

# Utjecaj molarne mase polielektrolita na formiranje i svojstva ultra-tankih filmova poli(alilamin-hidroklorida) i poli(akrilne kiseline)

---

Masjar, Matej

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:217:529992>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-17**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Matej Masjar

**UTJECAJ MOLARNE MASE  
POLIELEKTROLITA NA FORMIRANJE I  
SVOJSTVA ULTRA-TANKIH FILMOVA  
POLI(ALILAMIN-HIDROKLORIDA) I  
POLI(AKRILNE KISELINE)**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

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



## **Zahvale**

Veliko hvala svima onima koji su dali dio sebe za moju izgradnju. Posebno mojoj obitelji i prijateljima na svoj potpori, pomoći i ljubavi.

Hvala mojem mentoru prof. dr. sc. Davoru Kovačeviću i neposrednom voditelju Tinu Klačiću, mag. chem. Na velikodušnoj pomoći i savjetima tijekom pisanja ovoga diplomskog rada.



## SADRŽAJ

<b>SAŽETAK</b> .....	<b>X</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XII</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 molarne mase polielektrolita na svojstva polielektrolitnih višeslojeva .....	9
2.4. Elipsometrija .....	12
2.5. Mikroskopija atomskih sila.....	14
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>18</b>
3.1. Materijali .....	18
3.2. Metode.....	19
3.2.1. <i>Određivanje stupnja funkcionalizacije polielektrolita</i> .....	19
3.2.1.1. Potenciometrijska titracija PAA.....	20
3.2.1.2. Potenciometrijska titracija PAH.....	22
3.2.2. <i>Priprema polielektrolitnih višeslojeva</i> .....	24
3.2.3. <i>Elipsometrijska mjerenja</i> .....	26
3.2.4. <i>Mjerenja mikroskopom atomskih sila</i> .....	27
<b>§ 4. REZULTATI</b> .....	<b>30</b>
4.1. Stupnjevi funkcionalizacije polielektrolita .....	30
4.1.1. <i>Stupanj funkcionalizacije PAA</i> .....	30
4.1.2. <i>Stupanj funkcionalizacije PAH</i> .....	32
4.2. Debljina PAH/PAA višesloja.....	34
4.2.1. <i>Debljina PAH/PAA višesloja određena elipsometrom</i> .....	34
4.2.2. <i>Debljina PAH/PAA višesloja određena AFM-om</i> .....	36
4.3. Morfologija i hrapavost površine PAH/PAA višesloja .....	37
4.3.1. <i>Morfologija površine PAH/PAA višesloja</i> .....	37
4.3.2. <i>Površinska hrapavost PAH/PAA višesloja</i> .....	39
4.4. Prekrivenost površine supstrata PAH/PAA višeslojem .....	39
<b>§ 5. RASPRAVA</b> .....	<b>42</b>
5.1. Usporedba debljina filmova određenih elipsometrom i AFM-om.....	42
5.2. Modeli strukture PAH/PAA višesloja .....	42
<b>§ 6. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>46</b>



---

§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	XV
§ 8. ŽIVOTOPIS .....	XVIII





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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### UTJECAJ MOLARNE MASE POLIELEKTROLITA NA FORMIRANJE I SVOJSTVA ULTRA-TANKIH FILMOVA POLI(ALILAMIN-HIDROKLORIDA) I POLI(AKRILNE KISELINE)

Matej Masjar

U ovom radu je istražen utjecaj molarne mase polielektrolita na formiranje i svojstva polielektrolitnog višesloja poli(alilamin-hidroklorida) i poli(akrilne kiseline). U te svrhe filmovi su pripremljeni s različitim kombinacijama molarnih masa polielektrolita sloj po sloj metodom na površini silicijeva supstrata pri različitim eksperimentalnim uvjetima kako bi se utjecalo na konformaciju polimernih lanaca. Elipsometrom je praćena debljina filma tijekom njegove pripreme, a mikroskopom atomskih sila je određena morfologija, hrapavost i poroznost površine filma. Iz dobivenih podataka utvrđeno je da se povećanjem molarne mase polielektrolita povećava debljina filma ako je barem jedan polielektrolit u globularnoj konformaciji. Pokazano je da molarna masa polielektrolita nema značajni utjecaj na debljinu i hrapavost filma ako su oba polielektrolita u izduženoj konformaciji. Otkrivena su i dva nova načina pripreme ultra-tankih filmova ( $d \approx 2$  nm) s poli(akrilnom kiselinom) male molarne mase.

(46 stranica, 35 slika, 3 tablice, 50 literaturni navod, 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, mikroskopija atomskih sila, molarna masa, polielektrolitni višesloj

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. Adriana Kendel
- Zamjena: prof. dr. sc. Tajana Begović

Datum diplomskog ispita: 29. 9. 2022.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### INFLUENCE OF POLYELECTROLYTE MOLAR MASS ON FORMATION AND PROPERTIES OF POLY(ALLYLAMINE HYDROCHLORIDE)/POLY(ACRYLIC ACID) ULTRA-THIN FILMS

Matej Masjar

In this study the influence of the polyelectrolyte molar mass on the formation and properties of poly(allylamine hydrochloride)/poly(acrylic acid) polyelectrolyte multilayer was investigated. For these purposes, films were prepared on the silicon substrate using layer by layer method with different combinations of polyelectrolyte molar masses under different experimental conditions in order to influence the conformation of the polymer chains. The thickness of the film was monitored during its preparation with an ellipsometer and the morphology, roughness, and porosity of the film surface were determined with an atomic force microscope. From obtained data, it was established that by increasing the polyelectrolyte molar mass, the thickness of the film increases if at least one polyelectrolyte is in globular conformation. On the other hand, if both polyelectrolytes are in an elongated conformation, the polyelectrolyte molar mass has no significant influence on the thickness and roughness of the film. Also, two new ways of preparation of ultra-thin films ( $d \approx 2$  nm) were discovered by using poly(acrylic acid) of low molar mass.

(46 pages, 35 figures, 3 tables, 50 references, original in Croatian)

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

Keywords: atomic force microscopy, ellipsometry, molar mass, polyelectrolyte multilayer

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

Reviewers:

1. Dr. Davor Kovačević, Professor
  2. Dr. Željka Soldin, Professor
  3. Dr. Adriana Kenđel, Associate Professor
- Substitute: Dr. Tajana Begović, Professor

Date of exam: 29. 9. 2022.



## § 1. UVOD

Jedno od važnih pitanja koje se danas postavlja kod svih znanstvenih istraživanja jest „Koja je potencijalna primjena?“. Radi toga znanstvena područja s velikim potencijalom se sve brže razvijaju i napreduju. Jedno od takvih područja je i nanoznanost. Nanoznanost je znanstvena disciplina koja se bavi proučavanjem struktura čije su dimenzije u nanometrima.<sup>1</sup> Zbog svojih posebnih svojstava i raznolike primjene, nanomaterijali su postali važno područje istraživanja. Jedna takva vrsta nanomaterijala su i polielektrolitni višeslojevi (PEM-ovi) koji se sastoje od polielektrolita.









Polielektroliti su makromolekule poput polimera i proteina koje u svojim podjedinicama sadrže disocirajuće funkcijske skupine. Zbog svoje dvojne prirode, odnosno činjenice da imaju svojstva makromolekula i visoko nabijenih elektrolita, polielektroliti imaju različite mogućnosti primjene.<sup>2</sup> Neki primjeri polielektrolita su poli(alilamin-hidroklorid) (PAH) i poli(akrilna kiselina) (PAA).

Naizmjeničnom adsorpcijom polikationa i polianiona na čvrstu površinu nastaju polielektrolitni višeslojevi.<sup>3</sup> Priprava polielektrolitnih višeslojeva može se provesti na različite načine. Ovisno o vrstama polielektrolita i supstrata te prilagođavanjem eksperimentalnih uvjeta moguće je dobiti višeslojeve željenih svojstava. Neki od eksperimentalnih uvjeta koji utječu na svojstva PEM-ova su pH<sup>12,18,19</sup> i ionska jakost,<sup>8,10</sup> vlažnost zraka,<sup>9</sup> temperatura<sup>15,16</sup> i molarna masa polielektrolita.<sup>23-27</sup> Zbog raznovrsnosti svojstava koji se mogu dobiti PEM-ovi nalaze potencijalnu primjenu u područjima kao što su elektrotehnika,<sup>4</sup> biomedicina,<sup>5</sup> tekstilna industrija<sup>6</sup> i prehrambena tehnologija.<sup>7</sup>

Jedna od potencijalnih primjena PEM-ova, a ujedno i svrha projekta u sklopu kojeg je provedeno ovo istraživanje, jest i stvaranje zaštitnih filmova oko voća kako bi se voće zaštitilo od truljenja. Da bi se mogli pripremiti višeslojevi odgovarajućih svojstava za tu primjenu potrebno je prvo ispitati utjecaj određenih eksperimentalnih parametara na svojstva PEM-ova. Stoga je u sklopu ovog diplomskog rada istražen utjecaj molarne mase polielektrolita na svojstva polielektrolitnih višeslojeva poli(alilamin-hidroklorid)/poli(akrilna kiselina) pomoću elipsometra i mikroskopa atomskih sila (AFM). Eksperimenti su dizajnirani tako da je pripravljeno i okarakterizirano 16 filmova koji predstavljaju različite kombinacije PAH i PAA

s obzirom na molarnu masu polielektrolita odnosno duljinu polimernog lanca te konformaciju polimera u otopini (tablica 1).

Tablica 1. Dizajn eksperimenta za pripremu PAH/PAA polielektrolitnih višeslojeva na temelju različitih molarnih masa i konformacija polielektrolita. Poli(alilamin-hidroklorid) niže molarne mase je označen s PAH<sub>l</sub>, a više PAH<sub>h</sub>. Analogno, poli(akrilna kiselina) niže molarne mase je označena s PAA<sub>l</sub>, a više s PAA<sub>h</sub>. Izdužena (∞) ili globularna (⊙) konformacija polielektrolita je postignuta podešavanjem eksperimentalnih uvjeta kao što je navedeno u tablici

		PAH <sub>l</sub>	PAH <sub>h</sub>	PAH <sub>l</sub>	PAH <sub>h</sub>
					
PAA <sub>l</sub>		pH = 5		pH = 8 + 0,1 mol/L NaCl	
PAA <sub>h</sub>					
PAA <sub>l</sub>		pH = 8		pH = 10	
PAA <sub>h</sub>					

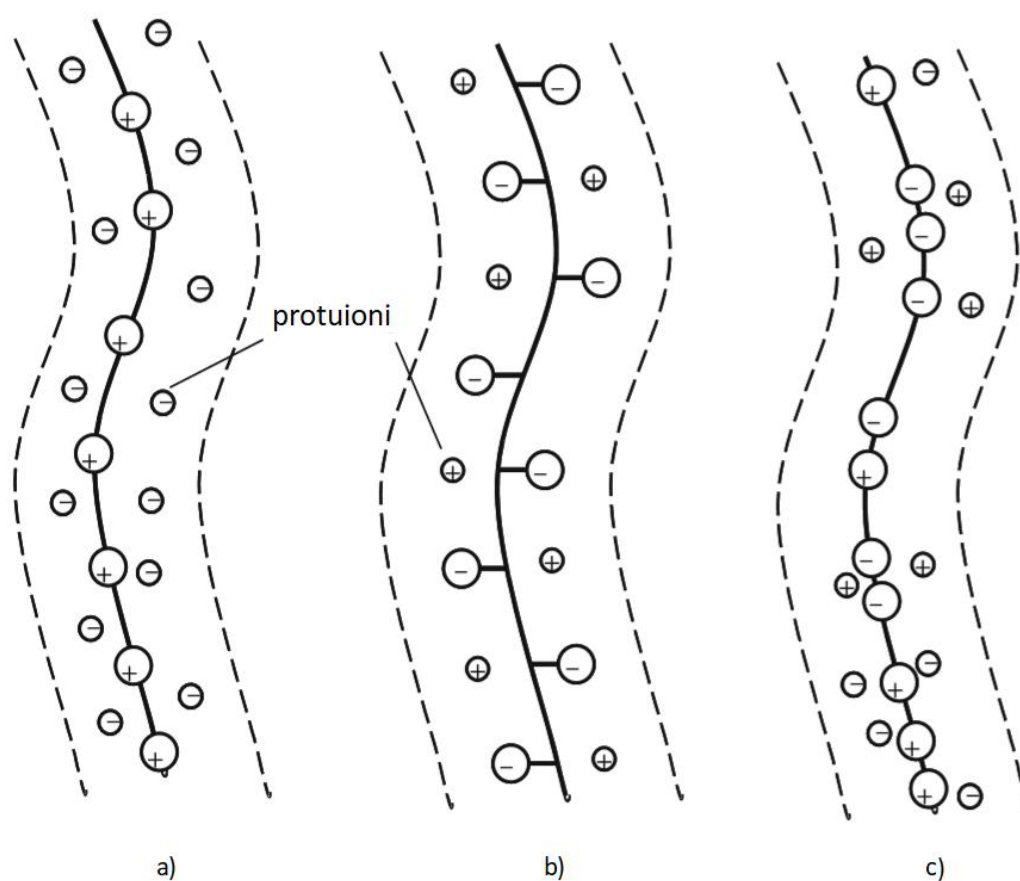


## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Polielektroliti

Polielektroliti su makromolekule koje su sačinjene od monomernih podjedinica koje sadrže disocirajuće funkcijske skupine.

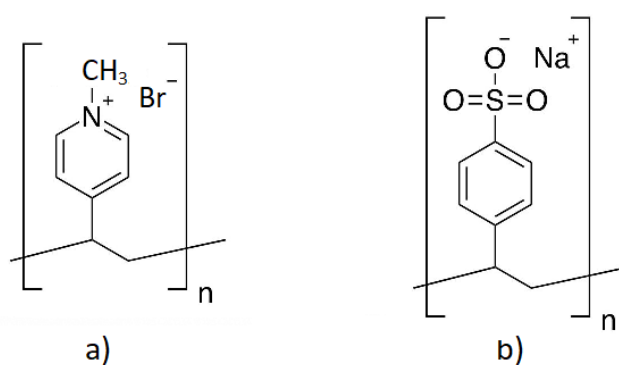
Najjednostavnija podjela polielektrolita je na temelju naboja kao što je prikazano na slici 1. Ako su funkcijske skupine pozitivno nabijene riječ je o polikationima, ako su negativno nabijene onda je riječ o polianionima, a ako polielektrolit sadrži pozitivno i negativno nabijene funkcijske skupine onda se takav polielektrolit zove poliamfolit.<sup>2</sup>



Slika 1. Podjela polielektrolita na a) polikatione, b) polianione i c) poliamfolite<sup>2</sup>

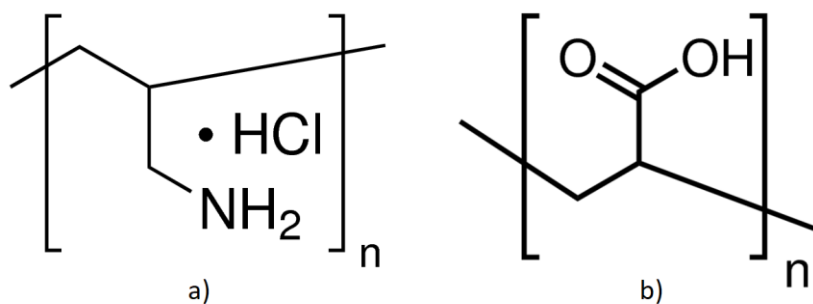
Ako se polielektrolit sastoji od istih monomernih podjedinica onda pripada skupini homopolielektrolita, dok se polielektroliti s više različitih monomernih jedinica zovu heteropolielektroliti. Osim vrste naboja polielektroliti se mogu podijeliti i prema gustoći naboja na polielektrolite visoke i niske gustoće. Polielektroliti se također mogu podijeliti prema funkcijskim skupinama na polikiseline, polibaze i polisoli. Ovisno o podrijetlu polielektroliti mogu biti prirodni, modificirani prirodni i sintetski.

Stupanj disocijacije ili stupanj ionizacije još je jedno važno svojstvo polielektrolita zbog toga što može značajno utjecati na konformaciju polielektrolita u otopini. Na temelju stupnja disocijacije razlikujemo jake i slabe polielektrolite. Jaki polielektroliti gotovo u potpunosti disociraju u otopini. Primjeri takvih polimera su poli(*N*-metil-4-vinilpiridinijev bromid) (P4VP) i poli(natrijev 4-stirensulfonat) (PSS) (slika 2).

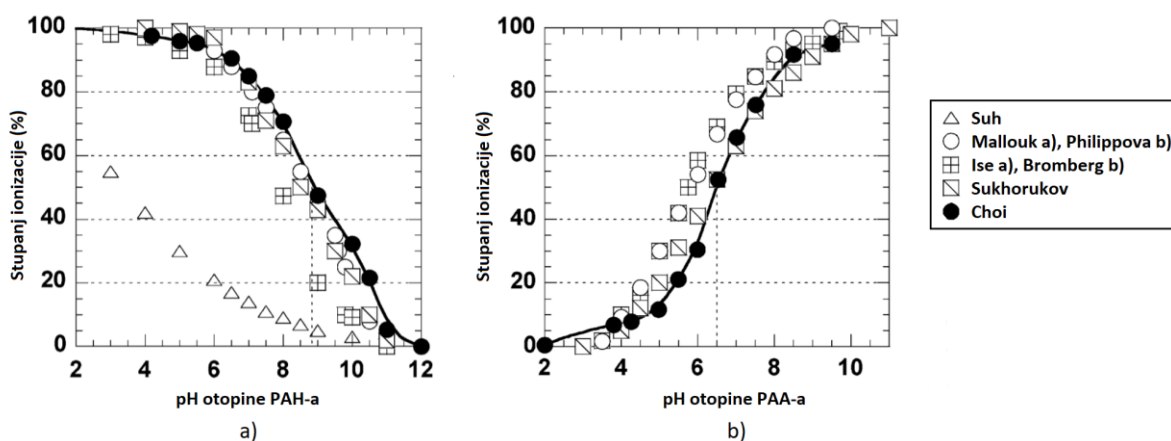


Slika 2. Prikaz strukture jakih polielektrolita: a) poli(*N*-metil-4-vinilpiridinijev bromid) (P4VP) i b) poli(natrijev 4-stirensulfonat) (PSS)

Slabi polielektroliti nisu u potpunosti disocirani u otopini te njihov stupanj disocijacije ovisi o pH. Primjeri slabih polielektrolita su poli(alilamin-hidroklorid) (PAH) i poli(akrilna kiselina) (PAA) (slika 3), a ovisnost stupnja ionizacije ovih polielektrolita o pH prikazana je na slici 4. Ako je stupanj ionizacije visok onda će polielektrolit biti u izduženoj konformaciji, dok će kod niskog stupnja ionizacije biti u globularnoj konformaciji.<sup>41</sup>



Slika 3. Prikaz strukture slabih polielektrolita: a) poli(alilamin-hidroklorid) (PAH) i b) poli(akrilna kiselina) (PAA)



Slika 4. Stupanj ionizacije slabih polielektrolita a) PAH i b) PAA u ovisnosti o pH određen u nekoliko nezavisnih istraživanja. Isprekidanom crtom označen je pH pri kojemu je stupanj disocijacije 50 %<sup>17</sup>

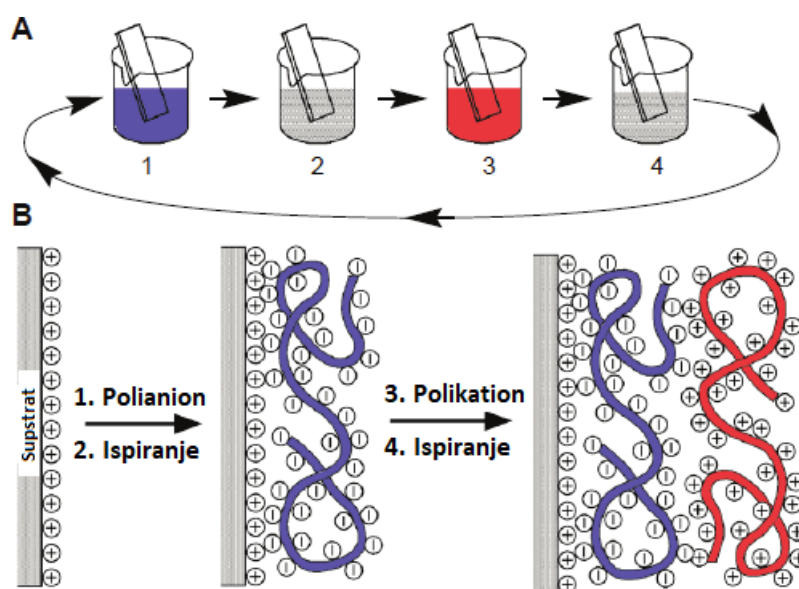
Osim pH na konformaciju polielektrolita utječe i ionska jakost. Ako je ionska jakost visoka polielektroliti, iako imaju visok stupanj disocijacije, neće biti u izduženoj već u globularnoj konformaciji. Kod spajanja dva polielektrolita različitih naboja postoje dvije vrste ionskih parova koje mogu nastati, a to su intrinzični i ekstrinzični. Intrinzični ionski parovi nastaju sparivanjem poliiona suprotnih naboja dok ekstrinzični ionski parovi nastaju između poliiona i protuiona prisutnih u otopini.<sup>49</sup>

Kod priprema sintetskih polimera postoji mogućnost da se ionske ili ionizabilne skupine ne nalaze na svim monomernim jedinicama. Na primjer, poli(akrilna kiselina) sadrži na svojim

monomernim jedinicama karboksilnu skupinu za koju je moguće da prilikom pripreve polielektrolita ili sušenja prijeđe u anhidrid.<sup>42</sup> Takva promjena ima za posljedicu smanjenje nabijenih monomernih jedinica. Zbog toga je potrebno odrediti stupanj funkcionalizacije, odnosno udio monomernih jedinica s odgovarajućom funkcijskom skupinom u polielektrolitu.

## 2.2. Polielektrolitni višeslojevi

Naizmjeničnom adsorpcijom polielektrolita različitih naboja na supstrat nastaje polielektrolitni višesloj. Moguće je koristiti različite polielektrolite pri raznim uvjetima za pripremu PEM-ova. Polielektrolitni višeslojevi se najčešće pripremaju sloj po sloj (LbL) metodom (slika 5).<sup>3</sup> Tom tehnikom supstrat, koji može biti od različitih metala<sup>36</sup> ili njihovih oksida pa sve do drveta i nekih drugih bioloških tkiva, uranja se u pripremljenu otopinu polielektrolita. Ovisno o naboju na površini supstrata potrebno je da prva otopina polielektrolita bude suprotnog naboja. Na primjer, ako je supstrat silicijev dioksid njegova će površina pri neutralnom pH otopine u kojem je uronjen biti negativna stoga je potrebno supstrat prvo uroniti u otopinu s polielektrolitom pozitivnog naboja.<sup>8</sup> Zatim se, kako je prikazano na slici 4, supstrat nastavlja naizmjenično uranjati u otopine polielektrolita. Poslije svake adsorpcije sloja polielektrolita potrebno je supstrat uroniti u ultra čistu vodu radi ispiranja slabo vezanih polielektrolita.



Slika 5. Priprema polielektrolitnog višesloja sloj po sloj metodom<sup>3</sup>

Kod pripreme PEM-ova potrebno je kontrolirati različite eksperimentalne uvjete kako bi se dobio odgovarajući višesloj sa željenim svojstvima. Neki od eksperimentalnih uvjeta koji utječu

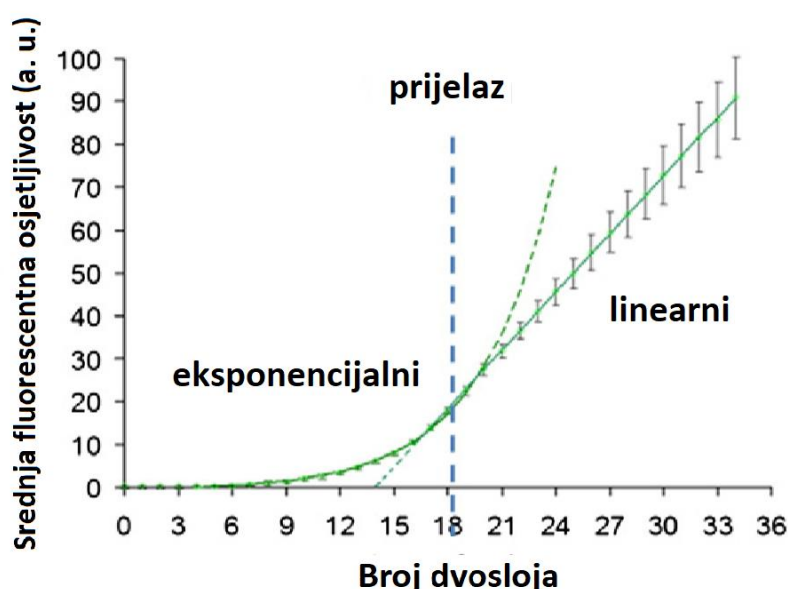
na svojstva PEM-ova su ionska jakost, gustoća naboja, pH, temperatura, vlažnost zraka i molarna masa polielektrolita.

Gustoća naboja je važno svojstvo PEM-ova jer ako je gustoća niska ionska jakost neće imati veliki utjecaj na stvaranje PEM-ova. No, ako je gustoća naboja veća od 75 posto povećanje ionske jakosti rezultirat će povećanjem debljine polielektrolitnog višesloja.<sup>8</sup> Povećanje debljine višeslojeva se poklapa i s povećanjem adsorpcije polielektrolita pri povećanju ionske jakosti što je opaženo u drugim radovima.<sup>10</sup> Osim ionske jakosti jako važnu ulogu na stabilnost strukture višeslojeva ima i pH. Moguće je pripremiti višeslojeve koji mogu zadržati molekule unutar svoje strukture te ih otpustiti promjenom pH i ionske jakosti. Pri niskoj ionskoj jakosti i pH strukture PEM-ova postaju gušće što ih čini pogodnima za zadržavanje drugih tvari te povećanjem ionske jakosti i pH dolazi do opuštanja strukture i otpuštanja zadržanih tvari.<sup>12</sup> Debljina PEM-ova također varira ovisno o pH otopine polielektrolita. Kod jakih polielektrolita, iako njihov stupanj disocijacije ne ovisi o pH, opažen je porast debljine PEM-a porastom pH što se pripisuje povećanju količine naboja na površini supstrata<sup>19</sup>. Kod slabih polielektrolita utjecaj pH je drugačiji. Debljina PEM-ova pripremljenih od slabih polielektrolita veća je pri uvjetima kada su polielektroliti slabije disocirani.<sup>19</sup> Pomoću pH moguće je kontrolirati i debljinu pojedinih slojeva koja može varirati od 0,5 do 8 nanometara.<sup>18</sup> Stabilnost PEM-ova važna je kada su u pitanju različite potencijalne primjene višeslojeva. U ovisnosti o pH PEM-ovi sačinjeni od jakih polielektrolita pokazuju stabilnost pri svim vrijednostima pH dok polielektrolitni višeslojevi pripremljeni od slabih polielektrolita gube svoju stabilnost u jako lužnatom području. Osim pH na stabilnost PEM-ova utječe i temperatura. Pri nižim temperaturama višeslojevi su stabilniji i zadržavaju puno bolje svoju aktivnost dok pri višim temperaturama ona opada.<sup>15</sup> Termogravimetrijskom analizom je utvrđeno da PEM-ovi pri zagrijavanju gube masu u dva koraka.<sup>16</sup> Prvi korak je gubitak vode iz višeslojeva, a drugi je raspad PEM-ova koji se događa na temperaturama iznad 200 stupnjeva. Osim vode u višeslojevima koja je zaostala tijekom njihove pripreme, PEM-ovi mogu apsorbirati vodu iz zraka ovisno o vlažnosti zraka. Ako je vlažnost zraka visoka doći će do bubrenja, odnosno povećanja debljine PEM-ova.<sup>9</sup>

Zbog brojnih uvjeta koji mogu utjecati na pripremu polielektrolitnih višeslojeva njihova potencijalna primjena je iznimno velika i raznolika. Zbog svoje sposobnosti da zadržavaju i otpuštaju druge molekule<sup>12</sup> istražuje se njihov potencijal za prenošenje i otpuštanje lijekova.<sup>14</sup> Osim navedene mogućnosti primjene u biomedicini, istražuje se njihov potencijal i u

inženjerstvu tkiva i toplinskim terapijama.<sup>5</sup> Pomoću PEM-ova moguće je napraviti nanofiltracijske membrane koje se s određenim modifikacijama mogu koristiti za pročišćivanje otpadnih voda iz raznih tekstilnih<sup>6,13</sup> ili prehrambenih industrija.<sup>7</sup>

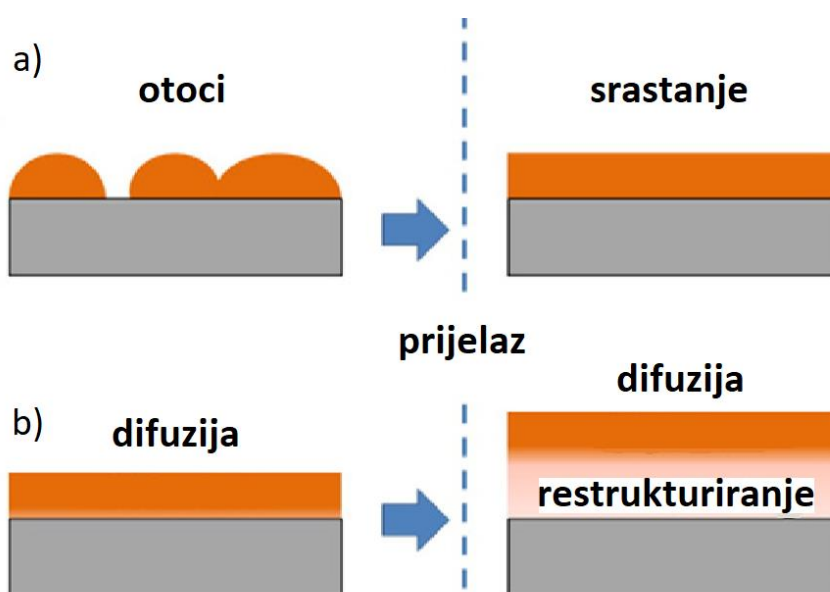
Kako bi bilo moguće iskoristiti puni potencijal polielektrolitnih višeslojeva potrebno je u potpunosti razumjeti njihov nastanak i svojstva. Jedno svojstvo koje još nije u potpunosti razriješeno je rast PEM-ova. Postoje dva načina na koji se debljina višeslojeva povećava, a to su linearni i eksponencijalni rast. Kod linearnog rasta debljina PEM-a se linearno povećava s brojem adsorbiranih slojeva polielektrolita, dok se kod eksponencijalnog rasta povećanje debljine pojedinog polielektrolitnog sloja povećava svakim sljedećim adsorbiranim slojem. Slika 6 prikazuje kako općenito izgleda ovisnost debljine filma o broju deponiranih slojeva kod polielektrolitnih višeslojeva. U prvom dijelu PEM-ovi rastu eksponencijalno i zatim dolazi do prijelaza u linearan rast. Kod nekih PEM-ova eksponencijalni rast je gotovo neprimjetan ili se događa kod prvih nekoliko slojeva. Tada je riječ o filmovima s linearnim rastom, dok je kod filmova s eksponencijalnim rastom moguće odrediti dio s eksponencijalnim rastom kao što se vidi na slici 6.



Slika 6. Primjer ovisnosti debljine PEM-a o broju adsorbiranih slojeva polielektrolita s prijelazom između eksponencijalnog i linearnog rasta<sup>20</sup>

Postoje dva modela koja nastoje objasniti ovu pojavu. Slika 7a prikazuje tzv. model hrapavosti koji govori da na površini supstrata prvo nastaju mali otoci koji rastu u svom radijusu i obujmu

zbog čega dolazi do eksponencijalnog rasta. Nakon određenog broja slojeva dolazi do koalescencije tih otoka i nastanka ravnog višesloja nakon čega PEM raste linearno.<sup>20</sup> Drugi model se zove difuzijski model (slika 7b). Kod ovog modela pretpostavlja se da polielektroliti koji se apsorbiraju difundiraju u višesloj. Tako se povećava količina apsorbiranog polielektrolita povećanjem debljine PEM-a što uzrokuje eksponencijalni rast.<sup>20</sup> Prijelaz na linearni rast ovim modelom je objašnjen tako da u jednom trenutku količina polielektrolita koji difuzijom prijeđe u PEM postane konstantna te i prirast debljine višesloja postane konstantan.



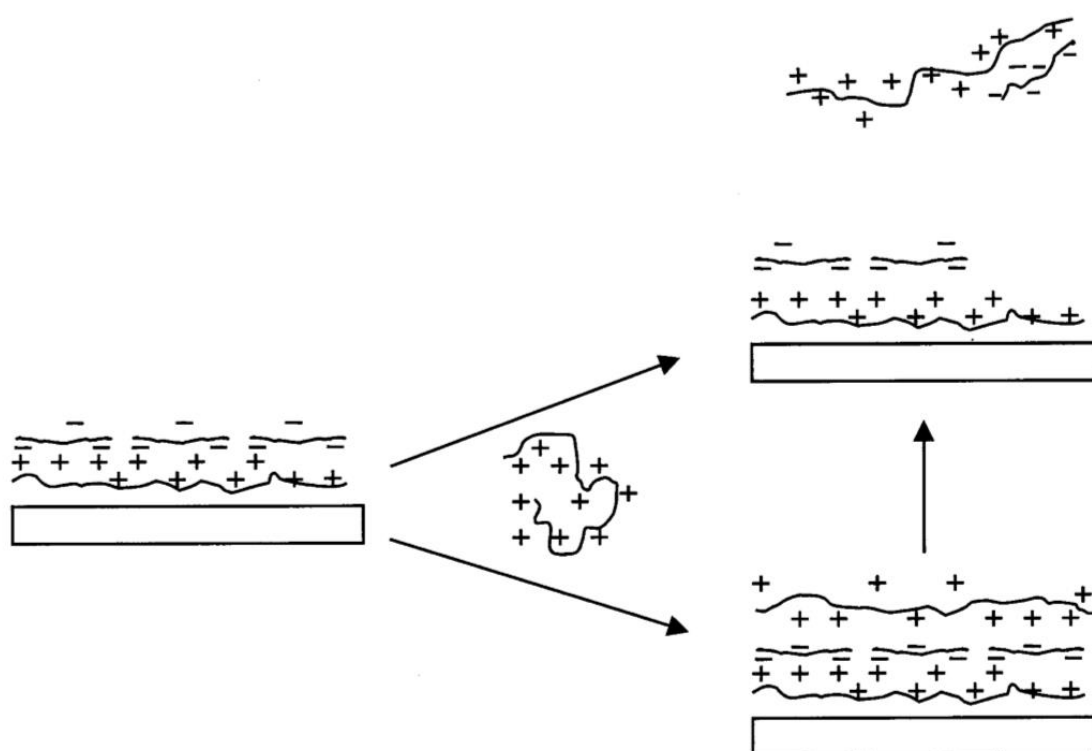
Slika 7. Grafički prikaz a) modela hrapavosti i b) modela difuzije<sup>20</sup>

### 2.3. Utjecaj molarne mase polielektrolita na svojstva polielektrolitnih višeslojeva

Molarna masa polielektrolita ima velik raspon od malih lanaca od nekoliko stotina  $\text{g mol}^{-1}$  do molarnih masa koje prelaze milijun  $\text{g mol}^{-1}$ . Zbog velikog raspona molarnih masa koje mogu imati polielektroliti postoji mogućnost samo mijenjanjem njihove molarne mase mijenjati svojstva PEM-ova.

Između ostalog molarna masa polielektrolita utječe na stabilnost dobivenih filmova. PEM-ovi pripremljeni s polielektrolitima male molarne mase pokazuju problem sa stabilnošću tijekom pripreme i ispiranja. U prijašnjim istraživanjima utvrđeno je da se kod jakih

polielektrolita ispiranjem PEM-a u otopini soli umjesto ispiranja u deioniziranoj vodi smanjuje masa PEM-a. Osim toga utvrđeno je kako se dodatkom soli u otopinu polielektrolita povećava početni prirast PEM-a.<sup>21</sup> Kod jakih polielektrolita pripremom PEM-a s polielektrolitima male molarne mase opažen je naizmjeničan rast i pad ukupne debljine filma što je objašnjeno procesom odvajanja polielektrolita s površine (slika 8).<sup>23</sup> Tim procesom dio polielektrolita na površini višesloja se odvaja i spaja se s polielektrolitom suprotnog naboja u otopini. Takva pojava primjećena je i kod pripreme PEM-ova s jednim polielektrolitom male molarne mase i jednim polielektrolitom velike molarne mase, ali nije toliko izražena stoga je debljina takvih filmova znatno veća.



Slika 8. Grafički prikaz mogućeg procesa odvajanja dijela polielektrolita s površine višesloja<sup>23</sup>

Najveća debljina filmova je dobivena kombinacijom polikationa i polianiona s dugačkim polielektrolitnim lancima.<sup>23</sup> Takav rezultat odgovara i konformacijama koje jaki polielektroliti imaju ovisno o molarnoj masi. Pri nižim ionskim jakostima kratki polielektrolitni lanci nalaze se u izduženoj konformaciji, dok polielektroliti s velikom molarnom masom tvore globularnu



konformaciju. Povećanjem koncentracije soli kratki i dugački lanci nalaze se u globularnoj konformaciji.<sup>27</sup>

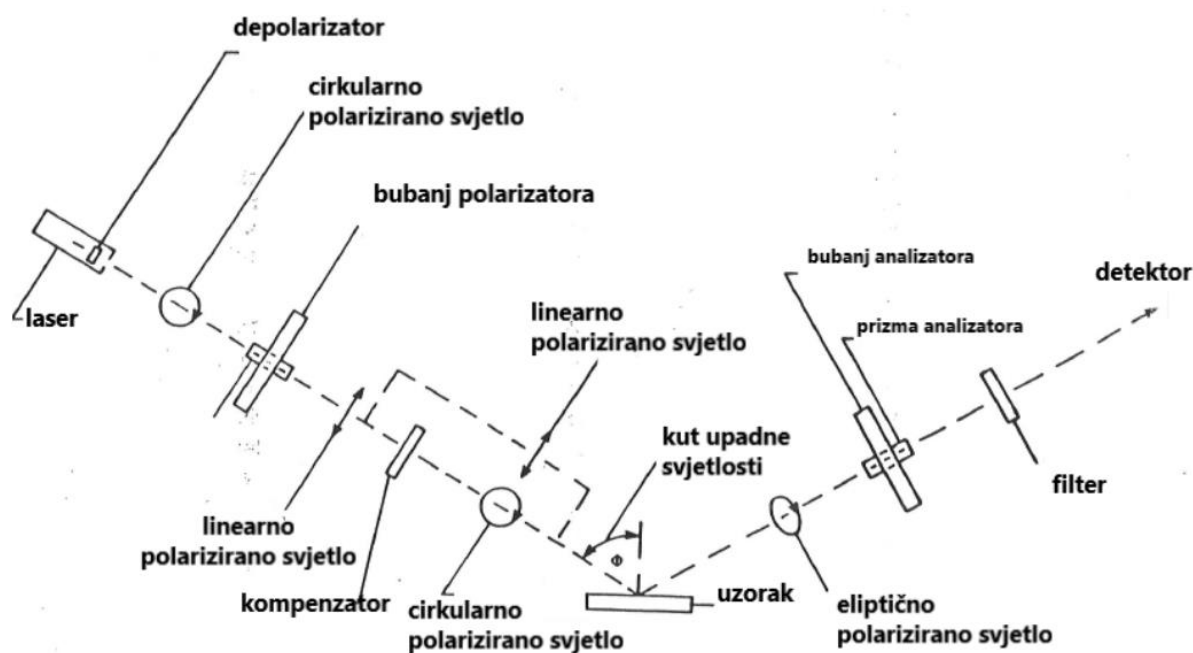
Za razliku od višeslojeva jakih polielektrolita, PEM-ovi pripremljeni od slabih polielektrolita puno više ovise o eksperimentalnim uvjetima i načinu pripreme. Ovisno o eksperimentalnim uvjetima kao što su ionska jakost i pH otopine moguće je utjecati na način rasta PEM-a. Odnosno kontrolom navedenih uvjeta moguće je pripremiti PEM čija debljina raste linearno ili eksponencijalno. Osim toga kod eksponencijalnog rasta primijećeno je da je brzina porasta debljine veća kod polielektrolita niže molarne mase.<sup>24</sup> Međutim, kod PEM-ova koji rastu linearno nije opažen značajan utjecaj molarne mase polielektrolita.<sup>22</sup> Osim vrste rasta, molarna masa utječe i na porast mase između slojeva PEM-ova. Ukoliko je PEM pripremljen od oba polielektrolita s velikom molarnom masom prirast mase svakog sloja bit će znatno veći od prirasta mase ako su oba ili jedan polielektrolit male molarne mase.<sup>25</sup> Nakon određenog broja adsorbiranih slojeva nastavkom uranjanja filma u otopinu polielektrolita dolazi do pojave skidanja dijela površinskog dijela filma, odnosno smanjenja mase PEM-a. Ova pojava opažena je kod svih PEM-ova neovisno o molarnoj masi polielektrolita. Jedina razlika je u tome što proces skidanja kod PEM-ova polielektrolita male molarne mase pojavljuje ranije.

Kako bi se mogao pratiti utjecaj molarne mase na stvaranje i svojstva PEM-a potrebno je omogućiti dovoljno vremena da se formira novi sloj na PEM-u. Ako je vrijeme adsorpcije kratko, manje od minute, molarna masa polielektrolita neće imati nikakav utjecaj na debljinu višeslojeva. Prema Yu i suradnicima vrijeme adsorpcije potrebno da utjecaj molarne mase bude značajan je barem 5 minuta.<sup>26</sup> Kratko vrijeme depozicije stvara i probleme polielektrolitima velike molarne mase jer se pri tim uvjetima teško adsorbiraju na površinu PEM-a te je potrebno pripremiti posebne uvjete ionske jakosti i pH kako bi se mogao formirati novi sloj.

## 2.4. Elipsometrija

Elipsometrija je brza, precizna i nedestruktivna tehnika kojom je moguće odrediti optička svojstva i debljinu materijala. Zbog svoje praktičnosti i jednostavnosti primjene malo je ljudi svjesno o koliko je zapravo kompleksnoj tehnici ovdje riječ.

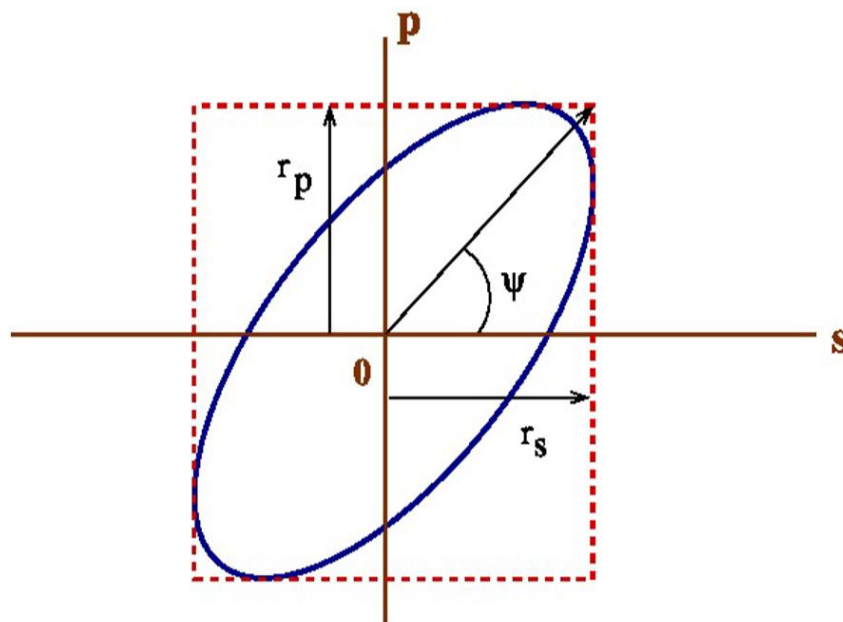
Čak i sam instrument je izgledom poprilično jednostavan. Sastoji se od izvora zračenja, polarizatora, kompenzatora, nosača uzorka, analizatora i detektora (slika 9).



Slika 9. Shematski prikaz građe elipsometra L116B-USB tvrtke Gaertner<sup>37</sup>

Izvor zračenja je u većini slučajeva laser određene valne duljine, ali može biti i izvor svjetlosti s monokromatskim filterom.<sup>31</sup> Zračenje dobiveno od izvora je cirkularno polarizirano svjetlo koje je potrebno linearno polarizirati prije nego što dođe do uzorka. Polarizator je optički element koji propušta svjetlo kroz polarizacijsku os te jedino svjetlo koje je usmjereno kao i polarizacijska os može proći, dok se ostatak svjetlosti neće transmitirati. Svjetlost koja je prošla kroz polarizator se zove linearno polarizirano svjetlo. Linearna polarizirana svjetlost zatim može doći do uzorka ili prvo prolazi kroz kompenzator. Kompenzator linearno polariziranu svjetlost modificira u cikličnu ili eliptičnu<sup>31</sup> polariziranu svjetlost ovisno o vrsti optičkog elementa od kojega se kompenzator sastoji. Zračenje zatim dolazi do uzorka pod određenim upadnim kutom. Upadni kut je veoma bitna komponenta koja pospješuje osjetljivost mjernog

uređaja.<sup>31</sup> Nakon refleksije zrake od uzorka ovisno o uvjetima površine uzorka i medija u kojem se nalazi polarizirana svjetlost poprima eliptični oblik (slika 10). Eliptično polarizirana svjetlost zatim prolazi kroz analizator. Analizator je optički element kao i polarizator samo što on linearizira reflektiranu zraku prije nego što dođe do detektora za razliku od polarizatora koji linearizira upadnu zraku prema uzorku.<sup>29</sup>



Slika 10. Eliptično polarizirano zračenje<sup>28</sup>

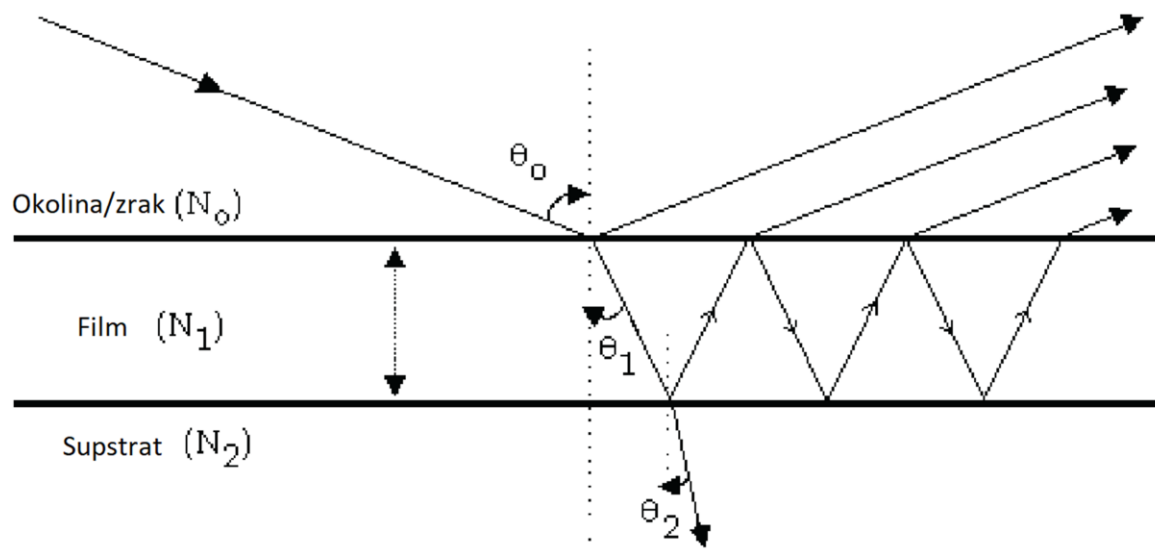
Informacije koje se dobiju ovim mjerenjem određuju oblik i orijentaciju polarizirane svjetlosti. Pri tome je oblik elipse izražen preko  $\Psi$ , a njezina orijentacija pomoću  $\Delta$ . Obje veličine su preko jednadžbe (1) povezane s refleksijskim koeficijentima u ravnini upadnog kuta  $r_p$  i okomito na ravninu upadnog kuta  $r_s$ .<sup>28,29</sup>

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{j\Delta} \quad (1)$$

Kako bi se iz informacija o polariziranoj svjetlosti koje se dobiju mjerenjem mogla odrediti debljina uzorka potrebno je odabrati odgovarajući model koji dobro opisuje sustav koji se promatra. Slika 11 prikazuje model s tri faze kakav je korišten za mjerenja u ovome radu. Faze su područja s različitim indeksom loma kroz koje prolazi zračenje te je moguće imati modele i s više od tri faze.<sup>47</sup> Konačno kako bi se mogla odrediti debljina iz odabranog modela potrebno je poznavati indekse loma svih faza. Indeks loma može se preuzeti iz literature<sup>30</sup> ili odrediti

pomoću elipsometra.<sup>29</sup> Osjetljivost mjerenja također ovisi o indeksu loma faza zbog toga je potrebno namjestiti odgovarajući upadni kut zračenja.

Debljina uzorka dobivena elipsometrom veoma ovisi o odabiru modela stoga tu debljinu zovemo relativnom. Ipak ako je odabrani model dobar i dobivena debljina uzorka neće odstupati od stvarne debljine.



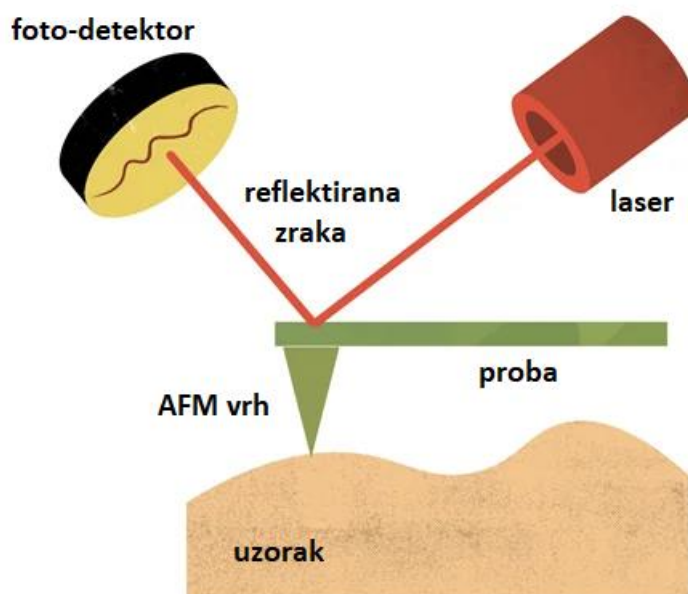
Slika 11. Model refleksije svjetlosti s tri faze<sup>46</sup>

## 2.5. Mikroskopija atomskih sila

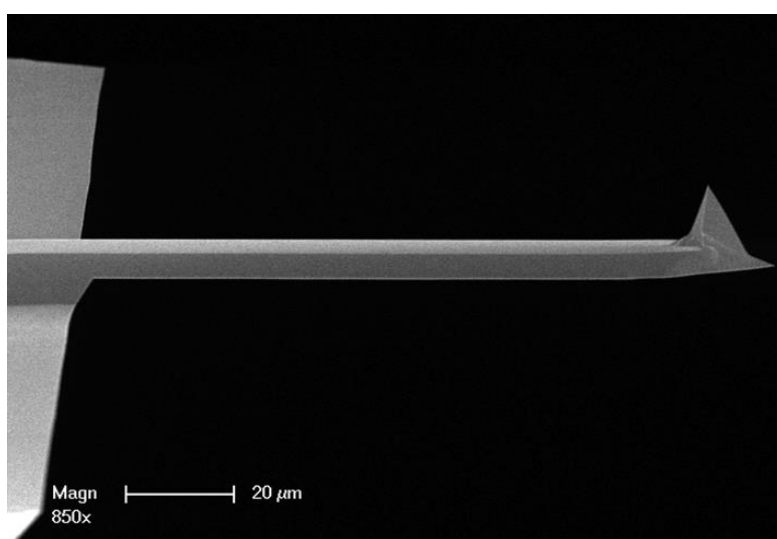
Mikroskop atomskih sila ili skraćeno AFM (eng. *atomic force microscope*) je instrument kojim je moguće dobiti velik broj informacija o površini i svojstvima uzoraka na vrlo maloj skali. Ovom mikroskopskom metodom mogu se oslikati površine različitih uzoraka te dobiti informacije o svojstvima površine kao što su hrapavost i poroznost uzorka te njegova debljina, ako se radi o tankom filmu. Valja napomenuti da debljina filma koja se dobije ovom metodom nije ovisna o korištenom modelu kao što je to bilo kod elipsometrije pa je možemo smatrati apsolutnom. Osim toga, ovom je metodom moguće pratiti kemijske reakcije i razvoj bioloških tvari<sup>32</sup> na površini i moguće ju je koristiti za litografiju.<sup>33</sup> Mjerenja je moguće provesti u različitim medijima ovisno o uvjetima i vrsti uzorka.

Glavni dio AFM-a nalazi se u AFM glavi koja sadrži izvor zračenja odnosno laser, nosač u kojem se nalazi AFM proba s tankom polugom ispod koje je uzorak i detektor koji prima

reflektirano zračenje od probe kako je prikazano na slici 12. Proba (slika 13) na svome kraju ima šiljak koji ovisno o vrsti uzorka i željenom načinu rada AFM-a može biti od različitih materijala. Šiljak koji se nalazi na poluzi ima radijus manji od 10 nm i veličina šiljka ne prelazi 20  $\mu\text{m}$ .



Slika 12. Princip rada AFM-a<sup>45</sup>



Slika 13. Prikaz Brukerove NCHV-A probe<sup>35</sup>

Princip rada AFM-a temelji se na privlačnim i odbojnim silama između atoma uzorka i probe. Ako je proba blizu površine uzorka, na probu djeluju slabe privlačne sile koje se približavanjem probe površini povećavaju sve dok odbojne sile ne postanu dovoljno jake da spriječe daljnje približavanje. Sile koje djeluju između atoma mogu biti električne, magnetne i međuatomske kao što su van der Waalsove sile. Djelovanje sila se detektira promjenom položaja, faze ili frekvencije probe.<sup>36</sup> Navedene sile koje djeluju na probu velikim djelom ovise o udaljenosti probe od uzorka. Stoga postoji više načina rada AFM-a.

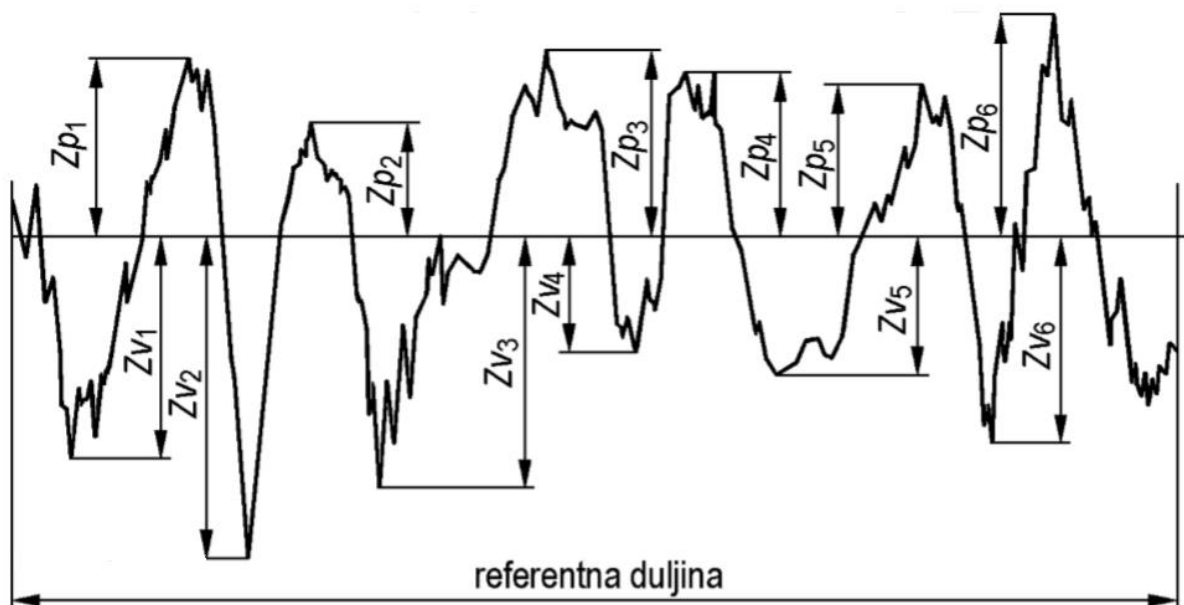
Osnovna podjela načina rada AFM-a je na beskontaktni, kontaktni i tapkajući način rada. Kod beskontaktnog načina rada proba se nalazi otprilike 50 do 150 Å iznad uzorka te na probu djeluju samo slabe van der Waalsove privlačne sile.<sup>36</sup> Zbog toga proba mora oscilirati kako bi se lakše detektirale navedene slabe sile. Ovaj način rada se koristi za mekše uzorke koji bi se oštetili ukoliko bi se proba nalazila bliže uzorku. Zbog velike udaljenosti od uzorka razlučivost mjerenja je manja, ali su uzorak i proba sigurniji od oštećenja.

Kontaktni način rada je suprotan beskontaktnom načinu rada. Kod ovog načina rada proba se nalazi na površini uzorka zbog čega su sile koje djeluju na probu većinom odbojne. Zbog toga što je proba na površini uzorka rezolucija slike koja se dobije je puno bolja, ali postoji veća opasnost oštećivanja uzorka i probe. Do oštećenja probe može doći i ako je uzorak mekan pa dio uzorka može ostati prilijepljen za vrh šiljka i tako poremetiti mjerenja.

Tapkajući način rada je bitna metoda za dobivanje slika visoke rezolucije mekih uzoraka. Ova metoda kao i kontaktni način rada dodiruje površinu, ali samo na kratko te zatim oscilira određenom frekvencijom i amplitudom. Tijekom skeniranja, ovisno o površini uzorka, mijenja se i amplituda vibracije probe što zatim uređaj detektira. Amplituda vibracije održava se konstantnom dok je površina ravna te će se smanjiti prolaskom probe preko neke izbočine na površini uzorka. Isto tako, ukoliko se proba nalazi kod nekog udubljenja amplituda oscilacije probe će se povećati.

Slike koje se dobiju AFM-om pokazuju nam je li istraživana površina glatka ili hrapava te postoje li pore u npr. filmu ili je on kompaktan. Kako bi se kvantitativno mogla opisati hrapavost pojedinog uzorka koriste se posebni parametri hrapavosti. Dva parametra hrapavosti koja se uobičajeno koriste kod obrade AFM slika su srednje aritmetičko odstupanje  $R_a$  i srednje kvadratno odstupanje  $R_q$  profila hrapavosti. Ti navedeni parametri hrapavosti dobiveni su iz profila hrapavosti koji je zapravo dvodimenzijaska reprezentacija cijele snimljene površine.

Slika 14 prikazuje primjer profila hrapavosti gdje se vrijednosti ordinate  $Z$  za sve točke na referentnoj duljini određuju u odnosu na referentnu os.



Slika 14. Primjer profila hrapavosti uzorka s označenim udaljenostima pojedinih točaka od referentne osi<sup>37</sup>

Srednje aritmetičko odstupanje profila hrapavosti je aritmetička sredina svih apsolutnih vrijednosti ordinate  $Z$  na cijeloj duljini profila hrapavosti (jednadžba 2). Srednje kvadratno odstupanje profila hrapavosti je vrijednost srednjeg korijena svih kvadrata vrijednosti ordinate  $Z$  na cijeloj duljini profila hrapavosti (jednadžba 2).<sup>37</sup> Zahvaljujući ovim parametrima osim što je hrapavost kvantitativno prikazana olakšana je i međusobna usporedba hrapavosti različitih uzoraka.

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (2)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx} \quad (3)$$

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Za izvedbu ovog istraživanja korištene su sljedeće kemikalije:

- PAA<sub>l</sub>, poli(akrilna kiselina),  $M_w \approx 1\,800\text{ g mol}^{-1}$  (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- PAA<sub>h</sub>, poli(akrilna kiselina),  $M_w \approx 1\,033\,000\text{ g mol}^{-1}$  (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- PAH<sub>l</sub>, poli(alilamin-hidroklorid),  $M_w \approx 29\,500\text{ g mol}^{-1}$  (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- PAH<sub>h</sub>, poli(alilamin-hidroklorid),  $M_w \approx 100\,000 - 180\,000\text{ g mol}^{-1}$  (*Alfa Aesar*, Njemačka)
- Vodena otopina NaOH,  $c \approx 1,0\text{ mol dm}^{-3}$  (*Merck*, Njemačka)
- Kalijev hidrogen ftalat, KHF (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- Srebrov(I) nitrat, AgNO<sub>3</sub> (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- Natrijev klorid, NaCl (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- Standardni puferi pH = 3, 5, 7 i 9 (*Gram mol*, Hrvatska)
- Vodena otopina vodikova peroksida, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  $w = 30\%$  (*Kemika*, Hrvatska)
- Jednostrano polirani diskovi od monokristalnog silicija: p-tip, orijentacija: 100, dopiranje: B, promjer: 150 mm, debljina:  $675 \pm 25\text{ }\mu\text{m}$  (*Siltronic AG*, Njemačka)
- Vodena otopina HCl,  $c \approx 0,1\text{ mol dm}^{-3}$  (*Sigma Aldrich*, Sjedinjene Američke Države)
- Komprimirani dušik, N<sub>2</sub>, (*Messer*, Slovenija)
- Komprimirani argon, Ar, (*Messer*, Slovenija)
- deionizirana voda,  $\kappa < 0,056\text{ }\mu\text{S/cm}$

Za potenciometrijsku titraciju korištene su sljedeće elektrode:

- Kombinirana elektroda, 6.0234.100 (*Methrom*, Švicarska)
- Referentna Ag/AgCl elektroda, 6.0729.100 (*Methrom*, Švicarska)
- Kloridna ionski selektivna elektroda (*MKS*, Hrvatska)

Za izvedbu mjerenja korišten je sljedeći pribor i instrumenti:

- Analitički pribor (pipete, birete, odmjerne tikvice, čaše itd...)



- Analitička vaga, ME 614 S (*Sartorius*, Njemačka)
- Sušionik (*Instrumentaria*, Hrvatska)
- Faradayev kavez
- Magnetna miješalica, 728 Stirrer (*Metrohm*, Švicarska)
- Magnetna miješalica, HI 190M (*Hana*, Njemačka)
- pH metar, 913 pH Meter (*Methrom*, Švicarska)
- Vodena kupelj
- Ultrazvučna kada (*Bandelin*, Njemačka)
- Elipsometar, L116B–USB (*Gaertner*, Sjedinjene Američke Države)
- mikroskop atomskih sila, MultiMode 8 (*Bruker*, Sjedinjene Američke Države)
- sustav za pripremu deionizirane vode, MilliQ Plus 185 (*Millipore*, Francuska)

## 3.2. Metode

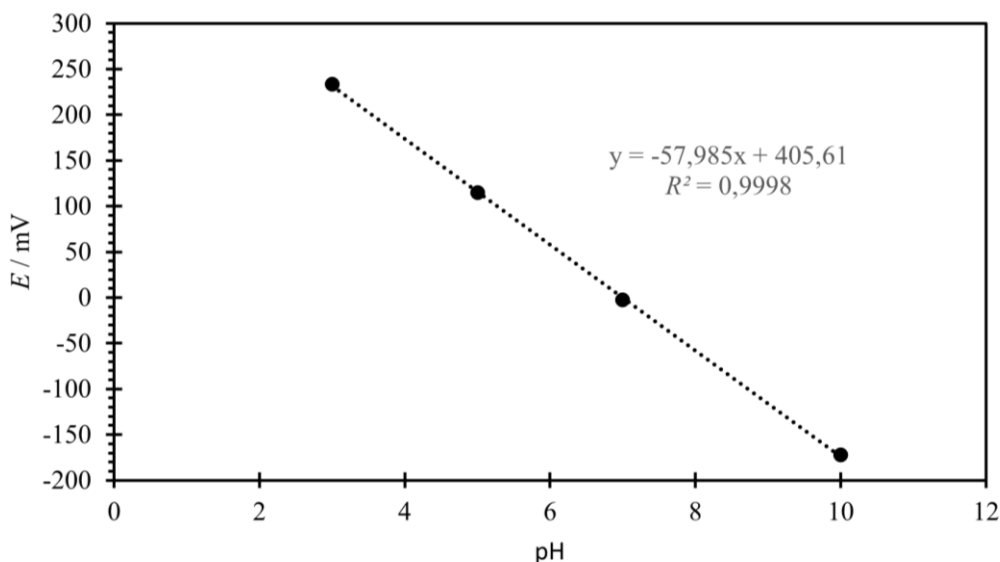
### 3.2.1. Određivanje stupnja funkcionalizacije polielektrolita

Prije pripreve polielektrolitnih višeslojeva potrebno je utvrditi stupnjeve funkcionalizacije pojedinih polielektrolita korištenih u ovom radu. Stupanj funkcionalizacije potrebno je odrediti kako bi udio nabijenih monomernih jedinica u svim otopinama polielektrolita bio jednak. Tako će se smanjit utjecaj razlike u količini nabijenih ponavljajućih jedinica polielektrolita na dobivene rezultate.

Stupanj funkcionalizacije se može izračunati pomoću omjera koncentracije monomernih jedinica s odgovarajućom funkcijskom skupinom i koncentracije svih monomernih jedinica u polielektrolitu. Koncentracija svih monomernih jedinica u polielektrolitu se dobije dijeljenjem mase polielektrolita s molarnom masom monomerne jedinice i volumenom otopine. Koncentracije monomernih jedinica s odgovarajućom funkcijskom skupinom mogu se odrediti potenciometrijski.

Prije svakog potenciometrijskog mjerenja potrebno je prvo provjeriti ispravnost elektrode baždarenjem elektrode. Kalibriranjem kombinirane elektrode, osim što se provjerava ispravnost, dobije se i ovisnost iz koje se pomoću izmjerenih vrijednosti elektromotivnosti sustava može dobiti pH. Za baždarenje elektrode potrebno je imati pufere poznatih vrijednosti, u ovom radu korišteni su puferi pH vrijednosti 3, 5, 7 i 9. Za vrijeme mjerenja elektromotivnosti pufera, puferi se nalaze u vodenoj kupelji pri temperaturi 25 °C. Dobiveni podaci prikažu se kao ovisnost elektromotivnosti o pH (slika 15). Ako je dobivena ovisnost linearna, odnosno ako

je korelacijski koeficijent  $R^2$  jako blizu jedan ( $R^2 \geq 0,9995$ ), elektroda je u dobrom stanju i spremna za korištenje.



Slika 15. Primjer baždarnog dijagrama kombinirane elektrode

### 3.2.1.1. Potenciometrijska titracija PAA

Za određivanje stupnja funkcionalizacije poli(akrilne kiseline) je korištena kiselinско-bazna titracija PAA s vodenom otopinom NaOH. Budući da se za titraciju koristi sekundarni standard potrebno je prvo njega standardizirati pomoću primarnog standarda. Primarni standard korišten za standardizaciju NaOH je bio kalijev hidrogen ftalat (KHP).<sup>37</sup> KHP je prije titracije osušen na temperaturi 110 °C oko 3 sata.<sup>37</sup> Zatim je u „prašičiću“ odvagano 2,0422 g KPH kako bi se pripravila otopina KPH koncentracije 0,1 mol dm<sup>-3</sup>. KPH je zatim kvantitativno prenesen u odmjernu tikvicu od 100 mL i „prašičić“ je ispran barem tri puta deioniziranom vodom. Odmjerna tikvica zatim se nadopunila deioniziranom vodom do oznake. Otapanje polielektrolita u vodi može trajati dosta dugo stoga je, ukoliko je bilo potrebe, korištena ultrazvučna kupelj kako bi se pospješilo otapanje.

Nakon što je pripremljen primarni standard standardizirana je vodena otopina NaOH. Prvo je pipetom dodano 25 mL vodene otopine KHP-a u reakcijsku ćeliju s dvostrukim staklom unutar kojeg se nalazi voda iz vodene kupelji kako bi mjerenja bila pri konstantnoj temperaturi od 25,0 °C. Reakcijska ćelija sa standardom je miješana magnetskom miješalicom brzinom 500

okretaja po minuti. Cijela aparatura se nalazila u Faradayevom kavezu (slika 16) kako bi se smanjio utjecaj vanjskih elektromagnetskih polja na rezultate mjerenja. Na reakcijsku ćeliju je stavljen poklopac s otvorima kroz koje su u nju mikropipetom dodani mali dodatci vodene otopine NaOH za vrijeme titracije. Osim toga cjevčicom se kroz jedan otvor propuhivao dušik kako bi se dobila inertna atmosfera iznad otopine i time smanjio utjecaj otapanja  $\text{CO}_2$  u vodi.<sup>37</sup> Mjerenja su provedena pomoću kombinirane elektrode povezane na pH metar koja je uronjena u otopinu kroz jedan od otvora. Volumeni vodene otopine NaOH koji su dodani u čašu s primarnim standardom iznosili su 300  $\mu\text{L}$  na početku titracije te se iznos volumena postupno smanjivao kako se titracija približavala točki ekvivalencije. Blizu točke ekvivalencije volumen dodatka vodene otopine NaOH iznosi je 50  $\mu\text{L}$ . Dobiveni podaci programom *Microsoft Excel* prikazani su kao ovisnost elektromotivnosti o dodanom volumenu NaOH. Točka ekvivalencije određena je pomoću programa *OriginPro 2015* te je iz točke ekvivalencije izračunata koncentracija NaOH.



Slika 16. Aparatura korištena za standardizaciju NaOH i potenciometrijsku titraciju PAA

Nakon što je standardizirana otopina NaOH pripravljena je otopina PAA. Poli(akrilna kiselina) prvo je osušena. Sušenje je provedeno na temperaturi 60 °C u trajanju oko 200 minuta. Za

vrijeme sušenja uzorak se nalazio u malenom eksikatoru na čijem su se dnu u porculanskoj posudi nalazili kristali NaOH i unutrašnjost eksikatora je ispunjena argonom. Nakon sušenja masa PAA potrebna za pripremu 25 mL vodene otopine PAA u kojoj koncentracija svih monomernih jedinica iznosi  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  odvagana je u „praščiću“. Nakon toga sadržaj „praščića“ kvantitativno je prenesen u odmjernu tikvicu od 25 mL i „praščić“ je ispran barem tri puta s deioniziranom vodom. Tikvica je zatim napunjena do oznake deioniziranom vodom. Aparatura za titraciju slična je onoj prikazanoj na slici 16. Jedina razlika je što se u reakcijskoj ćeliji nalazila mala posudica u koju se biretom dodalo 8 ml pripremljene vodene otopine PAA. Budući da je taj volumen malen mjerenje se ne bi moglo provesti u reakcijskoj ćeliji. Umjesto toga čaša se nadopunila vodom kako bi se temperatura u posudici mogla održavati stalnom. Daljnji postupak i uvjeti su bili isti kao i kod standardizacije NaOH. Sustav se nalazio u Faradayevom kavezu, propušan je inertni plin dušik tijekom titracije i magnetnom miješalicom miješala se otopina u posudici. Budući da je volumen uzorka manji, volumen dodataka je također bio manji. Raspon volumena bio je od  $100 \mu\text{L}$  na početku i kraju titracije te je postupno smanjivan do  $30 \mu\text{L}$  blizu točke ekvivalencije. Nakon svakog dodatka otopina je promiješana magnetnom miješalicom nekoliko minuta. Poslije toga pričekalo se 15 do 20 minuta prije sljedećeg dodatka kako bi se elektromotivnost na pH metru stabilizirala i mogla očitati. Točka ekvivalencije određena je također programom *OriginPro 2015* iz prikaza ovisnosti elektromotivnosti i volumena NaOH koji je napravljen u programu *Microsoft Excel*. Pomoću točke ekvivalencije dobivena je koncentracija funkcijskih monomernih jedinica. Titracija je ponovljena tri puta te su rezultati stupnja funkcionalizacije iskazani prosječnom vrijednošću i standardnom pogreškom aritmetičke sredine.

### 3.2.1.2. Potenciometrijska titracija PAH

Za određivanje stupnja funkcionalizacije poli(alilamin-hidroklorida) odabrana je titracija s kloridnom ion-selektivnom elektrodom. Ovom metodom smanjeno je vrijeme titracije jer vrijeme potrebno da se elektromotivnost na pH metru stabilizira je kod ove metode manje od 5 minuta. Druga prednost ove metode pred kiselinsko-baznom titracijom je što je potrebna manja količina uzorka. Da bi se mogla odrediti točka ekvivalencije kiselinsko-baznom titracijom potrebno je pripremiti otopinu PAH koncentracije monomera od  $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$  dok za titraciju s kloridnom ion-selektivnom elektrodom korištena koncentracija  $0,005 \text{ mol/L}$  odnosno 60 puta manja.

Za titraciju kloridnom ion-selektivnom elektrodom uzorak je titriran sa standardiziranom vodenom otopinom  $\text{AgNO}_3$ . Dodatkom srebrova(I) nitrata u uzorak, slobodni kloridni ioni istalože se u obliku srebrova(I) klorida ( $\text{AgCl}$ ) što za posljedicu ima smanjenje koncentracije kloridnih iona u otopini i samim time smanjuje se elektromotivnosti članka. Titracija otopine sa srebrovim ionima zove se još i argentometrija.<sup>38</sup>

Prije same argentometrije pripravljena vodena otopina  $\text{AgNO}_3$  standardizirana je vodenom otopinom  $\text{NaCl}$ . Uzorak  $\text{NaCl}$  sušen je sat vremena na temperaturi  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Zatim je pripravljena vodena otopina  $\text{NaCl}$  koncentracije  $0,005\text{ mol dm}^{-3}$ . Potrebna količina  $\text{NaCl}$  odvagana je u „prašiću“ te je kvantitativno prenesena u odmjernu tikvicu koja je zatim nadopunjena deioniziranom vodom do oznake. Zbog osjetljivosti na svjetlost vodena otopina  $\text{AgNO}_3$  pohranjena je u staklenu bocu sa smeđim staklom te je zatim obložena aluminijskom folijom. Koncentracija pripravljene vodene otopine  $\text{AgNO}_3$  je bila približno  $0,05\text{ mol dm}^{-3}$ .

Aparatura za standardizaciju  $\text{AgNO}_3$  je slična aparaturi na slici 15. Razlika između aparatura je u korištenim elektrodama. Umjesto kombinirane elektrode korištene su kloridna ion-selektivna i referentna  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  elektroda. Isto tako tijekom titracije nije propuhivan inertni plin u sustav. Ostali dijelovi aparature su Faradayev kavez, magnetna miješalica koja je podešena na brzinu od 500 okretaja u minuti i vodna kupelj podešena na  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Standardizacija je provedena tako da je u reakcijsku ćeliju uneseno 25 mL pripravljene vodene otopine  $\text{NaCl}$  koja je titrirana s vodenom otopinom  $\text{AgNO}_3$ . Raspon volumnih dodataka bio je od 300 do 50  $\mu\text{L}$ . Dobiveni podatci obrađeni su u programu *Excel* i pomoću programa *OriginPro 2015* iz prikaza ovisnosti elektromotivnosti o volumenu  $\text{AgNO}_3$  određena je točka ekvivalencije. Radi smanjenja utjecaja svjetlosti na vodenu otopinu  $\text{AgNO}_3$  standardizacija i potenciometrijska titracija rađene su u slabije osvijetljenom prostoru.

Prije same titracije PAH-a uzorak PAH-a je osušen u sušioniku na temperaturi  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Sušenje je trajalo 200 minuta i za vrijeme sušenja uzorak je smješten u malenom eksikatoru u kojem su se na dnu u porculanskoj posudi nalazile granule  $\text{NaOH}$  i eksikator je ispunjen inertnim plinom argonom. Nakon sušenja odvagana je potrebna masa PAH-a za pripremu vodene otopine PAH-a koncentracije  $0,005\text{ mol dm}^{-3}$  te je „prašićem“ kvantitativno prenesen sav sadržaj u odmjernu tikvicu od 100 mL. Odmjerna tikvica je zatim nadopunjena deioniziranom vodom do oznake. Iz pripravljene otopine PAH-a otpipetirano je 25 mL i uneseno u staklenu posudu s dvostrukim staklom. Nakon toga pripravljena je aparatura koja je korištena i za standardizaciju  $\text{AgNO}_3$ . Vodena otopina PAH-a titrirana je s volumnim

dodatcima vodene otopine  $\text{AgNO}_3$ . Raspon volumnih dodataka bio je od 300 do 50  $\mu\text{L}$ . Pomoću programa *Excel* napravljen je graf ovisnosti elektromotivnosti i volumena  $\text{AgNO}_3$  pomoću kojega je zatim određena točka ekvivalencije programom *OriginPro 2015*. Titracija je ponovljena još dva puta kako bi se dobila srednja vrijednost koncentracije funkcijskih monomera. Pomoću dobivene koncentracije funkcijskih monomera i koncentracije svih monomera dobiven je stupanj funkcionalizacije polielektrolita.

### 3.2.2. Priprema polielektrolitnih višeslojeva

Kako bi se mogli pripremiti polielektrolitni višeslojevi potrebno je prvo pripremiti i očistiti supstrat te pripremiti vodene otopine polielektrolita. Supstrat korišten za pripremu PEM-ova u ovome radu bio je monokristalni silicij s nativnim površinskim slojem silicijeva dioksida. Supstrat je izrezan iz diska silicija pomoću dijamantne igle. Za potrebe ovoga rada pripremljeni su supstrati 1 cm širine i 1 cm dužine.

Nakon što je supstrat izrezan potrebno ga je očistiti. Najbolji način za uklanjanje svih nečistoća i dobivanje čiste glatke površine silicijeva oksida je korištenje „piranha“ otopine.<sup>39</sup> „Piranha“ otopina je smjesa koncentrirane otopine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i 30 %-tne vodene otopine  $\text{H}_2\text{O}_2$  u omjeru 3:1 koja najčešće služi za čišćenje organskih nečistoća. Pri rukovanju s „piranha“ otopinom potrebno je biti iznimno oprezan jer je ona jako oksidirajuće sredstvo. Čišćenje supstrata odvijalo se u digestoru zbog oslobađanja u malom vremenu velike količine zapaljivog plina.<sup>40</sup> Supstrati u kaloti stavljeni su na magnetnu miješalicu s grijalicom te je pažljivo pripremljena i unesena „piranha“ otopina. Zatim je brzina magnetske miješalice namještena kako bi magnet miješao cijelu otopinu te je posuda zagrijana na oko 90 °C. Čišćenje je trajalo otprilike 2 sata sve dok nisu prestali nastajati mjehurići plina u otopini. Nakon toga supstrati su isprani deioniziranom vodom i osušeni su pomoću inertnog plina dušika.

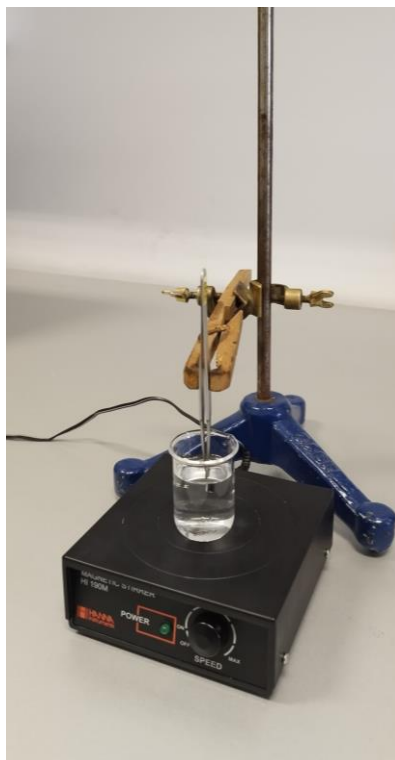
Za pripremu polielektrolitnih višeslojeva pripremljene su otopine čije koncentracije monomernih jedinica s odgovarajućom funkcijskom skupinom iznose 0,01 mol  $\text{dm}^{-3}$ . Svi polielektroliti prvo su osušeni u sušioniku na temperaturu od 60 °C u trajanju oko 200 minuta. Za vrijeme sušenja uzorci su se nalazili u malenom eksikatoru u kojem su se na dnu nalazili kristali  $\text{NaOH}$  u porculanskoj posudi, a eksikator je ispunjen argonom. Nakon sušenja uzorci su odvagani u „prašćiću“ i kvantitativno preneseni u odmjerne tikvice od 25 mL. Masa potrebna za pripremu otopine koncentracije funkcijskih monomera od 0,01 mol  $\text{dm}^{-3}$  je dobivena dijeljenjem mase potrebne za dobivanje otopine koncentracije svih monomera od 0,01 mol  $\text{dm}^{-3}$

<sup>3</sup> i stupnja funkcionalizacije polielektrolita. Nakon što su polielektroliti preneseni, odmjerne tikvice nadopunjene su deioniziranom vodom do oznake. Dio otopina je pripremljen s dodatkom NaCl koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . NaCl za te otopine osušen je u sušioniku na temperaturi  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  sat vremena. Nakon toga odvagano je  $146,1 \text{ mg}$  u „prašćiću“ te kvantitativno preneseno u omjeren tikvice prije nego što su dopunjene do vrha deioniziranom vodom. Otopine su na kraju prenesene u staklene čaše od  $25 \text{ mL}$  u kojima su se nalazili magneti.

Za potrebe rada pripremljenim otopinama je podešen točno određeni pH. pH otopina namješten je na 5, 8 ili 10. Prije namještanja pH otopina izbaždarena je kombinirana elektroda kako bi se mogao podesiti pH otopine. Kiselost otopina je smanjivana malim dodatcima otopine NaOH ( $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pomoću automatske pipete. Tijekom tog postupka otopina je miješana magnetskom miješalicom brzinom od  $500 \text{ o min}^{-1}$ .

PEM-ovi su pripremljeni sloj po sloj metodom.<sup>3</sup> Aparatura za pripremanje polielektrolitnih višeslojeva prikazana je na slici 17. Magnetska miješalica je služila za miješanje otopine polielektrolita za vrijeme dok je supstrat bio uronjen u otopinu i namještena je na brzinu od  $500 \text{ o min}^{-1}$ . Jedna četvrtina supstrata zahvaćena je pincetom koja je zatim učvršćena pomoću drvene hvataljke iznad otopine. Uranjanjem supstrata u vodenu otopinu polielektrolita dolazi do adsorpcije polielektrolita. Supstrat je bio uronjen u otopinu polielektrolita 5 minuta. Nakon toga supstrat je ispiran uranjanjem u tri čaše s  $25 \text{ mL}$  deionizirane vode na 1 minutu i zatim je osušen u struji plina argona. Pločica silicija s površinskim slojem silicijeva dioksida je u svim pripremljenim otopinama negativno nabijena.<sup>43</sup> Zbog toga neovisno o pH otopine prvo je na supstrat adsorbiran PAH, a zatim PAA. Postupak je ponavljan dok nije dobiven film od 10 slojeva polielektrolita. Polielektrolitni višeslojevi su pripremljeni pri sobnoj temperaturi od  $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$  i relativnoj vlažnosti između 30 i 55 %.

Radi jednostavnosti u nastavku teksta polielektrolitni višeslojevi bit će zapisani u obliku  $(\text{PAH}_x/\text{PAA}_y)_n$  kada imaju parni broj slojeva, a  $(\text{PAH}_x/\text{PAA}_y)_n\text{-PAH}_x$  kada imaju neparan broj slojeva. U takvoj notaciji  $n$  označava broj PAH/PAA dvosloja u LbL filmu, a  $x$  i  $y$  su oznake koje mogu biti l ili h ovisno o tome da li je višesloj priređen od polielektrolita niže ili više molarne mase.



Slika 17. Aparatura za pripremanje polielektrolitnih višeslojeva

### 3.2.3. Elipsometrijska mjerenja

Elipsometrijska mjerenja provedena su na elipsometru L116B–USB koji za izvor zračenja koristi He-Ne laser monokromatskog zračenja pri 632,8 nm (slika 18). Upadni kut zračenja iznosio je  $70^\circ$ , a kut polarizatora  $45^\circ$ . Podatci dobiveni mjerenjem o debljini filma i indeksu loma obrađeni su programom GEMP (*Gaertner Elipsometry Measurement Program*, serija: 8.071) uz korištenje odgovarajućeg modela. Model koji je korišten sadrži tri faze: supstrat, film i atmosferu.

Prije samog određivanja debljine polielektrolitnog višesloja određena je realna i imaginarna komponenta indeksa loma supstrata. Iako se supstrat sastoji od silicija i površinskog sloja  $\text{SiO}_2$  određivan je samo jedan indeks loma za cijeli Si/SiO<sub>2</sub> sustav. Prije samog mjerenja supstrat je ispran deioniziranom vodom te osušen pomoću argona. Mjerenje je provedeno na 10 različitih mjesta na supstratu te je dobivena prosječna vrijednost realne i imaginarne komponente.

Za određivanje debljine polielektrolitnog višesloja osim indeksa loma supstrata potrebno je imati indeks loma polielektrolitnog višesloja i zraka. Za indeks loma filma pretpostavljen je



model u kojem film ima fiksni indeks loma koji iznosi 1,55 i koji ne ovisi o broju slojeva.<sup>24</sup> Nadalje, realna komponenta indeksa loma zraka u modelu bila je 1,00.<sup>44</sup> Određivanje debljine filma rađeno je pri adsorpciji svakog sloja polielektrolita na supstrat. Dobivena debljina za svaki sloj je uprosječna vrijednost 10 različitih mjerenja na različitim područjima filma. Elipsometrijska mjerenja provedena su pri temperaturi od  $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$  i vlažnosti zraka od 30 do 55 %.

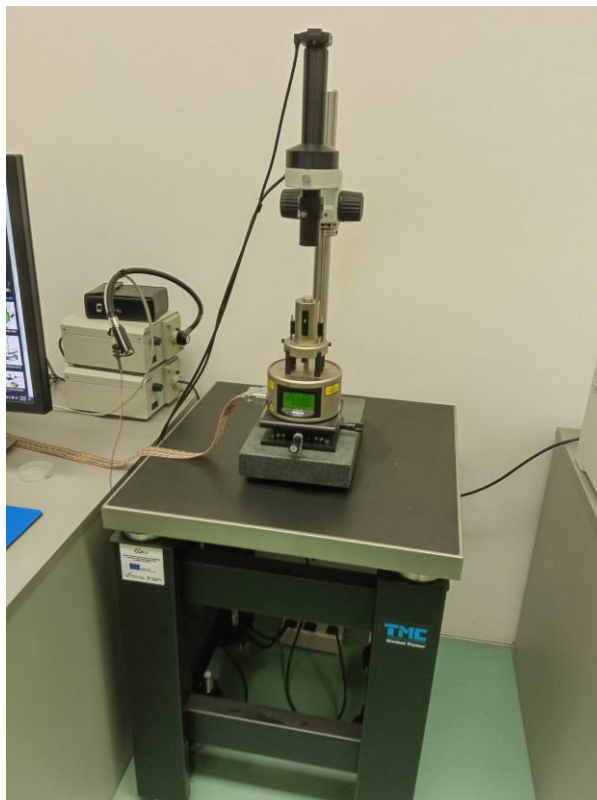


Slika 18. Elipsometar korišten u mjerenjima

#### 3.2.4. Mjerenja mikroskopom atomskih sila

Mikroskop atomskih sila korišten je za određivanje morfologije, hrapavosti i debljine pripremljenih PAH/PAA višeslojeva s deset slojeva. Mjerenja su provedena na AFM-u MultiMode 8 tvrtke Bruker (slika 19). Prije mjerenja pincetom je napravljeno nekoliko zarezova okomito i vodoravno na površini filma. Pinceta je pažljivo povučena po površini kako ne bi došlo do oštećenja supstrata. Pomoću zarezova određena je debljina filma snimanjem na granici napravljenog zarezova. Prije AFM snimanja uzorak je prilijepljen za metalni nosač pomoću kojeg se uzorak pričvrstio za AFM skener. Za snimanje uzoraka AFM-om korištena je tapkajuća metoda u zraku pri temperaturi  $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$  i vlažnosti zraka od 30 do 55 %. Proba korištena za

mjerenja bila je NCHV-A (Bruker) s nominalnom konstantom opruge 40 N/m i nominalnom rezonantnom frekvencijom 320 kHz.



Slika 19. Mikroskop atomskih sila korišten u mjerenjima

Površina uzorka snimana je na 5 različitih mjesta i u području zareza. Veličina skeniranog područja bila je  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  pri brzini skeniranja 0,5 Hz i rezoluciji od 512 linija s 512 snimljenih točaka u liniji. Snimanje jednog područja trajalo je oko 20 minuta. Svi navedeni parametri podešeni su pomoću programa *NanoScope Scan 9.7*.

Dobivene slike površine PEM-a obrađene su zatim pomoću programa *NanoScope Analyses 2.0*. Najčešće korišten alat za obradu bio je *Flatten*. Pomoću *Flatten* alata drugog reda moguće je ukloniti zakrivljenosti slike koje nastaje zbog načina snimanja i položaja površine uzorka u odnosu na šiljak probe. Dobivena slika daje puno realnije informacije o hrapavosti i izgledu površine uzorka. Dodatno, u slučaju pojave šuma na AFM snimci linije sa šumom su uklonjene prije procesa *Flattena*.

Nakon što je AFM snimka uređena, korištenjem naredbe *Roughness* dobiveni su parametri hrapavosti, a pomoću naredbe *Bearing analysis* određena je prekrivenost površine supstrata s PEM-om. U radu su parametri hrapavosti i površinske prekrivenosti iskazane kao prosječne vrijednosti s pripadajućim standardnim pogreškama za pet mjerenja na različitim područjima uzorka. Pomoću AFM snimke snimljene u području zareza nakon obrade određena je debljina PEM-a. Debljina filma može se odrediti na različite načine, no u ovome radu korišten je program *Gwyddion 2.61*. Prednost ovog programa je u tome što mjeri debljinu cijelog filma koji se nalazi na AFM snimci te ujedno daje standardnu devijaciju što kod nekih drugih programa nije bilo moguće. Nakon što je AFM snimka učitana u programu debljina je određena naredbom *Terraces*. Preko naredbe *Terraces* podešavanjem parametara odvojeno je područje u kojem se nalazi film od supstrata te su također izuzete nečistoće tijekom računanja.

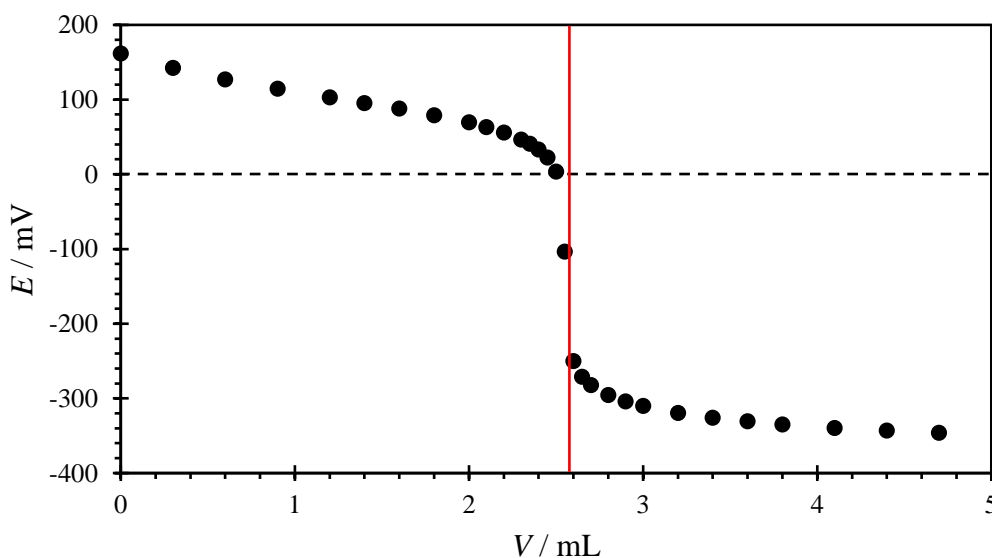
## § 4. REZULTATI

### 4.1. Stupnjevi funkcionalizacije polielektrolita

U svrhu određivanja stupnja funkcionalizacije PAA-e i PAH-a standardizirane su vodene otopine NaOH i AgNO<sub>3</sub>. Nakon toga napravljene su potenciometrijske titracije vodene otopine PAA-a s vodenom otopinom NaOH i titracije vodene otopine PAH-a s vodenom otopinom AgNO<sub>3</sub>. Sve standardizacije i titracije odrađene su 3 puta kako bi se odredila srednja vrijednost i standardna pogreška.

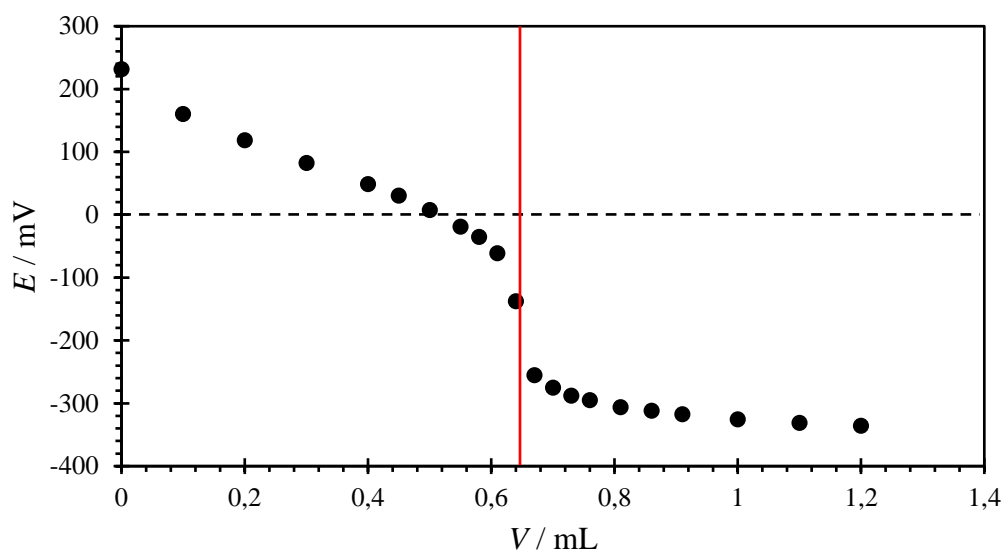
#### 4.1.1. Stupanj funkcionalizacije PAA

Koncentracija vodene otopine NaOH dobivena standardizacijom pomoću vodene otopine KHP iznosi 1,009 mol dm<sup>-3</sup>. Standardna devijacija na temelju tri odrađene titracije je 0,005 mol dm<sup>-3</sup>. Sljedeće slike 20 do 25 prikazuju po jedan primjer od različitih odrađenih titracija. Crvena linija predstavlja volumen pri kojem je dosegnuta točka ekvivalencije.

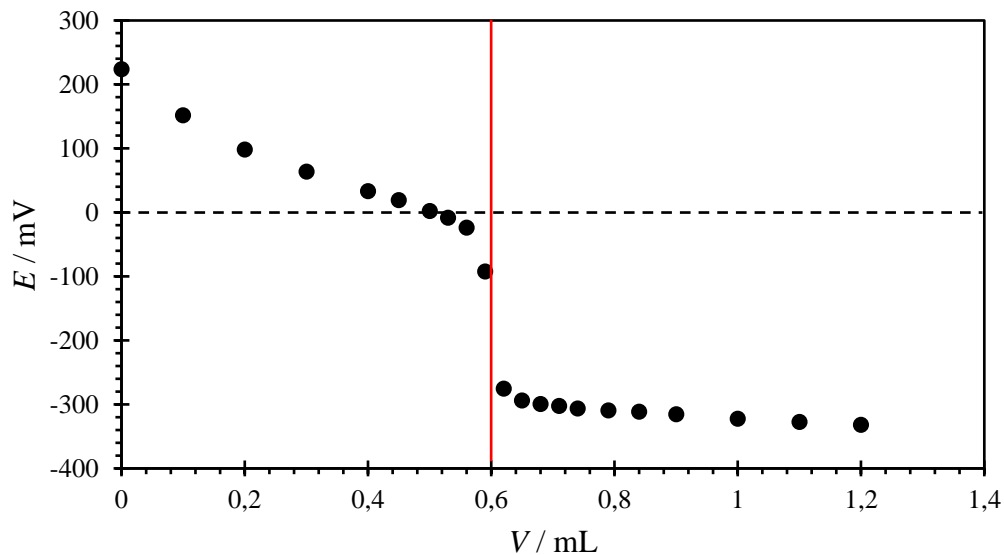


Slika 20. Primjer ovisnosti elektromotivnosti kombinirane elektrode tijekom titracije vodene otopine KHP ( $V = 25$  mL) s vodenom otopinom NaOH ( $c = 1,009$  mol dm<sup>-3</sup>) pri 25 °C.

Crvena linija označava točku ekvivalencije



Slika 21. Primjer ovisnosti elektromotivnosti kombinirane elektrode tijekom titracije vodene otopine PAA<sub>I</sub> ( $V = 8$  mL) s vodenom otopinom NaOH ( $c = 1,009$  mol dm<sup>-3</sup>) pri 25 °C. Crvena linija označava točku ekvivalencije

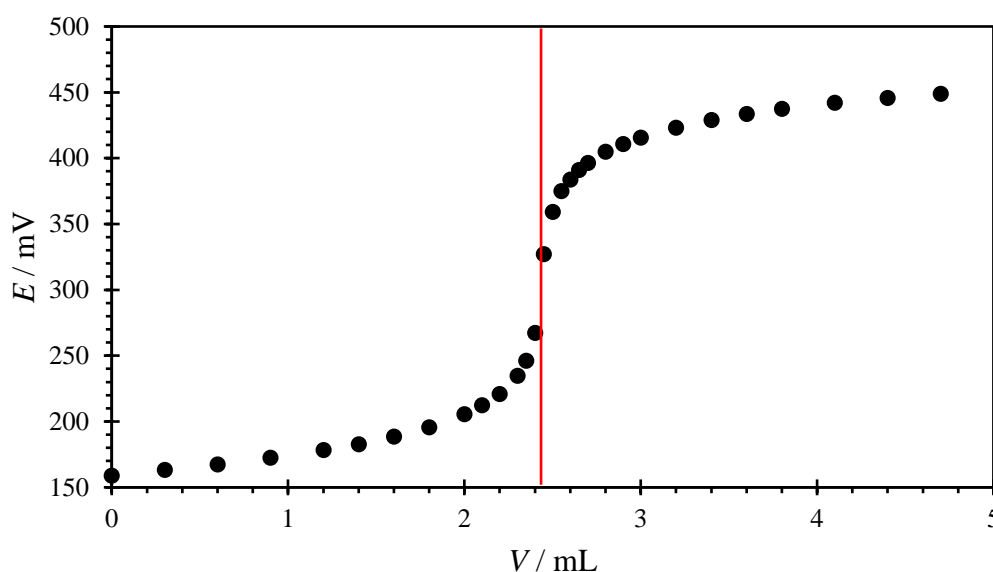


Slika 22. Primjer ovisnosti elektromotivnosti kombinirane elektrode tijekom titracije vodene otopine PAA<sub>h</sub> ( $V = 8$  mL) s vodenom otopinom NaOH ( $c = 1,009$  mol dm<sup>-3</sup>) pri 25 °C. Crvena linija označava točku ekvivalencije

Titracijom vodenih otopina PAA s vodenom otopinom NaOH određeni su stupnjevi funkcionalizacije za PAA niže molarne mase ( $f(\text{PAA}_l) = 0,837 \pm 0,024$ ) i PAA više molarne mase ( $f(\text{PAA}_h) = 0,786 \pm 0,004$ ).

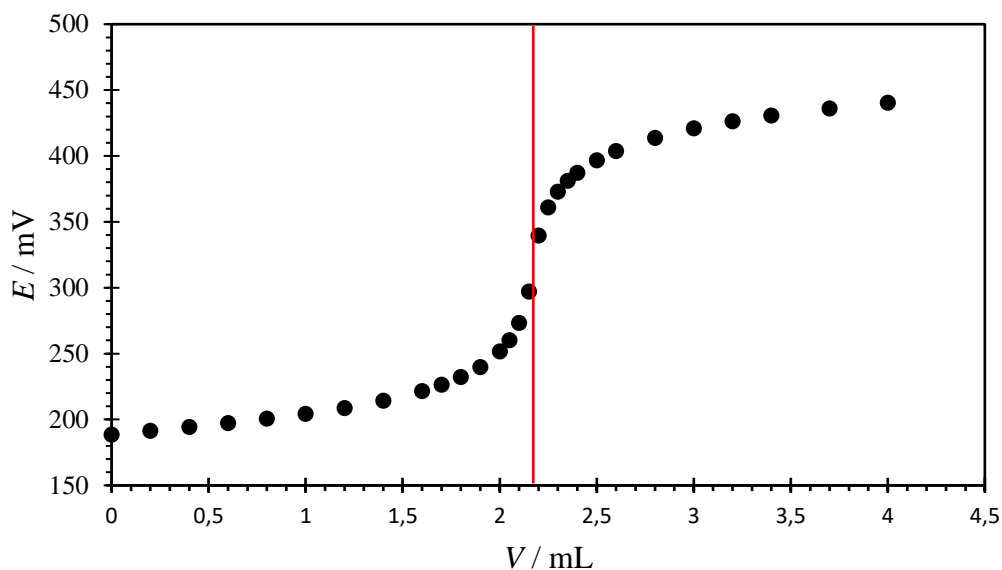
#### 4.1.2. Stupanj funkcionalizacije PAH

Za određivanje stupnja funkcionalizacije dvaju uzoraka PAH-a prvo je određena točna koncentracija  $\text{AgNO}_3$  standardizacijom s vodenom otopinom NaCl-a. Dobivena koncentracija  $\text{AgNO}_3$  je iznosila  $0,0506 \pm 0,0002 \text{ mol dm}^{-3}$ .

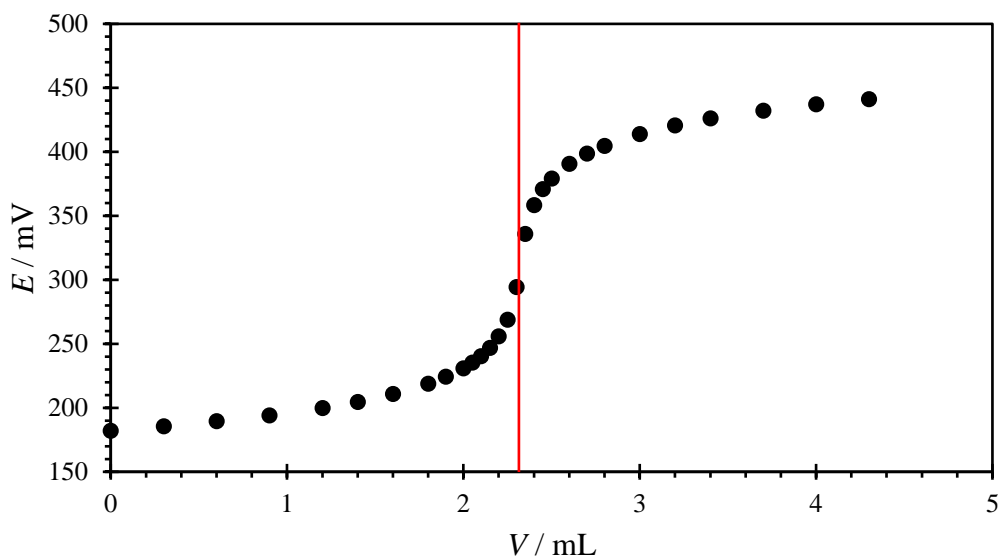


Slika 23. Primjer ovisnosti elektromotivnosti članka sačinjenog od kloridne ion-selektivne elektrode i Ag/AgCl referentne elektrode tijekom titracije vodene otopine NaCl ( $V = 25 \text{ mL}$ ) s vodenom otopinom  $\text{AgNO}_3$  ( $c = 0,0506 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Crvena linija označava točku ekvivalencije

Titracijom vodenih otopina PAH-a s vodenom otopinom  $\text{AgNO}_3$  dobiveni su stupnjevi funkcionalizacije za PAH niže molarne mase ( $f(\text{PAH}_l) = 0,863 \pm 0,001$ ) i PAH više molarne mase ( $f(\text{PAH}_h) = 0,945 \pm 0,002$ ).



Slika 24. Primjer ovisnosti elektromotivnosti članka sačinjenog od kloridne ion-selektivne elektrode i Ag/AgCl referentne elektrode tijekom titracije vodene otopine  $\text{PAH}_1$  ( $V = 25$  mL) s vodenom otopinom  $\text{AgNO}_3$  ( $c = 0,0506$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) pri  $25$  °C. Crvena linija označava točku ekvivalencije

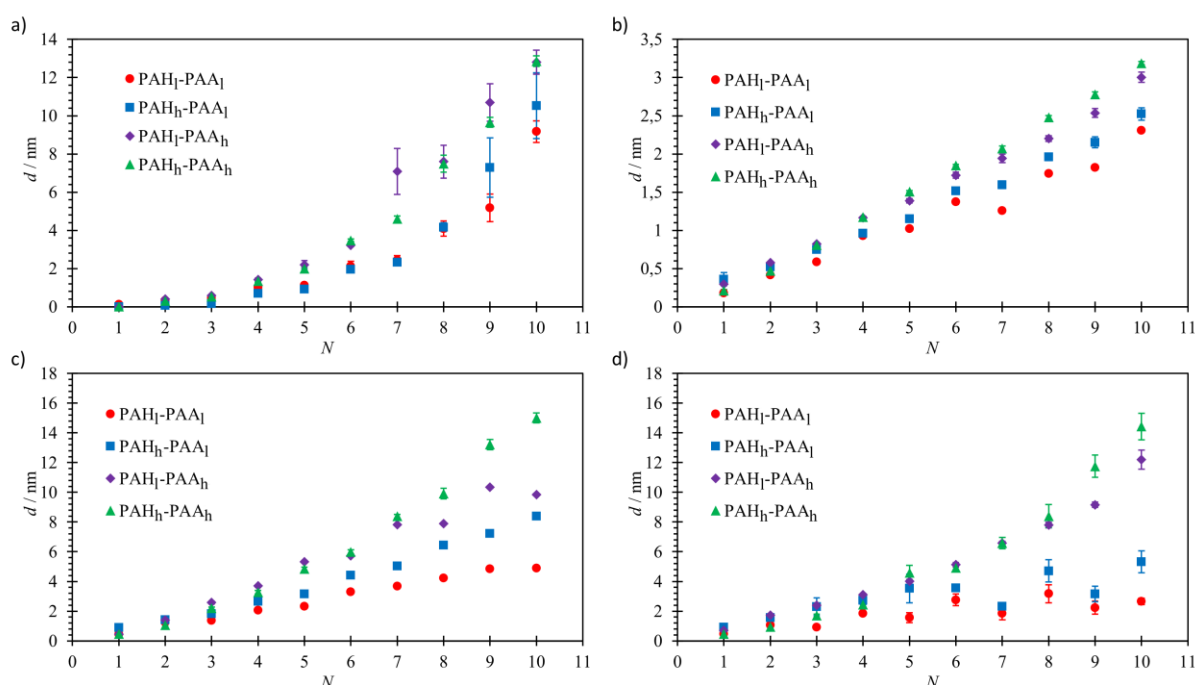


Slika 25. Primjer ovisnosti elektromotivnosti članka sačinjenog od kloridne ion-selektivne elektrode i Ag/AgCl referentne elektrode tijekom titracije vodene otopine  $\text{PAH}_h$  ( $V = 25$  mL) s vodenom otopinom  $\text{AgNO}_3$  ( $c = 0,0506$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) pri  $25$  °C. Crvena linija označava točku ekvivalencije

## 4.2. Debljina PAH/PAA višesloja

### 4.2.1. Debljina PAH/PAA višesloja određena elipsometrom

Debljine PAH/PAA višeslojeva određene su elipsometrom nakon svakog adsorbiranog sloja polielektrolita. Slika 26 prikazuje rast debljine PAH/PAA višeslojeva priređenih pri različitim uvjetima s brojem adsorbiranih slojeva polielektrolita. Iz slike se jasno vidi kako pri pH = 5 (slika 26a) debljina višeslojeva raste eksponencijalno, dok je kod pH = 8 (slika 26b) rast linearan. Pri uvjetima pH = 8 i visokoj ionskoj jakosti (slika 26c) te pri pH = 10 (slika 26d) filmovi pripremljeni s polielektrolitima više molarne mase imaju eksponencijalan rast, a filmovi pripremljeni s polielektrolitima niže molarne mase imaju linearan rast.



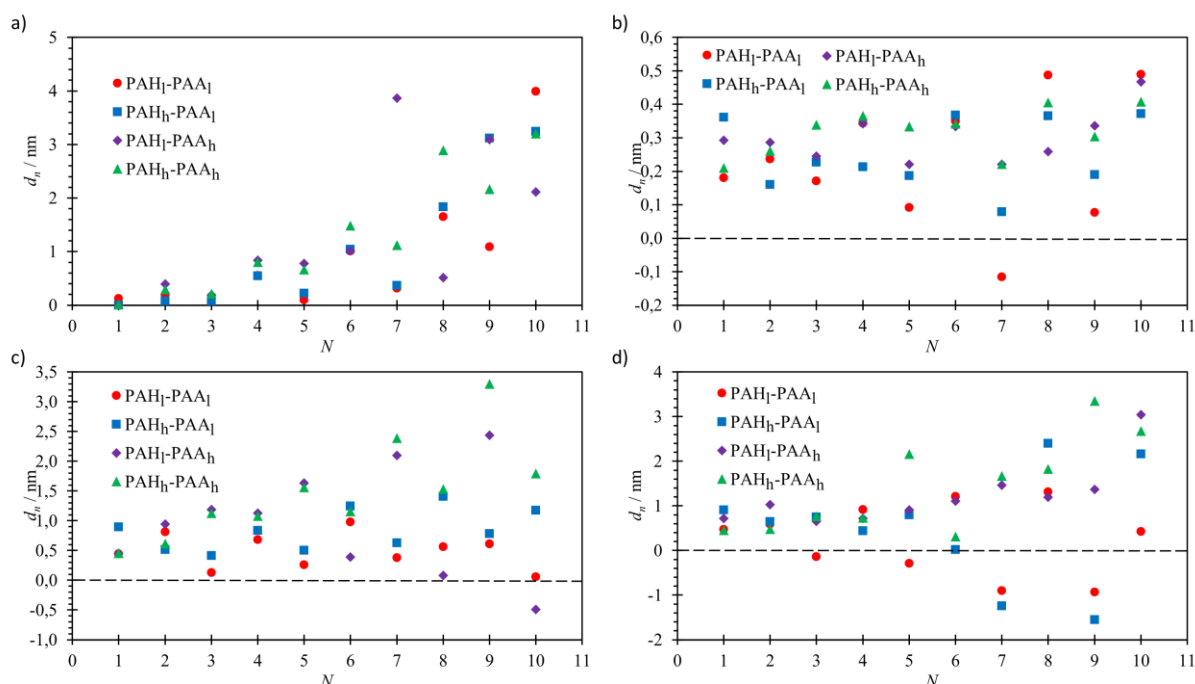
Slika 26. Utjecaj molarne mase polielektrolita na rast debljine PAH/PAA filma s brojem adsorbiranih slojeva na površini Si/SiO<sub>2</sub> supstrata pri a) pH = 5, b) pH = 8, c) pH = 8 i  $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  i d) pH = 10

Osim vrste rasta PEM-ova na slici 26d vidi se kako neki PEM-ovi pripremljeni pri pH = 10 tijekom adsorpcije PAH-a zapravo gube na ukupnoj debljini višesloja. Ovakav cik-cak rast PAH/PAA višesloja opazili su također Elzbieciak i suradnici kada je film pripremljen pri pH = 11.<sup>19</sup> Iz podataka dobivenih elipsometrijski najdeblji filmovi pripremljeni su od polielektrolita više molarne mase pri pH = 8 s dodatkom NaCl i pri pH = 10. Debljina navedenih filmova



iznosila je oko 15 nm. Filmovi najmanje debljine dobiveni su pri  $\text{pH} = 8$  sa svim kombinacijama molarne mase polielektrolita. Debljina filmova ovisno o molarnoj masi polielektrolita se povećava pri svim eksperimentalnim uvjetima osim pri  $\text{pH} = 8$ . Kod  $\text{pH} = 8$  nema značajne promjene u debljini filmova povećanjima molarne mase polielektrolita i svi dobiveni filmovi su ultra-tanki, odnosno konačne debljine iznose manje od 4 nm. Pri ostalim uvjetima filmovi najmanje debljine dobiveni su  $\text{PAH}_l/\text{PAA}_l$  kombinacijom polielektrolita dok su filmovi najveće debljine dobiveni s  $\text{PAH}_h/\text{PAA}_h$  kombinacijom polielektrolita.

Kako bi se dobila jasnija slika o promjeni debljine PEM-ova napravljena je ovisnost promjene debljine filma nakon svakog adsorbiranog sloja u ovisnosti o broju slojeva (slika 27). Pri  $\text{pH} = 5$  (slika 27a) povećanjem broja slojeva povećava se debljina pojedinog adsorbiranog sloja što također upućuje na eksponencijalni rast filmova pri tim uvjetima. Kada se debljina pojedinog sloja ne povećava povećanjem broja slojeva već je konstantna tada film raste linearno. Primjer toga je slika 27b pri  $\text{pH} = 8$  gdje su svi prirasti debljine podjednaki. Kod ostalih eksperimentalnih uvjeta promjena u debljini pojedinih slojeva je raznovrsna te nije moguće izvući neki poseban zaključak.

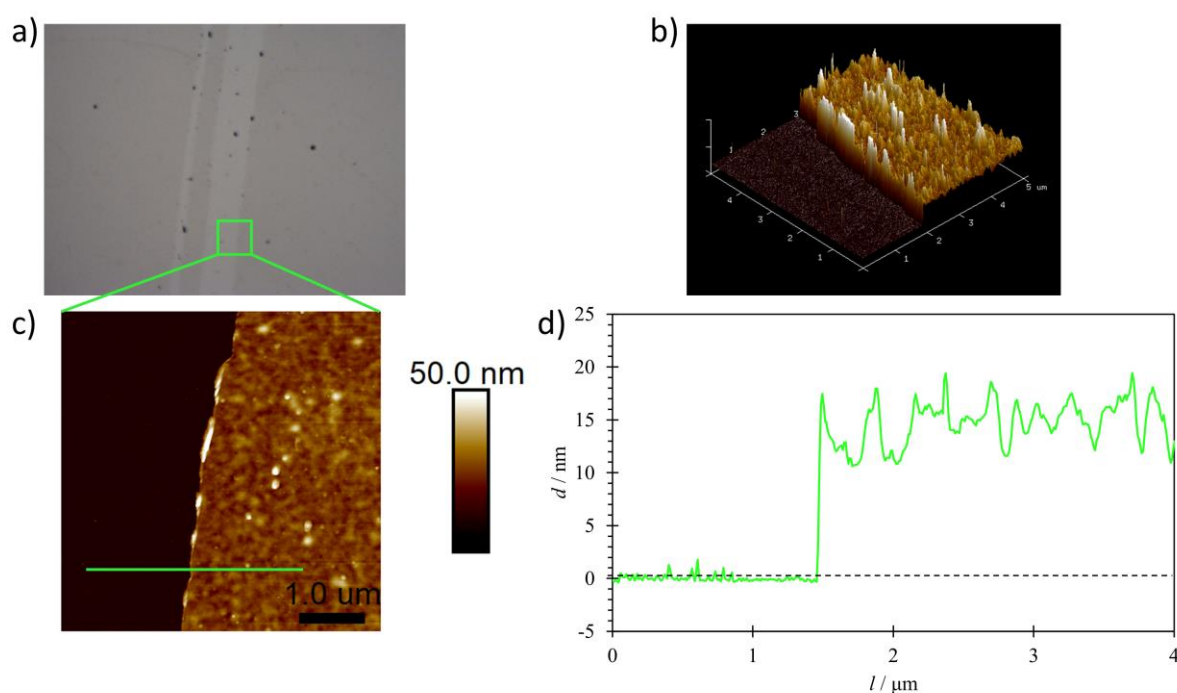


Slika 27. Utjecaj molarne mase na debljinu pojedinog sloja u PAH/PAA filmu u odnosu na broj adsorbiranih slojeva na površini Si/SiO<sub>2</sub> supstrata pri a)  $\text{pH} = 5$ , b)  $\text{pH} = 8$ , c)  $\text{pH} = 8$  i  $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , i d)  $\text{pH} = 10$

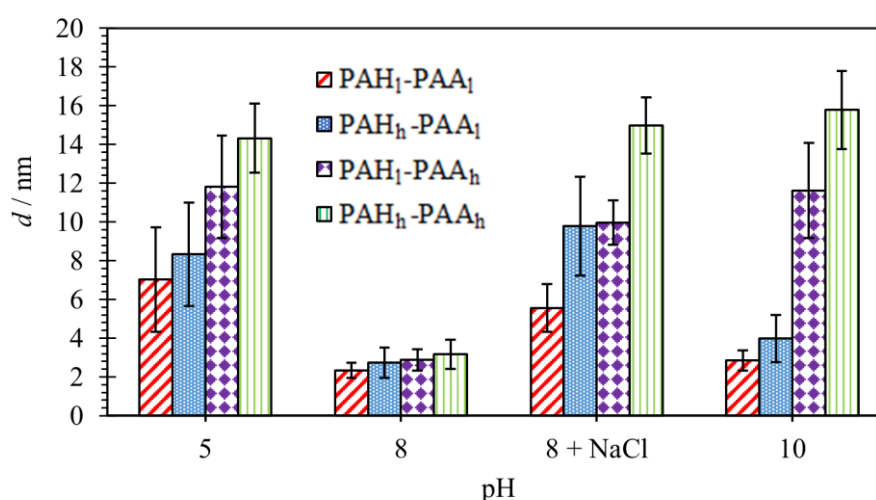
Cik-cak rast filmova pri  $\text{pH} = 10$  još bolje se može uočiti na slici 27d. Iz slike se vidi da kod adsorpcije PAH-a, neovisno o njegovoj molarnoj masi, na PAA male molarne mase dolazi do smanjenja debljine filma što je na grafu označeno kao negativna debljina sloja.

#### 4.2.2. Debljina PAH/PAA višesloja određena AFM-om

Debljina PAH/PAA filma je također određena AFM-om snimanjem na području oko zareza napravljenog pincetom na površini supstrata. Slika 28a prikazuje reprezentativnu snimku zareza na filmu snimljenu na velikoj skali optičkim mikroskopom. AFM-om je zatim snimljen dio zareza na znatno manjoj skali (slike 28b i 28c). Naredbom *Section* u programu *NanoScope Analyses 2.0* dobiven je visinski profil (slika 28d) duž zareza prikazanog na slici 28c. Iz visinskog profila se vidi da površina filma nije ravna kao površina supstrata već da postoje oscilacije u debljini filma.



Slika 28. Reprezentativna snimka zareza napravljenog na  $(\text{PAH}_h/\text{PAA}_h)_5$  višesloju koji je pripremljen pri  $\text{pH} = 10$  snimljena a) optičkim mikroskopom ( $400 \times 500 \mu\text{m}^2$ ) i AFM-om prikazana b) 3-D prikazom i c) 2-D prikazom te d) visinski profil područja označenog zelenom linijom pod c)



Slika 29. Utjecaj molarne mase polielektrolita na debljinu (PAH/PAA)<sub>5</sub> višesloja pri različitim eksperimentalnim uvjetima

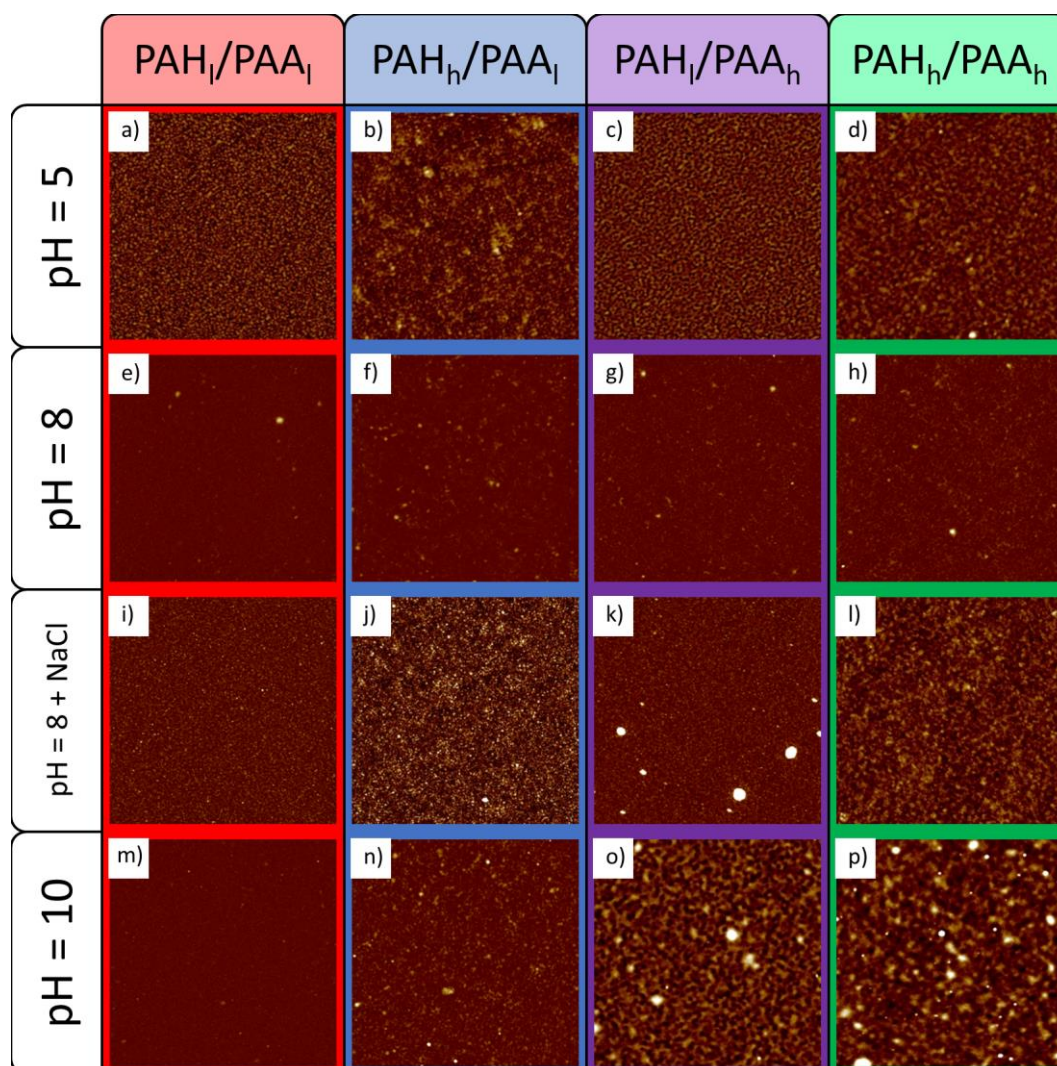
Obradom AFM snimki zarezâ poput one prikazane na slici 28c u računalnom programu *Gwyddion 2.61* određene su debljine PAH/PAA višesloja. Slika 29 prikazuje dobivene debljine PAH/PAA višesloja koji se sastoji od 10 slojeva i koji je pripravljen s polielektrolitima niže i više molarne mase pri različitim eksperimentalnim uvjetima. Svi pripravljeni filmovi pokazuju određenu pravilnost odnosno porast debljine korištenjem polielektrolita više molarne mase. Tako su (PAH<sub>h</sub>/PAA<sub>h</sub>)<sub>5</sub> filmovi pripravljeni pri svim uvjetima najdeblji, a (PAH<sub>1</sub>/PAA<sub>1</sub>)<sub>5</sub> najtanji dok je debljina (PAH<sub>1</sub>/PAA<sub>h</sub>)<sub>5</sub> višeslojeva pri pH = 5 i pH = 10 veća, a pri pH = 8 bez i sa NaCl jednaka debljini (PAH<sub>h</sub>/PAA<sub>1</sub>)<sub>5</sub> višeslojeva. Pri eksperimentalnim uvjetima pH = 5, pH = 10 i pH = 8 s visokom ionskom jakosti porast debljine filma s molarnom masom polielektrolita je izraženiji dok je pri pH = 8 znatno manje izražen. Isto tako pri pH = 8 debljina svih filmova je manja u odnosu na filmove istih kombinacija molarne mase pri drugim eksperimentalnim uvjetima. Jedine debljine filma pri ostalim uvjetima gdje su one jednake kao pri pH = 8 je pri pH = 10 kada je korišten PAA niže molarne mase. Velika standardna devijacija debljine kod nekih filmova posljedica je relativno velikih površinski hrapavosti kao što će biti prikazano u sljedećem odlomku.

### 4.3. Morfologija i hrapavost površine PAH/PAA višesloja

#### 4.3.1. Morfologija površine PAH/PAA višesloja

Svaki pripremljeni (PAH/PAA)<sub>5</sub> višesloj snimljen je AFM-om na pet različitih područja na površini uzorka. Slika 30 prikazuje po jednu reprezentativnu AFM snimku svake kombinacije

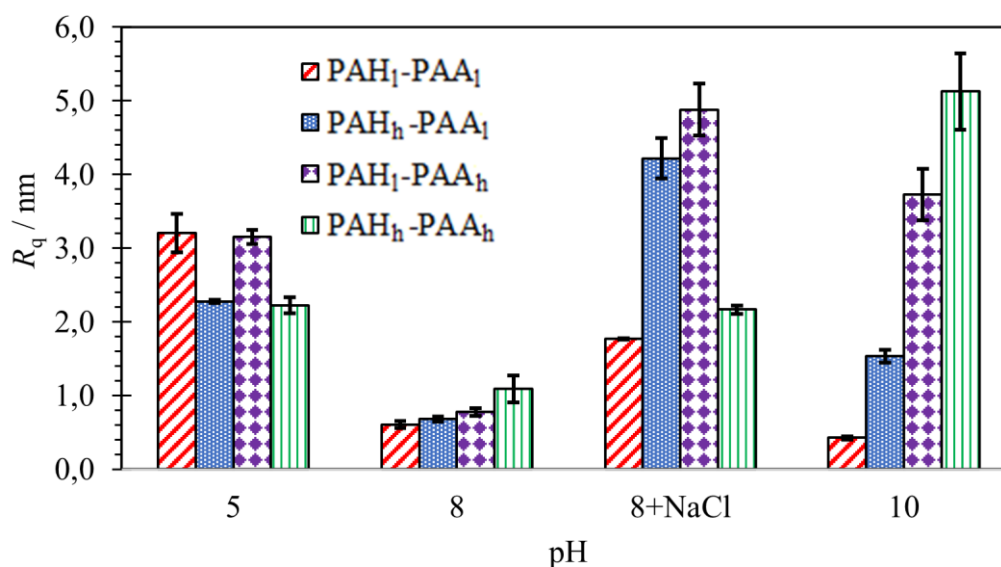
molarnih masa polielektrolita pri različitim eksperimentalnim uvjetima. Z skala je na svim AFM snimkama jednaka kako bi bilo lakše usporediti međusobno morfologije i hrapavost površine. Iz dobivenih AFM snimki moguće je grupirati filmove na temelju različitih izgleda površine. Na slici 30 pod a, b, i, j, n, k i l površina ima zrnatu strukturu dok pod c, d, o i p površine filma izgledaju porozno. Kako bi se utvrdilo dali je neka površina uistinu porozna potrebno je pogledati visinske profile filmova (poglavlje 4.4.). Ostale AFM snimke (slika 30e, f, g, h i m) prikazuju ravne površine filma s raspršenim agregatima. Pri pH = 10 jedino se jasno vidi povećanje hrapavosti površine kako se koriste polielektroliti više molarne mase.



Slika 30. Morfologija površine (PAH/PAA)<sub>5</sub> višeslojeva pripravljenih pri različitim eksperimentalnim uvjetima s različitim kombinacijama molarne mase polielektrolita. X i Y skala na AFM snimkama iznosi 5  $\mu$ m, a Z skala iznosi 25 nm

#### 4.3.2. Površinska hrapavost PAH/PAA višesloja

Detaljnou analizom AFM snimaka su određene površinske hrapavosti PAH/PAA višeslojeva i one su prikazane grafom na slici 31. Površina (PAH/PAA)<sub>5</sub> filmova pripremljenih pri pH = 8 je najgladja ( $R_q$  parametar je manji od 1 nm) i utjecaj molarne mase polielektrolita u tom slučaju je najmanji. Jedino kod PEM-ova pripremljenih pri pH = 10 površinska hrapavost pravilno raste s porastom molarne mase polielektrolita. Molarna masa polielektrolita ima slabiji utjecaj na hrapavost filmova pripremljenih pri pH = 5. Pri tom pH filmovi (PAH<sub>l</sub>/PAA<sub>l</sub>)<sub>5</sub> i (PAH<sub>l</sub>/PAA<sub>h</sub>)<sub>5</sub> imaju hrapavost oko 3 nm, a filmovi (PAH<sub>h</sub>/PAA<sub>l</sub>)<sub>5</sub> i (PAH<sub>h</sub>/PAA<sub>h</sub>)<sub>5</sub> oko 2 nm. Višeslojevi pripremljeni pri pH = 8 uz NaCl i kombinaciju PAH te PAA niže i više molarne mase imaju značajno veću površinsku hrapavost u odnosu na PEM-ove pripremljene s polielektrolitima male odnosno velike molarne mase.

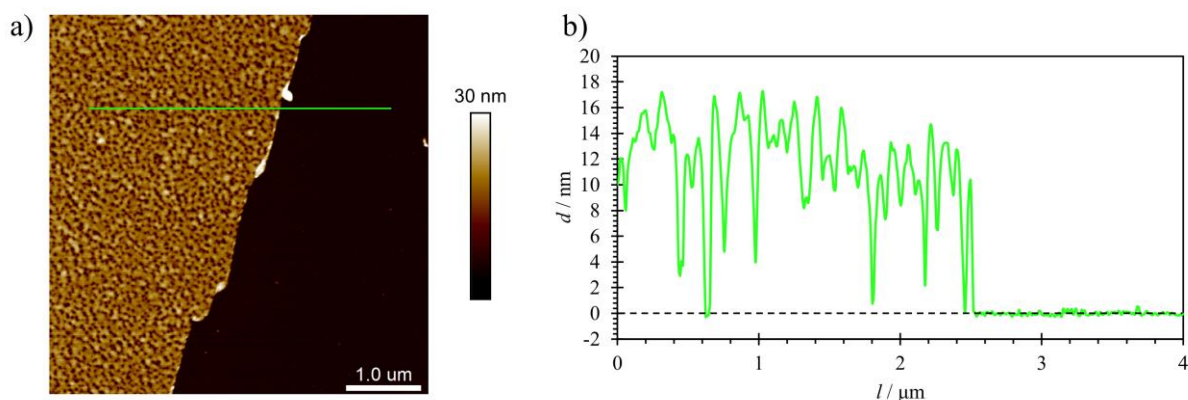


Slika 31. Utjecaj molarne mase polielektrolita na RMS parametar površinske hrapavosti (PAH/PAA)<sub>5</sub> višesloja pripremljenog pri različitim eksperimentalnim uvjetima

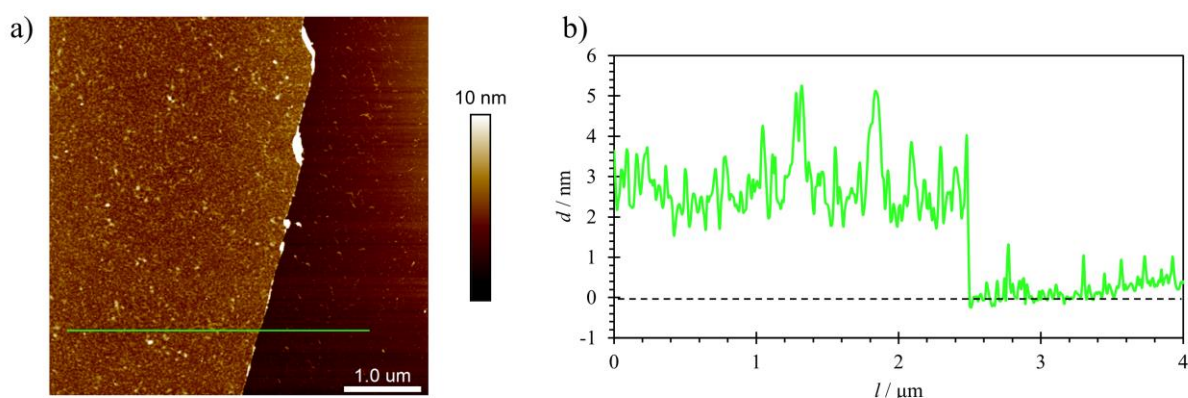
#### 4.4. Prekrivenost površine supstrata PAH/PAA višeslojem

Visinski profili zareza načinjenih na površini uzoraka osim što daju informaciju o debljini filmova, korisni su i za utvrđivanje poroznosti filmova. Slika 32 prikazuje primjer površine jednog poroznog filma na području zareza i njegov visinski profil. Iz visinskog profila vidi se kako na nekoliko mjesta debljina filma padne na nulu, tj. jednaka je ravnini supstrata. Odnosno u tom dijelu na supstratu nema filma što znači da je taj film porozan. Na sljedećoj slici je

prikazana površina filma s istom kombinacijom molarnih masa polielektrolita ali pripremljenog pri drugom pH. Na visinskom profilu tog uzorka (slika 33b) debljina filma nikad nije u ravni supstrata odnosno film je kompaktan i prekriva cijelu površinu supstrata.



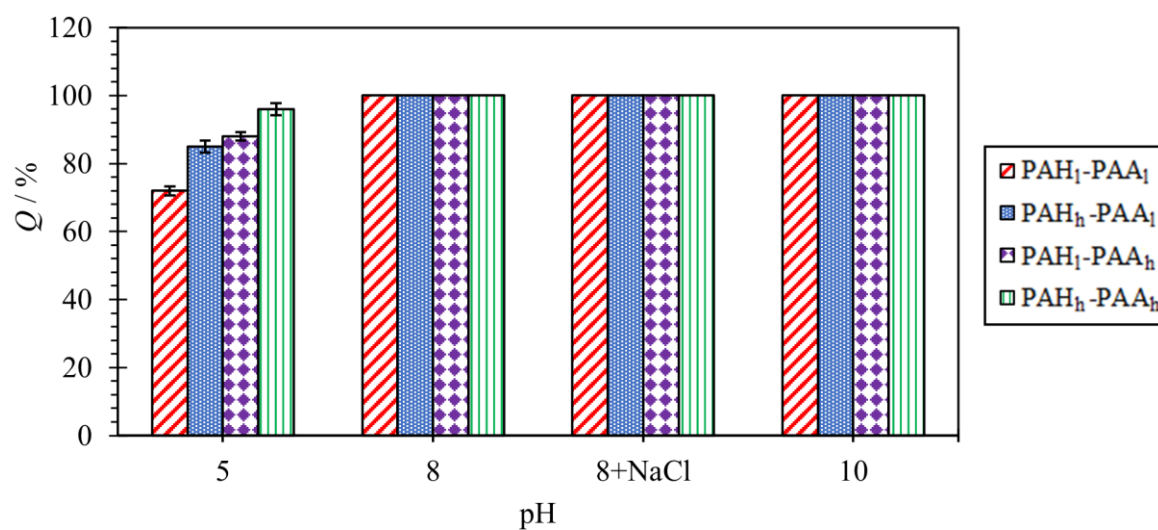
Slika 32. a) AFM snimka poroznog  $(\text{PAH}_1/\text{PAA}_h)_5$  višesloja pripremljenog pri  $\text{pH} = 5$  i b) visinski profil područja označenog zelenom linijom na slici pod a)



Slika 33. a) AFM snimka kompaktnog  $(\text{PAH}_1/\text{PAA}_h)_5$  višesloja pripremljenog pri  $\text{pH} = 8$  i b) visinski profil područja označenog zelenom linijom na slici pod a)

Površinska prekrivenost supstrata za kompaktne filmove iznosi 100 % dok je kod poroznih filmova ona određena u programu *NanoScope Analyses 2.0* i sve zajedno prikazano je na slici 34. Jedini porozni filmovi dobiveni su pri  $\text{pH} = 5$  dok su pri drugim eksperimentalnim uvjetima

filmovi kompaktni. Pri  $\text{pH} = 5$  površinska prekrivenost supstrata višeslojem povečava se povečanjem molarne mase polielektrolita korištenih za pripravo PEM-a.



Slika 34. Utjecaj molarne mase polielektrolita na prekrivenost površine silicijeva supstrata  $(\text{PAH/PAA})_5$  višeslojem pripravljenim pri različitim eksperimentalnim uvjetima

## § 5. RASPRAVA

### 5.1. Usporedba debljina filmova određenih elipsometrom i AFM-om

Debljine (PAH/PAA)<sub>5</sub> višeslojeva određene su pomoću elipsometra (slika 26) i AFM-a (slika 29). Usporedbom debljina filmova dobivenih pomoću oba instrumenta (tablica 2) vidi se malo odstupanja između nekih dobivenih rezultata, ali zapravo svi rezultati se nalaze unutar pogreške mjerenja što znači da se rezultati dobro slažu. Budući da je slaganje između dobivenih rezultata dobro to znači da je korišteni model trosloja za određivanje debljine elipsometrom zadovoljavajući za PAH/PAA sustav.

Tablica 2. Debljine (PAH/PAA)<sub>5</sub> višeslojeva s različitim kombinacijama molarne mase polielektrolita pri različitim eksperimentalnim uvjetima dobivene elipsometrom i AFM-om. Debljine filmova iskazane su u nanometrima i u obliku prosječne vrijednosti ± standardna devijacija

	pH = 5		pH = 8		pH = 8 + 0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaCl		pH = 10	
	elipso	AFM	elipso	AFM	elipso	AFM	elipso	AFM
PAH <sub>l</sub> /PAA <sub>l</sub>	9,2±1,8	7,0±2,7	2,3±0,3	2,4±0,4	4,9±0,1	5,6±1,2	2,7±0,7	2,9±0,5
PAH <sub>h</sub> /PAA <sub>l</sub>	10,5±5,5	8,4±2,7	2,5±0,1	2,7±0,8	8,4±0,1	9,8±2,6	5,3±2,3	4,0±1,2
PAH <sub>l</sub> /PAA <sub>h</sub>	12,8±2,0	11,8±2,7	3,0±0,2	2,9±0,5	9,9±0,2	10,0±1,1	12,2±2,1	11,6±2,5
PAH <sub>h</sub> /PAA <sub>h</sub>	12,9±0,9	14,3±1,8	3,2±0,1	3,2±0,8	15,0±1,0	15,0±1,5	14,4±2,8	15,8±2,0

### 5.2. Modeli strukture PAH/PAA višesloja

Kako bi se objasnio utjecaj molarne mase polielektrolita na svojstva PAH/PAA višesloja treba uzeti u obzir sve relevantne parametre, a to su molarne mase, stupnjevi funkcionalizacije i stupnjevi ionizacije polielektrolita (tablica 3).

Iz tablice 3 vidljivo je da najveći udio nefunkcijskih monomernih jedinica ima PAA velike molarne mase, a najmanji udio PAH velike molarne mase. PAH i PAA malih molarnih masa imaju slične stupnjeve funkcionalizacije pa se kod njihovog kompleksiranja na površini očekuje najbolje sparivanje nabijenih ionskih skupina. Međutim, valja napomenuti da su nefunkcijske



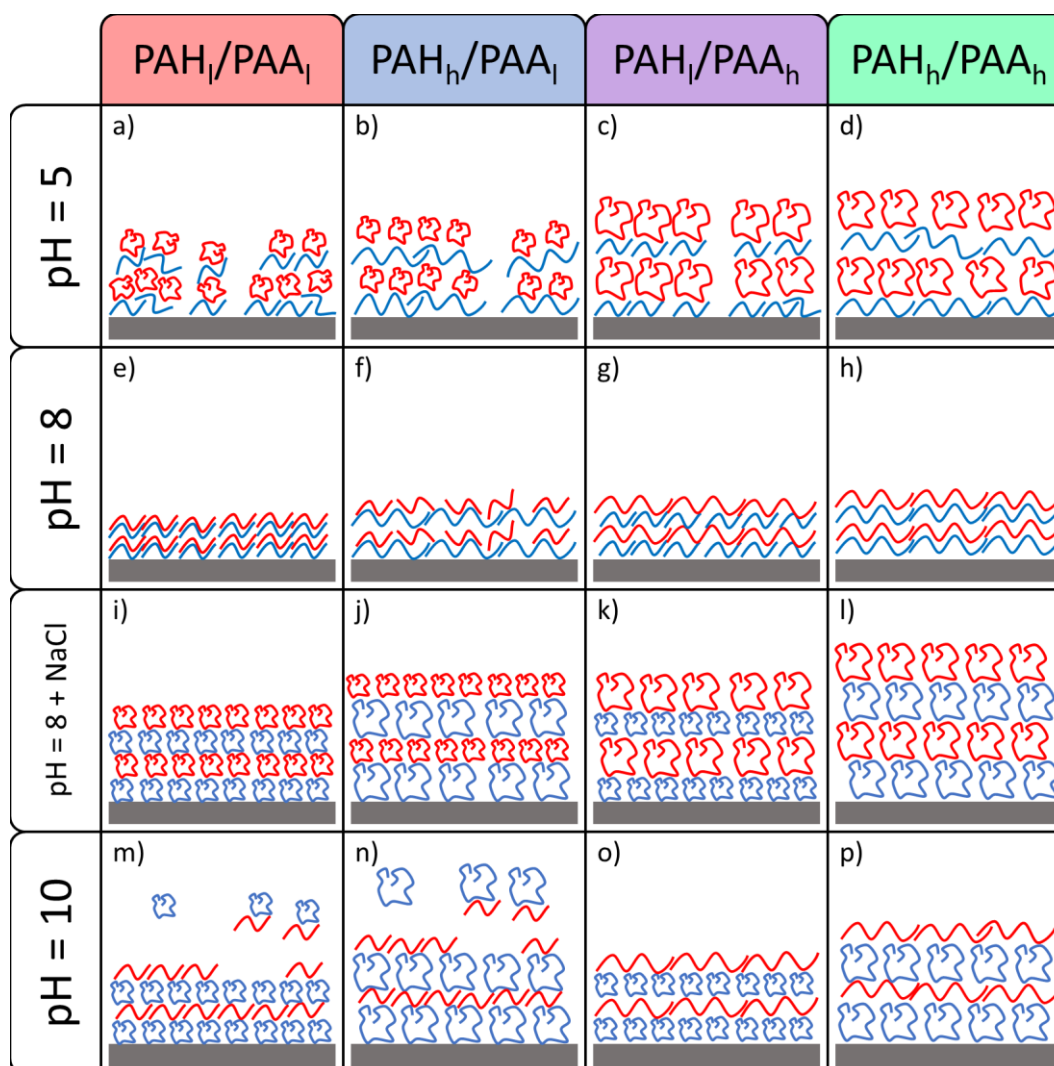
skupine nasumično raspoređene po polimernom lancu što sigurno ima za posljedicu veću neuređenost strukture PEM-a. Osim stupnja funkcionalizacije, najveći utjecaj na strukturu i svojstva PAH/PAA višesloja ima stupanj ionizacije.<sup>18</sup> Stupanj ionizacije utječe na konformaciju koju će polielektrolit poprimiti u otopini, ali i na površini. Manji stupanj ionizacije znači manja količina nabijenih grupa na polimernom lancu. Zbog smanjenja naboja smanjuju se elektrostatska odbijanja između monomernih jedinica i polimerni lanac poprima globularnu formu. S druge strane veći stupanj ionizacije znači veći naboj na polimernom lancu što za posljedicu ima povećanje elektrostatskih odbijanja između monomera i polielektrolit poprima izduženu formu. Ovisno o konformaciji polielektrolita koja ovisi o eksperimentalnim uvjetima izrađen je prijedlog strukture višeslojeva (slika 35).

Tablica 3. Molarne mase ( $M_w$ ), stupnjevi funkcionalizacije ( $f$ ) i stupnjevi ionizacije ( $\alpha$ ) pri pH = 5, 8 i 10 za polielektrolite korištene u ovom radu. Molarne mase polielektrolita su preuzete od dobavljača kemikalija (Sigma Aldrich), stupnjevi funkcionalizacije su određeni potenciometrijskim titracijama u ovom radu, a stupnjevi ionizacije su preuzeti iz podataka koje su objavili Choi i Rubner.<sup>17</sup> Kod stupnjeva ionizacije u zagradama su naznačene konformacije polielektrolita

	PAH <sub>l</sub>	PAH <sub>h</sub>	PAA <sub>l</sub>	PAA <sub>h</sub>
$M_w / \text{g mol}^{-1}$	29 500	100 000-180 000	1 800	1 033 000
$f / \%$	86,3	94,5	83,7	78,6
$\alpha$ (pH = 5) / %	95 (izdužena)		10 (globularna)	
$\alpha$ (pH = 8) / %	70 (izdužena)		80 (izdužena)	
$\alpha$ (pH = 10) / %	25 (globularna)		95 (izdužena)	

Na temelju tablice 3 pri pH = 5 PAH molekule imat će veći stupanj ionizacije i bit će u izduženoj konformaciji. Tijekom adsorpcije PAH molekula na površinu budući da su molekule izrazito nabijene doći će do međusobnog odbijanja između molekula zbog čega će na površini nastati mali otoci.<sup>48</sup> Nastankom tih otoka adsorpcija sljedećih polielektrolita bit će sve veća dok ne dođe do srastanja filma. Zbog toga pri pH = 5 filmovi rastu eksponencijalno i budući da do adsorpcije 10 sloja nije došlo do srastanja filmovi su porozni. Povećanjem molarne mase

polielektrolita osim što se debljina filma povećava sve se više i otoci povezuju zbog čega raste i površinska prekrivenost. Povezivanje otoka se može vidjeti i na AFM snimkama na slici 30 gdje pri  $\text{pH} = 5$  od a do d otoci postupno postaju veći i povezaniji. Molarna masa polielektrolita pri  $\text{pH} = 5$  također utječe i na debljinu filmova tako da će filmovi s PAA više molarne mase biti deblji budući da je PAA pri  $\text{pH} = 5$  u globularnoj formi (slika 35a, b, c i d).



Slika 35. Prijedlog strukture višeslojeva pri različitim uvjetima (PAH – plava boja, PAA – crvena boja).

Povećanjem na  $\text{pH} = 8$  stupanj ionizacije PAH-a će se malo smanjiti no i dalje će zadržati svoju izduženu konformaciju. Međutim, odbijanje PAH molekula nije toliko izraženo te se molekule lijepo slažu na površinu supstrata. Isto tako pri  $\text{pH} = 8$  molekule PAA imat će visoki stupanj ionizacije i bit će u izduženoj konformaciji. Budući da su oba polielektrolita visoko

ionizirana kod adsorpcije polielektrolita nastat će velik udio intrinzičnih ionskih parova zbog čega će se polielektroliti slagati u ljestvičaste sturkture.<sup>49</sup> Zbog toga polielektroliti će se lijepo slagati na površinu i tvorit će tanke kompaktne filmove glatke površine (slika 35e, f, g i h). Zbog takvog načina slaganja i navedene konformacije molarna masa polielektrolita nema velik utjecaj na debljinu i svojstva filma.

Dodatkom soli u otopinu polielektrolita pri  $\text{pH} = 8$  doći će do vezanja protuiona na nabijene skupine polielektrolita čime se zasjenjuje naboj zbog čega svi polielektroliti poprimaju globularnu formu. Zbog toga su svi filmovi pripremljeni pri ovim uvjetima deblji i hrapaviji od filmova istih kombinacija polielektrolita pri  $\text{pH} = 8$ , ali bez soli. Film pripremljen od polielektrolita niže molarne mase imat će strukturu kao na slici 35i gdje oba polielektrolita tvore male globule koje se dobro slažu jedna na drugu zbog čega će taj film biti najtanji i imat će najmanju hrapavost. Najdeblji film tvorit će polielektroliti viših molarnih masa jer će se u tome slučaju slagati samo velike globule (slika 35l). Budući da su oba polielektrolita velike globule i oni će se dobro slagati i stoga biti manje hrapavosti. Kombinacijom polielektrolita male i velike molarne mase (slika 35j i k) dobiveni su filmovi srednjih debljina, a njihova hrapavost je velika budući da slaganje nije idealno.

Posljednja kombinacija konformacija polielektrolita u ovome radu je istraživana pri  $\text{pH} = 10$  gdje je PAH u globularnoj, a PAA u izduženoj konformaciji. Pri ovim uvjetima dobiven je film s najvećom debljinom (15,8 nm) i najvećom hrapavosti (5,1 nm, slika 35p). Elipsometrom je primijećeno da kod filmova pripremljenih s PAA niže molarne mase je došlo do otkidanja prethodnog sloja PAA za vrijeme uranjanja u PAH.<sup>23</sup> Do otkidanja je došlo vjerojatno zbog veoma male molarne mase PAA dok otkidanje PAH-a niže molarne mase ( $\text{PAH}_1$ ) nije opaženo jer je njegova molarna masa viša od molarne mase  $\text{PAA}_1$ . Pojava otkidanja polimera s površine mogla bi se u budućnosti provjeriti pomoću kvarc-kristalne mikrovage (engl. *quartz crystal microbalance*, QCM) kojom je moguće veoma precizno detektirati promjene mase polielektrolitnog višesloja.

## § 6. ZAKLJUČAK

U ovome radu dizajnirani su eksperimenti tako da se ispita utjecaj molarne mase polielektrolita na svojstva polielektrolitnih višeslojeva pri različitim kombinacijama konformacija polielektrolita. Kako bi se dobile željene konformacija, filmovi su pripremljeni pri različitim pH-vrijednostima otopina i različitim ionskim jakostima.

Pri pH = 8 su dobiveni filmovi najmanje debljine i najmanje hrapavosti zbog izdužene konformacije i ljestvičastog slaganja polielektrolita.<sup>49</sup> Zbog toga pri tim uvjetima nije opažen utjecaj molarne mase polielektrolita na debljinu, morfologiju i hrapavost PAH/PAA višesloja. Pri ostalim istraženim uvjetima utvrđeno je da debljina filmova raste u sljedećem trendu:  $PAH_l/PAA_l < PAH_h/PAA_l < PAH_l/PAA_h < PAH_h/PAA_h$ . Za razliku od debljine, hrapavost površine nema određeni trend. Pri većini eksperimentalnih uvjeta dobiveni filmovi su kompaktni osim pri pH = 5 pri kojemu su filmovi porozni. Povećanjem molarne mase polielektrolita poroznost se smanjuje u istom trendu kako debljina filma raste. Kod filmova pripremljenih pri pH = 10 s PAA male molarne mase opažen je efekt otkidanja polielektrolita s površine.<sup>23</sup> Efektom otkidanja film gubi površinski sloj PAA za vrijeme dok je uronjen u vodenu otopinu PAH-a. Osim što je dobivena jasnije slika ovisnosti svojstva višesloja o molarnoj masi polimera, ovim radom uspješno su dobiveni i ultra-tanki filmovi (debljina < 3 nm) sačinjeni od 10 slojeva i to na dva različita načina. Jedan način je pri pH = 8 s različitim kombinacijama molarne mase polielektrolita gdje se polielektroliti slažu u ljestvičastu strukturu, a drugi način je pri pH = 10 s PAA-om male molarne mase gdje se ultra-tanki filmovi dobiju procesom otkidanja.

Ultra-tanki filmovi nalaze sve važniju primjenu u brojnim područjima kao što su biomedicina<sup>50</sup> i elektronika<sup>51</sup>. Zato je jedan od važnih zaključaka ovoga rada činjenica da su dobivena dva načina dobivanja ultra-tankih filmova koji se temelje na dva različita mehanizma.

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. B. Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer, Berlin, 2017, str. 2–5.
2. J. Koetz, S. Kosmella, *Polyelectrolytes and Nanoparticles*, Springer, Berlin, 2007, str. 1–45.
3. G. Decher, *Science* **277** (1997) 1232.
4. S. Hong, S. S. Yoo, G. H. Choi, J. H. Lee, Y. W. Choi, M. Kim, E. Kim, S. J. Kwon, D. J. Kim, J. Park, P. J. Yoo, *Composites, Part B* **230** (2022) 109537.
5. M. Criado-Gonzalez, C. Mijangos, R. Hernández, *Polymers* **13** (2021) 2254.
6. S. Xiong, C. Han, A. Phommachanh, W. Li, S. Xu, Y. Wang, *Sep. Purif. Technol.* **274** (2021) 119105.
7. M. Wang, Z. Wang, F. Hu, L. Fan, X. Zhang, *Carbon Resour. Convers.* **3** (2020) 76–81.
8. R. Steitz, W. Jaeger, R. von Klitzing, *Langmuir* **17** (2001) 4471–4474.
9. J. E. Wong, F. Rehfeldt, P. Hänni, M. Tanaka, R. von Klitzing, *Macromolecules* **37** (2004) 7285–7289.
10. D. Scheepers, B. Chatillon, Z. Borneman, K. Nijmeijer, *J. Membr. Sci.* **617** (2021) 118619.
11. H. Nicolas, B. Yuan, J. Xu, X. Zhang, M. Schönhoff, *Polymers* **9** (2017) 719.
12. A. Grigorov, A. Viraneva, M. Marudova, T. Yovcheva, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1762** (2021) 012005.
13. M. G. Elshof, W. M. de Vos, J. de Groot, N. E. Benes, *J. Membr. Sci.* **615** (2020) 118532.
14. H. Cai, P. Wang, D. Zhang, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **54** (2019) 101251.
15. D. F. Kienle, A. F. Chaparro Sosa, J. L. Kaar, D. K. Schwartz, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** (2020) 22640–22649.
16. G. N. Gubanova, V. A. Petrova, S. V. Kononova, E. N. Popova, V. E. Smirnova, A. N. Bugrov, V. V. Klechkovskaya, Y. A. Skorik, *Biomolecules* **11** (2021) 762.
17. J. Choi, M. F. Rubner, *Macromolecules* **38** (2005) 116–124.
18. S. S. Shiratori, M. F. Rubner, *Macromolecules* **33** (2000) 4213–4219.
19. M. Elzbieciak, M. Kolasinska, P. Warszynski, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **321** (2008) 258–261.
20. D. Volodkin, R. von Klitzing, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **19** (2014) 25–31.

21. S. Micciulla, S. Dodoo, C. Chevigny, A. Laschewskybc, R. von Klitzing, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 21988–21998.
22. C. Porcel, P. Lavallo, G. Decher, B. Senger, J.-C. Voegel, P. Schaaf, *Langmuir* **23** (2007) 1898–1904.
23. Z. Sui, D. Salloum, J. B. Schlenoff, *Langmuir* **19** (2003) 2491–2495.
24. B. Sun, C. M. Jewell, N. J. Fredin, D. M. Lynn, *Langmuir* **23** (2007) 8452–8459.
25. E. G. Towle, I. Ding, A. M. Peterson, *J. Colloid Interface Sci.* **570** (2020) 135–142.
26. J. Yu, B. M. Meharg, I. Lee, *Polymer* **109** (2017) 297–306.
27. G. Xu, J. Yang, J. Zhao, *J. Chem. Phys.* **149** (2018) 163329.
28. Y. Gupta, P. Arun, *Int. J. Phys.* **3** (2015) 8–11.
29. R. A. Lessard, H. Franke, *Mater. Charact. Opt. Probe Tech.*, SPIE, San Diego, 1997, 398–422.
30. G. E. Jellison Jr., *Opt. Mater.* **1** (1992) 41–47.
31. F. McCrackin, E. Passaglia, R. R. Stromberg, H. Steinberg, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A. Phys. Chem.* **67A** (1963) 363–377.
32. A. Evilevitch, E. Tsimtsirakis, *QRB Discovery* **3** (2022) 1–8.
33. P. Pellegrino, A. P. Bramanti, I. Farella, M. Cascione, V. De Matteis, A. D. Torre, F. Quaranta, R. Rinaldi, *Nanomaterials* **12** (2022) 991.
34. N. Jalili, K. Laxminarayana, *Mechatron.* **14** (2004) 907–945.
35. <https://www.brakerafmprobes.com/p-3365-nchv.aspx> (datum pristupa 24.5.2022.)
36. M. Mesić, Utjecaj vrste metalnog supstrata na svojstva višesloja poli(alilamin-hidroklorida) i poli(akrilne kiseline), Rad za rektorovi nagradu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2021, str. 9–10.
37. [https://elemstroj.fsb.hr/pdf/design/2007/hrapavost\\_tehnickih\\_povrsina.pdf](https://elemstroj.fsb.hr/pdf/design/2007/hrapavost_tehnickih_povrsina.pdf) (datum pristupa 25.5.2022.)
38. D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, W. H. Freeman and Company, New York, 2007, str 108, 199–227.
39. J. Da Silva Jr., C. R. Da Cunha, F. L. S. De Carvalho, R. Filho, P. Ubirajara, P. R. Oliveira, M. A. Segatto Silva, *Quim. Nova* **33** (2010) 794–797.
40. <https://hr.eferrit.com/kemijska-otopina-piranha/> (datum pristupa 27.7.2022.)
41. J. Salopek, Interakcije suprotno nabijenih polielektrolita u otopini i na površini, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017, 1–35.

42. C. A. Fyfe, M. S. McKinnon, *Macromolecules* **19** (1986) 1909–1912.
43. M. Wasilewska, Z. Adamczyk, M. Sadowska, F. Boulmedais, M. Ciesla, *Langmuir* **35** (2019) 11275–11284.
44. P. E. Ciddor, *Appl. Opt.* **35** (1996) 1566–1573
45. <https://www.azooptics.com/Article.aspx?ArticleID=2083> (datum pristupa 30.8.2022.)
46. D Gonçalves, E. A. Irene, *Quim. Nova* **25** (2002) 794–800
47. I. Živković, Polielektrolitni višesloj kitozan/poli(akrilna kiselina): priprava, bubrenje i samozacjeljivanje nanofilma, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2022, 3–25.
48. A. Tiraferri, P. Maroni, D. C. Rodríguez, M. Borkovec, *Langmuir*, **30** (2014), 4980–4988.
49. A. Chunder, S. Sarkar, Y. Yu, L. Zhai, *Colloids Surf., B* **58** (2007) 172–179.
50. J. Dai, D. M. Sullivan, M. L. Bruening, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 3528–3535.

## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Matej Masjar

Datum rođenja: 1. studeni 1994.

Mjesto rođenja: Požega

### Obrazovanje

2001–2009 Osnovna škola Julija Kempfa, Požega

2009–2013 Srednja škola Gimnazija Požega

2013–2018 Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno–matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

2018–2022 Diplomski studij kemije, Prirodoslovno–matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. M. Masjar, T. Klačić, D. Kovačević, *Influence of polyelectrolyte molar mass on formation and properties of PAH/PAA ultra-thin films*, Solid-State Science & Research, Zagreb, 2021, Knjiga sažetaka str. 70.