

# Polielektrolitni višesloj kitozan/poli(akrilna kiselina): priprava, bubrenje i samozacjeljivanje nanofilma

---

Živković, Ivan

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:370232>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Ivan Živković

**Polielektrolitni višesloj kitozan/poli(akrilna  
kiselina): priprava, bubrenje i  
samozacjeljivanje nanofilma**

**Diplomski rad**

predložen Kemijском odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistra kemije

Zagreb, 2022. godina



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 slovensko-hrvatskog projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Modulacija polifenolnog profila voća uslijed fizikalnih tretmana nakon branja (IPS-2020-01-6126).

## Zahvale

*Zahvaljujem se prof. dr. sc. Davoru Kovačeviću što je pristao biti moj mentor te mi omogućio rad u ovoj grupi predivnih ljudi, što je uvijek bio tu kada sam trebao savjet, a ponajviše što je svojim vedrim duhom pokazao kako ne postoji loš dan u životu.*

*Neizmjerne sam zahvalan svom neposrednom voditelju Tinu Klačiću, mag. chem. na svojoj pomoći koju mi je pružio, bio to ponedjeljak u 8 ujutro ili nedjelja u 8 navečer. Osoba na koju sam uvijek mogao računati, od višeg praktikuma fizikalne kemije do ove obrane, a nadam se i u budućnosti. Bilo mi je zadovoljstvo slušati tvoje rasprave i savjete, bilo o znanosti, bilo o životu.*

*Zahvaljujem se cijelom fizikalnom zavodu (pogotovo ekipi iz 226) kojem sam se sve ove godine odupirao, toliko da sada znam da nikada ne bih izabrao ijedan drugi zavod pored navedenog. Hvala Vam na prosvjetljenju!*

*Želim se zahvaliti svom najboljem prijatelju Nikoli što je uvijek bio tu dok sam ja „bio na faksu do 7 i stvarno mi se neda“. Hvala ti što si uvijek imao razumijevanja za moju lijenost i obećajem da ću od sada biti odmoran.*

*Zahvaljujem se svim prijateljicama i prijateljima te kolegicama i kolegama na pomoći koju su mi pružili tijekom ovog uzbuđljivog životnog razdoblja. Hvala Tei, Petri i Bruni što ste uvijek bili tu, čak i kad ja nisam.*

*Hvala svim bakama i djedovima što su pomagali na sve moguće načine i bili u ovome skupa sa mnom. Zadnje dvije godine sam rijetko dolazio, ali siguran sam da ste uvijek imali obzira prema meni.*

*Neizmjerne sam zahvalan ženi koja se potrudila da zadnje 3 godine imam čist stan, čistu odjeću, najfiniju hranu, i svu moguću ljubav koju mi je mogla pružiti. Hvala mojoj curi Lovorki na svom razumijevanju i nerazumijevanju, na svim međusobnim dizanjima tlaka, na trpljenju svih mojih pokušaja objašnjavanja kemije te na tome što si me trpila kad god su bili rokovi.*

*Na kraju, ljudi koji su se potrudili da zadnjih 27 godina imam sve što poželim, koji su bili puni razumijevanja za svu moju lijenost i nepotrebno odugovlačenje, koji nisu rekli „mali primi se lopate“ još prije 5 godina. Hvala majci Dijani i ocu Miri na svojoj financijskoj, mentalnoj i životnoj pomoći koju su mi pružili tijekom mog života i hvala Vam što ste uvijek bili tu.*

*Ivan Živković*

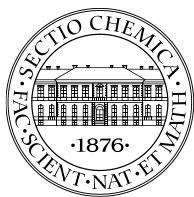


## Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>VIII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>X</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>3</b>
2.1. Polielektroliti .....	3
2.2. Polielektrolitni višeslojevi.....	6
2.3. Utjecaj relativne vlažnosti na polielektrolitne višeslojeve .....	9
2.4. Elipsometrija .....	12
2.5. Mikroskopija atomskih sila.....	15
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>19</b>
3.1. Materijali .....	19
3.2. Priprava otopina polielektrolita, supstrata i polielektrolitnih višeslojeva .....	20
3.3. Elipsometrijska mjerenja .....	22
3.4. Mikroskopija atomskih sila.....	24
3.5. Samozacjeljivanje.....	25
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>27</b>
4.1. Komora za kontrolu relativne vlažnosti.....	27
4.2. Rast višesloja CS/PAA .....	31
4.3. Bubrenje i skupljanje višesloja .....	33
4.4. Utjecaj broja slojeva u filmu CS/PAA na bubrenje.....	36
4.5. Morfološke karakteristike površine višesloja CS/PAA.....	41
4.6. Samozacjeljivanje.....	43
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>46</b>
<b>§ 6. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>47</b>
<b>§ 7. DODATAK .....</b>	<b>XV</b>
<b>§ 8. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XVI</b>







Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### POLIELEKTROLITNI VIŠESLOJ KITOZAN/POLI(AKRILNA KISELINA): PRIPRAVA, BUBRENJE I SAMOZACJELJIVANJE NANOFILMA

Ivan Živković

Uspješno su pripremljeni višeslojevi kitozan/poli(akrilna kiselina) s različitim brojem slojeva na površini supstrata od silicija. Elipsometrijskim mjerenjima dokazan je eksponencijalni rast debljine filma s brojem adsorbiranih slojeva i ireverzibilnost procesa bubrenja filma. Ni jedan od pripremljenih polielektrolitnih višeslojeva nije pokazao značajniju promjenu debljine s promjenom relativne vlažnosti atmosfere kojoj su bili izloženi. Međutim, pomalo neočekivano većini uzoraka se smanjila debljina prilikom izlaganja visokoj relativnoj vlažnosti. Kako bi se detaljnije istražio ovaj efekt, mikroskopom atomskih sila snimljena je površina desetoslojnog filma prije i nakon izlaganja nanofilma visokoj relativnoj vlažnosti. Na snimkama je uočeno da se gustoća otoka koje formiraju polielektroliti na površini supstrata smanjila nakon ovakvog tretmana višesloja što bi moglo biti zbog reorganizacije polielektrolitnih lanaca. Na kraju je digitalnim optičkim mikroskopom praćeno samozacjeljivanje mehanički oštećenog filma od 60 slojeva. Film je neznatno zacijelio pri visokoj relativnoj vlažnosti, dok je uporabom deionizirane vode na oštećenju došlo do značajnijeg samozacjeljivanja.

(49 stranica, 37 slika, 2 tablica, 53 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: bubrenje, polielektrolitni višesloj, relativna vlažnost, samozacjeljivanje

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. izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan
- Zamjena: prof. dr. sc. Tajana Begović

Datum diplomskog ispita: 23. 2. 2022.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### CHITOSAN/POLY(ACRYLIC ACID) POLYELECTROLYTE MULTILAYER: PREPARATION, SWELLING AND SELF-HEALING OF A NANOFILM

Ivan Živković

Chitosan/poly(acrylic acid) multilayers with different numbers of layers were successfully prepared on the surface of a silicon substrate. Ellipsometric measurements have shown the exponential increase in the thickness of the multilayer with the increasing number of layers and the irreversibility of the swelling process. None of the prepared films showed an increase in thickness by changing the relative humidity they were exposed to. Unexpectedly, the films have shown a large decrease in their thickness when they were exposed to high relative humidity. In order to investigate this phenomenon, a surface of the 10-layered film was imaged by atomic force microscope before and after exposure of the nanofilm to high relative humidity. Microscopy scans have shown a decrease in the density of polyelectrolyte islands on a substrate surface caused by this treatment. The reason for that is probably the reorganization of polyelectrolyte chains. Self-healing of the mechanically damaged film of 60 layers was monitored with a digital optical microscope. At high relative humidity, the film heals slightly, while the use of deionized water on the damaged region caused much more pronounced self-healing.

(49 pages, 37 figures, 2 tables, 53 references, original in croatian language)

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: polyelectrolyte multilayer, relative humidity, self-healing, swelling

Mentor: Dr. Davor Kovačević, Full Professor  
Assistant mentor: Tin Klačić, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Davor Kovačević, Full Professor
  2. Dr. Željka Soldin, Full Professor
  3. Dr. Ivana Biljan, Associate Professor
- Substitute: Dr. Tajana Begović, Full Professor

Date of exam: 23.2.2022.



## § 1. UVOD

Potreba za uštedom prostora i unaprjeđenjem materijala u današnje vrijeme dovodi do sve bržeg razvoja nanotehnologija u svim mogućim granama znanosti i industrije. Područje koje se nalazi na pročelju tog razvoja jest kemija. Proučavanjem spojeva i materijala te njihovom sintezom na nanometarskoj skali mogu su detaljnije objasniti određene pojave ili svojstva koja će kasnije dovesti do različitih inovacija. Nanometarski tanki filmovi budućnost su raznih vrsta zaštita, a u posljednje vrijeme intenzivno se istražuju i sintetiziraju višeslojevi načinjeni od polielektrolita.

Polielektroliti su makromolekule kod kojih je prisutan znatan udio gradivnih jedinica koje sadrže ionske ili lako ionizirajuće funkcionalne skupine. S obzirom na naboj polielektrolita u otopini možemo ih podijeliti na polikatione i polianione, a s obzirom na stupanj ionizacije u otopini možemo ih klasificirati kao i elektrolite na slabe i jake. Naizmjeničnom adsorpcijom pozitivno i negativno nabijenih polielektrolita na neku čvrstu površinu nastaju polielektrolitni višeslojevi. Ovakvom sloj po sloj metodom<sup>1</sup> mogu se veoma precizno dizajnirati nanofilmovi željenih svojstava. Upravo zbog tog razloga polielektrolitni višeslojevi se posljednjih godina sve intenzivnije istražuju kako bi se mogli primijeniti primjerice kod zaštite voća ili kao antikorozivni premazi na osjetljivim materijalima.<sup>2,3</sup>

Jedno od poželjnih svojstava polielektrolitnih višesloja je samozacjeljivanje. Nedavno je pripremljen višesloj kitozan/poli(akrilna kiselina) koji je nakon mehaničkog oštećenja zacijelio uz tretman u vodenom mediju. Kao ključan faktor u samozacjeljivanju pokazalo se bubrenje filma koje je pod velikim utjecajem interakcija u višesloju.<sup>4</sup> U proteklih 20-tak godina detaljno se istražio efekt bubrenja višeslojeva koji sadrže poli(dialildimetilamonijev klorid), (PDADMAC), poli(alilamonijev klorid) (PAH), i poli(natrijev 4-vinilbenzensulfonat) (PSS).<sup>5-7</sup> Pokazalo se da debljina višesloja raste kako se povećava relativna vlažnost atmosfere kojoj je višesloj izložen te da će bubrenje filmova biti izraženije za višeslojeve s većim brojem slojeva kao i za višeslojeve priređene iz otopina polielektrolita koje sadrže veću koncentraciju pozadinske soli. Za razliku od sustava PDADMAC/PSS kod višesloja PAH/PSS opaženo je da zadebljanje filma uslijed povećanja vlažnosti zraka ovisi o tome koji je polielektrolit zadnji sloj. Zanimljivo je i da je kod nekih polielektrolitnih višeslojeva primijećena tzv. histereza bubrenja,

odnosno primijećeno je da bubrenje nije reverzibilan proces.<sup>8</sup> To znači da film neće poprimiti istu debljinu nakon bubrenja filma i ponovnog skupljanja, već će višesloj biti deblji.

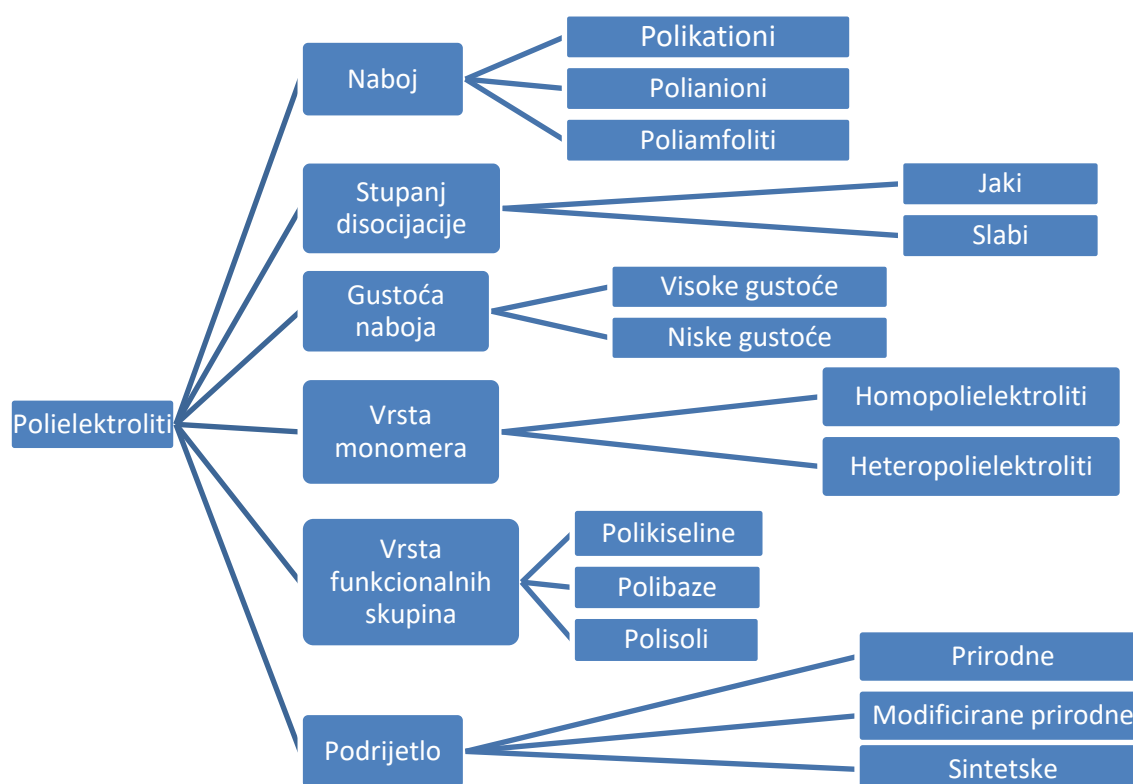
Prvi cilj ovog diplomskog rada bio je dizajnirati, konstruirati i testirati komoru za kontrolu vlažnosti atmosfere pomoću zasićenih otopina soli različitih higroskopnosti. U idućem koraku pripremljeni su višeslojevi s različitim brojem slojeva na površini silicijeva supstrata iz otopine kitozana (CS) i otopine poli(akrilne kiseline) (PAA), čiji je pH podešen na 3,0 te 2,8. Formiranje višesloja pratilo se elipsometrijski pri ambijentalnim uvjetima. Mjerenjem debljine pripremljenog filma tijekom njegovog bubrenja i skupljanja ispitala se reverzibilnost ovih procesa, tj. histereza bubrenja. Nakon toga, elipsometrijski je određena debljina višesloja pri različitim vlažnostima atmosfere, dok se mikroskopijom atomskih sila proučavala morfologija površine višesloja te promjene prilikom bubrenja. Potom se priredio višesloj, s onim brojem slojeva kod kojeg je opaženo najizraženije bubrenje, u otopinama polielektrolita veće ionske jakosti. Na isti način, elipsometrijski, pratio se rast filma i bubrenje pri različitim relativnim vlažnostima. Na temelju prethodno navedenih eksperimenata pripravio se višesloj CS/PAA pri uvjetima maksimalnog bubrenja filma te se isti zarezao tako da se napravi linija koja simulira mehaničko oštećenje. Digitalnim mikroskopom visoke razlučivosti pratila se površina sa zarezom tijekom izlaganja uzorka atmosferama različitih vlažnosti u svrhu ispitivanja mogućnosti samozacjeljivanja filma CS/PAA.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Polielektroliti

Makromolekule čije monomerne jedinice posjeduju disocirajuću funkcionalnu skupinu nazivaju se polielektroliti. Kombinacijom polimernih i elektrolitnih svojstava mogu se naći mnoge primjene takvih spojeva, npr. omekšivači vode, sredstva za zgušnjavanje u prehrambenoj i drugim industrijama, kao flokulanti za koagulaciju u koloidnim sustavima, kao selektivno-propusne membrane te primjer važan za ovaj rad jesu zaštitni nanofilmovi. Neke od korisnih mogućnosti takvih „hibridnih“ spojeva jest sposobnost stupanja u interakciju s neutralnim česticama, malim ionima i suprotno nabijenim makromolekulama čime se mijenja ponašanje vodenih otopina i suspenzija.<sup>9</sup>

Postoji više podjela polielektrolita, prema naboju, gustoći naboja, vrsti monomera, vrsti funkcionalnih skupina, prema podrijetlu te, kao i kod svih elektrolita, prema stupnju disocijacije (slika 1).



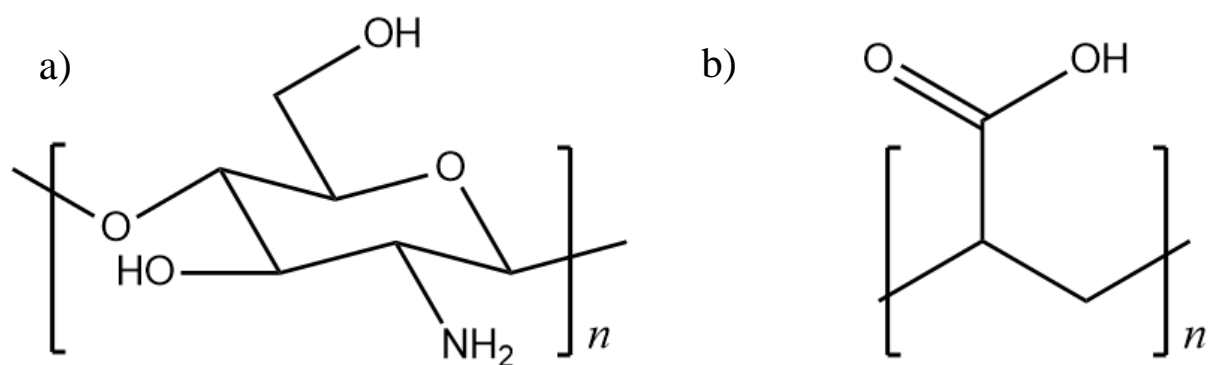
Slika 1. Različite vrste klasifikacije polielektrolita



Također, polielektroliti mogu biti linearni ili razgranati, no na konformaciju makromolekule može se utjecati mijenjanjem okoline i uvjeta u kojima se nalaze.<sup>9,10</sup>

Ponašanje takvih polimera u otopinama još uvijek je vrlo istraživana tema. Odbijanja između nabijenih skupina na monomernim jedinicama u otopini dovode do izduženja polimerne okosnice u odnosu na ekvivalentni nenabijeni lanac. Pri niskim koncentracijama u čistoj vodi, polielektrolit može postići vrlo ravnu strukturu, no povećanjem ionske jakosti (dodatak soli) dolazi do zasjenjenja naboja na monomernim jedinicama pa polimer poprima zavojitu strukturu. Stupanj ionizacije bazičnih i kiselih skupina koje se nalaze na monomerima također utječe na strukturu polielektrolita.<sup>10,11</sup>

Dvije vrste makromolekula korištenih u ovom radu su kitozan (CS) i poli(akrilna kiselina) (PAA). Njihove strukture su prikazane na slici 2. Oba polimera pokazuju uobičajena svojstva linearnih sintetskih homopolielektrolita visoke gustoće naboja te su biokompatibilni što daje prednost kod uporabe u medicinskim i prehrambenim industrijama. Navedene molekule su slabi polielektroliti,  $pK_a$  kitozana je otprilike 6,5, a  $pK_a$  poli(akrilne kiseline) je 4,5.<sup>10,12-14</sup>



Slika 2. Struktura kitozana (a) i poli(akrilne kiseline) (b)

Kitozan je *N*-deacetilirani derivat hitina. I kitozan i hitin su prirodni aminopolisaharidi koji posjeduju specifična svojstva, a time i razne primjene u biomedicini te ostalim industrijskim područjima. Neka od tih svojstava su izvrsna biokompatibilnost, biorazgradivost, netoksičnost te antimikrobijalna svojstva, čime ovi materijali imaju potencijala kao funkcionalni biomaterijali u raznim područjima. Jedini nedostatak hitina je njegova neuređena i razgranata struktura koja stvara velike probleme s otapanjem u uobičajenim otapalima. Mikrovlaknasta struktura hitina ukazuje na njegovu potencijalnu primjenu kao glavne komponente u vlaknima i filmovima, no pošto je hitin netopiv u uobičajenim organskim otapalima, razvijen je njegov

*N*-deacetilirani derivat – kitozan. Glavni uzrok netopljivosti hitina jest visoki udio C-O-NH vodikovih veza u njegovoj strukturi, stoga i je vrlo dobar strukturni biopolimer u prirodi (poput kolagena i celuloze). U hitinu, stupanj acetilacije je uglavnom 90 %, što ukazuje na prisustvo amino skupina čiji je uzrok slaba deacetilacija tijekom ekstrakcije. Stupanj *N*-acetilacije, tj. omjer 2-acetamido-2-deoksi-*D*-glukopiranoznih strukturnih jedinica u odnosu na 2-amino-2-deoksi-*D*-glukopiranozne jedinice ima poseban učinak na topljivost i svojstva otopine. *N*-deacetilirani derivat, kitozan, ima stupanj acetilacije manji od 35 %. Stoga je kitozan kopolimer koji se sastoji od glukozamina i *N*-acetilglukozamina. Fizikalna svojstva kitozana ovise o više čimbenika, kao što su molarna masa (od 10000 do 1 milijun Da), stupanj deacetilacije (od 50 do 95 %), redosljed amino i acetamido skupina te čistoća. Glavni izvor hitina i kitozana su oklopi rakova te se smatra da je godišnje otprilike  $10^{11}$  tona hitina sintetizirano i razgrađeno, dok se samo 1,5 milijuna tona iskoristi za komercijalne svrhe.<sup>14,15</sup>

Kao i kod celuloze, hitin posjeduje inter- i intramolekulske vodikove veze zbog čega se vrlo teško otapa. Otapala u kojima se može otopiti, često su toksična, korozivna ili mutageni, što otežava njegovu uporabu u medicini i prehrambenoj industriji. Već spomenutom deacetilacijom hitina, dobiva se kitozan, koji zbog svoje amino skupine posjeduje bazična svojstva. Kitozan se relativno lako otapa u razrijeđenim kiselinama koje imaju  $\text{pH} < 6$ . Primarna amino skupina u kitozanu ima  $\text{p}K_a$  otprilike 6,3 te je moguće prilagoditi svojstva ovog polimera promjenom  $\text{pH}$  otopine u kojoj se nalazi. Pri niskom  $\text{pH}$ , amino skupine su protonirane te postaju pozitivno nabijene čime i kitozan postaje polikation topiv u vodi. Nasuprot tomu, pri  $\text{pH}$  većem od 6, amino skupine su deprotonirane čime se gubi naboj na polielektrolitu, a on postaje netopiv u vodi. Taj prijelaz iz topljivog u netopljivo, događa se pri  $\text{pH}$  između 6,0 i 6,5, razlog tomu je što stupanj *N*-acetilacije utječe na ukupnu  $\text{p}K_a$  vrijednost polimera.<sup>14</sup>

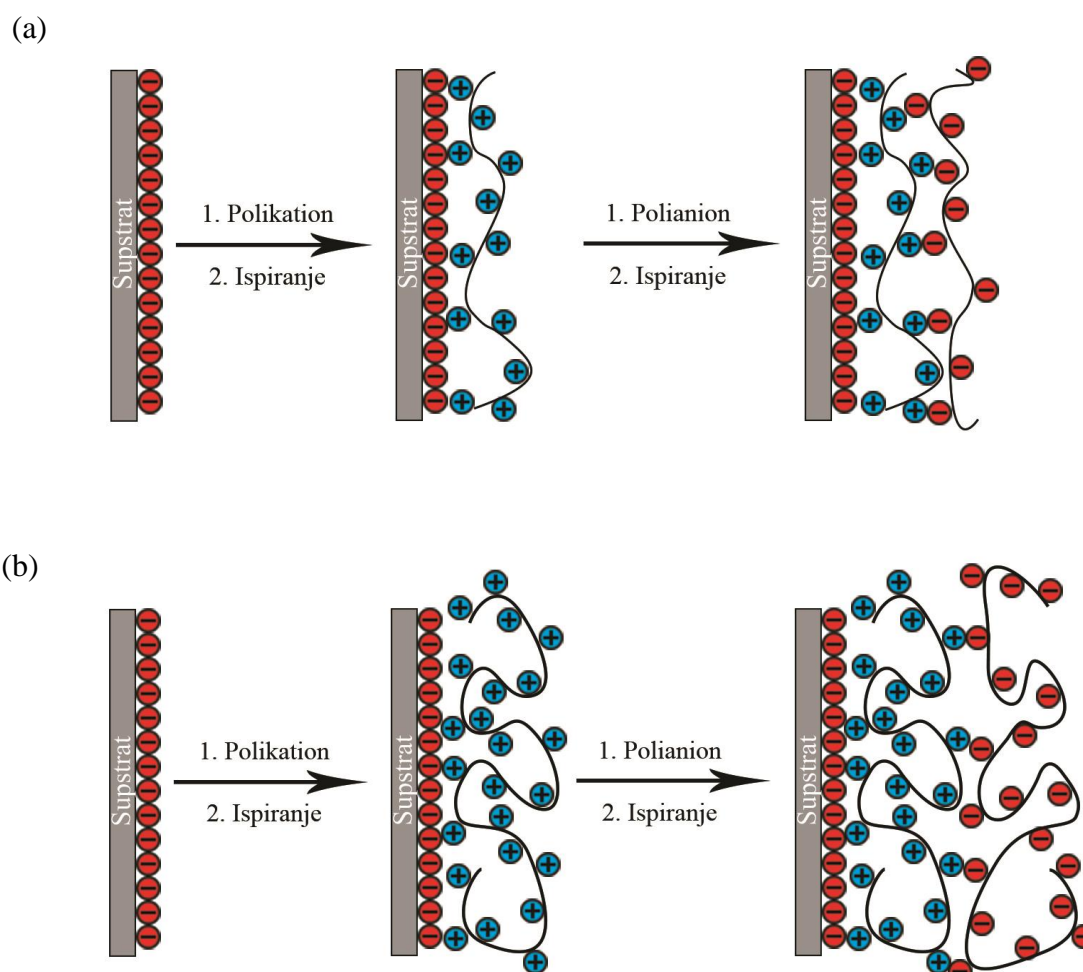
Akrilna kiselina proizvodi se oksidacijom propilena, dok poli(akrilna kiselina) nastaje polimerizacijom monomera akrilne kiseline, mehanizmom slobodnih radikala. Godišnje se proizvede 1,6 milijardni tona poli(akrilne kiseline).<sup>16</sup> To je spoj topljiv u vodi, a prisutnost karboksilne skupine je čini pogodnom za dizajn sustava koji se može kontrolirati promjenom  $\text{pH}$  vrijednosti. Slično kao i kitozan, ima skoro sve odlike farmaceutskog polimera, a to su biokompatibilnost, biorazgradivost te netoksičnost. Mana koju ovaj polimer ima jest slaba otpornost na mehanička oštećenja, no tome se može doskočiti uporabom različitih polimera u kombinaciji s PAA gdje dolazi do intermolekulske ciklizacije ili *cross-linkinga*. Navedena

svojstva pokazala su se vrlo korisnima u proizvodnji mekih kontaktnih leća, kao stabilizatora emulzija, sintezi nanočestica te u razvoju oralnih i transdermalnih šavova.<sup>17</sup>

## 2.2. Polielektrolitni višeslojevi

Polielektroliti visoke gustoće naboja pokazuju velik afinitet prema suprotno nabijenim makromolekulama te se vrlo lako adsorbiraju na površinu električki nabijenih oksida metala i polumetala, kao što je silicijev dioksid. To svojstvo omogućuje nanošenje više slojeva različito nabijenih polielektrolita na željeni supstrat čime nastaje polielektrolitni višesloj (PEM). Najpoznatija i najčešće korištena metoda za pripremu PEM-ova je sloj po sloj (*layer-by-layer*, LbL) metoda (slika 3), koju je prvi detaljno opisao Decher sa suradnicima 1992. godine.<sup>1</sup> Ova metoda se temelji na inverziji naboja na površini supstrata dodatkom molekule koja ima suprotan naboj od onoga na površini što omogućuje da se adsorbira točno jedan sloj suprotno nabijenog polielektrolita.<sup>1,18</sup>

Polielektrolitni tanki višeslojevi, napravljeni navedenom sloj-po-sloj metodom, zadnjih par desetljeća nalaze primjenu kao nanofilmovi u proizvodnji boja i senzora, u farmaceutskoj industriji kao zaštitni sloj u dostavi lijekova u tijelu i kontroli staničnih interakcija te u enzimskoj i neenzimskoj katalizi, itd. Neki od čimbenika koje je moguće mijenjati kako bi se dobila željena svojstva takvih nanofilmova su sljedeći: koncentracija polielektrolita, pH otopine, ionska jakost, gustoća naboja, temperatura te relativna vlažnost. Mijenjanjem navedenih parametara se utječe na interakcije između polielektrolita (elektrostatske, hidrofobne, vodikove veze te specifične biointerakcije) čime dolazi do modifikacije u kemijskoj strukturi višesloja. Kao što je već rečeno da polielektrolitni lanci mogu biti izduženi i zavojiti, ovisno o uvjetima u kojima se nalaze, logično je zaključiti da će svojstva polielektrolitnog višesloja ovisiti o strukturi adsorbiranih slojeva. Primjer regulacije strukture polielektrolitnog višesloja prikazan je na slici 3. Evidentno je da će izdužena konformacija polianiona i polikationa imati za posljedicu puno tanje i kompaktnije višeslojeve od zavojitih polielektrolita.<sup>18,19</sup> Drugi primjer modifikacije polielektrolitnih višesloja primijetili su Rubner i suradnici, nakon što su sintetizirali višesloj koristeći poli(alilamin hidroklorid) i poli(akrilnu kiselinu), takav film su nakon pripreve uronili u kiselu vodenu otopinu.<sup>20</sup> To je imalo za posljedicu ireverzibilne i značajne promjene u strukturi na način da su nastale pore u filmu, veličine nekoliko stotina nanometara. Kasnije se otkrilo da te pore mogu zarobiti i otpustiti lijekove, što se pokazalo vrlo korisnim u području medicine.<sup>21,22</sup>

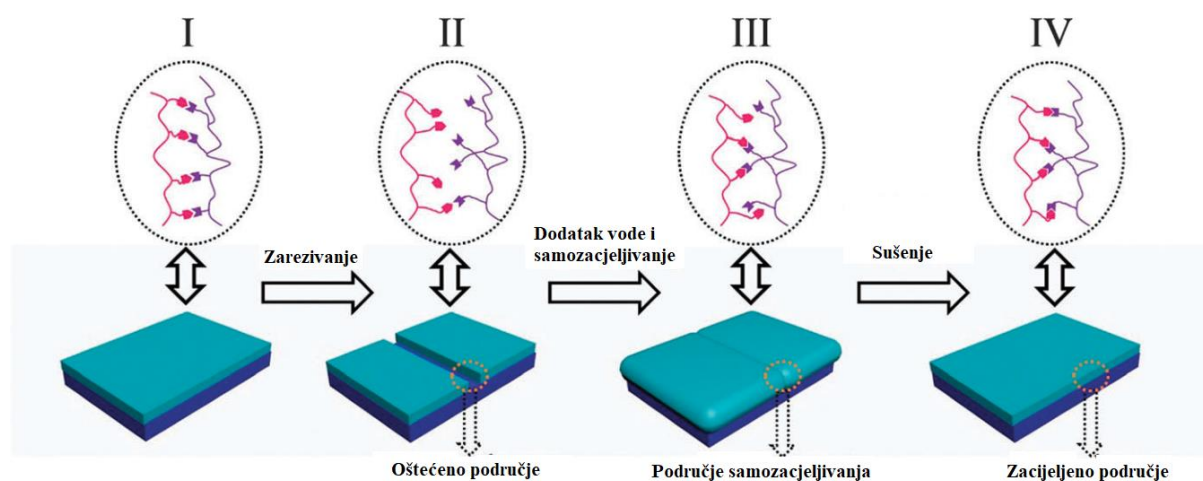


Slika 3. Priprava polielektrolitnog višesloja sloj po sloj metodom u uvjetima kada je struktura polielektrolita: (a) izdužena te (b) zavojita

Polielektrolitni višesloj CS/PAA, koji je korišten u ovom radu, detaljno se istražuje zadnjih par desetljeća većinom zbog vrlo uspješnih rezultata u dostavi lijekova (mikroenkapsulacija i magnetične nanočestice).<sup>23–25</sup> Također se istražuje u svrhu kreiranja *proton exchange* membrane za gorive ćelije te umjetnog tkiva koje ima mehanička svojstva slična tetivama.<sup>26–28</sup>

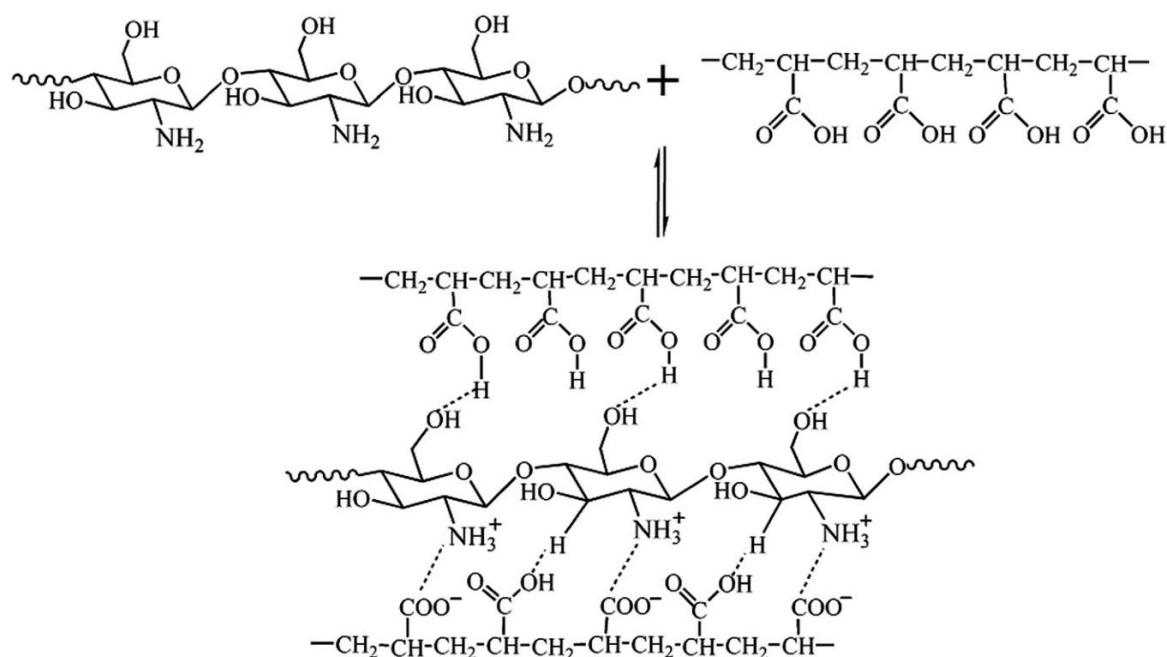
Vrlo važno svojstvo ovog sustava, koje su otkrili Zhu i suradnici, jest samozacjeljivanje polielektrolitnog višesloja nakon mehaničkog oštećenja (slika 4). Samozacjeljivi materijali mogu se podijeliti u dvije kategorije s obzirom na mehanizam zacjeljivanja: ekstrinzični i intrinzični samozacjeljujući materijali. Ekstrinzični materijali (sustavi temeljeni na kapsulama i vaskularni sustav samozacjeljivanja) koriste se mehanizmom otpuštanja zacjeljujuće/pomoćne tvari, dok se intrinzični materijali temelje na kovalentnim interakcijama (Diels-Alder i retro

Diels-Alder procesi) ili nekovalentnim interakcijama (vodikove veze, ionske interakcije,  $\pi$ - $\pi$  interakcije, domaćin-gost interakcije, metal-ligand koordinacija te supramolekulske interakcije). Obje vrste samozacjeljujućih materijala uglavnom zahtijevaju kompleksne postupke sinteze i korištenje organskih otapala te ostalih toksičnih sirovina, što ih čini nepogodnima za primjenu u medicini i prehrambenoj industriji.<sup>29–32</sup> Već spomenute prednosti komponenata ovog sustava ga čine idealnim kandidatom za daljnja istraživanja kao zaštitnog sloja na prehrambenim proizvodima ili implantatima. Samozacjeljivanje polielektrolitnih višeslojeva temelji se na različitim slabim interakcijama, poput elektrostatskih, domaćin-gost, kation-dipol i interakcija prijenosom naboja, ali i na vodikovim, halogenim te koordinacijskim vezama.<sup>4,33</sup>



Slika 4. Shematski prikaz samozacjeljivanja CS/PAA polielektrolitnog višesloja (preuzeto i prilagođeno iz Y. Zhu, H. Xuan, J. Ren, L. Ge, *Soft Matter* **11** (2015) 8452–8459.)

Prevladavajuće interakcije u polielektrolitnom višesloju CS/PAA su vodikove veze, što je jasnije prikazano na slici 5. Već je spomenuto da se gustoća naboja na okosnici polielektrolita može podešavati promjenom pH otopine tijekom sinteze višesloja, na taj način može se kontrolirati jačina interakcija između pojedinih slojeva. Zbog vodikovih veza, kao prevladavajućih interakcija u ovom slučaju, glavni će inicijator samozacjeljivanja biti voda, jer polielektrolitni višesloj ima puno veću slobodu u vodenom mediju nego u suhoj atmosferi.



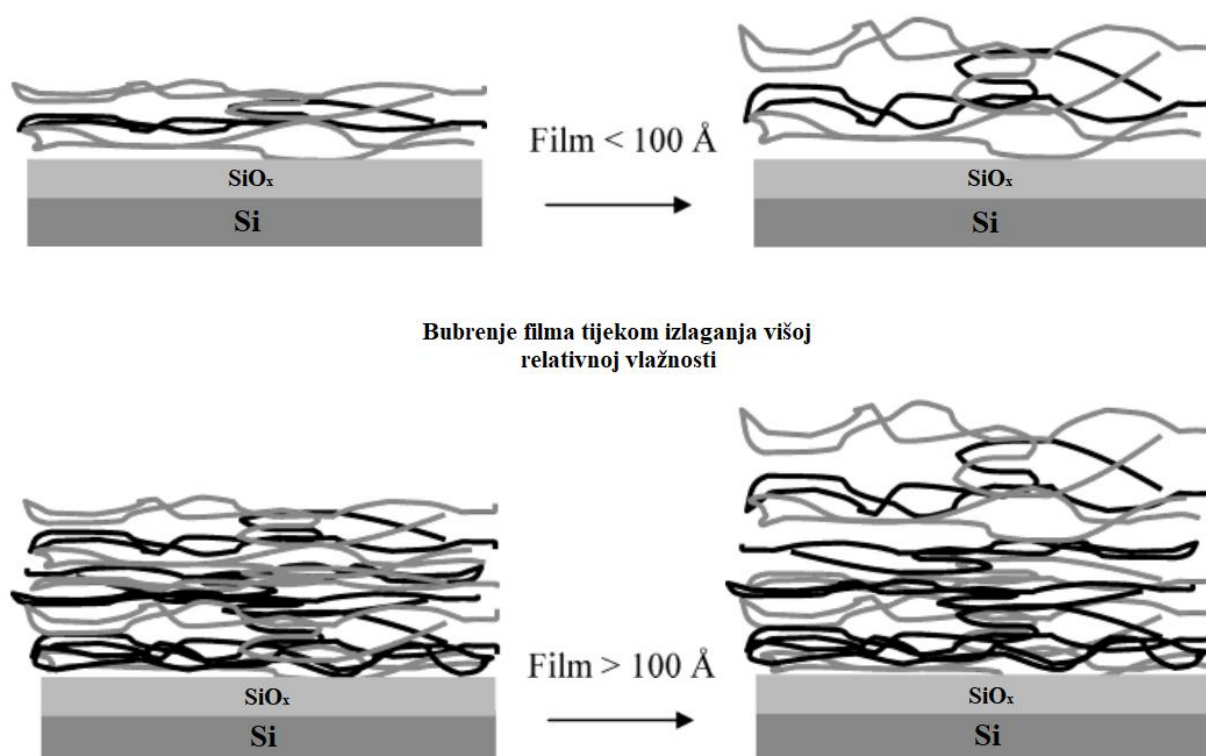
Slika 5. Prisutne interakcije (vodikove veze) u CS/PAA polielektrolitnom višesloju (preuzeto iz Y. Zhu, H. Xuan, J. Ren, L. Ge, *Soft Matter* **11** (2015) 8452–8459.)

Glavni čimbenici koji utječu na učinkovitost samozacjeljivanja jesu močivost površine filma (kontaktni kut) te sposobnost bubrenja. Što je manji kontaktni kut, to će voda lakše prodrijeti kroz površinu, a time će i samozacjeljivanje biti brže. Sposobnost bubrenja je svojstvo materijala, u ovom slučaju polielektrolitnog višesloja, da upijanjem vode poraste njegov volumen. Porastom volumena u filmu CS/PAA doći će do zbližavanja funkcionalnih skupina zaslužnih za vodikove veze te će film zacijeliti, kako je prikazano na slici 4.<sup>4,34</sup>

### 2.3. Utjecaj relativne vlažnosti na polielektrolitne višeslojeve

Zbog nanometarskih dimenzija i svoje osjetljivosti na promjenu uvjeta u kojima se nalaze, polielektrolitni višeslojevi često nalaze primjenu u senzorskim uređajima. Optičkim metodama vrlo se lako mogu uočiti promjene u dimenzijama ili indeksu loma ispitivanog filma, iz tog razloga najčešći senzori koji koriste višeslojeve su oni koji mjere relativnu vlažnost. Kako je osjetljivost višesloja na relativnu vlažnost dobrodošla za uređaje poput senzora za vlagu, tako postoje primjene kojima ta osjetljivost donosi dodatne probleme. Jedna od takvih primjena su antirefektivni premazi jer upijanjem vlage u višesloju dolazi do promjene optičkih svojstava tog premaza.<sup>7,8</sup>

Bez obzira na izbor polikationa i polianiona, postoje tri efekta koji utječu na bubrenje polielektrolitnih višeslojeva: polielektrolitni višeslojevi ne bubre homogeno zbog utjecaja supstrata (bubrenje ovisi o broju slojeva i apsolutnoj debljini PEM-a, slika 6), bubrenje ovisi o vrsti zadnjeg sloja/polielektrolita (par-nepar učinak), visok postotak ispreplitanja slojeva tijekom pripreve višesloja pridonosi stvaranju šupljina u filmu (posljedica punjenja tih šupljina vodom jest promjena optičkih svojstava filma).<sup>7</sup>



Slika 6. Model struktura suhih i nabubrenih polielektrolitnih višeslojeva za različit broj adsorbiranih slojeva (preuzeto i prilagođeno iz J. E. Wong, F. Rehfeldt, P. Hänni, M. Tanaka, R. v. Klitzing, *Macromolecules* **37** (2004) 7285–7289.)

Količina vode koju neki polielektrolitni višesloj može apsorbirati, varira između 30 % porasta u volumenu za sustav poli(natrijev 4-vinilbenzensulfonat)/poli(alilamin hidroklorid) do čak 300 % za sustav poli(2-propenamid)/poli(dialildimetilamonijev klorid).<sup>5</sup> Kako bi se što bolje opisalo bubrenje polielektrolitnih višeslojeva, vrlo je važno odrediti udio vode koji je film apsorbirao. Uobičajeni način određivanja tog udjela jest pretpostaviti da količina apsorbirane

vode uzrokuje konstantu promjenu/porast u debljini filma. Stoga se udio vode u filmu može opisati sljedećom jednadžbom:

$$\phi_{\text{bubrenje}} = \frac{d_{\text{nabubreni}} - d_{\text{suhi}}}{d_{\text{nabubreni}}} \quad (1)$$

gdje je  $\phi_{\text{bubrenje}}$  udio vode u filmu,  $d_{\text{nabubreni}}$  jest debljina nabubrenog filma, a  $d_{\text{suhi}}$  debljina suhog filma. Drugi način računanja udjela vode jest povezivanjem bubrenja s promjenom optičkih svojstava ispitivanog filma, točnije njegovog indeksa loma. Miješanjem dvije tvari, nastaje novi materijal koja ima vrijednost indeksa loma između vrijednosti indeksa loma jedne i druge tvari. Garnet je pokazao ovo svojstvo mjerenjem optičkih svojstava raznih legura, a to je pridonijelo definiranju jednadžbe koja se može primijeniti i na polielektrolitnim višeslojevima:

$$n_{\text{nabubreni}} = n_{\text{voda}} \sqrt{1 + \frac{3(1 - \phi_{\text{bubrenje}})}{\left(\frac{n_{\text{suhi}}^2 + 2n_{\text{voda}}^2}{n_{\text{suhi}}^2 - n_{\text{voda}}^2}\right) - (1 - \phi_{\text{bubrenje}})}} \quad (2)$$

gdje je  $n_{\text{nabubreni}}$  indeks loma nabubrenog filma,  $n_{\text{suhi}}$  jest indeks loma suhog filma, a  $n_{\text{voda}}$  je indeks loma vode. Ako su vrijednosti indeksa loma polielektrolitnog višesloja i vode bliske, tada se izraz za udio vode u filmu može pojednostavniti:<sup>7</sup>

$$\phi'_{\text{bubrenje}} = \frac{n_{\text{nabubreni}} - n_{\text{suhi}}}{n_{\text{voda}} - n_{\text{suhi}}} \quad (3)$$

Ukupna količina vode u polielektrolitnom višesloju jest zbroj dvije vrste voda: voda u šupljinama (eng. *void water*) i voda zaslužna za bubrenje (eng. *swelling water*). Voda puni šupljine (prisutne su i u vakuumu) koje se nalaze između polielektrolitnih lanaca. Voda u šupljinama utječe na gustoću raspršene svjetlosti tijekom difrakcije neutrona, ali ne dovodi do bubrenja višesloja. Dok voda zaslužna za bubrenje dovodi do povećanja debljine višesloja. Glavna razlika između ove dvije vrste voda u PEM-u je u tome što se povećanjem ionske jakosti i radijusa aniona pozadinske soli upotrijebljene tijekom pripreme višesloja povećava količina vode zaslužne za bubrenje, a smanjuje količina vode u šupljinama. Kombinacija elipsometra i kvarcne kristalne mikrovage (engl. *quartz crystal microbalance*, *QCM*) može pružiti puno bolji

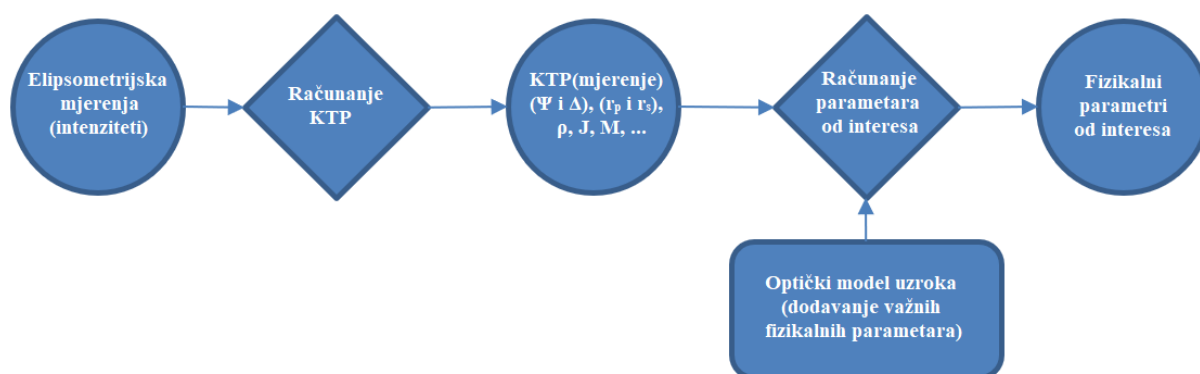


uvid u proces bubrenja u tekućem okruženju. Na primjer, Moya i suradnici su mjerenjima s ove dvije tehnike ustanovili da se izlaganjem polielektrolitnih višesloja otopinama soli različitih koncentracija događa bubrenje filma koje je reverzibilno.<sup>35</sup>

Elipsometrija kao brza i nedestruktivna metoda, iako nije precizna poput neutronske difrakcije, može poslužiti za ispitivanje procesa bubrenja PEM-a, tj. razlučivanja vode u šupljinama od one zaslužne za bubrenje, jer njome možemo mjeriti debljinu te indeks loma polielektrolitnog višesloja.<sup>7</sup>

## 2.4. Elipsometrija

Elipsometrija je vrlo osjetljiva, brza i nedestruktivna optička tehnika koja koristi polariziranu svjetlost za karakterizaciju tankih slojeva i određivanje njihove debljine. U prošlosti se ta metoda puno češće koristila, no razvojem tehnologije su došle novije tehnike koje daju puno više informacija. Bez obzira na to, elipsometar je i danas poprilično koristan uređaj kojim možemo potvrditi neke rezultate dobivene sofisticiranijim metodama.<sup>36</sup>

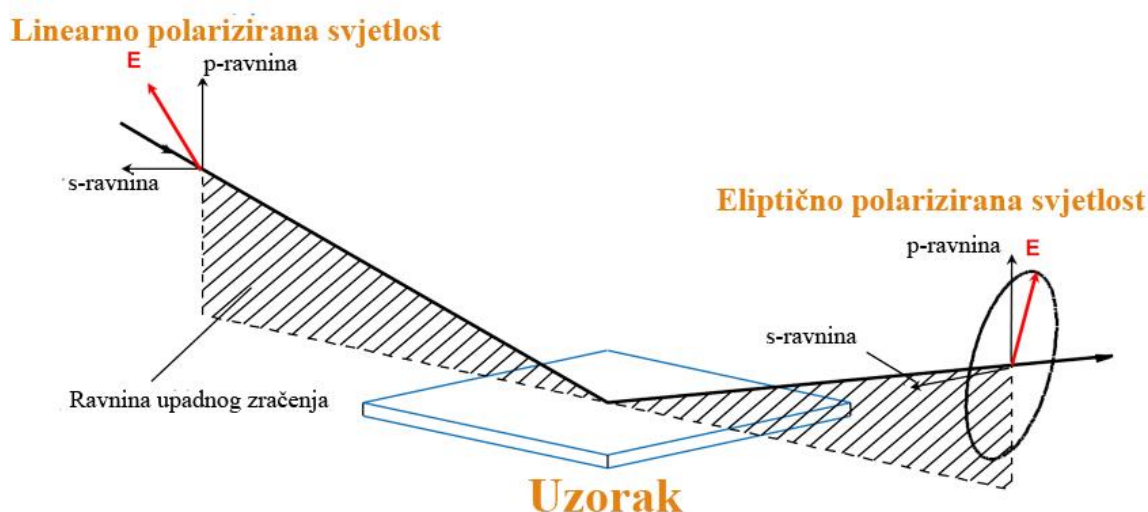


Slika 7. Osnovni koraci računanja podataka dobivenih elipsometrijskim mjerenjima.

Elipsometrijski kutevi  $\Psi$  i  $\Delta$  su polarizacijska svojstva uzorka te se nazivaju koeficijentima transformacije polarizacije (preuzeto i prilagođeno iz C. Cobet, u K. Hinrichs, K.-J. Eichhorn (ur.), *Ellipsometry of Functional Organic Surfaces and Films*, Springer International Publishing, Cham, 2018, 1–27.)

Elipsometrija mjeri promjenu polarizacije svjetlosti nakon refleksije (ili transmisije) od površine, odnosno tankog filma. Snimani uzorak može se promatrati kao optički sustav koji modificira polarizaciju upadnog zračenja, iz toga proizlaze daljnji izračuni indeksa loma, debljine uzorka i ostalih veličina (slika 7).

Princip rada elipsometra je sljedeći, izvor linearno polarizirane svjetlosti (npr. laser propušten kroz polarizator) reflektira se od površine uzorka pod unaprijed odabranim kutom. Ravnina polarizacije linearno polarizirane svjetlosti uglavnom nije u ravnini upadnog zračenja, iz tog razloga postoje dvije komponente upadne zrake svjetlosti (slika 8). Jedna komponenta se nalazi u ravnini upadnog zračenja (označava se slovom „p“ u indeksu), a druga komponenta se nalazi u ravnini okomitoj na ravninu upadnog zračenja (označava se slovom „s“ u indeksu). Amplituda i pomak u fazi reflektiranog zračenja su drugačiji od izvornog zračenja, veličina promjene ovisi od uzorka do uzorka koji se snima. Reflektirana svjetlost je eliptično polarizirana od čega proizlazi ime ove tehnike. Promjena u polarizaciji je prikazana kao omjer amplituda,  $\Psi$  i razlika u fazi,  $\Delta$ .<sup>37,38</sup>



Slika 8. Shematski prikaz refleksije upadnog zračenja i njenih komponenti (preuzeto i prilagođeno iz <https://www.jawoollam.com/resources/ellipsometry-tutorial/what-is-ellipsometry>, datum pristupa 23.1.2022.)

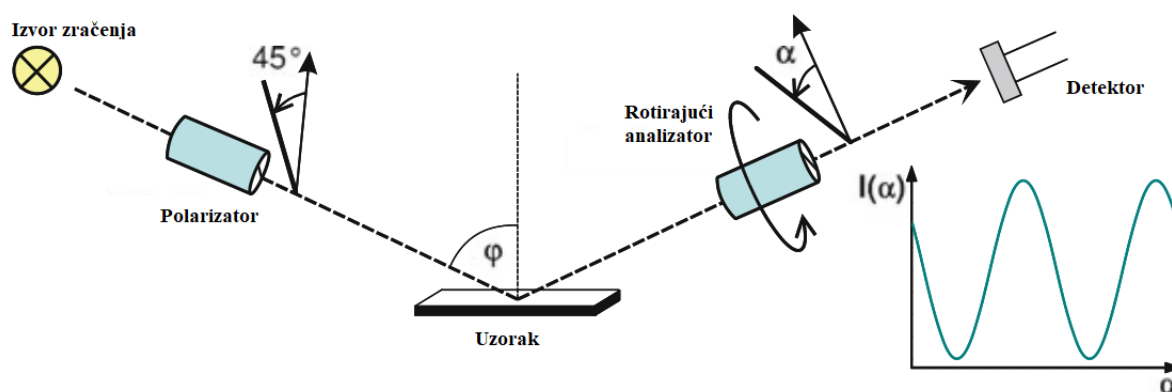
Elipsometar s rotirajućim analizatorom je jedna od najčešćih vrsta elipsometra. Na slici 9 možemo vidjeti kako su postavljene komponente takvog elipsometra u odnosu na uzorak. Uloga rotirajućeg analizatora je da se omogući računanje sinusoidalne ovisnosti intenziteta zrake kao funkcije rotacijskog kuta  $\alpha$  kako bi izračunali  $\Psi$  i  $\Delta$ :

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1 + c_2}{1 - c_2}} \quad (4)$$

$$\cos \Delta = \frac{s_2}{\sqrt{1 - c_2^2}} \quad (5)$$

gdje su  $c_2$  i  $s_2$  Fourierovi koeficijenti. Nakon toga, informacije o promjeni polarizacije uzrokovane refleksijom od uzorka trebaju biti pretvorene u intrinzična svojstva uzorka, kao što su dielektrične funkcije slojeva, debljina sloja ili volumni udio u nehomogenom uzorku. U idealnom i vrlo jednostavnom slučaju gdje imamo refleksiju laserske zrake od planarnog, beskonačno debelog te izotropnog uzorka, intrinzična svojstva i koeficijenti transformacije polarizacije (KTP), povezani su Fresnelovom jednadžbom. Stoga, refleksijski koeficijenti  $r_p$  i  $r_s$  za polarizaciju svjetlosti paralelnu i okomitu na ravninu upadne zrake, određuju elipsometrijske kuteve  $\Psi$  i  $\Delta$  na sljedeći način:<sup>36,39</sup>

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (6)$$

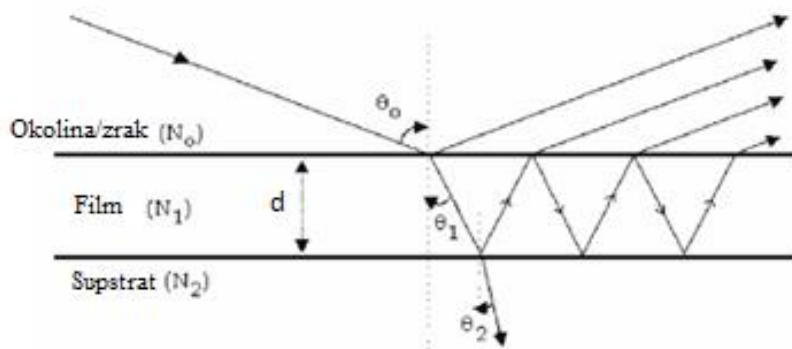


Slika 9. Dijelovi elipsometra s rotirajućim analizatorom i polarizatorom koji ima os transmisije pomaknuta za  $45^\circ$  u odnosu na ravninu upadnog zračenja. Desno je primjer snimljenog signala na detektoru te se vidi ovisnost intenziteta o kutu analizatora (preuzeto i prilagođeno iz C. Cobet, u K. Hinrichs, K.-J. Eichhorn (ur.), *Ellipsometry of Functional Organic Surfaces and Films*, Springer International Publishing, Cham, 2018, 1–27.)

Slika 10 prikazuje kako se upadno, linearno polarizirano zračenje reflektira od supstrata na kojemu je film. Nakon refleksije, komponente električnog polja koje su paralelne ( $E_p$ ) i okomite ( $E_s$ ) na ravninu upadnog zračenja, su izvan faze te se amplituda i faza reflektirane zrake mijenjaju ovisno o optičkim svojstvima površine.

Debljina i indeks loma filma određuju se pomoću prethodno zadanog modela čiji se parametri mogu mijenjati, a to su upadni kut i valna duljina izvora zračenja, debljina te realna

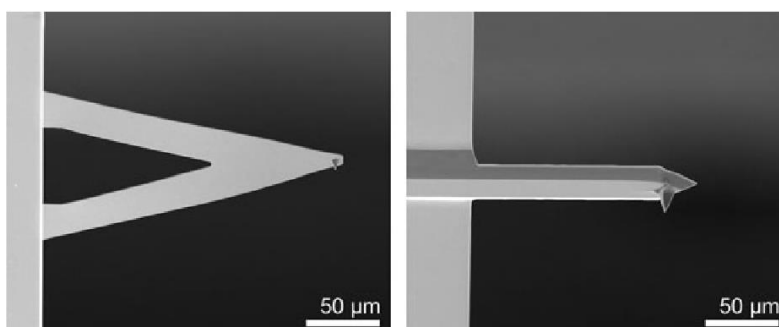
i imaginarna komponenta indeksa loma svakog pojedinog sloja kroz koji zraka prolazi ili se reflektira (npr. model četverosloja: zrak, film, oksidni sloj, supstrat).



Slika 10. Refleksija polarizirane svjetlosti od površine filma na supstratu (preuzeto i prilagođeno iz D. Gonçalves, E.A. Irene, *Quim Nova* **25** (2002) 7.)

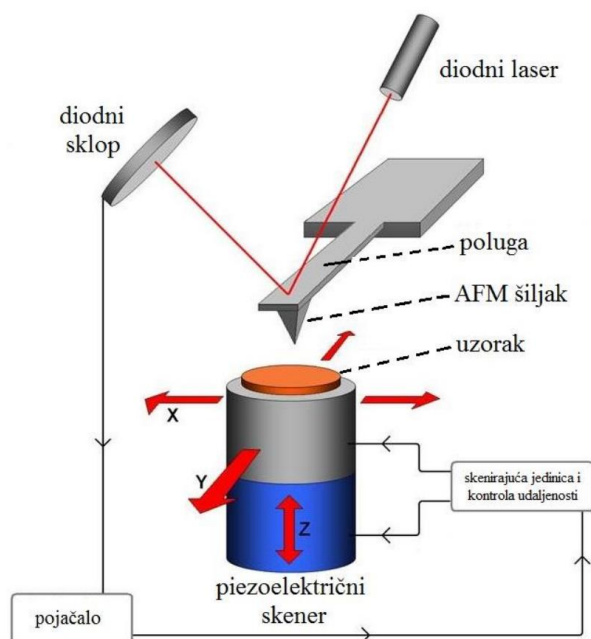
## 2.5. Mikroskopija atomskih sila

Otkriće pretražnog tunelirajućeg mikroskopa (STM) prethodilo je mnogim drugim tehnikama i uređajima, jedna od njih je mikroskopija atomskih sila (AFM). Ova tehnika se temelji na mjerenju međumolekulskih sila koje djeluju između atoma uzorka i atoma na vrhu pretražnog šiljka (udaljenost između 0,1 do 10 nm). Pretražni šiljak nalazi se na kraju male poluge koja ima određenu konstantu opruge (slika 11). Uređaj može mjeriti inter- i intramolekulske sile, sile adhezije, elastičnost uzorka, tvrdoću te hrapavost površine. Kombinacijom svih podataka dobiva se trodimenzionalna topografska slika površine.<sup>40-42</sup>



Slika 11. Primjeri kontaktne i nekontaktne probe: lijevo je prikazana uobičajena poluga za snimanje kontaktnog moda u obliku slova V, a desno je poluga za oscilirajuće nekontaktno snimanje uzorka (preuzeto i prilagođeno iz P. J. Eaton, P. West, *Atomic Force Microscopy*, Oxford University Press, Oxford ; New York, 2010, str 38.)

Mikroskop atomskih sila nije potpuno elektronski mikroskop, posjeduje optičku komponentu u obliku sustava leća, laserske zrake i detektora. Naime, sila međudjelovanja između vrha šiljka i površine uzorka očitava se kao promjena u refleksiji laserske zrake na poluzi koja pretražuje površinu. Otklon poluge rezultirat će promjenom u refleksiji. Dio uređaja koji pomiče uzorak zove se piezoelektrični skener, primjenom električnog napona na kristal u skeneru ostvaruje se točnost pomaka od nekoliko Å (slika 12). S obzirom da su sile međudjelovanja vrlo male (od pN pa do nN) važno je da poluga bude što manje mase i da cijeli uređaj bude izoliran od vanjskih mehaničkih i akustičnih vibracija. Također, na razlučivost mikroskopa utječe i radijus zakrivljenosti šiljka. Tipični radijusi šiljka kreću se od 2 do 20 nm. Generalno, što je šiljak oštiji to će razlučivost biti veća, no time će biti i veći rizik od slamanja šiljka stoga treba biti pažljiv kod primjene željenih sila i postavki snimanja.<sup>40,41,43</sup>



Slika 12. Princip rada mikroskopa atomskih sila (preuzeto i prilagođeno iz <https://pharm.virginia.edu/facilities/atomic-force-microscope-afm/>, datum pristupa 25.1.2022.)

Postoje dva načina rada mikroskopa atomskih sila, kontaktni i dinamički. Grublji način rada je kontaktni jer je šiljak konstantno u doticaju sa snimanim uzorkom pa kod mekših uzoraka (npr. biološki uzorci) može doći do oštećenja samog uzorka i lošije snimke. Nešto senzitivniji način rada je dinamički način snimanja gdje šiljak i poluga pretraživanjem kontinuirano

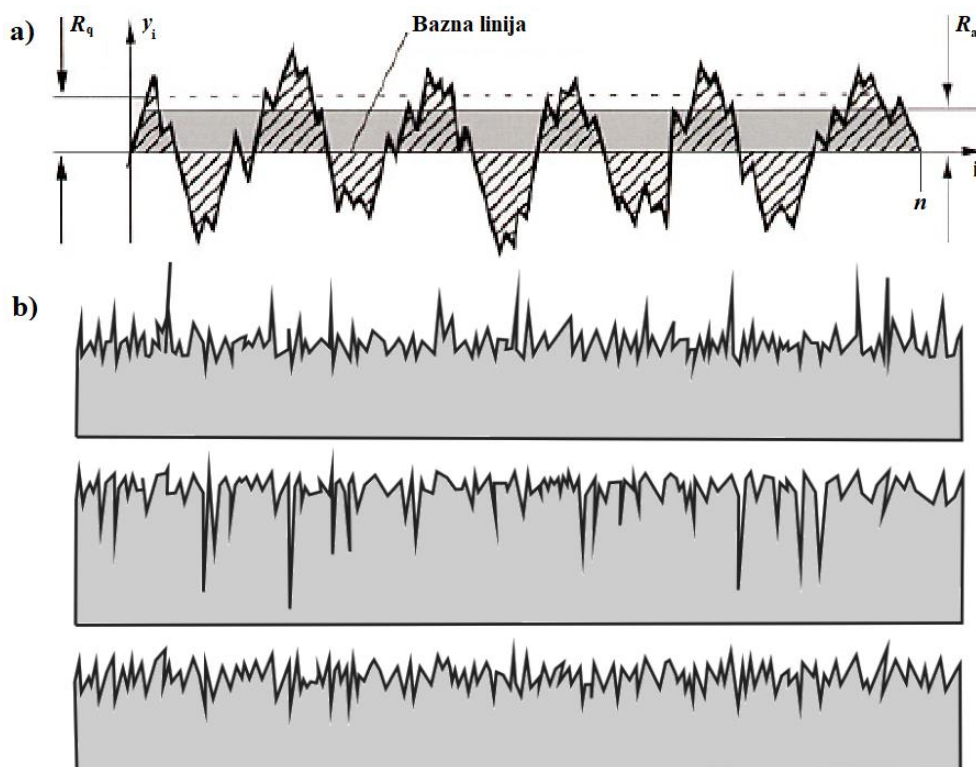
osciliraju gore-dolje. Postoje dva načina tih oscilacija, tapkajući i nekontaktni način. Razlika između ta dva načina je što kod tapkajućeg načina šiljak povremeno dolazi u doticaj s površinom uzorka dok kod nekontaktnog načina udaljenost između šiljka i površine je uvijek veća od van der Waalsove udaljenosti.<sup>41,44</sup>

Fizikalna veličina važna za ovaj rad, a koju mikroskop atomskih sila može mjeriti, jest hrapavost površine uzorka. Na primjer, adsorpcijom neke tvari na površinu ili njenom erozijom, hrapavost te površine se povećava, dok se poliranjem neke površine hrapavost smanjuje. Najčešće korišteni parametri hrapavosti su prosječna hrapavost ( $R_a$ ) i RMS hrapavost (engl. *root-mean-squared*,  $R_q$  ili  $R_{rms}$ ). Obje vrijednosti imaju pozitivnu korelaciju, tj. da veće vrijednosti znače veće topografske varijacije na uzorku. Također, obje vrijednosti daju slične rezultate, no  $R_q$  je puno osjetljivija vrijednost. Jednadžbe kojima računamo ove dvije vrijednosti su sljedeće:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (6)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2} \quad (7)$$

gdje je  $n$  snimana duljina u smjeru jedne osi, a  $y_i$  je funkcija visinskog profila površine duž te osi, što je bolje prikazano na slici 13.<sup>44,45</sup>



Slika 13. Različiti visinski profili površine uzorka: a) prikazuje parametre potrebne za računanje prosječne i RMS hrapavosti, b) prikazuje tri različita visinska profila koji imaju istu vrijednost prosječne hrapavosti (preuzeto i prilagođeno iz R. R. L. De Oliveira, D. A. C. Albuquerque, T. G. S. Cruz, F. M. Yamaji, F. L. Leite, u V. Bellitto (ur.), *Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale*, InTech, 2012, str. 157.)

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

U izvedbi ovog diplomskog rada korištene su sljedeće polazne kemikalije:

- kitozan, maseni prosjek molarnih masa = 190000 – 310000 g/mol, *p.a.* (*Sigma-Aldrich*)
- poli(akrilna kiselina), viskoznosni prosjek molarnih masa = 1800 g/mol, *p.a.* (*Sigma-Aldrich*)
- octena kiselina,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , *p.a.* (*VWR Chemicals*)
- sumporna kiselina,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , *p.a.* (*VWR Chemicals*)
- vodikov peroksid,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , *p.a.* (*VWR Chemicals*)
- natrijev klorid,  $\text{NaCl}$ , *p.a.* (*Sigma-Aldrich*)
- monokristalni silicij, (100), (*Siltronic AG*)
- komprimirani argon,  $\varphi(\text{Ar}) = 99,995 \%$  (*Messer*)
- komprimirani dušik,  $\varphi(\text{N}_2) = 99,999 \%$  (*Messer*)
- litijev klorid,  $\text{LiCl}$ , *p.a.* (*Lach-Ner*)
- kalijev acetat,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ , *p.a.* (*Lach-Ner*)
- magnezijev klorid,  $\text{MgCl}_2$ , *p.a.* (*Lach-Ner*)
- kalijev karbonat,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , *p.a.* (*Lach-Ner*)
- magnezijev nitrat,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , *p.a.* (*Lach-Ner*)
- kobaltov (II) klorid,  $\text{CoCl}_2$ , *p.a.* (*Lach-Ner*)
- natrijev nitrat,  $\text{NaNO}_3$ , *p.a.* (*Lach-Ner*)
- kalijev klorid,  $\text{KCl}$ , *p.a.* (*Lach-Ner*)
- kalijev nitrat,  $\text{KNO}_3$ , *p.a.* (*Lach-Ner*)
- kalijev sulfat,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , *p.a.* (*Lach-Ner*)

U izvedbi ovog diplomskog rada korišteni su sljedeći instrumenti i pribor:

- analitička vaga, XS 205 DU/A (*Mettler Toledo*)
- pH-metar, 826 pH mobile (*Metrohm*)
- magnetska miješalica, 728 Stirrer (*Metrohm*)



- robot za pripremu polielektrolitnih višeslojeva, Dip Coating Robot DR-3 (*Riegler & Kirstein*)
- elipsometar, L116B-USB (*Gaertner Scientific Ellipsometer*)
- mikroskop atomskih sila, Multimode 8 (*Bruker*)
- sonda za mikroskop atomskih sila, NCHV-A (*Bruker*)
- digitalni optički mikroskop, Smart 5MP Pro (*Delta Optical*)
- senzor temperature i relativne vlažnosti, 608-H2 (*Testo*)
- senzor temperature i relativne vlažnosti, SHT31 (*Adafruit*)
- mikrokontroler, Nano (*Arduino*)
- ventilator 12V (*Sunon*)

U izvedbi ovog diplomskog rada korišteni su sljedeći računalni programi:

- program za upravljanje robotom, DippWin (*Riegler & Kirstein*)
- program za elipsometrijska mjerenja i obradu podataka, Gaertner Ellipsometer Measurement Program v. 8.071 (*Gaertner*)
- program za snimanje mikroskopom atomskih sila, Nanoscope 9.7 (*Bruker*)
- program za obradu AFM snimki, Nanoscope Analysis 2.0 (*Bruker*)
- program za snimanje digitalnim optičkim mikroskopom, Smart Analysis (*Delta Optical*)
- računalni program za obradu podataka, Excel (*Microsoft*)
- računalni program kućne izrade za snimanje senzorom SHT31

### 3.2. Priprava otopina polielektrolita, supstrata i polielektrolitnih višeslojeva

Polazne otopine polielektrolita masene koncentracije 4 g/L pripravljene su na sljedeći način. 100 mg kitozana otopljeno je u 15,5 mL octene kiseline ( $c = 1$  mol/L) i 9,5 mL deionizirane vode kako bi se dobilo 25 mL otopine kitozana čiji je pH = 3,0. Nadalje, 100 mg poli(akrilne kiseline) otopljeno je u 1,5 mL octene kiseline ( $c = 1$  mol/L) i 23,5 mL deionizirane vode kako bi se dobilo 25 mL otopine poli(akrilne kiseline) čiji je pH = 2,8. Otopine polielektrolita ostavljene su na miješalici otprilike 2 sata zbog kitozana koji se duže otapa u navedenoj otopini. Za to vrijeme pripremljena je otopina koncentrirane sumporne kiseline i vodikovog peroksida

( $w = 30\%$ ) u omjeru 3:1 (engl. *piranha solution*) kako bi se očistili supstrati monokristalnog silicija od nečistoća. U kalotu su stavljeni supstrati približnih dimenzija  $7\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 675\text{ }\mu\text{m}$  i 30 mL koncentrirane sumporne kiseline te se uključila miješalica. Nakon toga se polagano dodalo 10 mL otopine vodikovog peroksida ( $w = 30\%$ ). Nakon 5 minuta uključi se grijač na miješalici, na otprilike  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Nakon otprilike sat vremena pločice su isprane deioniziranom vodom, posušene inertnim plinom te je elipsometrom izmjerena debljina oksidnog sloja koji spontano nastaje na supstratu.

Višeslojevi su pripremljeni na dva načina, ručno i uporabom robota sloj po sloj metodom. Ručno su pripremljeni višeslojevi od 6, 10 i 14 slojeva na sljedeći način. Pločica supstrata uronjena je u otopinu kitozana na 15 minuta. Za to vrijeme su pripremljene tri čaše od 25 mL s istom količinom deionizirane vode te je nakon 15 minuta pločica uronjena u prvu čašu na 3 minute, u drugu na 1 minutu te u treću na 1 minutu, a zatim je prosušena argonom ili dušikom. Onda je uronjena u otopinu poli(akrilne kiseline) na 15 minuta i ponovio se isti postupak ispiranja i sušenja te se cijeli ciklus ponavljao do željenog broja slojeva.

Uporabom robota, prikazanog na slici 14, pripremljeni su višeslojevi od 30 i 60 slojeva na sljedeći način: nakon pripreme otopina polielektrolita i čišćenja supstrata, pločice supstrata stavljene su u metalne držače te pričvršćene magnetom na robotsku ruku. Važno je napomenuti da su pločice okrenute poliranom stranom supstrata suprotno toku vode u posudi za ispiranje kako bi se minimiziralo oštećenje filma i nastajanje defekata na površini ispiranjem. Otopine polielektrolita su postavljene na prethodno označena mjesta, a posuda za ispiranje je isprana propuštanjem deionizirane vode 30 sekundi korištenjem računalnog programa (*DippWin*). Krajevi fleksibilnih cijevi sušila okrenuti su tako da tok zraka tvori slovo V kako bi se bolje posušili uzorci nakon ispiranja. Nakon navedene pripreme, u računalnom programu podešeno je vrijeme uranjanja pločica u otopine polielektrolita na 15 minuta, vrijeme ispiranja u srednjem odjeljku posude za ispiranje na 100 sekundi stajaće vode te 20 sekundi tekuće vode i vrijeme ispiranja u lijevom odjeljku na 160 sekundi stajaće vode i 20 sekundi tekuće vode. Nakon postavljanja navedenih parametara, odabran je konačni broj slojeva te je robot pušten u pogon.



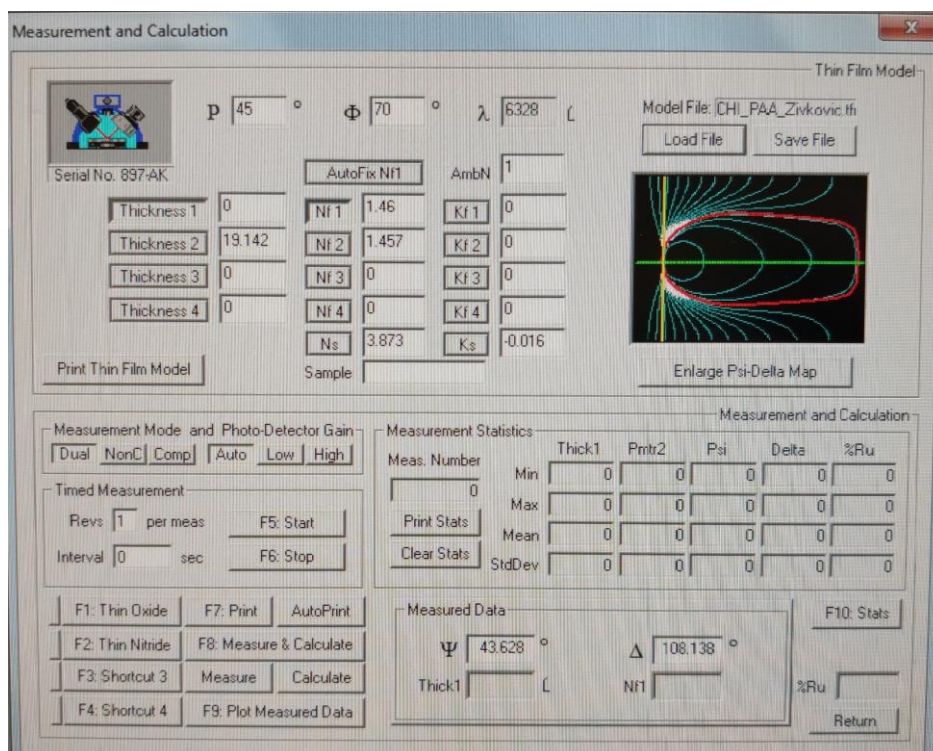


Slika 15. Elipsometar *Gaertner Scientific Ellipsometer L116B-USB*

Za ispitivanje histereze bubrenja, na temelju podataka o debljini višesloja, izabran je film od 10 slojeva koji je ručno pripravljen na prethodno navedeni način. Kroz komoru kućne izrade za kontrolu relativne vlažnosti atmosfere koja će detaljnije biti opisana u poglavlju Rezultati i Rasprava, provučena je cijev kroz koju je propušan inertni plin kako bi se postigla što niža relativna vlažnost ( $< 3\%$ ). Uzorak je u komori stajao 24 h pri niskoj relativnoj vlažnosti kako bi se iz njega maksimalno uklonila voda. Nakon toga je na dno komore postavljena zasićena otopina  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  kako bi se postigla relativna vlažnost atmosfere od otprilike  $50\%$ . Zatim se u komoru postavio uzorak i higrometar te se upalio ventilator u svrhu bržeg postizanja željene relativne vlažnosti. Iterativno i neiterativno mjereni su debljina i indeks loma višesloja nakon 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 20 h, 21 h i 24 h u komori za kontrolu relativne vlažnosti pri otprilike  $50\%$ . Nakon toga u komoru je postavljena zasićena otopina  $\text{K}_2\text{SO}_4$  kako bi se postigla relativna vlažnost atmosfere od otprilike  $99\%$  te je uzorak postavljen unutar komore na 24 h da maksimalno nabubri apsorpcijom vode. Potom su učinjena elipsometrijska mjerenja pri otprilike  $50\%$  na isti način kao što je opisano ranije. Navedeni postupak napravljen je u svrhu dokazivanja reverzibilnosti procesa bubrenja i skupljanja filma te odabira optimalnog vremena držanja uzorka u komori za daljnja istraživanja.

Uzorci od 6, 10, 14 i 30 slojeva su na prethodno navedeni način držani u komori 24 h pri niskoj relativnoj vlažnosti, a zatim je elipsometrom određivana debljina i indeks loma nakon

30 min provedenih u komori za svaku od 10 zasićenih otopina soli, tj. svakih 30 min postupno se povećavala relativna vlažnost atmosfere.



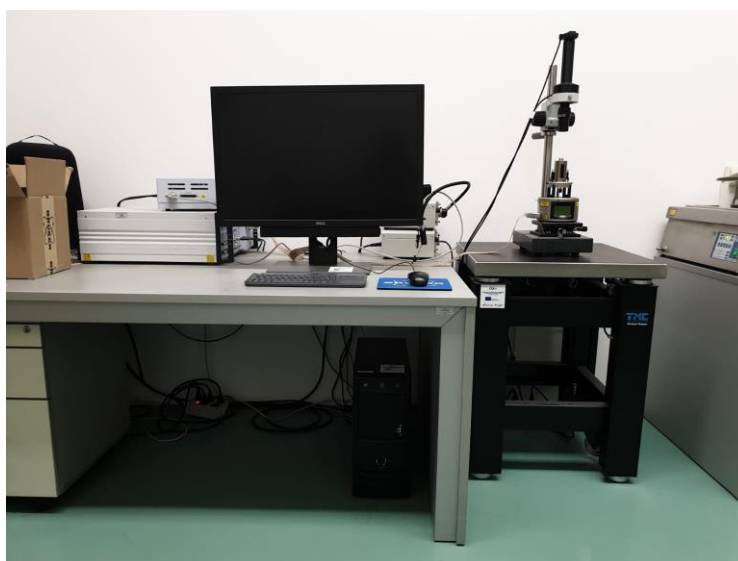
Slika 16. Model četverosloja postavljen u računalnom programu *Gaertner Ellipsometer Measurement Program v. 8.071*

### 3.4. Mikroskopija atomskih sila

U svrhu istraživanja morfologije površine polielektrolitnog višesloja korišten je mikroskop atomskih sila (slika 17). Prije snimanja pripremljen je višesloj od 10 slojeva na silicijevoj pločici  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  i napravljena su dva zareza (jedan okomit na drugoga) pomoću oštre pincete, pazeći pritom da se ne ošteti površina supstrata. Zarezi su napravljeni kako bi se AFM-om odredila debljina filma. Uzorak je sniman u mekom tapkajućem načinu rada pri ambijentalnoj temperaturi od oko  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  i relativnoj vlažnosti od 25 do 50 %. Za mjerenje je korištena NCHV-A sonda (*Bruker*) koja ima nominalnu konstantu opruge  $40 \text{ N/m}$ , nominalnu rezonantnu frekvenciju  $320 \text{ kHz}$  te nominalni radijus zakrivljenosti od  $8 \text{ nm}$ . U računalnom programu (*Nanoscope 9.7*) podešena je veličina snimanja na  $5 \times 5 \text{ } \mu\text{m}^2$ , brzina pretraživanja na  $1 \text{ Hz}$ , broj

snimanja na jednoj liniji na 512 te broj linija na 512. Nakon snimanja, uzorak je stavljen u komoru za kontrolu relativne vlažnosti na visoku relativnu vlažnost ( $> 95\%$ ) na 48 sati. Potom je uzorak izvađen iz komore i sniman ponovno pri ambijentalnoj relativnoj vlažnosti na prethodno spomenuti način.

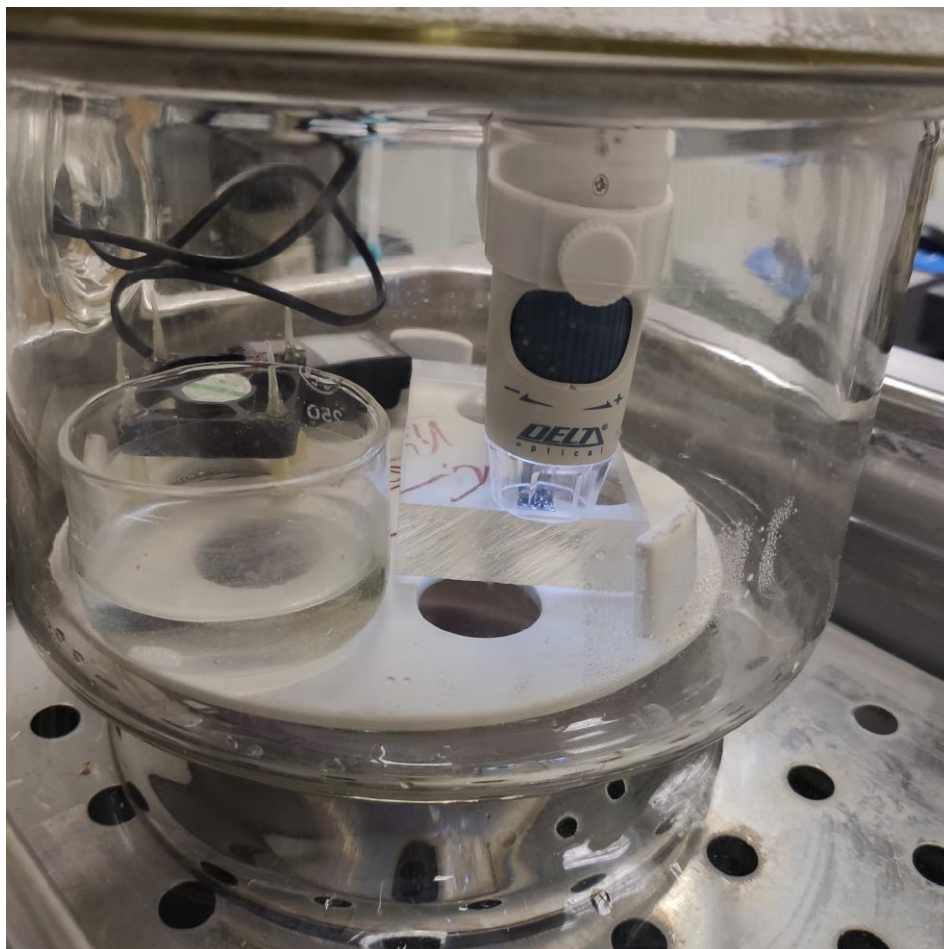
AFM snimke obrađene su u računalnom programu (*Nanoscope Analysis 2.0*) na način da su prvo uklonjeni neželjeni efekti snimanja poput šumova, a zatim su za svaku od AFM snimki određeni parametri hrapavosti te prekrivenost površine uzorka filmom. Svaki od uzoraka je snimljen na pet različitih mjesta na površini.



Slika 17. Mikroskop atomskih sila (Multimode 8, Bruker)

### 3.5. Samozacjeljivanje

Mogućnost samozacjeljivanja filma CS/PAA istražena je na višesloju od 60 slojeva tako što su na uzorku napravljena dva paralelna zarezna pomoću oštne pincete. Zatim se u komoru za kontrolu relativne vlažnosti postavio digitalni optički mikroskop te je atmosfera podešena na 99 % relativne vlažnosti (slika 18). Uzorak je postavljen na postolje mikroskopa te se u računalnom programu (*Delta Optical Smart Analysis*) pokrenulo fotografiranje u intervalima od 30 sekundi kroz sljedećih sat vremena, a nakon toga svakih 30 minuta kroz sljedeća 72 sata. Nakon 3 dana, kapalicom je dodana kap deionizirane vode na dva paralelna zarezna te se ponovilo snimanje na prethodno opisani način (u komori je uz kapljicu vode bila podešena visoka relativna vlažnost kako kapljica ne bi isparavala). Nakon navedenih snimanja, uspoređene su slike kako bi se zaključilo dolazi li do samozacjeljivanja.



Slika 18. Uzorak sniman digitalnim optičkim mikroskopom u komori za kontrolu relativne vlažnosti pri  $Rh = 99\%$

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

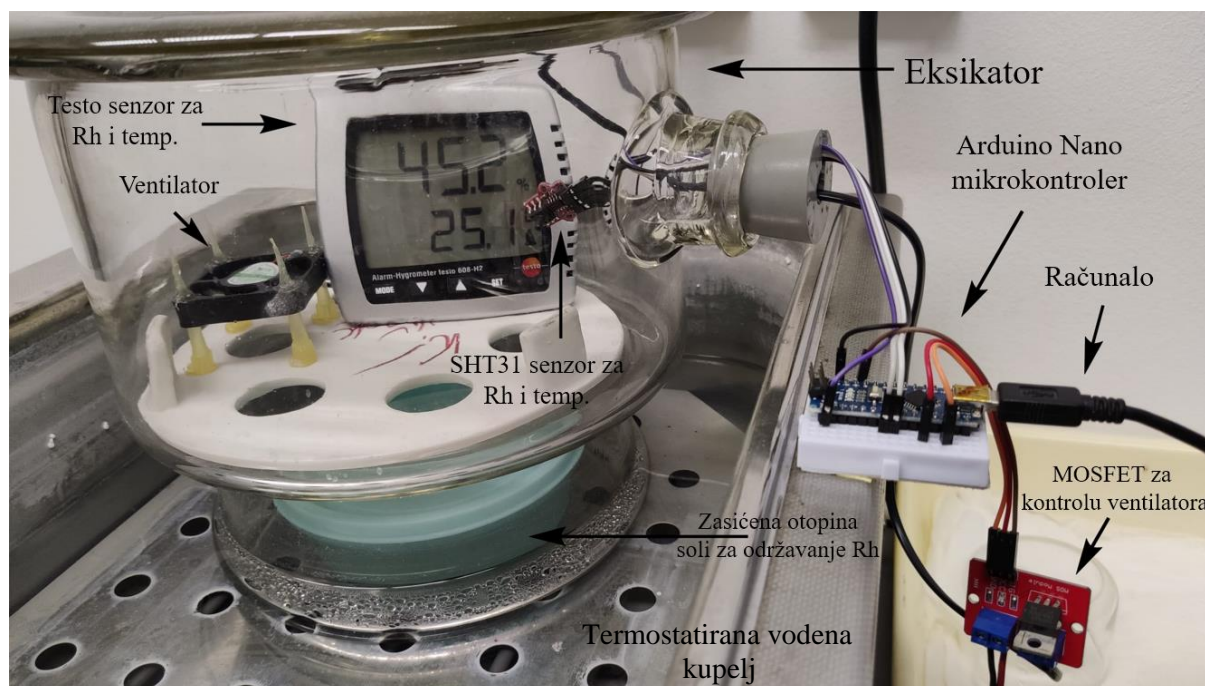
### 4.1. Komora za kontrolu relativne vlažnosti

Istraživanja koja su ispitivala utjecaj relativne vlažnosti atmosfere na svojstva višesloja zahtijevala su komoru u kojoj je moguće podešavanje i stabilno održavanje atmosfere željene relativne vlažnosti. U tu svrhu osmišljena je, konstruirana i ispitana komora za kontrolu relativne vlažnosti kućne izrade.

Prvobitna izvedba komore sastojala se od zasićene otopine određene soli koja se nalazila u eksikatoru termostatoranom na 25 °C pomoću vodene kupelji te računala s kamerom koje je u intervalima (svaku minutu) fotografiralo senzor temperature i relativne vlažnosti (*Testo 608-H2*). Podaci iz fotografija unosili su se u računalni program *Excel* te su se obrađivale vrijednosti relativne vlažnosti. Nedostaci ovakve komore bili su vrlo sporo postizanje željene relativne vlažnosti (otprilike 4 do 5 sati, ovisno o vrsti soli) te mukotrpno iščitavanje podataka s fotografija. Tim problemima doskočilo se uporabom ventilatora (*Sunon 12V*) te konstruiranjem uređaja za automatizirano prikupljanje podataka.

Za konačnu izvedbu komore potrebno je bilo koristiti novi senzor koji ima mogućnost spajanja na mikrokontroler. Mikrokontroler *Arduino Nano* poslužio je u tu svrhu na način da su na njega spojeni senzor (*SHT31*) za mjerenje temperature i relativne vlažnosti, tranzistor (*IRF520N*) s efektom polja na bazi spoja metal–oksid–poluvodič (engl. *MOSFET*) koji kontrolira rad ventilatora uz pomoć vanjskog napajanja od 9 V te računalo s računalnim programom kućne izrade (slika 19). Za programiranje mikrokontrolera korišten je računalni program *Arduino IDE* u kojem se odredio način prikupljanja podataka senzorom, vremensko paljenje i gašenje tranzistora, odnosno ventilatora te način slanja podataka računalnom programu za obradu istih. Računalni program za obradu podataka kućne izrade napravljen je u programskom paketu *Visual Studio* u programskom jeziku *C#* zbog olakšane izrade grafičkog sučelja. Prilikom pokretanja programa uspostavi se veza s mikrokontrolerom te se izabere način snimanja takav da se prvih sat vremena prikupljaju podaci uz upaljeni ventilator, a idućih sat vremena uz ugašeni ventilator kako bi se provjerila stabilnost željene relativne vlažnosti.





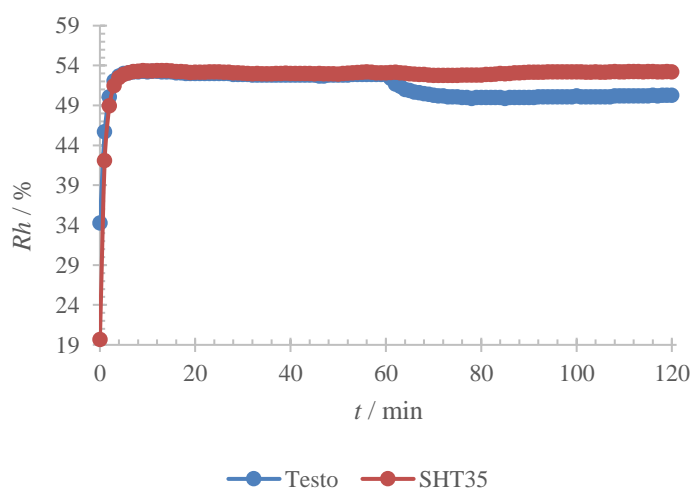
Slika 19. Komora za kontrolu relativne vlažnosti atmosfere s navedenim dijelovima

Način na koji se zasićene otopine različitih soli mogu koristiti u postizanju određene relativne vlažnosti prvi je opisao L. Greenspan 1976. godine.<sup>50</sup> Relativna vlažnost ustvari je omjer stvarne količine vodene pare u nekome obujmu u zraku i količine vodene pare koju bi sadržavao isti obujam kad bi vodena para bila zasićena. Tlak vodene pare iznad zasićene otopine neke soli uvijek je manji od one iznad čiste vode. Razlog tomu je što je voda prisutna u tekućoj i u plinovitoj fazi, dok su soli prisutne samo u tekućoj fazi, čime „razrjeđuju“ molekule vode i sprječavaju njihovo isparavanje. Koncentracija vode u plinskoj fazi, gdje nema iona s kojima voda interagira, određuje brzinu prijelaza molekula vode iz jedne faze u drugu. Na taj način sustav dolazi u ravnotežu u kojoj ima manje molekula vode u zraku iznad takve otopine, nego što bi bilo iznad čiste vode, a time je relativna vlažnost uvijek manja od 100 %. Navedene činjenice primjenjive su na sve otopine soli, bile one zasićene ili ne, no glavni razlog korištenja zasićenih otopina jest njihova stalna koncentracija. Mijenjanjem koncentracije soli u otopini mijenja se i tlak para vode iznad te otopine što nije pogodno za održavanje određene relativne vlažnosti.<sup>50,51</sup>

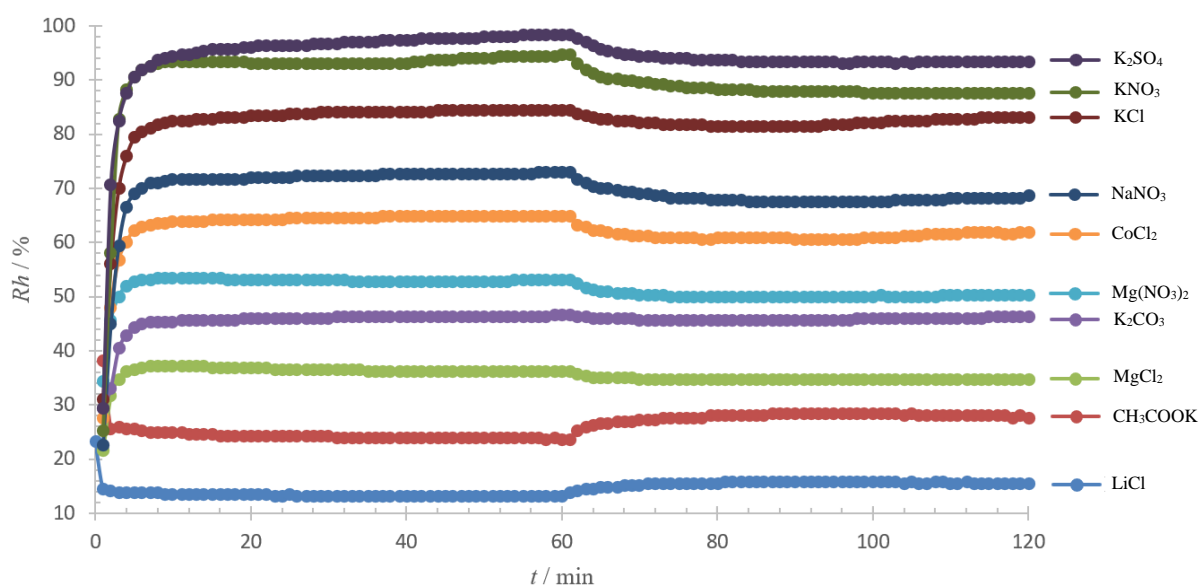
Na slici 20 može se usporediti ima li odstupanja jednog senzora od drugoga. Senzor *Testo 608-H2* ima mali pad u vrijednosti relativne vlažnosti prilikom gašenja ventilatora. Međutim, može se zaključiti da uz pomoć ventilatora dolazi do postizanja ravnoteže u prosjeku unutar 20 minuta, a jedan senzor od drugoga ne odstupa previše. Na slici 21 i 22 prikazane su kinetike uspostavljanja ravnotežnih vrijednosti relativnih vlažnosti iznad otopina navedenih soli u

komori za senzor *Testo 608-H2*, odnosno senzor *SHT31*. Dobiveni rezultati sažeto su prikazani i u tablici 1 iz koje se vidi da su *Rh* vrijednosti izmjerene s oba senzora jako bliske očekivanim vrijednostima. Iz svega navedenog zaključuje se da je izrađena aparatura pogodna za daljnje istraživanje.

Soli koje su korištene te ispitane u ovome radu s navedenim literaturnim *Rh* vrijednostima prikazane su u tablici 1.<sup>50</sup>

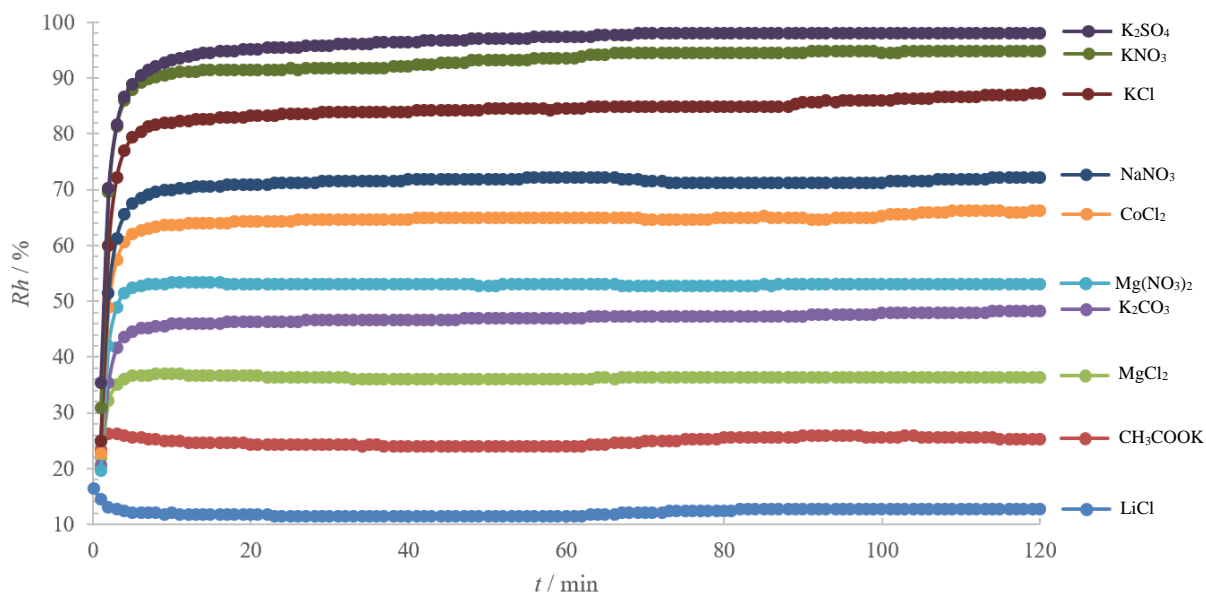


Slika 20. Usporedba ovisnosti relativne vlažnosti iznad zasićene otopine magnezijeva nitrata o vremenu za oba senzora



Slika 21. Ovisnost relativne vlažnosti zraka za 10 zasićenih otopina različitih soli o vremenu mjereno senzorom *Testo 608-H2*

$K_2SO_4$



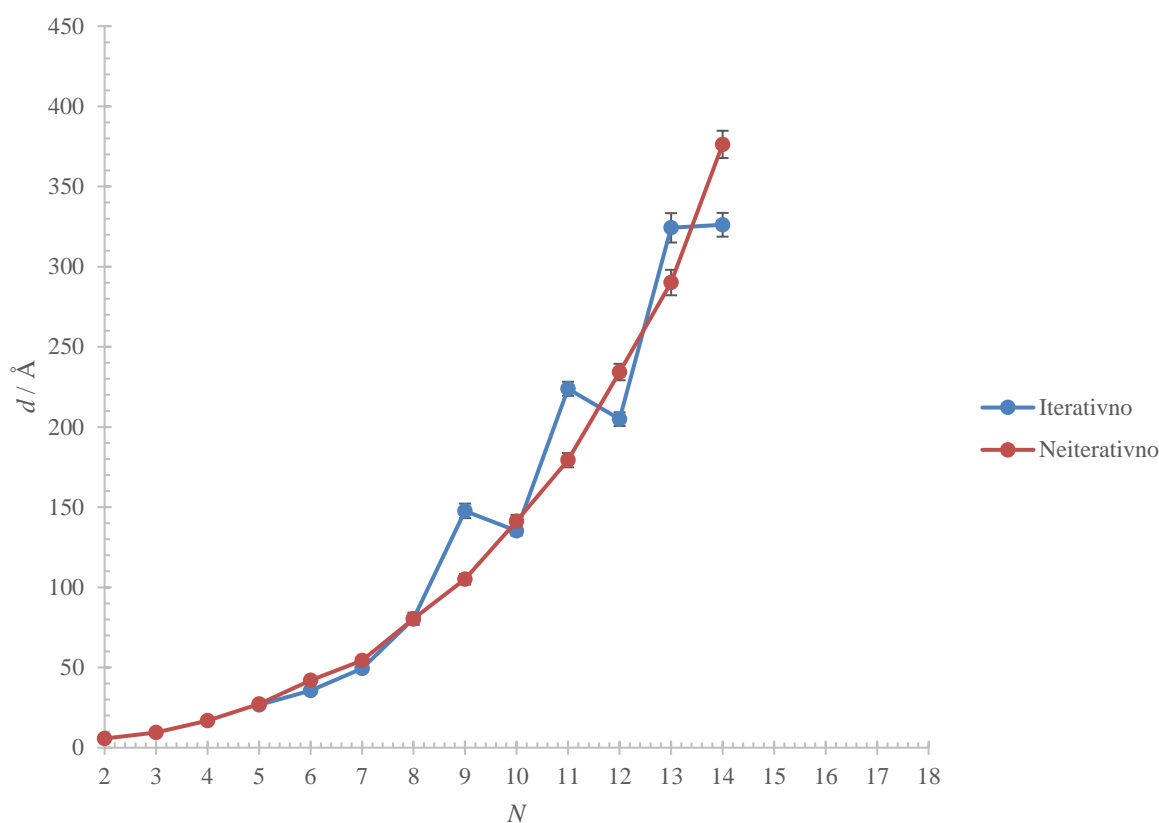
Slika 22. Ovisnost relativne vlažnosti zraka za 10 zasićenih otopina različitih soli o vremenu mjereno senzorom *SHT31*

Tablica 1. Usporedba vrijednosti ravnotežnih relativnih vlažnosti za navedene soli korištenjem oba senzora s literaturnim vrijednostima. Vremena  $t_1$  i  $t_2$  su potrebna vremena za postizanje ravnoteže za senzor *Testo*, odnosno *SHT31*. Vrijednosti  $Rh_1$  i  $Rh_2$  su prosječne vrijednosti relativnih vlažnosti za zadnjih 10 minuta (od 50 do 60 minute) mjerenja s upaljenim ventilatorom

Sol	$t_1$ /min	$t_2$ /min	$Rh_1$ / %	$Rh_2$ / %	$Rh_L$ / %	$ Rh_1 - Rh_L $ / %	$ Rh_2 - Rh_L $ / %
LiCl	5,0	15,0	13,1	11,4	11,3	1,8	0,1
CH <sub>3</sub> COOK	20,0	20,0	23,8	23,9	22,5	1,3	1,4
MgCl <sub>2</sub>	15,0	6,0	36,2	36,2	32,8	3,4	3,4
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15,0	30,0	46,4	46,9	43,2	3,3	3,7
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,0	10,0	52,9	53,1	52,9	0,0	0,2
CoCl <sub>2</sub>	15,0	30,0	64,9	64,9	64,9	0,0	0,0
NaNO <sub>3</sub>	15,0	35,0	72,9	72,1	74,3	1,4	2,2
KCl	30,0	30,0	84,6	84,2	84,3	0,2	0,1
KNO <sub>3</sub>	10,0	30,0	94,3	93,4	93,6	0,7	0,2
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	55,0	71,0	98,2	97,3	97,6	0,6	0,3

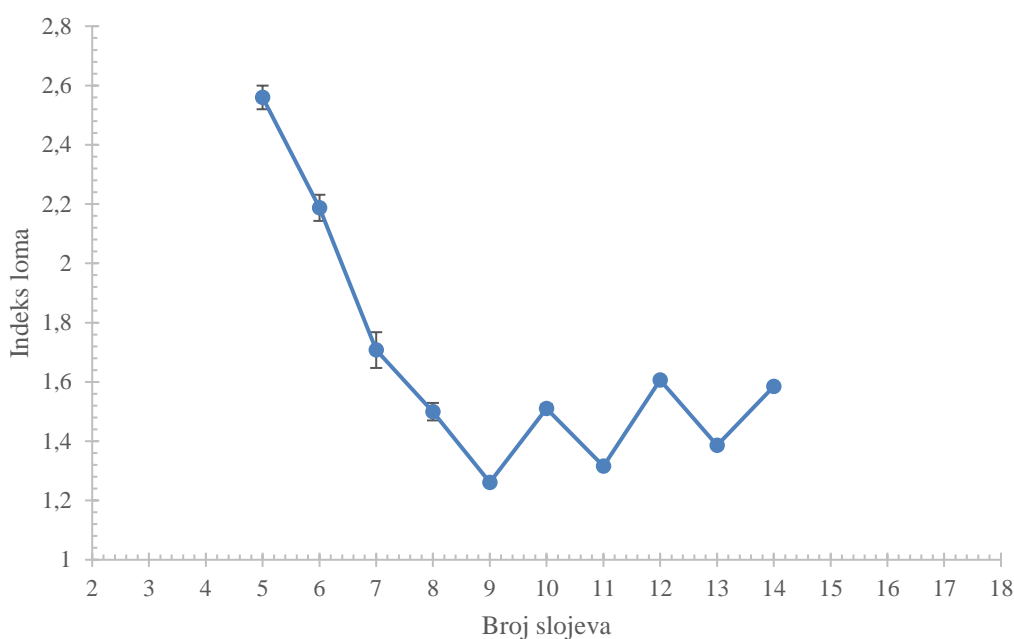
## 4.2. Rast višesloja CS/PAA

Porast debljine i promjena indeksa loma filma elipsometrijski su praćeni nakon svakog adsorpcijskog ciklusa za slučaj formiranja višesloja od 14 slojeva. Snimano je 20 mjesta na uzorku iterativnom i neiterativnom metodom kako bi se utvrdilo ima li odstupanja u debljini filma između ta dva načina. Na slici 23 može se vidjeti eksponencijalan rast filma za prvih 14 slojeva, no to ne znači da će višesloj nastaviti rasti eksponencijalno. Naime, von Klitzing i suradnici pokazali su da za sustav hijaluronska kiselina/poli-L-lizin dolazi do prijelaza iz eksponencijalnog rasta u linearni na 18. sloju zbog čega se ne može sa sigurnošću tvrditi da ovaj film nastavlja rasti eksponencijalno.<sup>52</sup> Pojava takvog prijelaza objašnjena je dvaju modelima: modelom hrapavosti i modelom difuzije. Model hrapavosti govori kako adsorpcijom slojeva dolazi do formiranja otoka na površini (visoka hrapavost površine) sve do prijelaza kada se događa srastanje/sjedinjenje tih otoka u kompaktni film čime dolazi do jednolikog rasta debljine. Model difuzije govori o postojanju dvaju područja, koji nastaju tek nakon prijelaza eksponencijalnog rasta u linearni, područje difuzije i područje restrukturiranja. Prije prijelaza postoji samo područje difuzije u kojem polielektroliti mogu difundirati, a nakon prijelaza stvara se područje restrukturiranja u kojem je difuzija, koja je bliža površini filma, „zabranjena“. Područje restrukturiranja je gušće i vrlo stabilne debljine čime uzrokuje linearan rast.<sup>52</sup> Tyrode i suradnici, pokazali su da ovakav sustav ima nelinearan rast s povećanjem brzine rasta nakon 8 do 9 slojeva, a uzrok tomu su stvaranje velikih agregata na površini i zasjenjenje negativnog naboja silicija koji onda sve slabije utječe na nadolazeće polielektrolitne slojeve.<sup>53</sup>



Slika 23. Ovisnosti debljine višesloja CS/PAA o broju adsorbiranih polielektrolitnih slojeva za iterativno i neiterativno elipsometrijsko mjerenje

Što se tiče indeksa loma, za neiterativna mjerenja uzeta je literaturna vrijednost indeksa loma sustava CS/PAA od 1,46.<sup>19</sup> Stalni indeks loma u neiterativnom mjerenju razlog je postojanja kontinuirane linije porasta debljine na slici 23, gdje se kod iterativnog mjerenja (indeks loma računa u isto vrijeme kada i debljinu) vidi cik-cak trend. Uzrok neravnomjernom porastu debljine filma u iterativnim mjerenjima jest promjena zadnjeg sloja na filmu. Vrijednosti indeksa loma višesloja razlikuju se ovisno je li zadnji sloj kitozan ili poli(akrilna kiselina), a obzirom da se debljina računa korištenjem indeksa loma, koji također prati cik-cak trend (slika 24), doći će do navedenog načina porasta debljine. Vrijednosti indeksa loma filma s neparnim brojem slojeva (zadnji sloj je CS) je manji od filma s parnim brojem slojeva (zadnji sloj je PAA). Prosječni indeks loma za film od 13 slojeva je 1,39, dok je za film od 14 slojeva 1,58.



Slika 24. Ovisnost indeksa loma o broju slojeva višesloja CS/PAA

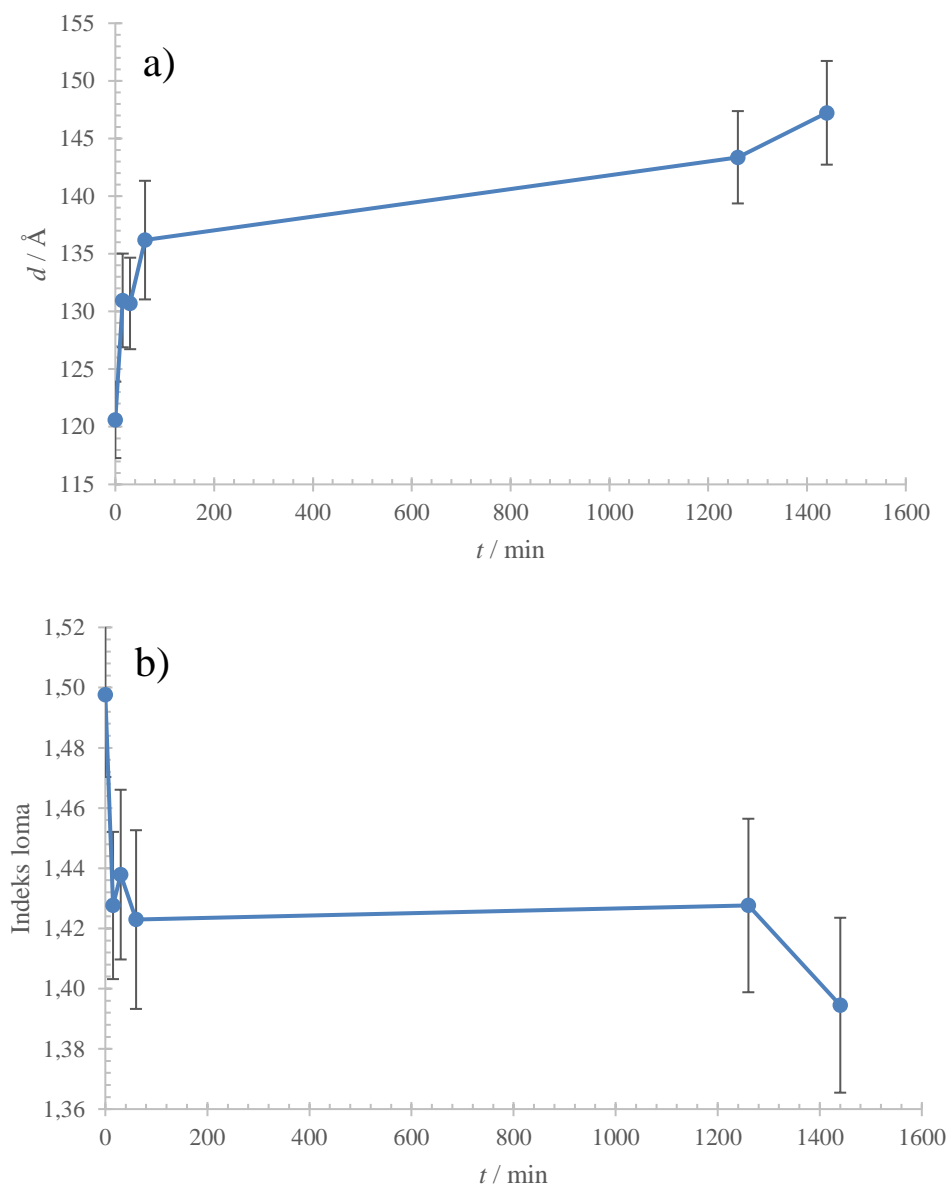
Na slikama 23 i 24 može se uočiti nedostatak iterativno mjerenih podataka za prva četiri sloja, a razlog tomu je nemogućnost mjerenja indeksa loma, a time i debljine, za filmove tanje od 20 Å. Također se na slici 24 može uočiti odstupanje vrijednosti indeksa loma od literaturne za prvih 8 slojeva. Što je film deblji to će iterativno mjerena vrijednost indeksa loma biti točnija. Iterativno i neiterativno dobivene vrijednosti debljine vrlo se dobro preklapaju, zbog čega je nakon 8 slojeva bolje koristiti iterativni način mjerenja kako bi se dobio realniji uvid u indeks loma snimanog uzorka.

U svrhu dobivanja debljih filmova, pripravljene su otopine CS i PAA s pozadinskom soli. Koncentracija otopine natrijeva klorida, koji je korišten kao pozadinska sol, bila je 0,1 mol/L. Debljina je mjerena nakon svakog sloja za 5 slojeva te je uočeno da ne dolazi do adsorpcije polielektrolita na površinu. Razlog tomu vrlo je vjerojatno narušavanje elektrostatskih interakcija i vodikovih veza uslijed povećanja ionske jakosti otopine, čime ne dolazi do formiranja višesloja.

### 4.3. Bubrenje i skupljanje višesloja

Reverzibilnost bubrenja omogućila bi kontroliranu i širu primjenu ovakvih nanofilmova, stoga je bilo potrebno istražiti je li ovaj proces povratan ili nepovratan. Prvo se elipsometrijski ispitivalo bubrenje filma, tj. promjena debljine i indeksa loma filma u vremenu nakon naglog

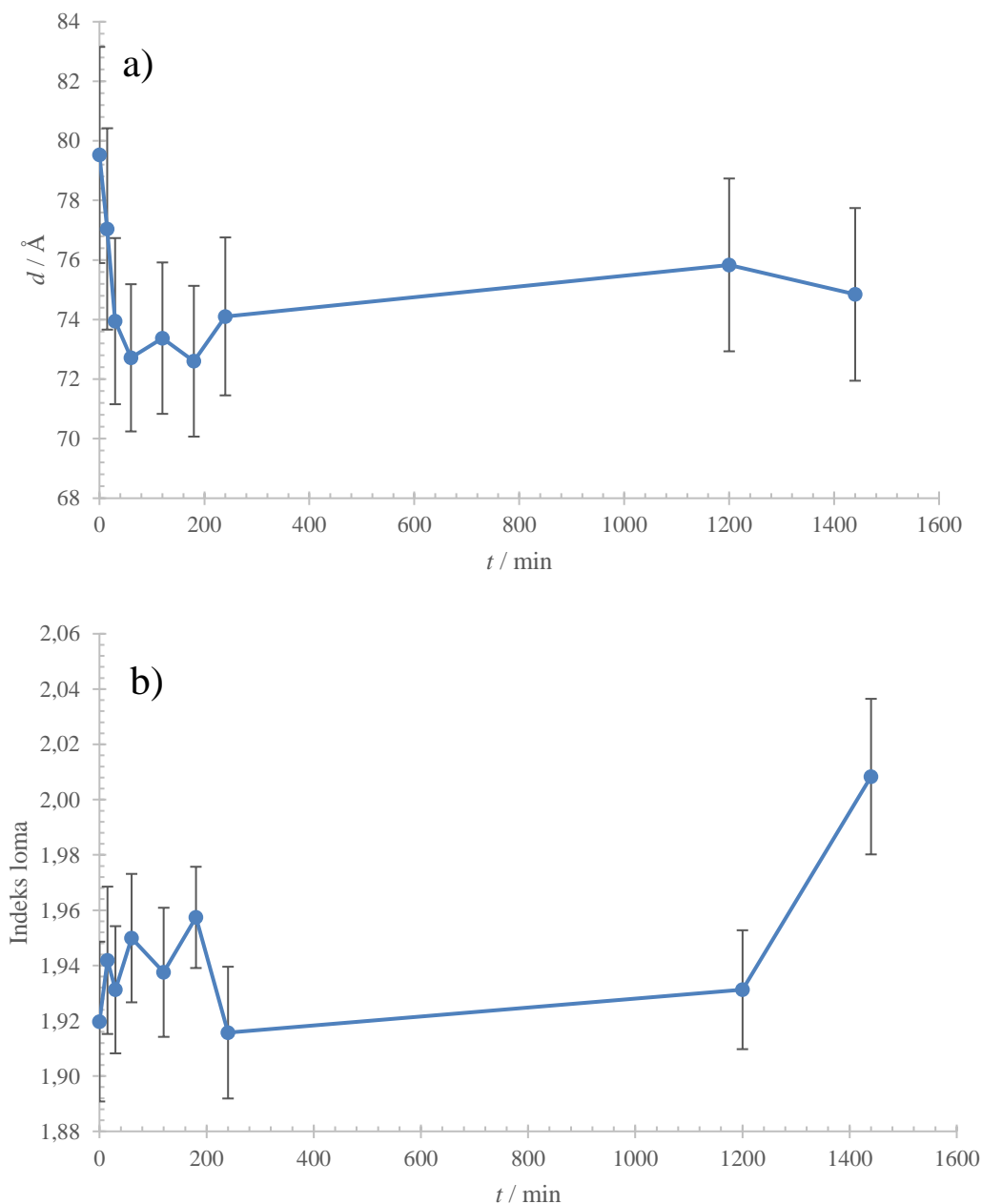
povećanja relativne vlažnosti s  $< 3 \%$  na  $50 \%$ . Nakon izlaganja višesloja atmosferi jako niske  $Rh$  vrijednosti ( $< 3 \%$ ), film je postavljen u komoru za kontrolu relativne vlažnosti gdje je  $Rh$  bila oko  $50 \%$ , a film je u određenim vremenskim intervalima izvađen iz komore i brzo je učinjeno mjerenje na elipsometru iterativnim putem (slika 25).



Slika 25. Ovisnost a) debljine i b) indeksa loma filma CS/PAA od 10 slojeva o vremenu provedenom pri  $50 \%$  relativne vlažnosti. Uzorak je prethodno proveo 24 h pri niskoj  $Rh$  ( $< 3 \%$ ) te su elipsometrijska mjerenja provedena iterativno

Nakon prethodno navedenog eksperimenta, isti uzorak postavljen je u komoru na relativnu vlažnost  $99 \%$  tako da maksimalno nabubri. Nakon 24 sata provedenih pri visokoj relativnoj

vlažnosti, istim postupkom praćene su promjene debljine i indeksa loma filma u vremenu pri  $Rh = 50\%$  (slika 26).

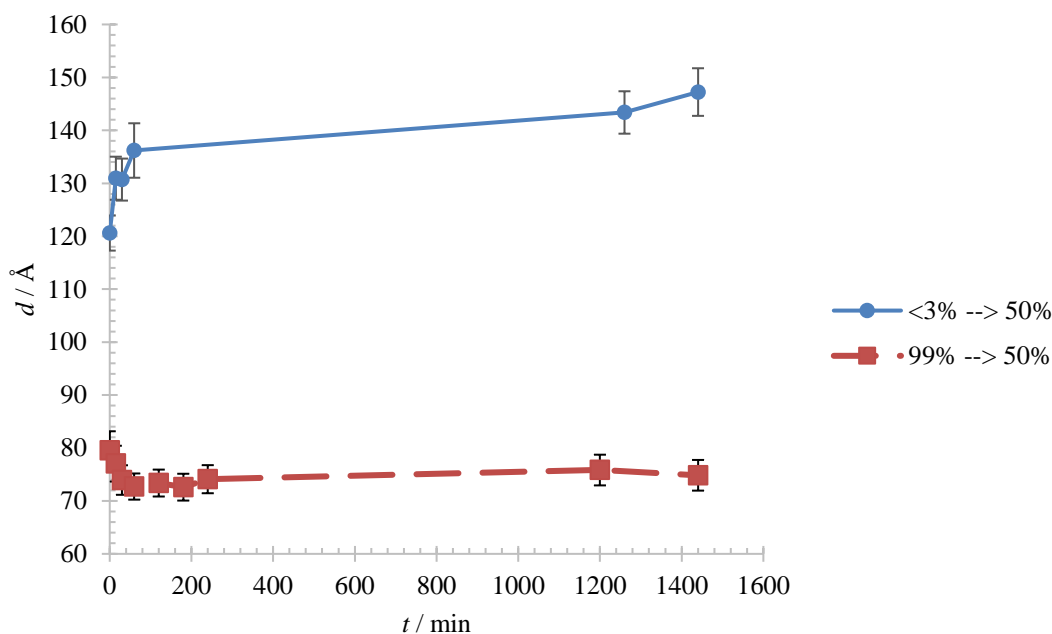


Slika 26. Ovisnost a) debljine i b) indeksa loma filma CS/PAA od 10 slojeva o vremenu provedenom pri 50 % relativne vlažnosti. Uzorak je prethodno proveo 24 h pri visokoj  $Rh$  (> 99%) te su mjerenja provedena iterativno

Interesantna pojava koja je opažena nakon izlaganja uzorka visokoj relativnoj vlažnosti 24 sata jest smanjenje debljine uzorka i povećanje indeksa loma. Unatoč očekivanom velikom porastu debljine nakon izlaganja 99 %  $Rh$  došlo je do pada debljine filma od otprilike 54 %, odnosno



sa 147 Å na 79 Å, a indeks loma je porastao s 1,39 na 1,92. Ta pojava ukazuje na ireverzibilnost procesa bubrenja (slike 25 a) i 26 b)). Kada bi ovaj proces bio reverzibilan, na slici 27 uočile bi se iste vrijednosti debljina pri niskoj i visokoj relativnoj vlažnosti, neovisno o putu kojim je došlo do te promjene. Pretpostavlja se da pri visokoj relativnoj vlažnosti dolazi do rekonstrukcije ili kemijske reakcije unutar samog filma.



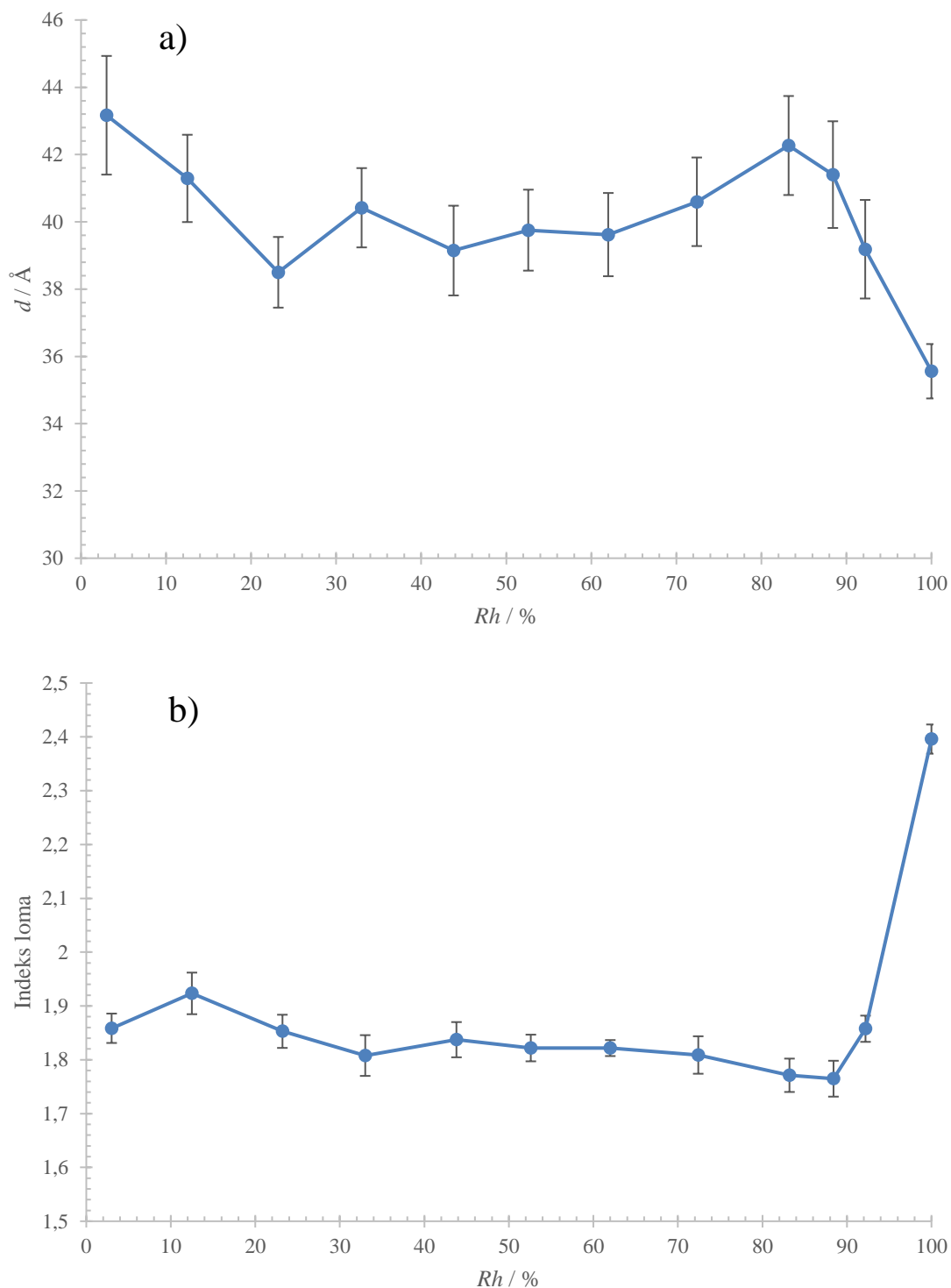
Slika 27. Vremenska promjena debljine višesloja CS/PAA nakon izlaganja filma s niske relativne vlažnosti (< 3 %) na 50 % (plava puna linija) i s visoke relativne vlažnosti (> 99 %) na 50 % (crvena isprekidana linija)

Na temelju prethodno navedenih rezultata utvrđeno je da je optimalno vrijeme bubrenja uzorka u komori, pri odgovarajućoj relativnoj vlažnosti, 30 minuta. U skladu s tim podatkom izvođena su daljnja mjerenja.

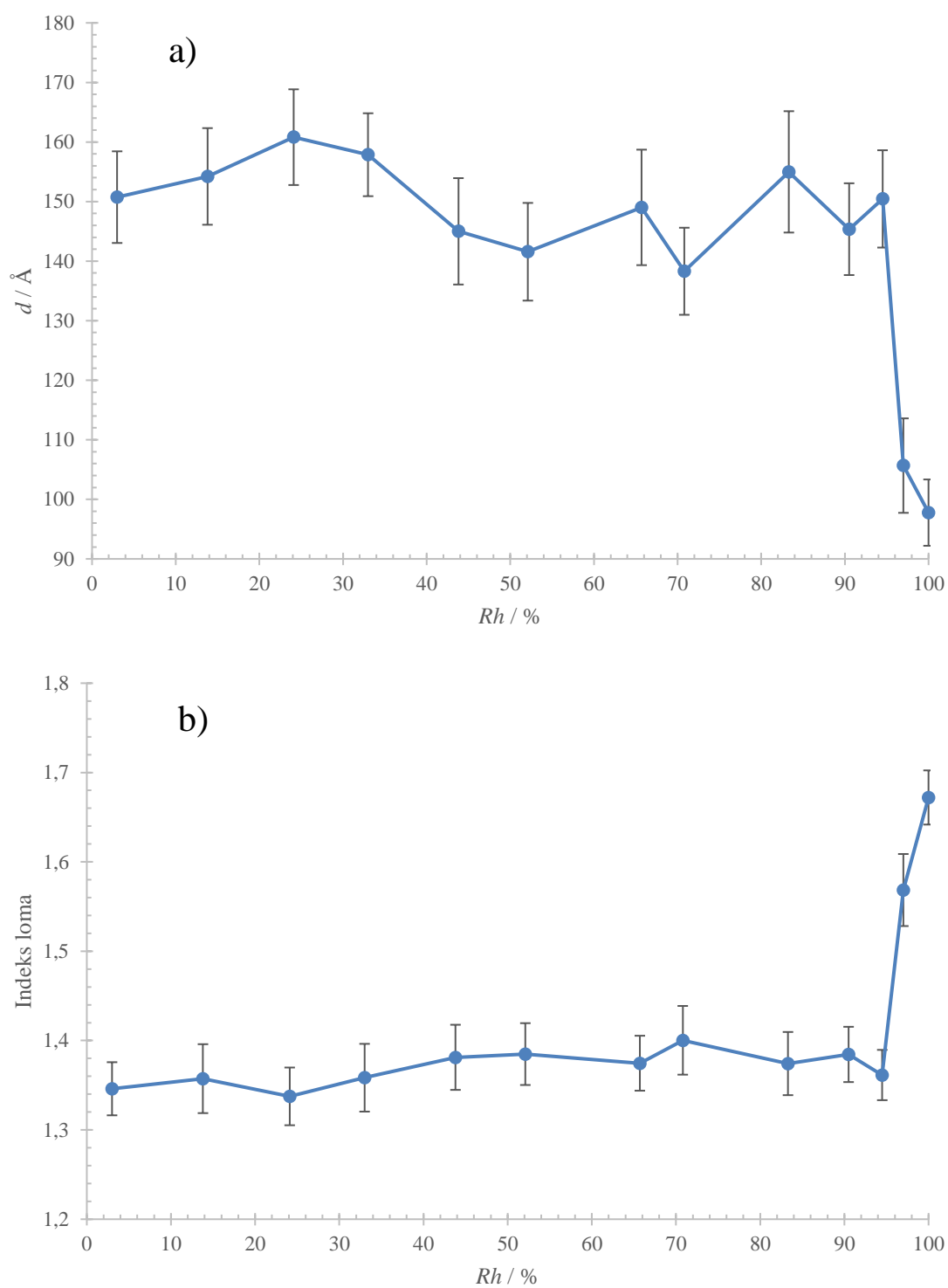
#### 4.4. Utjecaj broja slojeva u filmu CS/PAA na bubrenje

Elipsometrijskim mjerenjima iterativnim putem praćeno je kako promjena relativne vlažnosti utječe na bubrenje višesloja, odnosno na debljinu i indeks loma. Proučavani su višeslojevi od 6, 10, 14 i 30 slojeva, na način da ih se nakon 24 sata na vrlo niskoj relativnoj vlažnosti postepeno postavljalo na sve višu relativnu vlažnost, do u konačnici 100 %. Zanimljiva pojava koja se mogla uočiti i kod proučavanja histereze bubrenja jest karakterističan pad u debljini i

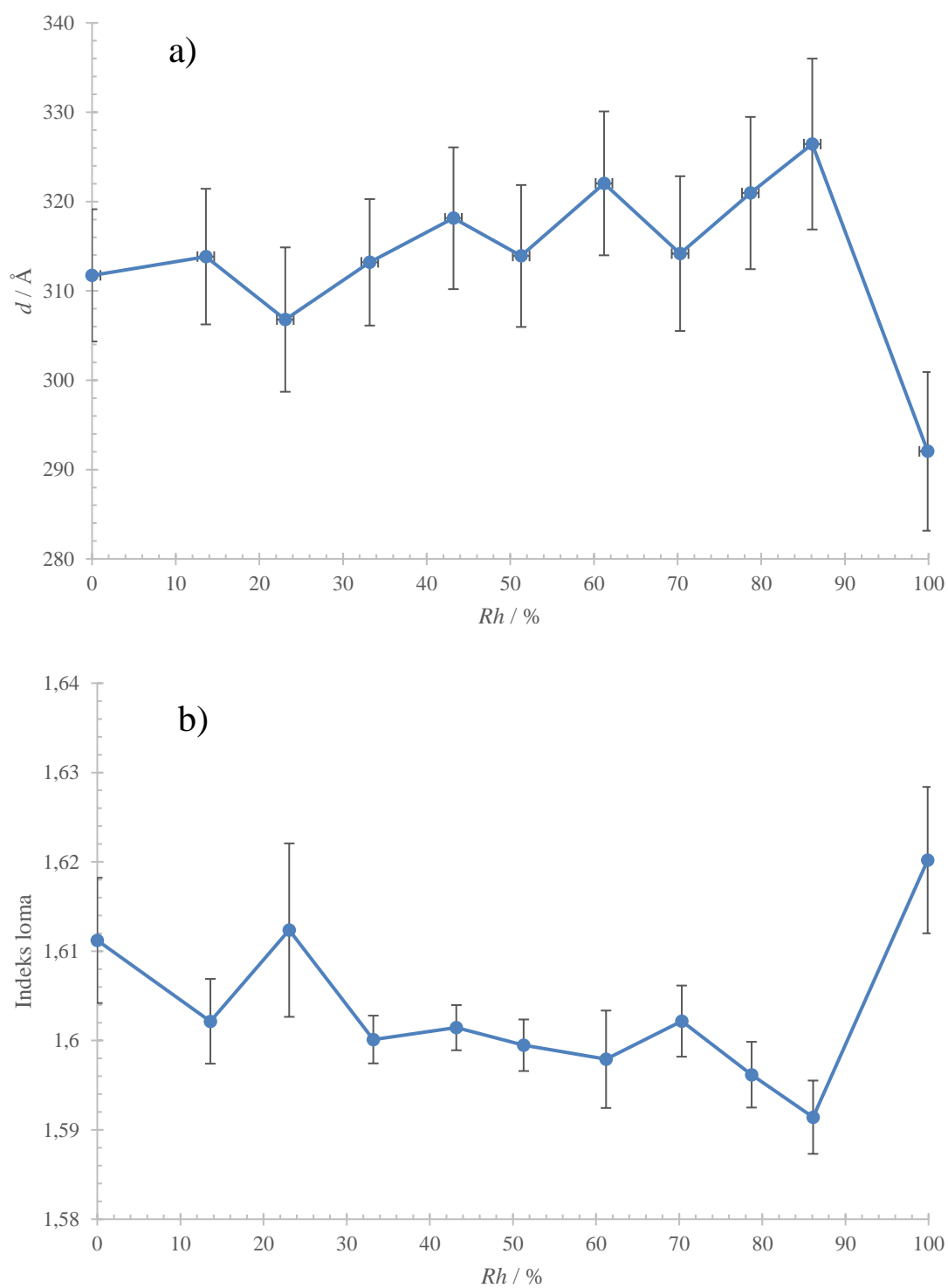
porast indeksa loma nakon izlaganja uzorka visokoj relativnoj vlažnosti (iznad 90 %), za sve uzorke osim za višesloj od 30 slojeva (slike 28–31).



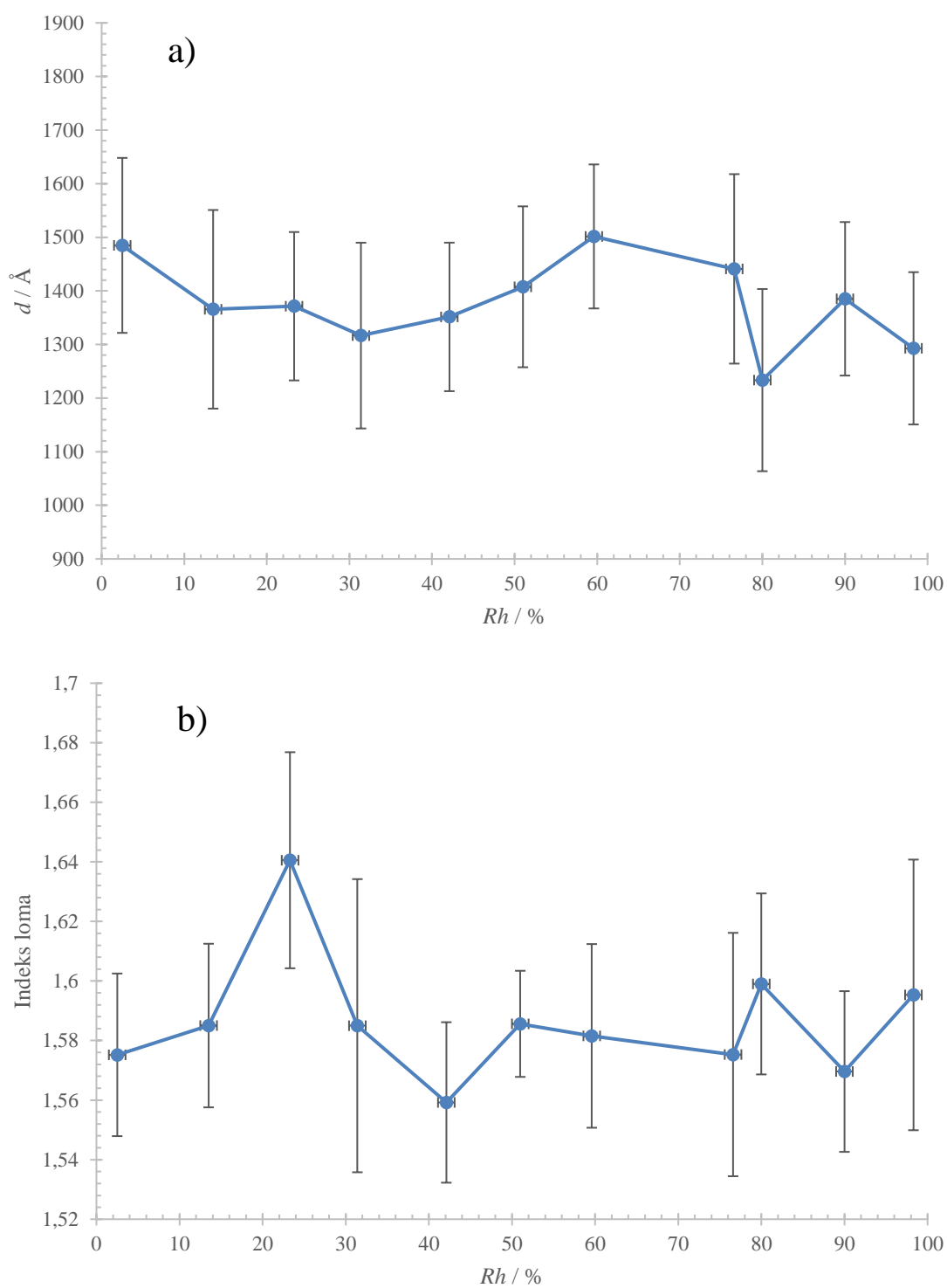
Slika 28. Ovisnost a) debljine višesloja i b) indeksa loma o relativnoj vlažnosti atmosfere za film CS/PAA od 6 slojeva



Slika 29. Ovisnost a) debljine višesloja i b) indeksa loma o relativnoj vlažnosti atmosfere za film CS/PAA od 10 slojeva



Slika 30. Ovisnost a) debljine višesloja i b) indeksa loma o relativnoj vlažnosti atmosfere za film CS/PAA od 14 slojeva



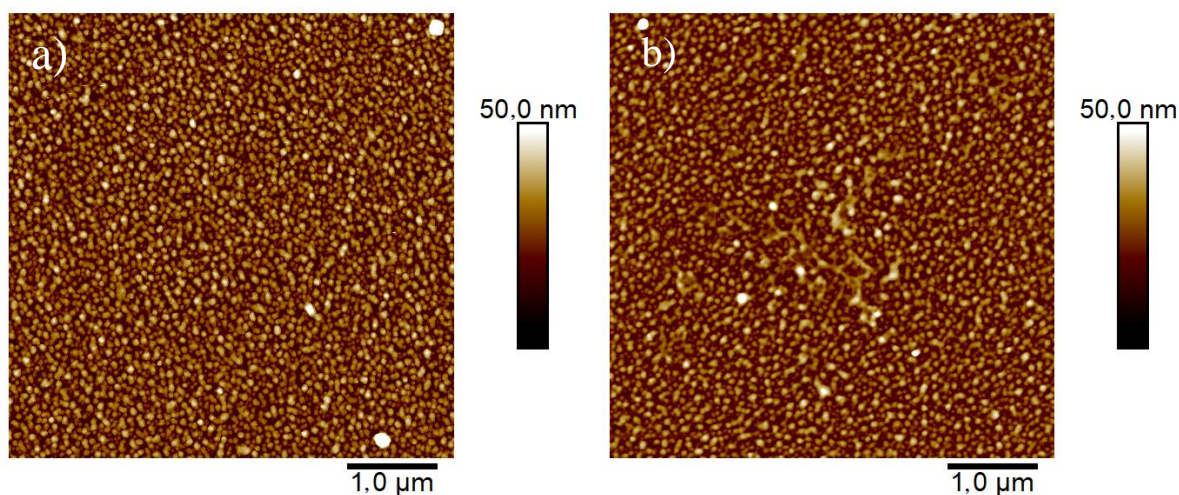
Slika 31. Ovisnost a) debljine višesloja i b) indeksa loma o relativnoj vlažnosti atmosfere za film CS/PAA od 30 slojeva

Jedino je film od 14 slojeva pokazao blago bubrenje s povećanjem relativne vlažnosti, dok se uzorcima od 6, 10 i 30 slojeva debljina ne mijenja s promjenom vlažnosti atmosfere.

#### 4.5. Morfološke karakteristike površine višesloja CS/PAA

Za proučavanje utjecaja visoke relativne vlažnosti na morfologiju filma, korišten je mikroskop atomskih sila. Mjerenja su izvođena na filmu od 10 slojeva prije i poslije izlaganja atmosferi s relativnom vlažnošću od 99 %. Veličine važne za opis strukture i morfologije površine su prosječna hrapavost ( $R_a$ ), RMS hrapavosti ( $R_q$ ), udio prekrivenosti površine ( $Q$ ) te visinski profil na zarezu napravljenom oštrom pincetom (debljina filma).

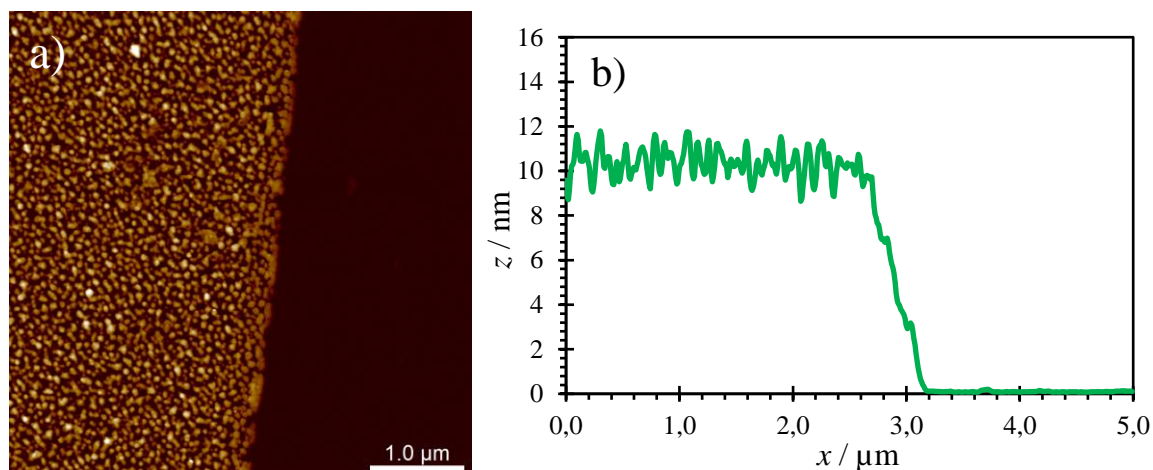
Na slici 32 a) vidi se puno malih i više-manje jednolikih otoka na površini uzorka gdje je prosječna hrapavost ( $6,14 \pm 0,17$ ) nm, RMS hrapavosti je ( $7,55 \pm 0,25$ ) nm, a prekrivenost površine je ( $57,7 \pm 0,8$ ) %. Na slici 32 b) može se uočiti srastanje otoka nakon izlaganja uzorka visokoj relativnoj vlažnosti 48 sati, što rezultira smanjenjem hrapavosti i prekrivenosti gdje je prosječna hrapavost ( $5,32 \pm 0,08$ ) nm, RMS hrapavosti ( $6,60 \pm 0,25$ ) nm, a prekrivenost površine ( $54,4 \pm 0,2$ ) %.



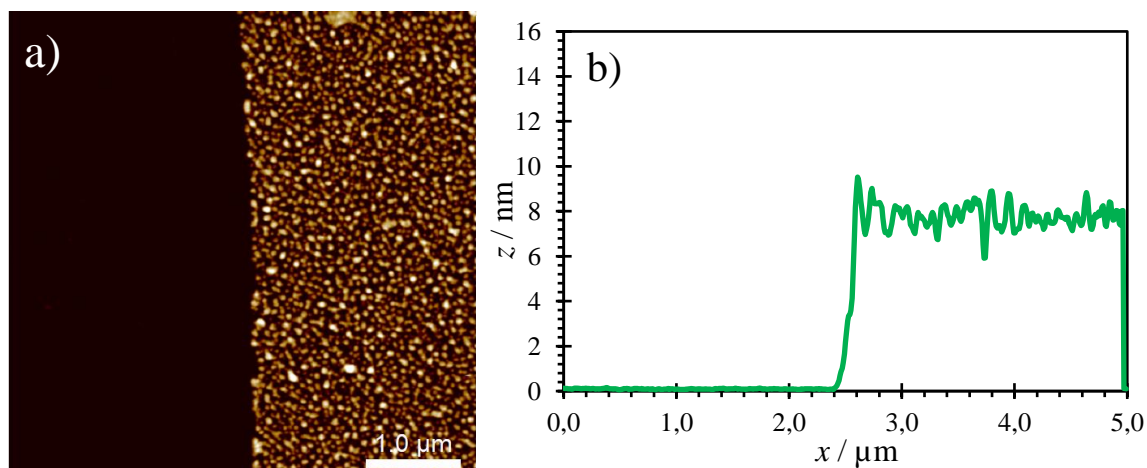
Slika 32. AFM prikazi  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  površine višesloja CS/PAA od 10 slojeva: a) za uzorak prije izlaganja visokoj relativnoj vlažnosti i b) za uzorak nakon izlaganja visokoj relativnoj vlažnosti (99 %) 48 sati

Debljina višesloja CS/PAA određena je na zarezu prije i poslije izlaganja visokoj relativnoj vlažnosti. Razlika u morfologiji između filma i supstrata prikazana je na slikama 33 a) i 34 a). Agregati na granici između supstrata i filma uzrokovani su mehaničkim nakupljanjem višesloja prilikom povlačenja pincete te ih se treba zanemariti. Što se tiče prosječnih visinskih profila, oni ukazuju na promjenu u debljini, pa je tako prosječna debljina filma prije izlaganja visokoj relativnoj vlažnosti iznosila ( $10,3 \pm 0,6$ ) nm, a nakon izlaganja ( $7,7 \pm 0,6$ ) nm (slike 33 b) i 34

b)). Uzrok ovakvog smanjenja debljine vrlo je vjerojatno smanjenje gustoće otoka koje formiraju polielektroliti na površini supstrata i njihovo srastanje (tablica 2). Vrlo vjerojatno visoka relativna vlažnost pogoduje rekonstrukciji polielektrolitnih lanaca unutar filma, no moguće je da dolazi i do kemijske reakcije.



Slika 33. a) AFM prikaz  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  površine višesloja CS/PAA od 10 slojeva i zreza prije izlaganja visokoj relativnoj vlažnosti, b) prosječni visinski profil na zrezu za navedeni uzorak prije izlaganja visokoj relativnoj vlažnosti



Slika 34. a) AFM prikaz  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  površine višesloja CS/PAA od 10 slojeva i zreza nakon izlaganja visokoj relativnoj vlažnosti 48 sati, b) prosječni visinski profil na zrezu za navedeni uzorak nakon izlaganja visokoj relativnoj vlažnosti 48 sati

Tablica 2. Usporedba prosječnih vrijednosti RMS hrapavosti, prosječnih hrapavosti, prekrivenosti površine te debljine filma mjerene pomoću AFM-a i pomoću elipsometra, za film prije i poslije izlaganja visokoj relativnoj vlažnosti

<i>Rh</i> = 50 %			<i>Rh</i> = 100 %		
	Prosjek	Stand. Pogreška		Prosjek	Stand. Pogreška
$R_q$ / nm	7,55	0,25	$R_q$ / nm	6,6	0,25
$R_a$ / nm	6,14	0,17	$R_a$ / nm	5,32	0,08
$Q$ / %	57,7	0,8	$Q$ / %	54,4	0,2
$d(\text{AFM})$ / nm	10,3	0,6	$d(\text{AFM})$ / nm	7,7	0,6
$d(\text{Elipsometar})$ / nm	14,2	0,8	$d(\text{Elipsometar})$ / nm	10,6	0,8

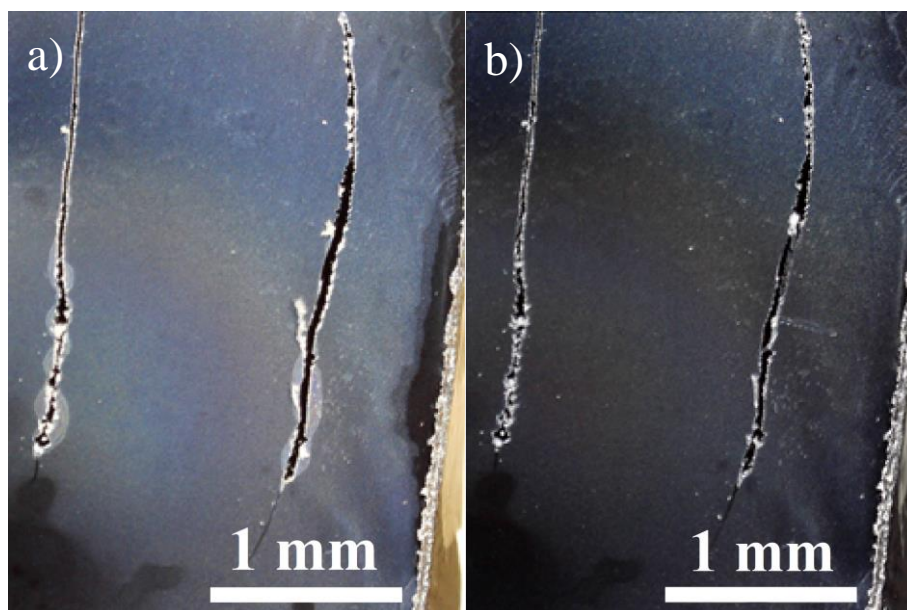
#### 4.6. Samozacjeljivanje

Svojstvo samozacjeljivanja ispitano je na filmu CS/PAA od 60 slojeva tako što je digitalnim optičkim mikroskopom prvo praćena površina sa zarezima pri visokoj relativnoj vlažnosti (99 %). Razlika u izgledu zareza nakon 72 sata pri visokoj relativnoj vlažnosti vidi se na slici 35. Krhotine nastale povlačenjem pincete po uzorku su nakon otprilike 5 sati pri visokoj relativnoj vlažnosti postale mobilne i stopile se s ostatkom filma. Vidljiva je i promjena u optičkim svojstvima filma oko zareza, od mliječnog postaje transparentniji upijanjem vlage iz atmosfere. Izlaganjem oštećenih uzoraka visokoj relativnoj vlažnosti dolazi do neznatnog samozacjeljivanja u roku od 72 sata.

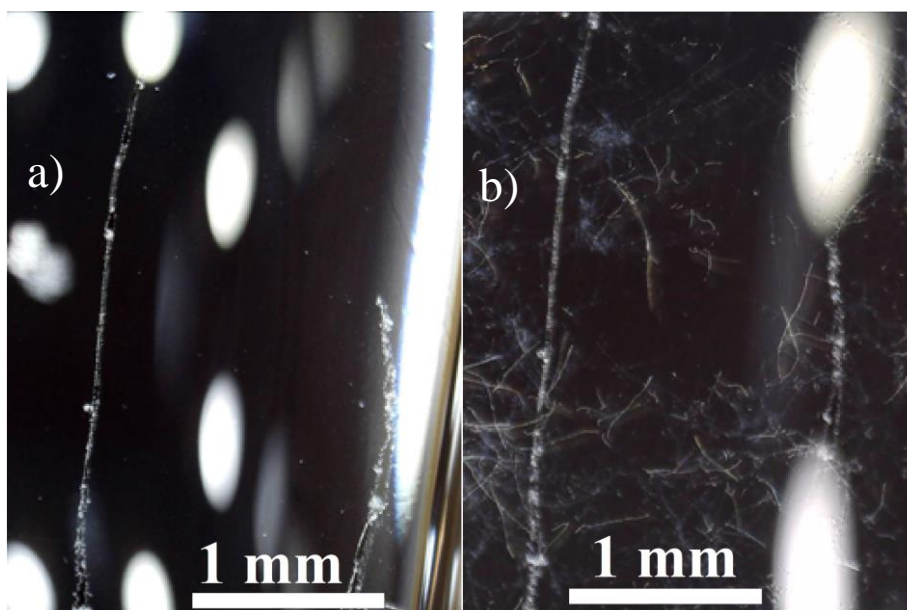
Nakon izlaganja visokoj relativnoj vlažnosti, na zareze je kapnuta deionizirana voda te se uzorak pratio 96 sati na prethodno navedeni način. Razlika u izgledu zareza nakon ovakvog tretmana vidi se na slici 36.

Značajnije samozacjeljivanje može se uočiti nakon tretiranja vodom, no i dalje je to vrlo spor proces. Liu i suradnici, također su ispitivali samozacjeljivanje višesloja CS/PAA od 60 slojeva, gdje je do samozacjeljivanja došlo nakon 10 minuta u vodi.<sup>4</sup> Na slici 36 b) mogu se uočiti vlaknaste niti nepoznatog porijekla koje su se pojavile u kapljici. Na kraju, uzorak je osušen inertnim plinom te se na slici 37 mogu uočiti zaostala vlakna na površini višesloja.

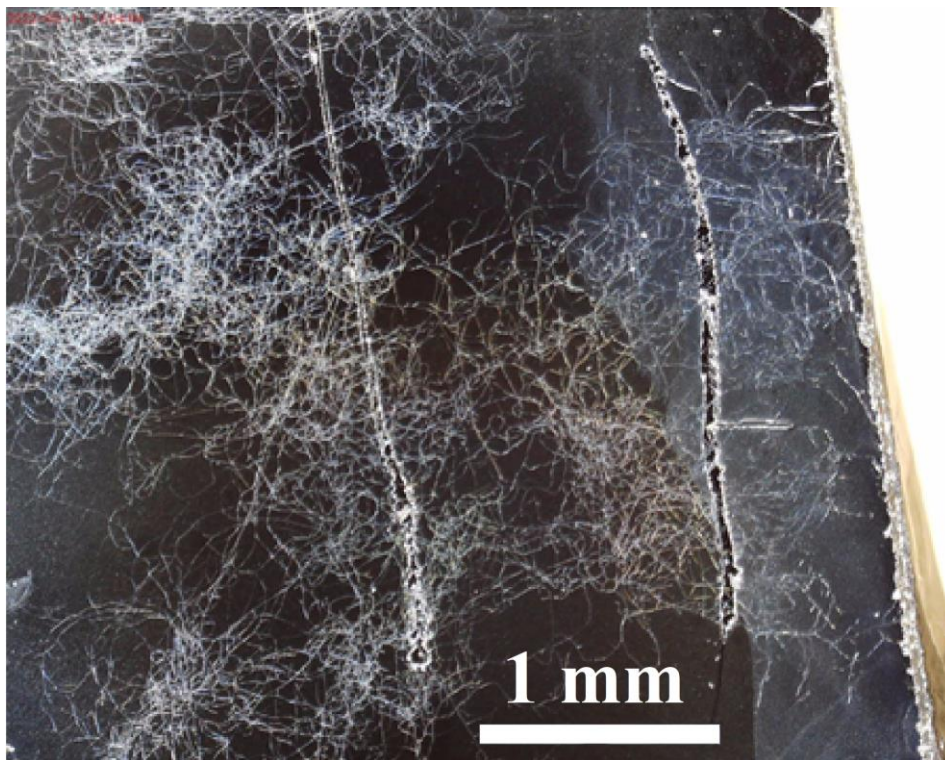




Slika 35. Fotografija površine filma CS/PAA od 60 slojeva a) prije i b) poslije izlaganja velikoj relativnoj vlažnosti (99 %) 72 h



Slika 36. Fotografija površine filma CS/PAA od 60 slojeva a) prije i b) poslije izlaganja deioniziranoj vodi 96 h



Slika 37. Fotografija površine filma CS/PAA od 60 slojeva nakon tretiranja vodom i sušenja

## § 5. ZAKLJUČAK

U svrhu ispitivanja bubrenja i samozacjeljivanja polielektrolitnog višesloja kitozan/poli(akrilna kiselina) uspješno su pripremljeni filmovi od 6, 10, 14, 30 i 60 slojeva sloj po sloj metodom na površini supstrata od silicija. U slučaju pripreme filma CS/PAA s 10 slojeva uz dodanu pozadinsku sol ( $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$ ) u otopine polielektrolita, nije uočeno nastajanje višesloja. Elipsometrijskim mjerenjima dokazano je da debljina filma raste eksponencijalno do 14. sloja. Mikroskopijom atomskih sila dobiven je bolji uvid u način formiranja višesloja. Uočeno je da dolazi do stvaranja više-manje pravilnih otoka nanometarskih dimenzija, pa bi se modelom hrapavosti mogao objasniti i eksponencijalni rast višesloja.<sup>52</sup>

Komora za kontrolu relativne vlažnosti atmosfere uspješno je dizajnirana, konstruirana te ispitana kako bi istraživanje svojstva bubrenja i samozacjeljivanja bilo moguće. Uzorci su izloženi različitim relativnim vlažnostima u komori te je praćena debljina filma. Ustanovljeno je da pripremljeni višeslojevi CS/PAA ne bubre značajno te da sama debljina i broj slojeva ne utječu na bubrenje. Također, proces bubrenja nije reverzibilan što je pokazano na uzorku s 10 slojeva. Elipsometrijskim mjerenjima pri vlažnostima višim od 90 % opažena je zanimljiva pojava. Debljina filmova od 6, 10 i 14 slojeva se smanjila, a indeks loma povećao pri velikoj vlažnosti, dok kod uzorka s 30 slojeva nije došlo do smanjenja debljine. Razlog tomu vrlo je vjerojatno rekonstrukcija filma na površini supstrata koja nastaje kada se polimernim lancima pri velikom udjelu vode u filmu da dovoljno slobode za kretanje.

U konačnici, izlaganjem filma od 60 slojeva visokoj relativnoj vlažnosti tijekom 72 sata došlo je do neznatnog samozacjeljivanja mehaničkih oštećenja na površini. Kap deionizirane vode koja je dodana na mehaničko oštećenje, ubrzala je proces samozacjeljivanja te se u roku od 96 sati primijetilo značajnije samozacjeljivanje.

Potrebna su daljnja istraživanja i optimizacija parametara kako bi se kinetika samozacjeljivanja ubrzala do primjenjive razine. Međutim, kitozan/poli(akrilna kiselina) višesloj svakako je perspektivan sustav za daljnja istraživanja u tom smjeru.

## § 6. LITERATURNI IZVORI

1. G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **210–211** (1992) 831–835.
2. X. Liu, C. Tang, W. Han, H. Xuan, J. Ren, J. Zhang, L. Ge, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **529** (2017) 1016–1023.
3. X. Liu, W. Han, Y. Zhu, H. Xuan, J. Ren, J. Zhang, L. Ge, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **18** (2018) 2592–2600.
4. Y. Zhu, H. Xuan, J. Ren, L. Ge, *Soft Matter* **11** (2015) 8452–8459.
5. J. E. Wong, F. Rehfeldt, P. Hänni, M. Tanaka, R. v. Klitzing, *Macromolecules* **37** (2004) 7285–7289.
6. S. Dodoo, B. N. Balzer, T. Hugel, A. Laschewsky, R. von Klitzing, *Soft Mater.* **11** (2013) 157–164.
7. M. Zerbball, A. Laschewsky, R. von Klitzing, *J. Phys. Chem. B* **119** (2015) 11879–11886.
8. K. E. Secrist, A. J. Nolte, *Macromolecules* **44** (2011) 2859–2865.
9. P. M. Budd, u J. C. Bevington, G. Allen (ur.), *Compr. Polym. Sci. Suppl.*, Elsevier Ltd., London, 1996, 215.-228.
10. J. Salopek, *Interakcije suprotno nabijenih polielektrolita u otopini i na površini*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017, 5.–35.
11. J. Salopek, A. Sadžak, D. Kuzman, J. Požar, D. Kovačević, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 281.–287.
12. S. R. Bhatia, S. F. Khattak, S. C. Roberts, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **10** (2005) 45–51.
13. M. Wiśniewska, T. Urban, E. Grządka, V. I. Zarko, V. M. Gun'ko, *Colloid Polym. Sci.* **292** (2014) 699–705.
14. C. K. S. Pillai, W. Paul, C. P. Sharma, *Prog. Polym. Sci.* **34** (2009) 641–678.
15. L. Séon, P. Lavalley, P. Schaaf, F. Boulmedais, *Langmuir* **31** (2015) 12856–12872.
16. T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, G. Prescher, H. Schwind, O. Weiberg, u K. Marten (ur.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2003, 363–400.

17. S. P. Pandey, T. Shukla, V. K. Dhote, D. K. Mishra, R. Maheshwari, u R. K. Tekade (ur.), *Basic Fundamentals of Drug Delivery*, Elsevier, 2019, 113–172.
18. G. Decher, *Science* **277** (1997) 1232–1237.
19. C.-A. Ghiorghita, F. Bucatariu, G. Hitruc, M. Mihai, E. S. Dragan, *Mater. Plast.* (2014) 323–327.
20. J. D. Mendelsohn, C. J. Barrett, V. V. Chan, A. J. Pal, A. M. Mayes, M. F. Rubner, *Langmuir* **16** (2000) 5017–5023.
21. L. Zhai, A. J. Nolte, R. E. Cohen, M. F. Rubner, *Macromolecules* **37** (2004) 6113–6123.
22. M. C. Berg, L. Zhai, R. E. Cohen, M. F. Rubner, *Biomacromolecules* **7** (2006) 357–364.
23. E. Guzmán, J. A. Cavallo, R. Chuliá-Jordán, C. Gómez, M. C. Strumia, F. Ortega, R. G. Rubio, *Langmuir* **27** (2011) 6836–6845.
24. Y. Hu, X. Jiang, Y. Ding, H. Ge, Y. Yuan, C. Yang, *Biomaterials* **23** (2002) 3193–3201.
25. Y. Wu, J. Guo, W. Yang, C. Wang, S. Fu, *Polymer* **47** (2006) 5287–5294.
26. B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan, *Macromolecules* **37** (2004) 2233–2239.
27. L. O. A. N. Ramadhan, L. Agus, L. A. Kadir, R. Saputra, F. Nurdin, *Polym.-Plast. Technol. Mater.* **59** (2020) 1277–1283.
28. S. J. Gates, A. Shukla, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **55** (2017) 127–131.
29. Z. Wei, J. H. Yang, Z. Q. Liu, F. Xu, J. X. Zhou, M. Zrínyi, Y. Osada, Y. M. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **25** (2015) 1352–1359.
30. Q. Chen, L. Zhu, H. Chen, H. Yan, L. Huang, J. Yang, J. Zheng, *Adv. Funct. Mater.* **25** (2015) 1598–1607.
31. Z. Wei, J. H. Yang, J. Zhou, F. Xu, M. Zrínyi, P. H. Dussault, Y. Osada, Y. M. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 8114–8131.
32. P. Taynton, K. Yu, R. K. Shoemaker, Y. Jin, H. J. Qi, W. Zhang, *Adv. Mater.* **26** (2014) 3938–3942.
33. Y. Li, X. Wang, J. Sun, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 5998–6009.
34. R. P. Wool, *Soft Matter* **4** (2008) 400–418.
35. O. Löhmann, M. Zerbball, R. von Klitzing, *Langmuir* **34** (2018) 11518–11525.
36. C. Cobet, u K. Hinrichs, K.-J. Eichhorn (ur.), *Ellipsometry of Functional Organic Surfaces and Films*, Springer International Publishing, Cham, 2018, 1–27.
37. Y. Gupta, P. Arun, *Int. J. Phys.* **3** (2014) 8–11.

38. <https://www.jawoollam.com/resources/ellipsometry-tutorial/what-is-ellipsometry> (datum pristupa 23. 1. 2022.)
39. D. Gonçalves, E. A. Irene, *Quim Nova* **25** (2002) 794–800.
40. B. Nölting, *Methods in Modern Biophysics*, 2nd ed., Springer, 2006, 121–133.
41. G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930–933.
42. <https://pharm.virginia.edu/facilities/atomic-force-microscope-afm/> (datum pristupa 25. 1. 2022.)
43. T. Klačić, *Površinski potencijal na međupovršini (111) fluorit/vodena otopina elektrolita*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017, 26.–28.
44. P. J. Eaton, P. West, *Atomic Force Microscopy*, Oxford University Press, Oxford ; New York, 2010, 9.–120.
45. V. Bellitto, *Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale*, InTech, 2012, 1–158.
46. A. H. Al-Bayati, K. G. Orrman-Rossiter, J. A. van den Berg, D. G. Armour, *Surf. Sci. Lett.* **241** (1991) 91–102.
47. I. H. Malitson, *J. Opt. Soc. Am.* **55** (1965) 1205–1209.
48. G. E. Jellison, *Opt. Mater.* **1** (1992) 41–47.
49. P. E. Ciddor, *Appl. Opt.* **35** (1996) 1566–1573.
50. L. Greenspan, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. Phys. Chem.* **81A** (1977) 89–96.
51. <https://www.conservationphysics.org/satslt/satsol.html> (datum pristupa 5. 2. 2022.)
52. D. Volodkin, R. von Klitzing, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **19** (2014) 25–31.
53. C. Liu, E. Thormann, P. M. Claesson, E. Tyrode, *Langmuir* **30** (2014) 8866–8877.

## § 7. DODATAK

Videozapisi procesa samozacjeljivanja filma kitozan/poli(akrilna kiselina) od 60 slojeva se nalaze na CD-u priloženom uz tvrdi uvez diplomskog rada koji je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagreb.

## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Ivan Živković

Datum rođenja: 25. lipnja 1994.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2001.–2009. Osnovna škola Dr. Ivan Merz, Zagreb

2009.–2013. Srednja škola 1. Gimnazija, Zagreb

2013.–2019. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2014. Dani otvorenih vrata kemije

2015. Dani otvorenih vrata kemije

2015. Smotra sveučilišta u Zagrebu