LSPR vrednosti ka nižim frekvencijama, odnosno većim talasnim dužinama. Na primer, nanoštapići zlata pokazuju crveno pomeranje longitudinalnog plazmanskog pojasa za čak 50 nm kada se odnos veličine poveća sa 2,5 na 3,0. Ovaj pomak je značajan, posebno kada se uporedi sa sfernim nanočesticama zlata (*eng. Au nanospheres - AuNSs*), kod kojih je za sličan pomak od 50 nm potrebno povećati prečnik sa 10 na 100 nm. Konkretno, maksimum plazmonske rezonance (λ_{max}) kod sfernih AuNPs raste sa 520 nm za manje čestice na oko 570 nm za veće čestice. Ova svojstva čine anizotropne nanočestice, a posebno nanoštapiće, izuzetno perspektivnim materijalima za optičke, senzorske, fototermalne i biomedicinske primene (Gezgin S. Y. i sar., 2020; Yin H. i sar., 2020; Garg N. i sar., 2010).

2.2.4. Primena nanočestica zlata

Tri ključna faktora doprinose značaju AuNPs u oblasti nanotehnologije: (i) *hemijska i fizička stabilnost* koja doprinosi njihovoj biokompatibilnosti i omogućava primenu u medicini, (ii) *mogućnost jednostavne funkcionalizacije površine* različitim organskim i biološkim molekulima omogućava prilagodljivost različitim primenama i (iii) *specifična optička svojstva* povezana sa plazmanskim efektima, gde veliki broj provodnih elektrona omogućava interakciju sa elektromagnetnim zračenjem i generisanje optičkih fenomena (Austin L.A. i sar., 2015). Mogućnost podešavanja LSPR vrednosti u zavisnosti od promena u hemijskom okruženju čini nanočestice zlata efikasnim pretvaračima signala i pogodnim materijalima za razvoj senzora. Zbog visoke osetljivosti, fotostabilnosti, dobre biokompatibilnosti i mogućnosti funkcionalizacije površine, plazmonske AuNPs privukle su značajnu pažnju u oblastima zaštite životne sredine, dijagnostike i medicine (Yang W. i sar., 2021; Zhou W. i sar., 2015). Pored izraženih plazmopskih svojstava, AuNPs odlikuju visoka fotostabilnost i veliki odnos površine i zapremine, što doprinosi povećanoj osetljivosti sistema, dok funkcionalizacija njihove površine omogućava selektivnu interakciju sa ciljanim molekulima.

Jedna od najznačajnijih karakteristika nanočestica zlata je sposobnost efikasnog *pretvaranja svetlosne energije u toplotnu (fototermalni efekat)*. Ova konverzija je rezultat intenzivne plazmonske apsorpcije u vidljivom i bliskoinfracrvenom delu spektra, visoke fotostabilnosti, niskog prinosa luminescencije i brze relaksacije pobuđenih čestica. Koeficijent apsorpcije AuNPs višestruko premašuje vrednosti karakteristične za organske hromofore, dok se LSPR maksimum može precizno podesiti prema željenom talasnom opsegu. U fototermalnim eksperimentima, kontinualna apsorpcija fotona tokom trajanja zračenja dovodi do ekscitacije nanočestica i postepenog porasta temperature. U zavisnosti od intenziteta svetlosti i dostignute temperature, može doći do lokalnog zagrevanja, topljenja, pa čak i degradacije okolnog medijuma. Ovi efekti zavise od parametara nanočestica (veličina, oblik, agregacija, sastav) i karakteristika zračenja (intenzitet, talasna dužina, trajanje impulsa i polarizacija) (Amendola V. i sar., 2017; Zhou W. i sar., 2015).

2.3. NANOKOMPOZITNI MATERIJALI

2.3.1. Pojam i osnovna svojstva nanokompozita

Kompozit predstavlja makroskopski materijal sastavljen od najmanje dve faze koje zadržavaju svoja pojedinačna svojstva i ne mešaju se, pri čemu se njihovom kombinacijom mogu postići poboljšane ili potpuno nove funkcionalnosti koje nisu prisutne kod polaznih komponenti. Glavna komponenta, prisutna u većoj količini, naziva se *matrica*, dok se druga faza dodaje u cilju poboljšanja određenih svojstava materijala, poput mehaničkih, električnih ili toplotnih, i poznata je kao *ojačanje* ili *punilac*. U zavisnosti od morfologije i veličine punioca, kompoziti se dele na čestične, vlaknaste i nanokompozite (Karchoubi F. i sar., 2024).

Nanokompoziti su višekomponentni sistemi u kojima bar jedna dimenzija punioca iznosi 1-100 nm. Na nanometarskoj skali dolazi do porasta odnosa površine i zapremine, a efekti na međufaznoj granici postaju dominantni, pa nanokompoziti ispoljavaju jedinstvena svojstva koja ne poseduje nijedna od pojedinačnih komponenti. Nanokompoziti često pokazuju nehomogen raspored punioca i izraženu anizotropiju, što je posledica njihove kompleksne unutrašnje strukture. Klasifikacija nanokompozita najčešće se vrši prema vrsti matrice, pri čemu se razlikuju: *nanokompoziti sa keramičkom matricom*, *nanokompoziti sa metalnom matricom* i *nanokompoziti sa polimernom matricom*. Polimerni nanokompoziti, predstavljaju materijale u kojima su

nanopunioci (nanočestice metala, oksida, itd.) ravnomerno dispergovani unutar određene polimerne matrice. Ovakva kombinacija materijala dovodi do značajnog poboljšanja mehaničkih, termičkih i električnih svojstava u poređenju sa čistim polimerima ili konvencionalnim kompozitima, čime se otvaraju mogućnosti za primene u različitim oblastima - od biomedicine do elektronike, energetike i zaštite životne sredine (Hassan T. i sar., 2021; Shameem M. M. i sar., 2021).

2.3.2. Hidrogel nanokompoziti

Hidrogel nanokompoziti predstavljaju klasu materijala u kojima su različite vrste nanočestica dispergovane unutar trodimenzionalne umrežene polimerne matrice sa izraženom sposobnošću bubrenja. Na taj način kombinuju se prednosti obe komponente: polimerna faza obezbeđuje visoku fleksibilnost, dobro mehaničko prilagođavanje i biokompatibilnost, dok nanopunioci doprinose poboljšanju mehaničkih svojstava, hemijske i termičke stabilnosti, kao i električne, jonske, optičke ili katalitičke funkcionalnosti. Sinergijsko delovanje polimerne matrice i nanočestica dovodi do formiranja materijala čije performanse prevazilaze prosto zbirna svojstva pojedinačnih komponenti, omogućavajući razvoj naprednih funkcionalnih materijala sa prilagodljivim mehaničkim, transportnim i stimulansom-indukovanim svojstvima. Ovakvi nanokompozitni hidrogelovi predstavljaju predmet intenzivnih istraživanja u savremenoj nauci o materijalima (Karchoubi F. i sar., 2024; Shameem M. M. i sar., 2021).

Za pripremu hidrogel nanokompozita, kao nanopunioci se koriste različite klase nanočestica, kao što su ugljenične nanostrukture, polimerne, keramičke i neorganske nanočestice, kao i metalne i metal-oksidne nanočestice. Posebno interesantni su sistemi sa metalnim nanočesticama, koje pokazuju visoku električnu i toplotnu provodljivost (npr. nanoštapići zlata), magnetna svojstva (nanočestice gvožđe-okside) ili izraženu antimikrobnu aktivnost (nanočestice srebra). Zahvaljujući ovim karakteristikama, hidrogel nanokompoziti sa metalnim nanopuniocima našli su široku primenu u oblastima skrining tehnologija, sistema za kontrolisanu dostavu lekova, tkivnog inženjeringa, kao i u razvoju „pametnih“ sistema za fleksibilnu elektroniku, aktuatora i nosive senzore. Inkorporacija nanopunioca u polimernu matricu dovodi do niza unapređenih funkcionalnih svojstava, među kojima se posebno izdvajaju (Kumar N. i sar., 2023; Dannert C. i sar., 2019; Rafieian S. i sar., 2019):

- *osetljivost na spoljašnje stimulanse*, kao što su svetlosno zračenje, temperatura, pH vrednost, električno ili magnetno polje. Prisustvo stimulanasa može izazvati mehaničku deformaciju, promenu električnih ili magnetnih svojstava, kao i apsorpciju/desorpciju fluida;
- *povećana mehanička čvrstoća*, koja se ostvaruje kroz dodatno međulančano ukrštanje polimerne mreže posredstvom inkorporiranih nanočestica koje deluju kao dodatne tačke umreženja;
- *prijanjanje (adhezija) na površine*, naročito na kožu ili meka tkiva, čime se otvara mogućnost primene ovih sistema kao naprednih materijala za zbrinjavanje rana. Adhezivna svojstva potiču iz povećane hrapavosti površine nanokompozita, omogućene ugradnjom nanočestica koje se mehanički uklapaju u nepravilnosti ciljne površine.

Izbor odgovarajuće metode sinteze predstavlja jedan od ključnih faktora za dobijanje hidrogel nanokompozita sa željenim strukturnim i funkcionalnim svojstvima. Univerzalna metoda koja bi bila primenljiva na sve, ili makar na većinu sistema, ne postoji, budući da fizičko-hemijske karakteristike kako hidrogelnih matrica tako i nanopunioca zahtevaju pažljivo prilagođene uslove

sinteze u zavisnosti od planirane primene. Jedan od glavnih izazova u pripremi ovih materijala jeste postizanje homogene disperzije nanočestica unutar trodimenzionalne polimerne mreže, jer njihova agregacija može značajno umanjiti efekat ojačanja i funkcionalnosti. Uopšteno, mogu se izdvojiti tri osnovna pristupa za ostvarivanje zadovoljavajuće disperzije: direktno mešanje prethodno sintetisanih nanočestica sa rastvorom monomera/polimera, *in situ* sinteza nanočestica unutar prethodno pripremljene polimerne matrice, kao i kombinovani pristup koji podrazumeva istovremeno generisanje nanočestica i formiranje polimerne mreže unutar istog sistema. Svaki od ovih pristupa ima svoje prednosti i ograničenja, a izbor najpogodnije metode zavisi od prirode upotrebljenih materijala i ciljanih svojstava nanokompozitnih sistema (Kumar N. i sar., 2023; Dannert C. i sar., 2019; Fu S. i sar., 2019).

2.4. OSNOVNI PRINCIPI RADIJACIONE HEMIJE

2.4.1. Osnovna svojstva gama zračenja

U široj javnosti, pojam „zračenje“ primarno asocira na radioaktivnost, nuklearna postrojenja i poznate akcidente kao što su Hirošima, Nagasaki i Černobilj. Ipak, zračenje postoji u različitim oblicima, uključujući vidljivu svetlost, infracrveno i ultraljubičasto (eng. *ultraviolet*, UV) zračenje, sunčevu radijaciju, kao i radio i televizijske signale. Sam pojam „zračenje“ se odnosi na oslobađanje energije iz određenog izvora u obliku talasa ili čestica. Oslobodena energija može putovati kroz prostor i, prilikom interakcije sa materijom, izazvati fizičke ili hemijske promene, kao što su oslobađanje toplote, svetlosti ili promena strukturnih svojstava. Zračenje je neophodno za život na Zemlji, jer učestvuje u fundamentalnim biološkim procesima poput fotosinteze, omogućava prenos informacija među organizmima i ima ključnu ulogu u savremenoj medicini kroz dijagnostičke i terapijske postupke, poput medicinskog snimanja i lečenja karcinoma (Islam M. i sar., 2024).

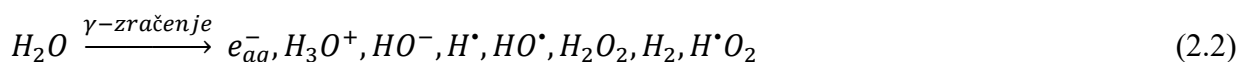
Jonizujuće zračenje predstavlja oblik energije koji se prenosi visokoenergetskim elektromagnetnim talasima (gama i X-zraci), ubrzanim česticama (elektroni, laki i teški joni), kao i elementarnim česticama emitovnim iz nestabilnih atomskih jezgara (alfa i beta čestice). Ovi talasi i čestice poseduju dovoljno energije da izazovu jonizaciju atoma i/ili molekulskih segmenata materije sa kojom dolaze u kontakt. Prilikom interakcije jonizujućeg zračenja sa materijom dolazi do veoma brzih fizičko-hemijskih procesa, pri čemu nastaju lokalizovani joni i pobuđeni molekuli. Dakle, jonizujuće zračenje obuhvata sve vrste fotona i čestica čija energija dovodi do uklanjanja elektrona iz atoma i molekula. Međutim, u tehnološkoj obradi materijala najčešće se primenjuju gama zraci i elektronski snopovi, prvenstveno zbog svoje efikasnosti i mogućnosti kontrole procesa. Gama zraci, zbog izuzetno visoke prodorne moći, posebno su pogodni za primenu u vodenim sredinama, sterilnim uslovima i procesima masovne proizvodnje. Većina postrojenja za gama zračenje koristi radioaktivne izotope kobalta-60 (^{60}Co) i cezijuma-137 (^{137}Cs), koji emituju fotone visoke energije. Apsorpcijom ovih fotona u medijumu nastaju sekundarni elektroni, koji dalje učestvuju u formiranju jona, slobodnih radikala i drugih reaktivnih vrsta. Od pomenutih izvora, kobalt-60 je zastupljeniji zbog dužeg vremena poluraspada (5,3 godine), veće energije gama zračenja (1,25 MeV naspram 0,66 MeV kod ^{137}Cs), jednostavnog rukovanja i skladištenja, što ga čini pogodnijim u radiolitičkoj sintezi (γ -indukovanoj sintezi) različitih materijala, uključujući hidrogelove i nanokompozite (Čalina I. i sar., 2025; Ashfaq A. i sar., 2020).

Za opisivanje interakcije jonizujućeg zračenja sa materijom koriste se tri ključna parametra: ukupna absorbovana doza gama zračenja, jačina (brzina) absorbovane doze i radijaciono-hemijski prinos. *Apsorbovana doza* predstavlja količinu absorbovane energije po jedinici mase materijala (izražava se u J/kg, odnosno grejima - Gy). *Jačina (brzina) doze* označava dozu absorbovanu u

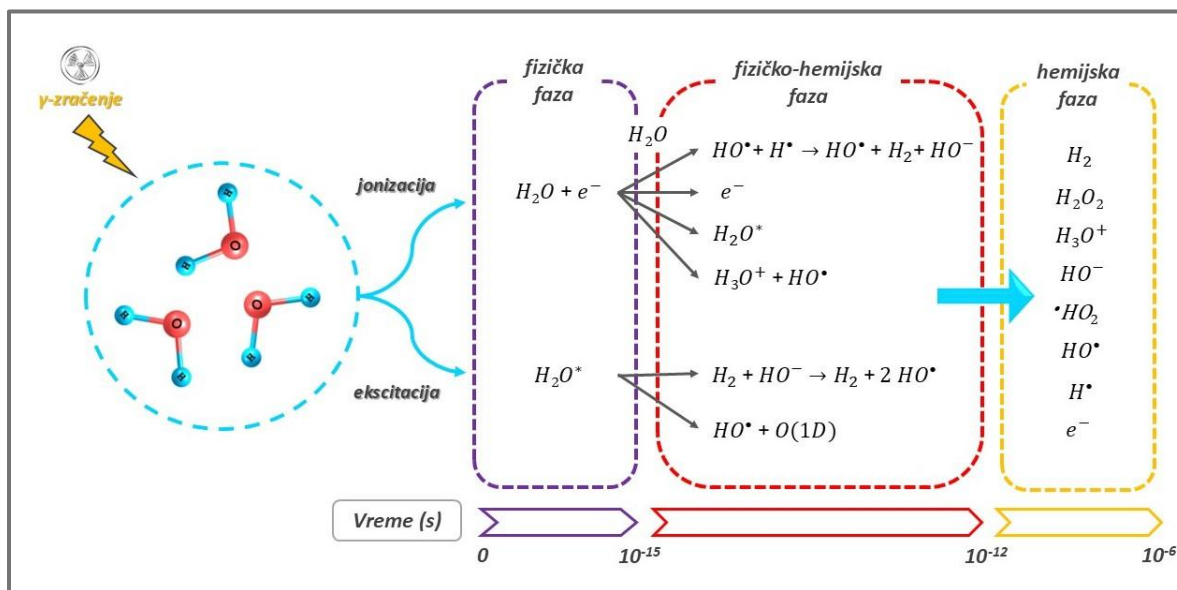
jedinci vremena (Gy/s), dok se *radijaciono-hemijski prinos* definiše kao broj molova proizvoda ili reaktanta (molekula, radikala ili umreženih veza) formiranih ili potrošenih po jedinci apsorbovane energije (mol/J) (Ashfaq A. i sar., 2020; Spasojević J., doktorska disertacija, 2016).

2.4.2. Proces radiolize vode pod dejstvom gama zracenja

S obzirom na to da se brojni procesi radijaciono-hemijske sinteze odvijaju u vodenoj sredini, principi radiolize vode imaju ključnu ulogu u razumevanju ponašanja vodenih rastvora monomera, polimera, soli metala i drugih jedinjenja izloženih jonizujućem zračenju. Mehanizam i kinetika reakcija u ozračenim vodenim sistemima prvenstveno zavise od koncentracije prisutnih komponenti i njihove sposobnosti da apsorbuju energiju zračenja. Deo apsorbovane energije proporcionalan je gustini elektrona u pojedinim komponentama sistema i može se približno proceniti na osnovu njihovog masenog udela. Tako će u koncentrovanijim sistemima značajan deo energije biti direktno apsorbovan od strane polimera ili monomera, dok je u razblaženim rastvorima njihov doprinos zanemarljiv, pa se gotovo celokupna energija prenosi na vodu. U takvim uslovima dominantan primarni proces predstavlja radioliza vode, koja se može opisati sledećom jednačinom (Čalina I. i sar., 2025; Rosiak J.M. i Ulański P., 1999; Krklješ A. i sar., 2008):



Tokom radiolize vode nastaju brojne reaktivne vrste sa veoma kratkim vremenom života ($\sim 10^{-10}$ s), uključujući solvatisane elektrone (e_{aq}^-), hidroksilne radikale ($\text{OH}^\bullet$), radikale vodonika ($\text{H}^\bullet$), vodonik-peroksid (H_2O_2), molekularni vodonik (H_2) i druge sekundarne produkte. Radi lakšeg razumevanja, ovaj proces se obično deli u tri faze: fizička faza ($< 10^{-15}$ s), fizičko-hemijska faza ($\sim 10^{-15}$ do 10^{-12} s) i hemijska faza ($\sim 10^{-12}$ do 10^{-6} s) (Slika 2.6). Tokom kontinuirane radiolize vode, koncentracije reaktivnih vrsta brzo dostižu stanje kvazi-ravnoteže. Njihov nivo zavisi od energije gama zračenja, apsorbovane doze, pH vrednosti i temperature rastvora. Ove vrste se generišu ravnomerno u celoj količini rastvora i efikasno reaguju sa solvatisanim komponentama (polimernim lancima ili metalnim jonima) omogućavajući redukciju i/ili umrežavanje (Ghoreishian S. M. i sar., 2019).



Slika 2.6. Šematski prikaz reaktivnih vrsta nastalih tokom procesa radiolize vode.

Već u ranim fazama ozračivanja, približno 10^{-12} sekundi nakon početka procesa, dolazi do formiranja ključnih reaktivnih vrsta kao što su e_{aq}^- , $\cdot\text{OH}$ i H_3O^+ , nastalih disocijacijom pobuđene vode (H_2O^*). Ove vrste se brzo i ravnomerno disperguju u rastvoru, a svi primarni hemijski procesi završavaju se u periodu od oko 10^{-7} sekundi. Pored navedenih, tokom radiolize nastaju i druge vrste koje imaju manji uticaj na oksidacione i redukcionne procese, a njihova hemijska efikasnost kvantifikuje se pomoću G faktora (10^{-7} mol/J), pri čemu su prinosi: $G(e_{aq}^-) = 2,7 \times 10^{-7}$, $G(\cdot\text{OH}) = 2,86 \times 10^{-7}$, $G(\text{H}^+) = 2,70 \times 10^{-7}$, $G(\text{H}\cdot) = 0,61 \times 10^{-7}$, $G(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,61 \times 10^{-7}$ i $G(\text{H}_2) = 0,43 \times 10^{-7}$ mol/J. Ovi produkti radiolize potom deluju na molekule/makromolekule/metalne jone prisutne u sistemu, inicirajući reakcije koje su posledica indirektnog dejstva zračenja, koji imaju ključnu ulogu u radijaciono-hemijskoj sintezi i modifikaciji materijala (Ashfaq A. i sar., 2020; Ghoreishian S. M. i sar., 2019; Krklješ A. i sar., 2008; Buxton G. V. i sar., 1988).

2.5. METODE SINTEZE PRIMENJENE ZA DOBIJANJE ISPITIVANIH SISTEMA

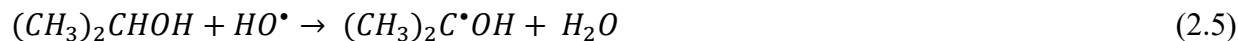
2.5.1. Metode sinteze nanočestica zlata

U okviru ove doktorske disertacije primenjena su dva različita pristupa za sintezu nanočestica zlata: radiolitička metoda gama zračenjem i klasična hemijska sinteza (putem inicijalnih čestica). Radiolitičkom sintezom uspešno su dobijene sferne nanočestice, dok je hemijska redukcija omogućila kontrolu nad veličinom i oblikom, što je rezultovalo formiranjem stabilnih nanočestica različite morfologije.

Radiolitička sinteza nanočestica zlata. Ovaj način sinteze zasniva se na procesu radiolize rastvarača, najčešće vode, pri čemu dolazi do formiranja reaktivnih vrsta sposobnih da redukuju jone zlata bez potrebe za dodatnim hemijskim redukcionim agensima. U radijacionoj hemiji efekti jonizujućeg zračenja mogu biti direktni, kada dolazi do prenosa energije neposredno na materijal, i indirektni, koji nastaju kao posledica reakcija između produkata radiolize i vrsta prisutnih u sistemu. U slučaju sinteze AuNPs dominiraju indirektni efekti, jer je direktno dejstvo zračenja na jone metala zanemarljivo. Radiolizom vode nastaju visoko reaktivne redukujuće vrste, pre svega hidratizani elektroni (e_{aq}^-) i vodonični radikali ($\text{H}\cdot$) koji deluju kao izuzetno jaki redukcionni agensi (jed. 2.2). Njihovi standardni redukcionni potencijali iznose $E^0(\text{H}_2\text{O}/e_{aq}^-) = -2,87 \text{ V}_{\text{NHE}}$ (V_{NHE} - redoks potencijal u odnosu na potencijal standardne vodonične elektrode) i $E^0(\text{H}^+/\text{H}\cdot) = -2,3 \text{ V}_{\text{NHE}}$, što im omogućava da redukuju Au^{3+} jone do njihovog nultovalentnog stanja (Au^0) (Ghoreishian S.M. i sar., 2019; Abedini A. i sar., 2013; Radosavljević A i sar., 2012):



Međutim, tokom radiolize vode nastaju i hidroksilni radikali ($\cdot\text{OH}$), koji imaju visok oksidacioni potencijal ($E^0(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = +2,8 \text{ V}_{\text{NHE}}$). Oni mogu oksidovati kako metalne jone, tako i već formirane atome zlata, vraćajući ih u više oksidaciono stanje, čime se može usporiti ili u potpunosti inhibirati proces nukleacije i rasta nanočestica. Zbog toga se u reakcionim sistemima, pre izlaganja zračenju, dodaju *hvatači slobodnih radikala (skevendžeri)*, kao što su primarni i sekundarni alkoholi ili formatni joni koji selektivno reaguju sa $\cdot\text{OH}$ radikalima i neutrališu njihovo dejstvo:



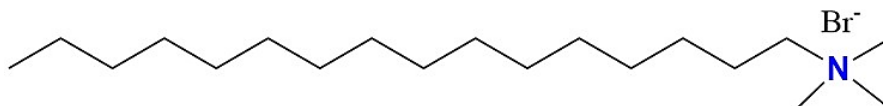
Na taj način se omogućava kontrolisana i efikasna redukcija jona zlata i formiranje stabilnih nanočestica (Radojković N. i sar., 2025; Nikolić N. i sar., 2023). Novonastali metalni atomi

predstavljaju početne centre za nukleaciju, dok se rast nanočestica odvija putem procesa koalescencije. Energija vezivanja između dva metalna atoma, odnosno između atoma i neredukovanih jona, veća je od energije vezivanja između atoma i rastvarača ili prisutnih liganada. Kao posledica toga, prilikom sudara dva atoma ili atoma i jona dolazi do njihovog spajanja i formiranja dimera (M_2^+). Ovi dimerni klasteri mogu dalje biti redukovani stvarajući stabilne nukleacione centre. Rast nanočestica se dalje odvija redukcijom metalnih jona adsorbovanih na površini klastera. Kod nanokompozita, koalescencija može biti ograničena prisustvom polimernih molekula, koji deluju kao stabilizatori klastera, sprečavajući prekomernu agregaciju i omogućavajući kontrolisan rast nanočestica (Freitas de Freitas L. i sar., 2018; Abedini A. i sar., 2013; Radosavljević A i sar., 2012; Rao Y. N. i sar., 2010):



Hemijska sinteza nanočestica zlata. Klasična hemijska metoda sinteze AuNSs, koju je Turkevich predstavio 1951. godine, koristi trinatrijum-citrat kao redukcionim agens. Tokom ovog postupka, posebna pažnja posvećuje se parametrima kao što su molarni odnos $[HAuCl_4]/[citrat]$, pH vrednost i temperatura, jer oni direktno utiču na veličinu i stabilnost formiranih nanočestica. U prvoj fazi sinteze, zlatni joni se brzo redukuju, pri čemu nastaju metalni klasteri veličine oko 1 do 2 nm. U narednoj fazi, redukcija se nastavlja, a novonastali klasteri se spajaju (koalescencija), pri čemu dva ili više klastera formiraju jedan veći klaster. Ovaj proces smanjuje ukupan broj čestica, ali povećava njihovu veličinu. Kada prosečan prečnik nanočestica dostigne oko 2,5 nm, ukupan broj čestica ostaje konstantan, ali one nastavljaju da rastu inkorporacijom dodatnih atoma zlata iz rastvora. U završnoj, trećoj fazi, kada prosečan prečnik nanočestica dostigne oko 4 do 5 nm, brzina rasta se naglo povećava, pri čemu se 70-80% zlatnih jona iz rastvora brzo redukuje (Turkevich J. i sar., 1951). Kako bi se sinteza nanočestica zlata izvela u blažim reakcionim uslovima i bez zagrevanja, Turkevicheva metoda je modifikovana dodatkom natrijum-borohidrida (Ielo I i sar., 2021; Maccora D. i sar., 2019).

Za kontrolisanu sintezu nanočestica zlata različitih oblika i dimenzija, naročito sfernih i štapićastih, primarno se primenjuje metoda zasnovana na inicijalnim česticama (eng. *seed-mediated* - preko "inicijalnih semena"). Ova tehnika podrazumeva dvostepenu sintezu, pri čemu se na početku joni zlata ($AuCl_4^-$) redukuju jakim redukcionim sredstvom, poput natrijum-borohidrida u prisustvu stabilizujućih reagenasa, kao što su citratni joni ili odgovarajući surfaktanti. Na taj način se formiraju monokristalne inicijalne čestice ("semena") prečnika 3,5 - 4,0 nm. Kako bi se omogućila potpuna reakcija viška borohidrida sa zaostalim Au^{3+} jonima, semena se ostavljaju da "sazre" pre nego što se dodaju u rastvore za dalji rast nanočestica. Ovi rastvori obično sadrže dodatnu količinu druge metalne soli (najčešće $AgNO_3$), sredstvo za usmeravanje rasta i slabo redukciono sredstvo. Slab redukcionim agens je najčešće askorbinska kiselina (vitamin C), koja nije dovoljno jaka da potpuno redukuje metalnu so do elementarnog metala. Međutim, nakon dodavanja inicijalnih semena, reakcija postaje autokatalitička i dolazi do formiranja većih nanočestica. Sredstvo za usmeravanje rasta (surfaktant) je ključno za formiranje nanoštapića umesto većih sfernih nanočestica. U ovom postupku, cetiltrimetilamonijum-bromid se pokazao kao najefikasniji surfaktant za dobijanje anizotropnih Au nanoštapića (Slika 2.7) (Georgeous J. i sar., 2024; Murphy C.J. i sar., 2005; Jana N. R. i sar., 2001).



Slika 2.7. Strukturna formula cetiltrimetilamonijum-bromida (CTAB) - kvaternarnog amonijum surfaktanta korišćenog u sintezi nanoštapića zlata.

Na osnovu dostupne literature može se doći do zaključka da se jonska glava CTA^+ surfaktanta primarno vezuje za bočne površine nanoštapića. Ova preferencijalna interakcija zasniva se na sternim efektima - rastojanje između atoma zlata na bočnim površinama AuNRs sličnije je veličini CTA^+ grupe nego što je to slučaj sa gustom pakovanom $\{111\}$ ravni, koja se nalazi na krajevima nanoštapića. Takvo vezivanje stabilizuje bočne površine, koje imaju relativno veliku površinsku energiju u poređenju sa ostalim kristalnim ravnima. Na taj način, jonska glava surfaktanta se primarno vezuje duž $\{110\}$ kristalne ose, dok su $\{111\}$ kristalne ravni, koje ne sadrže CTA^+ grupe, pogodnije za rast. Stoga, može se postaviti opšti mehanizam rasta nanoštapića, koji je relevantan za metale sa centralnom kubnom strukturom (*fcc*). Sintaza započinje formiranjem monokristalnih semena, nakon čega određene kristalne ravni mogu selektivno adsorbovati surfaktante, halide, metalne jone ili njihove komplekse, što direktno utiče na smer i kinetiku rasta. Uloga CTAB-a kao surfaktanta ogleda se u blokiranju kristalnih ravni duž ose nanoštapića, pri čemu se metal taloži na kraćim osama, omogućavajući formiranje štapićastih struktura. Iako postoje različite studije o mehanizmu delovanja, važno je naglasiti da je prisustvo druge metalne soli (AgNO_3) ključno za formiranje i kontrolu odnosa veličine kod štapićastih nanočestica. U odsustvu Ag^+ jona formira se manji procenat nanoštapića sa širokom distribucijom dimenzija. Prisutni Ag^+ joni utiču na brzinu procesa i inhibiraju nekontrolisani rast tako što se adsorbuju na površinu rastućih Au čestica, najverovatnije u obliku nerastvornog srebro-bromida. Time se dodatno stabilizuju bočne strane i favorizuje rast duž krajeva. Zbog slabe redukcionne moći askorbinske kiseline, Ag^+ joni se ne redukuju do elementarnog srebra, te ne dolazi do formiranja srebrnih nanočestica. Umesto toga, oni ostaju u jonskom obliku i primarno deluju kao regulatori morfologije (Xia Y i sar., 2016; Dreaden E.C. i sar., 2012; Murphy C. J. i sar., 2005; Jana N. R. i sar., 2001).

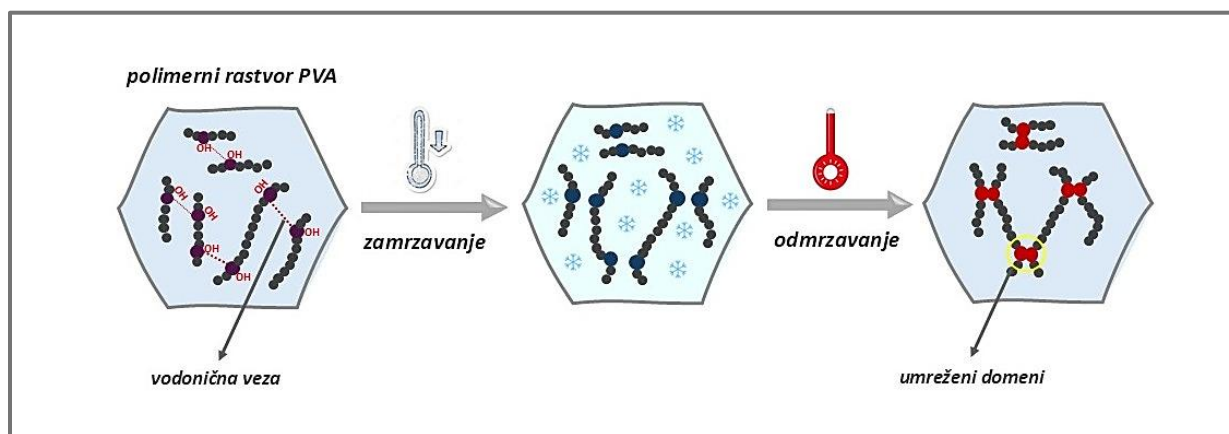
Stabilizacija nanočestica. Nanočestice, usled svoje velike specifične površine, imaju visoku površinsku energiju, što ih čini termodinamički nestabilnim ili metastabilnim. Jedan od ključnih izazova u njihovoj sintezi jeste kontrola rasta i sprečavanje agregacije, čime se omogućava dobijanje stabilnih i uniformnih nanočestica. Stabilizacija se ostvaruje upotrebom različitih agenasa u zavisnosti od vrste metala, uslova sinteze i ciljne primene. Posebno su efikasni polimeri sa funkcionalnim grupama kao što su $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ i $-\text{OH}$, koji zahvaljujući slobodnim elektronskim parovima formiraju kovalentne ili koordinacione veze sa površinom nanočestica, dok polimerni lanac kroz sterne efekte dodatno doprinosi stabilnosti nanomaterijala. Takva višestruka stabilizacija predstavlja osnovu za dalje integrisanje nanočestica u kompleksne materijale, kao što su hidrogelovi (Flores-Rojas G.G. i sar., 2020).

2.5.2. Sintaza poli(vinil-alkohola) metodom zamrzavanja i odmrzavanja

PVA je hidrofilni, nejonski polimer koji se može umrežiti hemijskim putem (primenom višefunkcionalnih umreživača ili dejstvom jonizujućeg zračenja), kao i fizičkim metodama (primenom tehnike zamrzavanja/odmrzavanja). Fizički umreženi PVA hidrogelovi često predstavljaju primarni izbor za različite primene, posebno u biomedicini, zahvaljujući visokom stepenu čistoće i mogućnosti formiranja gela pod blagim, netoksičnim uslovima. Prva uspešna

metoda za dobijanje ovih hidrogelova razvijena je 1975. godine, kada je Pepas pokazao da PVA rastvori prelaze u gel nakon višestrukih ciklusa zamrzavanja i odmrzavanja (*eng. freeze-thaw*), što je posledica fazne separacije i kristalizacije. Ova tehnika je jednostavna, ne zahteva specijalizovanu opremu i omogućava dobijanje hidrogelova sa visokom biokompatibilnošću, mehaničkom stabilnošću i visokim kapacitetom bubrenja, bez toksičnih nusproizvoda (Adelnia H. i sar., 2022; Wang M. i sar., 2021).

Metoda zamrzavanja/odmrzavanja predstavlja fizički postupak umrežavanja hidrogelova čiji se mehanizam oslanja na formiranje vodoničnih veza ili elektrostatičke i hidrofobne interakcije između polimernih lanaca. Da bi se formirala stabilna polimerna mreža, neophodno je da se ispune dva osnovna uslova: (i) prisustvo jakih međulančanih interakcija, koje omogućavaju stabilnu organizaciju na molekularnom nivou i (ii) sposobnost mreže da apsorbuje i zadrži vodu unutar svoje strukture. Ovaj proces obuhvata dve ključne faze: zamrzavanje rastvora PVA na temperaturi ispod 0°C i naknadno odmrzavanje na sobnoj temperaturi. Osnovna ideja ovog postupka jeste kontrola procesa kristalizacije leda tokom zamrzavanja i usmereno formiranje uređenih struktura tokom odmrzavanja, kako bi hidrogelovi dobili optimalna svojstva. Umrežavanje (gelacija) PVA tokom procesa zamrzavanja i odmrzavanja rezultat je fazne separacije između vode (koja prelazi u led) i polimernih lanaca, u kombinaciji sa kristalizacijom PVA (Slika 2.8). Interakcija hidroksilnih grupa iz polimernog lanca sa molekulima vode dovodi do formiranja vodoničnih veza. Tokom zamrzavanja, rastvor formira kristale leda, koji usmeravaju polimerne lance ka međusobnoj interakciji, stvarajući umrežene domene (formira se faza koja je bogata PVA lancima, a koja je odvojena od vodene faze). Naknadnim odmrzavanjem dolazi do relaksacije lanaca, koji se ponovo mogu slobodno kretati. Kako je pokretljivost makromolekula relativno mala, ne učestvuju svi lanci u procesu gelacije tokom prvog ciklusa. Ponavljanjem ciklusa zamrzavanja i odmrzavanja dolazi do povećanja broja umreženih tačaka, što rezultira formiranjem stabilne trodimenzionalne strukture, a hidrogelovi dobijeni ovim postupkom nazivaju se kriogelovi. Na kraju procesa, prostori koje su zauzimali kristali leda ostaju u vidu pora, dok PVA skelet oko njih čini nepropusnu barijeru za vodu. Svojstva PVA hidrogelova dobijenih ovim fizičkim postupkom u velikoj meri zavise od parametara gelacije, kao što su trajanje i temperatura ciklusa, ukupan broj ciklusa, ali i od molarne mase PVA, početne koncentracije rastvora i stepena hidrolize polimera. Veći stepen hidrolize PVA obezbeđuje više hidroksilnih grupa, koje putem vodoničnih veza jačaju strukturu i stabilnost mreže (Waresindo W. X. i sar., 2023; Adelnia H. i sar., 2022).



Slika 2.8. Šematski prikaz sinteze PVA hidrogela metodom zamrzavanja/odmrzavanja.

Bez obzira na to što se ova metoda najčešće primenjuje za sintezu PVA hidrogelova, na isti način se mogu formirati hidrogelovi i od drugih polimernih materijala, poput hitozana, alginata, želatina, celuloze ili različitih vrsta guma. Ove polimere odlikuju zajedničke karakteristike kao što su izražena hidrofilnost i prisustvo velikog broja polarnih funkcionalnih grupa (-OH, -COOH, -NH₂) duž polimernih lanaca. Prisustvo hidrofilnih grupa u kombinaciji sa procesom zamrzavanja/odmrzavanja omogućava povezivanje lanaca nekovalentnim inter- i intramolekulskim interakcijama, što dovodi do formiranja trodimenzionalne umrežene matrice (Wu X. i sar., 2019).

Sposobnost PVA da, metodom zamrzavanja/odmrzavanja, formira stabilne umrežene matrice (hidrogelove) čini ga pogodnim za primene koje zahtevaju visok stepen biokompatibilnosti. Pored toga, umrežena struktura omogućava efikasnu inkorporaciju nanočestica i kombinovanje sa drugim polimerima, što je od posebnog značaja za formiranje nanokompozita, interpenetrirajućih i polu-interpenetrirajućih mreža sa unapređenim svojstvima. Značajan potencijal PVA hidrogelova leži i u njihovoj sposobnosti za samoobnavljanjem, čak i u odsustvu spoljašnjih reagensa, zahvaljujući formiranju velikog broja vodoničnih veza između hidroksilnih grupa. Ova karakteristika omogućava regeneraciju mikro- i makrostrukture, uz očuvanje odgovarajućih mehaničkih i reoloških svojstava. Zbog toga, PVA predstavlja atraktivnu osnovu za razvoj "pametnih" materijala, naročito u oblastima meke robotike, bioinženjeringa i stimuli-osetljivih sistema, gde su zahtevi za fleksibilnošću, adaptivnošću i stabilnošću materijala izuzetno visoki (Adelnia H. i sar., 2022; Zhang J. i sar., 2022; Wang M. i sar., 2021).

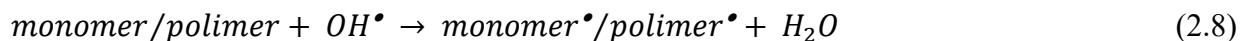
2.5.3. Primena gama zračenja za dobijanje Au-PNiPAAm i Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita

Kao što je već pomenuto, hidrogel nanokompoziti predstavljaju multifunkcionalne materijale koji kombinuju svojstva hidrogelne matrice i inkorporiranih nanočestica. Zahvaljujući sinergističkom delovanju organske (polimerne) i neorganske (metalne) komponente, ovi sistemi poseduju unapređena mehanička, optička, električna i temperaturno osetljiva svojstva. Do danas, razvijen je veliki broj postupaka sinteze hidrogel nanokompozita, uključujući fizičko-hemijske metode, sol-gel tehniku, emulzione i sonohemijske procese, kao i metode zasnovane na primeni jonizujućeg zračenja. Među različitim metodama sinteze, gama zračenje se izdvaja kao naročito atraktivan pristup, jer omogućava sintezu nanokompozita u blagim reakcionim uslovima, pri sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku, uz istovremeno obezbeđivanje sterilnosti dobijenog materijala (Kumar N. i sar., 2023; Spasojević J. doktorska disertacija, 2016).

Uopšteno, hidrogel nanokompoziti zasnovani na hidrofilnim polimernim matricama sa inkorporiranim nanočesticama plemenitih metala mogu se pripremiti primenom gama zračenja na dva osnovna načina. Prvi pristup podrazumeva formiranje trodimenzionalne umrežene polimerne matrice (hidrogela) direktnim izlaganjem rastvora monomera/polimera dejstvu gama zračenja, nakon čega se nanočestice plemenitih metala generišu *in situ* unutar već formirane hidrogelne mreže, takođe primenom gama zračenja. Drugi pristup zasniva se na prethodnoj sintezi i stabilizaciji nanočestica konvencionalnim hemijskim metodama, nakon čega se dobijene nanočestice disperguju u rastvorima monomera ili polimera, a zatim se ceo sistem izlaže gama zračenju, pri čemu dolazi do umrežavanja polimerne matrice i formiranja hidrogelne strukture oko postojećih nanočestica (Radojković N. i sar., 2024; Flores-Rojas G.G. i sar., 2020).

U sistemima ispitivanim u okviru ove disertacije polazne komponente se nalaze u vodenoj sredini, tako da proces sinteze započinje primarnim procesom radiolize vode, opisanim jednačinom 2.2. Tom prilikom nastaju reaktivne vrste koje dalje učestvuju u reakcijama sa molekulima monomera

ili polimernim lancima. Za proces umrežavanja posebno su značajni hidroksilni radikali, koji interaguju sa molekulima stvarajući nove radikalski aktivne centre:



Nastali radikali monomera ili polimera, predstavljaju nove radikalski aktivne vrste, koje dalje reaguju sa radikalima nastalim na istom ili različitom polimernom lancu. Njihovom rekombinacijom dolazi do formiranja novih inter- i intramolekulskih veza, što za posledicu ima nastanak stabilni trodimenzionalnih umreženih polimernih struktura. Na ovom principu zasniva se sinteza svih hidrogelnih sistema ispitivanih u okviru ove disertacije, uključujući PNiPAAm hidrogel, Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozite i dvoslojne Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozite.

Važno je naglasiti da izbor metode sinteze može uticati na strukturu i raspodelu nanočestica u krajnjem materijalu. *In situ* sintezom se najčešće dobijaju termodinamički stabilne nanosfere koje su ravnomerno dispergovane unutar PNiPAAm polimerne matrice, dok je anizotropne nanočestice (npr. nanoštapiće) na ovaj način teže sintetisati. Nasuprot tome, pristup koji podrazumeva prethodnu sintezu nanočestica omogućava precizniju kontrolu njihovih dimenzija i morfologije, budući da se unapred sintetisane AuNPs naknadno inkorporiraju u polimerni sistem (Radojković N. i sar., 2024; Flores-Rojas G.G. i sar., 2020). Pored mogućnosti sinteze u blagim reakcionim uslovima, jedna od ključnih prednosti primene gama zračenja jeste visoka čistoća i sterilnost dobijenih materijala, kao i smanjena upotreba dodatnih hemijskih reagensa. Zbog toga radiolitička sinteza predstavlja efikasan i ekološki prihvatljiv pristup dobijanju hidrogel nanokompozita (Ahmed M. S. i sar., 2024; Islam M. i sar., 2024).

2.6. FOTOAKTUATORI

2.6.1. Osnovna svojstva i mogućnosti primene fotoaktuatorskih sistema

Fotoaktuatori predstavljaju posebnu klasu pametnih aktuatorskih materijala sposobnih da direktno ili indirektno pretvore energiju svetlosti u mehanički rad, odnosno kontrolisanu promenu oblika, zapremine ili položaja materijala. Zahvaljujući mogućnosti daljinske (bežične) aktivacije, fotoaktuatori su u poslednjih nekoliko decenija privukli značajnu pažnju kao funkcionalne komponente u mekoj robotici, fleksibilnoj elektronici i biomedicinskim uređajima. U najširem smislu, fotoaktuatori se mogu podeliti prema mehanizmu konverzije energije na fotohemijske i fototermalne sisteme. Fotohemijski aktuatori zasnivaju se na svetlosno indukovanim hemijskim reakcijama, kao što su fotoizomerizacija, fotodimerizacija ili fotocikloadicija, koje dovode do promene geometrije molekula i posredno izazivaju makroskopsku deformaciju materijala. Iako omogućavaju visoku selektivnost prema talasnoj dužini, glavne mane fotohemijskih aktuatora se odnose na sporiji odziv, moguću degradaciju fotoaktivnih molekula tokom ponovljenih ciklusa, kao i smanjenu dugoročnu stabilnost sistema (Li J. i sar., 2020; Hu Y. i sar., 2016).

Fototermalni aktuatori predstavljaju jedan od najčešće ispitivanih tipova fotoaktuatorskih materijala, naročito u oblastima meke robotike i biomimetičkih sistema. Njihov princip rada zasniva se na inkorporaciji komponenti sposobnih za efikasnu konverziju svetlosne u toplotnu energiju (fototermalne komponente), koje se kombinuju sa termoosetljivim matricama. Kao fototermalne komponente najčešće se koriste ugljenične nanostrukture, poput grafena i ugljeničnih nanocevi, kao i metalne nanočestice, pre svega nanočestice zlata i srebra. Nanočestice plemenitih metala zauzimaju posebno važno mesto u ovim istraživanjima, zahvaljujući izraženom fenomenu lokalne površinske plazmonske rezonance (LSPR), pri čemu se položaj apsorpcionog maksimuma

može fino podešavati kontrolom veličine i oblika nanočestica, što omogućava precizniju i selektivniju akciju sistema (Kim M. i sar., 2022; Shi Q. i sar., 2017; Hu Y. i sar., 2016).

Kao termo-mehaničke komponente u fototermalnim aktuatorima koriste se različite klase materijala: neorganski sistemi sa faznim prelazima, elastomeri tečnih kristala, termoplastični elastomeri itd. Među njima posebno se izdvajaju termoosetljivi hidrogelovi, zbog visokog sadržaja fluida, mehaničke elastičnosti i sposobnosti izraženih reverzibilnih zapreminskih promena čak i pri relativno malim promenama temperature (Le X. i sar., 2018; Basak S. i Bandyopadhy A., 2024). Predmet istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji su fototermalni aktuatori zasnovani na nanočesticama zlata kao fototermalnoj komponenti i umreženim polimernim matricama u obliku hidrogelova na bazi poli(*N*-izopropilakrilamida) (PNiPAAm) kao termoosetljive komponente u kombinaciji sa poli(vinil-alkoholom) (PVA). Nakon izlaganja svetlosnom zračenju odgovarajuće talasne dužine, fototermalne komponente inkorporirane u hidrogel apsorbuju energiju i efikasno je pretvaraju u toplotu. Lokalno povećanje temperature zatim inicira fazni prelaz PNiPAAm hidrogela, što dovodi do kontrakcije polimerne mreže i pojave mehaničkog kretanja. Prestankom osvetljavanja, toplota se oslobađa u okolinu, a hidrogel se vraća u početno stanje, čime se omogućava reverzibilna i ponovljiva akcija (Ghelardini, M. M. i sar., 2024; Kim J. i sar., 2019; Kim J.G. i sar., 2019; Shi Q. i sar., 2017; Hu Y. i sar., 2016).

Hidrogel fotoaktuatori u najjednostavnijem obliku mogu biti jednoslojni sistemi, sastavljeni od termoosetljive hidrogelne matrice sa inkorporiranim fototermalnim nanočesticama. Međutim, kod ovakvih sistema ne dolazi do mehaničkog kretanja na makroskopskom nivou, već do jednostavnog skupljanja ili širenja (bubrenja/kontrakcije) materijala. Iz tog razloga u praksi se najčešće razvijaju i koriste dvoslojni, ili čak višeslojni sistemi. U dvoslojnim fotoaktuatorima razlikuju se aktivni sloj, koji sadrži fototermalne komponente i reaguje na svetlosnu stimulaciju, i pasivni sloj, koji ne pokazuje značajan odgovor na promenu temperature. Na taj način, usled razlike u zapreminskim promenama između ova dva sloja, dolazi do pojave savijanja, uvijanja ili složenijih oblika deformacije, što omogućava kontrolisano i usmereno kretanje sistema (Basak S. i Bandyopadhy A., 2024; Apsite I. i sar., 2022; Shi Q. i sar., 2017).

Među različitim termoosetljivim hidrogelovima, posebno mesto zauzima poli(*N*-izopropilakrilamid), koji se najčešće koristi kao aktivna komponenta u fototermalnim aktuatorskim sistemima. PNiPAAm pokazuje donju kritičnu temperaturu zapreminskog faznog prelaza oko 32 °C, pri čemu na temperaturama ispod VPTT-a postoji u hidratisanom i nabubrelom stanju, dok zagrevanje iznad ove vrednosti dovodi do dehidracije polimerne mreže i njenog naglog skupljanja. Ova izražena, brza i reverzibilna promena čini PNiPAAm naročito pogodnim za primenu u fotoaktuatorima, jer omogućava efikasan mehanički odgovor pri relativno malim temperaturnim promenama, naročito kada je kombinovan sa fototermalnim nanočesticama (Basak S. i Bandyopadhy A., 2024; Zhang M. i sar., 2024; Le X. i sar., 2019; Hu Y. i sar., 2016).

Do sada su hidrogel fotoaktuatori intenzivno istraživani u oblasti meke robotike, gde se koriste za razvoj veštačkih mišića, hvataljki i biomimetičkih sistema sposobnih za složene pokrete. Zahvaljujući mogućnosti bežične aktivacije, ovi materijali nalaze primenu u optički kontrolisanim mikroaktuatorima, mikrofluidnim sistemima i pametnim površinama, koje omogućavaju preciznu manipulaciju i regulaciju protoka na mikroskali. U biomedicini, hidrogel fotoaktuatori se ispituju kao komponente sistema za kontrolisanu isporuku lekova, nosivih i implantabilnih uređaja, kao i u regenerativnoj medicini, gde su od posebnog značaja njihova mehanička mekoća, prilagodljivost i mogućnost niskoinvazivne aktivacije. Pored navedenog, sve veći interes postoji i za primenu ovih sistema u fleksibilnoj elektronici, pametnim tekstilima, soft-senzorima i adaptivnim optičkim elementima, što ukazuje na širok i još uvek nedovoljno iskorišćen potencijal ovih materijala. Ipak,

uprkos značajnom napretku, oblast fotoaktuatora i dalje se nalazi u fazi intenzivnog razvoja. Izazovi koji ostaju uključuju unapređenje mehaničke stabilnosti, dugoročne pouzdanosti, brzine odziva i mogućnosti precizne kontrole kretanja, naročito u kompleksnim i biološki relevantnim okruženjima (Apsite I. i sar., 2022; Yang Y. i sar., 2020; Shi Q. i sar., 2019; Kim J.G. i sar. 2019). Posebnu perspektivu za dalji razvoj ovih sistema pruža primena jonizujućeg zračenja u sintezi hidrogelnih fotoaktuatora. Upotreba gama zračenja omogućava istovremeno umrežavanje polimerne matrice, inkorporaciju fototermalnih nanočestica i dobijanje sterilnih materijala u jednom tehnološkom koraku, bez potrebe za dodatnim hemijskim inicijatorima ili umreživačima. Ova prednost otvara mogućnost šire primene hidrogelnih fotoaktuatora u oblastima bliskim ljudskoj upotrebi, naročito u biomedicini, implantabilnim uređajima i nosivim sistemima, i predstavlja osnov za dalja istraživanja i razvoj funkcionalnih fotoaktuatorskih materijala (Basak S. i Bandyopadhyaya A., 2024; Zhang M. i sar., 2024; Apsite I. i sar., 2022; Kim J. i sar., 2019; Shi Q. i sar., 2017).

POGLAVLJE II – EKSPERIMENTALNI DEO

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. MATERIJALI

Za sintezu ispitivanih sistema korišćene su hemikalije visokog stepena čistoće, koje su upotrebljene direktno, bez naknadnog prečišćavanja. *N*-izopropilakrilamid (NiPAAm), tetrahloraurinska (III) kiselina ($\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$), natrijum-borhidrid (NaBH_4 , 99%), trinatrijum-citrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), srebro-nitrat (AgNO_3), askorbinska kiselina ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), sumporna kiselina (H_2SO_4), hlorovodonična kiselina (HCl) i azotna kiselina (HNO_3) su proizvodi Sigma Aldrich-a (Hamburg, Nemačka). Poli(vinil-alkohol) (PVA), srednje molarne mase, $M_w = 72$ kDa i stepena hidrolize min. 99%, kao i 2-propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) proizvodi su Merck-a (Rovej, NJ, SAD), dok je cetiltrimetilamonijum-bromid (CTAB, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) proizvod Fluka-e (Taufhkirhen, Nemačka). U eksperimentima je korišćena destilovana voda prečišćena pomoću Millipore-Q sistema (Millipore Corporation, Kork, Irska) sa četiri jonoizmenjivačke kolone. Pre izlaganja gama zračenju (izvor ^{60}Co), rastvori su zasićeni argonom, Ar, visoke čistoće (99,5%) koji je proizvod Messer Tehnogas-a (Beograd, Srbija).

3.2. SINTEZA JEDNOSLOJNIH Au-PNiPAAm HIDROGEL NANOKOMPOZITA

U ovoj doktorskoj disertaciji jednoslojni Au-PNiPAAm hidrogel nanokompoziti su sintetisani primenom dve različite metode:

- *Metoda I* uključuje radiolitičku *in situ* sintezu nanočestica zlata unutar prethodno dobijene PNiPAAm hidrogel matrice
- *Metoda II* koristi gama zračenje za iniciranje procesa polimerizacije i umrežavanja NiPAAm monomera u prisustvu hemijskih sintetisanih nanočestica zlata.

3.2.1. Sinteza PNiPAAm polimerne matrice

Vodeni rastvor *N*-izopropilakrilamida (NiPAAm), koncentracije 10 mas.% zasićen je argonom (Ar) u trajanju od 30 minuta, a zatim izliven u odgovarajuće kalupe koji se sastoje od dve staklene ploče razdvojene gumenim distancerom debljine 4 mm. Tako pripremljeni uzorci su u zatvorenim ćelijama, na sobnoj temperaturi, izloženi dejstvu gama zračenja (izvor ^{60}Co) pri brzini doze od 0,3 kGy/h, do ukupne apsorbovane doze od 25 kGy kako bi se inicirala radikalska polimerizacija i umrežavanje. Nakon zračenja, dobijeni PNiPAAm hidrogel je isečen na diskove (prečinka 10 mm i debljine 4 mm) koji su, na sobnoj temperaturi, osušeni do konstantne mase, a zatim podvrgnuti procesu ekstrakcije u cilju uklanjanja neizreagovalih komponenti. Postupak je izveden u destilovanoj vodi koja je svakodnevno menjana u toku 7 dana, nakon čega su uzorci ponovo osušeni i izmereni.

3.2.2. Metoda I - radiolitička sinteza Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita

Kako bi se dobili AuNSs-PNiPAAm nanokompoziti, radiolitički sintetisani PNiPAAm hidrogel diskovi (prečinka 10 mm i debljine 4 mm) su uronjeni u rastvore Au^{3+} jona različitih koncentracija ($1,0 \times 10^{-4}$ mol/dm³ i $2,5 \times 10^{-4}$ mol/dm³) sa dodatkom 2-propanola (0,2 mol/dm³), koji su prethodno zasićeni argonom. Sličan princip je primenjen i na sintezu AuNRs-PNiPAAm nanokompozita. PNiPAAm hidrogel diskovi su uronjeni u argonom zasićene rastvore koji sadrže Au^{3+} jone različitih koncentracija ($1,0 \times 10^{-4}$ mol/dm³ i $2,5 \times 10^{-4}$ mol/dm³), CTAB (200×10^{-3} mol/dm³, 8 ml), AgNO_3 (10×10^{-3} mol/dm³, 0,24 ml), razblaženu H_2SO_4 (0,30 ml), askorbinsku kiselinu (100×10^{-3} mol/dm³, 0,24 ml), 2-propanol (0,2 mol/dm³) i destilovanu vodu (12 ml). Svi uzorci su ostavljeni da bubre narednih 48h u mraku, a zatim su izloženi dejstvu gama zračenja

(izvor ^{60}Co) na sobnoj temperaturi i pri brzini doze od 5,5 kGy/h, do apsorbovanih doza od 0,7 kGy za nižu i 1,75 kGy za višu koncentraciju Au^{3+} jona. Doze zračenja potrebne za redukciju Au^{3+} jona su izračunate na osnovu početnih koncentracija jona u rastvoru.

3.2.3. Hemijska sinteza nanočestica zlata

Koloidna disperzija nanosfera zlata (AuNSs, prečnika 17 i 30 nm) pripremljena je jednostavnim postupkom redukcije Au^{3+} jona pomoću trinatrijum-citrata, redukcionog i stabilizujućeg sredstva (Bogdanović U. i sar., 2014). Rastvor tetrahloraurinske kiseline, $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, 200 ml) mešan je i zagrevan u balonu sa refluks kondenzatorom. Kada je rastvor dostigao tačku ključanja, dodat je trinatrijum-citrat, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ($38,8 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, 10 ml), što je gotovo trenutno promenilo boju rastvora iz žute u bordo, zbog formiranja AuNSs. Koloidna disperzija je zatim ostavljena da ključa narednih 15 minuta, a potom je ohlađena do sobne temperature uz kontinuirano mešanje. Nakon centrifugiranja (10 minuta pri 12000 obrtaja/min), koncentracija zlata u dobijenom talogu, određena metodom indukovano spregnute plazme sa atomskom spektroskopijom (ICP-AES), iznosila je $0,06 \text{ mol/dm}^3$.

S druge strane, koloidna disperzija nanoštapica zlata (AuNRs, poluprečnik oko 10 nm i dužina oko 50 nm; AR~ 4,7) pripremljena je dvostepenim postupkom sinteze: u prvom koraku se formiraju inicijalne čestice zlata (*eng. Au seed*), a potom se izvodi hemijska redukcija (Milkić J. i sar., 2019). U mešavinu cetiltrimetilamonijum-bromida, CTAB ($0,2 \text{ mol/dm}^3$, 5 ml) i tetrahloraurinske kiseline, $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ ($0,5 \text{ mol/dm}^3$, 5 ml) dodat je rashlađeni vodeni rastvor natrijum-borhidrida, NaBH_4 ($0,01 \text{ mol/dm}^3$, 0,6 ml), pri čemu je svetlo žuto-smeđa boja rastvora ukazivala na formiranje inicijalnih čestica zlata (rastvor je ostavljen na sobnoj temperaturi najmanje 2 sata pre upotrebe). Za hemijsku redukciju AuNRs, rastvor CTAB-a ($0,2 \text{ mol/dm}^3$, 0,5 ml) je pomešan sa rastvorima srebro-nitrata, AgNO_3 ($4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, 0,25 ml) i $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, 5 ml). Neposredno nakon dodavanja askorbinske kiseline ($0,778 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, 70 ml), žuti rastvor je postao bezbojan, a zatim je dodato 10 ml prvobitno napravljenog rastvora zlata. U roku od 20 minuta, boja reakcione smeše postepeno se menjala, od svetlo do tamno ružičaste, i konačno do tamno ljubičasto-plave, što ukazuje na formiranje nanoštapica zlata i njihov rast duž longitudinalne ose. Pre same upotrebe, bilo je neophodno ukloniti višak cetiltrimetilamonijum-bromida iz koloidnog rastvora nanoštapica zlata, pa je u uzorak dodat 25 mM rastvor NaBH_4 . Kako bi se molekuli CTAB-a desorbovali, reakciona smeša je ostavljena da odstoji sat vremena, a rastvor je potom centrifugiran (10 minuta pri 12000 obrtaja/min), pri čemu su molekuli CTAB-a uklonjeni odvajanjem supernatanta. Dobijeni talog koji sadrži AuNRs dispergovan je u 2 ml vode, a koncentracija zlata, određena metodom indukovano spregnute plazme sa atomskom spektroskopijom (ICP-AES), iznosila je $0,05 \text{ mol/dm}^3$.

3.2.4. Metoda II - gama-indukovana polimerizacija i umrežavanje NiPAAm-a u prisustvu hemijski sintetisanih nanočestica zlata

Rastvori hemijski sintetisanih nanočestica zlata (AuNSs i AuNRs) (Poglavlje 3.2.3.) pomešani su sa vodenim rastvorom *N*-izopropilakrilamida (NiPAAm) (koncentracije 10 mas.%), tako da krajnje koncentracije kako nanosfera, tako i nanoštapica u rastvorima budu $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ i $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Ovako pripremljeni rastvori su zasićeni argonom, izliveni u staklene kalupe i izloženi gama zračenju (izvor ^{60}Co) pri brzini doze od 0,3 kGy/h do ukupne apsorbovane doze od 25 kGy, kako bi se inicirala radikalna polimerizacija NiPAAm-a i formiranje umrežene polimerne matrice oko nanočestica zlata.

3.3. SINTEZA DVOSLOJNIH Au-PNiPAAm/PVA HIDROGEL NANOKOMPOZITA

Dvoslojni Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompoziti pripremljeni su dvostepenom metodom sinteze, koja kombinuje tehniku zamrzavanja i odmrzavanja sa radiolitičkom metodom. U prvom koraku, primenom metode zamrzavanja i odmrzavanja, sintetisan je poli(vinil-alkohol) (PVA) - hidrogel koji se u ispitivanim sistemima ponaša kao pasivni sloj. U drugom koraku, preko formiranog PVA sloja izliven je rastvor NiPAAm-a i nanočestica Au različitih oblika, veličina i koncentracija, a zatim je pripremljeni sistem izložen dejstvu gama zračenja kako bi se formirala uniformna struktura.

3.3.1. Umrežavanje PVA sloja metodom zamrzavanja i odmrzavanja

Vodeni rastvor poli(vinil-alkohola) (PVA) koncentracije 2,5 mas.% izliven je u odgovarajući kalup (dve staklene ploče razdvojene gumenim distancerom debljine 1 mm), nakon čega je zamrznut na temperaturi od -20°C tokom 16 sati. Nakon isteka perioda zamrzavanja, kalup je odmrzavan na temperaturi od 25°C tokom 8 sati. Ovaj postupak je ponovljen ukupno tri puta kako bi se osigurala umrežena struktura i zadovoljavajuća mehanička svojstva fizički umreženog PVA.

3.3.2. Sintaza PNiPAAm sloja - formiranje dvoslojne strukture

Za početak je bilo neophodno proceniti efikasnost vezivanja dva sloja i pogodnost primenjene metode, zbog čega je preko fizički umreženog poli(vinil-alkohola) (metodom zamrzavanja-odmrzavanja) izliven 10 mas.% rastvor *N*-izopropilakrilamida (NiPAAm), pri čemu je u stakleni kalup dodat gumeni distancer debljine 2mm. Kako bi se sprečilo prodiranje NiPAAm-a u sloj PVA i formiranje interpenetrirajuće mreže umesto dvoslojnog sistema, uzorci su neposredno nakon izlivanja, a pre procesa ozračivanja zamrznuti. Tako pripremljeni uzorak je izložen dejstvu gama zračenja (izvor ^{60}Co) pri brzini doze od 0,3 kGy/h do ukupne apsorbovane doze od 25 kGy, što je omogućilo inicijaciju procesa polimerizacije i formiranje trodimenzionalne umrežene strukture. Na ovaj način je dobijen PNiPAAm/PVA hidrogel sa jasno definisanom slojevitom strukturom, pri čemu je debljina PNiPAAm sloja dvostruko veća u odnosu na debljinu PVA sloja.

U drugom koraku, prethodno pripremljeni rastvori sfernih nanočestica zlata različite veličine ($d_{\text{poč}} = 17\text{nm}$ i 30 nm), kao i nanoštapića zlata ($\text{AR} \sim 4,7$) (Poglavlje 3.2.3.) pomešani su sa vodenim rastvorom NiPAAm-a (koncentracije 10 mas.%), tako da krajnje koncentracije kako nanosfera, tako i nanoštapića u rastvorima budu $2,5 \times 10^{-4}$ i $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Ovako napravljeni rastvori su izliveni preko prethodno formiranog PVA sloja i izloženi dejstvu gama zračenja (izvor ^{60}Co) pri brzini doze od 0,3 kGy/h do ukupne apsorbovane doze od 25 kGy, čime je inicirana radikalska polimerizacija i umrežavanje Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita. Ovaj postupak je, takođe, rezultirao formiranjem dvoslojnog sistema i hemijskih interakcija između umreženog Au-PNiPAAm-a i PVA, kao i dodatnim umrežavanjem PVA sloja, čime je ojačana struktura obe matrice i unapređena ukupna stabilnost.

3.4. KARAKTERIZACIJA HIDROGELOVA I NANOKOMPOZITA

Određivanje sadržaja gel frakcije u polimernim matricama - Po završenom postupku ozračivanja i formiranja umrežene polimerne strukture, dobijeni jednoslojni PNiPAAm i dvoslojni PNiPAAm/PVA hidrogelovi, kao i Au-PNiPAAm i Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompoziti isečeni su na disкове prečinka 10 mm i debljine 4 mm i osušeni na sobnoj temperaturi do konstantne mase. Uzorci su zatim podvrgnuti procesu ekstrakcije potapanjem u destilovanu vodu, koja je menjana svakodnevno tokom sedam dana, kako bi se uklonile neproreagovale komponente.

Ekstrahovani hidrogelovi i nanokompoziti su osušeni i izmereni po istom postupku. Maseni udeo gel faze izračunat je prema sledećoj jednačini:

$$W_g \% = \frac{m_{k2}}{m_{k1}} \times 100 \quad (3.1)$$

gde je m_{k2} masa kserogela nakon završene ekstrakcije, a m_{k1} početna masa kserogela.

3.4.1. Karakterizacija nanočestica zlata

Spektroskopija u ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti (UV-Vis) - Apsorpcioni spektri jednoslojnih Au-PNiPAAm i dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA nanokompozita su snimljeni na *Thermo Fisher Scientific Evolution 600* UV-Vis spektrofotometru (Thermo Fisher Scientific, Voltam, MA, SAD) u rasponu talasnih dužina od 300 do 800 nm. Koloidne disperzije zlata su snimane u kvarcnim kivetama (optički put 1 cm), dok su uzorci nanokompozita analizirani u post-sintetičkom stanju postavljanjem isečenih diskova (u nabubrelom stanju, debljine između 0,1 mm i 0,4 mm) direktno na optičku putanju svetlosti.

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) - Da bi se odredila veličina i morfologija nanočestica zlata u koloidnim disperzijama, TEM ispitivanja su izvedena na instrumentu *JEOL JEM-2100 LaB6* (JEOL company, Pibodi, MA, SAD) pri radnom naponu od 200 kV. TEM fotografije su zabeležene pomoću *Gatan Orius CCD* kamere sa dvostrukom rezolucijom. Po jedna kap svakog rastvora naneta je na bakarnu mrežicu prekrivenu ugljeničnim slojem, osušena na sobnoj temperaturi i potom analizirana elektronskim mikroskopom.

Indukovano spregnuta plazma - atomska emisiona spektroskopija (ICP-AES) - Koloidi zlata rastvoreni u carskoj vodi snimljeni su pomoću *ICP-AES Spectroflame 17* uređaja (Spectro Analytical Instruments, Kleve, Nemačka) na radnoj frekvenciji od 4 MHz. Priprema uzoraka za ICP-AES analizu obuhvatala je pojedinačno rastvaranje koloidnih disperzija nanosfera i nanoštapića u 0,9 ml smeše koncentrovane azotne i hlorovodonične kiseline.

3.4.2. Strukturno-morfološke karakteristike hidrogelova i nanokompozita

Skenirajuća elektronska mikroskopija sa emisijom iz polja (FE-SEM) - Morfološke karakteristike sintetisanih sistema proučavane su snimanjem poprečnih preseka uzoraka na *JEOL JSM-6610LV* skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM; *FEI Scios 2*, Thermo Fisher Scientific, Voltam, MA, SAD). Nakon sinteze, uzorci su najpre ostavljeni da bubre u vodi do ravnotežnog stanja na temperaturi od 25°C, a zatim su u periodu od dva dana zamrznuti na -20°C. Potom je usledio proces liofilizacije pomoću *Martin Christ Freeze Drier Alpha 1-2 Ldplus* (Osterode am Harc; Nemačka) liofilizatora tokom 24h na temperaturi od -32°C i vakuumu od 0.310 mbar. Pre nego što su snimljeni, uzorci su uronjeni u tečni azot i presečeni, a zatim su poprečni preseki uzoraka obloženi slojem zlata (oko 15 nm) u *LEICA SCD005* (Veclar, Nemačka) naparivaču.

Difrakcija rendgenskih zraka (XRD) - Kristalografska struktura nanočestica zlata u Au-PNiPAAm i Au-PNiPAAm/PVA nanokompozitima ispitivana je difrakcijom rendgenskih zraka pomoću *Bruker D8 Advance* difraktometra (Cu K α 1 zračenje, $\lambda = 0,1541$ nm) (Bruker, Bilerika, MA, SAD). Difraktogrami su snimani u opsegu 2θ između 10° i 85°, sa vremenom ekspozicije od 10 sekundi i korakom od 0,05°.

Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR) - Da bi se ispitala molekulska struktura polimernih matrica, kao i uticaj prisustva nanočestica zlata, sprovedena je FTIR analiza PNiPAAm i PVA/PNiPAAm hidrogelova, kao i odgovarajućih nanokompozita.

Analiza je izvedena korišćenjem *Thermo Electron Corporation Nicolet 380* spektrofotometra (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, SAD) u opsegu od 4000-400 cm^{-1} , uz primenu ATR moda (Attenuated Total Reflection Mode). Uzorci hidrogelova i nanokompozita su analizirani nakon sušenja do konstantne mase na sobnoj temperaturi.

3.4.3. Fizičko-hemijska karakterizacija hidrogelova i nanokompozita

Studija bubrenja - Bubrenje hidrogelova i nanokompozita praćeno je gravimetrijski na temperaturi od 25°C u destilovanoj vodi. Diskovi kserogelova (prečnika 5 mm i debljine 1,5 mm) su izmereni pre početka eksperimenta, a potom potopljani u 30 ml destilovane vode. Uzorci su mereni u unapred određenim vremenskim intervalima do postizanja konstantne mase, odnosno do dostizanja ravnotežnog stanja. Step bubrenja izračunat je prema sledećoj jednačini:

$$SD = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (3.2)$$

gde je m_t masa nabubrelog hidrogela u tačno određenom vremenskom trenutku t , dok je m_0 početna masa kserogela. Kako bi se obezbedila pouzdanost, rezultati studije su prikazani kao srednje vrednosti tri nezavisna merenja za svaki od uzoraka.

Određivanje temperature faznog prelaza - Temperaturna osetljivost sintetisanih sistema i vrednosti temperature faznog prelaza određivane su gravimetrijski, u temperaturnom opsegu od 12 °C do 48 °C. Hidrogelovi i nanokompoziti su potopljeni u destilovanu vodu na unapred određenoj temperaturi i ostavljeni da nabubre do postizanja ravnotežnog stanja, nakon čega su izmereni. Zatim su uzorci ponovo dovedeni u ravnotežno stanje na sledećoj definisanoj temperaturi, a njihova masa je ponovo izmerena. Korišćenjem jednačine 3.2, izračunat je ravnotežni stepen bubrenja za svaku temperaturu u mernom opsegu. Dobijeni rezultati su prikazani kao srednja vrednost tri nezavisna merenja za svaki od uzoraka. Diferenciranjem krivih bubrenja utvrđena je tačna temperatura na kojoj se dešava promena zapremine, odnosno temperatura faznog prelaza za svaki uzorak.

Studija kontrakcije - Kinetika kontrakcije je praćena potapanjem prethodno izmerenih, do ravnoteže nabubrelih, hidrogelova i nanokompozita u destilovanoj vodi na temperaturi od 48°C. Tokom procesa kontrakcije, masa hidrogelova je merena u unapred određenim vremenskim intervalima (na 3, 5, 10, 20 i 30 minuta) do dostizanja konstantne mase. Na osnovu dobijenih podataka izračunat je stepen dehidracije (kontrakcije) prema sledećoj jednačini:

$$WR = \frac{m_t - m_{col}}{m_{eq} - m_{col}} \quad (3.3)$$

gde je m_t masa hidrogela u unapred određenim vremenskim intervalima tokom procesa kontrakcije, m_{eq} masa hidrogela u stanju ravnoteže na početku procesa, dok je m_{col} masa kontrahovanog hidrogela na kraju procesa. Kao i u prethodnim fizičko-hemijskim merenjima, u cilju postizanja pouzdanosti, dobijeni rezultati su izraženi kao prosečna vrednost tri nezavisna merenja.

3.4.4. Elektrohemijaska svojstva hidrogelova i nanokompozita

Električna provodljivost čistog PNiPAAm-a i jednoslojnih Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita praćena je pomoću *elektrohemijske impedansne spektroskopije (EIS)* korišćenjem *Gamry Reference 600* potencioštata, dok su impedacioni spektri analizirani pomoću *Gamry Instruments Echem Analyst* procedure za prilagođavanje (Gamry Instruments, Verminster, PA, SAD). Za ove

eksperimente korišćena je elektrohemijska ćelija sa dve platinske elektrode - jedna je služila kao radna elektroda, dok je druga bila referentna elektroda. EIS je sproveden u opsegu frekvencija od 100 kHz do 10 Hz sa amplitudom potencijala od 10 mV u odnosu na potencijal otvorenog kola. Merenja su izvršena na uzorcima u njihovom inicijalnom stanju, odnosno na sobnoj temperaturi (25°C), a zatim na temperaturi od 40°C (održavani na konstantnoj temperaturi 60 minuta pre merenja). Nakon merenja na 40°C, hidrogelovi su ponovo ohlađeni na sobnu temperaturu tokom 60 minuta, a EIS merenje je ponovljeno još jednom.

3.4.5. Mehanička svojstva hidrogelova i nanokompozita

Mehanička svojstva analiziranih hidrogelova i nanokompozita ispitivana su u statičkim uslovima, korišćenjem termo-mehaničkog analizatora *Shimadzu Autograph AGS-X* (Shimadzu, Kjoto, Japan), opremljenog ćelijom za merenje sile kapaciteta 1000N (raspon sile od 0,01 do 1000N) na sobnoj temperaturi. Testovi su izvođeni do momenta pucanja uzorka, pri brzini deformacije od 2 mm/min. Uzorci u nabubrelom ravnotežnom stanju (prečnika 10 mm i debljine 5 mm) izloženi su kompresiji od 0,02N, kako bi se analizirala zavisnost između primenjenog napona i deformacije. Svi rezultati su prikazani kao srednje vrednosti tri nezavisna merenja svakog od uzoraka.

3.4.6. Fototermalni efekat nanokompozita

Fototermalni odgovor sintetisanih hidrogelova i hidrogel nanokompozita ispitivan je korišćenjem dva različita izvora zračenja: zelenog lasera i lampe koja simulira sunčevu svetlost. Za ispitivanje fototermalne aktivacije jednoslojnih Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita korišćen je zeleni laser (talasne dužine 520 nm, energije 100 mW). Uzorci kvadratnog oblika, dimenzija 5 mm × 4 mm × 1 mm, ozračeni su sa udaljenosti od 30 cm pri sobnoj temperaturi, kako bi se ispitala mogućnost konverzije svetlosne u mehaničku energiju. Pored toga, jednoslojni Au-PNiPAAm hidrogel nanokompoziti, kao i dvoslojni PNiPAAm/PVA sistemi i odgovarajući nanokompoziti sa AuNPs, ispitivani su pod dejstvom lampe koja simulira sunčevu svetlost. U cilju simulacije aktivacije izazvane sunčevim zračenjem, uzorci u nabubrenom stanju ozračeni su pomoću *Osram Vitalux* lampe (snage 300 W), koja emituje svetlost sličnu sunčevoj: UVB (280-315 nm) - 3,0 W, UVA (315-400 nm) - 13,6 W, dok preostali deo spektra čine vidljivo i infracrveno zračenje. Rastojanje između izvora svetlosti i uzoraka tokom celog eksperimenta iznosilo je 30 cm, a ugao osvetljavanja 90°. Kako bi se eliminisao efekat direktnog zagrevanja i potvrdilo da je mehanički odgovor posledica fototermalne aktivacije AuNPs u aktivnom sloju, između izvora svetlosti i uzoraka postavljena je staklena posuda ispunjena vodom, koja je služila kao termalna barijera.

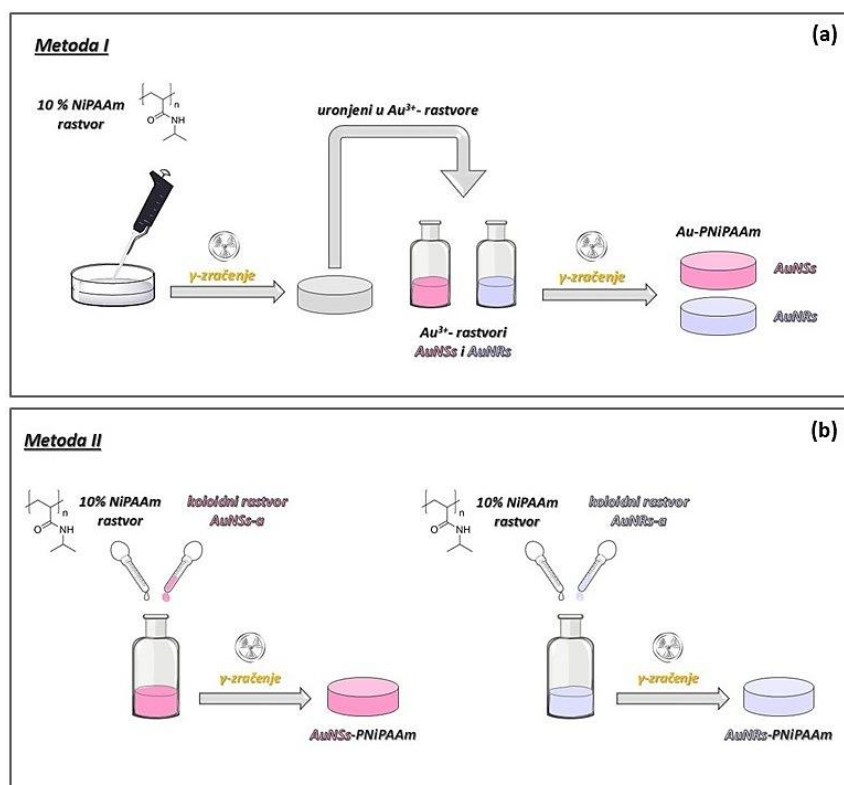
POGLAVLJE III – REZULTATI I DISKUSIJA

4. JEDNOSLOJNI SISTEMI

Ovaj deo doktorske disertacije detaljno opisuje sintezu i karakterizaciju jednoslojnih Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita. S obzirom na to da ovi sistemi predstavljaju osnovu za dalji razvoj složenijih dvoslojnih struktura, istraživanje je započeto ispitivanjem mogućnosti uspešne inkorporacije nanočestica zlata unutar PNiPAAm matrice, kao i analizom uticaja različitih metoda sinteze na stabilnost i raspodelu nanočestica u hidrogelu. Takođe, analizirano je da li ovako formiran jednoslojni sistem, koji u dvoslojnoj konfiguraciji ima ulogu aktivnog sloja, pokazuje izražen fototermalni odgovor pod dejstvom izvora svetlosnog zračenja. Dobijeni rezultati predstavljaju potvrdu koncepta i polaznu osnovu za razvoj i sintezu dvoslojnih fotoaktuatorskih sistema u nastavku istraživanja.

4.1. SINTEZA JEDNOSLOJNIH Au-PNiPAAm HIDROGEL NANOKOMPOZITA

U ovom istraživanju primenjena su dva različita pristupa za sintezu jednoslojnih Au-PNiPAAm nanokompozita. Prvi pristup (*Metoda I*) uključivao je *in situ* sintezu nanočestica zlata različitih oblika pomoću gama zračenja u prethodno pripremljenoj polimernoj matrici (hidrogelu) (Slika 4.1a). Drugi pristup (*Metoda II*) obuhvata hemijsku sintezu nanočestica zlata različitih oblika posredstvom inicijalnih nukleusa, nakon čega sledi gama zračenjem inicirana sinteza polimerne matrice oko prisutnih nanočestica zlata (Slika 4.1b). Osnovna razlika između Metode I i Metode II je način generisanja redukujućih vrsta u sistemu. U prvoj metodi redukujuće vrste koje učestvuju u formiranju nanočestica se generišu *in situ* (radiolitički produkti vode koji nastaju dejstvom gama zračenja), dok se u slučaju druge metode redukujuće sredstvo dodaje sistemu (u vidu hemijskog agensa koji se dodaje rastvoru) (Biswal J. i sar., 2010).



Slika 4.1. Šematski prikaz sinteze jednoslojnih Au-PNiPAAm nanokompozita: Metoda I (a) i Metoda II (b).

4.1.1. Metoda I - radiolitička sinteza Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita

Sinteza PNiPAAm polimerne matrice (hidrogela) - kada se vodeni rastvor monomera *N*-izopropilakrilamida izloži dejstvu gama zračenja, primarni proces koji se dešava je radioliza vode pri čemu dolazi do formiranja nekoliko osnovnih hemijskih vrsta (jed. 2.2). Kao što je već pomenuto, radijaciono umrežavanje molekula monomera i polimera u vodenoj sredini primarno potiče od $\text{OH}^\bullet$ radikala (Spasojević J. i sar., 2015; Buxten G. V. i sar., 1988; Chapiro A., 1962):



Pod dejstvom hidroksilnih radikala dolazi do raskidanja dvostruke veze ($-\text{C}=\text{C}-$) u molekulima NiPAAm-a i formiranja radikalskih centara koji pokreću proces polimerizacije i umrežavanja. Rekombinacijom nastalih makroradikala formira se stabilna trodimenzionalna polimerna mreža, odnosno hidrogel. Zahvaljujući poroznoj strukturi i hidratizanim šupljinama između polimernih lanaca, hidrogelovi mogu imati ulogu nanoreaktora u procesima sinteze, rasta i stabilizacije nanočestica (Nadtoka O. i sar., 2022; Spasojević J. i sar., 2015; Kumar M. i sar., 2000).

Radiolitička in situ sinteza Au nanočestica unutar prethodno pripremljene PNiPAAm hidrogel matrice - kako bi se iskoristio potencijal polimerne matrice za formiranje i stabilizaciju nanočestica, isečeni diskovi PNiPAAm hidrogela su ostavljeni da bubre u rastvorima Au^{3+} jona do uspostavljanja ravnoteže, nakon čega su izloženi dejstvu gama zračenja. Prema brojnim studijama, Au^{3+} joni intereaguju sa redukujućim radikalima što rezultira stvaranjem Au^0 klastera, a zatim i nanočestica zlata (Vô, K. D. N. i sar., 2015; Dey G. R. i sar., 2011). Kao što je prethodno objašnjeno (Poglavljje 2.5.1), redukujuće vrste nastale radiolizom vode omogućavaju redukciju Au^{3+} jona i formiranje nanočestica zlata unutar hidrogelne matrice, dok prisustvo 2-propanola doprinosi uklanjanju oksidujućih vrsta i efikasnijem odvijanju procesa redukcije (Nikolić N. i sar., 2023; Abedini A. i sar., 2013).

Višestepenim procesom redukcije jona zlata do neutralnih atoma (Au^0), posredstvom redukujućih vrsta nastalih radiolizom, mogu se dobiti različiti oblici nanočestica zlata. Zbog veće energije vezivanja između dva atoma metala u poređenju sa energijama vezivanja atoma metala sa rastvaračem ili ligandima, formirani Au^0 atomi teže dimerizaciji, što rezultira progresivnim rastom i stvaranjem sferičnih metalnih klastera. Važno je napomenuti da je u slučaju sinteze nanoštapića, pored 2-propanola, neophodno dodati i surfaktant (CTAB) u rastvor Au^{3+} jona, kako bi se postigla anizotropna struktura. Ovaj aditiv se selektivno adsorbuje na prekusorske metalne jone, što blokira rast na odgovarajućim površinama kristala, a omogućava na drugim (Poglavljje 2.5.1). Ovakav pristup omogućava generisanje specifično oblikovanih nanostrukture (u ovom slučaju nanoštapića) sa visokom kristaliničnošću i dobro kontrolisanim sastavom uz visok prinos (Amatori S. i sar., 2023; Biswal J. i sar., 2010;).

4.1.2. Metoda II – gama-indukovana polimerizacija i umrežavanje NiPAAm-a u prisustvu hemijski sintetisanih nanočestica zlata

Priprema koloidnih disperzija AuNSs i AuNRs - koloidne disperzije nanočestica zlata dobijene su hemijskom sintezom putem inicijalnih nukleusa, što omogućava formiranje nanočestica različitih oblika, uključujući nanosfere i nanoštapiće. Proces dobijanja koloidne disperzije Au nanočestica zasniva se na jednostavnom postupku redukcije Au^{3+} jona natrijum-citratom, koji služi i kao redukciono i stabilizujuće sredstvo. Formiranje sfernih nanočestica može se vizuelno pratiti promenom boje rastvora od žute do bordo, što je i potvrđeno i UV-Vis spektroskopijom (Poglavljje 4.2.). S druge strane, nanoštapići zlata (AuNRs) sintetisani su uz dodatak CTAB-a kao surfaktanta,

koji omogućava selektivan rast duž odgovarajuće ose, favorizujući anizotropnu kristalizaciju. Tokom reakcije, boja reakcione smeše se postepeno menja, prelazeći iz svetlo u tamno ružičastu, a zatim u tamno ljubičasto-plavu, što ukazuje na formiranje nanoštapića (Milikić J. i sar., 2019; Murphy C. J. i sar., 2005). Kako bi se očuvala stabilnost hemijski sintetisanih nanosfera i nanoštapića, koloidne disperzije su do početka sinteze nanokompozita čuvane na tamnom i hladnom mestu.

Priprema AuNSs-PNiPAAm i AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita - nanočestice zlata različitih oblika i koncentracija, pripremljene hemijskim postupkom sinteze, pomešane su sa 10% NiPAAm rastvorom u inertoj atmosferi. Tako pripremljeni uzorci su zatim izloženi gama zračenju kako bi se inicirala radikalna polimerizacija oko prisutnih nanočestica, pri čemu dolazi do formiranja trodimenzionalne polimerne matrice sa inkorporiranim nanočesticama (Slika 4.1b).

4.1.3. Ispitivanje efikasnosti radiolitičke metode sinteze jednoslojnih hidrogelova i nanokompozita

Efikasnost radiolitičke metode sinteze u procesu umrežavanja i formiranja stabilne trodimenzionalne polimerne matrice procenjena je određivanjem količine neprореagovanih supstanci i udela formirane gel faze. Nakon procesa ekstrakcije i isparavanja vode, u svim uzorcima zabeležena je zanemarljiva količina ostataka, što ukazuje na visoku efikasnost sinteze i odsustvo neprореagovanih materija. Važno je napomenuti da udeo gela u polimernoj matrici predstavlja ključni parametar za procenu uspešnosti primenjene metode umrežavanja (jed. 3.1) (Nikolić N. i sar., 2023). Dobijeni rezultati za udeo gel faze u sintetisanim uzorcima prikazani su u Tabeli 4.1.

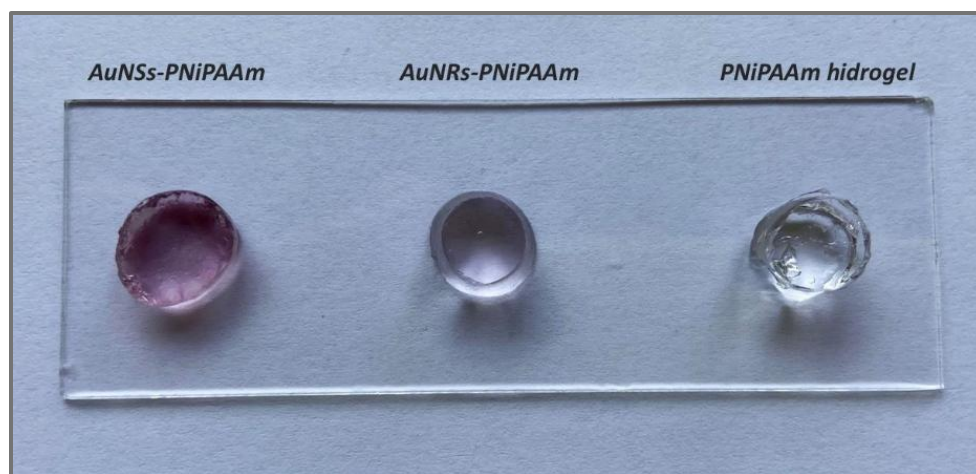
Tabela 4.1. Udeo gel faze u jednoslojnim hidrogelovima i nanokompozitima.

Uzorak	W_g , %
<i>PNiPAAm hidrogel</i>	98,3
Metoda I	
<i>AuNSs-PNiPAAm</i>	97,6
<i>AuNRs-PNiPAAm</i>	97,7
Metoda II	
<i>AuNSs-PNiPAAm</i>	97,3
<i>AuNRs-PNiPAAm</i>	97,9

Rezultati analize su pokazali da je odabrani metod umrežavanja polimernih matrica pod dejstvom gama zračenja izuzetno efikasan, jer se postižu visoki prinosi uz potpuno odsustvo neprореagovanih supstanci.

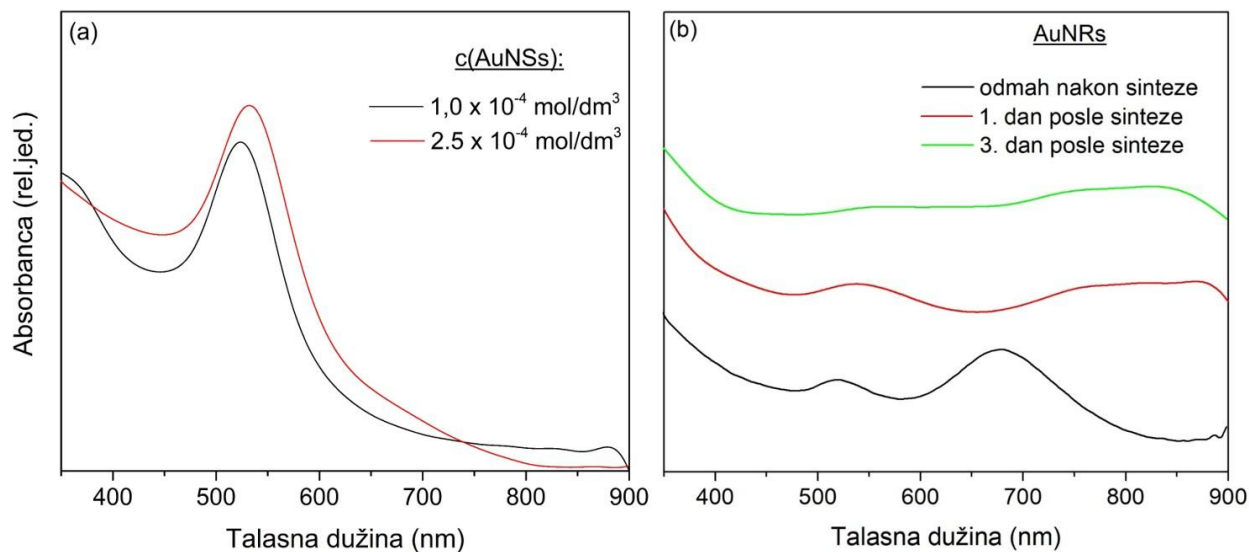
4.2. OPTIČKA SVOJSTVA JEDNOSLOJNIH Au-PNiPAAm HIDROGEL NANOKOMPOZITA

Metoda I - Kako bi se ispitala mogućnost PNiPAAm polimerne mreže da stabilizuje i kontroliše veličinu i oblik *in situ* sintetisanih nanočestica zlata, korišćena je UV-Vis spektroskopija. Prvi vidljivi dokaz prisustva Au nanočestica unutar polimerne matrice jeste promena boje nanokompozitnih uzoraka nakon postupka sinteze (Slika 4.2), pa se tako može videti da hidrogel nanokompoziti sa AuNSs imaju ružičastu boju, dok uzorci sa AuNRs pokazuju svetloljubičastu nijansu.



Slika 4.2. Fotografije Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenih Metodom II ($c(\text{NPs}) = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$).

Optička svojstva metalnih nanočestica rezultat su kolektivnih oscilacija provodnih elektrona unutar nanočestica, koje se javljaju prilikom njihove interakcije sa elektromagnetnim zračenjem. Električno polje upadnog svetla dovodi do formiranja dipola u nanočesticama, pri čemu sistem nastoji da kompenzuje ovaj efekat, što rezultira specifičnom rezonantnom talasnom dužinom u vidljivom delu spektra, tj. lokalizovanom površinskom plazmionskom apsorpcijom (LSPR pojas). Dobijeni UV-Vis apsorpcioni spektri AuNSs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita (Slika 4.3a) pokazuju prisustvo LSPR pojasa na talasnoj dužini od oko 520 nm, što ukazuje na formiranje sfernih čestica zlata nanometarskih dimenzija (Milikić J. i sar., 2019; Li. X. D. i sar., 2014).

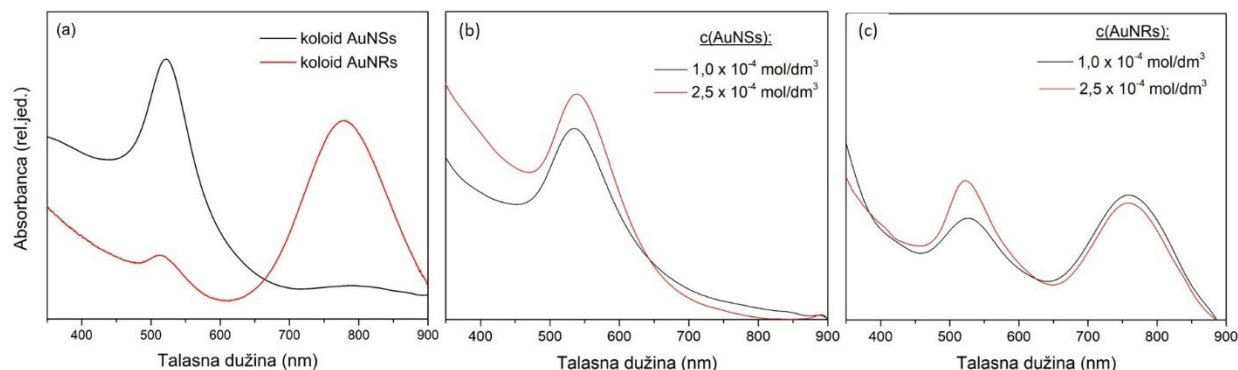


Slika 4.3. UV-Vis apsorpcioni spektri AuNSs-PNiPAAm (a) i AuNRs-PNiPAAm (b) hidrogel nanokompozita dobijenih Metodom I.

Zbog razlike u rezonantnim oscilacijama elektrona duž kraće i duže ose, nanoštapići zlata obično pokazuju dva karakteristična apsorpciona pika, transversalne oscilacije na talasnoj dužini od 530 nm i longitudinalne oscilacije na talasnoj dužini od 760 nm (Milikić J. i sar., 2019). LSPR kod Au nanosfera ima jednu karakterističnu vrednost, dok Au nanoštapići pokazuju bimodalnu površinsku plazmionsku rezonancu zbog simetričnosti duž dve ose i izduženosti duž treće ose. UV-

Vis spektroskopska analiza AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita je pokazala prisustvo pikova na očekivanim talasnim dužinama pri merenjima izvršenim neposredno nakon sinteze (Slika 4.3b). Međutim, suprotno očekivanjima, par dana nakon sinteze, ispitivani uzorak je postao bezbojan, a karakteristični plazmonski opsezi za nanoštapiće (transverzalne i longitudinalne oscilacije) više nisu bili vidljivi u UV-Vis spektru, što ukazuje na dezintegraciju ili rastvaranje AuNRs. Ovakvi rezultati jasno ukazuju da radiolitička sinteza nanoštapića dovodi do formiranja nestabilnih AuNRs, koji zahtevaju dodatnu stabilizaciju ili primenu alternativnih metoda sinteze. U cilju prevazilaženja ovog problema i dobijanja stabilnih AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita, u PNiPAAm matricu su inkorporirani nanoštapići sintetisani hemijskom metodom (Metoda II).

Metoda II - Karakteristične apsorpcione trake za koloidne disperzije čistih AuNSs i AuNRs jasno su vidljive u spektrima prikazanim na Slici 4.4a. Radi provere stabilnosti sintetisanih koloidnih nanočestica, merenja su ponovljena nekoliko puta u intervalu od tri meseca (spektri nisu prikazani). Rezultati su potvrdili da su nanočestice zlata zadržale stabilnost tokom dužeg vremenskog perioda, što je ukazalo na to da je primenjeni metod sinteze pogodniji za dobijanje stabilnih nanoštapića, te su ovi uzorci dalje ispitivani. Dobijeni UV-Vis apsorpcioni spektri Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita, pripremljeni ovom metodom, potvrđuju prisustvo nanočestica različitih oblika unutar polimerne matrice (Slika 4.4b i 4.4c). Karakteristični apsorpcioni pikovi javljaju se na talasnoj dužini od oko 530 nm za AuNSs-PNiPAAm nanokompozite, dok se za AuNRs-PNiPAAm nanokompozite karakteristični pikovi pojavljuju na talasnoj dužini od 530 nm (transverzalna oscilacija slobodnih elektrona duž poprečne ose nanoštapića) i 760 nm (longitudinalna oscilacija slobodnih elektrona duž uzdužne ose nanoštapića) (Milikić J. i sar., 2019).



Slika 4.4. UV-Vis apsorpcioni spektri koloidnih disperzija čistih AuNSs i AuNRs (a), AuNSs-PNiPAAm (b) i AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita (c) dobijenih Metodom II.

Lokalizovana površinska plazmonska rezonanca u velikoj meri zavisi od oblika, veličine, gustine i udaljenosti između čestica. Pored toga, raspodela veličine i dielektrična svojstva, kao i sam supstrat i okolina u kojoj se nanočestice nalaze, takođe imaju značaj uticaj na LSPR. Ovi parametri utiču na kretanje provodnih elektrona unutar nanočestica, omogućavajući podešavanje talasne dužine LSPR-a (Gezgin S. Y. i sar., 2020; Milikić J. i sar., 2019). Veličina sfernih nanočestica u početnoj koloidnoj disperziji, kao i veličina AuNPs dobijenih različitim sintetičkim metodama, određena je korišćenjem Mie-ove teorije zasnovane na eksperimentalno dobijenim UV-Vis spektrima (Mie G., 1908). Na ovaj način moguće je proceniti veličinu *in situ* formiranih nanosfera unutar prethodno sintetisane polimerne matrice (Metoda I). Takođe, može se ispitati promena veličine hemijski sintetisanih AuNSs nakon izlaganja gama zračenju u cilju formiranja

umrežene polimerne matrice PNiPAAm-a (Metoda II), a zatim uporediti te rezultate sa veličinom početnih (koloidnih) AuNSs. Kada su dimenzije metalnih nanočestica manje od talasne dužine upadnog zračenja (λ), moguće je odrediti veličinu inkorporiranih AuNSs. Vrednost poluprečnika (r) može se odrediti iz sledeće jednačine:

$$r = \frac{v_f}{\Delta\omega_{1/2}} \quad (4.2)$$

gde je v_f Fermi-jeva brzina za zlato ($1,40 \times 10^8$ m/s), a $\Delta\omega_{1/2}$ je širina apsorpcionog pojasa na polovini visine izražena u jedinicama ugaone frekvencije (*eng. full width at half maximum - FWHM*) (Krstić J. i sar., 2014). Rezultati proračuna su pokazali da je prečnik hemijski sintetisanih (koloidnih) AuNSs iznosio oko 12 nm, dok je prečnik analiziranih nanočestica dobijenih Metodom I (*in situ* sinteza) iznosio oko 14 nm za obe koncentracije. U slučaju AuNSs sintetisanih Metodom II, prečnik nanosfera iznosio je 15,9 nm pri koncentraciji od $1,0 \times 10^{-4}$ mol/dm³ i 16,3 nm pri koncentraciji od $2,5 \times 10^{-4}$ mol/dm³, iz čega se može zaključiti da promena u koncentraciji Au³⁺ jona nije imala značajan uticaj na veličinu nanočestica. Ovi rezultati dodatno sugerišu da gama zračenje, korišćeno za umrežavanje polimerne matrice (ukupna apsorbovana doza od 25 kGy) u Metodi II, izaziva blagu agregaciju prisutnih nanočestica u poređenju sa početnom stabilnom koloidnom disperzijom.

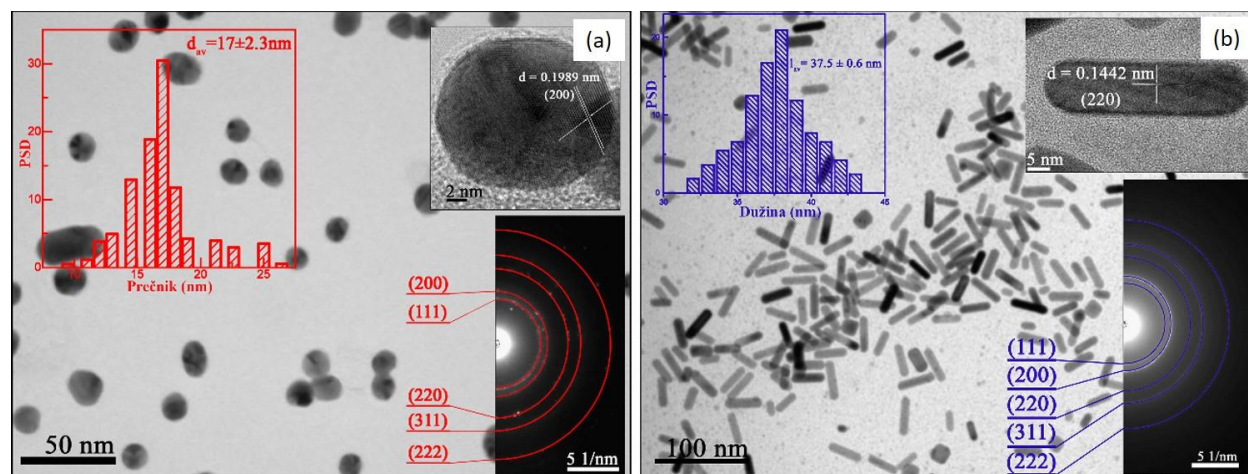
Različite studije su ispitivale uticaj gama zračenja na stabilnost nanočestica, uključujući promene u fizičko-hemijskim svojstvima, veličini, površinskoj reaktivnosti i termičkoj stabilnosti. Faktore kao što su (i) veličina nanočestica, (ii) koncentracija nanočestica, (iii) ukupna apsorbovana doza i (iv) brzina doze treba uzeti u obzir kako bi se razumeli i predvideli efekti gama zračenja na hemijski pripremljene nanočestice tokom formiranja polimernih matrica. Rezultati prethodnih istraživanja ukazuju na stabilnost nanočestica pri niskim dozama gama zračenja, kao i pri visokim dozama zračenja uz nisku brzinu doziranja (Zheng J. i sar., 2016). Na primer, koloidne nanočestice zlata stabilizovane citratom, razvijene od strane Nacionalnog instituta za standard i tehnologiju (*eng. National Institute of Standards and Technology - NIST*) kao referentni materijali (RM 8011, 8012 i 8013), sterilizovane su gama zračenjem uz primenjenu dozu od 32 kGy bez primećenih značajnih promena u njihovim fizičko-hemijskim svojstvima, uključujući i veličinu (Asnag G. M. i sar., 2019; Zheng J. i sar., 2016). Rezultati jasno pokazuju da hemijski sintetisane nanočestice, uprkos manjem porastu veličine, ostaju stabilne čak i nakon zračenja i formiranja polimerne mreže oko njih (Slika 4.4).

Na osnovu svega navedenog, potrebno je naglasiti da sintetisani AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompoziti dobijeni radijaciono-hemijskim postupkom (Metoda I) nisu pokazali stabilnost, zbog čega detaljna karakterizacija ovih uzoraka nije bila potrebna.

4.3. MORFOLOŠKE KARAKTERISTIKE NANOČESTICA I POLIMERNE MREŽE

4.3.1. Transmisiona elektronska mikroskopija

Ispitivanje morfoloških karakteristika i strukture nanočestica zlata dobijenih hemijskim postupkom u Metodi II izvršeno je korišćenjem transmisionog elektronskog mikroskopa. Nakon sinteze, koloidna disperzija nanočestica zlata centrifugirana je pri 1000 obrtaja u minuti u periodu od 10 minuta, pri čemu je supernatant prikupljan, a proces ponavljan sve dok CTAB nije u potpunosti uklonjen. Kap ovako pripremljenog rastvora naneta je na bakarnu mrežicu premazanu ugljenikom, ostavljena da se osuši na sobnoj temperaturi, a zatim analizirana elektronskim mikroskopom.

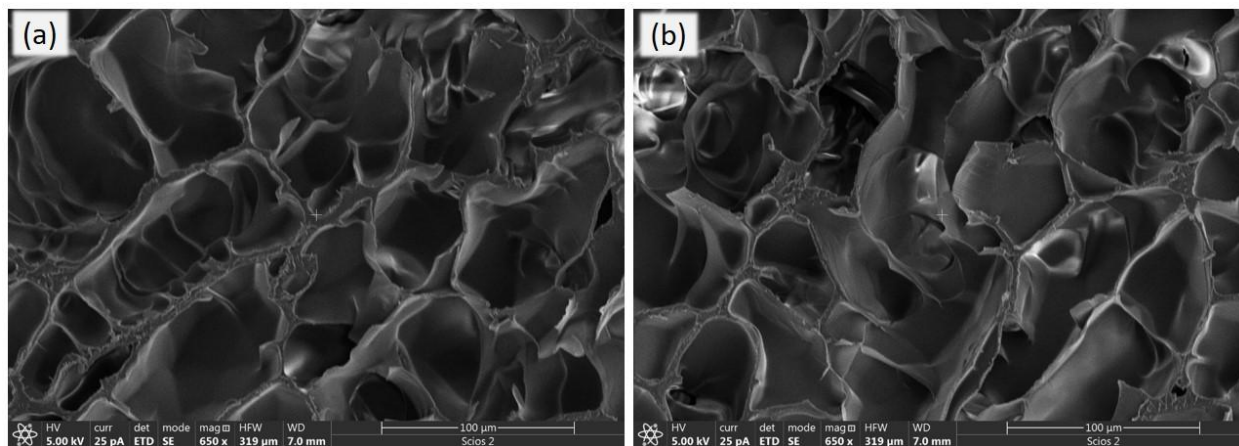


Slika 4.5. TEM mikrografi koloidnih AuNSs (a) i AuNRs (b) disperzija pripremljenih hemijskim postupkom u Metodi II sa odgovarajućim dijagramima raspodele veličine čestica (*eng. particle size distribution - PSD*, (gore levo)) i HRTEM snimcima (dole desno).

TEM analiza je pokazala formiranje sfernih nanočestica zlata sa prečnikom u rasponu od 10 nm do 28 nm, pri čemu je histogram raspodele veličine nanočestica pokazao da je prosečna vrednost prečnika oko 17 nm (Slika 4.5a). Na slici 4.5b prikazani su neaglomerisani nanoštapići zlata, uniformnih dimenzija sa prečnikom približno 8 nm i dužinom od oko 37,5 nm ($AR \sim 4,7$ nm), bez prisustva sfernih čestica, što ukazuje na to da su nanokristali efikasno stabilizovani tokom procesa rasta, uz dobro kontrolisanu formaciju nanostrukture. Pored toga, na HRTEM fotografijama pojedinačnih čestica (Slika 4.5 (gore desno)), uočene su jasno definisane kristalografske strukture sa rastojanjima između ravni od 0,1989 nm za AuNSs i 0,1442 nm za AuNRs, koje odgovaraju (200) i (220) ravnima (JCPDS kartica br. 04-0784). Ove ravni, zajedno sa (111), (222) i (311), vidljive u uzorcima elektronske difrakcije (SAED, Slika 4.5 (dole desno)), potvrđuju karakterističnu kristalografsku strukturu zlata sa površinski centriranom (*fcc*) kubnom rešetkom (Milkić J. i sar., 2019).

4.3.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Unutrašnja morfologija ispitivanih jednoslojnih hidrogelova i nanokompozita analizirana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Pripremljeni uzorci su liofilizirani, nakon čega je analiziran njihov poprečni presek. Dobijene mikrografije na kojima se jasno vidi unutrašnja struktura uzoraka prikazane su na Slici 4.6. Kao što je i ranije pokazano, gama zračenje dovodi do umrežavanja NiPAAm monomera, što rezultira formiranjem stabilne i porozne trodimenzionalne strukture (Spasojević J. i sar., 2015). SEM mikrografije nanokompozitnih uzoraka sintetisanih različitim metodama (Metodom I i II) su pokazale očekivanu vlaknastu i poroznu strukturu, sa jasno definisanim porama i glatkim, neporoznim zidovima (Nikolić N. i sar., 2023). Nanočestice zlata nisu vidljive na prikazanim mikrografijama zbog postupka snimanja i ograničenja instrumenta.

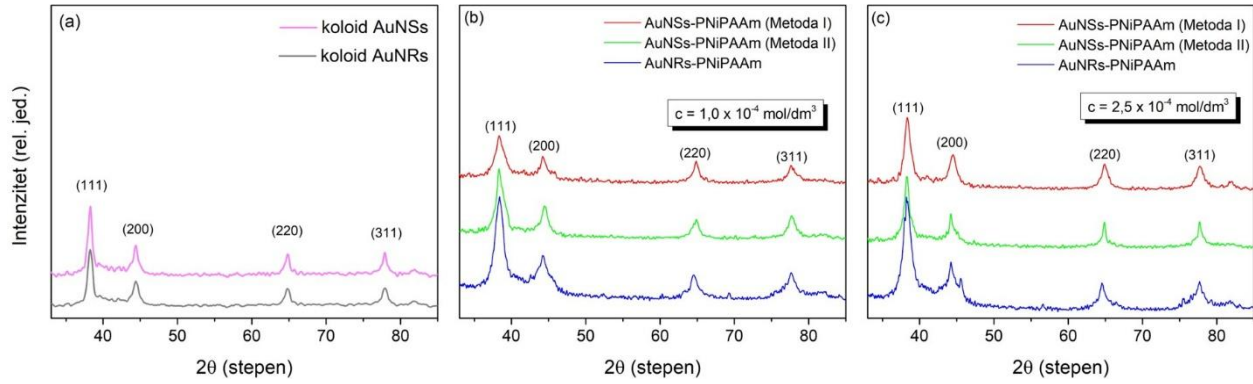


Slika 4.6. FE-SEM mikrofotografije AuNSs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenog Metodom I (a) i AuNSs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenog Metodom II (b).

4.4. STRUKTURNA SVOJSTVA JEDNOSLOJNIH HIDROGELOVA I NANOKOMPOZITA

4.4.1. Mikrostrukturalna karakterizacija rendgenskom difrakcijom

XRD analiza predstavlja pogodnu metodu za strukturno ispitivanje materijala nanometarskih dimenzija, jer omogućava uvid u kristalnu strukturu, potvrdu postojanja kristalnih faza, čistoću uzorka, veličinu kristalita, a u određenim slučajevima i morfologiju. Identifikacija odgovarajućih kristalnih faza ispitivanih sistema izvršena je poređenjem dobijenih difraktograma sa referentnim JCPDS difraktogramima makroskopskih kristala (JCPDS kartica broj 04-0784). Iz prikazanih difraktograma (Slika 4.7) se jasno vidi prisustvo oštih pikova u analiziranim nanokompozitima, što potvrđuje postojanje kristalno uređenih domena. Na osnovu zabeleženih difrakcionih maksimuma na 2θ vrednostima oko $38,3^\circ$, $44,6^\circ$, $64,6^\circ$ i $77,9^\circ$, koji odgovaraju Bragovim refleksijama sa (111), (200), (220) i (311) kristalnih ravni, može se zaključiti da sintetisane nanočestice zlata poseduju dobro definisanu atomsku strukturu karakterističnu za elementarno zlato. Kristalne ravni sa ovim vrednostima odgovaraju površinski centriranoj kubnoj (*fcc*) kristalnoj strukturi nanočestica zlata, a rezultati su u skladu sa standardnim vrednostima (JCPDS kartica br. 04-0784) (Kumar A. i sar., 2019). Difrakcioni maksimumi koji bi ukazivali na prisustvo nečistoća u uzorcima nisu uočeni. Imajući u vidu da su hemijski sintetisane nanočestice, dobijene u Metodi II, u toku formiranja polimerne mreže bile izložene gama zračenju, ova analiza, pored ispitivanja mikrostrukture, takođe istražuje uticaj gama zračenja i apsorbovanih doza na stabilnost i konačnu strukturu nanočestica (Radojković N. i sar., 2024).



Slika 4.7. Difraktogrami koloidnih nanočestica (a), Au-PNIPAAm hidrogel nanokompozita različitih inicijalnih koncentracija AuNPs, $c=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (b) i $c=2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (c).

Prisustvo jasno definisanih difrakcionih maksimuma kristalnih ravni nedvosmisleno pokazuju da gama zračenje, primenjeno tokom procesa formiranja polimerne matrice u Metodi II, ne utiče na kristalnu strukturu inkorporiranih nanočestica. Intenzivan pik na $2\theta = 38,3^\circ$ ukazuje na preferencijalni rast u (111) pravcu, a javlja se kao rezultat formiranja kristala molekularne veličine ponavljanjem atomskih jedinica na specifičnim razdaljinama i vremenskim intervalima. Veličina kristalnih domena izračunata je primenom Debay-Sherrer-ove formule, koristeći širinu sva četiri pika (JCPDS kartica br. 04-0784) (Azad Md. A. S. i sar., 2025; Ali Md. H. i sar., 2023):

$$D_{Sch} = \frac{k_c \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.3)$$

gde je k_c Šereroва konstanta (najčešće 0,9), λ talasna dužina koja zavisi od tipa korišćenog X-zračenja, β širina pika na polovini visine (FWHM) izražena u radijanima, a θ difrakcioni ugao. Pored veličine kristalita, u cilju što detaljnije mikrostrukturne analize, određeni su sledeći parametri: deformacija kristalita (ϵ) primenom Williamson-Hall metode, površinski napon (σ) primenom modifikovane Williamson-Hall metode, gustina dislokacija (δ_D), parametar kristalne rešetke (a) i međuravansko rastojanje (d). Imajući u vidu da su nanočestice inkorporirane u polimerne matrice, primenom navedenih metoda moguće je odrediti, pored same veličine kristalita, i vrstu napona kome su nanočestice izložene (kompresija ili istezanje), kao i vrednost deformacije do koje pri tome dolazi. Williams-Hall metoda, opisana jednačinom:

$$\beta \cos \theta = \frac{k_c \lambda}{D_{WH}} + 4\epsilon \sin \theta \quad (4.4)$$

omogućava izračunavanje veličine deformacije (ϵ) iz nagiba crtanjem zavisnosti $\beta \cos \theta - \sin \theta$. Vrednost površinskog napona kome su čestice izložene se može odrediti primenom modifikovane Williams-Hall jednačine:

$$\beta \cos \theta = \frac{k_c \lambda}{D_{WHM}} + \frac{4\sigma \sin \theta}{Y} \quad (4.5)$$

gde je Y teorijska vrednost Jungovog modula elastičnosti za zlato ($Y_{Au}=78 \text{ GPa}$), dok je vrednost površinskog napona (σ) dobijen iz nagiba krive zavisnosti $\beta \cos \theta - \sin \theta$. Vrednosti ostalih ispitivanih parametara, određeni su primenom sledećih jednačina:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4.6)$$

$$a = d(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (4.7)$$

$$\delta_D = \frac{15\beta\cos\theta}{4aD_{Sch}} \quad (4.8)$$

pri čemu h , k i l predstavljaju Milerove indekse kristalografskih ravni (Azad Md. A. S. i sar., 2025; Spasojević J. i sar., 2017; Theivasanthi T. i Alagar M., 2012; Mote V. D. i sar., 2012; Subbaiah Y. P. V. i sar., 2006). Vrednosti parametara dobijenih mikrostrukturnom analizom ispitivanih nanokompozitnih sistema prikazani su u Tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Vrednosti mikrostrukturnih parametara jednoslojnih Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenih XRD analizom.

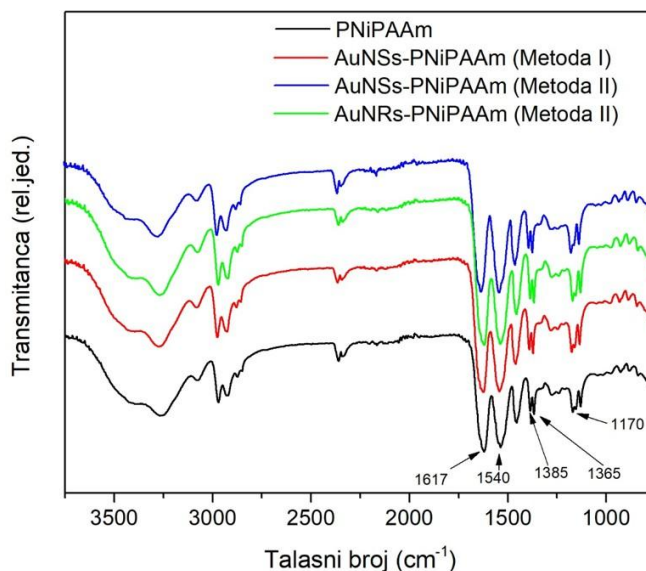
uzorak	$c(NPs)$, mol/dm^3	D_{Sch} , nm	d	a	$\epsilon \times 10^3$, %	σ , GPa	$\delta_D \times 10^{-16}$, $1/m^2$
<i>AuNSs-PNiPAAm</i> (Metoda I)	$1,0 \times 10^{-4}$	10,10	0,2109	0,4072	-6,3	-0,49	3,5
<i>AuNSs-PNiPAAm</i> (Metoda II)		12,31	0,2109	0,4072	-2,6	-0,20	2,0
<i>AuNSs-PNiPAAm</i> (Metoda I)	$2,5 \times 10^{-4}$	9,02	0,2114	0,4075	-3,6	-0,28	1,5
<i>AuNSs-PNiPAAm</i> (Metoda II)		16,25	0,2114	0,4075	-0,9	-0,08	0,9

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 4.2, može se uočiti uticaj metode sinteze i početne koncentracije jona i nanočestica zlata na veličinu kristalita i ostale mikrostrukturne parametre. U uzorcima dobijenim Metodom I (*in situ* sinteza) formirane su manje čestice, što ukazuje da je rast kristalita više ograničen već postojećim polimernim lancima između kojih se odvija rast nanočestica. Dodatni efekat koji utiče na formiranje nanočestica manjeg kristalnog domena su i više vrednosti površinskog napona (od -0,20 do -0,49 GPa za nižu i od -0,08 do -0,28 GPa u slučaju više koncentracije). Ovaj rezultat ukazuje da su čestice sintetisane Metodom I izložene intenzivnijoj kompresiji, što posledično dovodi do većih deformacija kristalnog domena (veće vrednosti ϵ), a samim tim i do formiranja manjih nanočestica. Nasuprot tome, kod uzoraka sintetisanih Metodom II polimerna mreža se formira oko već sintetisanih i kristalno uređenih nanočestica, čime se zadržava njihova veća kristaliničnost. Tokom procesa ozračivanja može doći i do delimične agregacije ili sekundarnog rasta, što dodatno doprinosi povećanju efektivne veličine kristalita. Takođe, kod Metode II povećana koncentracija inicijalno formiranih nanočestica pogoduje njihovoj međusobnoj interakciji i spajanju tokom polimerizacije, pa veličina kristalita raste (do 16 nm). Vrednosti međuravanskog rastojanja (d) i parametra kristalne rešetke (a) ostaju približno konstantne za sve uzorke, što ukazuje da se kristalna struktura zlata ne menja značajno tokom sinteze. Vrednosti deformacija kristalita (ϵ) i napona (σ) dobijene na osnovu Šererove i Williamson-Hall-ove analize ukazuju da su svi uzorci izloženi kompresionim naprezanjima, što se vidi po negativnim vrednostima ovih parametara. Kompresioni karakter deformacija rezultat je kontrakcije kristalne rešetke usled ugradnje atoma zlata u ograničenom prostoru polimerne matrice i pojave defekata tokom rasta nanokristalita. Ove deformacije su izraženije kod uzoraka sintetisanih *in situ* (Metoda I), što je u skladu sa manjim vrednostima veličine kristalita (D_{Sch}), imajući u vidu da sitniji kristaliti imaju veću površinsku energiju i više defekata, pa se u njima akumuliraju veća unutrašnja naprezanja. Gustina dislokacija (δ_D), sledi isti trend, te su tako veće vrednosti zabeležene kod uzoraka sa manjim kristalitima i većim unutrašnjim naprezanjima, dok

uzorci sa većim kristalinitima (Metoda II) imaju nižu vrednost δ_D , što ukazuje na manji broj defekata (Kumar A. i sar., 2019; Spasojevic i sar., 2017). Ovi rezultati potvrđuju da mikrostrukturne razlike između dve metode sinteze ne utiču samo na veličinu kristalita, već i na unutrašnju stabilnost kristalne rešetke i broj strukturnih defekata u formiranim nanokompozitima.

4.4.2. Ispitivanje nanokompozita infracrvenom spektroskopijom sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR)

FTIR spektroskopija je tehnika za analizu hemijske strukture hidrogelova koja omogućava identifikaciju karakterističnih funkcionalnih grupa specifičnih za polimer. Kod hidrogelova, posebno kod nanokompozita, FTIR se koristi za potvrdu uspešnosti sinteze i detekciju funkcionalnih grupa poput hidroksilnih, amidnih i karbonilnih. Važno je napomenuti da nanočestice mogu uticati na molekulsku strukturu hidrogelova kroz promene u intenzitetu vodoničnih veza, elektrostatičkih interakcija ili kroz koordinaciju sa funkcionalnim grupama polimera. Ove promene se manifestuju kao promene u talasnim brojevima i varijacije u intenzitetu karakterističnih traka u FTIR spektru. Za ispitivanje molekularne strukture sintetisanih AuNSs- i AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita korišćena je infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom, a dobijeni spektri prikazani su na Slici 4.8. Ova tehnika omogućava uvid u elektronske interakcije između prisutnih nanočestica i specifičnih funkcionalnih grupa polimernih lanaca.



Slika 4.8. FTIR spektri PNiPAAm hidrogelova i Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita.

Odsustvo karakterističnog pika na 960 cm^{-1} , koji je povezan sa C–H vibracijama u C=C dvostrukoj vezi *N*-izopropilakrilamida, ukazuje na uspešnu polimerizaciju monomera (Dueramae I. i sar., 2023). Široka traka u opsegu od $3700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ potiče od N–H valencioničkih vibracija sekundarnog amida u PNiPAAm-u. Dve karakteristične trake na 1385 cm^{-1} i 1365 cm^{-1} se odnose na valencione vibracije C–H veze u izopropil grupi. Amidna traka I, koja je karakteristična za ovu klasu jedinjenja, potiče najvećim delom od valencione C=O vibracije u opsegu između 1617 cm^{-1} i 1635 cm^{-1} i njen položaj zavisi od jačine prisutnih vodoničnih veza, dok je amidna traka II uočena na oko 1540 cm^{-1} i potiče od N–H deformacionih vibracija u ravni koje se kupuju sa valencionim C–N vibracijama. Asimetrično istezanje C–H zabeleženo je u opsegu $3000\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$, dok je simetrično istezanje C–H primećeno između 2400 i 2100 cm^{-1} . Pik na vrednosti od oko 1170 cm^{-1}

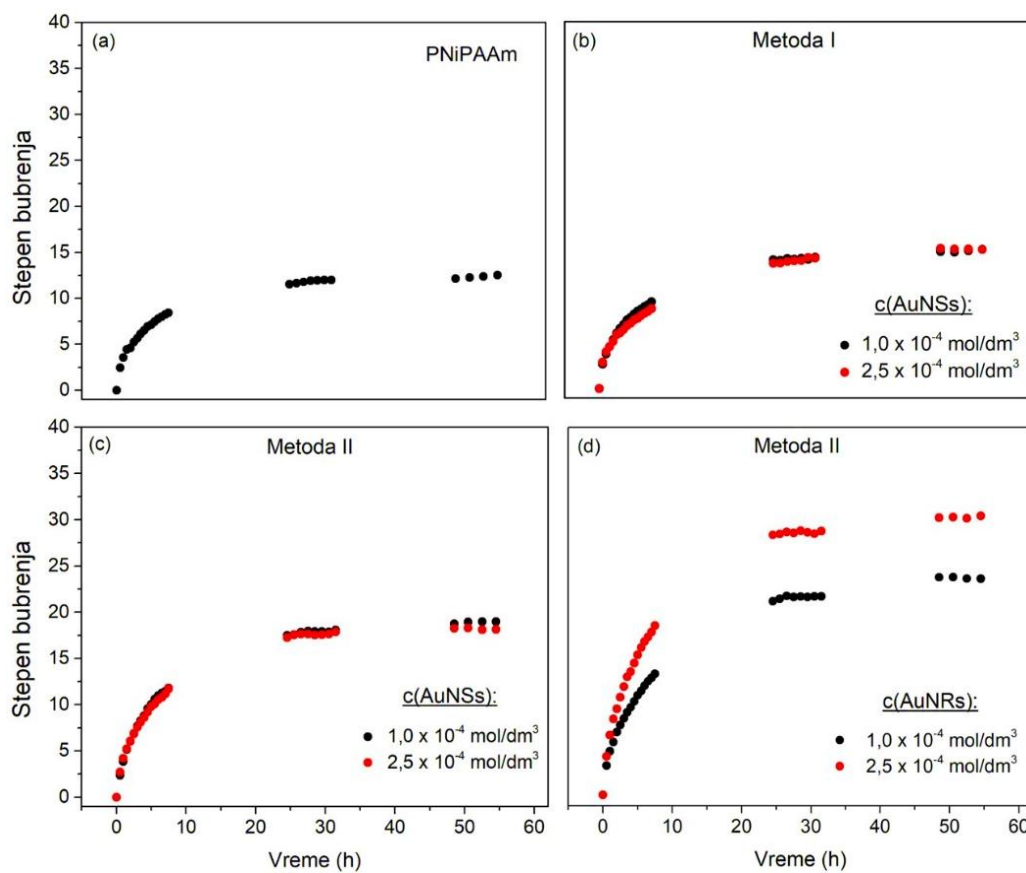
potiče iz amidne trake III i odgovara C–N valencionim vibracijama koje se kupluju sa N–H deformacionim vibracijama. Svi navedeni pikovi u spektru potvrđuju prisustvo ključnih funkcionalnih grupa koje čine hemijsku strukturu PNiPAAm-a (Dueramae I. i sar., 2023; Dusunceli N. i sar., 2021; Milosavljević S., 2014). S druge strane, nanočestice ne pokazuju karakteristične apsorpcione trake koje su tipične za polimerne strukture. Međutim, polimerni lanci ostvaruju interakcije sa prisutnim nanočesticama što dovodi do smanjenja intenziteta amidnih traka I i II. Kod uzoraka sa nanosferama i nanoštapićima dolazi do smanjenja apsorbanca, pri čemu je taj efekat uočljiviji kod nanoštapića. Ova razlika proizilazi iz veće specifične površine nanoštapića i njihove izraženije tendencije ka interakciji sa segmentima polimernih lanaca. Ovo vezivanje smanjuje broj dostupnih hidrofilnih amidnih veza, što utiče na ukupnu apsorbanca uzorka (Yadav R. i sar., 2021). Značajno je primetiti pomeranje amidne trake I sa 1617 cm^{-1} kod čistog PNiPAAm-a na 1636 cm^{-1} kod AuNRs-PNiPAAm nanokompozita, što verovatno ukazuje na interakciju tipa donor-akceptor (Spasojević i sar., 2017; Spasojević i sar., 2015). Pored toga, sličnost u spektralnim karakteristikama PNiPAAm-a i AuNSs-PNiPAAm nanokompozita (Metoda I) ukazuje da gama zračenje korišćeno u *in situ* sintezi AuNSs-a nije uticalo na makromolekulska strukturu polimera. Na osnovu analize FTIR spektara, kao i identifikacije specifičnih pikova koji odgovaraju isitivanom polimeru, može se zaključiti da je sinteza nanokompozita uspešno izvedena.

4.5. FIZIČKO-HEMIJSKA SVOJSTVA JEDNOSLOJNIH HIDROGELOVA I NANOKOMPOZITA

Imajući u vidu da su sposobnost apsorpcije velike količine tečnosti i termoosetljivost PNiPAAm hidrogela ključne karakteristike ove klase materijala, fizičko-hemijska karakterizacija uključuje tri različita eksperimenta koja će biti prikazana u ovom poglavlju, a to su: ispitivanje procesa bubrenja, praćenje procesa otpuštanja tečnosti, odnosno kontrakcije i određivanje temperature faznog prelaza.

4.5.1. Kinetička studija bubrenja

Kako bi se ispitalo ponašanje hidrogelova i odgovarajućih nanokompozita u destilovanoj vodi na sobnoj temperaturi, izvršena su ispitivanja kinetike bubrenja. Proces bubrenja zavisi od različitih faktora, pre svega od hemijskog sastava i strukture polimerne mreže, gustine umreženja i fleksibilnosti polimernih lanaca, ali i od uslova okruženja koji su u korelaciji sa potencijalnom primenom. Kapacitet bubrenja (jed. 3.2) predstavlja ključno svojstvo koje utiče na sve druge parametre, kao i na mogućnosti primene materijala (Spasojević J. i sar., 2015). Krive bubrenja čistog PNiPAAm hidrogela i odgovarajućih nanokompozita sintetisanih različitim metodama prikazane su na Slici 4.9. Poređenjem dobijenih rezultata jasno se uočava uticaj prisustva nanočestica na kinetiku procesa i ravnotežni stepen bubrenja.



Slika 4.9. Krive bubrenja PNiPAAm hidrogela (a), AuNSs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenih Metodom I (b) i Metodom II (c), i AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenih Metodom II (d).

Ravnotežni stepen bubrenja (SD_{eq}) je određen prema prethodno prikazanoj jednačini (jed. 3.2), pri čemu se za izračunavanje koristi masa uzorka na kraju procesa bubrenja tj. u ravnotežnom stanju (m_{eq}). Pored kapaciteta bubrenja, neophodno je detaljno razmotriti i kinetičke parametre koji opisuju dinamiku bubrenja, kako bi se dobila potpunija slika o ovom procesu. To podrazumeva analizu kinetičkih faktora koji doprinose boljem razumevanju mehanizma i toka ovog procesa. Za proračun kinetičkih parametara difuzije u ovom istraživanju primenjen je model koji se zasniva na eksponencijalnoj zavisnosti (Peppas N.A. i sar., 1983):

$$\frac{SD}{SD_{eq}} = kt^n \quad (4.9)$$

gde je k kinetička konstanta brzine koja zavisi od polimerne strukture, dok eksponent n opisuje mehanizam transporta tečnosti unutar polimerne matrice. Parametar SD predstavlja stepen bubrenja u trenutku t , dok je SD_{eq} ravnotežni stepen bubrenja. Logaritamska forma jednačine 4.9 prikazuje linearnu zavisnost za početni stepen bubrenja, odnosno dok povećanje mase hidrogela ne dostigne 60% ($SD/SD_{eq} \leq 0,6$), pri čemu se vrednosti eksponenta n mogu izračunati iz nagiba prave (Prilog I-Slika P-1.):

$$\log \frac{SD}{SD_{eq}} = \log k + n \log t \quad (4.10)$$

U zavisnosti od vrednosti eksponenta n možemo razlikovati različite difuzione mehanizme: (i) Fick-ova difuzija ($n \leq 0,5$), gde je brzina difuzije fluida značajno sporija od brzine relaksacije polimernih lanaca, (ii) ne-Fick-ova (anomalna) difuzija ($0,5 < n < 1$) kada su efekti difuzije i relaksacije polimernih lanaca uporedivi, i (iii) difuzija tipa II ($n = 1$) gde je brzina difuzije veća od brzine relaksacije polimernih lanaca (Radojković N. i sar., 2024; Ostrowska-Czubenko J. i sar., 2015; Taşdelen B. i sar., 2004).

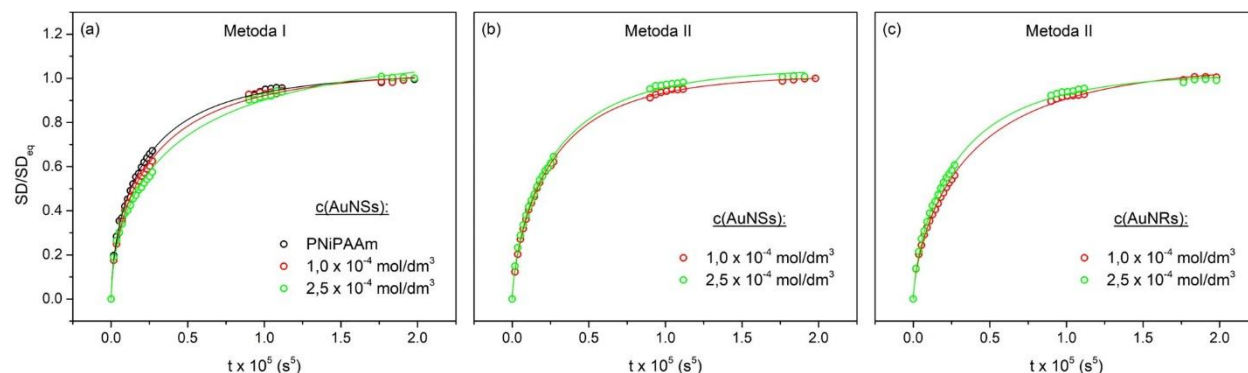
Za određivanje difuzionih koeficijenata korišćene su tri aproksimacije zasnovane na Fikovom zakonu: model za ranu fazu bubrenja (eng. *Early-time model* - jed. 4.11), koji opisuje prvih 60% procesa bubrenja ($SD/SD_{eq} < 0,6$), model za kasnu fazu bubrenja (eng. *Late-time model* - jed. 4.12), koji je primenljiv na završnih 40% procesa ($0,6 < SD/SD_{eq} < 1,0$), i Etter model koji prati proces difuzije tečnosti tokom celokupnog trajanja bubrenja (jed. 4.13) ($0 < SD/SD_{eq} < 1$). Ovi teorijski modeli opisani su sledećim jednačinama:

$$\frac{SD}{SD_{eq}} = 4 \left(\frac{D_{early} \cdot t}{\pi \delta^2} \right)^{1/2} \quad (4.11)$$

$$\frac{SD}{SD_{eq}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left(-\frac{D_{late} \pi^2 \cdot t}{\delta^2} \right) \quad (4.12)$$

$$\frac{SD}{SD_{eq}} = \left[1 - \exp \left(-k' \left(\frac{D_{Etter} \cdot t}{\delta^2} \right)^{a'} \right) \right]^{1/b'} \quad (4.13)$$

gde su D_{early} , D_{late} i D_{Etter} difuzioni koeficijenti dobijeni primenom *Early-time*, *Late-time* i *Etter* modela redom, δ predstavlja debljinu kserogela, dok su a' , b' i k' parametri određeni fitovanjem eksperimentalno dobijenih podataka (Spasojević J. i sar., 2024; Singhal R. i Awasthi S., 2015). Dobijene vrednosti karakterističnih parametara bubrenja i difuzije prikazane su u Tabeli 4.3. Slika 4.10 prikazuje krive bubrenja dobijene modelovanjem primenom Etter modela, dok su dijagrami dobijeni primenom ostala dva modela prikazani u Prilogu (Prilog I-Slika P-2. i P-3.).



Slika 4.10. Etter-ov model za PNiPAAm hidrogel i jednoslojne AuNSs-PNiPAAm hidrogel nanokompozite dobijene Metodom I (a), Metodom II (b) i AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozite dobijene Metodom II (c).

Poređenjem vrednosti dobijenih za ravnotežni stepen bubrenja, jasno se uočava uticaj prisustva nanočestica na povećanje kapaciteta bubrenja hidrogel nanokompozita u odnosu na praznu polimernu matricu (PNiPAAm hidrogel), bez obzira na oblik, veličinu i koncentraciju inkorporiranih nanočestica zlata. Međutim, poređenjem vrednosti SD_{eq} dobijenih za nanokompozite može se zaključiti da nanoštapići dovode do značajnijeg povećanja kapaciteta bubrenja u odnosu na nanosfere. Razlog tome leži u njihovoj specifičnoj geometriji, usled koje se

teže pakuju između polimernih lanaca, što posledično dovodi do širenja polimerne mreže, čime se olakšava difuzija fluida u polimernu matricu. Vrednosti karakterističnog difuzionog eksponenta ($n > 0,5$) ukazuju na to da su u procesu bubrenja uticaji relaksacije polimernih lanaca i difuzije fluida izjednačeni za sve ispitivane sisteme (Radojković N. i sar., 2024).

Tabela 4.3. Vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja (SD_{eq}), difuzionog eksponenta (n) i difuzionog koeficijenta (D) za PNiPAAm hidrogel i Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozite.

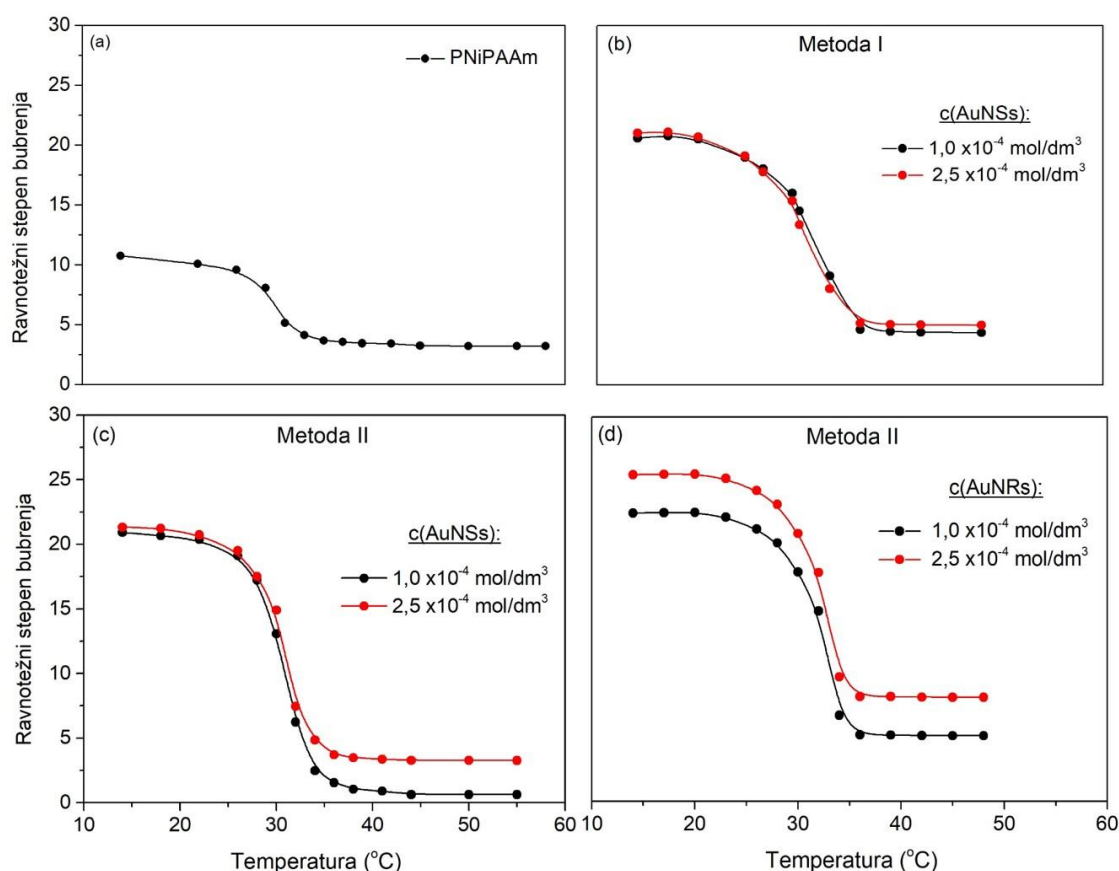
<i>Uzorak</i>	$c(NPs) \times 10^{-4},$ mol/dm^3	SD_{eq}	n	$D_{early} \times 10^8$ cm^2/s	$D_{late} \times 10^8$ cm^2/s	$D_{Etter} \times 10^8$ cm^2/s
<i>PNiPAAm hidrogel</i>	0	12,6	0,51	2,28	2,49	2,31
Metoda I						
<i>AuNSs-PNiPAAm</i>	1,0	15,2	0,59	2,77	2,71	2,57
	2,5	15,1	0,57	2,66	2,70	2,60
Metoda II						
<i>AuNSs-PNiPAAm</i>	1,0	19,0	0,58	2,57	2,71	2,64
	2,5	18,5	0,61	3,11	3,17	3,16
<i>AuNRs-PNiPAAm</i>	1,0	20,1	0,64	2,14	2,32	2,21
	2,5	25,8	0,69	2,40	2,65	2,66

Od tri modela primenjena za opisivanje procesa bubrenja, najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima pokazao je Etter model (Slika 4.10). Dobijene vrednosti difuzionih koeficijenata su istog reda veličine za sve ispitivane sisteme, pri čemu su u većini slučajeva više vrednosti zabeležene kod nanokompozitnih uzoraka u poređenju sa čistom PNiPAAm matricom. Povećanje koncentracije inkorporiranih nanočestica dovodi do porasta koeficijenta difuzije, što prati isti trend uočen i pri poređenju vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja (SD_{eq}), u skladu sa teorijom Reinharta i Peppasa (Reinhart C.T. i Peppas N.A., 1984; Peppas N.A. i Reinhart C.T., 1983), što je posebno izraženo kod uzoraka dobijenih Metodom II. Uporedna analiza pokazala je da se dobijene vrednosti koeficijenata difuzije za različite modele mogu klasifikovati prema sledećem redosledu: Late model > Etter model > Early model, što je u saglasnosti sa ranijim istraživanjima sličnih sistema (Awasthi S., 2015; Singhal R. i Awasthi S., 2015; Mullarney M. P., 2006). Ovi rezultati ukazuju na to da je brzina difuzije vode veća pri višem stepenu hidratacije hidrogelne matrice, pri čemu su najviše vrednosti difuzionih koeficijenata zabeležene za AuNRs-PNiPAAm hidrogelne nanokompozite, pri obe ispitivane koncentracije i tokom završne faze bubrenja. Dodatno, utvrđeno je da svi ispitivani dvoslojni Au-PNiPAAm hidrogel nanokompoziti pokazuju tipične vrednosti difuzionih koeficijenata za difuziju vode u polimernim sistemima (10^{-9} - 10^{-8} cm^2/s), što ukazuje na generalno brzu difuziju (Spasojević J., doktorska disertacija, 2016).

4.5.2. Termoosetljivost hidrogelova i nanokompozita

Temperatura faznog prelaza (VPTT) za PNiPAAm hidrogelove i Au-PNiPAAm nanokompozite ispitana je praćenjem ravnotežnog stepena bubrenja u temperaturnom opsegu od 12 do 48 °C u destilovanoj vodi, a dobijene krive prikazane su na Slici 4.11. Diferencijacijom prikazanih krivih određena je tačka na kojoj se dešava najveća promena u stepenu bubrenja, odnosno temperatura faznog prelaza (VPTT), a rezultati su prikazani u Tabeli 4.4. PNiPAAm je jedan od najčešće proučavanih polimera sa temperaturno-zavisnim svojstvima, zbog svoje

sposobnosti da prolazi kroz naglu tranziciju iz jedne u drugu konformaciju (iz konformacije zavojnice u globularnu konformaciju) kao odgovor na temperaturne promene u okruženju. Na temperaturama ispod VPTT, PNiPAAm pokazuje izduženu hidrofilnu konformaciju lanca, što omogućava vezivanje vode i bubrenje hidrogela. Međutim, kada se temperatura poveća iznad VPTT, narušava se ravnoteža između hidrofilnih i hidrofobnih interakcija kod molekula polimera i vode, pri čemu dolazi do pucanja vodoničnih veza, gubitka vode i skupljanja hidrogela (Xu X. i sar., 2020). Zbog činjenice da je temperatura faznog prelaza PNiPAAm hidrogela bliska telesnoj temperaturi, ovaj polimer je postao jedan od najdetaljnije istraženih termooosetljivih materijala sa širokom primenom, posebno u oblasti biomedicine. Ipak, treba istaći da ovaj hidrogel pruža široke mogućnosti primene u oblastima gde se može iskoristiti kombinovani efekat termičke osetljivosti polimera i elektroprovodljivosti metalnih nanočestica koje su ugrađene u njegovu strukturu. Dodavanje provodnih komponenti, kao što su Au nanočestice, u PNiPAAm polimernu mrežu dovodi do transformacije u elektroprovodljive hidrogel sisteme, čime PNiPAAm postaje osetljiv na električne stimuluse, što značajno proširuje spektar potencijalnih primena u različitim oblastima (Deng Z i sar., 2022).



Slika 4.11. Ravnotežni stepen bubrenja PNiPAAm hidrogela (a), AuNSs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenih Metodom I (b) i Metodom II (c), kao i AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenih Metodom II (d) na različitim temperaturama.

Zbog potencijalne primene ovih materijala, ključno je proceniti kako inkorporacija Au nanočestica različitog oblika i koncentracija utiče na temperaturu faznog prelaza. Kao što se i može videti sa Slike 4.11, VPTT se blago povećava kod uzoraka sa inkorporiranim nanočesticama, bez obzira na to da li su oni sintetisani Metodom I ili Metodom II. Imajući u vidu da tokom ovog

procesa dolazi do raskidanja vodoničnih veza i kolapsa hidrogela, može se zaključiti da prisustvo nanočestica modifikuje VPTT na dva načina: one deluju kao fizička barijera koja ometa kretanje i integraciju polimernih lanaca, a tako i oslobađanje vode, dok s druge strane njihovo prisustvo povećava broj formiranih vodoničnih veza sa specifičnim grupama polimera. Zbog navedenih procesa, kod hidrogel nanokompozita, temperatura faznog prelaza je pomerena ka višim vrednostima. Najveće povećanje VPTT zabeleženo je kod uzoraka sa hemijski sintetisanim nanoštapićima. Kako AuNRs zauzimaju veći prostor i teže se ugrađuju između polimernih lanaca, njihova geometrija ima značajan uticaj na ove procese. Pored toga, u slučaju Metode II, polimerna matrica je pripremljena u prisustvu prethodno sintetisanih nanočestica, što je dovelo do formiranja većih pora. Dodatno, iz prikazanih rezultata se može zapaziti da koncentracija inkorporiranih nanočestica nema značajan uticaj na VPTT (Radojković N. i sar., 2024; Shi Q. i sar., 2019; Spasojević J. i sar., 2015).

Tabela 4.4. Vrednosti temperature faznog prelaza za PNiPAAm hidrogel i Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozite.

<i>Uzorak</i>	<i>c(NPs) x 10⁻⁴, mol/dm³</i>	<i>VPTT, °C</i>
<i>PNiPAAm hidrogel</i>	0	30,1
<i>Metoda I</i>		
<i>AuNSs-PNiPAAm</i>	1,0	30,7
	2,5	30,9
<i>Metoda II</i>		
<i>AuNSs-PNiPAAm</i>	1,0	31,0
	2,5	31,1
<i>AuNRs-PNiPAAm</i>	1,0	32,5
	2,5	32,6

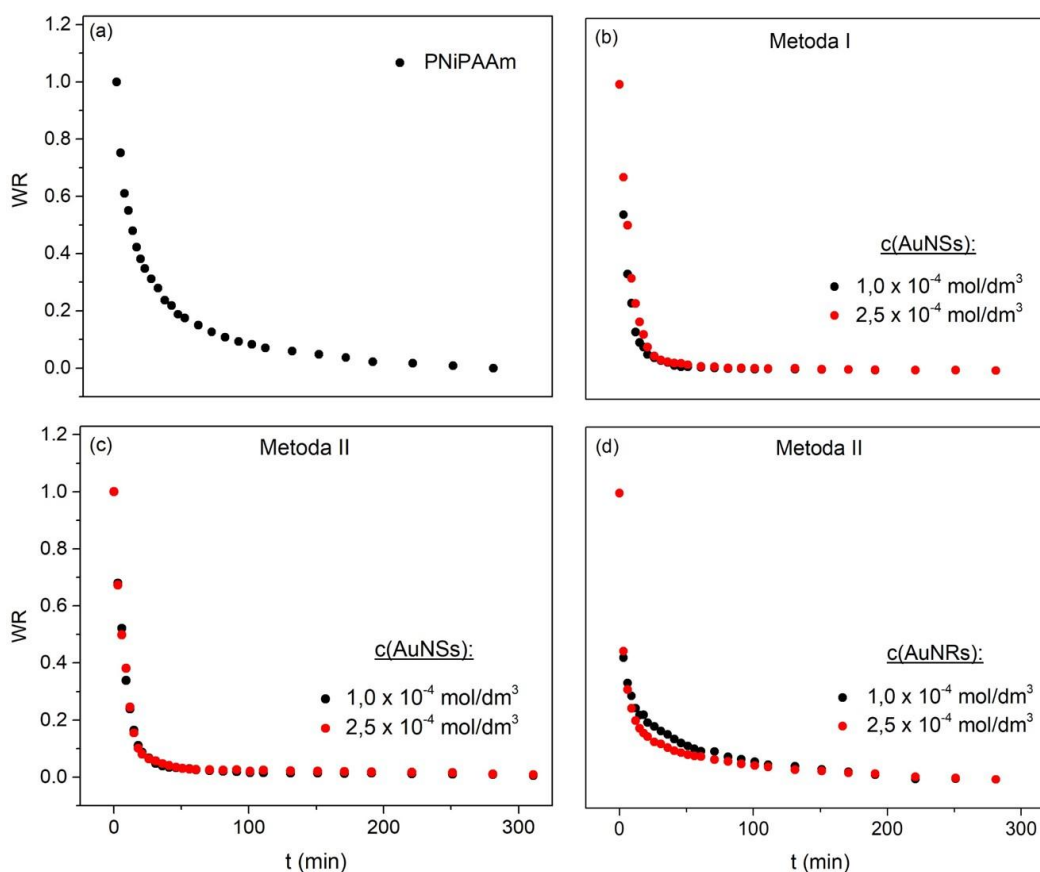
Analiza dobijenih vrednosti ukazuje da oblik inkorporiranih nanočestica ima uticaj na temperaturu zapreminskog faznog prelaza. Dok nanosfere, usled simetrične geometrije i dimenzija oko 20 nm, ostvaruju tačkaste kontakte sa polimernim lancima, nanoštapići, sa dužinom od približno 50 nm, omogućavaju produženu interakciju duž svoje uzdužne ose. Ovakva geometrija pogoduje većem broju kontakata između površine nanoštapića i funkcionalnih grupa PNiPAAm lanaca. Kao posledica brojnijih interakcija, potrebna je veća količina toplote da bi došlo do narušavanja uspostavljenih veza i prelaza sistema iz nabubrelog u kontrahovano stanje. U skladu s tim, prisustvo nanoštapića rezultira povećanjem VPTT vrednosti u poređenju sa čistom PNiPAAm matricom i uzorcima sa nanosferama (Radojković N. i sar., 2024; Yadav R. i sar., 2021).

4.5.3. Kinetička studija kontrakcije

Ispitivanje procesa kontrakcije (dehidratacije) sprovedeno je sa ciljem utvrđivanja uticaja inkorporacije nanočestica zlata na ponašanje nanokompozitnih sistema pri temperaturama iznad temperature faznog prelaza (VPTT). Uzorci, koji su prethodno dostigli ravnotežni stepen bubrenja u vodi na sobnoj temperaturi, prebačeni su u vodu temperature 48 °C radi praćenja kinetike kontrakcije. Stepenn kontrakcije (*eng. water retention, WR*) izračunat je korišćenjem jednačine 3.3, a dobijeni rezultati prikazani su na Slici 4.12. Rezultati pokazuju da dolazi do naglog smanjenja sadržaja vode u početnoj fazi procesa, nakon čega sledi postepeno smanjenje do uspostavljanja ravnotežnog stanja. Smatra se da brzina kontrakcije, r_d , prati kinetiku prvog reda i može se opisati sledećom jednačinom (Radojković N. i sar., 2024; Zhao Z. X. i sar., 2008):

$$r_d = - (dq_t/dt) = K_d (q_t - q_{md}) \quad (4.14)$$

pri čemu je r_d brzina kontrakcije, K_d konstanta brzine, a q_t i q_{md} mase hidrogelova u određenom trenutku t i na kraju procesa kontrakcije, redom.



Slika 4.12. Krive kontrakcije PNiPAAm hidrogela (a), AuNSs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenih Metodom I (b) i Metodom II (c), i AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozita dobijenih Metodom II (d).

Za kvantitativnu analizu kinetike procesa kontrakcije korišćena je logaritamska zavisnost prikazana sledećom jednačinom, koja omogućava određivanje konstante brzine procesa kontrakcije (K_d) iz nagiba krive (Prilog I - Slika P-4.):

$$\ln \left[\frac{q_t - q_{md}}{q_0 - q_{md}} \right] = -K_d \cdot t \quad (4.15)$$

U ovoj jednačini, kao i u prethodno navedenoj, K_d predstavlja konstantu brzine kontrakcije, q_t je masa hidrogela u određenom vremenskom trenutku t , q_0 je masa hidrogela u ravnotežnom nabubrelo stanju ($t = 0$), q_{md} je masa na kraju procesa, dok t označava vreme (Spasojević J. i sar., 2015; Zhao Z. X. i sar., 2008). Vrednosti konstante brzine kontrakcije (K_d) dobijene iz nagiba dijagrama $\ln[q_t - q_{md}/q_0 - q_{md}]$ u odnosu na vreme (t), date su u Tabeli 4.5. Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da inkorporirani nanoštapići, sintetisani Metodom II, imaju najveći uticaj na proces kontrakcije kod PNiPAAm-a, jer ubrzavaju oslobađanje medijuma iz polimerne matrice, što se, kao i u prethodnim objašnjenjima, može pripisati njihovom specifičnom obliku i veličini. Očekivano, ovakav rezultat je u skladu sa ranije donetim zaključcima iz fizičko-hemijske karakterizacije uzoraka. Dakle, uzorak koji ima najveći stepen bubrenja i najveću vrednost

temperature faznog prelaza (AuNRs-PNiPAAm sintetisan Metodom II), takođe pokazuje i najveću vrednost brzine kontrakcije na temperaturama iznad VPTT (Radojković N. i sar., 2024).

Tabela 4.5. Konstante brzine kontrakcije za PNiPAAm hidrogel i Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozite.

<i>Uzorak</i>	<i>c(NPs) x 10⁴, mol/dm³</i>	<i>K_d x 10³, 1/min</i>
<i>PNiPAAm hidrogel</i>	0	5,1
Metoda I		
<i>AuNSs-PNiPAAm</i>	1,0	11,8
	2,5	11,2
Metoda II		
<i>AuNSs-PNiPAAm</i>	1,0	12,1
	2,5	10,7
<i>AuNRs-PNiPAAm</i>	1,0	11,9
	2,5	12,3

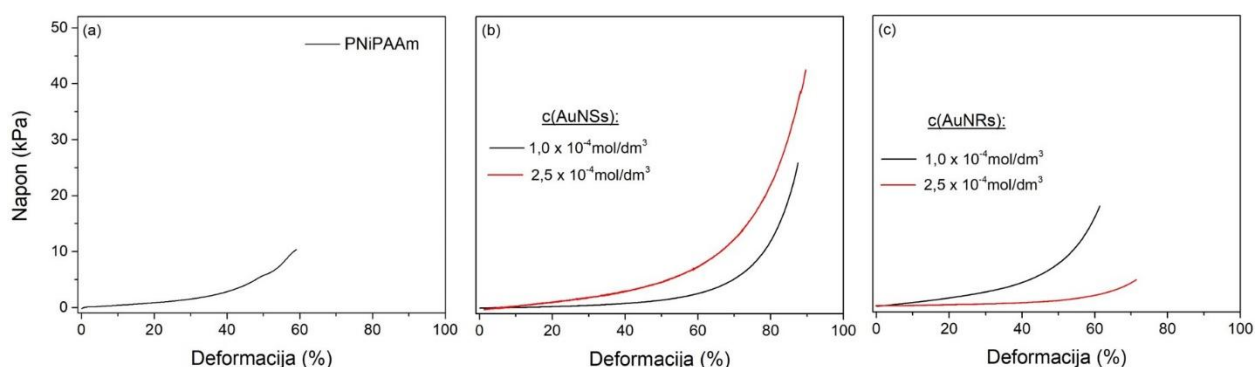
Rezultati kompletne fizičko-hemijske karakterizacije pokazali su da sintetisani nanokompoziti zadržavaju osnovna svojstva hidrogelova kao materijala uz modifikovane karakteristike koje proizilaze od interakcija nanočestica i polimerne matrice. Kontrolom oblika i koncentracije nanočestica omogućeno je dobijanje materijala sa prilagođenim svojstvima i predvidljivim odgovorom na spoljašnje stimulanse. U poređenju sa AuNSs, AuNRs su pokazali izraženiji efekat u svim praćenim procesima, potvrđujući da morfologija nanočestica značajno doprinosi kontroli funkcionalnosti nanokompozita. Ovaj deo istraživanja pruža jasniji uvid u vezu između karakteristika nanočestica i ključnih svojstava sintetisanih materijala, čime se omogućava kontrolisano projektovanje sistema sa unapred definisanim performansama za primene u različitim oblastima.

4.6. MEHANIČKA SVOJSTVA JEDNOSLOJNIH HIDROGELOVA I NANOKOMPOZITA

U pogledu primene, hidrogelovi su veoma često izloženi dinamičkim mehaničkim opterećenjima kao što su istezanje, kompresija i uvijanje, što postavlja visoke zahteve u smislu njihovih mehaničkih karakteristika. Uporedo sa razvijanjem hidrogelova kao klase materijala, brojna istraživanja su se bavila unapređenjem mehaničkih svojstava ovih materijala, a sve u cilju proširenja potencijalne primene. Zbog njihove specifične strukture i sličnosti sa biološkim tkivima, posebna pažnja je posvećena modifikovanju materijala kroz različite načine sinteze i kombinacije polimera, u cilju dostizanja mehaničkih karakteristika nekih bioloških tkiva kao što su određene grupe mišića, tkiva i ligamenata. I pored toga, može se reći da hidrogelovi i dalje zaostaju za biološkim tkivima kada je reč o mehaničkoj otpornosti, te da još uvek ima prostora za modifikaciju i unapređenje ovakvih sistema. Na primer, zatezna čvrstoća prirodnih tkiva poput tetiva i ligamenata dostiže vrednosti u opsegu od 49 do 65 MPa, dok kod sintetičkih polimernih materijala može iznositi od nekoliko do nekoliko desetina MPa. Nasuprot tome, hidrogelovi sa visokim sadržajem vode (> 50%) obično pokazuju znatno nižu zateznu čvrstoću (Ugrinović U. i sar., 2024).

Kada su u pitanju jednoslojni Au-PNiPAAm hidrogel nanokompoziti, ispitani su uzorci sintetisani Metodom II, jer su upravo ovi sistemi korišćeni u nastavku istraživanja koji je obuhvatao sintezu dvoslojnih sistema. Ispitivanjem mehaničkih svojstava primenom sile kompresije u statičkom modu, dobijene su vrednosti karakterističnih parametara: sila kompresije (σ_c), kapacitet deformacije (M_s), i modul kompresibilnosti (E_c). Ponašanje PNiPAAm hidrogela pod dejstvom sile kompresije pokazuje određene sličnosti sa ponašanjem elastomera kada su izloženi deformacijama. Tokom procesa mogu se identifikovati tri karakteristične faze. U početnoj

fazi, do približno 20% relativne deformacije, hidrogel ispoljava gotovo linearno-elastično ponašanje, uz proporcionalan odnos između napona i deformacije, pri čemu se struktura polimerne mreže ne narušava značajno. Daljim povećanjem napona (u opsegu od 20 do 40% deformacije), deformacija raste, a polimerni lanci postaju manje elastični i počinju da se deformišu (razvlače) što dovodi do trajnih promena u strukturi. Na visokom stepenu deformacije (iznad 50%) dolazi do naglog porasta unutrašnjeg napona, što se manifestuje naglim porastom sile na napon-deformacionoj krivi (Slika 4.13a), a završava se pucanjem uzorka (Ugrinović U. i sar., 2024; Dusunceli N. i sar., 2021; Puleo G.L. i sar., 2013). Imajući u vidu dobijene rezultate, može se zaključiti da hidrogelovi na bazi PNiPAAm-a pokazuju visokoeleastično ponašanje uz ograničene vrednosti mehaničke čvrstoće, što ga čini pogodnim za upotrebe koje ne zahtevaju velika opterećenja. Kako bi se opseg primene proširio, mehaničke karakteristike se mogu značajno unaprediti kombinacijom PNiPAAm-a sa drugim polimerima ili dodatkom specifičnih nanopunioca.



Slika 4.13. Napon-deformacija krive za PNiPAAm hidrogel (a), AuNSs-PNiPAAm (b) i AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozite (c) dobijene Metodom II.

Kao što je prikazano na odgovarajućim dijagramima (Slika 4.13b i 4.13c), inkorporacija nanočestica zlata u polimernu matricu rezultira značajnim poboljšanjem njenih mehaničkih svojstava. Ovo poboljšanje je naročito izraženo u slučaju nanosfera, što ukazuje da karakteristike nanočestica značajno utiču na mehaničku stabilnost i otpornost materijala na deformaciju. Pored geometrije nanočestica, na uočeno povećanje mehaničke čvrstoće mogu uticati i njihova disperzija unutar polimerne mreže, intenzitet međufaznih interakcija sa polimernim lancima, kao i promene efektivne gustine umreženja nastale njihovom inkorporacijom (Spasojević J. i sar., 2015). Navedeni faktori mogu doprineti efikasnijem prenosu naprezanja kroz matricu i povećanoj otpornosti materijala na deformaciju. Pretpostavlja se da nanosfere, usled svoje geometrije i odnosa površine i zapremine, mogu ostvariti efikasnije interakcije sa funkcionalnim grupama polimera, čime doprinose formiranju dodatnih tačaka umrežavanja i deluju kao mehanička ojačanja u strukturi. Ovakva strukturalna uloga nanosfera ogleda se u značajnom poboljšanju mehaničkih karakteristika nanokompozita, pri čemu AuNSs-PNiPAAm materijali mogu izdržati opterećenja u rasponu od 20 do 40 kPa, uz sposobnost da pretrpe deformacije do čak 90% bez narušavanja strukture matrice. Poređenjem uzoraka sa različitim koncentracijama nanosfera, može se zaključiti da uzorci sa većom koncentracijom mogu izdržati veće opterećenje ($\sigma_c = 42,4 \text{ kPa}$) uz približno istu deformaciju ($M_s = 90\%$) (Tabela 4.6). Nasuprot tome, sistemi sa nanoštapićima pokazuju skromnije poboljšanje mehaničkih svojstava. Uočene razlike mogu biti povezane sa drugačijom organizacijom AuNRs unutar polimerne mreže, njihovom raspodelom i prirodom interakcija sa polimernim lancima (Radojković N. i sar., 2025). Iako prisustvo nanoštapića može

omogućiti blago povećanje stepena deformacije u odnosu na čistu PNiPAAm matricu, maksimalna sila koju materijal može podneti pre loma ostaje na nivou sličnom onome koji pokazuje sam polimerni hidrogel. Za razliku od nanosfera, povećanje koncentracije nanoštapića nepovoljno utiče na mehanička svojstva uzoraka, što se manifestuje niskom maksimalnom silom kompresije pre loma (4,4 kPa).

Tabela 4.6. Karakteristični parametri dobijeni mehaničkom analizom u statičkom režimu.

<i>Uzorak</i>	<i>c(NPs) x 10⁻⁴, mol/dm³</i>	<i>σ_c, kPa</i>	<i>M_s, %</i>	<i>E_c, kPa</i>
<i>PNiPAAm hidrogel</i>	0	10	59	1,31
<i>AuNSs-PNiPAAm</i>	1,0	25,9	88	1,70
	2,5	42,4	90	1,82
<i>AuNRs-PNiPAAm</i>	1,0	17,0	62	1,52
	2,5	4,4	72	1,41

Rezultati prikazani u Tabeli 4.6 pokazuju da se vrednosti modula kompresibilnosti (E_c) kreću u vrlo malom opsegu, bez obzira na značajne razlike u vrednostima ostalih parametara. Razlog tome je činjenica da se modul kompresibilnosti računa iz početnog, linearnog dela napon-deformacija krive, pa su samim tim razlike i očekivano manje. Međutim, i pored malih razlika, uzorak koji se i po ostalim parametrima pokazao kao najbolji (AuNSs-PNiPAAm, $c(\text{NPs}) = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) poseduje i najveću vrednost modula kompresibilnosti ($E_c = 1,82 \text{ kPa}$).

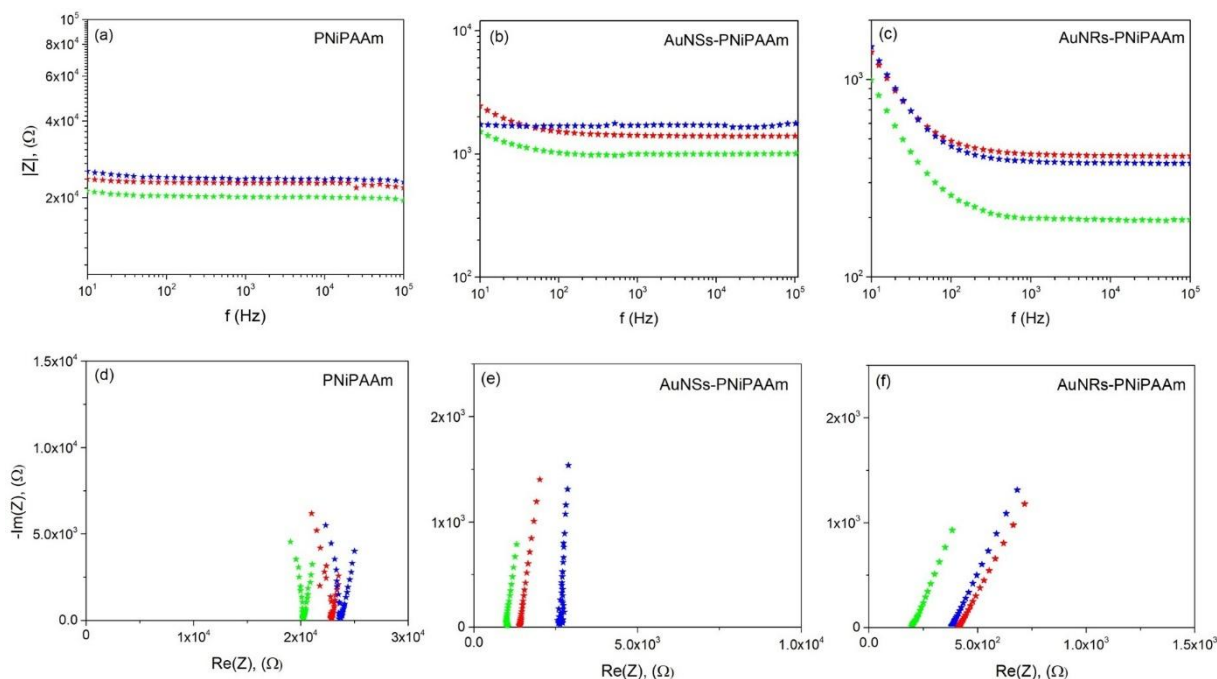
4.7. ELEKTROHEMIJSKA SVOJSTVA JEDNOSLOJNIH HIDROGELOVA I NANOKOMPOZITA

Elektroprovodljivi hidrogelovi predstavljaju funkcionalne materijale koji kombinuju mehaničku fleksibilnost trodimenzionalne polimerne mreže sa sposobnošću prenosa naelektrisanja. Kod većine hidrogelova, uključujući i PNiPAAm, provodljivost je pretežno jonske prirode i potiče od prisustva vode i određenih jonskih vrsta unutar nabubrele polimerne matrice. Međutim, za primene koje zahtevaju povećanu provodljivost i efikasniji prenos naelektrisanja, često se u polimernu matricu uvode provodne komponente poput metalnih nanočestica, ugljeničnih nanomaterijala ili provodnih polimera. U ovom istraživanju, inkorporacija Au nanočestica u PNiPAAm matricu omogućila je formiranje nanokompozita koji ne samo da reaguju na svetlosnu stimulaciju zahvaljujući fototermalnim svojstvima zlata, već istovremeno pokazuju i električnu provodljivost, što ove materijale čini perspektivnim za izradu fleksibilnih aktuatorskih sistema. Električna merenja izvedena su sa ciljem procene uticaja oblika nanočestica na mehanizme prenosa naelektrisanja i ukupna električna svojstva sintetisanih nanokompozita. U hidrogelnim sistemima ukupna provodljivost predstavlja zbir doprinosa jonskog transporta kroz vodenu fazu i mogućeg elektronskog transporta kroz inkorporirane provodne komponente. Kod čistog PNiPAAm hidrogela dominira jonska provodljivost, dok prisustvo Au nanočestica može doprineti povećanju ukupne provodljivosti usled formiranja efikasnijih puteva za prenos naelektrisanja kroz matricu (Radojković N. i sar., 2024; Deng Z i sar., 2022).

Jednoslojni Au-PNiPAAm hidrogel nanokompoziti su materijali sa jedinstvenim svojstvima kao što su visoka sposobnost zadržavanja vode i prilagodljiva električna provodljivost, te stoga mogu imati potencijalnu primenu u biomedicini i elektronici. Iz tog razloga, za dalji razvoj ovih materijala, od velikog je značaja razumevanje elektrohemijjskih reakcija koje se odvijaju na graničnoj površini elektroda-elektrolit. Važno je istaći da su u pitanju višestepene reakcije, koji uključuju prenos mase i naelektrisanja kroz rastvor, kao i adsorpciju, pri čemu se svaka od ovih

reakcija odvija različitim brzinama i pri različitim vremenskim intervalima. Da bi se razumeli ovi vremenski zavisni mehanizmi, od ključnog je značaja primena tehnike kao što je spektroskopija elektrohemijske impedanse (*eng. electrochemical impedance spectroscopy - EIS*). Zbog rada u stacionarnom režimu, sposobnosti analize malih signala i pokrivanju širokog frekvencijskog opsega (od manje od 1 mHz do preko 1 MHz), EIS se ističe među elektrohemijskim tehnikama. EIS, koja se meri u omima (Ω), omogućava detaljno razumevanje mehanizama provodljivosti u složenim sistemima kao što su hidrogelovi. Primenom EIS tehnike na hidrogelove, putem frekvencijski varijabilnih električnih impulsa, moguće je ispitati prenos naelektrisanja između elektroda i elektrolita (Wang S. i sar., 2021; Mišković-Stanković V. i sar., 2014).

U ovoj analizi koristi se pobudni sinusoidni signal niske amplitude, bilo u obliku napona ili struje, a zatim se prati odgovarajući sinusoidni izlazni signal, dok se kao ključni parametar uzima promena vrednosti faznog ugla (φ) između primenjenog i izlaznog signala. U EIS tehnici, odgovor uzorka se izražava kao ukupna impedansa ($Z = Z' + Z''$), gde Z' označava otpornost (realni deo), dok Z'' predstavlja reaktivni deo koji ukazuje na kašnjenje kretanja jona u sistemu (imaginarni deo). Analizom amplitudnih i faznih razlika moguće je dobiti uvid u brzinu kretanja jona kroz ispitivani uzorak. Međutim, ovaj odnos je složen i zavisi od različitih parametara koji utiču na merenu otpornost, uključujući otpornost i kapacitivne efekte u zapremini, kao i reakcije na elektrodama, poput adsorpcije ili hemijskih modifikacija izazvanih reaktivnim jonskim vrstama. Da bi se smanjili reaktivni efekti, često se koriste inertne Pt elektrode, čime se smanjuje hemijska interakcija između uzorka i elektroda (Wang S. i sar., 2021; Magar H. S. i sar., 2021; Kaklamani G. i sar., 2018). Na Slici 4.14 prikazani su Bode-ovi i Nyquist-ovi dijagrami pri različitim temperaturama za hidrogel nanokompozite sa nanočesticama zlata različitih oblika. Bode-ovi i Nyquist-ovi dijagrami se obično koriste za preliminarnu analizu sistema, omogućavajući identifikaciju procesa prenosa naelektrisanja i transporta jonskih vrsta u ispitivanom materijalu.

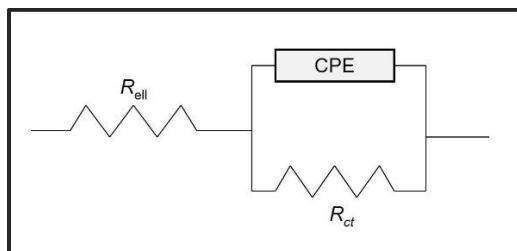


Slika 4.14. Bode-ovi dijagrami za modul impedanse (a,b,c) i Nykvist-ove krive za realne i imaginarne vrednosti impedanse (d,e,f) za PNiPAAm hidrogel i AuNSs-PNiPAAm i AuNRs-

PNiPAAm hidrogel nanokompozite ($c(NPs) = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) dobijene Metodom II
(Legenda: ● Početna $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, ● $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, ● Krajnja $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tipičan Bode-ov dijagram pruža jasnu sliku promene impedanse sa promenom frekvencije. Ovi parametri se dobijaju iz realnih i imaginarnih delova merenja. Ukupna impedansa predstavlja otpor sistema prolasku naelektrisanja i obuhvata doprinose kako jonskog transporta kroz hidrogelnu matricu, tako i procesa prenosa naelektrisanja na granici elektroda-elektrolit. S druge strane, Nykvist-ov dijagram, koji prikazuje imaginarne (Z'') i realne (Z') komponente impedanse za različite frekvencije, predstavlja još jedan uobičajeni prikaz, pri čemu veće vrednosti impedanse ukazuju na transport mase i kinetiku reakcija (Wang S. i sar., 2021; Mišković-Stanković V. i sar., 2014).

Primenom postupka fitovanja na dobijene EIS spektre, određene su vrednosti otpornosti (R) hidrogel nanokompozita. Prikupljeni EIS podaci su analizirani pomoću ekvivalentnog električnog kola tipa Randles (Slika 4.15), pri čemu je otpornost elektrolita (R_{ell}) kuplovana sa paralelno povezanom konstantom faznog elementa (*eng. constant phase element - CPE*), koji predstavlja kapacitet duplog sloja elektrode i faradejske otpornosti, odnosno otpornosti prenosa naelektrisanja (R_{ct}) (Zinovicius A. i sar., 2024).



Slika 4.15. Ekvivalentno električno kolo korišćeno za fitovanje dijagrama impedanse hidrogel nanokompozita.

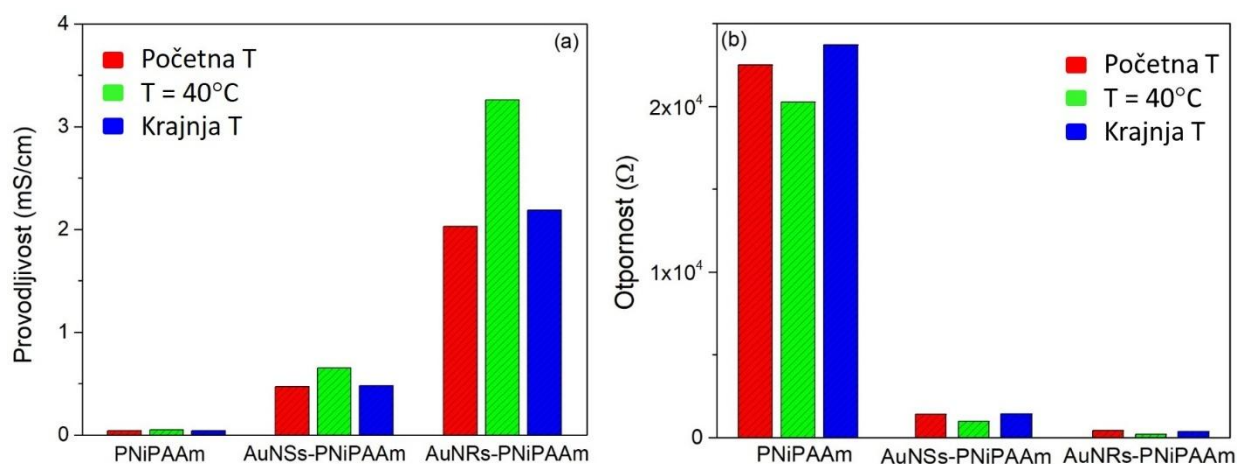
U ovako postavljenom sistemu hidrogel se ponaša kao elektrolit u čvrstom stanju, tako da je vrednost otpornosti elektrolita, R_{ell} , uzeta kao otpornost uzorka. Konduktivnost, odnosno provodljivost (κ) određena je na osnovu sledeće jednačine:

$$\kappa = \frac{R_{ell} \cdot l}{s} \quad (4.16)$$

gde je l debljina hidrogel uzorka, a s površina njegovog poprečnog preseka. Komparativna analiza ispitivanih uzoraka pokazala je da PNiPAAm hidrogel, korišćen kao kontrolni uzorak, pokazuje visoku električnu otpornost, odnosno nisku provodljivost u ispitivanom temperaturnom opsegu (Slika 4.16). Nasuprot tome, nanokompozitni sistemi pokazuju veću ukupnu provodljivost, što ukazuje da prisustvo nanočestica zlata doprinosi efikasnijem transportu naelektrisanja kroz hidrogelnu matricu. Posebno izražen efekat uočen je na temperaturi od $40 \text{ }^\circ\text{C}$, ($T > VPTT$), usled prelaza hidrogelova iz potpuno nabubrelog u kontrahovano stanje. Ova promena dovodi do smanjenja zapremine polimerne mreže i približavanja inkorporiranih nanočestica, čime se olakšava transport naelektrisanja kroz materijal, pri čemu ukupna provodljivost uključuje doprinose kako jonskog transporta kroz hidratisanu mrežu tako i provodnih puteva povezanih sa prisustvom nanočestica zlata. Kod uzorka sa nanosferama zlata provodljivost je porasla sa $0,47$ na $0,65 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, dok je kod uzorka sa nanoštapićima zlata taj porast bio sa $2,03$ na $3,26 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Slika 4.16). Na $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, impedansa i otpornost elektrolita dostižu svoje najniže vrednosti, što ukazuje na porast provodljivosti nanokompozita sa rastućom temperaturom. Povratak na sobnu

temperaturu dovodi do porasta impedanse i pada provodljivosti, a ova promena je potpuno reverzibilna u slučaju oba uzorka. Ovaj izražen temperaturno aktivirani mehanizam (eng. "on-off" thermo-switchable) pripisuje se odgovoru termoosetljivih PNiPAAm lanaca (Radojković N i sar., 2024).

Prethodna istraživanja ukazuju na to da na provodljivost nanokompozita utiču koncentracija, veličina, oblik, dielektrična svojstva i lokalna okolina nanočestica (Abdelhalim M. A. K. i sar., 2012). U okviru ovog istraživanja uzorci iste koncentracije korišćeni su za ispitivanje uticaja oblika zlatnih nanočestica na provodljivost. Poređenjem nanokompozitnih uzoraka, očigledno je da uzorak sa nanoštapićima zlata pokazuje najveću provodljivost. Varijacije u provodljivosti mogu se objasniti različitom geometrijom nanočestica. Iako se nanosfere teorijski bolje pakuju u polimernu matricu među polimernim lancima, ovaj proces može predstavljati izazov. Naime, sferne nanočestice mogu biti potpuno okružene polimernim materijalom i stabilizovane specifičnim funkcionalnim grupama koje mogu delovati kao barijera za kontakt između čestica. S druge strane, izdužena geometrija nanoštapića, usled otežanog pakovanja između polimernih lanaca i posledično izraženijeg međusobnog kontakta, može doprineti uspostavljanju efikasnijih puteva za prenos naelektrisanja kroz matricu. Pored samog oblika nanočestica, na uočene razlike u provodljivosti mogu uticati i njihova raspodela u hidrogelu, međusobna udaljenost, kao i interakcije sa polimernom mrežom (Radojković N i sar., 2024).



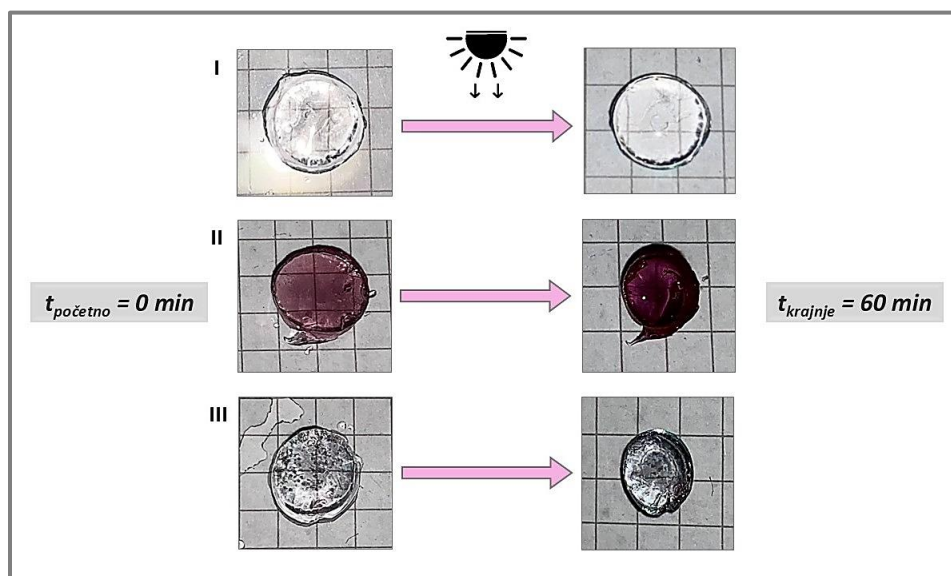
Slika 4.16. Električna provodljivost (a) i otpornost (b) PNiPAAm hidrogela i Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita pri promeni temperature.

4.8. ISPITIVANJE FOTOTERMALNOG EFEKTA Au-PNiPAAm NANOKOMPOZITA

U ovom delu istraživanja ispitano je ponašanje jednoslojnih Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita, sa inkorporiranim nanočesticama različitog oblika (AuNSs i AuNRs), pod dejstvom vidljive svetlosti, u cilju potvrde postojanja fototermalnog efekta. Radi poređenja, izveden je i kontrolni eksperiment sa čistim PNiPAAm hidrogelom.

Uzorci, prethodno dovedeni u ravnotežno nabubrelo stanje, isečeni su u diskove odgovarajućih dimenzija (prečnika 10 mm i debljine 5 mm) i izloženi zračenju lampe snage 300 W, koja emituje svetlost sličnu sunčevoj, pri upadnom uglu od 90° (Slika 4.17). Zahvaljujući fototermalnom efektu Au nanočestica, apsorbovana svetlosna energija pretvara se u toplotu, što dovodi do lokalnog zagrevanja i kontrakcije termoosetljive PNiPAAm matrice (Park H. H. i sar., 2018). Kod jednoslojnih sistema ovaj mehanizam se manifestuje smanjenjem dimenzija uzorka, odnosno kontrakcijom, koja je uočena nakon približno 60 minuta izlaganja svetlosti lampe. Kao što je

prikazano na Slici 4.17, primetna kontrakcija javlja se kod uzoraka sa AuNSs i AuNRs, dok je efekat izostao u kontrolnom primeru.



Slika 4.17. Fototermalni efekat izazvan dejstvom vidljive svetlosti na jednoslojne Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozite ($c(NPs) = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) (Oznake uzoraka: **I**: PNiPAAm; **II**: AuNSs-PNiPAAm i **III**: AuNRs-PNiPAAm).

Dobijeni rezultati potvrđuju postojanje izraženog fototermalnog efekta i posledično mehaničkog odgovora jednoslojnih Au-PNiPAAm nanokompozita pod dejstvom vidljive svetlosti. Uočena kontrakcija ukazuje na efikasnu konverziju svetlosne energije u toplotu i adekvatan mehanički odgovor termoosetljive polimerne matrice. Imajući u vidu ostvareni funkcionalni odgovor i stabilnost sistema, jednoslojni nanokompoziti se mogu smatrati pogodnim i perspektivnim kandidatima za aktivnu komponentu u složenijim fotoaktuatorskim strukturama. Dobijeni rezultati predstavljaju osnov za dalji razvoj dvoslojnih sistema, u kojima se zapreminske promene aktivnog sloja prevode u kontrolisano makroskopsko mehaničko kretanje.

5. DVOSLOJNI SISTEMI

Nakon uspešne sinteze i detaljne karakterizacije jednoslojnih Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita, u drugom delu doktorske disertacije razvijeni su i ispitani dvoslojni hidrogel nanokompoziti, u kojima aktivni sloj čini termooosetljivi PNiPAAm sa inkorporiranim AuNPs, dok pasivni sloj čini PVA hidrogel. Fokus ovog dela istraživanja bio je procena sposobnosti ovih sistema da pod dejstvom svetlosnog zračenja ostvare kontrolisano mehaničko kretanje u vidu savijanja. Inovativnost ovog pristupa ogleda se u kombinovanju fototermalnih svojstava nanočestica zlata različitih veličina i oblika sa izraženom termooosetljivošću PNiPAAm-a, kao i u primeni gama zračenja za umrežavanje i formiranje stabilne dvoslojne strukture. Dobijeni nanokompozitni sistemi predstavljaju osnovu za dalji razvoj materijala namenjenih primeni u mekoj robotici, biomedicinskim sistemima i adaptivnim materijalima sposobnim da odgovore na spoljašnje stimulanse.

5.1. SINTEZA DVOSLOJNIH Au-PNiPAAm/PVA HIDROGEL NANOKOMPOZITA

Dvoslojni PNiPAAm/PVA hidrogelovi i odgovarajući Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompoziti sintetisani su u dve faze, pri čemu je za svaki od slojeva primenjen odgovarajući pristup kako bi se obezbedila stabilna struktura.

5.1.1. Sinteza pasivnog PVA sloja metodom zamrzavanja-odmrzavanja (I faza)

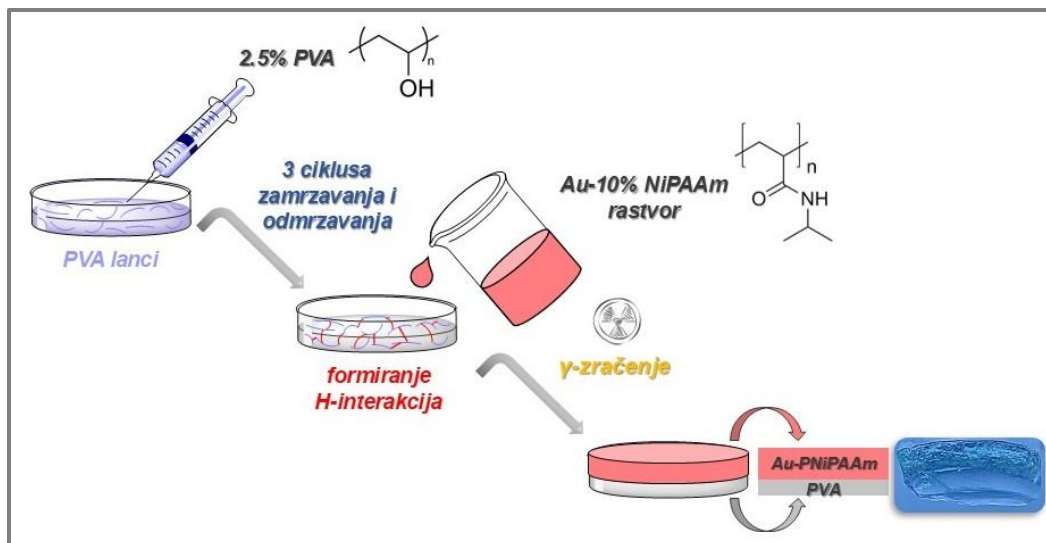
Prva faza sinteze obuhvata formiranje PVA matrice primenom tehnike zamrzavanja i odmrzavanja. Tokom ovog procesa, umrežena struktura hidrogelova nastaje kao posledica izlaganja niskim temperaturama, pri čemu dolazi do formiranja kristalnih regiona, dok se naknadnim odmrzavanjem polimerni lanci reorganizuju i međusobno povezuju, što rezultira formiranjem stabilne trodimenzionalne mreže (Zhang H. i sar., 2013). Nakon tri uzastopna ciklusa zamrzavanja i odmrzavanja uspešno je formirana fizički umrežena PVA polimerna matrica. Važno je pomenuti da je istraživanje započeto sa sistemom u kojem je prvobitna masena koncentracija PVA iznosila 5 mas. %, pri čemu je uspešno postignuto umrežavanje primenom ove metode i naknadnim radiolitičkim postupkom. U cilju povećanja fleksibilnosti sistema i omogućavanja efikasnijeg savijanja termooosetljivog PNiPAAm sloja, koncentracija PVA je optimizovana i postepeno smanjena na 2,5 mas. %. Iako se u literaturi ovaj proces obično ponavlja kroz 5 do 8 ciklusa, u ovom istraživanju broj ciklusa je smanjen kako bi se obezbedila stabilnost dvoslojnog sistema i omogućilo formiranje čvrstih veza između pasivnog i aktivnog sloja. Naime, nakon što se monomer NiPAAm-a izlije preko PVA sloja, neophodno je da delimično difunduje u njegovu strukturu u graničnom površinskom sloju. Na taj način se, dejstvom gama zračenja u narednom koraku sinteze, postiže bolja adhezija i interakcija između slojeva, čime se pospešuje umrežavanje i povećava stabilnost celokupne dvoslojne strukture (Slika 5.1) (Radojković N. i sar., 2025).

5.1.2. Sinteza aktivnog PNiPAAm sloja radiolitičkom metodom i formiranje dvoslojnog sistema (II faza)

Priprema koloidnih disperzija AuNSs i AuNRs - za sintezu dvoslojnih hidrogel nanokompozita korišćene su prethodno sintetisane koloidne disperzije sfernih (AuNSs) i štapićastih (AuNRs) nanočestica zlata. Nanočestice su dobijene kontrolisanom hemijskom sintezom opisanom u Poglavlju 2.5.1, koja omogućava preciznu kontrolu njihove veličine, oblika i stabilnosti (Milkić J. i sar., 2019; Bogdanović U. i sar., 2014).

Priprema dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita - šematski prikaz postupka sinteze navedenih sistema prikazan je na Slici 5.1. Rastvori monomera NiPAAm-a, sa

odgovarajućim koncentracijama prethodno sintetisanih nanočestica zlata (AuNSs - Au1 i Au2, kao i AuNRs), izliveni su preko PVA sloja umreženog freeze/thaw metodom, nakon čega je ceo sistem izložen dejstvu gama zračenja. Na taj način istovremeno je ostvareno formiranje aktivnog Au-PNiPAAm sloja i stabilno povezivanje oba sloja u jedinstvenu dvoslojnu hidrogelnu strukturu (Slika 5.1).



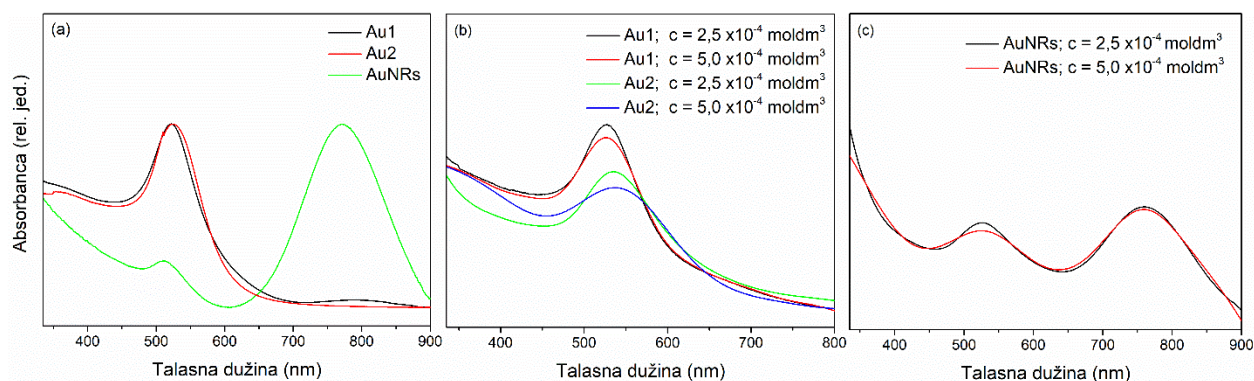
Slika 5.1. Šematski prikaz sinteze dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita.

5.1.3. Ispitivanje efikasnosti odabrane metode sinteze

Efikasnost kombinovanog pristupa zamrzavanje-odmrzavanje i gama zračenja u procesu umrežavanja polimerne matrice i formiranja stabilne dvoslojne strukture procenjena je određivanjem sadržaja neizreagovanih komponenti i ukupnog udela gela nakon završene sinteze. Uzorci su ekstrahovani u destilovanoj vodi tokom pet dana, uz svakodnevnu zamenu vode radi uklanjanja potencijalno zaostalih supstanci. Nakon isparavanja sakupljene tečnosti, masa komponenti bila je ispod granice detekcije, što ukazuje na visok stepen umrežavanja polimerne mreže. Dodatno, sadržaj gela, određen na osnovu Jednačine 3.1, iznosio je između 97,6% i 98,5% za sve nanokompozitne uzorke. Prema podacima iz literature, sadržaj gela iznad 90% ukazuje na visoku efikasnost umrežavanja (Čalina I. i sar., 2020). S obzirom na to da sintetisani hidrogelovi i nanokompoziti imaju dvoslojnu strukturu, važno je istaći da su slojevi ostali povezani i nakon dugotrajne izloženosti vodi, što dodatno potvrđuje da je tokom sinteze došlo do hemijskog umrežavanja između dva polimera.

5.2. OPTIČKA SVOJSTVA ISPITIVANIH DVOSLOJNIH SISTEMA

UV-Vis spektroskopija potvrdila je prisustvo karakterističnih LSPR opsega za koloidne rastvore nanosfera i nanoštapica. Stabilnost dobijenih koloida praćena je periodičnim merenjem apsorpcionih spektara tokom šest meseci (podatak nije prikazan), pri čemu je utvrđeno da su sve suspenzije AuNPs zadržale stabilna optička svojstva tokom čitavog posmatranog perioda. Tako su UV-Vis spektri AuNSs pokazali karakteristične LSPR apsorpcione maksimume na približno 522 nm i 532 nm u Au1 i Au2 koloidnim rastvorima. Kod AuNRs koloidnog rastvora registrovane su dve izražene apsorpcione trake: transversalna na oko 510 nm i longitudinalna u oblasti oko 770 nm, što potvrđuje njihovu štapičastu geometriju (Slika 5.2a).



Slika 5.2. UV-Vis apsorpcioni spektri Au koloidnih disperzija (a), AuNSs-PNiPAAm/PVA (b) i AuNRs-PNiPAAm/PVA (c) hidrogel nanokompozita.

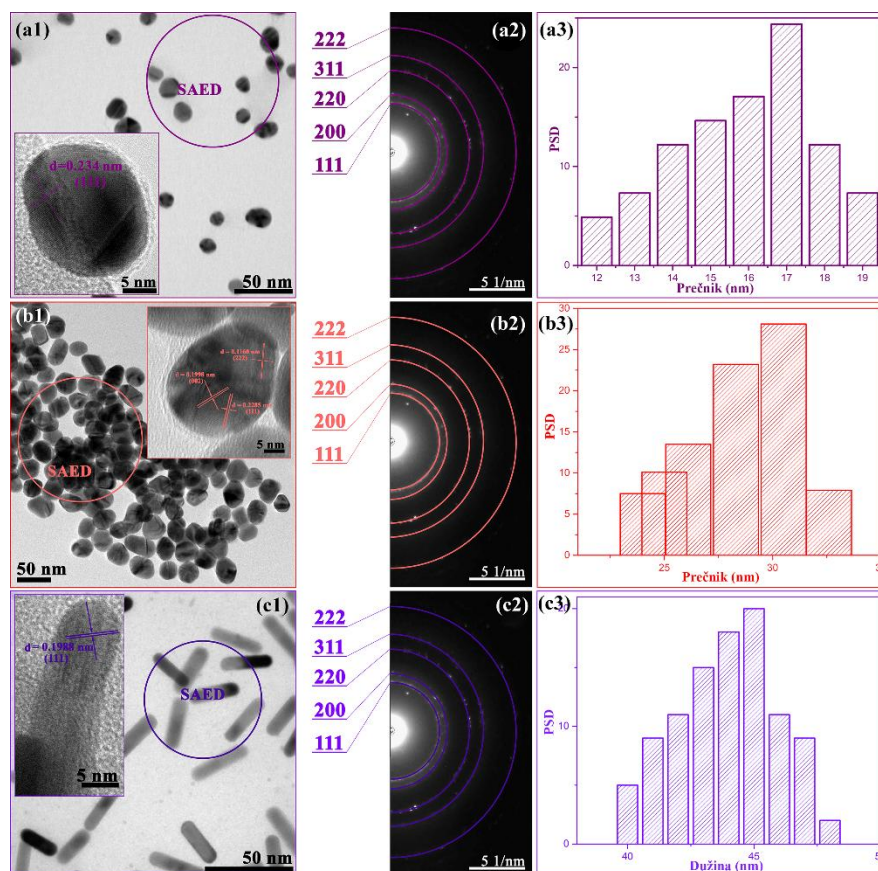
UV-Vis apsorpcioni spektri Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita pokazali su karakteristične LSPR trake za nanosfere zlata na oko 526 nm za Au1 i 536 nm za Au2 uzorke različitih koncentracija (Slika 5.2b), dok su za nanoštapiće zlata uočene dve trake: transversalna na oko 525 nm i longitudinalna na oko 760 nm (Slika 5.2c). Poznato je da efekat lokalizovane površinske plazmonske rezonance kod metalnih nanočestica potiče od kolektivnih oscilacija površinskih provodnih elektrona izazvanih elektromagnetnim zračenjem. Kada se nanočestice izlože svetlosti, dolazi do oscilacije elektrona, što dovodi do formiranja električnih dipola kod manjih sfera, odnosno viših multipolnih modova (transverzalni, longitudinalni, tripolni, kvadrupolni, pentapolni i dr.) kod anizotropnih nanočestica, što rezultira stvaranjem dodatnog električnog polja na njihovoj površini. Na položaj LSPR maksimuma utiče niz faktora, uključujući dimenzije i oblik nanočestica, odnos dužine i širine (kod AuNRs), dielektrične osobine metala, dielektričnu permitivnost sredine, međučestičnu udaljenost i druge parametre. Ovi faktori direktno utiču na kretanje provodnih elektrona unutar nanočestica, omogućavajući fino podešavanje talasne dužine LSPR apsorpcije (Krajczewski J. i sar., 2017; López-Muñoz G. A. i sar., 2012; Eid M. i sar., 2012). Na Slici 5.2b jasno je prikazan uticaj veličine nanočestica na položaja LSPR trake - batohromno (crveno) pomeranje sa 526 nm na 536 nm prati porast prečnika nanosfera sa 17 nm na 30 nm. Dodatno, širina plazmonske trake na polovini visine (FWHM) odražava homogenost veličine čestica tj. njihovu distribuciju (PSD), pri čemu veće AuNSs pokazuju nešto šire FWHM vrednosti, što ukazuje na veću distribuciju veličine čestica (potvrđeno i TEM analizom).

Međutim, s obzirom na to da su inkorporirane nanočestice bile izložene dejstvu gama zračenja tokom procesa umrežavanja, neophodno je uzeti u obzir i mogući uticaj jonizujućeg zračenja visoke energije na njihova svojstva. Poznato je da gama zračenje može izazvati promene u veličini, površinskoj reaktivnosti, termičkoj stabilnosti i fizičko-hemijskim karakteristikama nanočestica, što je predmet brojnih istraživanja. Kao što je već pomenuto u Poglavlju 4.2. određene studije su pokazale da nanočestice zlata stabilisane citratom zadržavaju karakteristična fizičko-hemijska svojstva i nakon izlaganja visokim dozama gama zračenja (Asnag G. M. i sar., 2019; Zheng J. i sar., 2016; Zheng J. i sar., 2011). U skladu s tim, rezultati ovog istraživanja jasno ukazuju na to da AuNPs ugrađene u dvoslojne Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozite zadržavaju stabilnost, kao i unapred definisanu veličinu i oblik, čak i nakon dejstva gama zračenja.

5.3. MORFOLOŠKE KARAKTERISTIKE DVOSLOJNIH HIDROGELOVA I NANOKOMPOZITA

5.3.1. Transmisiona elektronska mikroskopija

Morfološka svojstva sintetisanih nanočestica zlata ispitana su korišćenjem transmisionog elektronskog mikroskopa. Prema rezultatima TEM analize (Slika 5.3a1 i b1) i histogramima raspodele veličina čestica (Slika 5.3a3 i b3), disperzioni rastvori Au1 i Au2 sadrže sferne nanočestice prosečnih prečnika od približno $17,0 \pm 2,6$ nm i $30,2 \pm 2,5$ nm. Može se zaključiti da su citratni joni igrali ključnu ulogu u kontroli veličine čestica, s obzirom na to da je količina dodatog citrata određivala njihovu dimenziju - manja količina redukujućeg agensa omogućila je većim česticama da se slobodno razvijaju do konačne veličine.

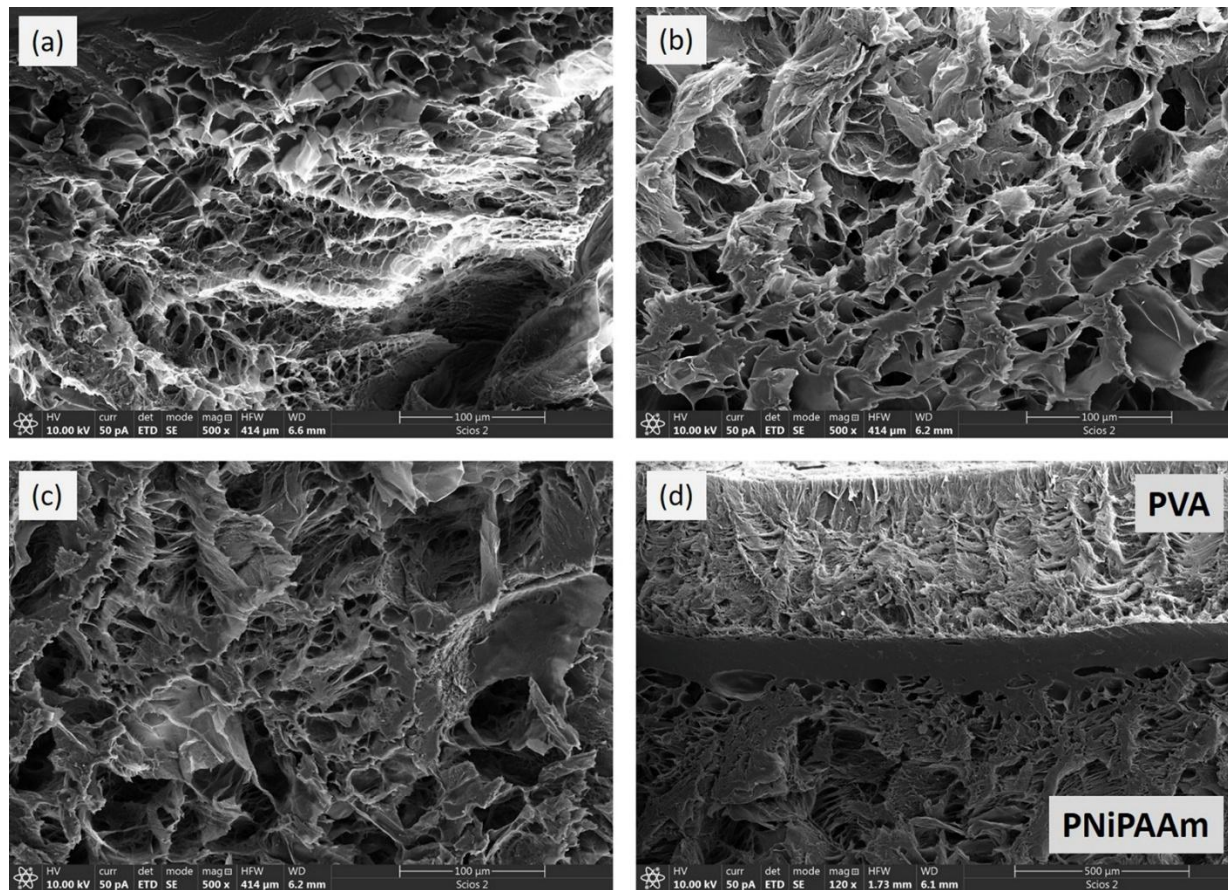


Slika 5.3. Mikroskopska analiza nanočestica zlata: Au1 (a), Au2 (b) i AuNRs (c). TEM snimci sa HRTEM prikazima (a1, b1, c1), odgovarajući SAED difrakcioni obrasci (a2, b2, c2) i histogrami raspodele veličine čestica (a3, b3, c3).

HRTEM snimci nanosfera (Au1 i Au2), prikazani kao dodaci na slikama 5.3a1 i b1, pokazuju kristalografske ravni karakteristične za površinski centriranu kubnu strukturu zlata (*fcc*) (Milkić J. i sar., 2019). Prisustvo ovih, kao i dodatnih ravni, potvrđeno je selektivnom elektronskom difrakcijom (eng. *selected area electron diffraction* - SAED), prikazanom na slikama 5.3a2 i b2. Slično tome, za AuNRs takođe je uočena *fcc* struktura zlata (Slika 5.3c2), dok histogram raspodele veličina (Slika 5.3c3) ukazuje na formiranje ujednačeno dispergovanih nanoštapića prosečne dužine oko 45 nm i odnosa dužine i prečnika približno 4,7.

5.3.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Analiza poprečnih preseka hidrogelova i nanokompozita primenom FE-SEM mikroskopije omogućila je karakterizaciju njihove unutrašnje morfologije, pružajući uvid u strukturu i raspored pora unutar materijala. Uzorci su pre same analize liofilizirani, a tipične mikrografije su prikazane na Slici 5.4. Kao što je i očekivano, oba sloja pokazuju vlaknastu strukturu sa mikrometarskim porama i glatkim, međusobno povezanim neporoznim zidovima (Nikolić N. i sar., 2023; Spasojević J. i sar., 2015; Eid M. i sar., 2012). Kada se uporede mikrografije PNiPAAm sloja (Slika 5.4a) i PVA sloja (Slika 5.4b) može se uočiti da, uprkos sličnoj morfologiji, PVA matrica se odlikuje nešto debljim zidovima između pora i većom varijabilnošću u njihovoj veličini.



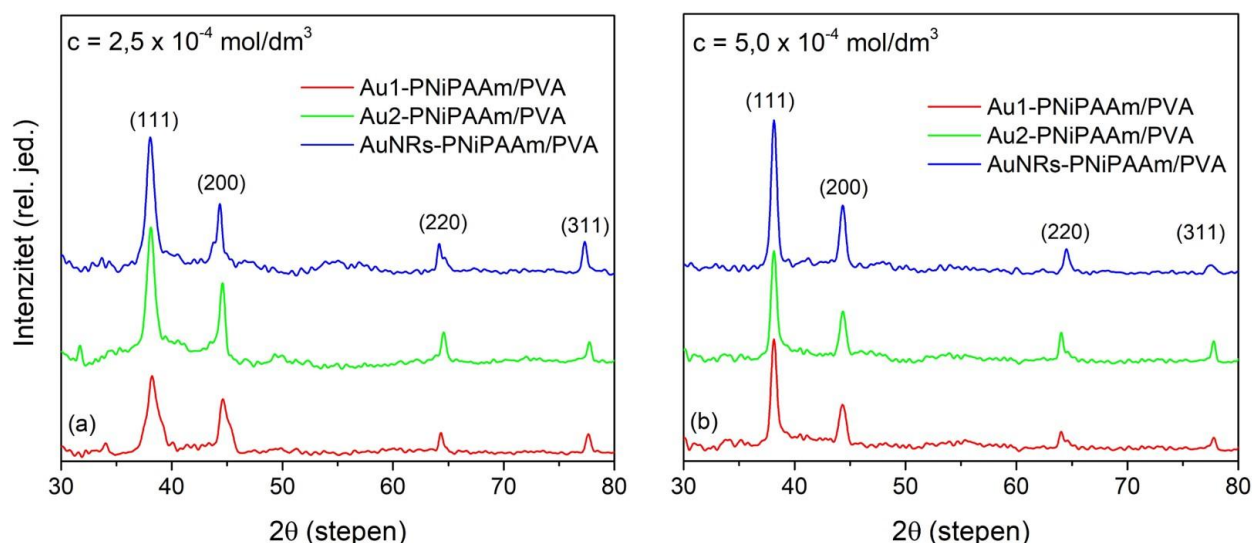
Slika 5.4. FE-SEM mikrografije PNiPAAm sloja (a), PVA sloja (b), AuNSs-PNiPAAm sloja ($c(NPs) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) (c) i PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita (d).

Slika 5.4c pokazuje da prisustvo nanočestica zlata ne utiče na formiranje trodimenzionalne strukture hidrogela. Zbog ograničenja tehnike snimanja i rezolucije opreme, nanočestice nisu vidljive na mikrografijama. Istovremeno, SEM analiza je potvrdila da su slojevi, tokom sinteze, formirali stabilnu dvoslojnu strukturu, pri čemu je širina međusloja oko 80 μm (Slika 5.4d). Ovaj međusloj je nastao kao posledica delimične difuzije NiPAAm rastvora u površinski sloj PVA matrice neposredno pre druge faze sinteze u kojoj se sistem dodatno ojačava gama zračenjem. Pored toga, uzorci su zadržali stabilnost i nakon sedam dana stajanja u vodi, kao i nakon višestrukog savijanja u fototermalnim eksperimentima.

5.4. STRUKTURNA SVOJSTVA DVOSLOJNIH HIDROGELOVA I NANOKOMPOZITA

5.4.1. Mikrostrukturalna karakterizacija rendgenskom difrakcijom

Difraktogrami Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita, prikazani na Slici 5.5a i b, pokazuju jasne i oštre pikove koji se javljaju kao posledica uređenih kristalnih domena, dok postojanje pikova koji bi ukazivali na prisustvo nečistoća nije uočeno. Difrakcioni maksimumi pozicionirani na vrednostima ugla $2\theta \approx 38,3^\circ$, $44,6^\circ$, $64,6^\circ$ i $77,9^\circ$ odgovaraju Bragovim (*eng. Bragg*) refleksijama kristalnih ravni (111), (200), (220) i (311), koje upućuju na postojanje površinski centrirane kubne (*fcc*) strukture nanočestica zlata (JCPDS kartica broj 04-0784). Dobijeni rezultati (Tabela 5.1) ukazuju, između ostalog, i na to da su nanočestice i pored izlaganja dejstvu gama zračenja prilikom sinteze dvoslojnih sistema, ostale stabilne uz zadržavanje osnovnih mikrostrukturnih svojstava (Radojković N. i sar., 2025; Radojković N. i sar., 2024; Radinović K. i sar., 2021).



Slika 5.5. XRD difraktogrami dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita sa različitim koncentracijom AuNPs: $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (a) i $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (b).

Za određivanje prosečne veličine kristalnih domena iz difrakcionih pikova korišćena je Šererova jednačina (jed. 4.3), pri čemu D_{Sch} predstavlja prosečnu vrednost dobijenu analizom svih prikazanih pikova. Veličina kristalnog domena prati trend inicijalnih veličina koloidnih nanočestica koje su korišćene u sintezi, te je tako vrednost D_{Sch} iznosila 14,6 nm za Au1-PNiPAAm/PVA ($d_{početno}=17\text{nm}$) i 16,4 nm za Au2-PNiPAAm/PVA ($d_{početno}=30\text{nm}$) hidrogel nanokompozite, pri koncentraciji $c=2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Kada je u pitanju viša koncentracija ($c=5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$), primećen je isti trend veličina kristalnih domena, s tim što su u ovom slučaju dobijene veće vrednosti D_{Sch} , 16,6 nm za Au1-PNiPAAm/PVA ($d_{početno}=17\text{nm}$) i 17,8 nm za Au2-PNiPAAm/PVA ($d_{početno}=30\text{nm}$).

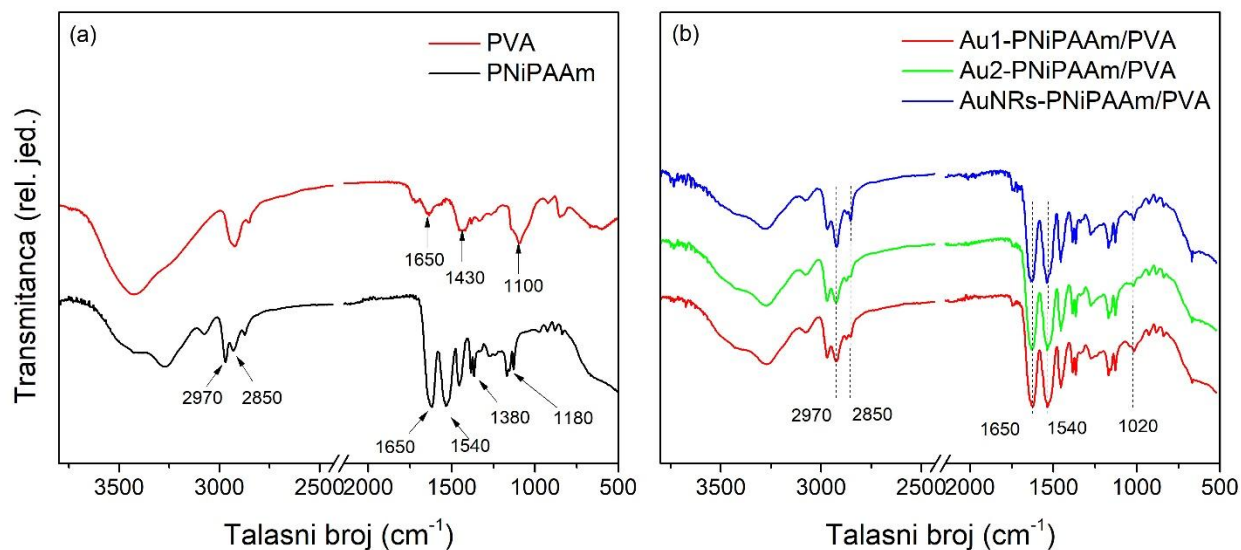
Tabela 5.1. Vrednosti mikrostrukturnih parametara dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita dobijenih XRD analizom.

<i>Uzorak</i>	<i>c(NPs) x 10⁻⁴, mol/dm³</i>	<i>D_{Sch}, nm</i>	<i>d, nm</i>	<i>a, nm</i>	<i>εx10³, %</i>	<i>σ, GPa</i>	<i>δ_Dx10⁻¹⁶, 1/m²</i>
<i>Au1-PNiPAAm/PVA</i>	2,5	14,6	0,2114	0,4073	-7,3	-0,80	2,19
<i>Au2-PNiPAAm/PVA</i>		16,4	0,2114	0,4073	-5,8	-0,45	1,19
<i>Au1-PNiPAAm/PVA</i>	5,0	16,6	0,2119	0,4076	-4,2	-0,33	0,69
<i>Au2-PNiPAAm/PVA</i>		17,8	0,2119	0,4076	-4,0	-0,31	0,65

Kao što je već objašnjeno kod jednoslojnih sistema, tokom procesa ozračivanja može doći i do delimične agregacije nanočestica, što se reflektuje kroz povećanje efektivne veličine kristalita. Viša početna koncentracija AuNPs dodatno podstiče međusobne interakcije tokom procesa umrežavanja i izlaganja gama zračenju, pa su veće vrednosti D_{Sch} dobijene za višu početnu koncentraciju ($c=5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) (Spasojević J. i sar., 2017). Nasuprot tome, vrednosti međuravanskog rastojanja (d) i parametra kristalne rešetke (a) ostaju praktično nepromenjene za sve analizirane uzorke, što potvrđuje da kristalna struktura zlata zadržava svoju *fcc* konfiguraciju. Vrednosti deformacija kristalita (ϵ) i napona (σ) dobijene primenom Williamson-Hall analize (jed. 4.4 i 4.5) pokazuju da su svi sistemi podvrgnuti kompresionim naprezanjima, što je potvrđeno negativnim vrednostima navedenih parametara. Ovakav kompresioni karakter može se dovesti u vezu sa ograničenim prostorom unutar umrežene polimerne matrice, koji dovodi do blage kontrakcije kristalne rešetke nanočestica. Intenzitet deformacija izraženiji je kod uzoraka sa manjim kristalitima, budući da manja dimenzija kristalita podrazumeva veći udeo površinskih atoma, veću površinsku energiju, što pogoduje akumulaciji unutrašnjih naprezanja. Sličan trend uočen je i kod gustine dislokacija (δ_D): više vrednosti δ_D zabeležene su kod uzoraka sa manjim kristalitima, dok uzorci sa većim D_{Sch} vrednostima imaju nižu vrednost δ_D , što ukazuje na manji broj defekata (Radojković N. i sar., 2025; Sathyaraj S. i sar., 2021; Spasojević J. i sar., 2017; Sant D. i sar., 2013).

5.4.2. Ispitivanje nanokompozita infracrvenom spektroskopijom sa Fourier-ovom transformacijom

Kao i kod jednoslojnih sistema, ispitivanje molekularne strukture dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita izvršeno je primenom FTIR spektroskopije, pri čemu su FTIR spektri snimljeni za svaki sloj pojedinačno. Spektri čistih PVA i PNiPAAm slojeva, kao i njihovih nanokompozita prikazani su na Slici 5.6. Kod Au-PNiPAAm/PVA nanokompozita analiziran je samo aktivni sloj koji sadrži nanočestice, budući da njihovo prisustvo ne utiče na strukturu PVA sloja.



Slika 5.6. FTIR spektri čistih PNiPAAm i PVA slojeva (a) i Au-PNiPAAm/PVA dvoslojnih nanokompozita (b).

FTIR spektar PVA (Slika 5.6a) sloja pokazuje sledeće apsorpcione karakteristike: široka apsorpciona traka u opsegu $\sim 3100\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ potiče od valencionih vibracija slobodnih i vodonično vezanih -OH grupa. Ova široka traka potiče iz kombinovanih vibracija vezanih (inter- i intramolekulskih vodoničnih veza) i nevezanih hidroksilnih grupa prisutnih u strukturi PVA (Abd El-Mohdy H. L. i Aly H. M., 2023; Mandal S. i Dasmahapatra A. K., 2021). Apсорpciona traka na $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ odgovara kombinovanim asimetričnim i simetričnim valencionim vibracijama metilenskih grupa. Slaba traka na $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ može se pripisati valencionim C=O vibracijama rezidualnih grupa iz acetatnih jedinica, koje potiču od specifičnog stepena hidrolize komercijalnog PVA korišćenog u sintezi (Krstić J. i sar., 2014). Međutim, njen nizak intenzitet ukazuje na to da je većina monomera uspešno umrežena. Traka na oko 1430 cm^{-1} potiče od deformacionih vibracija CH_2 grupa, dok se traka na $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ pripisuje vibracijama C-O veze. Ove karakteristične apsorpcione trake potvrđuju uspešnu sintezu i stabilnu strukturu PVA sloja (Nikolić N. i sar., 2023). FTIR spektri čistog PNiPAAm hidrogela i Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita pokazuju izražene pikove karakteristične za određene funkcionalne grupe. Široka apsorpciona traka u opsegu $3700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ odgovara valencionim vibracijama N-H veze sekundarne amidne grupe u PNiPAAm-u. Asimetrično rastezanje C-H javlja se na $\sim 2970\text{ cm}^{-1}$, dok je simetrično rastezanje C-H prisutno na vrednosti od 2850 cm^{-1} . Karakteristična Amidna traka I vidljiva je na 1650 cm^{-1} i potiče od rastezanja C=O veze amidne grupe, dok se Amidna traka II pojavljuje na 1540 cm^{-1} i odgovara deformacionim vibracijama N-H veza. Dodatno, spektri pokazuju deformacione vibracije $-\text{CH}_2$ i $-\text{CH}_3$ grupa na vrednostima 1450 cm^{-1} i 1380 cm^{-1} , redom, a koje potiču od izopropilne grupe, kao i valencione vibracije C-N veze na $\sim 1180\text{ cm}^{-1}$ (Amidna traka III) (Radojković N. i sar., 2025; Shah L.A. i sar., 2013; Khan A., 2007).

Prisustvo nanočestica može se potvrditi promenama u intenzitetu i položaju karakterističnih traka u FTIR spektru, s obzirom na to da one ostvaruju interakcije sa funkcionalnim grupama u polimernoj matrici. Na primer, smanjenje intenziteta valencionih vibracija N-H veza na oko 3300 cm^{-1} ukazuje na uticaj nanočestica na vodonične veze unutar hidrogela. Najizraženiji uticaj primećen je kod uzoraka koji sadrže AuNRs, što sugerise na jaču interakciju između PNiPAAm-a i štapićastih nanočestica u poređenju sa sfernim nanočesticama zlata. U Au-PNiPAAm/PVA

hidrogel nanokompozitima zapaženo je i smanjenje intenziteta apsorpcionih pojaseva u oblasti $2970\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$, koji odgovaraju simetričnim i asimetričnim valencionim vibracijama C–H veza u strukturi PNiPAAm-a. Ova pojava se može opisati donorsko-akceptorskim interakcijama između atoma zlata i amidnih grupa polimera, koje dovode do redistribucije elektronske gustine i polarizacije lokalnih hemijskih veza, što utiče na vibracione karakteristike polimernih lanaca. Pomenuti efekat je uočljiv kod nanokompozita sa AuNSs, čije dimenzije i oblik omogućavaju efikasniju interakciju sa donorskim atomima polimera. Ipak, najizraženije smanjenje intenziteta traka zabeleženo je kod nanokompozita sa AuNRs, što ukazuje na povoljnije interakcije između molekula PNiPAAm-a i AuNRs u poređenju sa AuNSs. Takođe, smanjenje intenziteta amidne trake I ($\sim 1620\text{ cm}^{-1}$) ukazuje na interakciju nanočestica sa elektrodonorskim grupama polimera (C=O). Ovaj efekat je izraženiji kod manjih nanočestica (17 nm) i AuNRs, verovatno zbog njihove veće specifične površine i jačih međufaznih interakcija, što doprinosi stabilizaciji matrice. Najznačajnije spektralne promene uočene su kod AuNRs-PNiPAAm nanokompozita, gde dolazi do smanjenja intenziteta i Amidne trake I i valencionih vibracija N–H veze, što ukazuje na jake interakcije između AuNRs i polimerne mreže. Kod AuNSs, efekat je izraženiji kod manjih čestica (17 nm) u poređenju sa većim (30 nm), što se može pripisati njihovoj manjoj veličini, koja omogućava bolju stabilizaciju i efikasnije površinske interakcije sa polimernim lancima (Radojković N. i sar., 2025; Radojković N. i sar., 2024, Spasojević J. i sar., 2015).

Važno je istaći da povećanje intenziteta apsorpcionih traka u oblasti $1000\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$ u FTIR spektrima Au-PNiPAAm/PVA nanokompozita, koje odgovaraju valencionim vibracijama C–N veza u amidnim grupama, ukazuje na snažnu interakciju između nanočestica zlata i N atoma u amidnoj grupi (Slika 5.6b). Ova interakcija je verovatno posledica donorsko-akceptorskog mehanizma (N–Au), pri čemu koordinacija slobodnog elektronskog para azota sa površinom zlata dovodi do polarizacije veze. Takva polarizacija povećava dipolni moment tokom vibracionog procesa, što rezultira povećanjem intenziteta odgovarajućih FTIR traka. Ovaj efekat je izraženiji kod AuNRs, jer njihova anizotropna struktura omogućava bolje uklapanje u polimernu mrežu. Kod AuNSs, efekat je najizraženiji kod manjih čestica (17 nm), jer njihova manja veličina dovodi do veće površinske energije, čime se pojačavaju interakcije sa polimernom matricom. Nasuprot tome, veće nanočestice pokazuju dominantan sterni efekat, što smanjuje stabilizaciju i time umanjuje njihov uticaj na intenzitet FTIR traka (Milosavljević S. M., 2014).

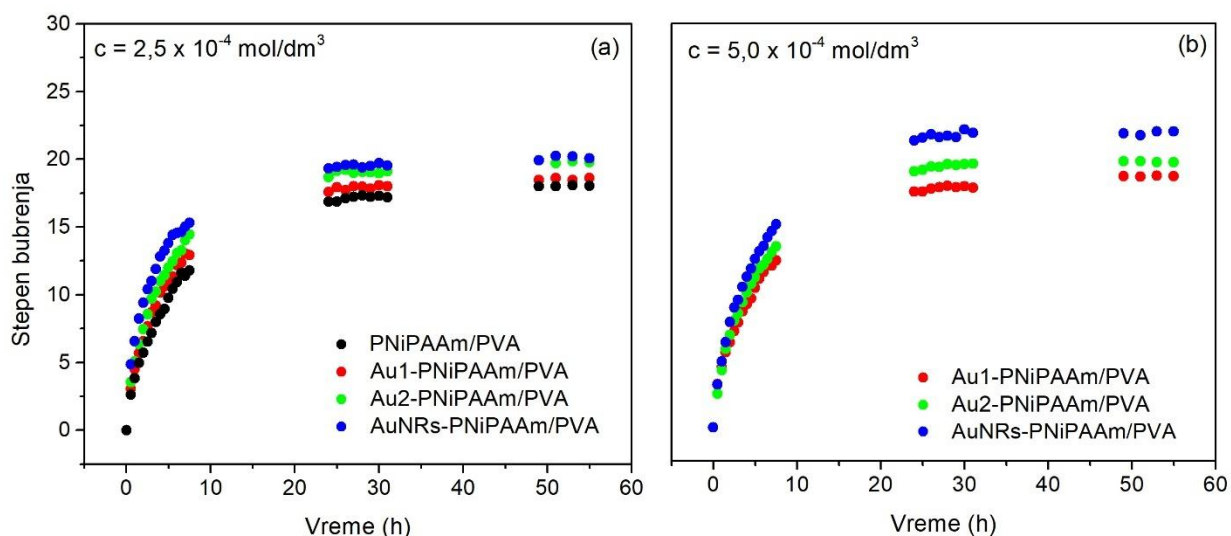
5.5. FIZIČKO-HEMIJSKA SVOJSTVA DVOSLOJNIH HIDROGELOVA I NANOKOMPOZITA

Fizičko-hemijska karakterizacija dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita obuhvatila je ispitivanje procesa bubrenja, kontrakcije, kao i praćenje temperature faznog prelaza, s ciljem razumevanja strukturnih i funkcionalnih svojstava.

5.5.1. Kinetička studija bubrenja

Kinetika procesa bubrenja i difuzione karakteristike hidrogelova i odgovarajućih nanokompozita analizirane su u destilovanoj vodi na sobnoj temperaturi, pri čemu su određene vrednosti parametara relevantnih za njihovu potencijalnu primenu (SD_{eq} , n , D). Istovremeno je ispitan uticaj promenljivih parametara, kao što su koncentracija, veličina i oblik inkorporiranih nanočestica, na fizičko-hemijska svojstva dobijenih sistema. Ovakav pristup omogućava precizno podešavanje karakteristika hidrogelova, što ih čini izuzetno prilagodljivim materijalima za širok spektar primena (Liu J. i sar., 2022; Caló, E. i sar., 2015; Hoffman A.S. i sar., 2012). Kao što je prikazano na Slici 5.7 i u Tabeli 5.2, uvođenje nanočestica zlata, kako nanosfera tako i nanoštapića, u aktivni PNiPAAm sloj rezultirao je povećanjem kapaciteta bubrenja u odnosu na čisti

PNiPAAm/PVA hidrogel. Prisustvo nanočestica dovodi do povećanja slobodnog prostora između polimernih lanaca, što omogućava lakšu difuziju molekula vode u unutrašnjost hidrogela i poboljšava njegovu sposobnost apsorpcije tečnosti.



Slika 5.7. Krive bubrenja dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita sa različitom koncentracijom AuNPs: $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (a) i $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (b).

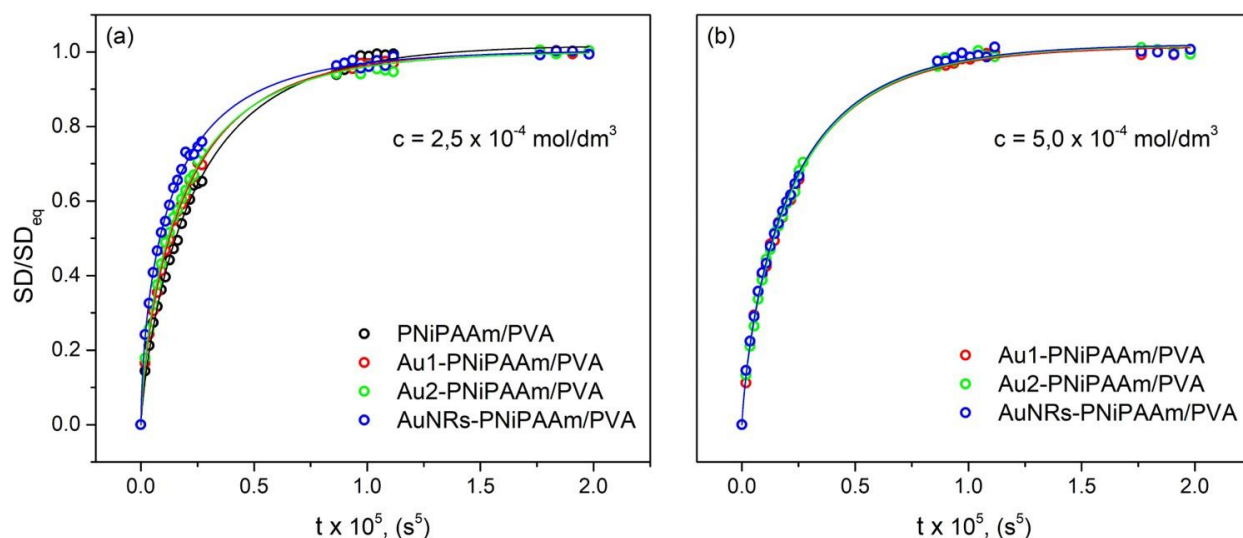
Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da oblik nanočestica ima veći uticaj na kapacitet bubrenja u odnosu na njihovu veličinu ili koncentraciju. Takođe, sa porastom koncentracije primećuje se blago povećanje ravnotežnog stepena bubrenja (SD_{eq}), pri čemu je ovaj efekat izraženiji kod nanosfera manjeg prečnika (Au1, $d_{početno} = 17 \text{ nm}$). Uticaj prečnika nanosfera na kapacitet bubrenja uočen je samo pri nižim koncentracijama ($c = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$). Najveće povećanje SD_{eq} zabeleženo je kod uzoraka sa AuNRs, gde je vrednost porasla za oko 20,5% u odnosu na praznu dvoslojnu polimernu matricu.

Analiza mehanizma transporta tečnosti i određivanje koeficijenta difuzije u svakoj fazi bubrenja ključni su za razumevanje procesa bubrenja. S obzirom na to da se koeficijent difuzije menja tokom različitih faza apsorpcije fluida, modelovanje ovog procesa može biti izazovno. Budući da je bubrenje dinamički proces praćen promenama slobodne zapremine tečnosti i odnosa između tečnosti i polimerne matrice, univerzalni model difuzije još uvek nije razvijen. U ovom istraživanju primenjena su tri različita matematička modela za opis bubrenja i određivanje difuzionih parametara. Kinetički parametri difuzionog procesa određeni su pomoću empirijske jednačine zasnovane na Fikovom zakonu, a koja je prikazana u Poglavlju 4.5.1. (jed. 4.9).

Tabela 5.2. Vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja (SD_{eq}), difuzionog eksponenta (n) i difuzionih koeficijenata (D) dobijenih primenom teorijskih modela za dvoslojni PNiPAAm/PVA hidrogel i Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozite.

Uzorak	$c(NPs) \times 10^{-4},$ mol/dm^3	SD_{eq}	n	$D_{early} \times 10^8,$ cm^2/s	$D_{late} \times 10^8,$ cm^2/s	$D_{Etter} \times 10^8,$ cm^2/s
PNiPAAm/PVA		17,8	0,57	2,50	3,40	3,35
Au1-PNiPAAm/PVA	2,5	18,5	0,57	3,82	3,81	3,63
Au2-PNiPAAm/PVA		19,1	0,55	3,37	3,97	3,85
AuNRs-PNiPAAm/PVA		20,1	0,56	3,61	4,88	4,62
Au1-PNiPAAm/PVA	5,0	19,3	0,62	3,85	5,12	3,55
Au2-PNiPAAm/PVA		19,7	0,61	3,89	3,55	3,61
AuNRs-PNiPAAm/PVA		21,9	0,58	3,83	4,91	4,89

Tokom linearne faze bubrenja (približno prvih 60% krive), logaritamska forma jednačine 4.9 omogućava određivanje eksponenta difuzije n i identifikaciju dominantnog mehanizma transporta tečnosti (Prilog I - Slika P-5.) (Radojković N. i sar., 2024; Xu X. i sar., 2020). Za sve ispitivane uzorke, vrednosti eksponenta difuzije bile su u opsegu od 0,54 do 0,63 (Tabela 5.2), što ukazuje na to da su apsorpcija fluida i mehanizam bubrenja pod uticajem kako procesa difuzije, tako i relaksacije polimernih lanaca. Nasuprot tome, promena u stepenu apsorpcije vode u različitim fazama bubrenja, kao i vrednosti difuzionih koeficijenata, određeni su fitovanjem eksperimentalnih podataka pomoću matematičkih modela (jed. 4.11-4.13). Dobijene vrednosti prikazane su u Tabeli 5.2, dok je primer (Etter model) usklađenosti modela sa eksperimentalnim podacima prikazan na Slici 5.8 (Radojković N. i sar., 2025). Kinetičke krive dobijene fitovanjem ostalim matematičkim modelima su prikazane u Prilogu (Prilog I - Slika P-6. i P-7.).



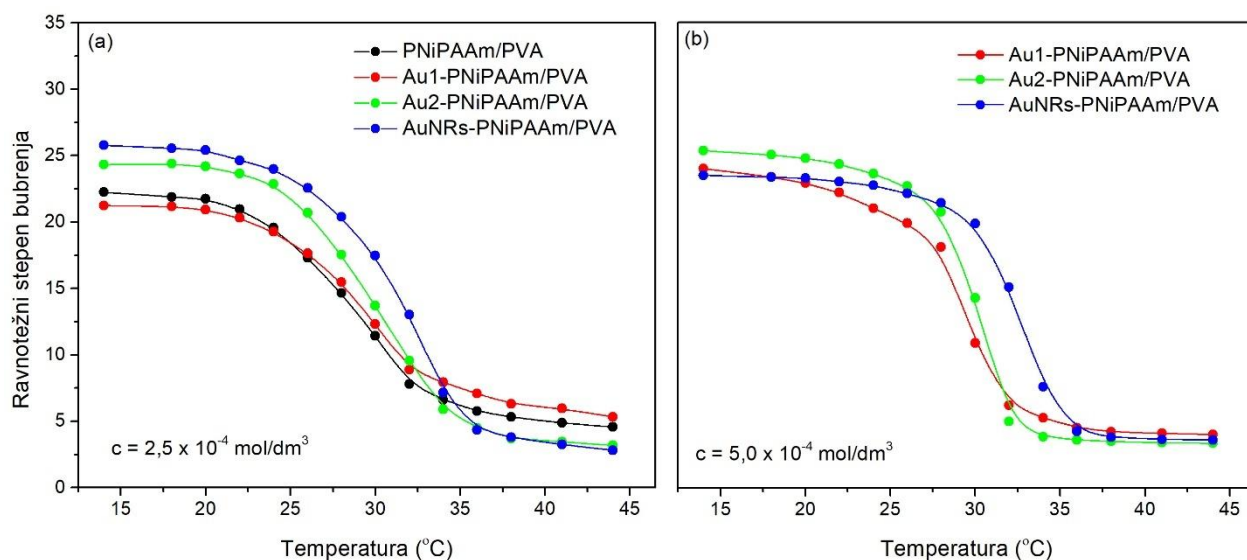
Slika 5.8. Etter-ov model za dvoslojne Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozite sa različitom koncentracijom AuNPs: $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (a) i $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (b).

Primena matematičkih modela pokazuje da su uzorci sa većim kapacitetom bubrenja imali više vrednosti difuzionih koeficijenata, što je u skladu s očekivanjima i prethodnim istraživanjima (Awasthi S. i sar., 2015; Singhal R. i Awasthi S., 2015; Mullarney M. P. i sar., 2006). Ova tendencija je uočena kod svih primenjenih modela, pri čemu je najizraženija u završnoj fazi bubrenja.

Dobijeni rezultati ukazuju na to da je brzina difuzije vode veća kada su hidrogelovi u većoj meri hidratizirani, pri čemu su najveće vrednosti zabeležene kod AuNRs-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita, bez obzira na koncentraciju, kao i tokom završne faze bubrenja. Redosled difuzionih koeficijenata za sve analizirane uzorke bio je sledeći: Model kasne faze > Etterov model > Model rane faze, što ukazuje na sporiji početni unos vode u hidrogel u poređenju sa srednjom i završnom fazom bubrenja (Singhal R. i Awasthi S., 2015). Takođe, važno je naglasiti da inkorporacija i AuNSs i AuNRs uzrokuje blago širenja polimerne mreže, što rezultira povećanim kapacitetom bubrenja (veće vrednosti SD_{eq}) i višim difuzionim koeficijentima, što je u saglasnosti s teorijom Reinharta i Peppasa (Reinhart C. T. i Peppas N. A., 1984; Peppas N. A. i Reinhart C.T., 1983). Dobijeni rezultati su pokazali da svi dvoslojni Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompoziti imaju karakteristične vrednosti koeficijenta difuzije vode u polimer (10^{-9} - 10^{-8} cm²/s), što ukazuje na efikasan i brz transport tečnosti kroz mrežastu strukturu (Radojković N. i sar., 2025; Mullarney M. P. i sar., 2006; Korsmeyer R.W., 1990).

5.5.2. Termoosetljivost hidrogelova i nanokompozita

S obzirom na to da je termoosetljivost PNiPAAm-a kao aktivnog sloja neophodna za postizanje željenog odgovora dvoslojnog sistema nakon pobuđivanja nanočestica i lokalnog porasta temperature, neophodno je da vrednosti VPTT za ispitivane sisteme budu precizno određene. Na Slici 5.9 prikazani su rezultati gravimetrijskog određivanja VPTT vrednosti, gde je promena ravnotežnog stepena bubrenja praćena u destilovanoj vodi u temperaturnom opsegu od 15 do 45 °C.



Slika 5.9. Ravnotežni stepen bubrenja dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita koncentracije $2,5 \times 10^{-4}$ mol/dm³ (a) i $5,0 \times 10^{-4}$ mol/dm³ (b) na različitim temperaturama.

Na temperaturama ispod VPTT, hidrofilna priroda PNiPAAm-a održava polimerne lance hidratiziranim, što omogućava hidrogelu da se širi i bubri. Na temperaturama iznad VPTT, dolazi do jačanja hidrofobnih interakcija između polimernih lanaca, što uzrokuje skupljanje i kolaps materijala, budući da polimer teži da minimalizuje kontakt sa molekulima vode. Rezultati prikazani u Tabeli 5.3 ukazuju da inkorporacija nanočestica zlata dovodi do pomeranja VPTT ka višim temperaturama. Pored toga, uočen je i uticaj koncentracije nanočestica, pri čemu povećanje njihove početne koncentracije dovodi do dodatnog porasta VPTT vrednosti. Ovaj efekat je izražen

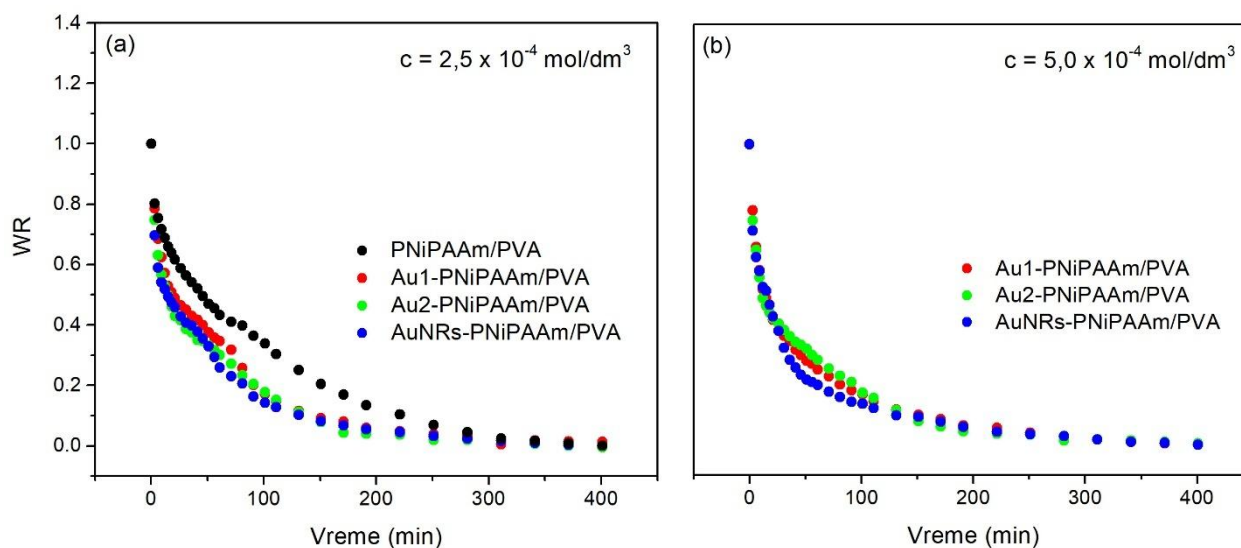
kod oba tipa nanočestica, pri čemu je povećanje približno 2 °C za sisteme sa nanosferama (Au2-PNiPAAm/PVA) i oko 3 °C za sisteme sa nanoštapićima (AuNRs-PNiPAAm/PVA). Kao što je već opisano u prethodnim studijama, ovakav efekat je očekivan s obzirom na geometriju nanoštapića, koji se, zbog svoje izdužene morfologije, teže raspoređuju između polimernih lanaca i uzrokuju značajnije širenje polimerne matrice. Kao posledica toga, potrebna je viša temperatura da bi došlo do destabilizacije interakcija između polimera i nanočestica i prelaza sistema iz nabubrelog u kontrahovano stanje (Radojković N. i sar., 2025; Radojković N. i sar., 2024; Li M. i Bae J., 2023; Shi Q. i sar., 2019; Zhang C.L. i sar., 2017).

Tabela 5.3. Vrednosti temperature faznog prelaza za PNiPAAm/PVA hidrogel i Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozite.

Uzorak	$c(\text{NPs}) \times 10^4$, mol/dm^3	VPTT, °C
PNiPAAm/PVA		29,5
Au1-PNiPAAm/PVA		29,6
Au2-PNiPAAm/PVA	2,5	30,1
AuNRs-PNiPAAm/PVA		29,7
Au1-PNiPAAm/PVA		30,0
Au2-PNiPAAm/PVA	5,0	32,0
AuNRs-PNiPAAm/PVA		32,3

5.5.3. Kinetička studija kontrakcije

Termički odgovor dvoslojnih hidrogel nanokompozita ispitivan je praćenjem kinetike procesa kontrakcije na temperaturama iznad VPTT-a, uzimajući u obzir termoosetljivost PNiPAAm sloja kao aktivne komponente. Uzorci su, nakon dostizanja ravnotežnog nabubrelog stanja u dejonizovanoj vodi na sobnoj temperaturi, brzo premešteni u destilovanu vodu zagrejanu na 48°C kako bi se ispitala kinetika kontrakcije. Kapacitet zadržavanja vode (*eng. water retention-WR*) određen je gravimetrijski korišćenjem jednačine 3.3, a krive su prikazane na sledećoj slici.



Slika 5.10. Krive kontrakcije dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita sa različitom koncentracijom AuNPs: $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (a) i $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (b).

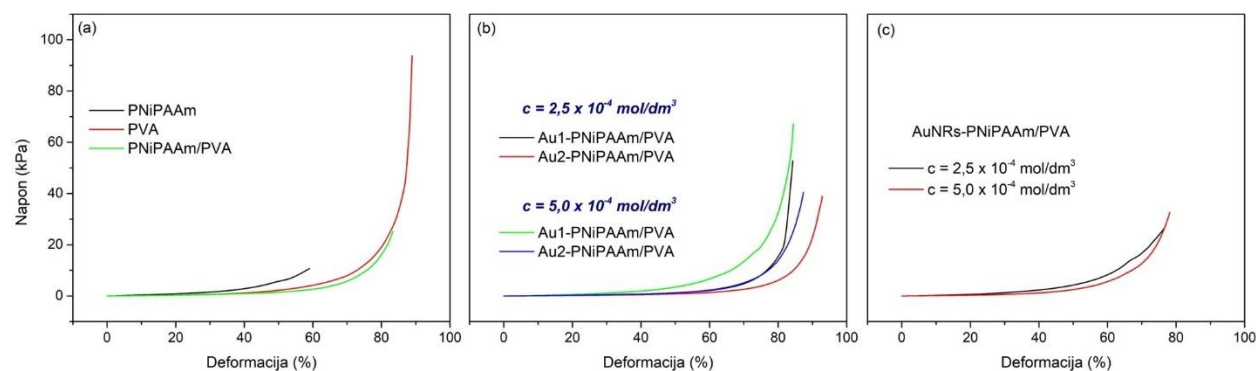
Ilustrovani dijagrami (Slika 5.10) predstavljaju tipične dehidratacione krive (krive kontrakcije) koje opisuju celokupan proces oslobađanja tečnosti do uspostavljanja ravnoteže, dok su kinetičke prave dobijene linearizacijom procesa kontrakcije prikazane u Prilogu (Prilog I - Slika P-8.). Brzina kontrakcije (r_d) može se opisati kinetičkom jednačinom prvog reda (jed. 4.14), koja je data u Poglavlju 4.5.3. gde je opisan proces dehidratacije kod jednoslojnih sistema, a koji predstavlja osnovu za dalje istraživanje. Rezultati dobijeni za K_d (Tabela 5.4.) jasno pokazuju da inkorporacija nanočestica dovodi do povećanja brzine kontrakcije (Radojković N. i sar., 2025; Radojković N. i sar., 2024). Posebno je izražena veća vrednost K_d kod uzoraka sa nanoštapićima, što ukazuje da bi ovaj sistem trebalo da ima najbržu reakciju tokom aktivacije nanočestica, odnosno fototermalnog efekta.

Tabela 5.4. Konstante brzine kontrakcije za dvoslojni PNiPAAm/PVA hidrogel i Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozite.

Uzorak	$c(NPs) \times 10^{-4}, \text{mol/dm}^3$	$K_d \times 10^2, 1/\text{min}$
PNiPAAm/PVA	0	1,96
Au1-PNiPAAm/PVA	2,5	2,18
Au2-PNiPAAm/PVA		2,52
AuNRs-PNiPAAm/PVA		4,10
Au1-PNiPAAm/PVA	5,0	2,33
Au2-PNiPAAm/PVA		2,49
AuNRs-PNiPAAm/PVA		4,30

5.6. MEHANIČKA SVOJSTVA DVOSLOJNIH HIDROGELOVA I NANOKOMPOZITA

Hidrogelovi u nabubrelom stanju mogu gotovo trenutno odgovoriti na blaga mehanička opterećenja i u potpunosti se oporaviti nakon njihovog uklanjanja. Kod dvoslojnih sistema ključno je da poseduju odgovarajuća mehanička svojstva kako bi se osigurala stabilna veza između slojeva i njihova otpornost na savijanje bez raslojavanja ili odvajanja. Ispitivanje mehaničkih karakteristika izvedeno je primenom jednokratnog kompresivnog statičkog testa pri brzini deformacije od 2 mm/min, u ambijentalnim uslovima, a karakteristične krive napona i deformacije prikazane su na Slici 5.11. Sve ispitivane probe pokazuju tipičan eksponencijalni oblik krive, karakterističan za elastične polimerne mreže u nabubrelom stanju. Tokom primene spoljašnje sile pritiska dolazi do redistribucije vode unutar polimerne matrice, pri čemu se materijal deformiše i pokazuje elastično ponašanje sve do tačke pucanja. Moduli kompresibilnosti izračunati su iz linearnog dela krive zavisnosti napon-deformacija, u opsegu 0-10% relativne deformacije. Za svaki hidrogel ispitana su po tri uzorka, a rezultati predstavljaju srednje vrednost izvedenih merenja (Ugrinović V. i sar., 2024; Puleo G.L. i sar., 2013). Ključni parametri dobijeni mehaničkim ispitivanjem su *napon kidanja* (σ_c), *maksimalna deformacija* (M_s) i *modul kompresibilnosti* (E_c) i prikazani su u Tabeli 5.5. Poređenjem mehaničkih svojstava čistih polimernih matrica, utvrđeno je da PNiPAAm hidrogel pokazuje najslabije mehaničke karakteristike, pri čemu dolazi do loma pod opterećenjem od 10,7 kPa uz deformaciju od 59%. Nasuprot tome, PVA, poznat po svojoj elastičnosti i izdržljivosti, ispoljava znatno bolja mehanička svojstva, podnoseći silu od skoro 100 kPa pri deformaciji od 90%. Kod dvoslojnog PNiPAAm/PVA sistema primećeno je poboljšanje mehaničkih karakteristika u odnosu na čisti PNiPAAm, što potvrđuje da dodatak PVA sloja doprinosi povećanju izdržljivosti i otvara mogućnosti za širu primenu.



Slika 5.11. Zavisnost napon-deformacija za ispitivane PNiPAAm, PVA i dvoslojne PNiPAAm/PVA hidrogelove (a), i dvoslojne AuNSs-PNiPAAm/PVA (b) i AuNRs-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozite sa različitim koncentracijama AuNPs (c).

Inkorporacija AuNSs i AuNRs poboljšava mehanička svojstva, budući da nanočestice u polimernoj matrici deluju kao dodatne tačke umrežavanja, čime se ojačava postojeća struktura mreže. Prisustvo nanočestica značajno povećava mehaničku čvrstoću dvoslojnih sistema, omogućavajući im da podnesu veća naprezanja (u rasponu od 39 do 67 kPa) uz zadržavanje gotovo istog stepena deformacije (oko 85%). Važno je naglasiti da u ovom slučaju veličina nanosfera ima veći uticaj na svojstva materijala od njihove koncentracije. Najbolja mehanička svojstva zabeležena su kod dvoslojnih AuNSs-PNiPAAm/PVA sistema sa nanosferama prečnika 17 nm, pri obe ispitivane koncentracije. Ovakav rezultat potvrđen je i vrednostima σ_c (52,7 i 67 kPa), koje su približno dvostruko veće u odnosu na odgovarajuće sisteme sa AuNRs. Uočene razlike mogu se dovesti u vezu sa morfologijom nanočestica, ali i sa drugim faktorima koji utiču na organizaciju polimerne mreže, uključujući stepen disperzije nanočestica, intenzitet međufaznih interakcija između nanopunioca i polimernih lanaca, kao i lokalnu gustinu umreženja. Nanosfere, zbog svoje geometrije i manjeg karakterističnog prečnika, potencijalno omogućavaju ravnomerniju raspodelu unutar matrice, dok prisustvo nanoštapića može dovesti do drugačije organizacije mreže i promena u mikrostrukтури hidrogelova. Ovakvo tumačenje je u skladu sa rezultatima bubrenja (Poglavlje 5.5.1), gde su sistemi sa AuNRs pokazali veći kapacitet bubrenja, što može ukazivati na nižu efektivnu gustinu umreženja i posledično slabija mehanička svojstva (Radojković N. i sar., 2025).

Tabela 5.5. Parametri dobijeni mehaničkim ispitivanjem u statičkom režimu.

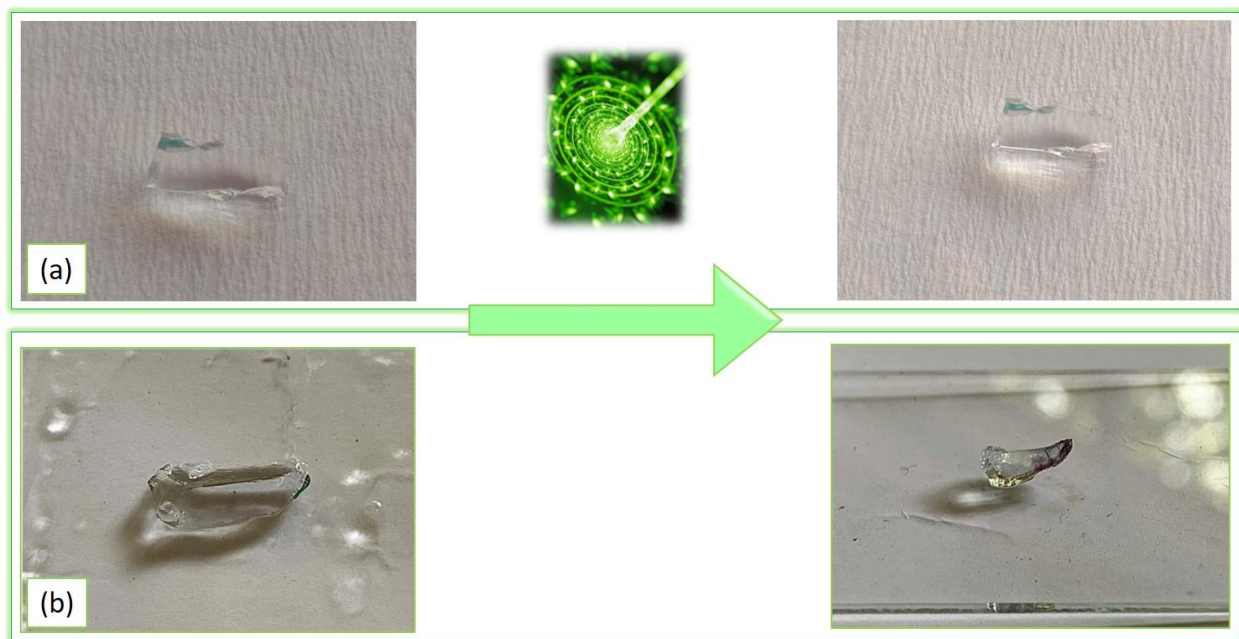
Uzorak	σ_c , kPa	M_s , (%)	E_c , kPa
PNiPAAm	10,7	59,0	1,3
PVA	93,8	88,9	2,7
PNiPAAm/PVA	25,3	83,3	1,9
$2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$			
Au1-PNiPAAm/PVA	52,7	84,3	3,2
Au2-PNiPAAm/PVA	38,9	92,9	1,3
AuNRs-PNiPAAm/PVA	26,3	76,5	2,1
$5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$			
Au1-PNiPAAm/PVA	67,0	84,4	4,0
Au2-PNiPAAm/PVA	40,5	87,4	2,1
AuNRs-PNiPAAm/PVA	32,7	78,1	1,8

S druge strane, zbog svoje izdužene geometrije ($AR \sim 4,7$), nanoštapići se u poređenju sa nanosferama slabije integrišu u polimernu mrežu, što dovodi do veće poroznosti i, posledično,

povećanog kapaciteta bubrenja, što je i potvrđeno u Poglavlju 5.5.1. Kao rezultat toga, dvoslojni sistemi AuNRs-PNiPAAm/PVA pokazuju lošija mehanička svojstva, uključujući i niže vrednosti modula kompresibilnosti u odnosu na sisteme sa nanosferama.

5.7. ISPITIVANJE FOTOTERMALNOG EFEKTA Au-PNiPAAm/PVA HIDROGEL NANOKOMPOZITA KORIŠĆENJEM RAZLIČITIH IZVORA ZRAČENJA

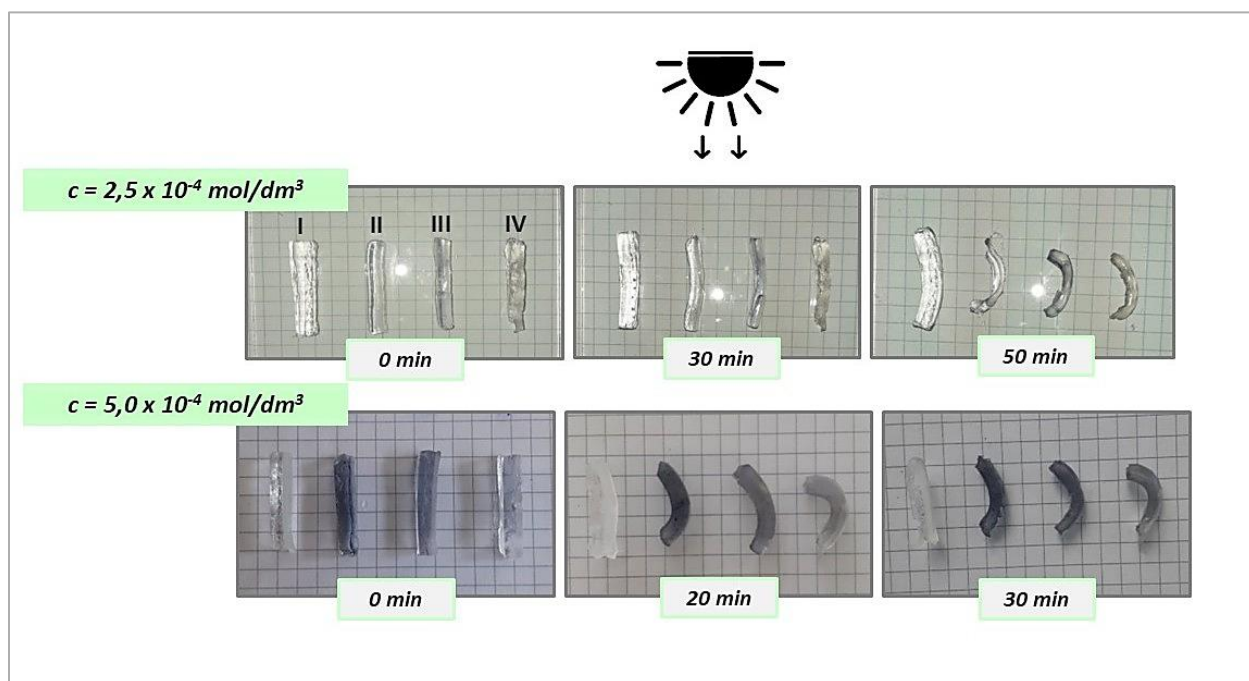
Kako bi se ispitala fototermalna svojstva sintetisanih nanokompozitnih sistema, aktivni AuNRs-PNiPAAm sloj izložen je dejstvu zračenja zelenog lasera (talasna dužina: 520 nm, snaga: 200 mW). Prilikom usmeravanja laserskog zraka na središnji deo uzorka, uočen je izražen efekat savijanja hidrogela u zoni ozračivanja, kao posledica lokalne kontrakcije materijala. Kao što je već objašnjeno, ovaj efekat potiče od apsorpcije fotonske energije od strane inkorporiranih AuNRs, koji konvertuju svetlosnu energiju u toplotu, dovodeći do lokalnog porasta temperature. Kada temperatura pređe vrednost VPTT, dolazi do narušavanja vodoničnih veza između hidrofilnih amidnih grupa i molekula vode, dok hidrofobne interakcije među izopropilnim grupama postaju dominantne. U tim uslovima, PNiPAAm polimerni lanci gube vezanu vodu, povlače se i formiraju kompaktnu, globularnu formu, što za posledicu ima kontrakciju hidrogela i eliminaciju vode iz strukture (Slika 5.12b) (Radojković N. i sar., 2025; Scanone A.C. i sar., 2024; Cao Y. i sar., 2022).



Slika 5.12. Fototermalni efekat izazvan primenom zelenog lasera na PNiPAAm hidrogel (kontrolni uzorak) (a) i na AuNRs-PNiPAAm ($c(\text{NPs}) = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) aktivni sloj hidrogel nanokompozita (b).

Savijanje uzorka zabeleženo je nakon približno 60 s kontinuiranog laserskog ozračivanja, usled lokalnog porasta temperature u aktivnoj zoni. Po prestanku zračenja dolazi do postepenog hlađenja sistema i vraćanja hidrogela u početni oblik, što ukazuje na reverzibilan i kontrolisan karakter deformacije. Kontrolni eksperiment sproveden je i na čistom PNiPAAm hidrogelu bez inkorporiranih nanočestica zlata, pri istim uslovima laserskog zračenja (Slika 5.12a). U tom slučaju nije uočena deformacija uzorka, što potvrđuje da savijanje nanokompozita potiče od fototermalne konverzije energije koju ostvaruju nanočestice, a ne od direktnog zagrevanja hidrogela laserskim zračenjem. Ceo proces deformacije praćen je vizuelno i zabeležen fotografskim putem.

U drugom delu eksperimenta ispitana je sposobnost savijanja dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita pod dejstvom vidljive svetlosti. Uzorci u potpuno nabubrelom stanju su isečeni u trake i ozračeni pomoću lampe (energije 300 W), koja emituje svetlost sličnu sunčevoj, pri čemu je ugao osvetljavanja bio 90°. Prisustvo nanočestica zlata unutar polimerne matrice omogućava efikasnu apsorpciju fotonske energije, koja se trenutno transformiše u toplotu. Kao rezultat toga, dolazi do izraženog kolapsa termooosetljivog sloja na bazi PNiPAAm-a, što se manifestuje kroz mehaničku deformaciju u vidu savijanja (Slika 5.13) (Radojković N. i sar., 2025; Nguyen H. H. i sar., 2015).



Slika 5.13. Fototermalni efekat izazvan dejstvom vidljive svetlosti na dvoslojne Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozite sa različitim koncentracijama nanočestica zlata. (Oznake uzoraka: I: PNiPAAm/PVA; II: Au1-PNiPAAm/PVA; III: Au2-PNiPAAm/PVA i IV: AuNRs-PNiPAAm/PVA).

Kako bi se procenio uticaj AuNPs, izveden je i kontrolni eksperiment sa dvoslojnim hidrogelom istog sastava, ali bez inkorporiranih nanočestica. Kao što je prikazano na Slici 5.13, primetno savijanje javlja se kod uzoraka sa AuNSs i AuNRs, dok je deformacija izostala u kontrolnom uzorku. Iako nanokompozite sa AuNRs karakteriše nešto viša temperatura faznog prelaza, oni ipak pokazuju jači fototermalni odgovor pri osvetljavanju vidljivom svetlošću, što rezultira izraženijom deformacijom. Pored toga, viša koncentracija zlatnih nanočestica dodatno ubrzava odziv sistema. Ovi rezultati ukazuju na značajan potencijal razvijenih sistema za primenu u mekoj robotici, kao i u efikasnoj konverziji energije (Radojković N. i sar., 2025; Shi Q. i sar., 2017; Kim D. i sar., 2016).

POGLAVLJE IV – ZAKLJUČAK

6. ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji uspešno su sintetisani i detaljno okarakterisani fototermalni hidrogel nanokompozitni sistemi zasnovani na nanočesticama zlata kao fototermalnoj komponenti i umreženim polimernim matricama na bazi poli(*N*-izopropilakrilamida) i poli(vinil-alkohola). Ispitivani sistemi su sintetisani kao jednoslojni i dvoslojni hidrogel nanokompoziti, sa ciljem razumevanja odnosa između strukture materijala, parametara nanočestica i njihovog mehaničkog odgovora pod dejstvom svetlosnog zračenja. Sinteza je izvršena kombinacijom konvencionalnih hemijskih metoda i radiolitičkog pristupa primenom gama zračenja, čime je omogućeno dobijanje željenih materijala i istovremeno sterilnih funkcionalnih sistema.

Disertacija je koncipirana kroz dva međusobno povezana istraživačka dela:

U prvom delu sintetisani su i ispitani jednoslojni Au-PNiPAAm hidrogel nanokompoziti sa inkorporiranim nanočesticama zlata različitih oblika (nanosfere i nanoštapici) i koncentracija. U okviru ovog dela potvrđena je mogućnost uspešne inkorporacije nanočestica u umreženu PNiPAAm matricu, njihova strukturna stabilnost, kao i očuvanje kristalne *fcc* strukture zlata unutar polimerne mreže. Detaljna fizičko-hemijska, optička, mikrostrukturna i mehanička karakterizacija pokazala je da inkorporacija nanočestica utiče na parametre bubrenja, temperaturu faznog prelaza i mehanička svojstva sistema. Posebno je potvrđen izražen fototermalni efekat pod dejstvom svetlosnog izvora koji simulira sunčevu svetlost i laserskog zračenja talasne dužine 520 nm. Takođe je pokazano da jednoslojni nanokompoziti poseduju temperaturno zavisna provodna svojstva sa reverzibilnim „on-off“ mehanizmom, čime je potvrđena mogućnost njihove primene u svojstvu aktivne komponente dvoslojnih sistema.

Drugi deo disertacije bio je usmeren na razvoj dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita, u kojima je jednoslojni sistem korišćen kao aktivni sloj, dok je PVA predstavljao pasivnu komponentu. Ovakva strukturna konfiguracija omogućila je transformaciju zapreminskih promena aktivnog sloja u kontrolisano makroskopsko mehaničko kretanje u vidu savijanja. Ispitivanja su pokazala da oblik i koncentracija nanočestica značajno utiču na intenzitet i brzinu fotoaktucije, pri čemu su sistemi sa nanoštapicima pokazali izraženiji fototermalni odgovor. Kombinacija zamrzavanje-odmrzavanje postupka i gama zračenja pokazala se kao efikasan metod formiranja stabilne dvoslojne strukture sa visokim udelom gela i zanemarljivom količinom neizreagovanih komponenti.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće:

- Uspešno je ostvarena inkorporacija nanočestica zlata različitih oblika i veličina u PNiPAAm matricu, pri čemu je potvrđena njihova strukturna stabilnost i očuvanje karakteristične *fcc* kristalne strukture. Analize su pokazale da proces umrežavanja i inkorporacije ne narušava kristalnu konfiguraciju zlata, već omogućava stabilnu disperziju nanočestica unutar trodimenzionalne polimerne mreže.
- Inkorporacija nanočestica značajno utiče na fizičko-hemijska svojstva hidrogel nanokompozita, uključujući kapacitet bubrenja, kinetiku kontrakcije i temperaturu zapreminskog faznog prelaza. Uočeno je da prisustvo nanočestica dovodi do blagog pomeranja VPTT ka višim vrednostima i povećanja kapaciteta bubrenja, što se može dovesti u vezu sa interakcijama između nanočestica i polimernih lanaca.
- Povećanje početne koncentracije nanočestica utiče na mikrostrukturne parametre, uključujući veličinu kristalita i unutrašnja naprezanja. Veće koncentracije rezultuju većim efektivnim vrednostima D_{Sch} , dok parametri kristalne rešetke ostaju približno konstantni,

što ukazuje da se promena odnosi na dimenzije kristalnih domena, a ne na samu kristalnu strukturu zlata.

- Jednoslojni Au-PNiPAAm nanokompoziti pokazuju izražen i ponovljiv fototermalni odgovor pod dejstvom svetlosnog zračenja odgovarajuće talasne dužine. Apsorpcija svetlosti od strane nanočestica i konverzija u toplotu efikasno iniciraju fazni prelaz PNiPAAm matrice, što rezultuje zapreminskom kontrakcijom sistema.
- Električna provodljivost jednoslojnih sistema pokazuje temperaturno zavisno i reverzibilno ponašanje, sa izraženim „on-off“ mehanizmom u oblasti faznog prelaza. Ovaj rezultat potvrđuje potencijal ovih nanokompozita ne samo kao aktuatorskih, već i kao funkcionalnih pametnih materijala sa mogućom primenom u oblasti senzora.
- Razvoj dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA sistema omogućio je efikasnu transformaciju zapreminskih promena aktivnog sloja u makroskopsko mehaničko savijanje. Razlika u odgovoru aktivnog i pasivnog sloja dovodi do kontrolisane deformacije, čime je potvrđena mogućnost konverzije fototermalne energije u usmereni mehanički rad.
- Oblik inkorporiranih nanočestica ima značajan uticaj na intenzitet i kinetiku fotoaktuacije. Sistemi sa nanoštapićima pokazuju izraženiji fototermalni efekat i brži odziv u poređenju sa sistemima koji sadrže nanosfere, što potvrđuje važnost kontrole morfologije nanočestica u dizajnu funkcionalnih materijala.
- Kombinacija konvencionalnih hemijskih, fizičkih i radiolitičkog načina sinteze, uz primenu gama zračenja kao završnog koraka, pokazala se kao efikasan pristup za dobijanje stabilnih, umreženih i sterilnih hidrogel nanokompozita. Ovakav pristup dodatno proširuje mogućnost njihove primene u oblastima bliskim ljudskoj upotrebi, uključujući biomedicinske i nosive sisteme.

Dobijeni rezultati pokazali su da se pravilnim dizajnom strukture materijala, izborom karakteristika nanočestica i kontrolom procesa sinteze mogu dobiti hidrogel nanokompoziti sa precizno podešenim fototermalnim i mehaničkim odgovorom, prilagođenim željenim funkcionalnim svojstvima. Ova disertacija predstavlja značajan naučni doprinos razvoju dvoslojnih fototermalnih hidrogel fotoaktuatora i pruža osnovu za dalji razvoj složenih sistema namenjenih primenama u mekoj robotici, nosivoj i implantabilnoj elektronici, kao i pametnim funkcionalnim materijalima.

LITERATURA

- Abdelhalim, M. A. K.; Mady, M. M.; Ghannam, M. M. Physical Properties of Different Gold Nanoparticles: Ultraviolet-Visible and Fluorescence Measurements. *J Nanomed Nanotechnol* 2012, **3** (3), 178-194.
- Abd El-Mohdy, H. L.; Aly, H. M. Characterization, Properties and Antimicrobial Activity of Radiation Induced Phosphorus Containing PVA Hydrogels. *Arab. J. Sci. Eng.* 2023, **48** (1), 341-351.
- Abedini, A.; Daud, A. R.; Hamid, M. A. A.; Othman, N. K.; Saion E. A review on radiation-induced nucleation and growth of colloidal metallic nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* 2013, **8** (1), 474.
- Adelnia, H.; Ensandoost, R.; Moonshi, S. S.; Gavgani, J. N.; Vasafi, E. I.; Ta, H. T. Freeze/thawed polyvinyl alcohol hydrogels: Present, past and future. *Eur. Polym. J.* 2022, **164**, 110974.
- Ahmed, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *J. Adv. Res.* 2015, **6** (2), 105-121.
- Ahmed, M. S.; Islam, M.; Hasan, M. K.; Nam, K.-W. A Comprehensive Review of Radiation-Induced Hydrogels: Synthesis, Properties, and Multidimensional Applications. *Gels* 2024, **10** (6), 381.
- Akhtar, M. F.; Hanif, M.; Ranjha, N. M. Methods of synthesis of hydrogels...A review. *Saudi Pharm. J.* 2016, **24** (5), 554-559.
- Ali, Md.H.; Azad Md.A.K.; Khan, K.A.; Rahman, Md.O.; Chakma, U.; Kumer, A. Analysis of Crystallographic Structures and Properties of Silver Nanoparticles Synthesized Using PKL Extract and Nanoscale Characterization Techniques. *ACS Omega* 2023 **8** (31), 28133-28142.
- Amatori, S.; Lopez, A.; Meneghini, C.; Calcabrini, A.; Colone, M.; Stringaro, A.; Migani, S.; Khalakhan, I.; Iucci, G.; Venditti, I.; Battocchio, C. Gold nanorods derivatized with CTAB and hydroquinone or ascorbic acid: spectroscopic investigation of anisotropic nanoparticles of different shapes and sizes. *Nanoscale Adv.* 2023, **5** (15), 3924-3933.
- Amendola, V.; Pilot, R.; Frascioni, M.; Maragò, O. M.; Iatì, M. A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *J. Phys.: Condens. Matter* 2017, **29** (20), 203002.
- Ansari, M. J.; Rajendran, R. R.; Mohanto, S.; Agarwal, U.; Panda, K.; Dhotre, K.; Manne, R.; Deepak, A.; Zafar, A.; Yasir, M.; Pramanik, S. Poly(N-isopropylacrylamide)-Based Hydrogels for Biomedical Applications: A Review of the State-of-the-Art. *Gels* 2022, **8** (7), 454.
- Apsite, I.; Salehi, S.; Ionov, L. Materials for Smart Soft Actuator Systems. *Chem.Rev.* 2022, **122** (1), 1349-1415.

Asnag, G.M.; Oraby, A.H.; Abdelghany, A.M. Effect of gamma-irradiation on the structural, optical and electrical properties of PEO/starch blend containing different concentrations of gold nanoparticles. *Radiat. Eff. Defects Solids* 2019, **174**, 579-595.

Ashfaq, A.; Clochard, M.-C.; Coqueret, X.; Dispenza, C.; Driscoll, M. C.; Ulański, P.; Al-Sheikhly, M. Polymerization Reactions and Modifications of Polymers by Ionizing Radiation. *Polymers* 2020, **12** (12), 2877.

Aslam, M.; Kalyar, M. A.; Raza, Z. A. Polyvinyl Alcohol: A Review of Research Status and Use of Polyvinyl Alcohol Based Nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 2018, **58** (12), 2119-2132.

Austin, L. A.; Kang, B.; El-Sayed, M. A. Probing molecular cell event dynamics at the single-cell level with targeted plasmonic gold nanoparticles: A review. *Nano Today* 2015, **10** (5), 542-558.

Awasthi, S.; Singhal, R. Mathematical modeling for the prediction of the overall swelling profile from poly (AM-co-AA-co-HEA) hydrogels: Effect of glycidyl methacrylate and ammonium persulfate. *Int. J. Plast. Technol.* 2015, **19** (2), 241-262.

Azad, Md. A.S.; Azad, Hossain, Md. S.; Saikat, S.P.; Hasana, Md. R., Bhowmik, S. Structural insights into zinc oxide-silver nanocomposite via different XRD models: rapid synthesis with photocatalytic & antibacterial applications. *Nanoscale Adv.*, 2025, **7**, 8138.

Basak, S.; Bandyopadhyay, A. Next-gen biomimetic actuators: bilayer hydrogel evolution in the 21st century and its advancements from a post-2020 perspective. *RSC Appl. Polym.*, 2024, **2** (4), 583-605.

Bashir, S.; Hina, M.; Iqbal, J.; Rajpar, A. H.; Mujtaba, M. A.; Alghamdi, N. A.; Wageh, S.; Ramesh, K.; Ramesh, S. Fundamental Concepts of Hydrogels: Synthesis, Properties, and Their Applications. *Polymers* 2020, **12** (11), 2702.

Biswal, J.; Ramnani, S. P.; Tewari, R.; Dey, G. K.; Sabharwala, S. Short aspect ratio gold nanorods prepared using gamma radiation in the presence of cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as a directing agent. *Radiat. Phys. Chem.* 2010, **79** (4), 441-445.

Bogdanović, U.; Vodnik, V. V.; Ahrenkiel, S. P.; Stoiljković, M.; Ćirić-Marjanović, G.; Nedeljković, J. M.; Interfacial synthesis and characterization of gold/polyaniline nanocomposites. *Synth. Met.* 2014, **195**, 122-131.

Buwalda, S. J.; Boere, K. W. M.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J.; Vermonden, T.; Hennink, W. E. Hydrogels in a historical perspective: From simple networks to smart materials. *J. Control. Release* 2014, **190**, 254-273.

Buxten, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1988, **17**(2), 553-886.

Călina, I.; Demeter, M.; Scărișoreanu, A.; Sătulu, V.; Mitu, B. One Step e-Beam Radiation Cross-Linking of Quaternary Hydrogels Dressings Based on Chitosan-Poly(Vinyl-Pyrrolidone)-Poly(Ethylene Glycol)-Poly(Acrylic Acid). *Int. J. Mol. Sci.* 2020, **21** (23), 9236.

Călina, I.; Demeter, M.; Scărișoreanu, A.; Abbas, A.; Raza, M. A. Role of Ionizing Radiation Techniques in Polymeric Hydrogel Synthesis for Tissue Engineering Applications. *Gels* 2025, **11** (1), 47.

Caló, E.; Khutoryanskiy, V. V. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *Eur. Polym. J.* 2015, **65**, 252-267.

Cao, Y.; Li, W.; Quan, F.; Xia, Y.; Xiong, Z. Green-Light-Driven Poly(N-isopropylacrylamide-acrylamide)/Fe₃O₄ Nanocomposite Hydrogel Actuators. *Front. Mater. Sec. Biomater.* 2022, **9**, 827608.

Chapiro, A. Radiation chemistry of polymeric systems. *Interscience Publishers: New York* 1962.

Dannert, C.; Stokke, B. T.; Dias, R. S. Nanoparticle-Hydrogel Composites: From Molecular Interactions to Macroscopic Behavior. *Polymers* 2019, **11**(2), 275.

Deng, Z.; Guo, Y.; Zhao, X.; Du, T.; Zhu, J.; Xie, Y.; Wu, F.; Wang, Y.; Guan, M. Poly(N-Isopropylacrylamide) Based Electrically Conductive Hydrogels and Their Applications. *Gels* 2022, **8** (5), 280.

Dey, G. R.; El Omar, A. K.; Jacob, J. A.; Mostafavi, M.; Belloni, J. Mechanism of Trivalent Gold Reduction and Reactivity of Transient Divalent and Monovalent Gold Ions Studied by Gamma and Pulse Radiolysis. *J. Phys. Chem. A* 2011, **115** (4), 383-391.

Doberenz, F.; Zeng, K.; Willems, C.; Zhang, K.; Groth, T. Thermoresponsive polymers and their biomedical application in tissue engineering - a review. *J. Mater. Chem. B* 2020, **8** (4), 607-628.

Dreaden, E. C.; Alkilany, A. M.; Huang, X.; Murphy, C. J.; El-Sayed, M. A. The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chem. Soc. Rev.* 2012, **41** (7), 2740-2779.

Dueramae, I.; Tanaka, F.; Shinyashiki, N.; Yagihara, S.; Kita, R. UV-Crosslinked Poly(N-isopropylacrylamide) Interpenetrated into Chitosan Structure with Enhancement of Mechanical Properties Implemented as Anti-Fouling Materials. *Gels* 2023, **10** (1), 20.

Dusunceli, N.; Sanporean, K. G.; Drozdov, A. D.; Christiansen, J. de C.; Comanici F.-E. Mechanical and microstructural characterization of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels and its nanocomposites. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl.* 2021, **235** (5), 1021-1035.

Eid, M.; El-Arnaouty, M. B.; Salah, M.; Soliman, E. S.; Hegazy, E. S. A. Radiation synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) based hydrogels containing silver nanoparticles. *J. Polym. Res.* 2012, **19** (3), 9835.

Elsayed, M. M. Hydrogel Preparation Technologies: Relevance Kinetics, Thermodynamics and Scaling up Aspects. *J. Environ. Polym. Degrad.* 2019, **27** (4), 871-891.

Freitas de Freitas, L.; Varca, G. H. C.; dos Santos Batista, J. G.; Benévolo Lugão, A. An Overview of the Synthesis of Gold Nanoparticles Using Radiation Technologies. *Nanomaterials* 2018, **8** (11), 939.

Flores-Rojas, G. G.; López-Saucedo, F.; Bucio, E. Gamma-irradiation applied in the synthesis of metallic and organic nanoparticles: A short review. *Radiat. Phys. Chem.* 2020, **169**, 107962.

Fu, S.; Sun, Z.; Huang, P.; Li, Y.; Hu, N. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. *Nano Mater. Sci.* 2019, **1** (1), 2-30.

Ganji, F.; Vasheghani-Farahani, S.; Vasheghani-Farahani, E. Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review. *Iran. Polym. J.* 2010, **19** (5), 375-398.

Garg, N.; Scholl, C.; Mohanty, A.; Jin, R. The Role of Bromide Ions in Seeding Growth of Au Nanorods. *Langmuir* 2010, **26** (12), 10271-10276.

Georgous, J.; AlSawaftah, N.; Abuwatfa, W. H.; Hussein, G. A. Review of Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties, Shapes, Cellular Uptake, Targeting, Release Mechanisms and Applications in Drug Delivery and Therapy. *Pharmaceutics* 2024, **16** (10), 1332.

Gezgin, S. Y.; Kepceoğlu, A.; Gündoğdu, Y.; Zongo, S.; Zawadzka, A.; Kiliç, H. S.; Sahraoui, B. Effect of Ar Gas Pressure on LSPR Property of Au Nanoparticles: Comparison of Experimental and Theoretical Studies. *Nanomaterials* 2020, **10** (6), 1071.

Ghelardini, M. M.; Geisler, M.; Weigel, N.; Hankwitz, J. P.; Hauck, N.; Schubert, J.; Fery, A.; Tracy, J. B.; Thiele, J. 3D-Printed Hydrogels as Photothermal Actuators. *Polymers* 2024, **16** (14), 2032.

Ghobashy, M. M.; Alkhursani, S. A.; Alqahtani, H. A.; El-damhougy, T. K.; Madani, M. Gold nanoparticles in microelectronics advancements and biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. B* 2024, **301**, 117191.

Ghoreishian, S. M.; Kang, S.-M.; Raju, G. S. R.; Norouzi, M.; Jang, S.-C.; Yun, H. J.; Lim, S. T.; Han, Y.-K.; Roh, C.; Huh, Y. S. γ -Radiolysis as a Highly Efficient Green Approach to the Synthesis of Metal Nanoclusters: A Review of Mechanisms and Applications. *Chem. Eng. J.* 2019, **360**, 1390-1406.

Gong, J. P. Why are double network hydrogels so tough? *Soft Matter* 2010, **6** (12), 2583-2590.

Guvendiren, M.; Lu, H. D.; Burdick, J. A. Shear-thinning hydrogels for biomedical applications. *Soft Matter* 2012, **8** (2), 260-272.

Hammami, I.; Alabdallah, N. M.; Al Jomaa, A.; Kamoun, M. Gold nanoparticles: Synthesis properties and applications. *J. King Saud Univ. Sci.* 2021, **33** (7), 101560.

- Haq, M. A.; Su, Y.; Wang, D. Mechanical properties of PNIPAM based hydrogels: A review. *Mater. Sci. Eng. C, Mater. Biol. Appl.* 2017, **70**, 842-855.
- Hassan, T.; Salam, A.; Khan, A.; Khan, S. U.; Khanzada, H.; Wasim, M.; Khan, M. Q.; Kim, I. S. Functional nanocomposites and their potential applications: A review. *J. Polym. Res.* 2021, **28** (2), 36.
- Henglein, A.; Meisel, D. Radiolytic Control of the Size of Colloidal Gold Nanoparticles. *Langmuir* 1998, **14** (26), 7392-7396.
- Heskins, M.; Guillet, J. E. Solution properties of poly (N-isopropylacrylamide). *J. Macromol. Sci., Chem.* 1968, **2** (8), 1441-1455.
- Hoffman, A. S. Hydrogels for biomedical applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2012, **64**, 18-23.
- Ho, T. C.; Chang, C. C.; Chan, H. P.; Chung, T. W.; Shu, C. W.; Chuang, K. P.; Duh, T. H.; Yang, M. H.; Tyan, Y. C. Hydrogels: Properties and Applications in Biomedicine. *Molecules* 2022, **27** (9), 2902.
- Hu, Y.; Li, Z.; Lan T.; Chen, W. Photoactuators for Direct Optical-to-Mechanical Energy Conversion: From Nanocomponent Assembly to Macroscopic Deformation. *Adv. Mater.* 2016, **28** (47), 10548-10556.
- Ielo, I.; Rando, G.; Giacobello, F.; Sfameni, S.; Castellano, A.; Galletta, M.; Drommi, D.; Rosace, G.; Plutino, M. R. Synthesis, Chemical-Physical Characterization, and Biomedical Applications of Functional Gold Nanoparticles: A Review. *Molecules* 2021, **26** (19), 5823.
- Islam, M.; Ahmed, M. S.; Yun, S.; Kim, H.-Y.; Nam, K.-W. Harnessing Radiation for Nanotechnology: A Comprehensive Review of Techniques, Innovations, and Application. *Nanomaterials* 2024, **14** (24), 2051.
- Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. Seed-Mediated Growth Approach for Shape Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template. *Adv. Mater.* 2001, **13** (18), 1389-1393.
- Kaklamani, G.; Kazaryan, D.; Bowen, J.; Iacovella, F.; Anastasiadis, S. H.; Deligeorgis, G. On the electrical conductivity of alginate hydrogels. *Regen. Biomater.* 2018, **5** (5), 193-301.
- Karchoubi, F.; Ghotli, R. A.; Pahlevani, H.; Salehi, M. B. New insights into nanocomposite hydrogels: a review on recent advances in characteristics and applications. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 2024, **7** (1), 54-78.
- Khan, A. Preparation and characterization of N-isopropylacrylamide/acrylic acid copolymer core-shell microgel particles. *J. Colloid Interface Sci.* 2007, **313** (2), 697-704.
- Kim, D.; Lee, H. S.; Yoon, J. Highly bendable bilayer-type photo-actuators comprising of reduced graphene oxide dispersed in hydrogels. *Sci. Rep.* 2016, **6** (1), 20921.

Kim, J.; Kim, J. W.; Kim, H. C.; Zhai, L.; Ko, H.-U.; Muthoka, R. M. Review of Soft Actuator Materials. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 2019, **20** (12), 2221-2241.

Kim, J. G.; Park, J. E.; Won, S.; Jeon, J.; Wie, J. J. Contactless Manipulation of Soft Robots. *Materials* 2019, **12** (19), 3065.

Kim, M.; Choi, J.; Kim, S. Y. Low-intensity near-infrared light-tunable gold nanorod-incorporated hydrogel actuator system for remotely controlled human-robot interface applications. *Mater. Today Chem.*, 2022, **26**, 101014.

Korsmeyer, R. W. Diffusion controlled systems: Hydrogels. In *Polymers for Controlled Drug Delivery*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1990; pp. 16-34.

Krajczewski, J.; Kołataj, K.; Kudelski, A. Plasmonic nanoparticles in chemical analysis. *RSC Adv.* 2017, **7** (28), 17559-17576.

Krklješ, A.; Mitrić, M.; Kačarević-Popović, Z. Radiolytic synthesis and characterization of PVA/Au nanocomposites: The influence of pH values. *Hem. Ind.* 2008, **62**, 101-106.

Krstić, J. Spasojević, J.; Radosavljević, A.; Perić-Grujić, A.; Đurić, M.; Kačarević-Popović, Z.; Popović, S. In Vitro Silver Ion Release Kinetics from Nanosilver/Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Synthesized by Gamma Irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, **131**, 11.

Kumar, A.; Das, N.; Satija, N. K.; Mandrah, K.; Roy, K. S.; Rayavarapu, G. R. A Novel Approach towards Synthesis and Characterization of Non-Cytotoxic Gold Nanoparticles Using Taurine as Capping Agent. *Nanomaterials* 2019, **10** (1), 45.

Kumar, M.; Panda, A.; Sabharwal, S. Reactions of N-isopropylacrylamide with some reducing and oxidising radicals in aqueous solutions: a pulse radiolysis study. *Radiat. Phys. Chem.* 2000, **59** (3), 287-293.

Kumar, N.; Gusain, R.; Pandey, S.; Sinha Ray, S. Hydrogel Nanocomposite Adsorbents and Photocatalysts for Sustainable Water Purification. *Adv. Mater. Interfaces* 2023, **10** (2), 2201375.

Kumar, S. K.; Krishnamoorti, R. Nanocomposites: Structure, Phase Behavior, and Properties. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2010, **1**, 37-58.

Lanzalaco, S.; Armelin, E. Poly(N-isopropylacrylamide) and Copolymers: A Review on Recent Progress in Biomedical Applications. *Gels* 2017, **3** (4), 36.

Le, X.; Lu, W.; Zhang, J.; Chen, T. Recent Progress in Biomimetic Anisotropic Hydrogel Actuators. *Adv. Sci.* 2019, **6** (5), 1801584.

Li, X. D.; Chen, T. P.; Liu, Y.; Leong, K. C. Influence of localized surface plasmon resonance and free electrons on the optical properties of ultrathin Au films: a study of the aggregation effect. *Opt. Express*. 2014, **22** (5), 5124-5132.

- Li, J.; Zhou, X.; Liu, Z. Recent Advances in Photoactuators and Their Applications in Intelligent Bionic Movements. *Adv. Optical Mater.* 2020, **8** (18), 2000886.
- Li, M.; Bae, J. Programmable Dual-Responsive Actuation of Single-Hydrogel-Based Bilayer Actuators by Photothermal and Skin Layer Effects with Graphene Oxides. *Adv. Mater. Interfaces* 2023, **10** (33), 2300169.
- Liang, X.; Zhong, H.-J.; Ding, H.; Yu, B.; Ma, X.; Liu, X.; Chong, C.-M.; He, J. Polyvinyl Alcohol (PVA)-Based Hydrogels: Recent Progress in Fabrication, Properties, and Multifunctional Applications. *Polymers* 2024, **16** (19), 2755.
- Liu, J.; Jiang, L.; He, S.; Zhang, J.; Shao, W. Recent progress in PNIPAM-based multi-responsive actuators: A mini-review. *Chem. Eng. J.* 2022, **433**, 133496.
- Liu, Y.; Zheng, X. Bio-Inspired Double-Layered Hydrogel Robot with Fast Response via Thermo-Responsive Effect. *Materials* 2024, **17** (15), 3679.
- López-Muñoz, G. A.; Pescador-Rojas, J. A.; Ortega-Lopez, J.; Salazar, J. S.; Balderas-López, J. A. Thermal diffusivity measurement of spherical gold nanofluids of different sizes/concentrations. *Nanoscale Res. Lett.* 2012, **7** (1), 423.
- Maccora, D.; Dini, V.; Battocchio, C.; Fratoddi, I.; Cartoni, A.; Rotili, D.; Castagnola, M.; Faccini, R.; Bruno, I.; Scotognella, T.; Giordano, A.; Venditti, I. Gold Nanoparticles and Nanorods in Nuclear Medicine: A Mini Review. *Appl. Sci.* 2019, **9** (16), 3232.
- Magar, H. S.; Hassan, R. Y. A.; Mulchandani, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. *Sensors* 2021, **21** (19), 6578.
- Makino, K.; Hiyoshi, J.; Ohshima, H. Kinetics of swelling and shrinking of poly (N-isopropylacrylamide) hydrogels at different temperatures. *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 2000, **19** (2), 197-204.
- Mandal, S.; Dasmahapatra, A. K.; Effect of aging on the microstructure and physical properties of Poly(vinyl alcohol) hydrogel. *J. Polym. Res.* 2021, **28** (7), 269.
- Mie, G. Contributions to the Optics of Turbid Media, Particularly of Colloidal Metal Solutions. *Ann. Phys.* 1908, **25**, 377-445.
- Milašinović, N.; Kalagasidis Krušić, M.; Knežević-Jugović, Z.; Filipović, J. Hydrogels of N-isopropylacrylamide copolymers with controlled release of a model protein. *Int. J. Pharm.* 2010, **383** (1-2), 53-61.
- Milikić, J.; Stamenović, U.; Vodnik, V.; Ahrenkiel, S. P.; Šljukić, B. Gold nanorod-polyaniline composites: Synthesis and evaluation as anode electrocatalysts for direct borohydride fuel cells. *Electrochim. Acta.* 2019, **328**, 135115.

Milosavljević, S. M. Strukturne instrumentalne metode. Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet: Beograd, 2014.

Mišković-Stanković, V.; Jevremović, I.; Jung, I.; Rhee, K. Y. Electrochemical study of corrosion behavior of graphene coatings on copper and aluminum in a chloride solution. *Carbon* 2014, **75**, 335-344.

Mody, V. V.; Siwale, R.; Singh, A.; Mody, H. R. Introduction to metallic nanoparticles. *J. Pharm. Bioallied Sci.* 2010, **2** (4), 282-289.

Mote, V.D., Purushotham, Y. and Dole, B.N. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 2012, **6**:6.

Mullarney, M. P.; Seery, T. A. P.; Weiss, R. A. Drug diffusion in hydrophobically modified N,N-dimethylacrylamide hydrogels. *Polymer* 2006, **47** (11), 3845-3855.

Murphy, C. J.; Sau, T. K.; Gole, A. M.; Orendorff, C. J.; Gao, J.; Gou, L.; Hunyadi, S. E.; Li, T. Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications. *J. Phys. Chem. B* 2005, **109** (29), 13857-13870.

Nadtoka, O.; Virych, P.; Bezugla, T.; Doroschuk, V.; Lelyushok, S.; Pavlenko, V.; Yeshchenko, O.; Kutsevol, N. Antibacterial hybrid hydrogels loaded with nano silver. *Appl. Nanosci.* 2022, **12** (3), 629-636.

Nguyen, H. H.; Payré, B.; Fitremann, J.; Lauth-de Viguerie, N.; Marty, J.-D. Thermoresponsive Properties of PNIPAM-Based Hydrogels: Effect of Molecular Architecture and Embedded Gold Nanoparticles. *Langmuir* 2015, **31** (16), 4761-4768.

Nikolić, N.; Spasojević, J.; Radosavljević, A.; Milošević, M.; Barudžija, T.; Rakočević, L.; Kačarević-Popović, Z. Influence of poly(vinyl alcohol)/poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) polymer matrix composition on the bonding environment and characteristics of Ag nanoparticles produced by gamma irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* 2023, **202**, 110564.

Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chem. Mater.* 2003, **15** (10), 1957-1962.

Noguez, C. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *J. Phys. Chem. C* 2007, **111** (10), 3806-3819.

Ostrowska-Czubenko, J.; Gierszewska, M.; Pieróg, M. pH-responsive hydrogel membranes based on modified chitosan: water transport and kinetics of swelling. *J. Polym. Res.* 2015, **22** (8), 153.

Park, H. H.; Srisombat, L.-O.; Jamison, A. C.; Liu, T.; Marquez, M. D.; Park, H.; Lee, S.; Lee, T.-C.; Lee, T. R. Temperature-Responsive Hydrogel-Coated Gold Nanoshells. *Gels*, 2018, **4** (2), 28.

Peppas, N. A.; Franson, N. M. The Swelling Interface Number as a Criterion for Prediction of Diffusional Solute Release Mechanisms in Swellable Polymers. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1983, **21** (6), 983-997.

Peppas, N.A.; Reinhart, C.T. Solute diffusion in swollen membranes. Part I. A new theory. *J. Membr. Sci.* 1983, **15** (3), 275-287.

Priya, A. S.; Premanand, R.; Ragupathi, I.; Bhaviripudi, V. R.; Aepuru, R.; Kannan, K.; Shanmugaraj, K. Comprehensive Review of Hydrogel Synthesis, Characterization, and Emerging Applications. *J. Compos. Sci.* 2024, **8** (11), 457.

Puleo, G. L.; Zulli, F.; Piovanelli, M.; Giordano, M.; Mazzolai, B.; Beccaia, L.; Andreozzi, L. Mechanical and rheological behavior of pNIPAAm crosslinked macrohydrogel. *React. Funct. Polym.* 2013, **73** (9), 1306-1318.

Radinović, K.; Milikić, J.; Stamenović, U.; Vodnik, V.; Otoničar, M.; Škapin, S.; Šljukić, B. Tailoring gold-conducting polymer nanocomposites for sensors applications: Proof of concept for As(III) sensing in aqueous media. *Synth. Met.* 2021, **278**, 116834.

Radojković, N.; Spasojević, J.; Kačarević-Popović, Z.; Stamenović, U.; Vodnik, V.; Roglić, G.; Radosavljević, A. Thermo-Responsive and Electroconductive Nano Au-PNiPAAm Hydrogel Nanocomposites: Influence of Synthesis Method and Nanoparticle Shape on Physicochemical Properties. *Polymers* 2024, **16** (23), 3416.

Radojković, N.; Spasojević, J.; Vukoje, I.; Kačarević-Popović, Z.; Stamenović, U.; Vodnik, V.; Roglić, G.; Radosavljević, A. Gamma Irradiation-Induced Synthesis of Nano Au-PNiPAAm/PVA Bi-Layered Photo-Thermo-Responsive Hydrogel Actuators with a Switchable Bending Motion. *Polymers* 2025, **17** (13), 1774.

Radosavljević, A.; Božanić, D.; Bibić, N.; Mitrić, M.; Kačarević-Popović, Z.; Nedeljković, J. Characterization of poly(vinyl alcohol)/gold nanocomposites obtained by in situ gamma-irradiation method. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, **125**, 1244-1251.

Rafieian, S.; Mirzadeh, H.; Mahdavi, H.; Masoumi, M. E. A review on nanocomposite hydrogels and their biomedical applications. *Sci. Eng. Compos. Mater.* 2019, **26** (1), 154-174.

Rao, Y. N.; Banerjee, D.; Datta, A.; Das, S. K.; Guin, R.; Saha, A. Gamma irradiation route to synthesis of highly re-dispersible natural polymer capped silver nanoparticles. *Radiat. Phys. Chem.* 2010, **79** (12), 1240-1246.

Reinhart, C. T.; Peppas, N. A. Solute diffusion in swollen membranes. Part II. Influence of crosslinking on diffusive properties. *J. Membr. Sci.* 1984, **18**, 227-239.

Rosiak, J. M.; Ulański, P. Synthesis of hydrogels by irradiation of polymers in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.* 1999, **55** (2), 139-151.

Sant, D.; Gujarathi, T.; Harne, S.; Ghosh, S.; Kitture, R.; Kale, S.; Chopade, B.; Pardesi, K. *Adiantum philippense* L. Frond Assisted Rapid Green Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *J. Nanoparticles* 2013, **2013** (1), 182320.

Sathiyaraj, S.; Suriyakala, G.; Gandhi, A. D.; Babujanarthanam, R.; Almaary, K. S.; Chen, T. W.; Kaviyarasu, K. Biosynthesis, characterization, and antibacterial activity of gold nanoparticles. *J. Infect. Public Health* 2021, **14** (12), 1842-1847.

Scanone, A. C.; Pérez, M. E.; Vallina, P. A.; Durantini, E. N.; Arenas, G. F.; Hoppe, C. E. Soft hydrogels obtained by photothermal curing of poly(vinylpyrrolidone)/gold nanoparticles dispersions showing anisotropic swelling and photo-activated antimicrobial properties. *Eur. Polym. J.* 2024, **220**, 113491.

Shah, L. A.; Farooqi, Z. H.; Naeem, H.; Shah, S. M.; Siddiq, M. Synthesis and Characterization of Poly(N-isopropylacrylamide) Hybrid Microgels with different Cross-linker Contents. *J. Chem. Soc. Pak.* 2013, **35** (6), 6.

Shameem, M. M.; Sasikanth, S. M.; Annamalai, R.; Raman, R. G. A brief review on polymer nanocomposites and its applications. *Mater. Today Proc.* 2021, **45**, 2536-2539.

Shi, Q.; Xia, H.; Li, P.; Wang, Y.-S.; Wang, L.; Li, S.-X.; Wang, G.; Lv, C.; Niu, L.-G.; Sun, H.-B. Photothermal Surface Plasmon Resonance and Interband Transition-Enhanced Nanocomposite Hydrogel Actuators with Hand-Like Dynamic Manipulation. *Adv. Optical Mater.* 2017, **5** (22), 1700442.

Shi, Q.; Liu, H.; Tang, D.; Li, Y.; Li, X. J.; Xu, F. Bioactuators based on stimulus-responsive hydrogels and their emerging biomedical applications. *NPG Asia Mater.* 2019, **11** (1), 64.

Singhal, R.; Awasthi, S. Hydrogels: Mathematical Approaches. In *Encyclopedia of Biomedical Polymers and Polymeric Biomaterials*; Taylor and Francis: New York, NY, USA, 2015; pp. 3929-3950.

Spasojević, J.; Radosavljević, A.; Krstić, J.; Jovanović, D.; Spasojević, V.; Kalagasidis-Krušić, M.; Kačarević-Popović, Z. Dual responsive antibacterial Ag-poly(N-isopropylacrylamide/ itaconic acid) hydrogel nanocomposites synthesized by gamma irradiation. *Eur. Polym. J.* 2015, **69**, 168-185.

Spasojević, J. Radijaciono-hemijska sinteza termo- i pH-osetljivih antibakterijskih srebro/poli(N-izopropilakrilamid-ko-itakonska kiselina) nanokompozita. Doktorska disertacija, Tehnološko-metaluriški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2016.

Spasojević, J.; Radosavljević, A.; Krstić, J.; Mitrić, M.; Popović, M.; Rakočević, Z.; Kalagasidis-Krušić, M.; Kalagasidis-Krušić, M.; Structural characteristics and bonding environment of Ag nanoparticles synthesized by gamma irradiation within thermo-responsive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel. *Polym. Compos.* 2017, **38** (5), 1014-1026.

Spasojević, J.; Milošević, M.; Vidičević-Novaković, S.; Tasić, J.; Milovanović, P.; Djurić, M.; Ranković, D.; Kačarević-Popović, Z.; Radosavljević, A. Multifunctional Ag-Poly(N-isopropylacrylamide/itaconic Acid) Hydrogel Nanocomposites Prepared by Gamma Irradiation for Potential Application as Topical Treatment Dressings. *Polymers* 2024, **16** (22), 3211.

Subbaiah Y.P.V., Prathap P., Ramakrishna Reddy K.T. Structural, electrical and optical properties of ZnS films deposited by close-spaced evaporation. *Appl. Surf. Sci.* 2006, **253**, 2409–2415.

Tang, L.; Wang, L.; Yang, X.; Feng, Y.; Li, Y.; Feng, W. Poly(N-isopropylacrylamide)-based smart hydrogels: Design, properties and applications. *Prog. Mater. Sci.* 2021, **115**, 100702.

Taşdelen, B.; Kayaman-Apohan, N.; Güven, O.; Baysal, B. M. Swelling and Diffusion Studies of Poly(N-isopropylacrylamide/itaconic acid) Copolymeric Hydrogels in Water and Aqueous Solutions of Drugs. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **91** (2), 911-915.

Thang, N. H.; Chien, T. B.; Cuong, D. X. Polymer-Based Hydrogels Applied in Drug Delivery: An Overview. *Gels* 2023, **9** (7), 523.

Thirugnanasambandan T. and Alagar M. Electrolytic Synthesis and Characterization of Silver Nanopowder. *Nano Biomedicine and Eng.*, 2012, **4**, 58-65.

Turkevich, J.; Stevenson, P. S.; Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* 1951, **11**, 55-75.

Ugrinović, V.; Marković, M.; Božić, B.; Panić, V.; Veljović, D. Physically Crosslinked Poly(methacrylic acid)/Gelatin Hydrogels with Excellent Fatigue Resistance and Shape Memory Properties. *Gels* 2024, **10** (7), 444.

Vô, K. D. N.; Kowandy, C.; Dupont, L.; Coqueret, X. Evidence of chitosan-mediated reduction of Au(III) to Au(0) nanoparticles under electron beam by using OH[•] and e_{aq}⁻ scavengers. *Chem. Commun.* 2015, **51** (19), 4017-4020.

Wang, M.; Bai, J.; Shao, K.; Tang, W.; Zhao, X.; Lin, D.; Huang, S.; Chen, C.; Ding, Z.; Ye, J. Poly(vinyl alcohol) Hydrogels: The Old and New Functional Materials. *Int. J. Polym. Sci.* 2021, **2021** (1), 2225426.

Ward, M. A.; Georgiou, T. K. Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications. *Polymers* 2011, **3** (3), 1215-1242.

Waresindo, W. X.; Luthfianti, H. R.; Priyanto, A.; Hapidin, D. A.; Edikresnha, D.; Aimon, A. H.; Suciati, T.; Khairurrijal, K. Freeze-thaw hydrogel fabrication method: basic principles, synthesis parameters, properties, and biomedical applications. *Mater. Res. Express* 2023, **10** (2), 024003.

Wichterle, O.; Lim, D. Hydrophilic Gels for Biological Use. *Nature* 1960, **185** (4706), 117-118.

Wu, X.; Li, W.; Chen, K.; Zhang, D.; Xu, L.; Yang, X. A tough PVA/HA/COL composite hydrogel with simple process and excellent mechanical properties. *Mater. Today Commun.* 2019, **21**, 100702.

Xia, Y.; Gilroy, K. D.; Peng, H.-C.; Xia, X. Seed-Mediated Growth of Colloidal Metal Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, **55**, 2-38.

Xu, X.; Liu, Y.; Fu, W.; Yao, M.; Ding, Z.; Xuan, J.; Li, D.; Wang, S.; Xia, Y.; Cao, M. Poly(N-isopropylacrylamide)-Based Thermoresponsive Composite Hydrogels for Biomedical Applications. *Polymers* 2020, **12** (3), 580.

Yadav, R.; Kumar, S.; Narang, P.; Venkatesu, P. How does the addition of shape distinct gold nanoparticles influence on the conformational transition of poly(N-isopropylacrylamide)?. *Colloid Interface Sci.* 2021, **582**, 478-487.

Yang, L.; Fan, X.; Zhang, J.; Ju, J. Preparation and Characterization of Thermoresponsive Poly(N-Isopropylacrylamide) for Cell Culture Applications. *Polymers* 2020, **12** (2), 389.

Yang, W.; Xia, B.; Wang, L.; Ma, S.; Liang, H.; Wang, D.; Huang, J. Shape effects of gold nanoparticles in photothermal cancer therapy. *Mater. Today Sustain.* 2021, **13**, 100078.

Yang, Y.; Wu, Y.; Li, C.; Yang, X.; Chen, W. Flexible Actuators for Soft Robotics. *Adv. Intell. Syst.* 2020, **2** (1), 1900077.

Yin, H.; Li, N.; Si, Y.; Zhang, H.; Yang, B.; Wang, J. Gold nanonails for surface-enhanced infrared absorption. *Nanoscale Horiz.* 2020, **5** (8), 1200-1212.

Zhang, H.; Zhang, F.; Wu, J. Physically crosslinked hydrogels from polysaccharides prepared by freeze-thaw technique. *React. Funct. Polym.* 2013, **73** (7), 923-928.

Zhang, J.; Zheng, L.; Wu, Z.; Wang, L.; Li, Y. Thermoresponsive bilayer hydrogel with switchable bending directions as soft actuator. *Polymer* 2022, **253**, 124998.

Zhang, C. L.; Cao, F. H.; Wang, J. L.; Yu, Z. L.; Ge, J.; Lu, Y.; Wang, Z. H.; Yu, S. H. A Highly Stimuli-Responsive Au Nanorods/Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) Composite Hydrogel for Smart Switch. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, **9** (29), 24857-24863.

Zhang, M.; Shen, H.; Hakobyan, K.; Jiang, Z.; Liang, K.; Xu, J. Robust Hydrogel Actuators Functioning in Multi-Environments Enabled by Thermo-Responsive Polymer Nanoparticle Coatings on Hydrogel Surfaces. *Small* 2024, **20** (34), 2400534.

Zhao, Z. X.; Li, Z.; Xia, Q. B.; Bajalis, E.; Xi, H. X.; Lin, Y. S. Swelling/deswelling kinetics of PNIPAAm hydrogels synthesized by microwave irradiation. *Chem. Eng. J.* 2008, **142** (3), 263-270.

Zheng, J.; Clogston, J.; Patri, A.; Dobrovolskaia, M.; McNeil, S. Sterilization of Silver Nanoparticles Using Standard Gamma Irradiation Procedure Affects Particle Integrity and Biocompatibility. *J. Nanomed. Nanotechnol.* 2011, **2011 (Suppl. S5)**, 001.

Zheng, J.; Clogston, J.D.; Patri, A.K.; McNeil, S.E.; Dobrovolskaia, M.A. Sterilization Case Study 2: Effects of Sterilization Techniques on Silver Nanoparticles. In *Handbook of Immunological Properties of Engineered Nanomaterials, 2nd ed.*; Dobrovolskaia, M.A., McNeil, S.E., Eds.; World Scientific Publishing Co., Inc.: Hackensack, NJ, USA, 2016; Chapter 5; pp. 93-108.

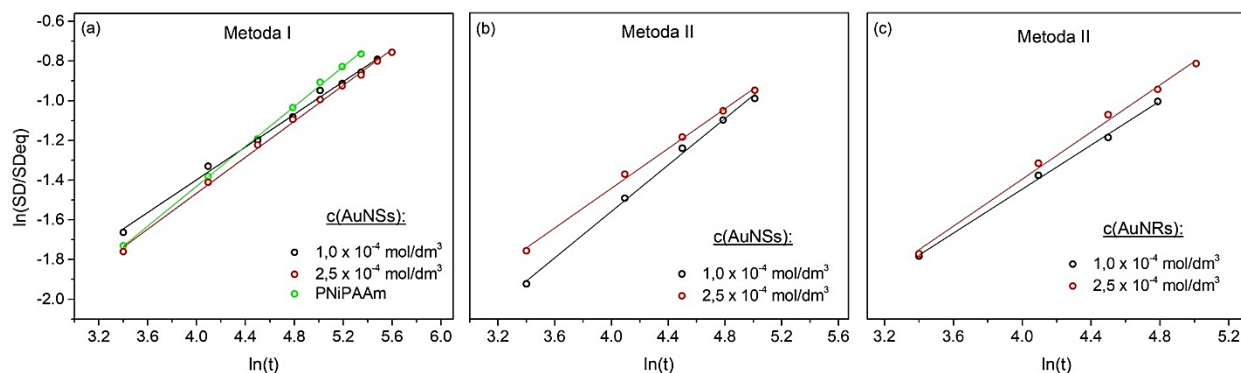
Zheng, J.; Xiao, P.; Le, X.; Lu, W.; Théato, P.; Ma, C.; Du, B.; Zhang, J.; Huang, Y.; Chen, T. Mimosa Inspired Bilayer Hydrogel Actuator Functioning in Multi-Environment. *J. Mater. Chem. C* 2018, **6 (6)**, 1320-1327.

Zhou, W.; Gao, X.; Liu, D.; Chen, X. Gold Nanoparticles for In Vitro Diagnostics. *Chem. Rev.* 2015, **115(19)**, 10575-10636.

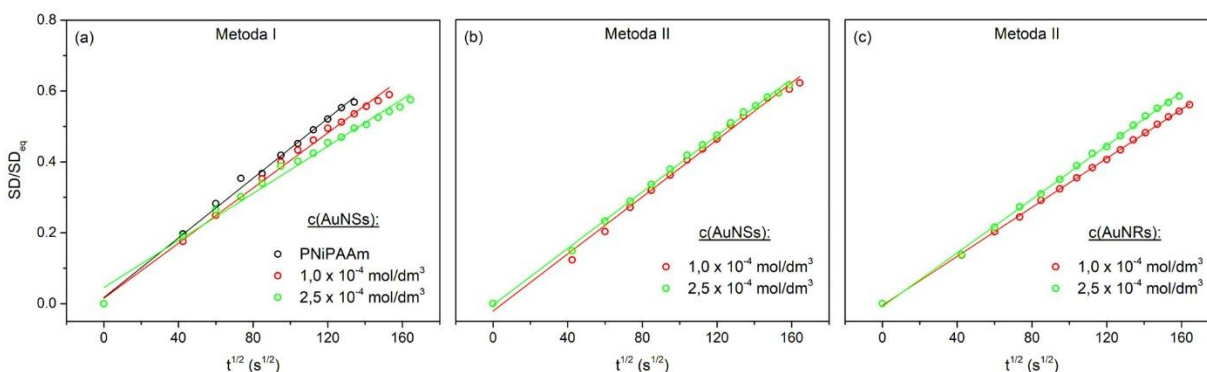
Zinovicius, A.; Morkvenaite-Vilkonciene, I.; Ramanavicius, A. Localised Electrochemical Impedance Spectroscopy of Gold Nanoparticles Labelled Antibodies Probed by Platinum Microstructured Ultramicroelectrode. *Materials* 2024, **17 (6)**, 1339.

PRILOG I - Jednoslojni sistemi

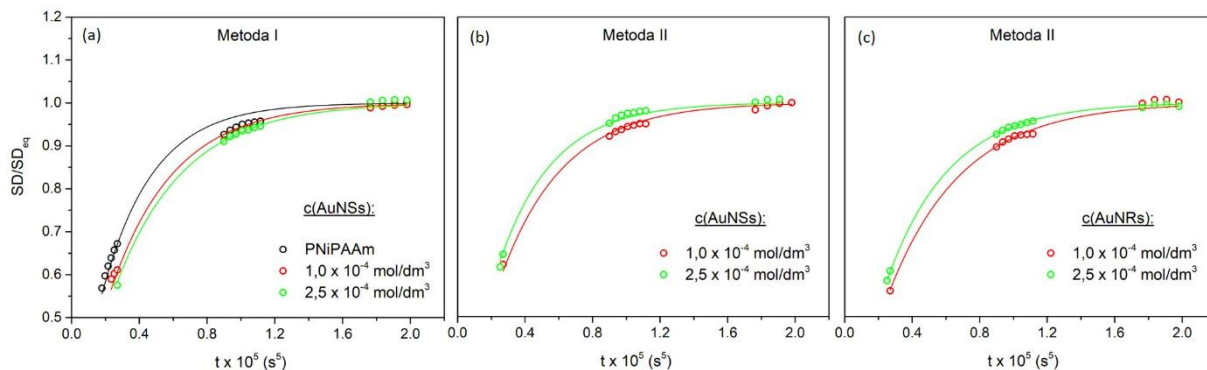
Kinetika bubrenja i modelovanje



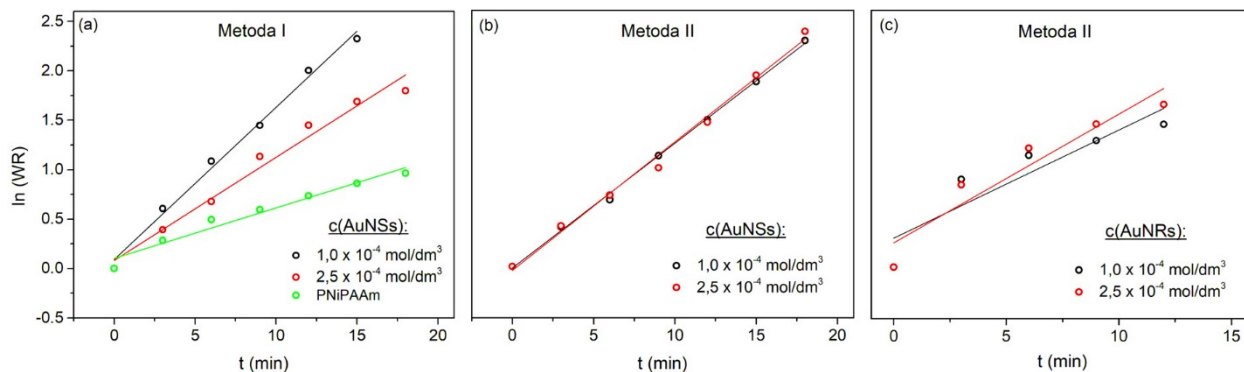
Slika P-1. Kinetičke prave dobijene linearizacijom iz procesa bubrenja za AuNSs-PNiPAAm hidrogel nanokompozite dobijene Metodom I (a), Metodom II (b) i AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozite dobijene Metodom II (c).



Slika P-2. Krive dobijene modelovanjem procesa bubrenja Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita u vodi na 25 °C, primenom *Early-time modela*.



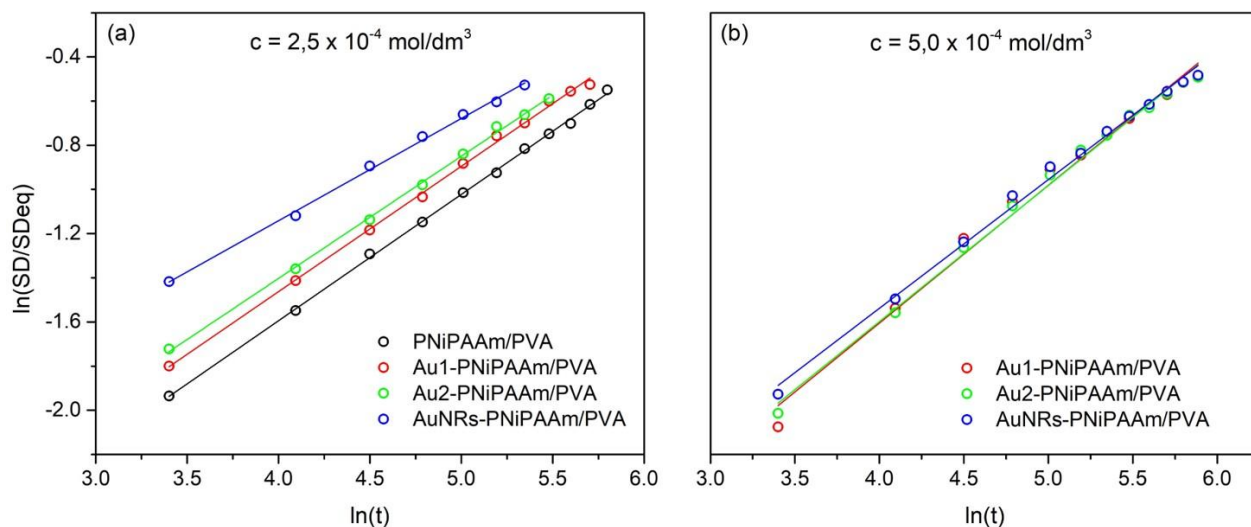
Slika P-3. Krive dobijene modelovanjem procesa bubrenja Au-PNiPAAm hidrogel nanokompozita u vodi na 25 °C, primenom *Late-time modela*.

Kinetika kontrakcije

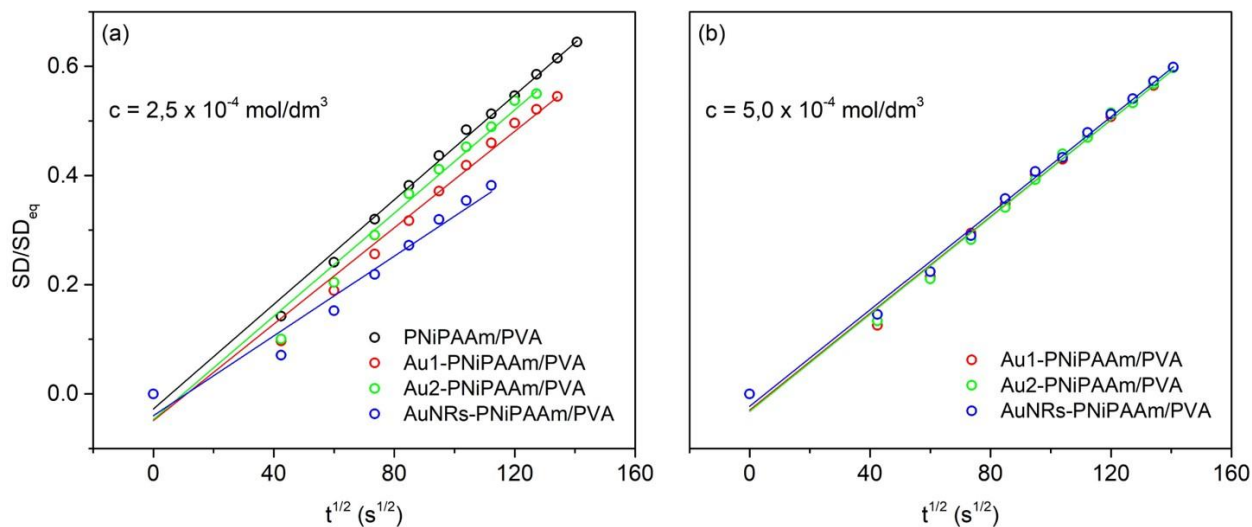
Slika P-4. Kinetičke prave dobijene linearizacijom iz procesa kontrakcije za AuNSs-PNiPAAm hidrogel nanokompozite dobijene Metodom I (a), Metodom II (b) i AuNRs-PNiPAAm hidrogel nanokompozite dobijene Metodom II (c).

PRILOG II - Dvoslojni sistemi

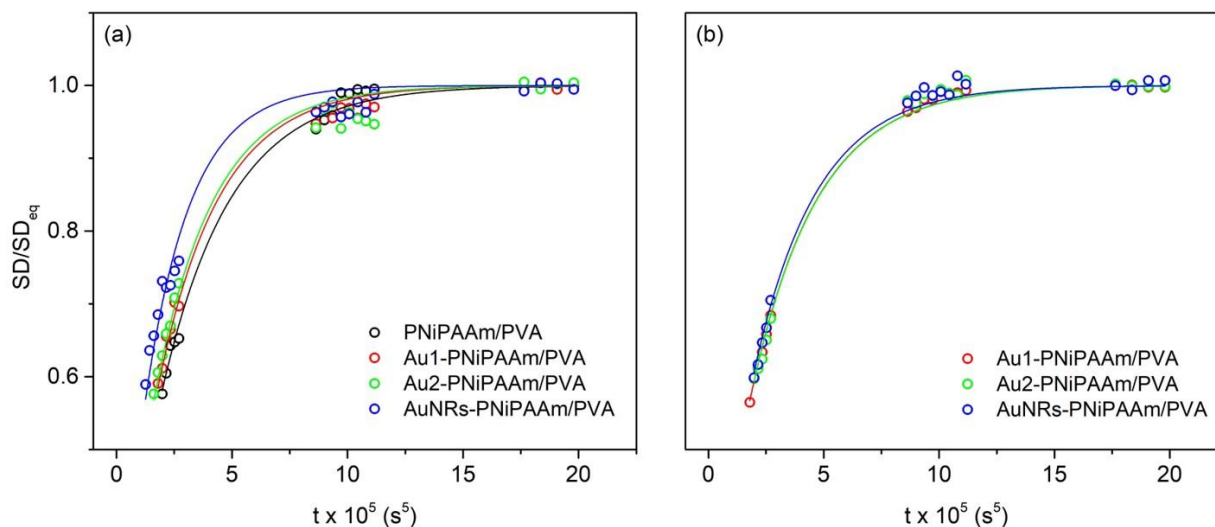
Kinetika bubrenja i modelovanje



Slika P-5. Kinetičke prave dobijene linearizacijom iz procesa bubrenja za dvoslojne Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita sa različitom koncentracijom AuNPs: $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (a) i $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (b).

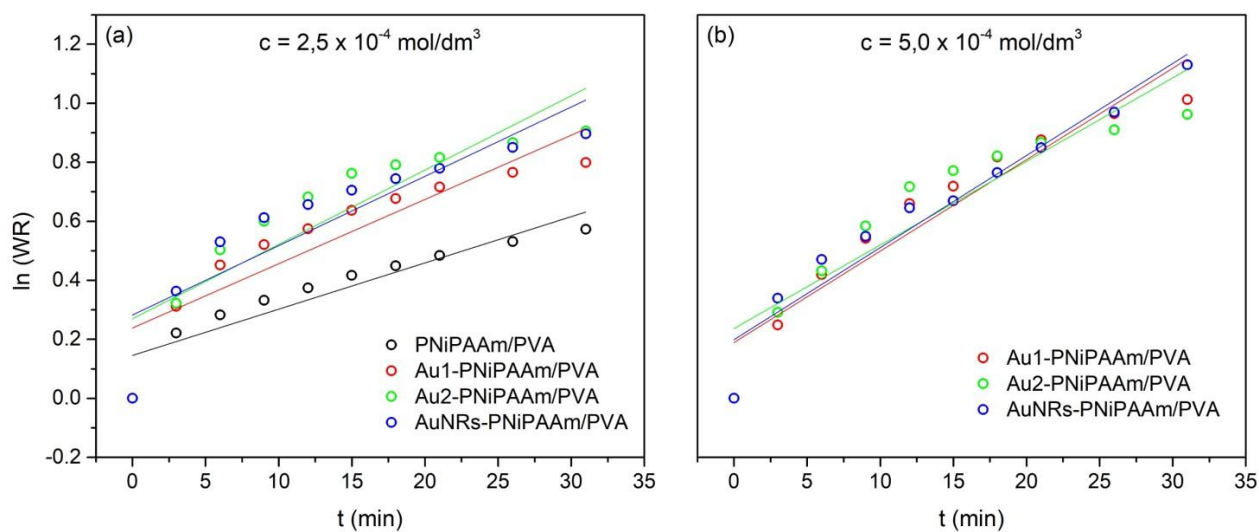


Slika P-6. Krive dobijene modelovanjem procesa bubrenja dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita u vodi na 25°C , primenom *Early-time modela*.



Slika P-7. Krive dobijene modelovanjem procesa bubrenja dvoslojnih Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita u vodi na 25 °C, primenom *Late-time modela*.

Kinetika kontrakcije



Slika P-8. Kinetičke prave dobijene linearizacijom iz procesa kontrakcije za dvoslojne Au-PNiPAAm/PVA hidrogel nanokompozita sa različitom koncentracijom AuNPs: $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (a) i $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (b).

Biografija autora

Nikolina Radojković rođena je 23. juna 1994. godine u Beogradu. Osnovnu školu i Šestu beogradsku gimnaziju završila je u Beogradu. Školske 2013/2014 godine upisuje osnovne akademske studije na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer hemija, koje završava u februaru 2019. godine. Školske 2019/2020 godine upisuje master akademske studije na Hemijskom fakultetu, koje završava u septembru 2020. godine. Doktorske akademske studije na Hemijskom fakultetu, smer hemija, upisuje školske 2020/2021 godine.

Od novembra 2019. godine zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, Institutu od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerziteta u Beogradu, u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“. U oktobru 2020. godine izabrana je u zvanje istraživač-pripravnik, dok je u avgustu 2023. godine izabrana u zvanje istraživač-saradnik. Nikolina Radojković je učesnik na sledećim nacionalnim i međunarodnim projektima:

- 2020 - do danas: učešće na istraživačkoj temi „Nanoinženjering hidrogelova jonizujućim zračenjem za primene u biomedicini i mekoj robotici“, u okviru Programa 1. Novi materijali i nanonauke, potprogram H. Sinteza i modifikacija nanostrukturnih materijala, 0302604), rukovodilac teme dr Aleksandra Radosavljević.
- „Enhancing the Beneficial Effects of Radiation Processing in Nanotechnology“, koordinisani istraživački projekat (Coordinated Research Projects, CRP), organizator Međunarodna agencija za atomsku energiju (MAAE), projekat F22070 (ugovor br. SER 23184 - Development of Hydrogel Nanoactuators Based on Gold Nanoparticles, Poly(N-Isopropylacrylamide) and Poly(Vinyl Alcohol) Using Radiation Technology for Soft Electronics), rukovodilac za Srbiju dr Aleksandra Radosavljević, period trajanja: 2019 - 2024.

Pored toga, članica je Društva za istraživanje materijala Srbije i Kluba mladih hemičara. Naučnoistraživačka aktivnost Nikoline Radojković obuhvata interdisciplinarna istraživanja iz domena nauke o materijalima, hemije, fizičke hemije, hemije makromolekula i polimernog inženjerstva, sa fokusom na nanoinženjering hidrogelova i nanokompozitnih materijala za primenu u mekoj robotici i biomedicini.

Bibliografija

Nikolina Radojković je koautorka tri naučna rada objavljena u vodećim međunarodnim časopisima kategorije M21a, jednog naučnog rada objavljenog u vodećem međunarodnom časopisu kategorije M21, kao i jednog naučnog rada objavljenog u međunarodnom časopisu kategorije M22. Pored toga, kandidatkinja je koautorka sedam saopštenja sa međunarodnih skupova štampanih u celini (M33) i jedanaest saopštenja sa međunarodnih skupova štampanih u izvodu (M34). Iz rezultata ove doktorske disertacije proistekla su dva rada, od kojih je jedan objavljen u vodećem međunarodnom časopisu kategorije M21a, a drugi u vodećem međunarodnom časopisu kategorije M21, jedno saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33), kao i šest saopštenja sa međunarodnih skupova štampanih u izvodu (M34).

M21a - Rad u vodećem međunarodnom časopisu kategorije M21a

1. Jelena Krstić, Aleksandra Radosavljević, Jelena Spasojević, **Nikolina Nikolić**, Uroš Jovanović, Nadica Abazović, Zorica Kačarević-Popović, *Improvement of antibacterial activity of Ag-poly(vinyl-alcohol)/chitosan hydrogel by optimizing the procedure of radiolytic synthesis*, Radiat. Phys. Chem., 194 (2022) 110045.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110045>
IF= 2,9 (2022); Nuclear Science & Technology (3/42)
ISSN: 0969-806X
2. **Nikolina Nikolić**, Jelena Spasojević, Aleksandra Radosavljević, Milica Milošević, Tanja Barudžija, Lazar Rakočević, Zorica Kačarević-Popović, *Influence of poly(vinyl alcohol)/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) polymer matrix composition on the bonding environment and characteristics of Ag nanoparticles produced by Gamma Irradiation*, Radiat. Phys. Chem., 202 (2023) 110564.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110564>
IF= 2,9 (2022); Nuclear Science & Technology (4/40)
ISSN: 0969-806X
3. **Nikolina Radojković**, Jelena Spasojević, Ivana Vukoje, Zorica Kačarević-Popović, Una Stamenović, Vesna Vodnik, Goran Roglić and Aleksandra Radosavljević, *Gamma Irradiation-Induced Synthesis of Nano Au-PNiPAAm/PVA Bi-Layered Photo-Thermo-Responsive Hydrogel Actuators with a Switchable Bending Motion*, Polymers, 17 (2025) 1774.
<https://doi.org/10.3390/polym17131774>
IF=6,1 (2025); Polymer Science (12/94)
ISSN: 2073-4360

M21 - Rad u vodećem međunarodnom časopisu kategorije M21

1. **Nikolina Radojković**, Jelena Spasojević, Zorica Kačarević-Popović, Una Stamenović, Vesna Vodnik, Goran Roglić and Aleksandra Radosavljević, *Thermo-Responsive and Electroconductive Nano Au-PNiPAAm Hydrogel Nanocomposites: Influence of Synthesis*

Method and Nanoparticle Shape on Physicochemical Properties, Polymers, 16 (2024) 3416.

<https://doi.org/10.3390/polym16233416>

IF=5,2 (2024); Polymer Science (17/93)

ISSN: 2073-4360

M22 - Rad u međunarodnom časopisu kategorije M22

1. Bojan Ranković, **Nikolina Nikolić**, Slobodan Mašić, Ivica Vujčić, *Dose mapping of products with different density irradiated in 60co irradiation facility of the Vinca institute, Serbia*, Nucl. Technol. Radiat., 35 (2020) 56-63.

<https://doi.org/10.2298/NTRP2001056R>

IF= 1.242 (2020); Nuclear Science & Technology (25/34)

ISSN: 1451-3994

M33 - Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini

1. Jelena Spasojević, Aleksandra Radosavljević, **Nikolina Nikolić**, Zorica Kačarević-Popović, *Swelling behavior of Ag-poly(NiPAAm/IA) hydrogel nanocomposites: Influence of temperature and pH*, 15th International Conference of Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, PHYSICAL CHEMISTRY 2021, September 20-24, 2021, Belgrade, Serbia, Proceedings, Volume II (H-16-P), p. 426-429.

ISBN 978-86-82475-40-8;

Volume II: ISBN 978-86-82475-39-2

2. **Nikolina Nikolić**, Jelena Spasojević, Aleksandra Radosavljević, Zorica Kačarević-Popović, *Radiolytic synthesis and characterization of antibacterial Ag-(PVA/PVP) hydrogel nanocomposites*, 15th International Conference of Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, PHYSICAL CHEMISTRY 2021, September 20-24, 2021, Belgrade, Serbia, Proceedings, Volume II (H-18-P), p. 434-437.

ISBN 978-86-82475-40-8;

Volume II: ISBN 978-86-82475-39-2

3. Julijana Tadić, Aleksandra Radosavljević, **Nikolina Nikolić**, Jelena Spasojević, Zorica Kačarević-Popović, *Vanillin-crosslinked chitosan as bio-functional material: effect of molecular weight on swelling, porosity and degradation properties*, 16th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, PHYSICAL CHEMISTRY 2022, September 26-30, 2022, Belgrade, Serbia, Proceedings, Volume II (J-06-P) p. 413-416.

ISBN 978-86-82475-41-5;

Volume II: ISBN 978-53-82475-43-9

4. **Nikolina Nikolić**, Aleksandra Radosavljević, Jelena Spasojević, Una Stamenović, Vesna Vodnik, Julijana Tadić, Zorica Kačarević-Popović, *Physico-chemical characterization of bi-layered Au-PNiPAAm/PVA hydrogel nanocomposites*, 16th International Conference on

Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, PHYSICAL CHEMISTRY 2022, September 26-30, 2022, Belgrade, Serbia, Proceedings, Volume II (H-13-P) p.371-374.

ISBN 978-86-82475-41-5;

Volume II: ISBN 978-53-82475-43-9

5. **Nikolina Nikolić**, Jelena Spasojević, Ivana Vukoje, Julijana Tadić, Aleksandra Radosavljević, *Swelling behavior of Ag/PVA hydrogel nanocomposites: influence of temperature and swelling medium*, VIII International Congress "Engineering, Environment and Materials in Process Industry "(EEM 2023), Jahorina, March 20-23.2023, Republic of Srpska Bosnia and Herzegovina, Book of Abstracts (MAT-07) p. 214.
6. Jelena Spasojević, Ivana Vukoje, **Nikolina Nikolić**, Julijana Tadić, Milica Milošević, Vesna Vodnik, Aleksandra Radosavljević, *The effects of silver nanoparticles shape on the physicochemical properties of a poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel nanocomposites*, The 36th International Processing Industry Congress 2023 (Procesing '23), June 1 - 2, Šabac, Serbia, 2023, Proceedings, pp. 197 - 206.
7. Milica Milošević, Ivana Vukoje, Jelena Spasojević, **Nikolina Nikolić** and Aleksandra Radosavljević, *Synthesis and physicochemical characterization of TiO₂/poly(N-isopropylacrylamide) nanocomposite hydrogels*, 17th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, PHYSICAL CHEMISTRY 2024, September 23-27, 2024 Belgrade, Serbia, Proceedings, (H-13-P), pp. 325.

M34 - Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu

1. **Nikolina Nikolić**, Jelena Spasojević, Aleksandra Radosavljević, Vesna Vodnik, Zorica Kačarević-Popović, *Hydrogel nanocomposite photoactuator for direct optical to mechanical energy conversion obtained by ionizing irradiation*, AAAFM-UCLA International Conference on Advances in Functional Materials 2021, Los Angeles, USA, August 18-20, 2021, Book of Abstracts, Abstract ID: 781.
2. **Nikolina Nikolić**, Jelena Spasojević, Aleksandra Radosavljević, Una Stamenović, Vesna Vodnik, Zorica Kačarević-Popović, *Swelling and deswelling kinetics of Au-PNiPAAm hydrogel nanocomposite photoactuators obtained by gamma irradiation*, The Twenty-second Annual Conference YUCOMAT 2021, Herceg Novi, Montenegro, August 30 - September 3, 2021, Program and Book of Abstracts, V.P.S.9, p.137.
3. **Nikolina Nikolić**, Jelena Spasojević, Aleksandra Radosavljević, Zorica Kačarević-Popović, *Radiation-chemical synthesis of antibacterial Ag-poly(vinyl alcohol)/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) nanocomposite hydrogels*, Nineteenth Young Researchers' Conference - Materials Science and Engineering, December 01-03, Belgrade, Serbia, 2021. Program and Book of Abstracts, 6-3, p.31.
4. **Nikolina Nikolić**, Aleksandra Radosavljević, Jelena Spasojević, Una Stamenović, Vesna Vodnik, Zorica Kačarević-Popović, *Au-PNiPAAm hydrogel nanocomposites as photoactuators for direct optical to mechanical energy conversion*, The Miller Online

Workshop on Radiation Chemistry, 10-12 February 2022, Program and Book of Abstracts, P27, p.86.

5. **Nikolina Nikolić**, Aleksandra Radosavljević, Jelena Spasojević, Una Stamenović, Julijana Tadić, Vesna Vodnik, Zorica Kačarević-Popović, *Bi-layered Au-(PNiPAAm/PVA) hydrogel nanocomposite photoactuators for direct optical to mechanical energy conversion*, Second International Conference on Applications of Radiation Science and Technology (ICARST-2022) 22-26 August 2022, Vienna, Austria, Program and Book of Abstracts, Abstract ID 697.
6. **Nikolina Nikolić**, Jelena Spasojević, Una Stamenović, Ivana Vukoje, Julijana Tadić, Vesna Vodnik, Zorica Kačarević-Popović, Aleksandra Radosavljević: *Gamma irradiation-induced synthesis and characterization of bi-layered Au-(PNiPAAm/PVA) hydrogel nanocomposites*, Eleventh International Conference on Radiation, Natural Sciences, Medicine, Engineering, Technology and Ecology, RAD 2023, Herceg Novi, Montenegro, June 19-23, 2023, Book of abstracts pp. 84.
7. Jelena Spasojević, Ivana Vukoje, **Nikolina Nikolić**, Milica Milošević, Dragan Ranković, Aleksandra Radosavljević, *Kinetic aspects of silver ions release from Ag-Poly(N-Isopropylacrylamide/Itaconic acid) hydrogel nanocomposites*, 29th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary November 13-14, 2023, Proceedings p. 303-307.
8. Ivana Vukoje, Jelena Spasojević, **Nikolina Nikolić**, Milica Milošević, Vesna Vodnik, Aleksandra Radosavljević, *Characterization of poly(N-isopropyl acrylamide) hydrogel nanocomposites influenced by anisotropic silver nanoparticles*, 29th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary November 13-14, 2023, Proceedings p. 377.
9. Ivana Vukoje, Jelena Spasojević, **Nikolina Nikolić**, Milica Milošević, Una Stamenović, Vesna Vodnik, Aleksandra Radosavljević, *Physicochemical characterization of Au/PNiPAAm hydrogel nanocomposites: influence of nanoparticle shape*, The 12th International conference of radiation, natural science, medicine, engineering, technology and ecology, RAD 2024, June 17-21, 2024, Herceg Novi, Montenegro, Book of abstracts pp. 71.
10. Ivana Vukoje, Dušan Sredojević, Jelena Spasojević, Milica Milošević, **Nikolina Nikolić**, Aleksandra Radosavljević, *Physicochemical Properties of Nano-Ag/PNiPAAm Hydrogel Nanocomposites: Nanospheres vs. Nanoprisms*, Third International Conference on Applications of Radiation Science and Technology (ICARST-2025), Vienna, Austria, (IAEA-CN-332/129), Book of Abstract p. 210.
11. Jelena Spasojević, Milica Carević, Nadica Abazović, Mirjana Čomor, Vesna Panić, **Nikolina Radojković**, Aleksandra Radosavljević, *Cellulose/g-C₃N₄ Eco-Friendly Hydrogel Nanocomposites for Waste Water Treatment Obtained by Gamma Irradiation*, 33rd Miller Conference on Radiation Chemistry, Dubrovnik, Croatia, 2025, Book of Abstract (P37), p.157.

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora: Nikolina R. Radojković

Broj indeksa: DH06/2020

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom:

**„Dvoslojni zlato-poli(*N*-izopropilakrilamid)/poli(vinil-alkohol) nanokompoziti
kao fotoaktuatori”**

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio/la intelektualnu svojinu drugih lica.

U Beogradu,

Potpis autora

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Nikolina R. Radojković

Broj indeksa: DH06/2020

Studijski program: Hemija

Naslov rada: **Dvoslojni zlato-poli(N-izopropilakrilamid)/poli(vinil-alkohol) nanokompoziti kao fotoaktuatori**

Mentori: Prof. dr Goran Roglić i dr Jelena Spasojević

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predala radi pohranjivanja u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu,

Potpis autora

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

**Dvoslojni zlato-poli(N-izopropilakrilamid)/poli(vinil-alkohol) nanokompoziti kao
fotoaktuatori**

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo - nekomercijalno (CC BY-NC)
- ☒ 3. Autorstvo - nekomercijalno bez prerada (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo - nekomercijalno - deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo - bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci. Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

U Beogradu,

Potpis autora

1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. **Autorstvo - nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. **Autorstvo - nekomercijalno - bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. **Autorstvo - nekomercijalno - deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. **Autorstvo - bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. **Autorstvo - deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.