

Utjecaj vrste dvovalentnog kationa na formiranje i svojstva polielektrolitnog višesloja poli(dialildimetilamonijev klorid)/poli(natrijev 4-stirensulfonat)

Mesić, Mia

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:492821>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Mia Mesić

**Utjecaj vrste dvovalentnog kationa na
formiranje i svojstva polielektrolitnog višesloja
poli(dialildimetilamonijev klorid)/poli(natrijev
4-stirensulfonat)**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistre kemije

Zagreb, 2022.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Davora Kovačevića i neposrednim voditeljstvom Tina Klačića, mag. chem.

Diplomski rad izrađen je u okviru istraživačkog bilateralnog hrvatsko-slovenskog projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom *Modulacija polifenolnog profila voća uslijed fizikalnih tretmana nakon branja* (IPS-2020-01-6126).

Zahvale

Nema dovoljno riječi da se zahvalim svom mentoru Davoru Kovačeviću. Hvala na svim znanstveno-životnim pričama koje su me mnoga toga naučile. Hvala Vam na povjerenju, na velikoj podršci tijekom zadnje dvije godine i što nikad niste sumnjali u mene. Svojim vedrim duhom uvijek ste unijeli dobro raspoloženje u labos. Od Vas sam naučila da je najvažnije raditi ono što voliš i gdje god me život odnese, to ću uvijek imati na umu. Vi ste pravom riječju mentor i moj veliki uzor!

Tin, hvala ti na svim znanstvenim uspjesima i neuspjesima kroz koje smo prošli zajedno. Hvala ti na svim savjetima, poticajima, strpljenju i prenesenom znanju. Znam da nije uvijek bilo lako sa mnom, ali izdržao si. Kao što sam i prije rekla, zbog tebe sam sigurno postala bolja kemičarka. Još jednom, hvala!

Hvala cijeloj istraživačkoj grupi na ugodnoj atmosferi. Posebno hvala Juri koji je uvijek imao vremena i volje slušati moja jadikovanja i studentske brige. Hvala na svim zabavnim i korisnim razgovorima te pričama koje su počinjale s rečenicom „Kad sam ja studirao...“. Uvijek me dobro nasmijalo.

Hvala i svim djelatnicima Zavoda za fizikalnu kemiju. Velika zahvala tetama tehničarkama: Mirjani, Valentini i Đurđici što su uvijek pomogle kad je nešto trebalo. Hvala i na zabavnim druženjima tijekom demonstratura. Posebno hvala teti Đurđici koje me bodrila da položim sve ispite.

Hvala mojoj prof. iz srednje Danieli Litar-Perković što je od prvog dana studija vjerovala da ja to mogu. Hvala što ste me motivirali od srednje škole pa sve do zadnjeg ispita na faksu da slijedim svoje snove.

Hvala cimericama, Ines i Marini na ugodnom suživotu i podršci.

Aco i Matea, stvarno mislim da sve znate i da vam ne mogu opisati kroz par rečenica koliko sam zahvalna što ste od malih nogu dio mog života. Uvijek ste bili tu uz mene i prolazili sa mnom i kroz teške i lijepe trenutke. Najbolje tek dolazi!

Svi znaju da je moje društvo veliko pa zato hvala Aleksu, Ivni, Luciji, Robiju, Moniki, Toniju, Franji, Ani, Leonu, Marku i Filipu na zadnjih 5 godina. Hvala vam na svim intelektualnim i totalno neintelektualnim razgovorima, na vrhunskim izlascima, putovanjima, ručkovima, kavama i smijehu do suza. Hvala što ste me svi općenito podupirali, pogotovo prilikom izrade diplomskog rada. Uljepšali ste mi studiranje. Veselim se svemu što nas čeka! Hvala ekipa!!!

Za kraj, hvala cijeloj mojoj obitelji bez koje sve ovo ne bi bilo moguće. Posebno hvala mami i tati što nikad, ali baš nikad niste sumnjali u mene. Hvala što ste uvijek vjerovali u mene čak i kad ja nisam. Hvala na riječima utjehe i podršci. Hvala i na petogodišnjem sponzorstvu u Zagrebu! Hvala mojoj baki Zlati koja se uvijek molila za moje zdravlje i uspješno polaganje ispita. Volim vas sve!

Mia

Još jednom hvala svima. Za kraj ovih zahvala, svi citiraju neke svjetski poznate znanstvenike pa ću i ja:

„Vježbom do savršenstva.“ Tin Klačić

„Kad sam ja studirao mi to nismo tako.“ Juraj Nikolić

„Takav je život. Svatko je kovač svoje sreće.“ Davor Kovačević

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Polielektroliti	3
2.2. Polielektrolitni višeslojevi.....	4
2.3. Ion-specifični efekt	8
2.4. Teorijska osnovica.....	10
2.4.1. Dinamičko raspršenje svjetlosti	10
2.4.2. Elipsometrija	11
2.4.3. Mikroskopija atomskih sila.....	13
2.4.4. Tenziometrija.....	14
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. Materijali	16
3.2. Metode.....	17
3.2.1. Mjerenja dinamičkog raspršenja svjetlosti.....	17
3.2.2. Priprema otopina i polielektrolitnih višeslojeva.....	18
3.2.3. Elipsometrijska mjerenja	19
3.2.4. Mikroskopija atomskih sila.....	20
3.2.5. Tenziometrija.....	22
§ 4. REZULTATI.....	24
4.1. Odabir koncentracije soli i pH-vrijednosti otopina	24
4.2. Elipsometrijsko istraživanje rasta višesloja.....	31
4.3. Močivost površine PDADMAC/PSS višesloja.....	36
4.4. Morfologija i hrapavosti PDADMAC/PSS višesloja.....	37
§ 5. RASPRAVA	42
§ 6. ZAKLJUČAK	46
§ 7. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	48
§ 8. LITERATURNI IZVORI.....	49
§ 9. ŽIVOTOPIS	LIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

UTJECAJ VRSTE DVOVALENTNOG KATIONA NA FORMIRANJE I SVOJSTVA POLIELEKTROLITNOG VIŠESLOJA POLI(DIALILDIMETILAMONIJEV KLORID)/POLI(NATRIJEV 4-STIRENSULFONAT)

Mia Mesić

Naizmjeničnom adsorpcijom pozitivnih i negativnih polielektrolita (tzv. sloj-po-sloj metodom) na nekoj površini nastaju višeslojevi. Svojstva dobivenih filmova ovise o eksperimentalnim parametrima poput korištenih polielektrolita, vrste supstrata, ionske jakosti te vrste pozadinske soli. U ovom diplomskom radu je istraženo kako vrsta dvovalentnog kationa utječe na svojstva višesloja pripravljenog od poli(dialildimetilamonijeva klorida) i poli(natrijeva 4-stirensulfonata). Izabrani kationi su Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Cu^{2+} . Elipsometrijom je praćen rast filmova do deset slojeva, a morfologija i površinska hrapavost određeni su mikroskopom atomskih sila. Tenziometrijom je praćena promjena močivosti površine prilikom adsorpcije svakog polielektrolitnog sloja. Dobiveni rezultati ukazuju da kod kationa zemnoalkalijskih metala postoji ion-specifični efekt koji nije uočen kod kationa prijelaznih metala. Tako su debljine, hrapavosti i močivosti filmova priređenih uz katione prijelaznih metala slične, dok se ova svojstva međusobno razlikuju za višeslojeve priređene uz katione zemnoalkalijskih metala.

(52 stranica, 27 slika, 4 tablica, 61 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: elipsometrija, ion-specifični efekt, mikroskopija atomskih sila, polielektroliti, polielektrolitni višeslojevi, tenziometrija

Mentor: prof. dr. sc. Davor Kovačević

Neposredni voditelj: Tin Klačić, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Davor Kovačević
 2. prof. dr. sc. Željka Soldin
 3. doc. dr. sc. Đani Škalamera
- Zamjena: prof. dr. sc. Tajana Begović

Datum diplomskog ispita: 5. srpnja 2022.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

EFFECT OF DIVALENT CATIONS ON FORMATION AND PROPERTIES OF POLY(DIALYLDIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE)/POLY(SODIUM 4- STYRENESULFONATE) POLYELECTROLYTE MULTILAYER

Mia Mesić

Polyelectrolyte multilayers are formed by alternating adsorption of polycations and polyanions on a surface (layer-by-layer method). The properties of the film depend on the experimental parameters such as used polyelectrolytes, type of substrate, ionic strength and type of the background salt. In this thesis it was investigated how the type of divalent cation affects the multilayer prepared from poly(diallyldimethylammonium chloride) and poly(sodium 4-styrenesulfonate). Selected cations are Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} . The growth of films up to ten layers was monitored by ellipsometry, while morphology and surface roughness were determined by atomic force microscopy. The change in surface wettability during adsorption was monitored by tensiometry. Ion-specific effect was observed for alkaline earth metal cations, while in the case of transition metal cations it was not. The thicknesses, roughness and wettability of films prepared with transition metal cations are similar, while these properties differ for multilayers prepared with cations of alkaline earth metals.

(52 pages, 27 figures, 4 tables, 61 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: atomic force microscopy, ellipsometry, ion-specific effect, polyelectrolytes, polyelectrolyte multilayer, tensiometry

Mentor: Dr. Davor Kovačević, Professor

Assistant mentor: Tin Klačić, MChem

Reviewers:

1. Dr. Davor Kovačević, Professor
2. Dr. Željka Soldin, Professor
3. Dr. Đani Škalamera, Assistant Professor

Substitute: Dr. Tajana Begović, Professor

Date of exam: July 5, 2022

§ 1. UVOD

Polielektroliti su makromolekule građene od jedne ili više monomernih jedinica koje se ponavljaju u strukturi. Te građevne jedinice sadrže ionske ili ionizabilne funkcijske skupine. S obzirom na naboj podjedinica u otopini, polielektroliti se dijele na polikatione, polianione i poliamfolite, a s obzirom na stupanj disocijacije na jake i slabe. U makromolekule se ubrajaju brojne klase spojeva poput proteina, DNA, polimera i dr.

Početak 90-tih godina prošlog stoljeća G. Decher i njegovi suradnici su prvi uspjeli pripremiti novi tip nanokompozita - polielektrolitne višeslojeve tako što su naizmjenice adsorbirali sloj polikationa i polianiona na ravnoj površini silicija i amorfne silike modificirane 3-aminopropildimetiletoksisilanom.¹ Danas se tako priređeni filmovi istražuju pomoću raznih tehnika poput elipsometrije, mikroskopije atomskih sila, tenziometrije, kvarc-kristalne mikrovage itd. Polielektrolitni višeslojevi su i posebno zanimljivi zbog široke primjene u medicini i biotehnologiji pogotovo kao antibakterijske zaštite površina,² sustavi za dostavu lijekova,³ antirefleksijski slojevi,⁴ baterije,⁵ solarne ćelije⁶ itd.

Kako bi se polielektrolitni višeslojevi mogli primijeniti treba dizajnirati nanosustav željenih svojstava koja su određena strukturom nanomaterijala. Stoga se svojstva takvih materijala ugađaju promjenom eksperimentalnih uvjeta u kojima se pripremaju višeslojevi, poput vrste i koncentracije samog polielektrolita, pH-vrijednosti otopine, ionske jakosti otopine, temperature, vrste i koncentracije pozadinske soli itd.⁷⁻¹⁰ Ustanovljeno je da i vrsta supstrata utječe na svojstva višesloja.^{11,12} Posebno je zanimljiv utjecaj vrste pozadinskog elektrolita. Uočeno je da debljina^{8,13} kao i površinska hrapavost¹⁴ pripremljenih višeslojeva ovisi o vrsti korištene pozadinske soli. Iako je utjecaj vrste pozadinskog elektrolita na svojstva polielektrolitnog filma relativno dobro istražen za monovalentne ione, malo je objavljenih publikacija koje se tiču tog efekta za dvovalentne ione. Dressick i suradnici¹⁵ su primijetili ion-specifični utjecaj dvovalentnih aniona kod pripreme višesloja. Dobivene razlike u debljini i površinskoj hrapavosti poli(alilamin-hidroklorid)/poli(natrijev 4-stirensulfonat) filmova pripremljenih uz otopine različitih dvovalentnih aniona objasnili su razlikom u sposobnosti premošćenja poli(alilamin-hidroklorid), PAH, lanaca dotičnim anionima.¹⁵ Za dvovalentne katione to još nije istraženo. Do sada se sva istraživanja temelje na izlaganju polielektrolitnih višeslojeva otopinama dvovalentnih iona uz prethodnu pripremu filmova u otopinama

monovalentnih iona. Wei i suradnici¹⁶ su pripravili poli(dialildimetilamonijev klorid)/poli(natrijev 4-stirensulfonat), PDADMAC/PSS višesloj u otopini natrijeva nitrata koji je smanjio svoju debljinu nakon izlaganja otopini bakrova(II) nitrata. Autori su taj fenomen objasnili preko premošćenja polianionskih lanaca bakrovim(II) ionima. Slični rezultati dobiveni su i s drugim dvovalentnim kationima pa su zaključili kako taj fenomen nije povezan s vrstom kationa. Slično su zaključili i Silva i suradnici.¹⁷

Stoga je cilj ovog diplomskog rada bio pripraviti polielektrolitne višeslojeve poli(dialildimetilamonijev klorid)/poli(natrijev 4-stirensulfonat) s različitim pozadinskim dvovalentnim kationima i proučiti njihov utjecaj na debljinu, močivost, hrapavost i morfološka obilježja filmova.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Polielektroliti

Prema IUPAC-u,¹⁸ makromolekule su molekule velike molarne mase koje se sastoje od određenog broja podjedinica koje se ponavljaju. U makromolekule se ubrajaju polimeri, proteini, polisaharidi itd. S obzirom na podrijetlo, dijele se na biološke i sintetske. Biološke makromolekule su one koje se nalaze u prirodi poput molekule DNA, proteina i nukleinskih kiselina. Neke biološke makromolekule se mogu sintetizirati u laboratoriju. Sintetske makromolekule su one koje se mogu dobiti samo sintetskim putem odnosno u laboratoriju npr. polimeri.

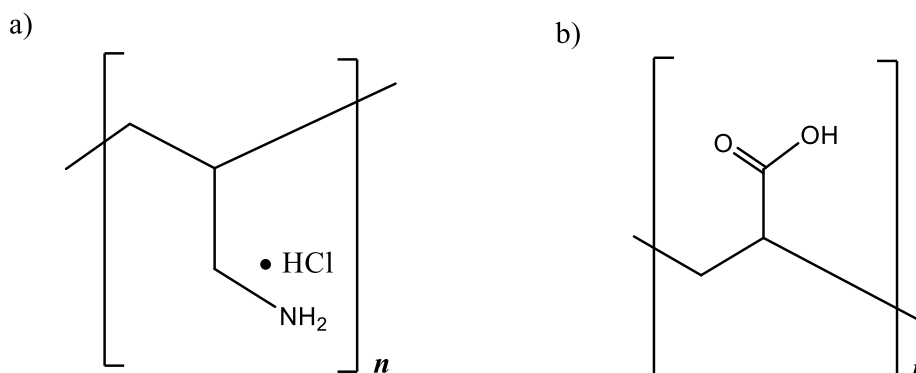
Polielektroliti su makromolekule koje imaju ionsku ili ionizabilnu funkcijsku skupinu. Kao i svi polimeri, sadrže jednu ili više monomernih jedinica koje se ponavljaju, a međusobno su povezane kovalentnom vezom. Ukoliko se polielektroliti sastoje od istoimenih monomera nazivaju se homopolielektrolitima, dok se oni koji se sastoje od dvije ili više vrsta monomera nazivaju heteropolielektrolitima.¹⁹

Otapanjem u polarnim otapalima na određenim skupinama se stvara naboj. S obzirom na naboj funkcijskih skupina dijelimo ih na polikatione, polianione i poliamfolite. Polikationi su polielektroliti koji imaju pozitivno nabijene podjedinice, polianioni negativne dok poliamfoliti imaju i pozitivno i negativno nabijene funkcionalne podjedinice. Polielektroliti se mogu ponašati kao polikiseline, polibaze i polisoli, ovisno o vrsti funkcionalnih skupina u strukturi. Ovisno o stupnju ionizacije polielektroliti se dijele, kao i elektroliti, na slabe (slika 1.) i jake (slika 2.). Slabi polielektroliti djelomično disociraju u otopini, dok jaki u potpunosti disociraju.

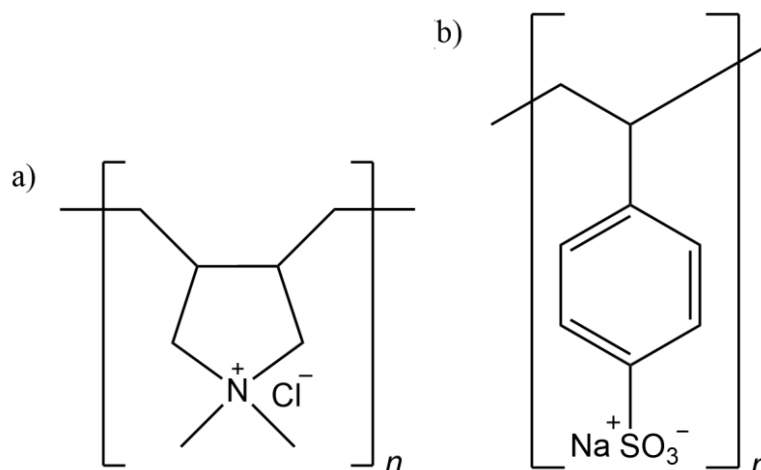
Fizikalno-kemijska svojstva polielektrolita ovise o odbojnim interakcijama između istoimeno nabijenih monomera. Poliiioni nikad nisu u potpunosti disocirani, a protuioni mogu biti vezani za funkcijske skupine. Tako navedeno vezanje protuiona naziva se ionska kondenzacija. Pored fenomena ionske kondenzacije, polielektrolite visoke gustoće naboja karakterizira i izrazita sklonost reakcijama sa suprotno nabijenim makromolekulama, odnosno adsorpcija na električki nabijene površine, poput površina oksida metala i polumetala.¹⁹

Na konformaciju polielektrolita utjecat će vrsta otapala, temperatura, pH-vrijednost, ionska jakost i koncentracija polielektrolita. Najveći utjecaj svakako ima ionska jakost, koja s

porastom udjela protuiona dovodi do smanjenja odbojnih interakcija između funkcionalnih monomernih jedinica te time i do promjene izdužene konformacije u konformaciju klupka.



Slika 1. Strukture slabih polielektrolita a) poli(alilamin-hidroklorida), PAH i b) poli(akrilne kiseline), PAA.



Slika 2. Strukture jakih polielektrolita a) poli(dialildimetilamonijeva klorida), PDADMAC i b) poly(natrijeva 4-stirensulfonata), PSS.

2.2. Polielektrolitni višeslojevi

Prve polielektrolitne višeslojeve pripravili su Decher i suradnici krajem 20. stoljeća na površini silicijevog dioksida.¹ Osim na ravnim površinama, višeslojevi mogu biti pripremljeni i na koloidnim česticama.²⁰ Višeslojevi nastaju tako da se naizmjenično adsorbiraju suprotno nabijene vrste polielektrolita. Smatra se kako je nužan preduvjet za nastajanje polielektrolitnih višeslojeva inverzija naboja na površini, odnosno kako izlaganjem površine otopini suprotno nabijenog polielektrolita dolazi do tzv. pre nabijanja (engl. *overcharging*).¹⁹ Dio nabijenih

podjedinica polielektrolita u višesloju kompenzira se asocijacijom protuiona u otopini. Takav tip kompenzacije naboja je ekstrinzičan. Ako se povežu monomerne jedinice poliona suprotnog naboja, to se naziva intrinzična kompenzacija naboja. Konačni sastav višeslojeva ovisit će o odnosu intrinzične i ekstrinzične kompenzacije naboja.¹⁹

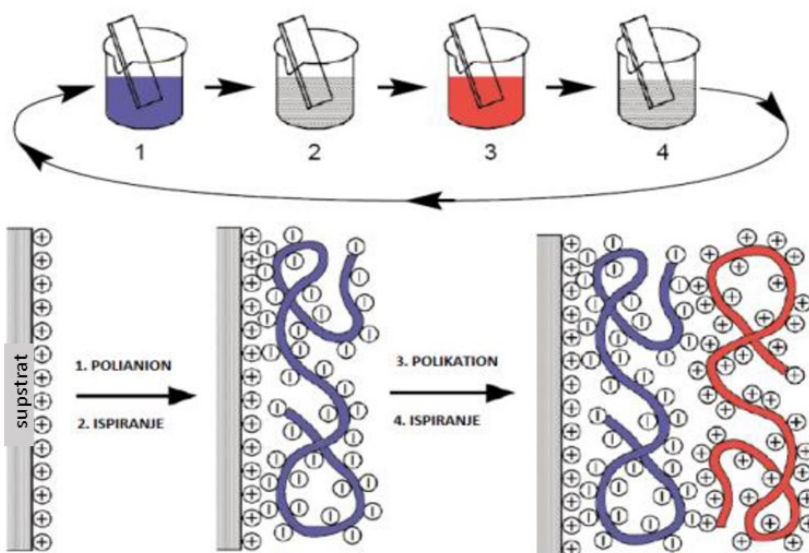
Polielektrolitni višeslojevi najčešće se pripremaju Decherovom sloj-po-sloj (eng. *layer by layer*, LbL) metodom (slika 3.). Supstrat se uroni u otopinu polielektrolita nakon čega slijedi ispiranje vodom i često sušenje inertnim plinom. Postupak se ponavlja do željenog broja slojeva. Površina supstrata je električki nabijena pa je moguće adsorbirati polielektrolit suprotnog naboja na površinu, pri čemu dolazi do promjene naboja i karakteristike površine te je moguće vezanje novog polielektrolita suprotnog naboja. Za pripremu višesloja najviše su zaslužne elektrostatske interakcije, ali na morfologiju, debljinu, stabilnost itd. utječe i udio neelektrostatskih sila poput vodikovih veza, van der Waalsovih te hidrofobnih interakcija. Ova metoda je vrlo jednostavna, neovisna o vrsti supstrata te omogućuje laku kontrolu svojstva višeslojeva.

Na svojstva višeslojeva, uz same polielektrolite, najviše utječu pH-vrijednost, ionska jakost otopine, vrsta korištene pozadinska soli, temperatura, gustoća naboja polielektrolita i vrsta otapala. Puno znanstvenika je proučavalo utjecaj pH-vrijednosti na rast, stabilnost i elektrostatska svojstva višesloja nastalog sloj-po-sloj metodom. Bieker i Schönhoff²¹ te Shiratori i Rubner^{22,23} su proučavali kako pH utječe na polielektrolitni višesloj pripremljen od slabih polielektrolita PAH i PAA. Uočeno je da se promjenom pH-vrijednosti mijenja mehanika rasta, debljina, morfologija površine te močivost površine.²¹⁻²³ Debljina višesloja je najveća kad su oba polielektrolita slabo nabijena. pH utječe na stupanj ionizacije pojedinog polielektrolita u otopini. Ionska jakost i pozadinska sol važne su za stabilnost, permeabilnost, strukturu, funkciju, rast i elektrostatske interakcije višeslojeva.⁷ Velike koncentracije soli skupljaju i stvaraju mekše višeslojeve dok debljina i hrapavost rastu s porastom koncentracije soli.⁷

Rast višeslojeva može biti eksponencijalan ili linearan (slika 4.a).²⁴ Kod linearnog rasta debljina višesloja se nakon svakog adsorbiranog sloja polielektrolita povećava za isti iznos, dok se kod eksponencijalnog rasta razlika između dva susjedna sloja povećava s brojem adsorbiranih slojeva. S obzirom da mehanizam rasta slojeva nije razriješen, postavljena su dva modela koja opisuju rast višesloja: model „otoka“ (slika 4.b) i difuzijski model (slika 4.c). Model „otoka“ predviđa nastajanje otoka na početku formacije višesloja, a rast je eksponencijalan zbog visine i polumjera otoka te zbog porasta njegove površine. Nakon nekog

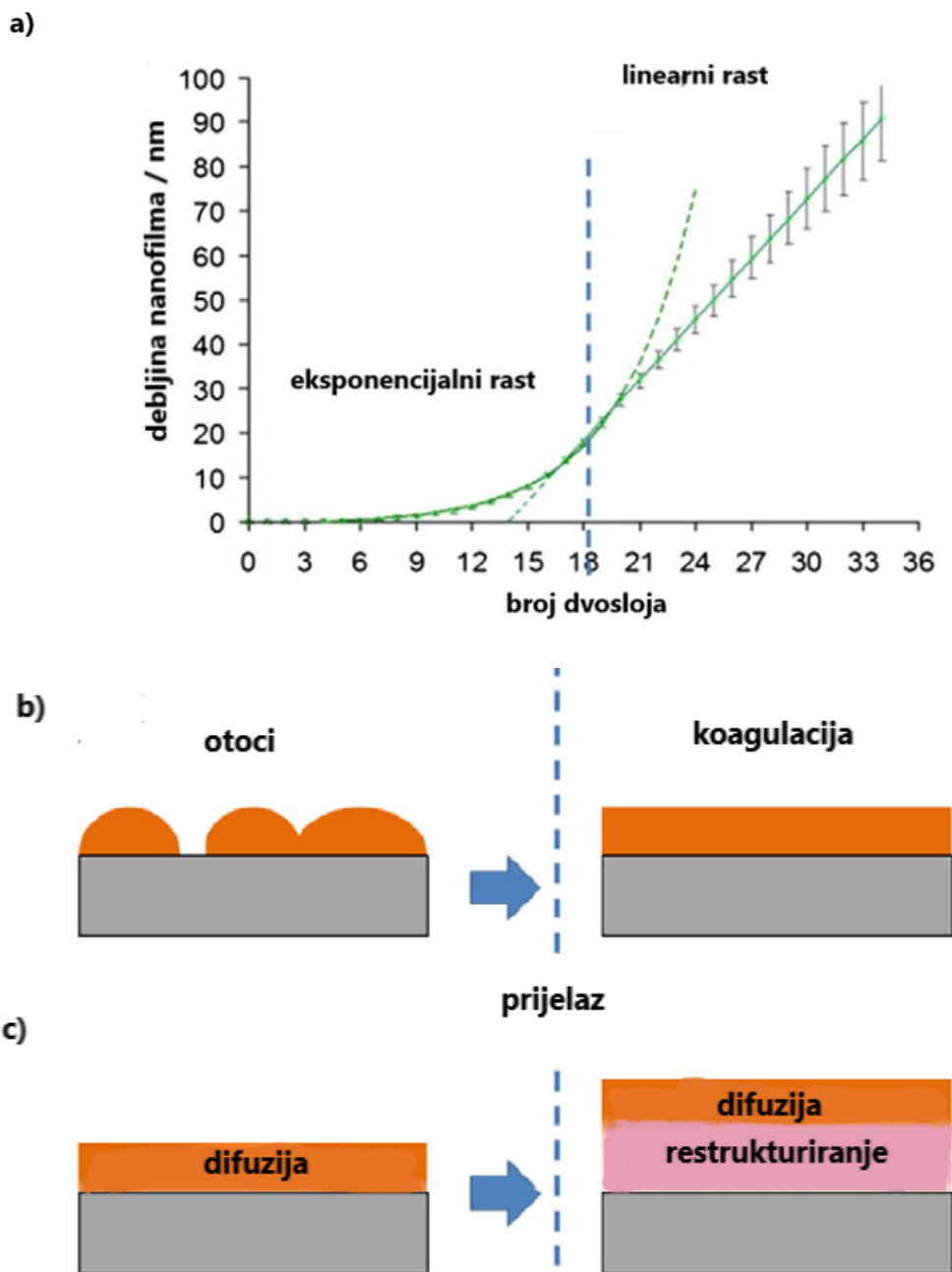
vremena otoci koaguliraju i nastane ravna površina koja raste linearno zbog konstantne površine. Ovaj model dobro objašnjava rast višeslojeva za mali broj dvosloja. Difuzijski model predviđa linearni rast ako polimeri nisu u mogućnosti u potpunosti difundirati u višesloj, a eksponencijalni rast ako barem jedan može.²⁴

Polielektroliti imaju široku potencijalnu primjenu pa s obzirom na specifična svojstva takvih materijala ona može biti raznolika; od različitih membrana za biološki aktivne površine, enzimski aktivnih filmova, analitičkih separatora, senzora i biosenzora, do zaštite od korozije, proizvodnje bojila itd.²⁵ Jedna od važnih mogućih primjena bili bi sustavi za dostavu lijekova (engl. *drug delivery*).²⁶ Takvi sustavi moraju biti biokompatibilni i biorazgradivi u organizmu, dostavljati lijek na ciljano mjesto i u određenoj količini ga ispustiti. Slojevi se pripravljaју na nanočestici koja se lako može ukloniti i takvi sustavi nazivaju se kapsulama.



Slika 3. Decherova sloj po sloj (engl. *layer by layer*) metoda priprave višesloja.

Slika je preuzeta i doradena iz reference 19.

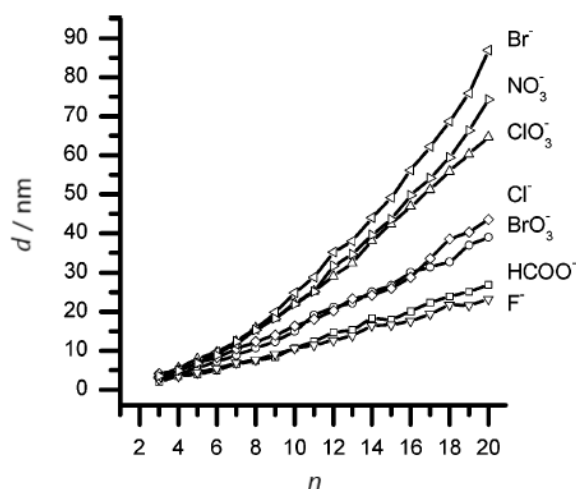


Slika 4. a) Prikaz eksponencijalnog i linearnog rasta ovisno o broju dvosloja b) model „otoka“ i c) difuzijski model rasta višeslojeva. Slika je preuzeta i doradena iz reference 24.

2.3. Ion-specifični efekt

Krajem 20. stoljeća Dubas i Schlenoff su uočili da je za rast i debljinu pripremljenog višesloja važna vrsta soli i njena koncentracija u otopini.⁸ U svom radu pokazali su da debljina deset dvosloja PDADMAC/PSS sustava pripremljenog na površini silicija ovisi o vrsti monovalentnog kationa i aniona. Uočili su veću razliku u promjeni debljine s različitim anionima nego s različitim kationima. Po njima, manje hidratizirani ioni daju deblje filmove.⁸ Nešto kasnije su Salomäki i suradnici proveli istraživanje u kojem su ustanovili da rast i debljina PDADMAC/PSS višesloja pripremljenog na površini silicija ovisi o vrsti korištenog aniona sljedeći Hofmeisterovu seriju za anione (slika 5.).¹⁴

Specifična interakcija protuiona s makromolekulama proučavana je više od 100 godina, a fenomen je nazvan prema znanstveniku koji ga je prvi opazio, Hofmeisteru.^{27,28} Prvi put je uočen prilikom taloženja proteina iz bjelanjka jajeta u prisutnosti različitih soli. Hofmeisterova serija za ione je niz iona koji je napravljen s obzirom na mogućnost precipitacije nekog proteina, od najveće do najmanje. Valja naglasiti kako je Hofmeisterov učinak za anione veći nego za katione.²⁶ Hofmeisterova serija za anione glasi: $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCOO}^- > \text{F}^- > \text{OH}^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$.¹⁴ Ovaj poredak/serija iona se može razlikovati ovisno o korištenoj metodi za određivanje poretka.^{29,30} Kloridni ioni smatraju se medijanom niza, a lijevo od kloridnih iona nalaze se kaotropni ioni, dok se desno od kloridnih iona nalaze kozmotropni ioni. Kaotropni ioni narušavaju strukturu vode i ostvaruju slabe interakcije s molekulama vode dok kozmotropni učvršćuju strukturu vode te ostvaruju jake interakcije.¹⁴



Slika 5. Debljina PSS/PDADMAC višesloja određena elipsometrijom u ovisnosti o broju adsorbiranih slojeva polielektrolita. Višesloj je pripremljen u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaX pri čemu je X oznaka za različite anione. Preuzeto i dorađeno iz reference 14.

Salomäki i suradnici³¹ proširili su svoja istraživanje i uočili da vrsta i koncentracija pozadinskog elektrolita utječe na mekoću i čvrstoću pripremljenog višesloja kao i na deponiranu masu polielektrolita. Također, autori su ustanovili da je specifičan ionski efekt izraženiji za monovalentne anione nego li za katione. To su i kasnije dodatno potvrdili u grupi prof. von Klitzing.³² Povećanjem koncentracije soli, smanjuje se stupanj nabijenosti polielektrolitnog lanca pa postaju više zavijeni te se smanjuje udio elektrostatskih odbojnih interakcija. Time nastaju deblji i hrpaviji višeslojevi.³²

Iako je utjecaj vrste pozadinskog elektrolita na svojstva polielektrolitnog filma relativno dobro istražen za monovalentne ione, malo je objavljenih publikacija koje se tiču tog efekta za dvovalentne ione. Uglavnom su se ta istraživanja temeljila na tome da su polielektrolitni višeslojevi prvo pripravljeni uz monovalentne ione, a zatim su izloženi otopinama dvovalentnih iona. Wei i suradnici¹⁶ su pripravili PDADMAC/PSS višesloj u otopini natrijeva nitrata kojeg su zatim izložili otopini bakrova(II) nitrata. Znanstvenici su uočili smanjenje debljine i taj fenomen objasnili preko premoštenja polianionskih lanaca bakrovim(II) ionima. Potom su ponovili eksperimente s nitratima drugih dvovalentnih kationa te su zaključili da rezultat nije specifičan za određeni kation. Do sličnih zaključaka su došli Silva i suradnici¹⁷ nakon uranjanja PAH/PSS višesloja u otopine kalcijeva i barijeva nitrata. Debljine su ostale iste. Dressick i suradnici¹⁵ su primijetili ion specifični efekt za dvovalentne anione kod pripreve PAH/PSS

višesloja. Dobivene razlike u debljini i površinskoj hrapavosti priređenog višesloja s različitim dvovalentnim anionima objasnili su razlikom u sposobnosti premošćenja PAH lanca dotičnim anionima. Iako ion-specifični efekt nije u potpunosti objašnjen, moguće objašnjenje leži u veličini iona, polarizabilnosti, veličini hidratacijske sfere³² te različitoj mobilnosti polielektrolitnih lanaca uz prisustvo različitih iona.³³

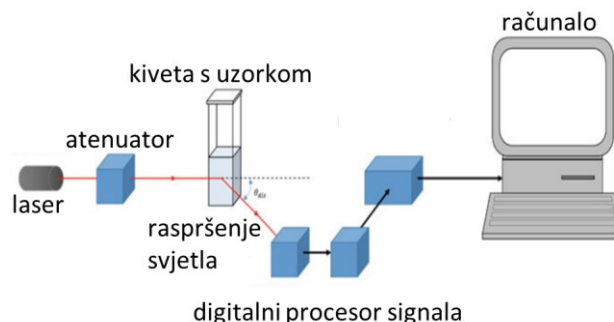
2.4. Teorijska osnovica

2.4.1. Dinamičko raspršenje svjetlosti

Dinamičko raspršenje svjetlosti (engl. *Dynamic Light Scattering*, DLS) jedna je od metoda za određivanje distribucije veličine čestica. Drugi nazivi za ovu metodu su foton-korelacijska spektroskopija (engl. *Photon-Correlation Spectroscopy*, PCS) ili kvazi-elastično raspršenje svjetlosti (engl. *Quasi-elastic Light Scattering*, QELS).³⁴ DLS se temelji na raspršenju svjetlosti na dispergiranim česticama koje se gibaju Brownim gibanjem. U otopini, manje čestice se gibaju brže nego veće čestice, odnosno imaju veću brzinu od onih većih dimenzija. Brzina gibanja i hidrodinamički promjer čestica (R_H) povezani su preko Stokes-Einsteinove jednadžbe:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (1)$$

pri čemu je D difuzijski koeficijent čestica, k_B Boltzmannova konstanta, T termodinamička temperatura i η viskoznost otopine. DLS-om se mjeri difuzijski koeficijent koji se onda povezuje s hidrodinamičkim promjerom prema jednadžbi 1. Najčešći izvor svjetlosti je laser čija monokromatska svjetlost dolazi do kivete s uzorkom i raspršuje se na česticama u svim smjerovima. Raspršena svjetlost detektira se pod određenim kutom tijekom vremena i taj se signal koristi za određivanje difuzijskog koeficijenta koji je povezan s hidrodinamičkim promjerom. Shema DLS uređaja prikazana je na slici 6.



Slika 6. Shema DLS uređaja. Slika je preuzeta i dorađena iz reference 34.

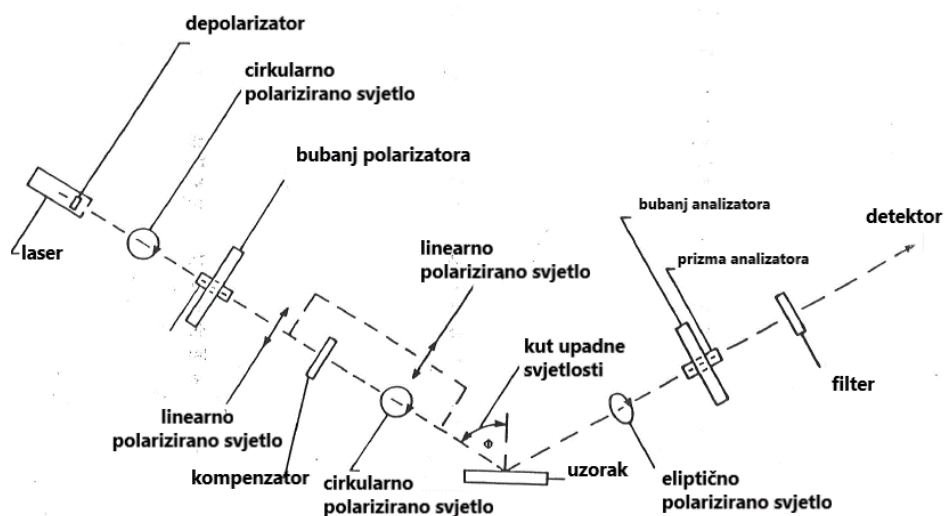
2.4.2. Elipsometrija

Elipsometrija je brza i jednostavna metoda za određivanje debljine tankih filmova i optičkih svojstava materijala. To je vrlo osjetljiva, precizna (do 0,1 Å), nedestruktivna i beskontaktna optička metoda. Jedina mana ove metode je što je većina ljudi koristi kao „crnu kutiju“ odnosno bez razumijevanja što se zapravo događa i kako se dolazi do potrebnih rezultata.³⁵

Za provedbu elipsometrijskog mjerenja potreban je elipsometar koji se sastoji od izvora zračenja, polarizatora, nosača uzorka, analizatora i detektora (slika 7.). Kad je potrebna veća osjetljivost mjerenja koriste se dodatne optičke komponente poput modulatora i kompenzatora.³⁶ Izvor zračenja je laser, a on daje nepolarizirano svjetlo koje prolazi kroz polarizator. On dopušta samo određenoj orijentaciji električnog polja zračenja da prođe dalje. Nastalo linearno polarizirano svjetlo upada pod određenim kutom i reflektira se od površine uzorka te uslijed interakcije nastaje eliptično polarizirano svjetlo. Eliptično polarizirano svjetlo dalje prolazi kroz rotirajući analizator i filter te dolazi do detektora. Tamo se svjetlo pretvara u električni signal kako bi se mogla odrediti promjena intenziteta reflektiranog zračenja u vremenu. Promjena polarizacije reflektirane svjetlosti izražava se pomoću omjera amplituda dviju komponenti ravnine upadne zrake: s- (okomite) i p- (paralelne) koje su međusobno okomite (slika 8.). To je opisano sljedećom jednačinom:

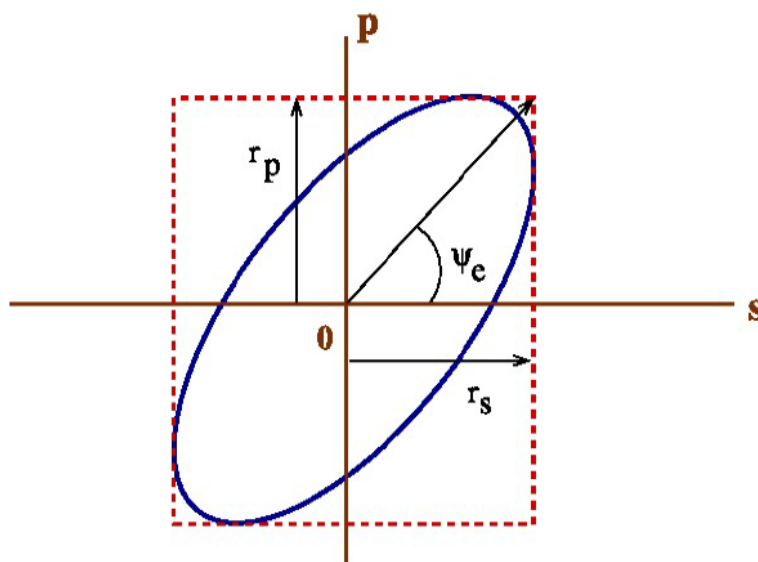
$$\rho = \frac{r_s}{r_p} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (2)$$

gdje je ρ kompleksni omjer refleksije, r_s i r_p polarizacijski koeficijenti refleksije, Ψ omjer amplituda nakon refleksije i Δ fazni pomak.



Slika 7. Shema elipsometra proizvođača Gaertner (model: L116B-USB).³⁷

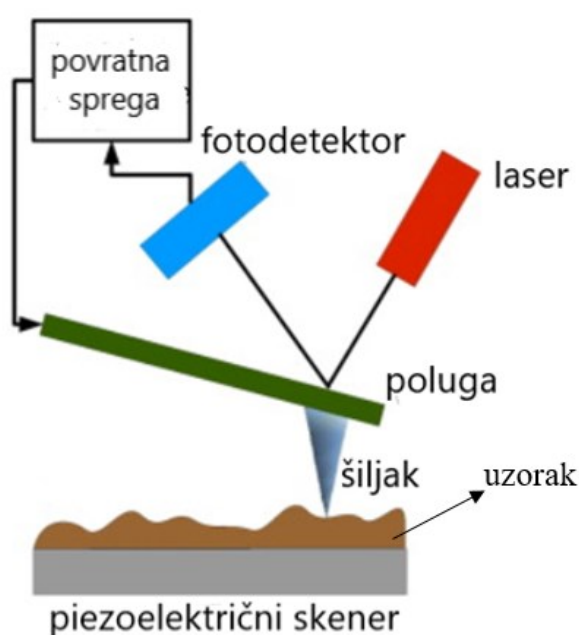
Na temelju te jednadžbe, dobivaju se parametri Ψ i Δ koji karakteriziraju eliptično polarizirano zračenje. Potom se iz tih parametara konstruira model koji najbolje opisuje istraživani sustav, a pomoću modela dolazi se do podataka o debljini tankog filma na površini i indeksu loma materijala.³⁸



Slika 8. Shema eliptično polariziranog vala svjetlosti koji je rastavljen na komponente ravnine upadne zrake. Slika je preuzeta i dorađena iz reference 35.

2.4.3. Mikroskopija atomskih sila

Godine 1986. izumljen je mikroskop atomskih sila (engl. *atomic force microscope*, AFM).³⁹ Ovakav tip mikroskopa omogućuje snimanje površine u tri dimenzije s atomskom rezolucijom od 1 Å. Topografija površine se određuje pomoću šiljka čija duljina iznosi nekoliko mikrometara, a nalazi se na poluzi (slika 9.). Šiljak probe dolazi u interakciju s uzorkom pri čemu se javljaju međudjelovanja između atoma u šiljku i atoma u uzorku, točnije van der Waalsova sila reda veličine od nekoliko pN do nekoliko nN. Piezoelektrični skener pomiče uzorak ili šiljak pri čemu nastaje slika površine.



Slika 9. Princip rada mikroskopa atomskih sila (AFM-a). Slika je preuzeta i doradena iz reference 40.

Postoje tri načina rada AFM-a: kontaktni, nekontaktni i tapkajući (slika 10.).⁴¹ U kontaktnom načinu šiljak probe je u konstantnom dodiru s površinom tako da iznos sile između vrha šiljka i površine bude konstantan. Pomicanje šiljka po uzorku odgovara topografiji uzorka. Jedna od glavnih mana ove metode je kontaminiranje šiljka zbog stalnog doticaja s uzorkom. Ako se primjeni prevelika sila, može doći do pucanja probe ili oštećenja uzorka. Vrijednost sile može se kontrolirati pomoću računala. U nekontaktnom načinu rada šiljak prolazi po uzorku bez da ga dodiruje te oscilira gore-dolje. Frekvencija i amplituda oscilacija se mijenjaju duž površine zbog slabih interakcija. Slabe privlačne van der Waalsove sile i velika konstanta sile poluge

probe (za smanjenje privlačenja prema uzorku) uzrokuju slab signal i slabo skeniranje.³⁹ Ova metoda ima najslabiju rezoluciju. Tapkajući način rada koristi se za analizu mekih uzoraka. Sličan je kao nekontaktna metoda, samo što se primjenjuje jača sila i ima bolju rezoluciju. U svakom oscilirajućem ciklusu dođe do kratkog kontakta šiljka i uzorka.

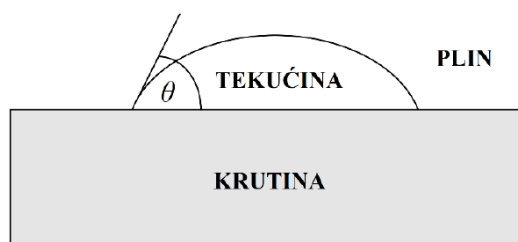
Pomoću AFM-a može se odrediti morfologija površine te mehanička i električna svojstva. Jedno od važnijih svojstva je hrapavost površine koja se opisuje pomoću RMS (engl. *root mean square roughness*, R_q) hrapavosti te prosječne vrijednosti hrapavosti (engl. *roughness average*, R_a). Ti podaci se dobiju prilikom obrade podataka AFM snimki na računalu.



Slika 10. Načini rada AFM-a. Slika je preuzeta i doručena iz reference 41.

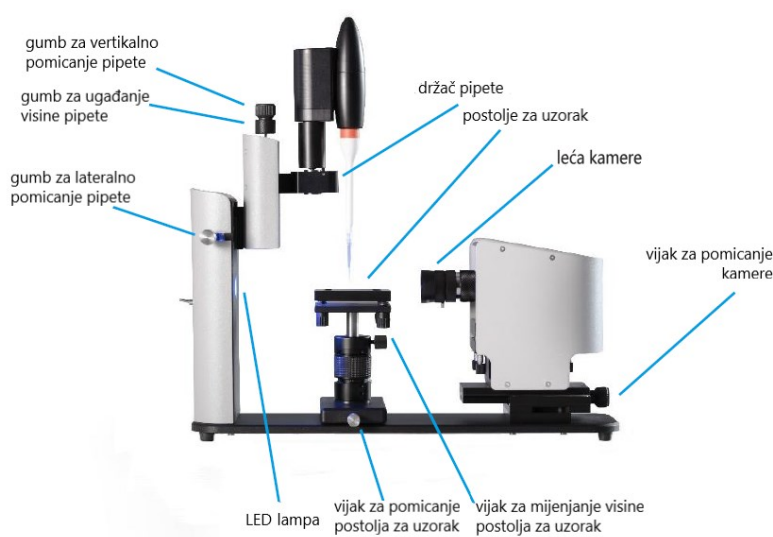
2.4.4. Tenziometrija

Kako bi se odredila površinska močivost, treba razmotriti međumolekulske interakcije između tekućine i površine krutine. U nekim slučajevima one su jake dok su u drugima slabe. Jakost međumolekulskih interakcija određivat će površinsku močivost. Površina će biti bolje močiva što su interakcije između molekula tekućine i površine krutine jače. Međumolekulske interakcije skup su nekoliko različitih doprinosa poput Londonovih disperzijskih sila, vodikovih veza itd. Fizikalna veličina koja opisuje koliko dobro neka tekućina moči površinu je kontaktni kut koji se označava s grčkim slovom θ (slika 11.) S obzirom na vrijednost kontaktnog kuta, površine dijelimo na hidrofilne (kontaktni kut manji od 90°) i hidrofobne (kontaktni kut veći od 90°).



Slika 11. Kontaktni kut (θ) formiran kapljicom tekućine na površini krutine. Slika je preuzeta i doručena iz reference 42.

Postoji više načina određivanja kontaktnog kuta, a najčešće se koristi metoda položene kapi (eng. *sessile drop method*).⁴² Kod ove metode kap tekućine se pomoću šprice pozicionira na površinu uzorka kojemu se želi odrediti kontaktni kut, a uređaj pomoću kojeg se određuje kontaktni kut naziva se tenziometar (slika 12.). Nakon što se kapne kap tekućine na površinu, kamerom visoke razlučivosti snime se fotografije kapljice osvijetljene difuznim svjetlom na površini uzorka. Instrument pomoću kojeg se realiziraju mjerenja spojen je na računalo pomoću kojeg se procesuiraju snimljene fotografije. Kontaktni kut se najčešće određuje povlačenjem tangenti na kapljicu tekućine pomoću računalnih programa koji u te svrhe koriste razne algoritme.^{42,43}



Slika 12. Shema tenziometra. Preuzeto i doručeno iz reference 44.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za izvedbu diplomskog rada korištene su sljedeće kemikalije:

- vodena otopina H_2O_2 , $w = 30\%$ (*Kemika*, Hrvatska)
- vodena otopina H_2SO_4 , $w = 96\%$ (*Lach-Ner*, Češka)
- vodena otopina HCl , $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ (*Merck*, Njemačka)
- PSS, poli(natrijev 4-stirensulfonat), $M_w \approx 200\,000 \text{ g mol}^{-1}$, vodena otopina, $w = 30\%$ (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- PDADMAC, poli(dialildimetilamonijev klorid) $M_w \approx 400\,000$ do $500\,000 \text{ g mol}^{-1}$, vodena otopina, $w = 20\%$ (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- stroncijev klorid SrCl_2 , $w > 99\%$ (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- magnezijev klorid MgCl_2 , $w > 98\%$ (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- kalcijev klorid heksahidrat $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$, $w = 98\%$ (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- bakrov(II) klorid CuCl_2 , $w = 98\%$ (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- cinkov(II) klorid ZnCl_2 , $w = 98\%$ (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- niklov(II) klorid NiCl_2 , $w = 98\%$ (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- barijev klorid BaCl_2 , $w = 99,9\%$ (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- jednostrano polirani diskovi od monokristalnog silicija: p-tip, orijentacija: 100, dopiranje: B, promjer: 150 mm, debljina: $675 \pm 25 \mu\text{m}$ (*Siltronic AG*, Njemačka)
- standardni puferi (*Merck*, Njemačka)
- komprimirani argon 5.0 (*Messer*, Hrvatska)

Za izvedbu diplomskog rada korištena je elektroda:

- kombinirana elektroda, $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ (tip 6.0234.100, *Methrom*, Švicarska)

Za izvedbu diplomskog rada korišteni su sljedeći instrumenti i pribor:

- pH metar, 913 pH Meter (*Methrom*, Švicarska)
- magnetska mješalica, HI 190M (*Hanna instruments*, Rumunjska)
- mikroskop atomskih sila, MultiMode 8 (*Bruker*, Sjedinjene Američke Države)
- elipsometar, L116B-USB (*Gaertner*, Sjedinjene Američke Države)
- uređaj za dinamičko raspršenje svjetlosti, Brookhaven 90 Plus Particle Size Analyzer (*Brookhaven Instruments Corporation*, Sjedinjene Američke Države)
- tenziometar, Attension Theta Lite (*Biolin Scientific*, Švedska)
- analitički pribor (pipeta, odmjerne tikvice itd.)

3.2. Metode

3.2.1. Mjerenja dinamičkog raspršenja svjetlosti

Za određivanje efektivnog hidrodinamičkog promjera čestica te s ciljem određivanja optimalne koncentracije pozadinske soli za eksperimente, napravljena su mjerenja pomoću instrumenta Brookhaven 90 Plus Particle Size Analyzer (slika 13.) tvrtke Brookhaven Instruments Corporation koji koristi laser valne duljine 635 nm. Zračenje je detektirano pod kutem od $\theta = 90^\circ$ pri temperaturi od 25 °C. U svaku kivetu dodana je po jedna sol određene mase, dodano je 2 mL otopine polianiona, PSS-a ($c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) te je pH-vrijednost svih otopina podešena na 4,0 pomoću vodene otopine klorovodične kiseline ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$). Vrijednosti hidrodinamičkog promjera čestica izražene su kao srednje vrijednosti deset mjerenja. Mjerenja su izvedena u programu *BIC Particle Sizing Software (version 4.1.)*.



Slika 13. Uređaj za dinamičko raspršenje svjetlosti Brookhaven 90 Plus Particle Size Analyzer (Brookhaven Instruments Corporation, Sjedinjene Američke Države).

3.2.2. Priprava otopina i polielektrolitnih višeslojeva

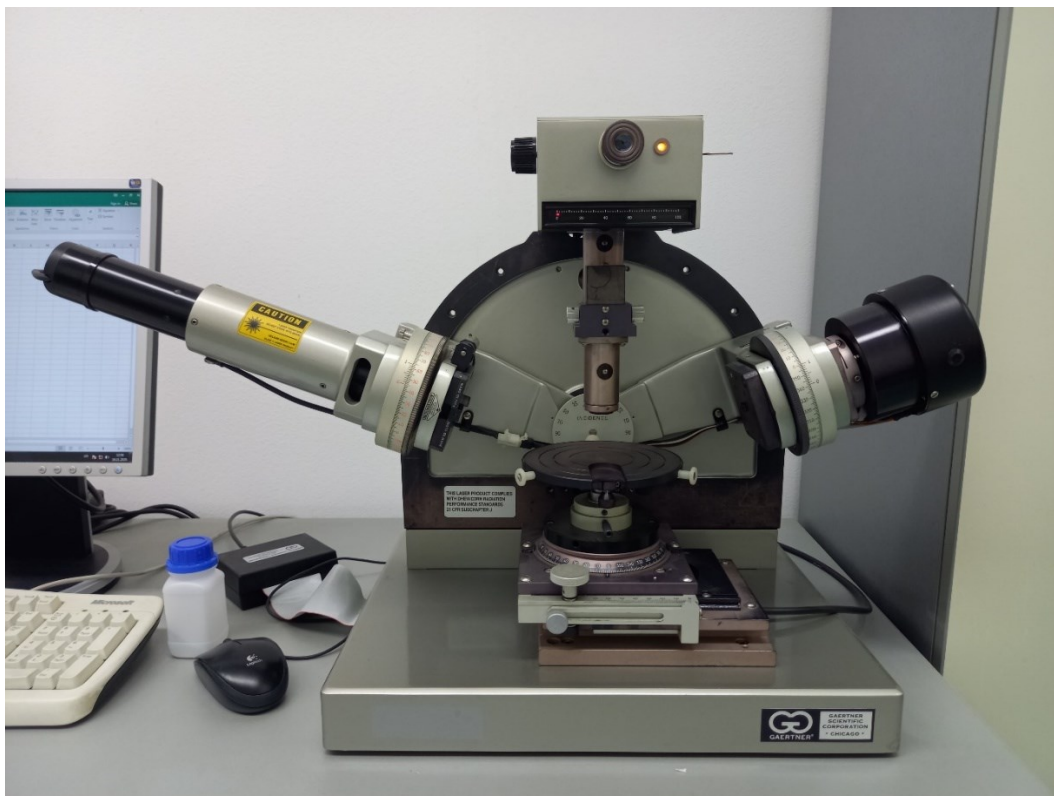
Diskovi od silicija narezani su s dijamantnom iglom na dimenzije $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$. Narezane pločice od silicija zatim su očišćene od raznih nečistoća pomoću *piranha* otopine koja je pripravljena miješanjem koncentrirane otopine sumporne kiseline i 30 % otopine vodikovog peroksida u omjeru 3:1 na način da su pločice sat vremena tretirane s ovom otopinom pri otprilike $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. S obzirom da je *piranha* otopina vrlo opasna, potrebno ju je koristiti oprezno. Prije vaganja, sve korištene soli bilo je potrebno osušiti zbog higroskopnosti⁴⁵⁻⁵² u sušioniku otprilike tri sata. SrCl_2 , MgCl_2 , CuCl_2 i ZnCl_2 su sušeni na $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, NiCl_2 na $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, CaCl_2 na $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Otopine polielektrolita pripravljene su otapanjem $174,2\text{ mg}$ PSS i $79,2\text{ mg}$ PDADMAC u 25 mL deionizirane vode tako da njihova koncentracija po monomernoj jedinici bude $0,01\text{ mol dm}^{-3}$. Uz polielektrolite u istom volumenu vode, otopljen je određena masa soli XCl_2 ($\text{X} = \text{Sr}^{2+}$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ili Zn^{2+}) tako da se dobije koncentracija $0,1\text{ mol dm}^{-3}$. pH-vrijednost tako pripremljenih otopina namještena je na $4,0 \pm 0,1$ dodatkom otopine HCl ($c = 1\text{ mol dm}^{-3}$). Baždarenje pH metra izvedeno je pomoću kombinirane elektrode i pufera poznatih pH vrijednosti. Sve su otopine priređene u deioniziranoj vodi ($\kappa \leq 0,055\text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$) koja je proizvedena pomoću Millipore Milli-Q Advantage A10 sustava. Pripremljene otopine čuvane su u hladnjaku u čašicama prekrivenim parafilmom.

Površina silicija je pri $\text{pH} = 4$ negativno nabijena^{12,53} pa su prethodno očišćene pločice prvo uronjene, na pet minuta, u otopinu polikationa PDADMAC-a. Potom su isprane tri puta po 1 minutu u deioniziranoj vodi kako bi se višak slabo vezanih polielektrolita uklonio s površine. Na kraju adsorpcijskog ciklusa pločice su posušene komprimiranim argonom. Pločice su zatim uronjene u otopinu PSS-a i ponovio se postupak kao i za PDADMAC. Na opisani način su se uzastopnim uranjanjem pločica u PDADMAC i PSS otopinu pripravili višeslojevi od ukupno deset slojeva na površini silicija. Radi jednostavnosti, u nastavku teksta će višeslojevi s deset slojeva imati notaciju $\text{Si}-(\text{PDADMAC}/\text{PSS})_5 \text{XCl}_2$ pri čemu je $\text{X} = \text{Sr}^{2+}$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ili Zn^{2+} .

3.2.3. Elipsometrijska mjerenja

Elipsometrijska mjerenja izvedena su pomoću elipsometra tvrtke Gaertner (model: L116B-USB) čiji je izvor zračenja He-Ne laser monokromatskog zračenja pri 632,8 nm (slika 14.). Kut refleksije laserske zrake u odnosu na normalu uzorka bio je podešen na 70° . Podaci o debljini filmova generirani su na temelju postavljenog modela u programu GEMP (Gaertner Ellipsometry Measurement Program, serija: 8.071). Modelom je pretpostavljen sustav s tri faze koje čine supstrat, film i okolna atmosfera (zrak) čiji je indeks loma⁵⁴ $N = 1,000$. Prije mjerenja u model su unesene realne i imaginarne komponente indeksa loma silicija koje su određene za svaku pločicu mjerenjem komponenti na deset različitih mjesta te je prije mjerenja debljina određena njihova srednja vrijednost.

Debljina polielektrolitnih filmova određena je elipsometrijski uz aproksimaciju da je supstrat materijal jedinstvenog indeksa loma kojeg čine metal s pripadajućim oksidnim slojem. Stoga su prije praćenja debljine filma ovako aproksimiranom supstratu određene realna i imaginarna komponenta indeksa loma. Modelom takvog hipotetskog supstrata s PDADMAC/PSS polielektrolitnim filmom fiksnog indeksa loma⁵⁵ $N = 1,55$ određena je debljina filma. Debljina višesloja je uprosječena na temelju mjerenja izvršenih na deset različitih mjesta na površini. Mjerenja su napravljena pri temperaturi od 25°C i relativnoj vlažnosti 30 – 40 %.

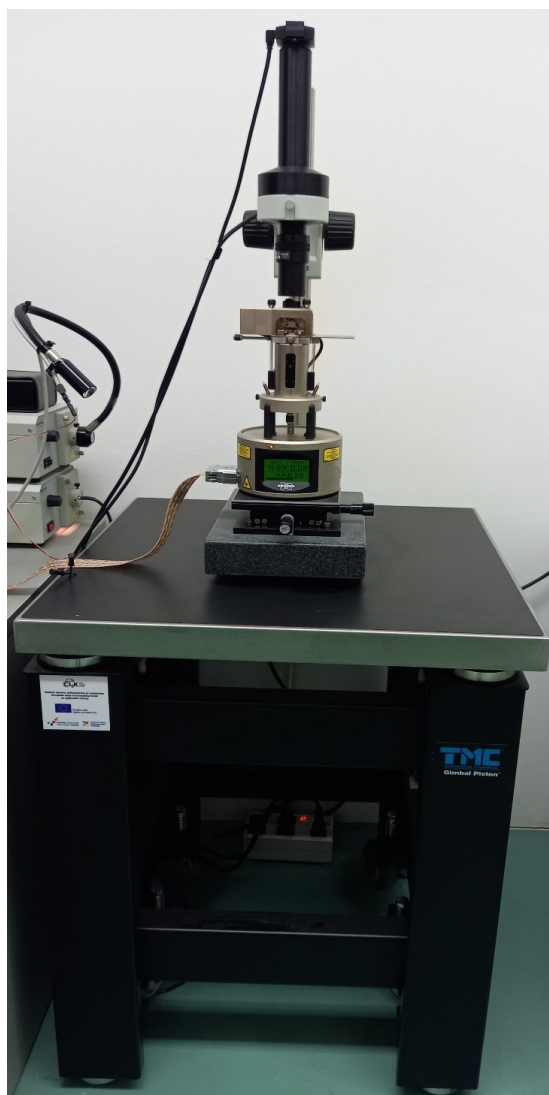


Slika 14. Elipsometar tvrtke Gaertner (model: L116B-USB) koji je korišten u mjerenjima.

3.2.4. Mikroskopija atomskih sila

AFM mjerenja provedena su za višeslojeve pri ambijentalnim uvjetima na uređaju tvrtke Bruker (model: MultiMode 8) (slika 15.). Snimanja površine tankih filmova su učinjena u tapkajućem načinu rada kako bi se spriječila kontaminacija šiljka AFM probe polimernim materijalom. U navedene svrhe korištena je proba od silicija dopirana s antimonom (*Bruker*, model: NCHV-A) nominalne rezonantne frekvencije od 320 kHz, s nominalnom konstantom 42 N/m te polugom duljine 125 μm , širine 33 μm , debljine 4 μm i na stražnjoj strani presvučena s reflektirajućim aluminijem. Šiljak korištene probe nominalnog je radijusa zakrivljenosti od 8 nm. Zadani su uvjeti da je površina snimanja 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, kut snimanja 0° ili 90° , brzina snimanja 0,5 – 1,0 Hz, rezolucija snimki 512 px \times 512 px. Netom prije mjerenja, termalnim ugađanjem je određena točna rezonantna frekvencija korištene AFM probe. Na pet različitih mjesta napravljena su AFM snimanja površine višesloja. Hrapavost je iskazana R_q i R_a vrijednošću koje se dobiju obradom dobivenih snimki. Podaci prilikom mjerenja praćeni su i prikupljeni u programu *NanoScope Scan 9.7*, a kasnije su obrađeni u programu *NanoScope Analyses 2.0*.

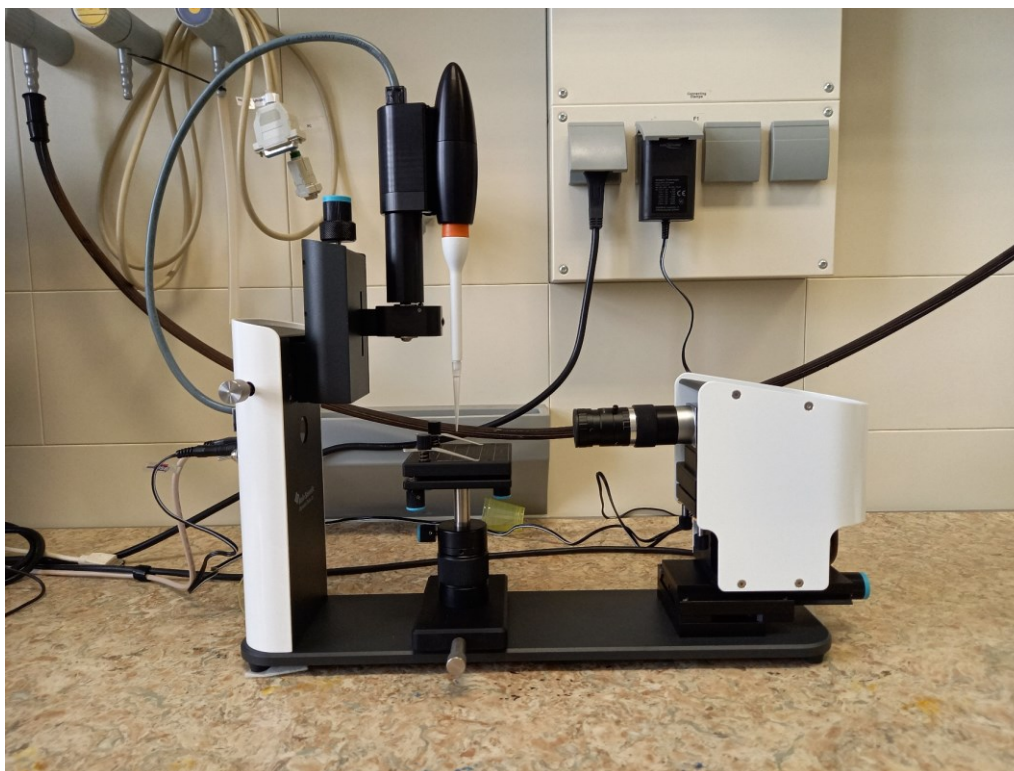
Debljina filma određena je tako da se pincetom vrlo oštrog vrha načinio zarez na površini silicija kako bi se uklonio mekani polielektrolitni višesloj. Potom je napravljeno snimanje zareza, a dobivena snimka je obrađena u programu *Gwyddion (64 bit version 2.60)* gdje je funkcijom *Teraces* dobivena i iskazana prosječna debljina filma te standardna pogreška aritmetičke sredine.



Slika 15. Mikroskop atomskih sila tvrtke Bruker (model: MultiMode 8) koji je korišten u AFM mjerenjima.

3.2.5. Tenziometrija

Mjerenja promjene kontaktnog kuta vršena su na uređaju Attension Theta Lite (*Biolin Scientific*, Švedska) prikazanom na slici 16.



Slika 16. Instrument za mjerenje kontaktnog kuta Attension Theta Lite.

Prije mjerenja tenziometar je baždaren kuglicom od volframova karbida. Baždarenje tenziometra, eksperimenti te analiza podataka napravljeni su u računalnom programu *OneAttension (version 4.1.3.)*. Mjerenja kontaktnog kuta provedena su metodom položene kapi (engl. *sessile drop method*)⁴² pri sobnoj temperaturi od 25 °C, atmosferskom tlaku i relativnoj vlažnosti zraka od 20 do 35 %. Uzorak je postavljen na radno postolje uređaja, s definiranim osvjetljenjem i fokusom CCD kamere. Na površinu uzorka je automatskom pipetom dozirana kap deionizirane vode ($V = 4 \mu\text{L}$) i automatski je pomoću okidača pokrenuto snimanje fotografija razlučivosti 1216 piksela \times 800 piksela CCD kamerom. Snimanje je trajalo 10 sekundi frekvencijom od 20 fotografija po sekundi. Fotografije su pohranjene na računalo i kontura kapljice na podlozi obrađena je Young-Laplaceovom jednadžbom⁴² na uzorku od 62 fotografija između treće i šeste sekunde snimanja. Za svaku fotografiju određen je kontaktni

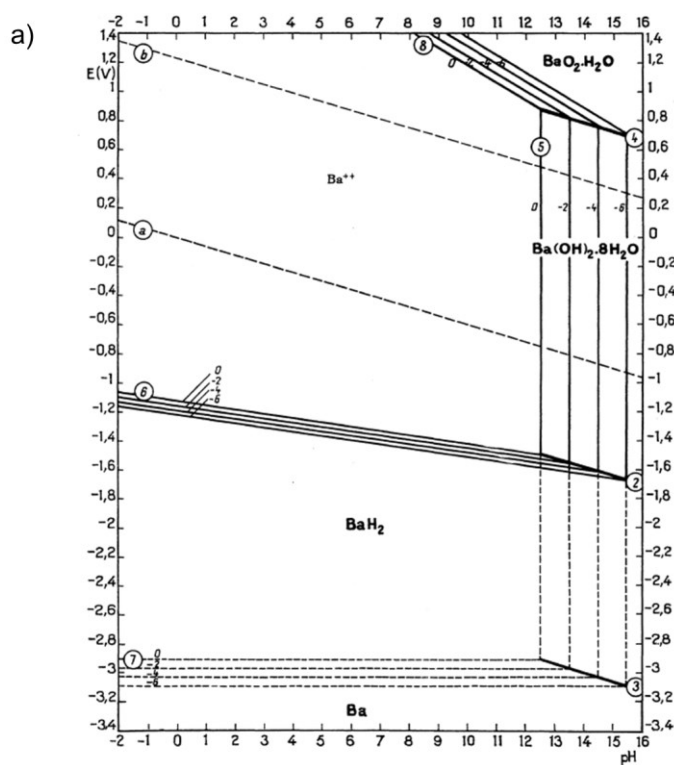
kut s lijeve i desne strane kapljice koji je uprosječen i na temelju 62 obrađene fotografije izračunata je prosječna vrijednost kontaktnog kuta.

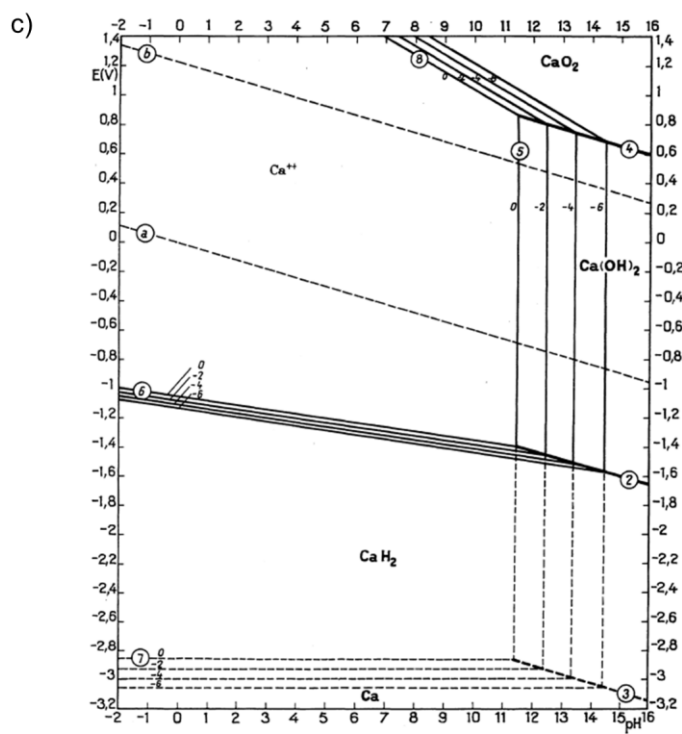
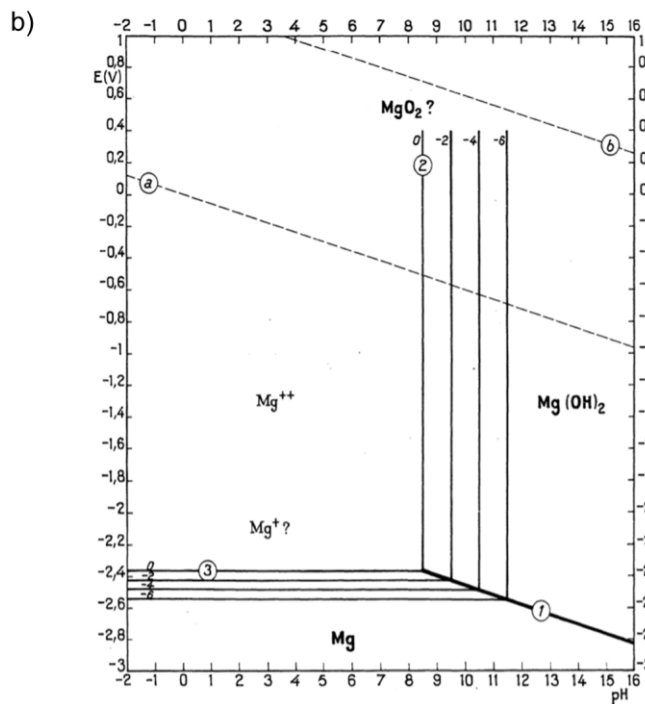
Srednja vrijednost kontaktnog kuta za priređene višeslojeve je dobivena na osnovi pet mjerenja na različitim mjestima na površini filma.

§ 4. REZULTATI

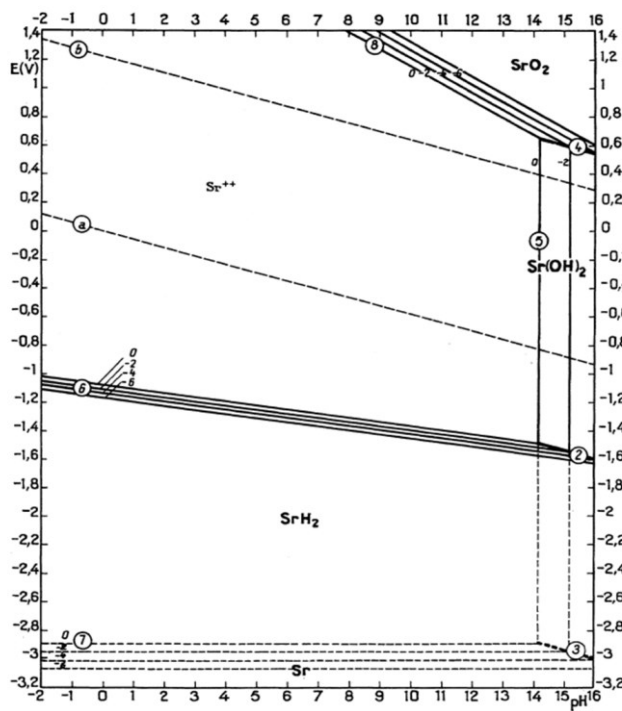
4.1. Odabir koncentracije soli i pH-vrijednosti otopina

Prije provedbe svih eksperimenata, bilo je potrebno odrediti pri kojoj pH-vrijednosti će se provoditi istraživanja. Kako bi se osiguralo da se u otopini polielektrolita nalaze dvovalentni kationi, a ne ionski parovi, te da se ne događaju neki neželjeni oksido-redukcijski procesi, proučeni su Pourbaixovi dijagrami za odabrane dvovalentne katione koji su prikazani na slikama 17 a) do h).⁵⁶

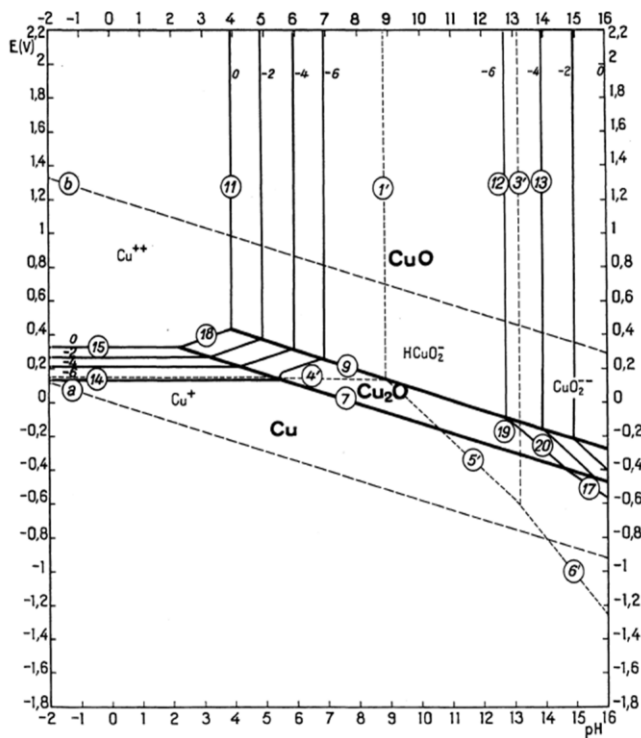


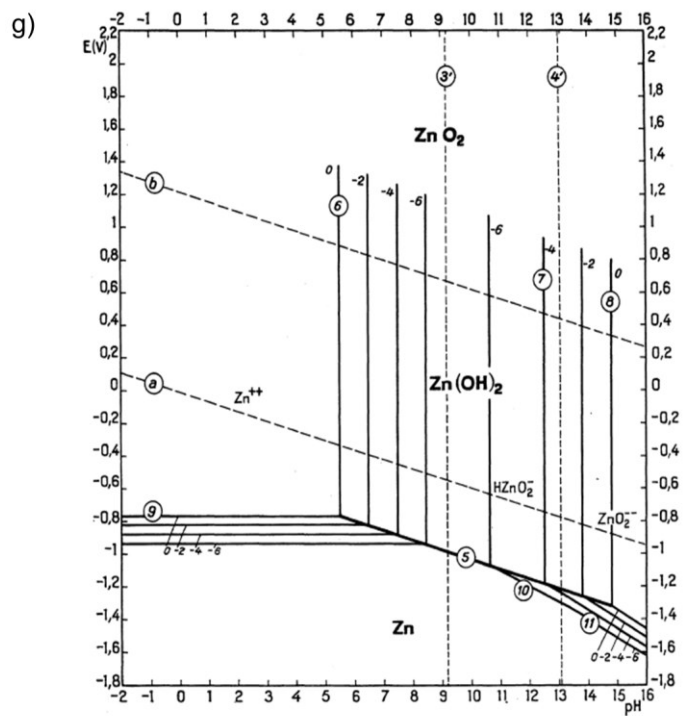
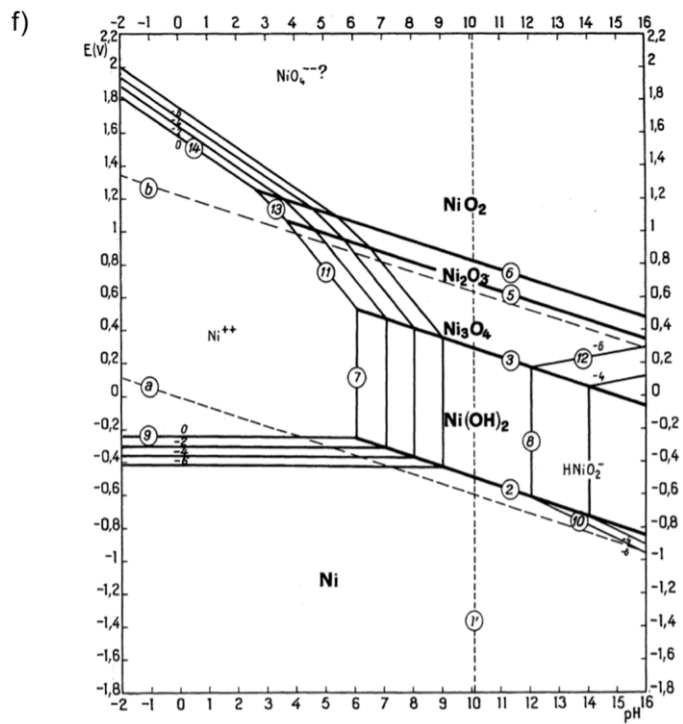


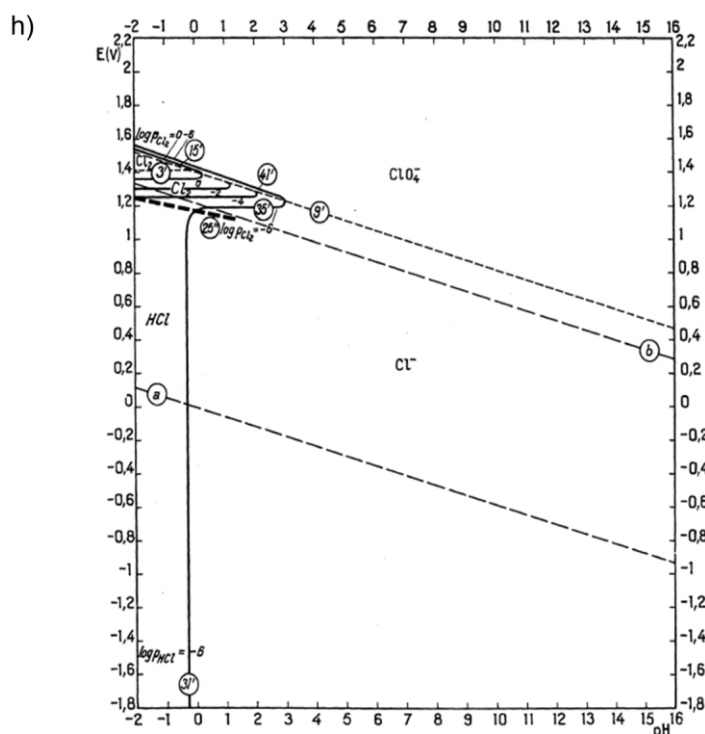
d)



e)







Slika 17. Pourbaixov dijagram za sustave: a) barij-voda, b) magnezij-voda, c) kalcij-voda, d) stroncij-voda, e) bakar-voda, f) nikal-voda, g) cink-voda i h) klor-voda pri 25 °C. Preuzeto i prilagođeno iz reference 56.

Nakon detaljnog proučavanja svih dijagrama odlučeno je da će se eksperimenti provoditi pri $\text{pH} = 4,0$ jer su pri toj vrijednosti svi kationi prisutni u oksidacijskom stanju +II te se ne bi trebali događati sporedni oksido-redukcijski procesi. Gledajući Pourbaixove dijagrame, eksperimenti bi se mogli provoditi i pri $\text{pH} = 3$, ali ta vrijednost nije uzeta jer se izoelektrična točka silicijevog supstrata^{12,53} nalazi oko 3,4 pa bi njegova površina bila slabo nabijena što bi sigurno utjecalo na količinu adsorbiranih polielektrolita na njegovu površinu. Nakon što se odabrala pH-vrijednost, bilo je potrebno odrediti pri kojoj koncentraciji soli će se provoditi pripremljanje višeslojeva da bi se u otopinama izbjeglo nastajanje agregata. Krenulo se s koncentracijom soli od $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. U svaku kivetu odvagana je po jedna sol određene mase, dodano je 2 mL otopine polianiona, PSS-a ($c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) te je pH-vrijednost svih otopina podešena na 4,0 pomoću vodene otopine klorovodične kiseline ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$). Nakon pripreme otopina u kivetama, određena je veličina čestica pomoću DLS-a (slika 18.).

Dobiveni su podaci o efektivnim hidrodinamičkim promjerima čestica u svim otopinama soli ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) i oni su prikazani u tablici 1., a izgled svih otopina nalazi se na slici 18.

Tablica 1. Efektivni hidrodinamički promjeri čestica poli(natrijevog 4-stirensulfonata) ($c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) u otopinama soli XCl_2 veće koncentracije ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) određeni pomoću DLS-a. Pri čemu je $X = Ba^{2+}$, Cu^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} ili Ca^{2+} .

sol	$(d \pm SE^*) / \text{nm}$
BaCl ₂	4838,8 ± 804,8
CuCl ₂	766,2 ± 65,5
SrCl ₂	695,5 ± 41,4
NiCl ₂	313,9 ± 79,4
MgCl ₂	188,0 ± 28,6
ZnCl ₂	89,8 ± 28,9
CaCl ₂	30,0 ± 0,8

* SE – standardna pogreška aritmetičke sredine



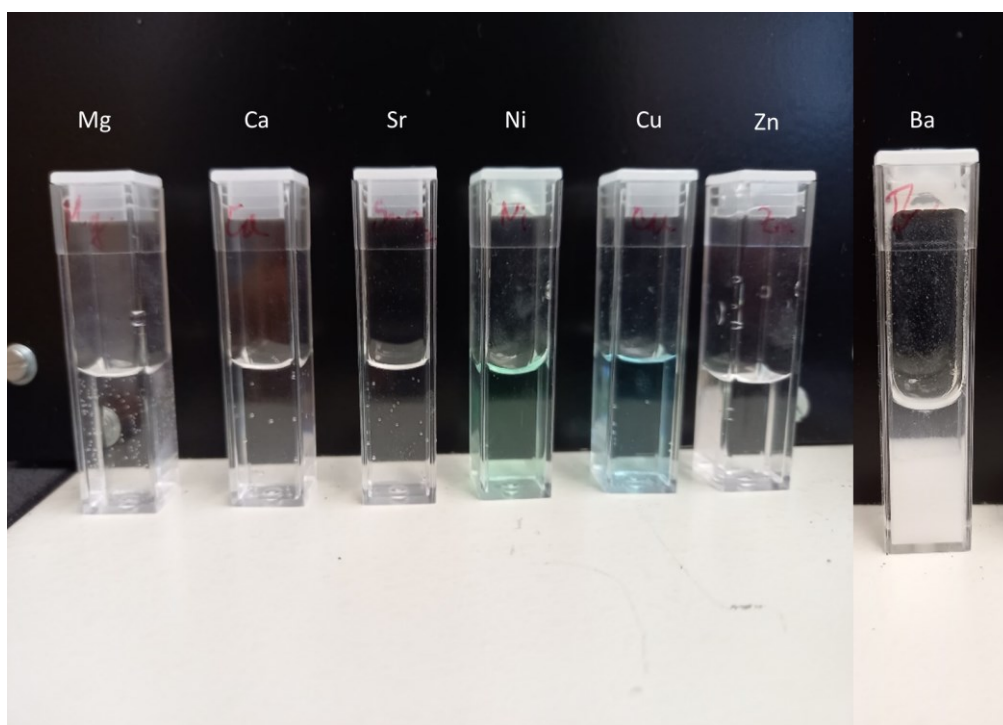
Slika 18. Otopine poli(natrijevog 4-stirensulfonata) ($c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) s različitim dvovalentnim kationima ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) pri pH = 4,0.

Kada se pogledaju otopine i prouče rezultati dobiveni DLS-om, može se uočiti da su u većini otopina PSS-a prisutni agregati te je zbog toga nužno bilo smanjiti koncentraciju. Potom je odabrana koncentracija soli od $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ te su ponovljeni postupci pripreve otopina i mjerenja veličine čestica. Prema referenci 32 to je granična koncentracija pri kojoj je najbolje uočljiv ion-specifični efekt za monovalentne anione, a za monovalentne katione navode da je to koncentracija $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 2., a izgled novih otopina prikazan je na slici 19.

Tablica 2. Efektivni hidrodinamički promjeri čestica poli(natrijevog 4-stirensulfonata) ($c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) u otopinama soli XCl_2 manje koncentracije ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) određeni pomoću DLS-a. Pri čemu je $X = Ba^{2+}, Cu^{2+}, Sr^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ili Ca^{2+} .

sol	$(d \pm SE) / \text{nm}$
BaCl ₂	$1307,8 \pm 97,7$
CuCl ₂	$49,9 \pm 4,3$
SrCl ₂	$148,2 \pm 10,0$
NiCl ₂	$87,3 \pm 3,7$
MgCl ₂	$54,5 \pm 6,6$
ZnCl ₂	$10,7 \pm 5,6$
CaCl ₂	$26,2 \pm 0,9$

* SE – standardna pogreška aritmetičke sredine



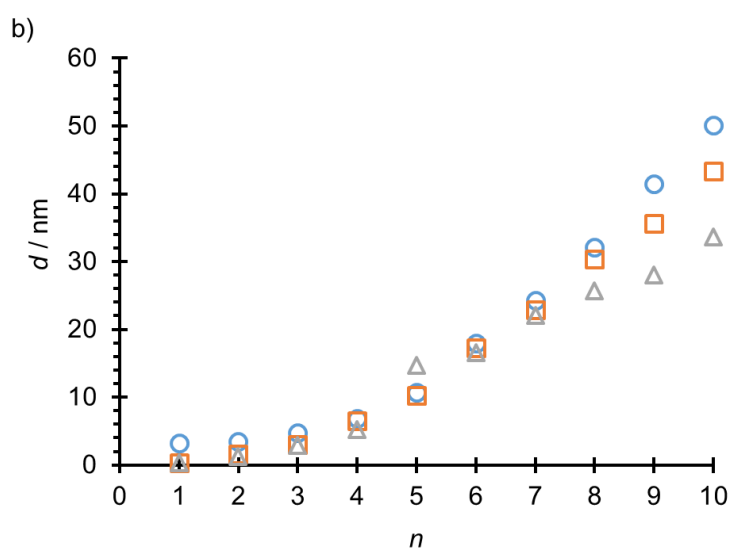
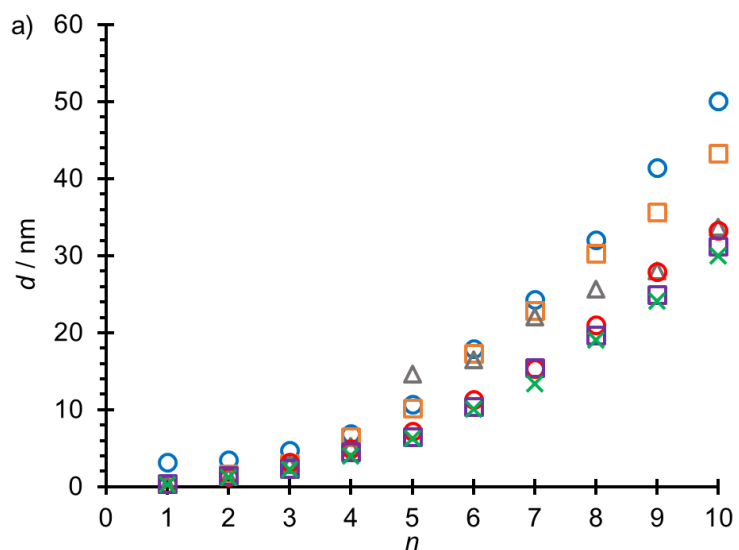
Slika 19. Otopine poli(natrijevog 4-stirensulfonata) ($c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) s različitim dvovalentnim kationima ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) pri $\text{pH} = 4,0$.

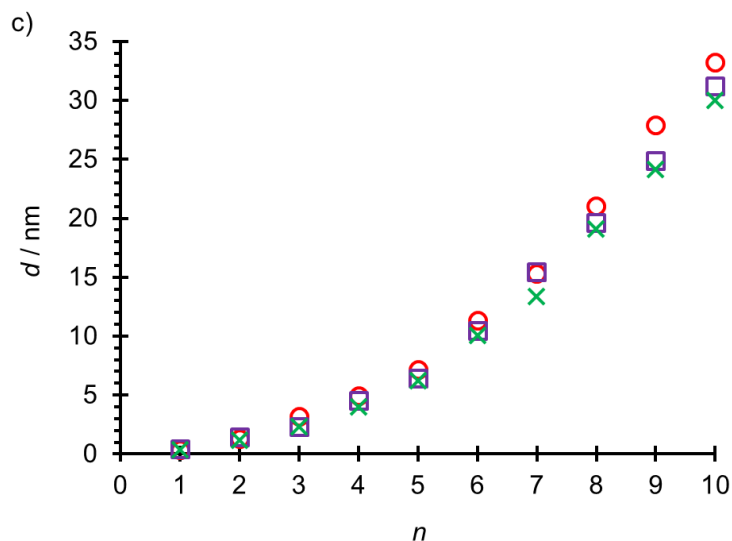
Nakon obrade podataka, ustanovljeno je da se samo u otopini koja ima Ba^{2+} ione nalaze agregati te je zbog toga odlučeno da se barijev klorid neće koristiti u provedbi ovog diplomskog rada.

4.2. Elipsometrijsko istraživanje rasta višesloja

Iz literature je poznato da se na siliciju nalazi oksidni sloj koji spontano nastaje oksidacijom s kisikom iz zraka.⁵⁴ Elipsometrijski je moguće odrediti debljinu spontano nastalog oksidnog sloja te ona iznosi oko 2 nm.¹² Na prethodno očišćenim silicijskim supstratima, pripremljeni su višeslojevi, uz prisustvo različitih soli, naizmjeničnim uranjanjem supstrata u otopine polielektrolita (PDADMAC i PSS) kao što je opisano u poglavlju *Materijali i metode*. Svaki priređeni višesloj imao je ukupno deset slojeva, a elipsometrijski je praćen rast svakog filma s obzirom na broj slojeva (slika 20.). **Radi bolje preglednosti rasta filmova, slike su podijeljene na zemnoalkalijske metale (slika 20.b) i elemente d-bloka (slika 20.c).** Ukupne debljine nastalih filmova lako se mogu očitati sa slike 20.b i slike 20.c. Film priređen sa Ca^{2+} je najdeblji i njegova debljina iznosi 50,1 nm, zatim slijedi Sr^{2+} s debljinom od 43,3 nm dok je

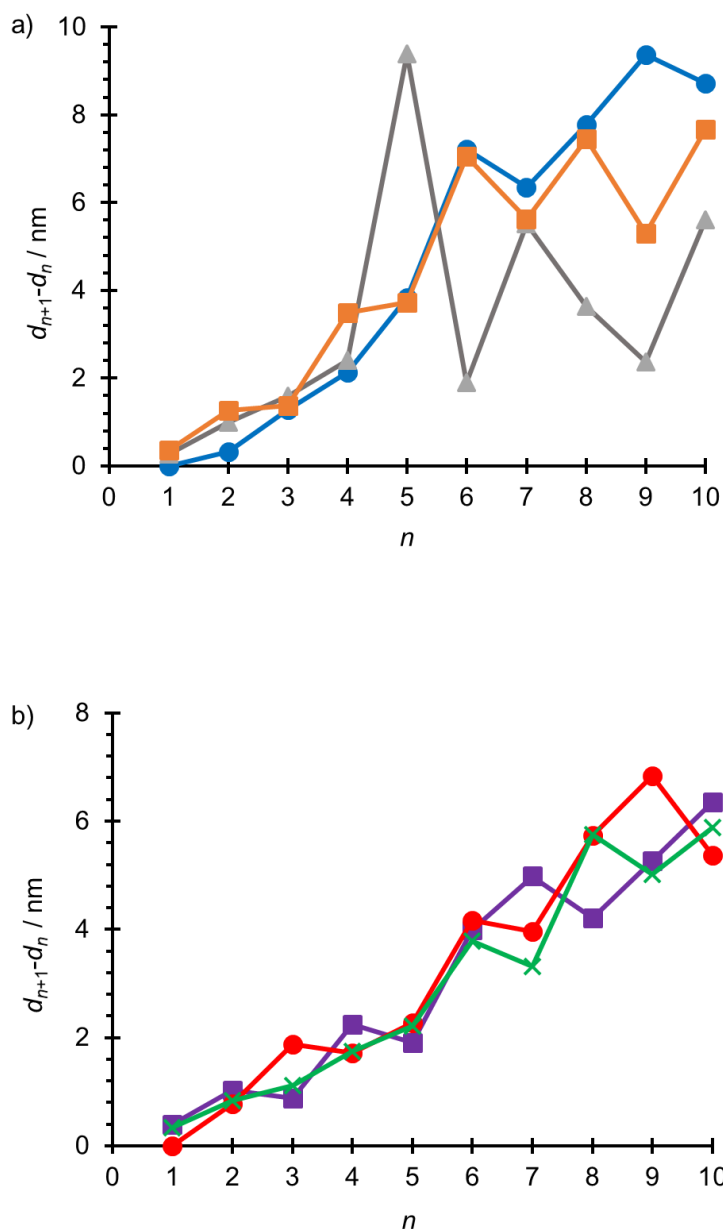
najtanji film dobiven s Mg^{2+} debljine 33,6 nm. Usporedbom debljina filmova pripremljenih s elementima d-bloka, uočljivo je da nema razlike u debljini filmova te da one iznose oko 30 nm.





Slika 20. Elipsometrijsko određivanje porasta debljine PDADMAC/PSS višesloja s brojem deponiranih slojeva polielektrolita na površini Si supstrata za: a) sve filmove pripravljene uz pozadinske kloridne soli različitih dvovalentnih kationa, b) filmove pripravljene s Ca^{2+} (○), Sr^{2+} (◻) i Mg^{2+} (△) te c) filmove pripravljene s Ni^{2+} (○), Zn^{2+} (◻) i Cu^{2+} (×). Neparni brojevi predstavljaju film kada je PDADMAC zadnji sloj, a parni film kada je PSS zadnji sloj. Standardne pogreške su toliko male bi ih simboli prekrivali te su zbog toga izostavljene.

Na slici 21. prikazana je ovisnost debljine pojedinog sloja o rednom broju tog sloja. Iz slike 20. i 21. vidljivo je da je rast svih filmova eksponencijalan. Detaljnim uvidom, može se opaziti da kod kationa zemnoalkalijskih metala imamo izraženije razlike u porastu debljine nego kod kationa prijelaznih metala. Također je uočljivo da nakon 5. sloja vidimo „cik-cak“ porast debljine. Kod kationa prijelaznih metala se ne vide izrazite razlike u debljinama te je porast debljina dosta sličan.



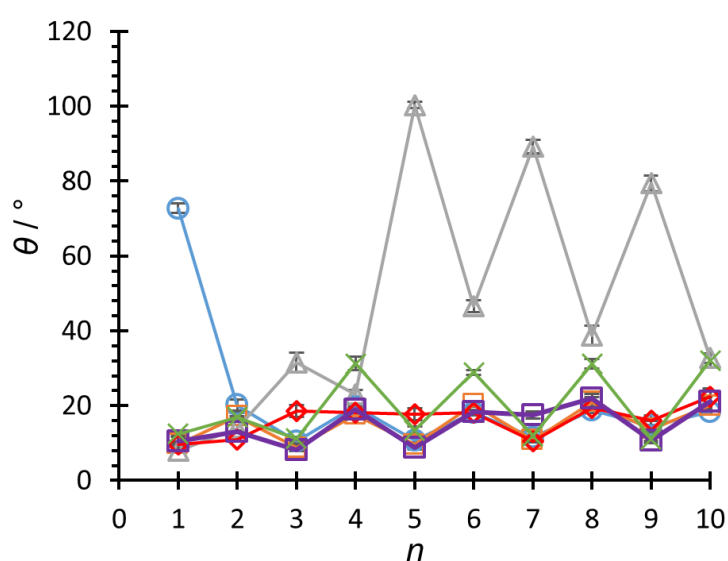
Slika 21. Debljina n -toga sloja u PDADMAC/PSS višesloju priređenom na Si supstratu s pozadinskim elektrolitima koji sadrže a) Ca^{2+} (●), Sr^{2+} (■) i Mg^{2+} (▲) te b) s Ni^{2+} (●), Zn^{2+} (■) i Cu^{2+} (×). Debljina pojedinog sloja je dobivena oduzimanjem ukupne debljine višesloja s $n + 1$ slojem i ukupne debljine višesloja s n slojeva. Neparni brojevi predstavljaju film kada je PDADMAC zadnji sloj, a parni film kada je PSS zadnji sloj.

Wong i suradnici³² proučavali su ion-specifični efekt za monovalentne katione. Pripravljali su PDADMAC/PSS višeslojeve na silicijskom supstratu koji je bio prekriven poli(etileniminom), PEI. Elipsometrijski je praćen porast debljine filma po svakom sloju uz različite monovalentne

katione. Debljina skoro svih filmova od 10 slojeva je iznosila oko 25 nm te je uočen eksponencijalni rast filmova. Proučavali su i ion-specifični efekt za monovalentne anione (soli su imali isti kation) kod kojih je bila uočena velika razlika u debljini tako priređenih filmova. Wei i suradnici¹⁶ su prvo pripravili PDADMAC/PSS višesloj uz prisustvo NaNO_3 , a zatim dobiveni film izložili otopini $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ pri čemu je uočeno smanjenje debljine filma. Debljina takvog filma iznosila je 23 nm. Elzbeciak i suradnici⁵⁷ dobili su 55 nm debljine 10 slojeva PDADMAC/PSS uz MgCl_2 koncentracije $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$.

4.3. Močivost površine PDADMAC/PSS višesloja

Močivost površine nakon depozicije svakog polimernog sloja, određena je tenziometrijskim mjerenjima kontaktnog kuta metodom položene kapi čiji je postupak detaljno opisan u *Ekperimentalnom dijelu*. Iz literature je poznato da se adsorpcijom polikationa i polianiona na površinu mijenja kontaktni kut.^{58,59} Površina čistog silicija ima kontaktni kut oko 22° .¹² Praćena je promjena kontaktnog kuta nakon svakog adsorbiranog sloja uz prisustvo različitih soli u otopini te su dobiveni rezultati prikazani na slici 22.

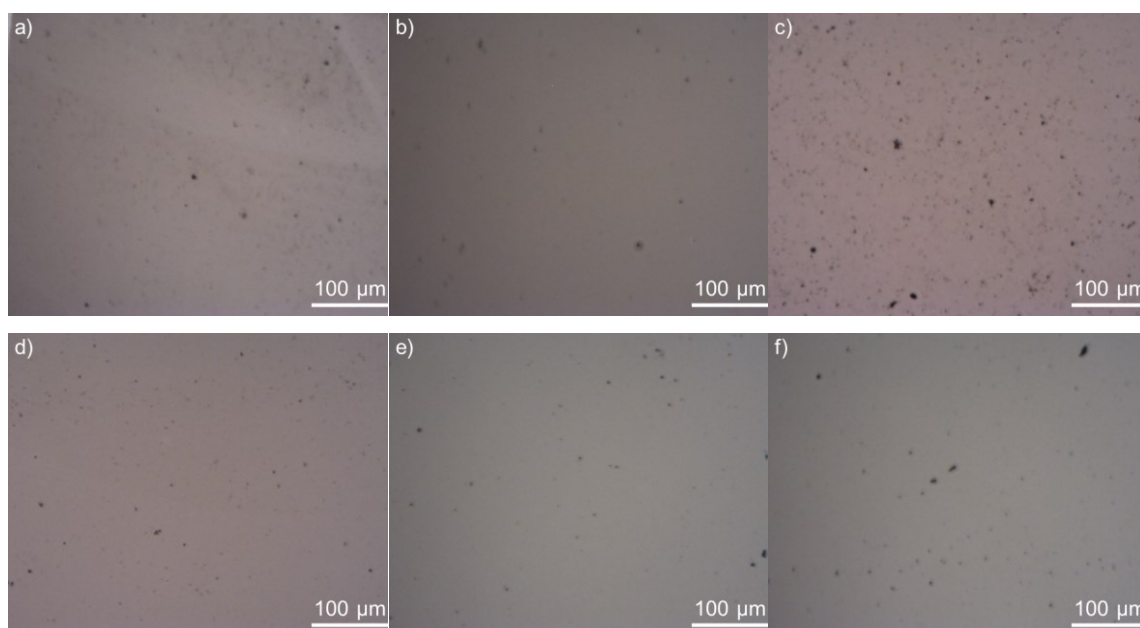


Slika 22. Kontaktni kut kao funkcija broja adsorbiranih slojeva polielektrolita za PDADMAC/PSS višesloj priređenom na Si supstratu s pozadinskim elektrolitima koji sadrže Ca^{2+} (○), Sr^{2+} (□) i Mg^{2+} (△), Ni^{2+} (◇), Zn^{2+} (□) i Cu^{2+} (×). Neparni brojevi predstavljaju film kada je PDADMAC zadnji sloj, a parni film kada je PSS zadnji sloj. Standardne pogreške su vrlo male pa ih simboli prekrivaju.

Iz slike 22. može se uočiti da nakon 5. adsorbiranog sloja uglavnom postoji pravilna „cik-cak“ promjena kontaktnog kuta. Tako su višeslojevi sa zadnjim PDADMAC slojem hidrofilniji od višeslojeva sa zadnjim PSS slojem.

4.4. Morfologija i hrapavosti PDADMAC/PSS višesloja

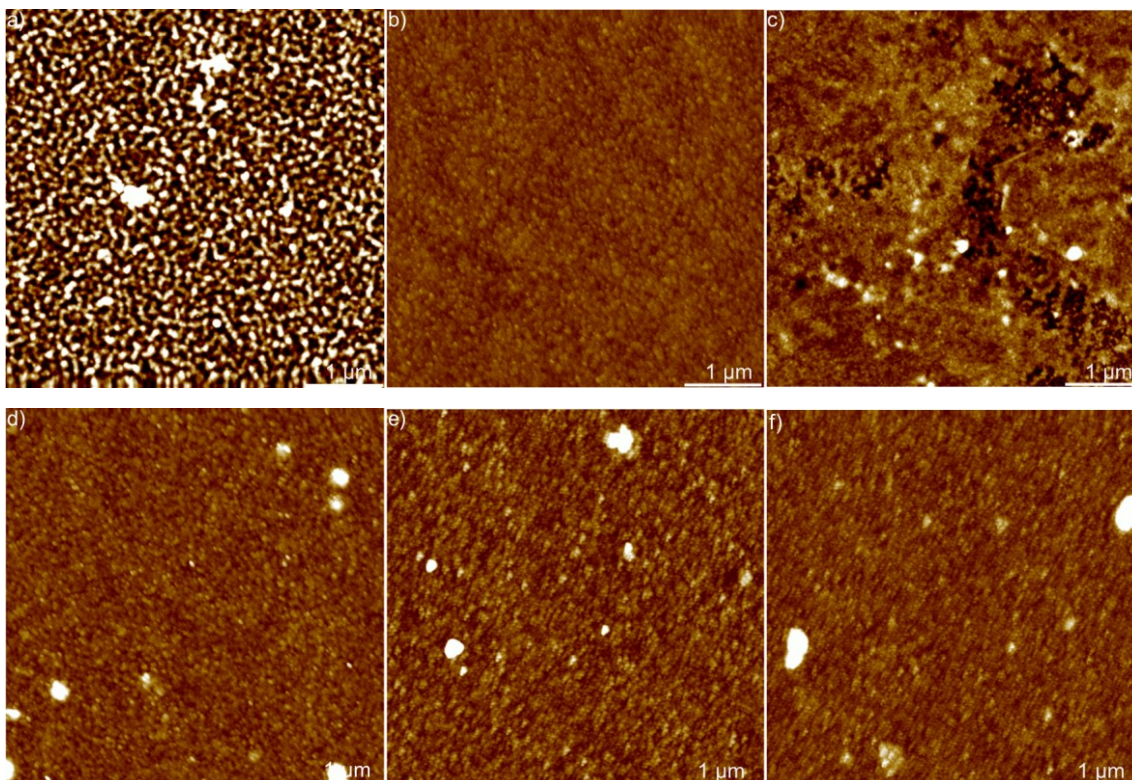
Kako bi se dodatno istražio i kasnije probao objasniti ion-specifični efekt, proučilo se kako prisustvo dvovalentnih kationa utječe na morfološke karakteristike i debljinu priređenih višeslojeva. Za ta istraživanja korišten je mikroskop atomskih sila. Svakom priređenom višesloju određena je topografija površine tapkajućim načinom rada AFM-a čiji je postupak detaljno opisan u eksperimentalnom dijelu. Prvo su digitalnim optičkim mikroskopom snimljene površine višeslojeva Si-(PDADMAC/PSS)₅ XCl₂ (slika 23.).



Slika 23. Digitalno optičke snimke $500 \times 400 \mu\text{m}^2$ površine Si-(PDADMAC/PSS)₅ XCl₂ pri čemu je X pod a) Ca²⁺, b) Sr²⁺, c) Mg²⁺, d) Ni²⁺, e) Zn²⁺ i f) Cu²⁺.

Iz slike 23. opaža se razlika u morfologiji površine kod zemnoalkalijskih metala dok se jako slaba razlika uočava kod elemenata d-bloka. Već se iz ovih snimki na velikoj skali uočavaju izbočine i velika hrapavost filmova pripremljenih s kalcijevim i magnezijevim kloridom dok najgladju površinu ima film sa stroncijevim kloridom. Filmovi s niklovim(II), cinkovim(II) i bakrovim(II) kloridom imaju vrlo slične morfologije i hrapavosti.

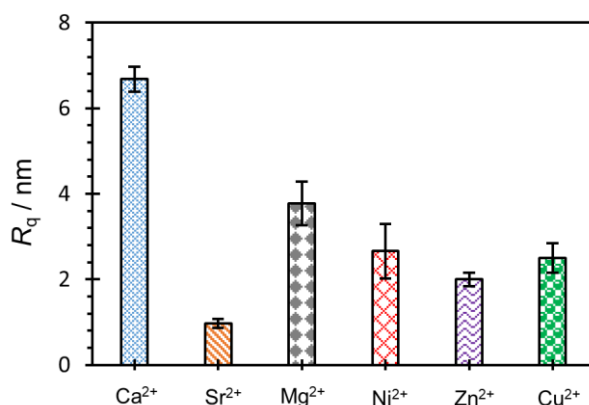
Kako bi se dobio detaljniji uvid u morfologiju i hrapavost svih filmova na manjoj skali, pomoću tapkajućeg načina rada AFM-a snimljena je topografija svih filmova. Dobivene snimke prikazane su na slici 24.



Slika 24. AFM snimke $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ površine $\text{Si}-(\text{PDADMAC}/\text{PSS})_5 \text{XCl}_2$ pri čemu je X pod a) Ca^{2+} , b) Sr^{2+} , c) Mg^{2+} , d) Ni^{2+} , e) Zn^{2+} i f) Cu^{2+} . Vrijednost z-skale iznosi 20 nm.

Iz AFM snimaka višeslojeva vidi se da film s kalcijevim kloridom ima morfologiju crvića (engl. *worm-like surface*) i definitivno najhrapaviju površinu, film sa stroncijevim kloridom ima zrnatu morfologiju i relativno glatku površinu, dok film s magnezijevim kloridom na površini ima terase i šupljine što ga sigurno čini dosta hrapavim, no manje od filma s CaCl_2 . Filmovi pripremljeni s niklovim(II), cinkovim(II) i bakrovim(II) kloridom imaju vrlo slične zrnate morfologije i glatke površine. Svi filmovi su kompaktni.

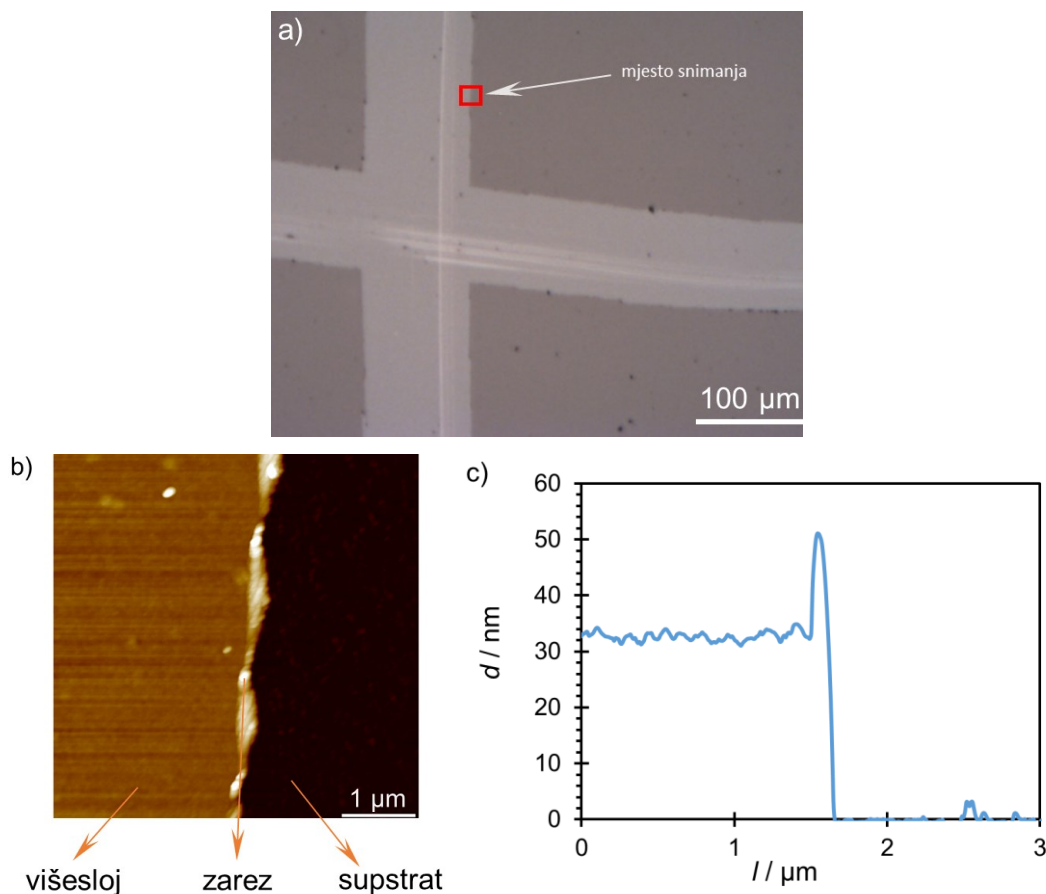
Najveće razlike u hrapavosti i morfologiji uočene su kod zemnoalkalijskih metala, dok kod elemenata d-bloka ne vidimo pretjerane razlike u morfologiji i hrapavosti. Dodatnom obradom slika dobivene su hrapavosti višeslojeva te su rezultati prikazani na slici 25.



Slika 25. RMS hrapavosti Si-(PDADMAC/PSS)₅ XCl₂ višesloja priređenog uz različite kloride dvovalentnih metala.

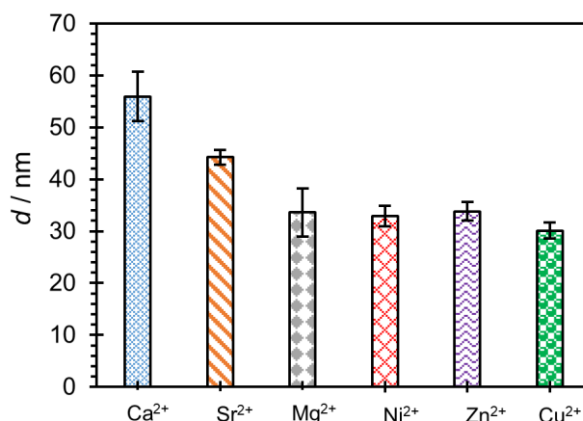
Ono što je odmah vidljivo iz dobivenih rezultata, odnosno vrijednosti R_q , je da višeslojevi priređeni s Ca^{2+} ima najveću hrapavost dok najmanju vrijednost ima film priređen sa stroncijem. Nadalje, usporedbom prosječne vrijednosti RMS hrapavosti, vidi se da je površina filma sa kalcijem skoro 7 puta hrapavija od površine filma sa Sr^{2+} , dok je od površine sa Mg^{2+} hrapaviji 1,8 puta. Elementi d-bloka imaju vrlo slične hrapavosti i s obzirom da su vrijednosti hrapavosti ispod 3 nm, spadaju u kategoriju izuzetno glatkih površina. Dobiveni rezultati poklapaju se s komentarima vezanih uz morfologije i hrapavosti na temelju AFM snimki. Wong i suradnici³² su napravili AFM snimke PDADMAC/PSS filmova s različitim monovalentnim anionima te su uočili različite debljine, morfologije i hrapavosti dok s monovalentnim kationima, točnije alkalijskim metalima, nisu uočili tolike razlike kao kod aniona. Salomäki i suradnici¹⁴ su odredili hrapavosti i debljine filmova priređenih s različitim monovalentnim anionima te shvatili da određene veličine slijede Hofmeisterovu seriju za anione.

Kako bi se odredila debljina višeslojeva (PDADMAC/PSS)₅ XCl₂ na silicijskom supstratu pomoću AFM-a, višesloj je uklonjen na jednom dijelu supstrata tako da je pincetom oštrog vrha napravljen zarez na površini. Površina je zatim snimljena na području napravljenog zareza digitalnim optičkim mikroskopom i AFM-om te je prikazan visinski profil na primjeru filma s niklovim(II) kloridom (slika 26.).



Slika 26. Površina područja gdje je $(\text{PDADMAC/PSS})_5 \text{NiCl}_2$ višesloj pincetom uklonjen s površine Si supstrata snimljena: a) digitalnim optičkim mikroskopom te mikroskopom atomskih sila. Slika b) prikazuje 2D AFM snimku površine, a slika c) visinski profil zarez.

Na slici 26.a vide se svijetle linije koje predstavljaju dijelove površine s kojih je uklonjen polielektrolitni višesloj. Promotri li se AFM-om područje uz sam rub tih linija (slika 26.b) uočava se ravna površina supstrata na koju se „spaja“ hrapavija površina višesloja. Uz sam zarez mogu se primijetiti izbočine na površini višesloja (slika 26.c). Naime, kako vrh pincete prolazi površinom, višak polimernog materijala odlazi na stranu. Slikovito, ovaj postupak je sličan uklanjanju snijega s površine ceste ralicom koja izbacuje snijeg sa strane. Postupak snimanja na zrezu je ponovljen s višeslojevima pripremljenim i uz ostale pozadinske soli. Debljine su određene pomoću programa *Gwyddion*, a detaljni postupak je opisan u *Materijalima i metodama*. Dobivene debljine prikazane su na slici 27.



Slika 27. Debljine Si-(PDADMAC/PSS)₅ XCl₂ višesloja priređenog uz kloride različitih dvovalentnih kationa određene pomoću AFM-a.

Kao i kod elipsometrijskog određivanja debljine, vidi se isti trend u debljinama. Kod zemnoalkalijskih metala vidimo razlike u debljinama, dok kod elemenata d-bloka ne vidimo razlike. Ako se promotre standardne pogreške određenih debljina, vidimo da su one najveće kod najhrapavijih filmova, tj. kod filma priređenog uz kalcijeve i magnezijeve ione, a vrlo slične kod kationa prijelaznih metala. Debljine određene elipsometrijski i AFM-om se dobro poklapaju, a dobra slaganja u debljinama filmova dobili su i Salomäki i suradnici¹⁴ prilikom proučavanja ion-specifičnog efekta za anione.

§ 5. RASPRAVA

S obzirom na dobivene rezultate, posebno će se razmatrati kationi zemnoalkalijskih metala, kod kojih je uočen ion-specifični efekt te posebno kationi prijelaznih metala kod kojih nije uočen. U poglavlju 2.2. opisano je da rast filmova može biti linearan ili eksponencijalan. Elipsometrijskim istraživanjima uočeno je da je rast svih filmova eksponencijalan. U tom poglavlju također su opisana dva modela koja opisuju rast filmova. Difuzijski model je prikladniji za opis rasta ovih filmova. Jedan od polielektrolita difundira u dublje slojeve, dok drugi obično ostaje na površini. S obzirom da na površini uvijek ostaju slobodni polielektroliti, film raste eksponencijalno. Dobiveni su kompaktni filmovi, što je i vidljivo iz AFM snimki. Debljine određene pomoću elipsometrije i AFM-a, hrapavosti i vrijednost kontaktnog kuta desetog sloja za Si-(PDADMAC/PSS)₅ XCl₂ višeslojeve dani su u tablici 3.

Tablica 3. Debljine filma određene pomoću elipsometrije (d_{elipso}) i mikroskopa atomskih sila (d_{AFM}), RMS hrapavosti (R_q) te vrijednost kontaktnog kuta (θ) za Si-(PDADMAC/PSS)₅ XCl₂ višesloj priređen uz različite dvovalentne katione.

kation	$(d_{\text{elipso}} \pm \text{SE}^*) / \text{nm}$	$(d_{\text{AFM}} \pm \text{SD}^\#) / \text{nm}$	$(R_q \pm \text{SE}) / \text{nm}$	$(\theta \pm \text{SE}) / ^\circ$
Ca ²⁺	50,1 ± 0,6	55,9 ± 4,8	6,7 ± 0,3	18,3 ± 0,5
Sr ²⁺	43,3 ± 0,1	44,2 ± 1,4	1,0 ± 0,1	20,0 ± 0,5
Mg ²⁺	33,6 ± 0,4	33,6 ± 4,6	3,8 ± 0,5	32,8 ± 1,5
Ni ²⁺	33,3 ± 0,1	32,9 ± 1,9	2,7 ± 0,6	22,3 ± 2,4
Zn ²⁺	31,2 ± 0,1	33,8 ± 1,8	2,0 ± 0,2	21,2 ± 1,1
Cu ²⁺	30,0 ± 0,1	30,1 ± 1,6	2,5 ± 0,3	32,1 ± 1,8

* SE – standardna pogreška aritmetičke sredine

SD – standardna devijacija

Vidljivo je da su debljine višeslojeva određene AFM-om dosta slične onima određenim elipsometrijski. Slično opažanje primijetili su Salomäki i suradnici za višeslojeve poli(natrijeva 4-stirensulfonata) i poli(dialildimetilamonijeva klorida) formirane na silicijskom supstratu.¹⁴ Pretpostavlja se da je ova razlika u rezultatima zapravo posljedica samih metoda jer je AFM apsolutna metoda i daje realnu sliku rezultata, dok se elipsometrija temelji na postavljenom modelu i računa prosječnu debljinu. Visinski profil koji je dobiven obradom AFM snimke (slika 26.c), najbolje prikazuju realnu sliku višesloja gdje se vidi da višesloj nije ravan već da postoje veće i manje brazde na površini. Također, AFM je mikroskopska, a elipsometrija je makroskopska metoda. Kod kationa zemnoalkalijskih metala vidimo trend u porastu debljine: $Mg^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+}$. Kod elemenata d-bloka vidimo da su debljine vrlo slične, kao i vrijednosti standardnih pogrešaka.

Što se tiče hrapavosti, uočava se promjena hrapavosti kod kationa zemnoalkalijskih metala dok se kod prijelaznih metala d-bloka ne vidi pretjerana razlika. Kod kationa zemnoalkalijskih metala vidimo trend u porastu hrapavosti: $Sr^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+}$. Iako hrapavosti ne prate trend kao i u debljinama, moguće objašnjenje zašto film s magnezijevim kationom ima veću površinsku hrapavost je u mehanizmu ili brzini rasta samog filma. Iz AFM snimki (slika 24c.) je vidljivo da se na tom filmu uočavaju nekakve šupljine ili pak otoci što ga čini hrapavijim od filma sa stroncijevim kationom. Filmovi s prijelaznim metalima imaju vrlo slične hrapavosti što je bilo i očekivano s obzirom na AFM snimke koje su prikazane u poglavlju *Rezultati* iz kojih je vidljiva vrlo slična morfologija filmova.

Pogledamo li vrijednosti kontaktnih kuteva na 10. sloju priređenih filmova s kationima zemnoalkalijskih metala, vidljivo je da se kontaktni kut na zadnjem sloju filma razlikuje te da postoji trend: $Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+}$. Uočava se da je trend porasta kontaktnih kutova obrnut od trenda debljina, što je film tanji ima veću vrijednost kontaktnog kuta. To bi moglo biti posljedica interakcija unutar filma te konformacije polielektrolita. Kod filma s magnezijevim kationom očito ima više nepolarnih interakcija s obzirom da je vrijednost kuta najveća te je ta površina hidrofobnija. S obzirom da je to najtanji film, moguće da je dosta polarnih interakcija „zauzeto“ te ne ostvaruju toliko jake interakcije s kapljicom vode kao u slučaju filma s kalcijevim i stroncijevim kationom. Iako je ranije rečeno da nema neke pretjerane razlike u debljinama s kationima prijelaznih metala, kod kontaktnih kuteva može se postaviti trend: $Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$. Filmovi s niklovim(II) i cinkovim(II) kationom imaju vrlo slične vrijednosti kontaktnih kutova, dok onaj s bakrovim(II) kationom ima najveću vrijednost i odgovara mu

najmanja debljina filma. Uočeno je da je kontaktni kut za PDADMAC u nekim slučajevima manji nego za PSS što nije u skladu s rezultatima Elzbeciaka i suradnika⁵⁸ pri pH-vrijednosti 4, no razlika u rezultatima može se objasniti da su u ovom diplomskom korištene soli te polielektroliti drugačije molarne mase. Adsorpcijom polielektrolita s različitim kationima mijenjaju se i površinska svojstva što sigurno utječe na vrijednosti kontaktnih kuteva.

S obzirom na dobivene rezultate te činjenicu da se ion-specifični efekt vidi kod kationa zemnoalkalijskih metala, a kod prijelaznih metala ne, moguće objašnjenje cijele te pojave leži u tablici 4. u kojoj su prikazane promjene entalpije, entropije i Gibbsove energije hidratacije, standardni parcijalni molarni volumeni te hidrodinamički radijusi kationa. Iz te tablice uočava se kako su vrijednosti svih parametara vrlo slične kod kationa prijelaznih metala što objašnjava zašto ne vidimo pretjerane razlike u debljini, hrapavosti, morfologiji i vrijednosti kontaktnog kuta filmova pripremljenih uz niklov(II), cinkov(II) i bakrov(II) klorid. Kod kationa zemnoalkalijskih metala postoje značajnije razlike u parametrima iz tablice što se na kraju odražava i na dobivene različite vrijednosti izmjerenih podataka. U ovu tablicu je uključen i Ba^{2+} iako s njim nisu odrađena mjerenja zbog nastajanja agregata u otopinama, no upravo ti agregati ukazuju da bi taj film mogao biti najdeblji. Gledajući vrijednosti gotovo svih parametara u tablici 4. postoji trend: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$ Stoga je za očekivati da će nabijene monomerne jedinice PSS-a imati najveći afinitet vezanja Ba^{2+} iona. To znači da će elektrostatska odbijanja susjednih monomernih jedinica u otopini Ba^{2+} iona biti zasjenjena i PSS lanci će poprimiti konformaciju klupka. Važno je naglasiti da je stvaranje polielektrolitnih kompleksa, koji se često uspoređuju s polielektrolitnim višeslojevima, izoentalpijski proces.⁶⁰ To se može pretpostaviti i za pripravu ovih višeslojeva te je cijeli proces zapravo entropijski pokrenut. Da bi proces bio spontan, vrijednost promjene Gibbsove reakcijske energije mora biti manja od nule što znači da bi promjena entropija trebala biti veća od nule, ako je proces izoentalpijski. Promjena entropije za proces formiranja višesloja ima više doprinosa. Jedan od tih doprinosa je zamjena natrijevog kationa, koji je asociran uz PSS, s dvovalentnim kationom, što je opisano jednadžbom 3. Promjeni entropije doprinose još i hidratacija natrijevog iona u otopini, hidratacija dvovalentnog kationa te istiskivanje molekula vode prilikom vezanja novog polielektrolitnog sloja. Svi ti parametri, kao i standardna konstanta ravnoteže, promjena standardne entalpija i entropija nažalost nisu poznati.



Tablica 4. Hidrodinamički radijus (r_{hyd}), broj molekula vode u hidratacijskoj ljusci (n), promjene Gibbsove energije (ΔG_{hyd}), entalpije (ΔH_{hyd}) i entropije hidratacije (ΔS_{hyd}) te standardni molarni volumen (V_m) i polarizabilnost (α) korištenih dvovalentih kationa. Preuzeto i prilagođeno iz reference 61.

kation	$r_{\text{hyd}} / \text{pm}$	n	$-\Delta G_{\text{hyd}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta H_{\text{hyd}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta S_{\text{hyd}} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$V_m / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\alpha / \text{Å}$
Mg^{2+}	299	10,0	1830	1945	350	-32,2	-0,28
Ca^{2+}	271	7,2	1505	1600	271	-28,9	0,63
Sr^{2+}	263	6,4	1380	1470	261	-29,2	1,05
Ba^{2+}	254	5,3	1250	1330	224	-23,5	2,05
Ni^{2+}	302	10,4	1980	2115	370	-35,0	0,63
Zn^{2+}	297	9,6	2010	2120	339	-36,0	0,52
Cu^{2+}	295	9,4	1955	2070	337	-32,6	0,54

§ 6. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu istražen je utjecaj dvovalentih kationa na svojstva i formiranje PDADMAC/PSS višesloja na silicijskom supstratu, a korišteni dvovalentni kationi su: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Cu^{2+} . Pri pH-vrijednosti 4,0 svi kationi se nalaze u oksidacijskom stanju +II, a PDADMAC i PSS su jaki polielektroliti pa njihov naboj ne ovisi o odabranoj pH-vrijednosti. Pomoću DLS-a ustanovljeno je da je optimalna koncentracija za istraživanje ion-specifičnog efekta $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, a filmovi s barijevim kationom nisu priređeni zbog pojave agregata. Nakon svih provedenih istraživanja, ion-specifični efekt je uočen kod kationa zemnoalkalijskih metala, dok kod metala d-bloka nije.

Elipsometrijskim istraživanjima uočen je eksponencijalni rast filmova s kationima zemnoalkalijskih metala te je difuzijski model prikladan za opis rasta tih filmova. Uočen je trend rasta debljine filmova Si-(PDADMAC/PSS)₅ i to u nizu: $Mg^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+}$. S magnezijevim kationom debljina iznosi oko 33 nm, sa stroncijem kationom 44 nm dok s kalcijevim ionom iznosi čak 56 nm. Debljine dobivene elipsometrijski i AFM-om se poklapaju. Kod površinske hrapavosti uočava se trend: $Sr^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+}$ što se može pripisati različitim brzinama rasta filma. Film sa stroncijem spada u vrlo glatke površine i čak je 7 puta glađi od onog s kalcijevim ionom. Vrijednosti kontaktnih kutova na zadnjem sloju imaju obrnuti trend od porasta debljine. Različite konformacije polielektrolita kao i interakcije između polielektrolita, kationa i površine na koju se adsorbiraju, mijenjaju površinska svojstva te utječu na močivost površine odnosno na kontaktni kut.

Kod prijelaznih metala također je uočen eksponencijalni rast filmova, no nije uočena razlika u debljinama. Debljina svih filmova iznosi oko 30 nm. Postoji mala razlika u debljinama, ali ona se može pripisati eksperimentalnoj pogrešci. Također, vrijednosti RMS hrapavosti su vrlo slične kao i morfologija filmova. Debljine dobivene elipsometrijski i AFM-om se poklapaju. Kontaktni kutovi imaju trend: $Ni^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+}$ pri čemu film s bakrovim(II) kationom ima najveći kut i najmanju debljinu, što je slično ponašanje kao i kod kationa zemnoalkalijskih metala. Adsorpcijom polielektrolita s različitim kationima mijenjaju se površinska svojstva zbog različitih interakcija unutar filma i konformacija polielektrolita na površini.

Iako je ion-specifični efekt poznat već stotinjak godina, još uvijek nije u potpunosti objašnjen, a vjerojatno je posljedica više parametara. Kod kationa prijelaznih metala razlika u svojstvima nije dovoljno velika. Kod kationa zemnoalkalijskih metala uočava se ion-specifični efekt u nizu: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} što se može objasniti da unutar skupine svojstva poput radijusa, polarizabilnosti, entalpije i entropije hidratacije mijenjaju u skladu s navedenim nizom iako se vidi da su ovom slučaju stroncij i kalcij zamijenjeni u seriji. Da bi se bolje razumio ion-specifični efekt, potrebno je proširiti istraživanja te napraviti još eksperimenata koji bi mogli dati objašnjenje te pojave.

§ 7. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

DLS	engl. <i>dynamic light scattering</i> (dinamičko raspršenje svjetlosti)
2D	dvodimenzijnsko
LbL	engl. <i>layer-by-layer</i> (sloj-po-sloj metoda)
AFM	engl. <i>atomic force microscopy</i> (mikroskopija atomskih sila)
PAA	poli(akrilna kiselina)
PAH	poli(alilamin-hidroklorid)
PDADMAC	poli(dialildimetilamonijev klorid)
PSS	poli(natrijev 4-stirensulfonat)
RMS	engl. <i>root mean square</i> (korijen srednjeg kvadrata)
3D	trodimenzijnsko

§ 8. LITERATURNI IZVORI

1. G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **210/211** (1992) 831–835.
2. K. Bohinc, D. Kovačević, u A. Budimir (ur.), *Fighting Antimicrobial Resistance*, IAPC, Zagreb, 2018, 335–350.
3. E. Donath, G. B. Skhorukov, F. Caruso, S. A. Davis, H. Möhwald, *Angew. Chem. Int Ed.* **37** (1998) 2201–2205.
4. J. Zhou, G. Romero, E. Rojas, L. Ma, S. Moya, C. Gao, *J. Colloid Interf. Sci.* **345** (2010) 241–247.
5. K. T. Nam, D. W. Kim, P. J. Yoo, C. Y. Chiang, N. Meethong, P. T. Hammond, Y. M. Chiang, A. M. Belcher, *Science* **312** (2006) 885–888.
6. B. Vercelli, G. Zotti, A. Berlin, M. Natali, *Chem. Matter.* **22** (2010) 2001–2009.
7. J. Borges, J. F. Mano, *Chem. Rev.* **114** (2014) 8883–8942.
8. S. T. Dubas, J. B. Schlenoff, *Macromolecules* **32** (1999) 8153–8160.
9. D. Kovačević, S. Van der Burgh, A. De Keizer, M. A. Cohen Stuart, *Langmuir* **18** (2002) 5607–5612.
10. J. Jukić, K. Korade, A. M. Milisav, I. Delač Marion, Kovačević, D. *Colloids Interfaces* **5** (2021) 38.
11. A. Barrantes. O. Santos, J. Sotres, T. Arnebrant, *J. Colloid Interface Sci.* **388** (2012) 191–200.
12. M. Mesić, T. Klačić, A. Abram, K. Bohinc, D. Kovačević, *Polymers* **2022**. **14** (2022) 2566.
13. R. von Klitzing, R. Köhler i C. Chenigny, u G. Decher i J. B. Schlenoff (ur.), *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*, Vol. 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012, str. 238–242.
14. M. Salomäki, P. Tervasmäki, S. Areva i J. Kankare, *Langmuir* **20** (2004) 3679–3683.
15. W. J. Dressick, K. J. Wahl, N. D. Bassim, R. M. Stroud, D. Y. Petrovykh, *Langmuir* **28** (2012) 15831–15843.
16. J. Wei, D. A. Hoagland, G. Zhang, Z. Su, *Macromolecules* **49** (2016) 1790–1797.
17. T. H. Silva, V. Garcia-Morales, C. Moura, J. A. Manzanares, F. Silva, *Langmuir* **21** (2005) 7461–7467.

18. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/M03667> (datum pristupa: 15. travnja 2021.)
19. J. Salopek, Interakcija suprotno nabijenih polielektrolita u otopini i na površini, doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagreb, 2017, str. 5–34.
20. J. Salopek, A. Sadžak, D. Kuzman, J. Požar, D. Kovačević, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 281–287.
21. P. Bieker, M. Schönhoff, *Macromolecules* **43** (2010) 5052–5059.
22. D. Yoo, S. S. Shiratori, M. F. Rubner, *Macromolecules* **31** (1998) 4309–4318.
23. S. S. Shiratori, M. F. Rubner, *Macromolecules* **33** (2000) 4213–4219.
24. D. Voodkin, R. von Klitzing, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **19** (2014) 25–31.
25. D. Kovačević, Znanost i nove tehnologije u razvoju gospodarstva, XII Ružičkini dani, Vukovar, 2008, str. 61–64.
26. A. Selmani, D. Kovačević, K. Bohinc, *Adv. Colloid and Interface Sci.* **303** (2022) 102640.
27. F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **24** (1888) 247–260.
28. F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **27** (1890) 395–413.
29. E. Leontidis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **7** (2002) 81–91.
30. P. Lo Nostro, L. Fratoni, B. W. Ninham, P. Baglioni, *Biomacromolecules* **3** (2002) 1217–1224.
31. M. Salomäki, T. Laiho, J. Kankare, *Macromolecules* **37** (2004) 9585–9590.
32. J. E. Wong, H. Zastrow, W. Jaeger, R. von Klitzing, *Langmuir* **25** (2009) 14061–14070.
33. P. Nazaran, V. Bosio, W. Jaeger, D. F. Anghel, R. J. von Klitzing, *Phys. Chem. B* **111** (2007) 8572–8581.
34. S. S. Leong, W. M. Ng, J. K. Lim, S. P. Yeap, *Handbook of Materials Characterization*, Springer, New York, Sjedinjene Američke države, 2018, 77–111.
35. Y. Gupta, P. Arun, *Int. J. Phys.* **3** (2015) 8–11.
36. M. M. Jakovljević, *Proučavanje plazmotskih nanostrukture korištenjem spektroskopske elipsometrije*, doktorski rad, Elektrotehnički fakultet, Sveučilište u Beogradu, 2015, str. 26–42.
37. *Instructions for L116B ellipsometer*, Gaertner Scientific Corporation, Skokie, str. 2–2.

38. <https://www.jawoollam.com/resources/ellipsometry-tutorial> (datum pristupa 23. studenog 2020.)
39. R. N. Agtap, A. H. Ambre, *Indian J. Eng. Mater. Sci.* **13** (2008) 368–384.
40. <https://www.sciencedirect.com/topics/physics-and-astronomy/atomic-force-microscopy> (datum pristupa 16. prosinca 2020.)
41. N. Jalili, K. Laxminarayana, *Mechatronics* **14** (2004) 907–945.
42. J. W. Goodwin, *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers—An Introduction*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2004, str. 153–176.
43. J. C. Berg, *An Introduction to Interfaces & Colloids The Bridge to Nanoscience*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapur, 2010, str. 214–344.
44. *Manual OneAttention ThetaLite Rev 2.7*, str. 1–56.
45. <https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical/details/DTXSID7044508> (datum pristupa 1. veljače 2022.)
46. E. Vainio, N. DeMartini, L. Hupa, L. E. Åmand, T. Richards, M. Huppa, *Energy Fuels* **33** (2019) 11913–11922.
47. E. Schindelhol, L. Tsui, R. G. Kelly, *J. Phys. Chem. A* **118** (2014) 167–177.
48. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cupric-chloride> (datum pristupa 1. veljače 2022.)
49. R. F. De Suenza, A. L. Monteriro, M. Seferina, *J. Coord. Chem.* **40** (1996) 311–318.
50. <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/13496/4/2> (datum pristupa 2. veljače 2022.)
51. https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB6250126.htm (datum pristupa 2. veljače 2022.)
52. D. C. Barceloux, *Clinical Toxicology* **37** (1999) 279–292.
53. M. Kosmulski, *Surface charging and points of zero charge: Surfactant Science Series*, CRC Press, 2009, 145, 1–502.
54. A. H. Al-Bayati, K. G. Orrman-Rossiter, J. A. van den Berg, D. G. Armour, *Surf. Sci.* **241** (1991) 91–102.
55. M. Zerball, A. Laschewsky, R. von Klitzing, *J. Phys Chem. B* **119** (2015) 11879–11886.
56. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2. izdanje 1974. 1–648.

-
57. M. Elzbeciak-Wodka, M. Kolasińska, P. Warszyński, *J. Electroanal. Chem.* **789** (2017) 123–132.
58. M. Elzbeciak, M. Kolasińska, P. Warszyński, *Colloids Surf. A.* **321** (2008) 258–261.
59. P. Kittitheeranun, S. T. Dubas, L. Dubas, *Appl. Mech. Mater.* **229** (2012) 2745–2748.
60. C. B. Bucur, Z. Sui, J. B. Schlenoff, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 13690–13691
61. Y. Marcus, *Ion properties*, Marcel Dekker Inc., New York, 1997, str. 1–159.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Mia Mesić

Datum rođenja: 1. svibnja 1998.

Mjesto rođenja: Pula

Obrazovanje

2005–2013 Osnovna škola Vidikovac, Pula

2013–2017 Gimnazija Pula, smjer: prirodoslovno-matematički, Pula

2017–2020 Preddiplomski sveučilišni studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2020–danas Diplomski sveučilišni studij Kemija, smjer: istraživački, grane: anorganska i fizikalna kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2021 Međunarodna studentska razmjena CEEPUS mrežna mobilnost, Univerza v Ljubljani, Zdravstvena fakulteta, Ljubljana

Nagrade i priznanja

2021 Rektorova nagrada za individualni znanstveni rad naziva „Utjecaj vrste metalnog supstrata na svojstva višesloja poli(alilamin-hidroklorida) i poli(akrilne kiseline).“

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2018 Otvoreni dan Kemije

2019 Dan i noć na PMF-u

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. M. Mesić, L. Poljanić, K. Smokrović, I. Đilović, D. Matković-Čalogović, *Synthesis and structural characterization of organic and inorganic salts of DABCO betainamide derivatives*, postersko priopćenje, 13. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2020.
2. M. Mesić, T. Klačić, D. Kovačević, *Effect of metal substrate on properties of poly(allylamine hydrochloride) / poly(acrylic acid) multilayer*, postersko priopćenje, 14. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2022.

Publikacije

1. M. Mesić, T. Klačić, A. Abram, K. Bohinc, D. Kovačević, Role of substrate type in the process of polyelectrolyte multilayer formation, *Polymers* **14** (2022) 2566.