



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Antun Habajec

**Priprava, karakterizacija, ugađanje svojstava i  
primjena biokompatibilnih polielektrolitnih  
višeslojeva**

Zagreb, 2024

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Davora Kovačevića, komentorstvom dr. sc. Juraja Nikolića te neposrednim voditeljstvom dr. sc. Tina Klačića i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2023./2024.

# Sadržaj

<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. CILJ .....</b>	<b>1</b>
<b>§ 3. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>2</b>
<b>3.1. Tanki filmovi .....</b>	<b>2</b>
3.1.1. <i>Optička svojstva transparentnih tankih filmova.....</i>	<i>2</i>
<b>3.2. Polielektroliti .....</b>	<b>5</b>
3.2.1. <i>Kitozan i karboksimetilceluloza .....</i>	<i>5</i>
<b>3.3. Polielektrolitni višeslojevi.....</b>	<b>7</b>
3.3.1. <i>Rast polielektrolitnih višeslojeva .....</i>	<i>8</i>
<b>3.4. Tretman polielektrolitnih višeslojeva otopinom soli.....</b>	<b>9</b>
<b>3.5. Karakterizacija polielektrolitnih višeslojeva .....</b>	<b>11</b>
3.5.1. <i>Mikroskopija atomskih sila .....</i>	<i>11</i>
3.5.2. <i>Elipsometrija.....</i>	<i>12</i>
3.5.3. <i>Tenziometrija .....</i>	<i>13</i>
3.5.4. <i>UV-Vis spektrofotometrija .....</i>	<i>13</i>
<b>§ 4. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>16</b>
<b>4.1. Materijali .....</b>	<b>16</b>
<b>4.2. Metode.....</b>	<b>17</b>
4.2.1. <i>Priprava polielektrolitnih višeslojeva .....</i>	<i>17</i>
4.2.2. <i>Tretman polielektrolitnih višeslojeva otopinom soli .....</i>	<i>18</i>
4.2.3. <i>Mikroskopija atomskih sila .....</i>	<i>18</i>
4.2.4. <i>Elipsometrija.....</i>	<i>21</i>
4.2.5. <i>Tenziometrija .....</i>	<i>22</i>
4.2.6. <i>UV-Vis spektrofotometrija .....</i>	<i>23</i>

<b>§ 5. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>24</b>
5.1. Višeslojevi kitozana i karboksimetilceluloze na Si/SiO <sub>2</sub> supstratu.....	24
5.1.2. Morfologija površine višeslojeva .....	25
5.1.3. Hrapavost površine polielektrolitnog višesloja.....	26
5.1.4. Debljina višeslojeva .....	27
5.1.5. Močivost površine polielektrolitnih višeslojeva .....	30
<b>5.2. Utjecaj trajanja tretmana otopinom soli na površinska svojstva višeslojeva kitozana i karboksimetilceluloze na staklu.....</b>	<b>32</b>
5.2.1. Morfologija površine višeslojeva .....	32
5.2.2. Močivost filmova.....	34
5.2.3. Optička svojstva polielektrolitnih višeslojeva.....	35
5.2.4. Korelacija hrapavosti površine i difuzne reflektancije .....	37
<b>5.3. Višesloj kitozana i karboksimetilceluloze na rajčici .....</b>	<b>38</b>
<b>§ 6. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>41</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>V</b>
<b>SAŽETAK.....</b>	<b>VII</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>VIII</b>
<b>ZAHVALE.....</b>	<b>IX</b>
<b>ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>X</b>

## § 1. UVOD

Tanki filmovi su materijali od velikog interesa u znanosti zbog svojih specifičnih svojstava, ali i u industriji zbog širokog potencijala za primjenu. Zbog svoje debljine u rasponu od nekoliko angstrema do mikrometarske skale, tanki filmovi pokazuju specifična optička svojstva koja je potrebno detaljno istražiti prije primjene kako bi bio dobiven željeni utjecaj na izgled proizvoda.<sup>1</sup>

Posebna vrsta tankih filmova su polielektrolitni višeslojevi. Polielektroliti su makromolekule koje u otopini na gradivnim podjedinicama nose pozitivan ili negativan naboj. Adsorpcijom suprotno nabijenih polimera na neku površinu moguće je napraviti tanke filmove koji posjeduju svojstva oba polimera.<sup>2</sup> Polielektrolitni višeslojevi imaju široku primjenu, osobito u medicini i biotehnologiji kao nosači lijekova, u prehrambenoj industriji kao antimikrobna zaštita, kao antirefleksijski slojevi te mnoge druge.<sup>3</sup> Kako bi se pripravili jestivi višeslojevi za zaštitu voća i povrća, u ovome radu korišteni su kitozan i karboksimetilceluloza, biokompatibilni polimeri koji ne uzrokuju toksički odaziv u ljudskom organizmu, a također su pokazali i antimikrobna svojstva.<sup>4,5</sup>

Budući da se pripravom višeslojeva na voću i povrću može utjecati i na izgled proizvoda, potrebno je ispitati utjecaj višeslojeva na optička svojstva te osmisliti metodu kojom se taj utjecaj minimizira kako proizvod ne bi izgubio na poželjnosti. Kako bi se promijenila svojstva tankih filmova koriste se razni postdepozicijski tretmani, no kod primjene na hranu potrebno je imati na umu i utjecaj tretmana na sami proizvod. Poznato je da uranjanjem polielektrolitnih višeslojeva u otopinu soli dolazi do promjene u njihovim svojstvima.<sup>6</sup> Stoga je u ovome istraživanju ispitan utjecaj otopine natrijeva klorida na svojstva višeslojeva nakon njegove pripreve. Uz pločice silicija koje su uobičajeni supstrati za pripravu polielektrolitnih višeslojeva, korištena su i mikroskopska stakla kako bi se ispitala optička svojstva na transparentnom supstratu te je pripravljen i višesloj na *cherry* rajčici (lat. *Solanum lycopersicum*) kao primjer primjene.

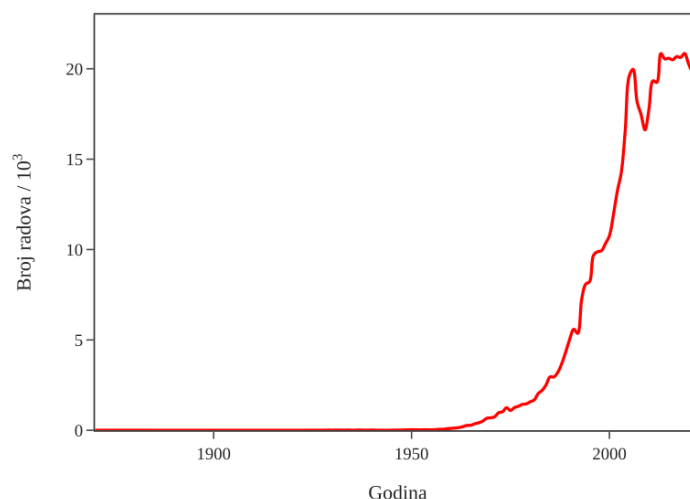
## § 2. CILJ

Cilj ovoga istraživanja bio je pripremiti biokompatibilan polielektrolitni višesloj kitozana i karboksimetilceluloze te ispitati njegova površinska i optička svojstva. Također je ispitan utjecaj tretmana otopinom natrijeva klorida pri različitim eksperimentalnim uvjetima na svojstva višesloja. Kako bi se ispitaio potencijal za primjenom, napravljen je polielektrolitni višesloj na *cherry* rajčici (lat. *Solanum lycopersicum*) te je ispitan utjecaj višesloja na optička svojstva rajčice prije i nakon tretmana.

## § 3. LITERATURNI PREGLED

### 3.1. Tanki filmovi

Tanki filmovi su materijali koji se pripremaju na površinama te im se debljine kreću od nekoliko angstrema do nekoliko mikrometara. Pripravljaju se raznim kemijskim i fizikalnim metodama poput depozicije u plinovitom stanju, elektrodepozicijom, premazivanjem, postupnom depozicijom ionskih slojeva, itd.<sup>1</sup> Prema bibliografskoj i citatnoj bazi podataka *Scopus* pojam „*thin film*“ je prvi puta u literaturi spomenut 1870. godine, no tek u šezdesetim godinama prošloga stoljeća se primjećuje porast u broju radova (slika 1). Od tada broj radova objavljenih godišnje na ovu temu raste eksponencijalno te je u zadnjih deset godina objavljeno oko 20 000 radova svake godine.<sup>7</sup>



Slika 1. Broj radova objavljen godišnje koji u naslovu, sažetku ili kao ključnu riječ sadrže pojam „*thin film*“. Podaci su preuzeti iz baze *Scopus* 25. lipnja 2024. godine.<sup>7</sup>

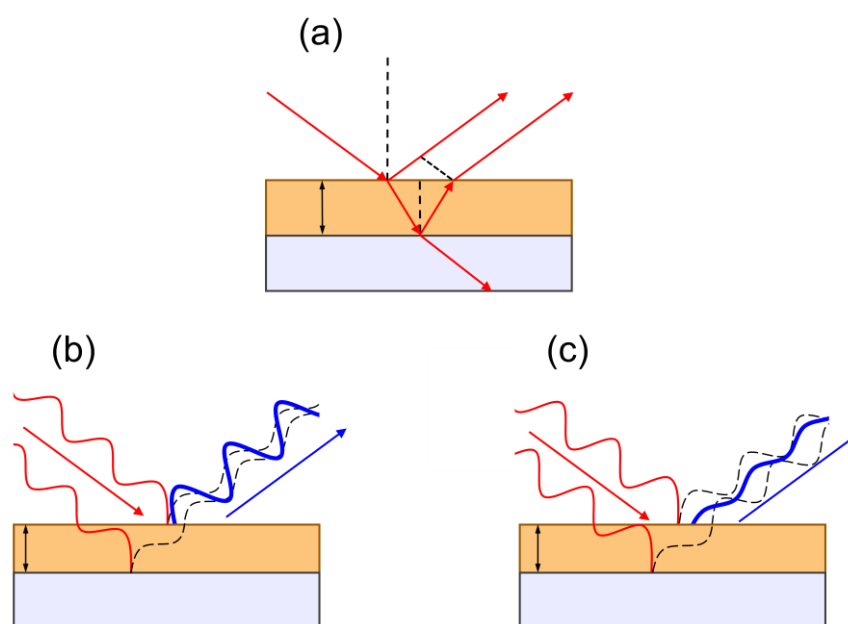
Tanki filmovi primjenu pronalaze u modifikaciji površinskih svojstava drugih materijala te se koriste kao antirefleksijski premazi,<sup>3</sup> za sprječavanje korozije,<sup>8</sup> poboljšanje odziva na vanjski poticaj,<sup>9</sup> itd.

#### 3.1.1. Optička svojstva transparentnih tankih filmova

Kod transparentnih tankih filmova debljine od nekoliko angstrema na optička svojstva utječe mikrostruktura filma (nehomogenost regija), pore u strukturi te granice između pojedinih regija.

S druge strane, kod filmova debljine od nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara, debljina ima značajniji utjecaj na optička svojstva od mikrostrukture.<sup>10,11</sup>

Jedan od optičkih fenomena do kojeg dolazi kod tankih filmova je interferencija svjetlosti prilikom refleksije. Na slici 2(a) shematski je prikazana interakcija elektromagnetskog zračenja sa sustavom transparentnog tankog filma i supstrata koji transmitira elektromagnetsko zračenje. Procesi do kojih dolazi prilikom upada svjetlosti na površinu tankoga filma su refleksija svjetlosti od površine filma, transmisija kroz film, refleksija od površine supstrata te transmisija kroz supstrat.

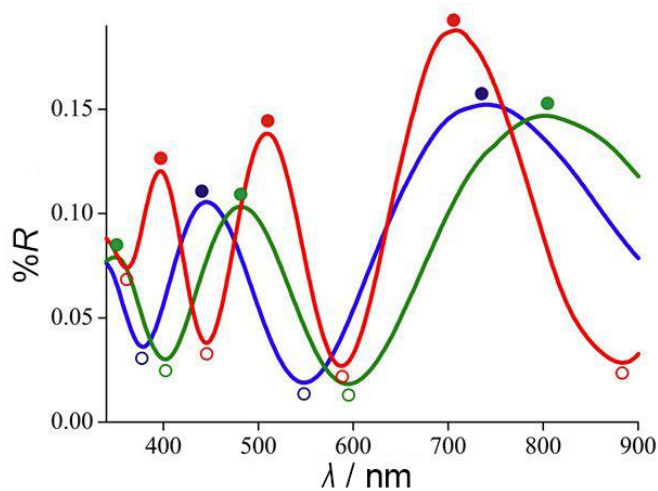


Slika 2. (a) Shematski prikaz interakcije elektromagnetskog zračenja i tankog filma na supstratu koji transmitira zračenje. Shematski prikaz (b) konstruktivne te (c) destruktivne interferencije zračenja prilikom upada na tanki film.

Svjetlo koje se transmitira kroz film, reflektira se od površine supstrata na kojoj se film nalazi te ima duži optički put od svjetlosti koja se reflektira od površine filma. Zračenje koje upada na površinu filma u fazi se zbog toga može reflektirati i u fazi i van faze te dolazi do interferencije ovisno o indeksu loma i debljini filma te upadnom kutu i valnoj duljini zračenja. Ako se zračenje reflektira u fazi, kao što je prikazano na slici 2(b) dolazi do konstruktivne interferencije, a ako se reflektira van faze, prikazano na slici 2(c), riječ je o destruktivnoj interferenciji. Reflektirano zračenje će zbog toga imati veći intenzitet pri određenim valnim duljinama što dovodi do prividnog obojenja filma. Također, zbog kutne ovisnosti interferencije, boja tankih filmova može se mijenjati promjenom kuta gledanja što rezultira iridescencijom. U



prirodi se ovakva pojava može primijetiti na krilima određenih insekata, poput komarca. Na slici 3 prikazan je spektar krila komarca u kojima zbog njihove debljine dolazi do interferencije zračenja.

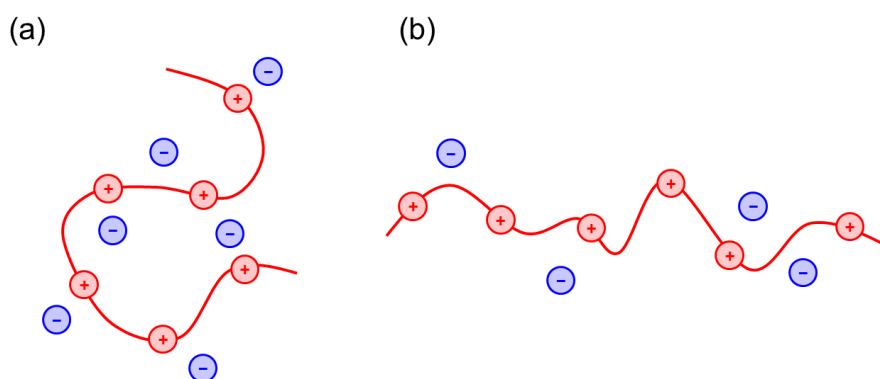


Slika 3. Reflektancijski spektri krila komarca snimljeni mikrospektrofotometrom na područjima različitih debljina. Slika je preuzeta i prilagođena iz reference 11.

Zbog interferencije dolazi do pojave sinusoidnih krivulja u reflektancijskom spektru krila, a amplituda, faza i period tih krivulja direktno su povezani s debljinom i indeksom loma krila. Ova pojava karakteristična je za tanke filmove.<sup>11</sup>

## 3.2. Polielektroliti

Polielektroliti su makromolekule koje sadrže znatan udio monomernih jedinica s ionskim ili lako ionizirajućim skupinama, a s obzirom na naboj tih skupina mogu se podijeliti na pozitivno nabijene polikatione te negativno nabijene polianione. U otopinama visoke ionske jakosti polielektroliti poprimaju globularne konformacije, kao što je prikazano na slici 4(a).



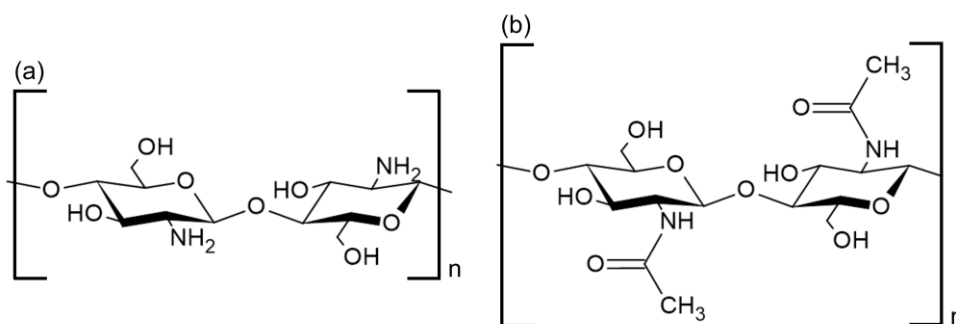
Slika 4. Shematski prikaz polielektrolita u otopini (a) visoke ionske jakosti te (b) niske ionske jakosti.

Protuioni u otopini neutraliziraju naboj podjedinica polielektrolita što smanjuje odbijanja te se podjedinice mogu približiti. S druge strane, pri nižim ionskim jakostima i u otopinama bez dodane soli odbijanja među podjedinicama istoimenih naboja su jača te polielektroliti poprimaju izduženu konformaciju prikazanu na slici 4(b)<sup>2,12</sup>

### 3.2.1. Kitozan i karboksimetilceluloza

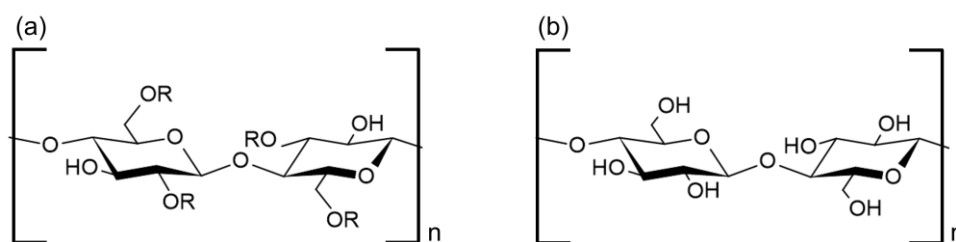
Kitozan (CS), čija je struktura prikazana na slici 5(a), je polusintetski polikation koji se dobiva deacetilacijom 2-amino-D-glukopiranozne jedinice hitina, čija je struktura prikazana na slici 5(b). Hitin je prisutan u oklopu kukaca, rakova i školjkaša te staničnim stijenkama gljiva. Njegovom deacetilacijom u lužnatim uvjetima dobiva se kitozan. Stupanj deacetilacije kitozana obično iznosi između 60 i 90 % te taj iznos znatno utječe na njegova svojstva, posebice na topljivost. Naime, za razliku od hitina koji je netopljiv u vodenim otopinama, kitozana je topljiv u kiselom mediju. Razlog ove razlike u topljivosti su vodikove veze između acetilnih, amino i hidroksilnih skupina hitina koje ga čine slabo topljivim u polarnim otapalima. S druge strane, deacetiliranjem amino skupina može doći do njegove protonacije što povećava topljivost kitozana u organskim kiselinama te ga čini polikationom u kiselom mediju. Osim topljivosti u kiselinama, njegova druga poželjna svojstva su i biokompatibilnost, odnosno njegovim

unošenjem u organizam ne dolazi do toksičkog odgovora organizma. Iz tih razloga nalazi primjenu u prehrambenoj industriji.<sup>4,13,14</sup>



Slika 5. Struktura (a) kitozana i (b) hitina.

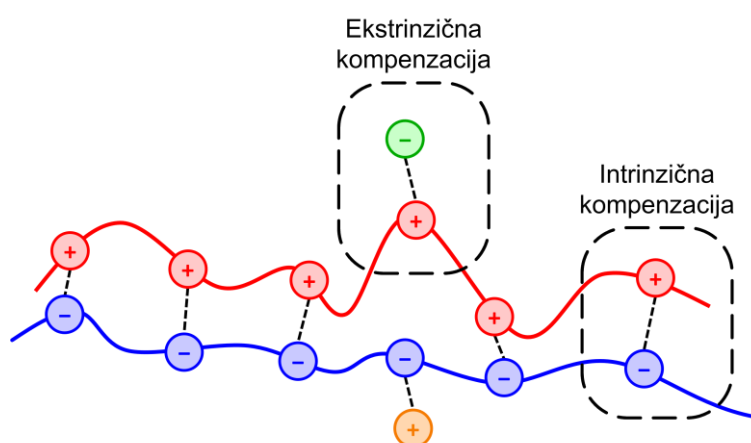
Karboksimetilceluloza (CMC), čija je struktura prikazana na slici 6(a), je derivat celuloze, kemijske strukture prikazane na slici 6(b), prirodnog polisaharida građenog od glukoznih jedinica povezanih  $\beta$ -1,4-glikozidnom vezom. C6 hidroksilne skupine glukoze zamijenjene su karboksimetilnom skupinom što je čini polianionom i topljivom u vodi. Kao i kitozan, karboksimetilceluloza je biokompatibilan polimer te je dobar polianion za izgradnju polielektrolitnih višeslojeva.<sup>5</sup>



Slika 6. Struktura (a) karboksimetilceluloze i (b) celuloze.

### 3.3. Polielektrolitni višeslojevi

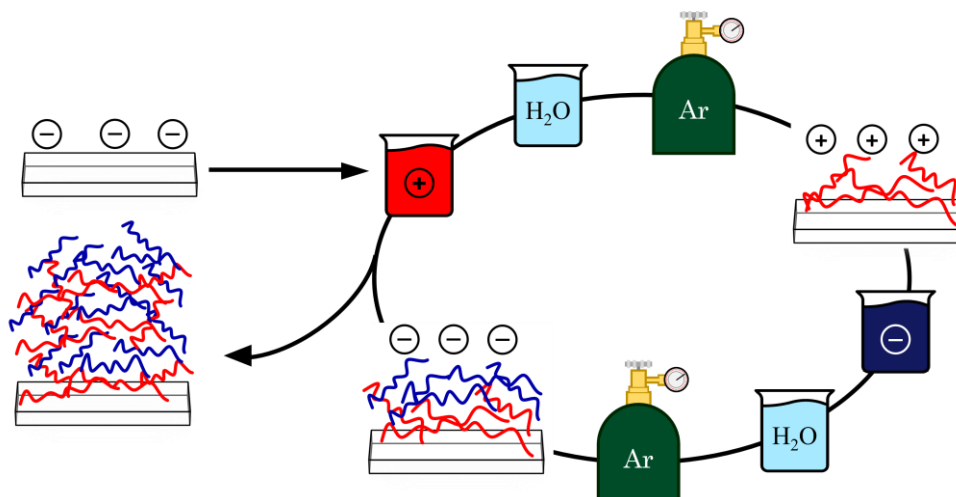
Polielektrolitni višeslojevi su tanki filmovi koji nastaju naizmjeničnom adsorpcijom suprotno nabijenih polielektrolita na površinu supstrata, najčešće metala ili metalnih oksida. Adsorpcijom polielektrolita na neku površinu dolazi do njenog prenapijanja, tj. mijenja se predznak naboja površine, nakon čega je moguće adsorbirati polion suprotnog naboja. Suvišak naboja monomernih jedinica kompenzira se protuionom prisutnim u otopini ili polionom suprotnog naboja. Naizmjeničnom adsorpcijom polikationa i polianiona nastaju tanki filmovi koji uz molekule polielektrolita u svojoj strukturi sadrže i molekule otapala te male ione prisutne u otopinama polielektrolita. Naboj polielektrolita može biti kompenziran ekstrinzično ili intrinzično, prikazano na slici 7.



Slika 7. Shematski prikaz intrinzične i ekstrinzične kompenzacije naboja polielektrolita.

Ekstrinzična kompenzacija naboja podrazumijeva stvaranje ionskog para između nabijene skupine polielektrolita te maloga iona prisutnog u otopini. S druge strane, intrinzična kompenzacija odnosi se na stvaranje ionskog para između nabijenih skupina suprotno nabijenih polielektrolita.<sup>15</sup>

Na slici 8 shematski je prikazan postupak pripreme polielektrolitnih višeslojeva sloj-po-sloj metodom. Supstrat, čija je površina nabijena, se najprije uroni u otopinu polielektrolita suprotnog naboja. Zatim se ispere u vodi, osuši inertnim plinom te uroni u otopinu polielektrolita suprotnog naboja, a cijeli proces se ponavlja do pripreme željenog broja slojeva.<sup>16</sup>



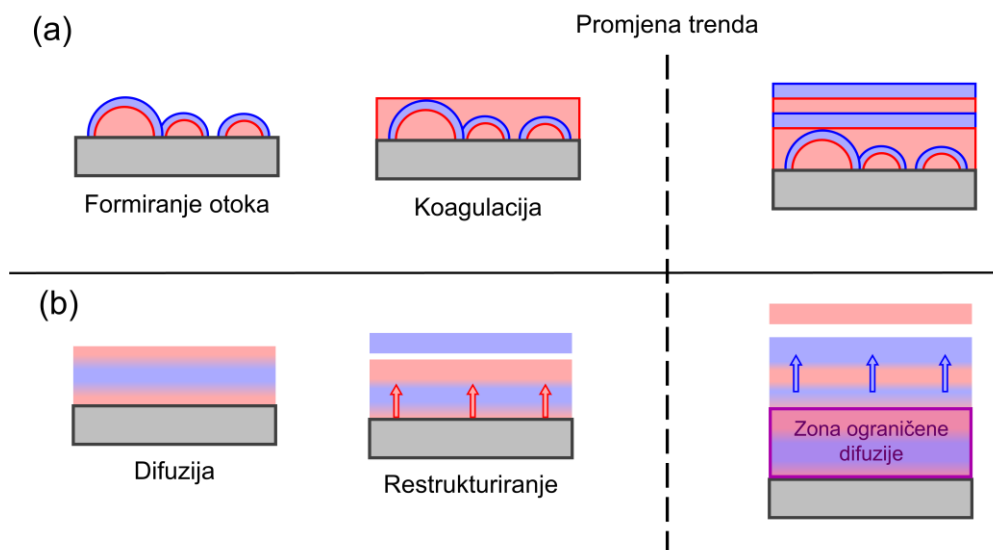
Slika 8. Shematski prikaz pripreme polielektrolitnog višesloja sloj-po-sloj metodom.

### 3.3.1. Rast polielektrolitnih višeslojeva

Prilikom pripreme polielektrolitnog višesloja dolazi do porasta u debljini višesloja adsorpcijom novih slojeva polielektrolita. Promjena u debljini višesloja tijekom pripreme prati eksponencijalan trend koji nakon određenog broja slojeva može postati linearan. Eksponencijalan trend promjene debljine podrazumijeva sve veću razliku u debljini slojeva nakon svakog adsorpcijskog koraka, dok linearan podrazumijeva konstantnu promjenu u debljini adsorpcijom novih slojeva.<sup>17</sup>

Kako bi se objasnio rast višeslojeva na površini postoje dva modela – model „otoka“ te model difuzijskog rasta. Model „otoka“ prikazan na slici 9(a) pretpostavlja da na površini supstrata nastaju nakupine polielektrolita koje nisu međusobno povezane te zbog istovremene promjene u visini i širini otoka dolazi do eksponencijalnog rasta. Nakon određenog broja deponiranih polielektrolitnih slojeva otoci koaguliraju te rast višesloja postaje linearan.

Difuzijski model prikazan na slici 9(b) temelji se na difuziji polielektrolita kroz višesloj. Tijekom adsorpcije suprotno nabijenog polielektrolita, suvišak polielektrolita unutar filma difundira na međupovršinu filma i otopine te stvara komplekse s polielektrolitom iz otopine. Povećanjem debljine višesloja, povećava se kapacitet za adsorpciju polielektrolita te film raste eksponencijalno. No, nakon određenog broja slojeva nastaje unutarnja zona u kojoj je difuzija polielektrolita ograničena. Količina polielektrolita koja može difundirati postaje konstantna što rezultira linearnim rastom višesloja.<sup>17</sup>



Slika 9. Shematski prikaz modela rasta polielektrolitnih višeslojeva; (a) model otoka te (b) difuzijski model.

Iako se ovi modeli koriste za opis rasta višeslojeva, poznato je da ne predstavljaju pravu sliku višeslojeva. Iako mogu nastati i definirani slojevi različitih polielektrolita, nekada dolazi do interpenetracije polielektrolita kroz slojeve te struktura nije potpuno uređena.<sup>18</sup>

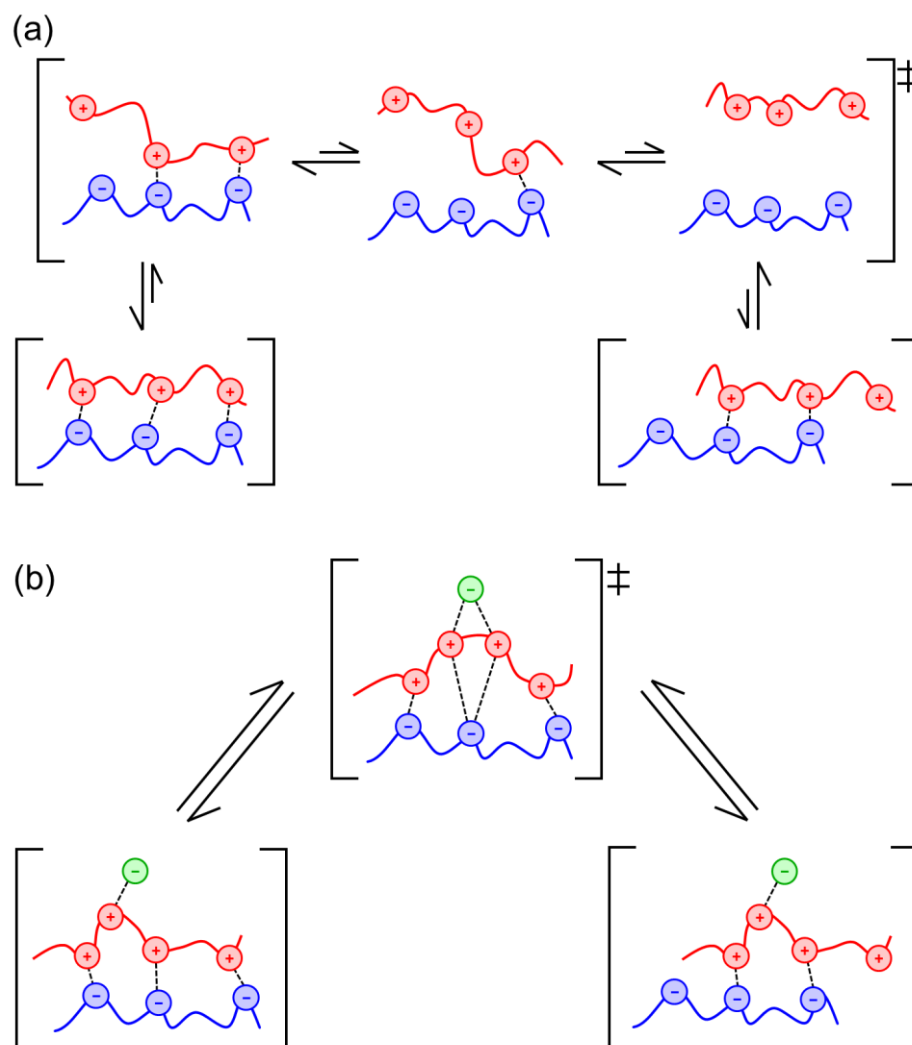
### 3.4. Tretman polielektrolitnih višeslojeva otopinom soli

Kako bismo dobili polielektrolitni višesloj željenih svojstava, moguće je ugoditi uvjete pri kojima se pripremaju. No pripravljene višeslojeve je također moguće podvrgnuti određenim procesima kako bi im se ugodila svojstva nakon pripreve. Poznato je da uranjanjem polielektrolitnih višeslojeva u otopinu soli dolazi do njihovog bubrenja te smanjenja hrapavosti površine.<sup>6,19,20</sup>

Suprotno nabijeni polielektroliti su u višesloju povezani preko ionskih parova ili vodikovim vezama te se zbog tih jakih interakcija teško pomiču. Kako bi se polielektrolit u filmu pomaknuo prvo treba doći do njegovog odvajanja od polielektrolita suprotnog naboja, kao što je shematski prikazano na slici 10(a). Nakon odvajanja nekoliko susjednih skupina moguć je lokalni pomak lanca, a kako bi došlo do difuzije treba se odviti veći broj lokalnih pomaka. Budući da su interakcije među suprotno nabijenim polielektrolitima jake, vjerojatnost odvajanja je mala, a s time i vjerojatnost pomaka te ne dolazi do primjetne difuzije polielektrolita. Međutim, dodatkom soli interakcije među polielektrolitima suprotnog naboja postaju slabije te se povećava njihova pokretljivost. Naboj polielektrolita se kompenzira

nabojem protuiona dodane soli te se polielektrolit lakše odvaja od protupolielektrolita, kao što je prikazano na slici 10(b). U ovom slučaju se povećava vjerojatnost lokalnog pomaka lanca te dolazi do difuzije polielektrolita.

Uranjanjem višesloja u otopinu soli dolazi do difuzije soli u film koja potiče difuziju polielektrolita i promjene u strukturi višesloja. Pokazano je da za kratko trajanje tretmana dolazi do difuzije samo na površini filma, a produljenjem trajanja tretmana dolazi do difuzije i u unutarnjim slojevima.<sup>21</sup>



Slika 10. (a) Shematski prikaz pomaka polielektrolita bez dodatka vanjskog elektrolita.

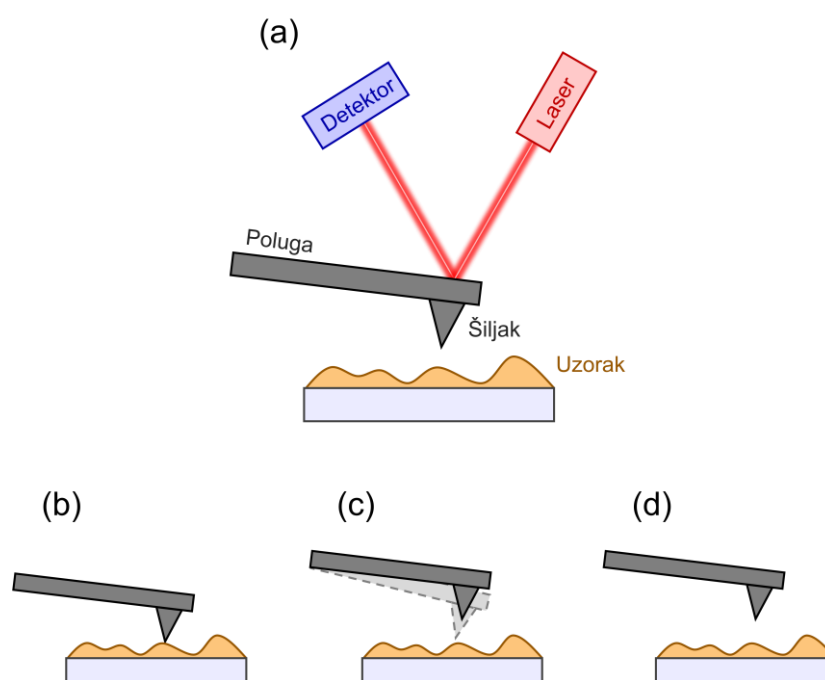
(b) Shematski prikaz pomaka polielektrolita potpomognut vanjskim elektrolitom.

### 3.5. Karakterizacija polielektrolitnih višeslojeva

#### 3.5.1. Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila (eng. *atomic force microscopy*, AFM) je metoda kojom je moguće snimati površine uzoraka u tri dimenzije s velikom rezolucijom. Na slici 11(a) shematski je prikazan princip rada mikroskopa atomskih sila. Šiljak koji se nalazi na poluzi AFM probe se približava površini uzorka pri čemu dolazi do Van der Waalsovih interakcija jačine od nekoliko pikonewtona između atoma šiljka i atoma uzorka. Piezoelektrični skener pomiče uzorak ili šiljak te nastaje slika površine. Ovom metodom je moguće odrediti morfologiju, hrapavost, mehanička i električna svojstva površine te debljinu tankih filmova.

Mjerenja se mogu provoditi u tri različita načina – kontaktnom, tapkajućem i nekontaktnom. U kontaktnom načinu rada, slika 11(b), šiljak je za vrijeme snimanja u kontaktu s površinom uzorka te se ovim načinom snimanja mogu odrediti i električna i mehanička svojstva uzorka. U tapkajućem načinu, slika 11(c), šiljak se približava i udaljava uzorku, ovaj način rada koristi se za mekane uzorke koji bi se mogli oštetiti prilikom mjerenja u kontaktnom načinu. Nedostatak ovog načina snimanja je smanjena rezolucija u odnosu na kontaktni način. U beskontaktnom načinu snimanja, slika 11(d), šiljak ne dolazi u kontakt s uzorkom nego cijelo vrijeme prolazi iznad uzorka.<sup>22</sup>



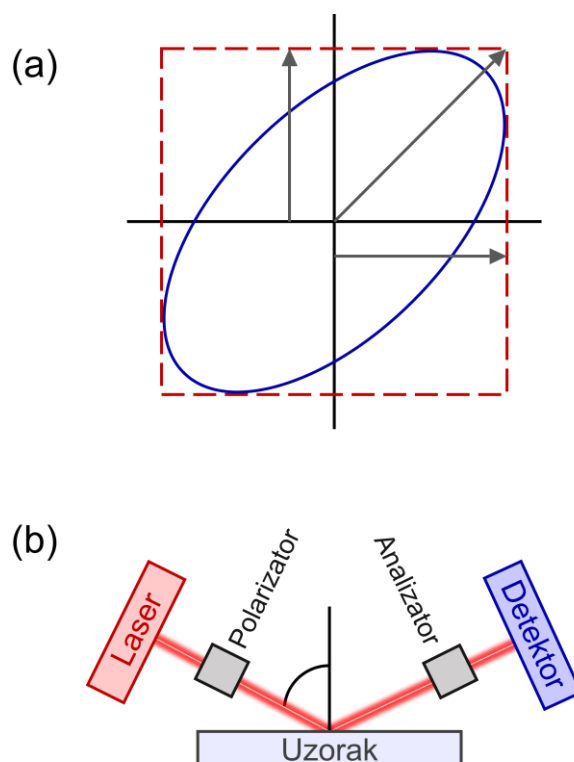
Slika 11. Shematski prikaz (a) principa rada mikroskopa atomskih sila te prikazi različitih načina rada AFM-a: (b) kontaktni, (c) tapkajući te (d) nekontaktni.



### 3.5.2. Elipsometrija

Elipsometrija je brza i nedestruktivna metoda karakterizacije tankih filmova te daje podatke o optičkim svojstvima i debljini filma. Temelji se na činjenici da se linearno polarizirano zračenje koje upada na površinu uzorka reflektira eliptički polarizirano ako ravnina polarizacije svjetla nije paralelna ravnini refleksije, slika 12(a). Oblik i orijentacija eliptički polariziranog svjetla su određeni upadnim kutom, orijentacijom polarizacije upadnog zračenja te optičkim konstantama površine uzorka. Točnije, riječ je o indeksu loma i ekstinkcijskom koeficijentu površine, a kod tankih filmova ovisi i o debljini filma.

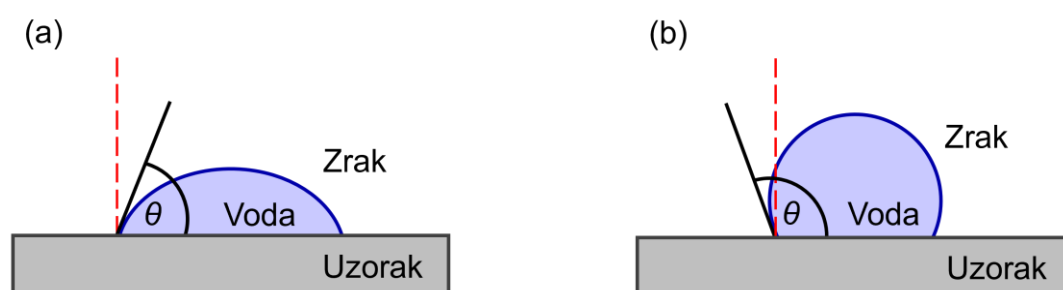
Kao što je prikazano na slici 12(b), elipsometar se sastoji od izvora zračenja, polarizatora, nosača uzorka, analizatora i detektora. Kao izvor zračenja koristi se laser čije zračenje se polarizira prije pada na uzorak. Nakon refleksije s uzorka eliptično polarizirano svjetlo prolazi kroz analizator te pada na detektor. Za supstrate se određuju realni i imaginarni dio indeksa loma svjetlosti, a debljina filma se određuje iz interferencije svjetla koje se reflektira s površine filma i svjetla koje prolazi kroz film i reflektira s površine supstrata.<sup>23</sup>



Slika 12. (a) Shematski prikaz eliptično polarizirane zrake svjetlosti rastavljene na komponente ravnine te (b) shematski prikaz elipsometra.

### 3.5.3. Tenziometrija

Tenziometrija je metoda za određivanje močivosti krute površine koja se osniva na mjerenju kontaktnog kuta, tj. kuta kojeg kap tekućine zatvara s površinom. Između tekućine i površine dolazi do interakcija, poput vodikovih veza, te močivost ovisi o jačini tih interakcija – što su interakcije jače to je močivost veća, a kontaktni kut manji. Na slici 13(a) shematski je prikazan kontaktni kut koji kap vode zatvara s hidrofilnom, a na slici 13(b) s hidrofobnom površinom. Ako vrijednost kuta iznosi manje od  $90^\circ$  riječ je o hidrofilnoj površini, a ako je veća od  $90^\circ$  riječ je o hidrofobnoj površini. Na hidrofilnost površina, uz kemijsku prirodu tvari, utječu i morfologija i hrapavost površine. Hidrofilne površine povećanjem hrapavosti postaju hidrofilnije, dok hidrofobne površine postaju hidrofobnije.<sup>24</sup>



Slika 13. Shematski prikaz kontaktnoga kuta između kapi vode i (a) hidrofilne te (b) hidrofobne površine.

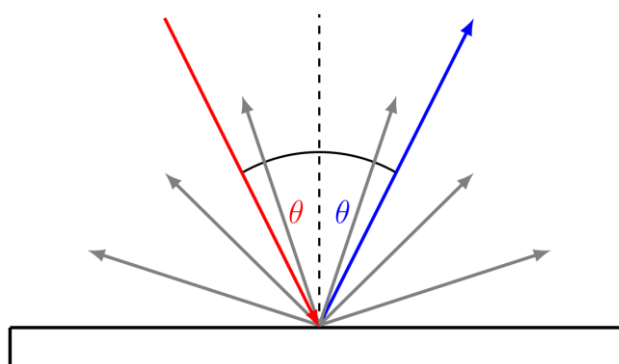
Metoda koja se najčešće koristi za mjerenje kontaktnoga kuta je metoda položene kapi. Kap se pomoću pipete tenziometra postavi na površinu uzorka te se kamerom visoke rezolucije snime fotografije kapi na površini uzorka iz kojih se kontaktni kut određuje kao kut između tangente na kap u točki dodira s površinom uzorka i ravnine uzorka.<sup>25</sup>

### 3.5.4. UV-Vis spektrofotometrija

UV-Vis spektrofotometrija je metoda kojom je moguće opisati interakcije između tvari i elektromagnetskog zračenja u vidljivom i ultraljubičastom dijelu spektra. Zračenje poznate valne duljine i konstantnog intenziteta pada na uzorak te se mjeri intenzitet zračenja nakon interakcije s uzorkom pri svim valnim duljinama u određenom rasponu. Interakcije do kojih može doći su transmisija, apsorpcija i refleksija upadnog zračenja. U vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra dolazi do apsorpcije, odnosno emisije zračenja zbog elektronskih prijelaza atoma i molekula. Uz to, može doći i do refleksije zračenja s površine. Za boju

materijala zaslužna je apsorpcija i emisija pigmenata, ali i refleksija na koju mogu utjecati i nanostrukture u građi materijala koja može utjecati na samu boju materijala.. Uz to, hrapavost površine proučavanog materijala isto ima utjecaj na raspršenje zračenja na površini. Iako se UV-Vis spektrofotometrija standardno koristi za tekuće uzorke, ovom metodom moguće je odrediti i optička svojstva čvrstih uzoraka, najčešće mjerenjem njihove reflektancije.

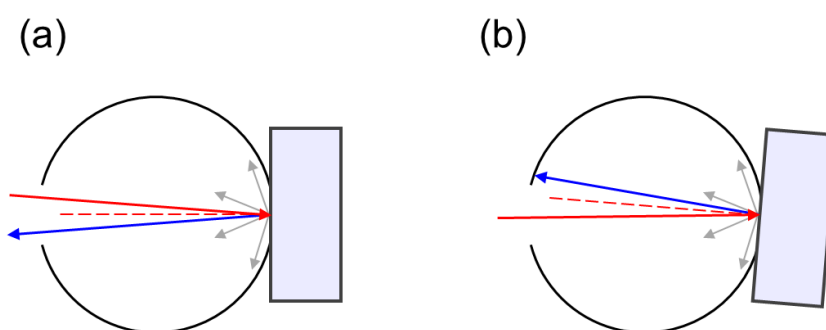
Reflektirano zračenje se, kao što je prikazano na slici 14, može podijeliti na spekularnu i difuznu komponentu. Dio zračenja koji se od površine uzorka reflektira pod kutom koji je jednak kutu upadnoga zračenja odgovara spekularno reflektiranom zračenju. Zračenje koje se reflektira pri svi ostalim kutovima naziva se difuzno reflektiranim ili raspršenim zračenjem.



Slika 14. Shematski prikaz zračenja koje se reflektira od površine. Crvenom bojom prikazano je upadno zračenje, plavom spekularno reflektirano, a sivom difuzno reflektirano zračenje.

Za boju tankih filmova i drugih materijala čija je boja uzrokovana nanostrukturama, tj. interferencijom zračenja prilikom refleksije, zaslužno je spekularno reflektirano zračenje dok je difuzno reflektirano zračenje povezano s hrapavošću površine, odnosno sjajem i prozirnosti materijala. Kod materijala hrapave površine dolazi do većeg raspršenja svjetlosti što rezultira smanjenim sjajem materijala, a kod prozirnih materijala i smanjenjem prozirnosti.<sup>26,27</sup>

UV-Vis spektrofotometar sastoji se od izvora zračenja koji ima kontinuiran spektar zračenja u radnom području spektrofotometra. Zračenje zatim dolazi na površinu uzorka od koje se reflektira. Zračenje reflektirano od površine uzorka se zatim reflektira unutar sferičnog sakupljača zračenja te se usmjerava na detektor koji se nalazi unutar sfere. Postoje dva načina rada korištenog spektrofotometra, shematski prikazan na slici 15(a) je način u kojem se detektira samo difuzno reflektirano zračenje, a spekularno izlazi van sakupljačke sfere kroz isti otvor kroz koji ulazi na uzorak. Kako bi se detektiralo ukupno reflektirano zračenje, mijenja se kut pod kojim zračenje upada na površinu. Na taj način se uz difuzno sakuplja i spekularno reflektirano zračenje, slika 15(b).<sup>28</sup>



Slika 15. Shematski prikaz sakupljanja zračenja u načinu detektiranja (a) difuzno reflektiranog zračenje te (b) ukupnog reflektiranog zračenja.

## § 4. EKSPERIMENTALNI DIO

### 4.1. Materijali

Za provedbu eksperimenta korištene su sljedeće tvari:

- Kitozan ( $M_w < 190$  kDa, *Sigma-Aldrich*)
- Natrijeva sol karboksimetilceluloze (*medium viscosity, Sigma-Aldrich*)
- Natrijev klorid (< 99,5 %, *Sigma-Aldrich*)
- Si/SiO<sub>2</sub> (*Universitywafer*)
- Predmetno staklo (*Tlos*)
- *Cherry* rajčica, vrsta *creativo*, lat. *Solanum lycopersicum*, var. *creativo* (*Societa Ortofrutticola Polignanese*, Polignano a Mare, Italija)
- Deionizirana voda
- Ledena octena kiselina (99-100 %, p.a., Chem-Lab NV)
- Vodena otopina klorovodične kiseline,  $c = 1$  mol/dm<sup>3</sup> (*Sigma-Aldrich*)
- Vodena otopina vodikova peroksida,  $w = 30$  % (p.a., *GramMol*)
- Koncentrirana otopina sumporne kiseline,  $w = 95-97$  % (p.a., *LabExpert*)
- Standardni puferi pH 4,01, 7,00 i 9,21 (*Hamilton*)
- Komprimirani argon čistoće 5.0 (*Messer*)

Za provedbu eksperimenta korišteni su sljedeći instrumenti i pribor

- pH metar, 913 pH Meter (*Metrohm*)
- *Dip coating* robot DR-3 (*Riegler & Kirstein GmbH*)
- Elipsometar, L1 16B-USB (*Gaertner*)
- Tenziometar, *Attention Theta Lite* (*Biolin Scientific*)
- Mikroskop atomskih sila, *MultiMode 8* (*Bruker*)
- *Cary 5000* UV-Vis-NIR spektrofotometar (*Agilent*) s DRA nastavkom (*Agilent*)

Za provedbu eksperimenta korištena je elektroda:

- Kombinirana elektroda, 3 mol/dm<sup>3</sup> KCl (tip 6.0234.100, *Metrohm*)

## 4.2. Metode

### 4.2.1. Priprava polielektrolitnih višeslojeva

Višeslojevi su priređeni na supstratima od silicija, predmetnim staklima i *cherry* rajčici, vrsta *creativo*. Valja napomenuti da na silicijevim supstratima spontano nastaje sloj silicijeva dioksida te se zapravo radi o površni sastava Si/SiO<sub>2</sub>. Supstrati od silicija izrezani su na pločice veličine 2,5 × 1,0 cm<sup>2</sup>. Pločice silicija i predmetna stakla oprana su *piranha* otopinom, smjesom koncentrirane sumporne kiseline i 30 %-tne otopine vodikova peroksida u volumnom omjeru 3:1. Pločice su ostavljene u otopini sat vremena uz miješanje i blago zagrijavanje ( $\theta \approx 60$  °C) te oprane deioniziranom vodom i osušene argonom. Rajčica je oprana deioniziranom vodom te osušena argonom.

Otopine kitozana ( $\gamma = 15$  g/dm<sup>3</sup> te  $\gamma = 1$  g/dm<sup>3</sup>) priređene su otapanjem kitozana u 1 %-tnoj otopini octene kiseline, pH vrijednost otopina iznosi približno 3,0. Otopina karboksimetilceluloze ( $\gamma = 1$  g/dm<sup>3</sup>) priređena je otapanjem natrijeve soli karboksimetilceluloze u deioniziranoj vodi. Otopini je pH vrijednost namještena na 3,0 otopinom klorovodične kiseline.

Polielektrolitni višeslojevi napravljeni su „sloj po sloj“ metodom koristeći *Dip coating* robot prikazan na slici 16.



Slika 16. Robot za pripravu polielektrolitnih višeslojeva *Dip coating* robot DR-3 proizvođača Riegler & Kirstein GmbH.

Za prvi sloj korištena je otopina kitozana koncentracije 15 g/dm<sup>3</sup> nakon čega su naizmjenice korištene otopine natrijeve soli karboksimetilceluloze te kitozana koncentracije 1 g/dm<sup>3</sup>. Vrijeme adsorpcije svakog sloja iznosilo je 10 minuta. Nakon uranjanja u otopinu polielektrolita, supstrat s filmom se ispirao u deioniziranoj vodi u tri koraka; jednom od 2

minute te dva puta po 1 minutu. Nakon ispiranja uzorci su osušeni argonom. Na pločice silicija adsorbirano je 5 dvosloja CS i CMC, tj. dobiven je višesloj (CS/CMC)<sub>5</sub>, a na predmetno staklo i rajčicu 25 dvosloja, (CS/CMC)<sub>25</sub>.

#### 4.2.2. Tretman polielektrolitnih višeslojeva otopinom soli

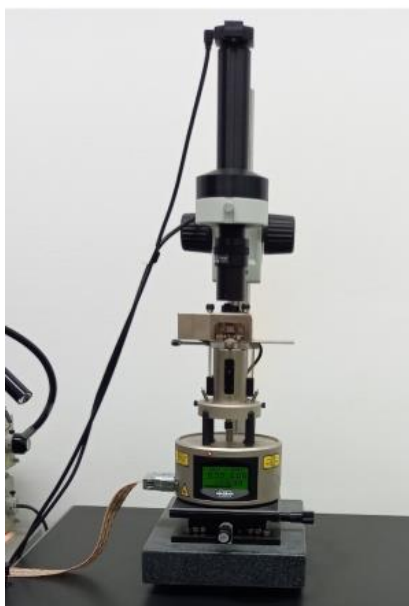
Otopine natrijeva klorida priređene su otapanjem natrijeva klorida u deioniziranoj vodi. Uzorci su uronjeni u otopine natrijeva klorida na određeno vrijeme pri koncentraciji natrijeva klorida prikazanoj u tablici 1. Nakon svakog tretmana uzorci su isprani deioniziranom vodom u dva koraka po 1 minutu te osušeni argonom.

Tablica 1. Ispitani uvjeti vremena te koncentracije otopine natrijeva klorida za tretman višeslojeva kitozana i karboksimetilceluloze na različitim supstratima.

Supstrat	Vrijeme tretmana				
	1 sekunda	10 sekundi	1 minuta	24 sata	8 dana
Silicij			0,1 mol/dm <sup>3</sup>	0,1 mol/dm <sup>3</sup>	
			1,0 mol/dm <sup>3</sup>	1,0 mol/dm <sup>3</sup>	
Staklo	1,0 mol/dm <sup>3</sup>	1,0 mol/dm <sup>3</sup>	1,0 mol/dm <sup>3</sup>	1,0 mol/dm <sup>3</sup>	1,0 mol/dm <sup>3</sup>
Rajčica	1,0 mol/dm <sup>3</sup>				

#### 4.2.3. Mikroskopija atomskih sila

Mjerenja su provedena pomoću mikroskopa proizvođača *Bruker* (model: *MultiMode 8*; slika 17) u tapkajućem načinu, probom od silicija dopiranom antimonom (model: *NCHV-A, Bruker*). Nominalna rezonantna frekvencija probe iznosi 320 kHz, nominalna konstanta 42 N/m, duljina 125 μm, širina 33 μm, a debljina 4 μm. Stražnja strana probe presvučena je reflektirajućim aluminijem. Nominalni radijus zakrivljenosti šiljka iznosi 8 nm. Površina snimanja postavljena je na 5 × 5 μm<sup>2</sup>, kut snimanja 0° ili 90°, brzina snimanja 0,5 do 1,0 Hz te rezolucija od 512 × 512 px<sup>2</sup>.

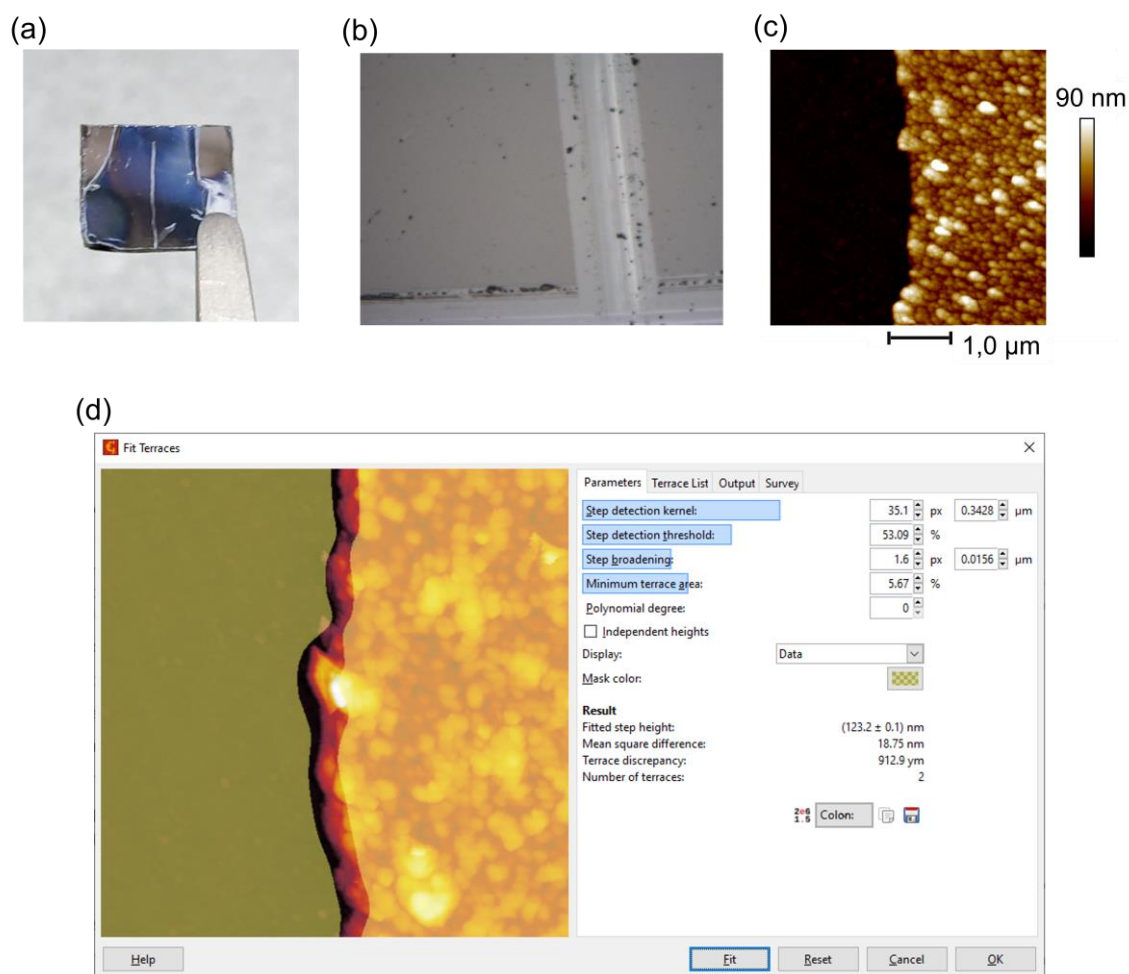


Slika 17. Mikroskop atomskih sila proizvođača *Bruker*, model: *MultiMode 8*.

Prilikom mjerenja podaci su praćeni i prikupljeni programom *NanoScope Scan 9.7*. Prije i nakon tretmana napravljena su tri mjerenja površine filma. Snimke površine filmova i korijen kvadrata srednje vrijednosti (RMS) hrapavosti ( $R_q$ ) dobiveni su programom *NanoScope Analysis 2.0*. Hrapavost filmova je prikazana kao posječna vrijednost parametra  $R_q$  uz pripadnu standardnu devijaciju.

Kako bi se odredila debljina filmova, oštrim vrhom pincete je skinut dio filma s površine silicija. Na slici 18(a) prikazana je fotografija zarezanoga filma, a na slici 18(b) je prikazana mikrofotografija zareza dimenzija  $500 \times 400 \mu\text{m}^2$ . Snimljene su slike dimenzija  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  filmova na zarezu, slika 18(c), te je debljina filmova određena programom *Gwyddion 2.62* opcijom *Fit Terraces* kao što je prikazano na slici 18(d). Ovom opcijom mjeri se razlika u prosječnoj visini između dva platoa od kojih jedan predstavlja supstrat, a drugi film. Debljina je određena iz snimke na zarezu te je određena srednja vrijednost uz pripadnu standardnu devijaciju.





Slika 18. (a) Fotografija zarezanog višesloja (CS/CMC)<sub>5</sub>, (b) mikrofotografija zareza na višesloju dimenzija 500 × 400 nm<sup>2</sup> te (c) AFM snimka zareza na višesloju dimenzija 5 × 5 μm<sup>2</sup>. (d) Izbornik *Fit Terraces* programa *Gwyddion* 2.62. Regije različitih visina označene su žutom bojom; lijeva regija predstavlja supstrat, a desna film.

#### 4.2.4. Elipsometrija

Elipsometrijska mjerenja napravljena su koristeći elipsometar proizvođača *Gaertner* (model: L116B-USB, slika 19) s He-Ne laserom kao izvorom monokromatskog zračenja pri valnoj duljini od 632,8 nm. Kut refleksije laserske zrake postavljen je na 70°.

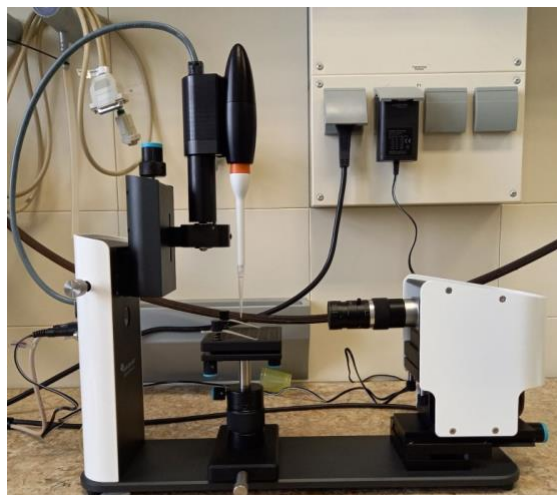


Slika 19. Elipsometar proizvođača *Gaertner*, model: L116B-USB.

Kako bi se dobile realna i imaginarna komponenta indeksa loma supstrata, napravljeno je po deset mjerenja na većem broju supstrata te je uzet njihov prosjek. Podaci o debljini filmova dobiveni su programom GEMP 8.071 koristeći model koji pretpostavlja trofazni sustav silicijeva supstrata, sloja silicijeva oksida, polielektrolitnog višesloja i zraka. U model su uneseni izmjereni podaci o realnom i imaginarnom dijelu indeksa loma supstrata te indeks loma amornog polimernog filma koji je eksperimentalno određen te iznosi 1,457. Na filmovima priređenim na siliciju napravljeno je deset mjerenja te je uzet njihov prosjek uz pripadajuću standardnu devijaciju vrijednosti debljine. Mjerenja su na isti način provedena i nakon tretmana filma otopinom soli.

#### 4.2.5. Tenziometrija

Tenziometrijska mjerenja izvedena su tenziometrom *Attension Theta Lite* prikazanom na slici 2. Tenziometar je prije mjerenja kalibriran kuglicom volframova karbida,  $D = 4,000$  mm. Prilikom kalibracije se iz poznate veličine kuglice određuje točna veličina jednoga piksela na fotografijama. Kalibracija, mjerenja te obrada podataka provedeni su u programu *OneAttension* 4.1.3..

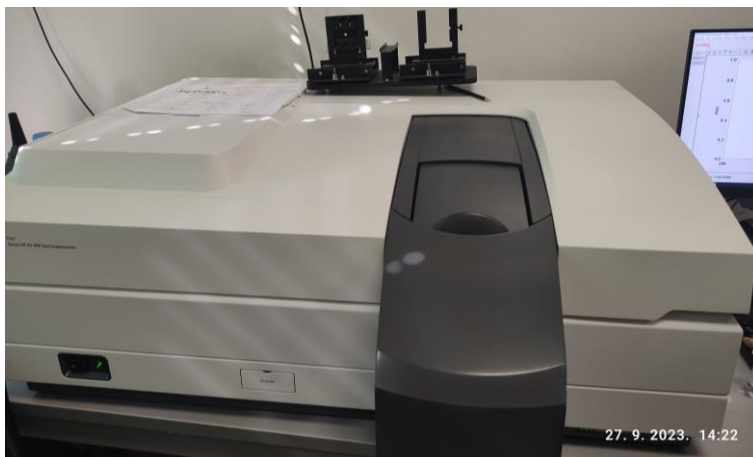


Slika 20. Tenziometar *Attension Theta Lite* proizvođača *Biolin Scientific*, Švedska.

Za mjerenja je korištena metoda položene kapi. Uzorak je stavljen na radno postolje tenziometra te je na površinu automatskom pipetom položena kap deionizirane vode volumena  $4 \mu\text{L}$  uz funkciju za automatsko prikupljanje fotografija čim se kap ispusti iz pipete. Rezolucija fotografija iznosila je  $1216 \times 820 \text{ px}^2$ , vrijeme snimanje 10 sekundi, a frekvencija snimanja 20 fotografija po sekundi. 62 fotografije snimljene između treće i šeste sekunde obrađene su Young-Laplaceovom jednačinom. Kontaktni kut je određen s lijeve i desne strane na svakoj fotografiji te je izračunata prosječna vrijednost. Mjerenja su provedena pet puta. Vrijednost kontaktnog kuta je izračunata kao prosječna vrijednost provedenih mjerenja te je izračunata pripadajuća standardna devijacija.

#### 4.2.6. UV-Vis spektrofotometrija

UV-Vis spektri filmova snimljeni su UV-Vis-NIR spektrofotometrom proizvođača *Agilent* (model: *Cary 5000*, slika 21). Za prikupljanje podataka korišten je program *Scan 6.4.0.1610*. Snimljeni su spektri ukupne i difuzne reflektancije filmova. Mjerenja su napravljena u rasponu valnih duljina od 800 do 400 nm uz rezoluciju od 1 nm. Za mjerenja bazne linije 100 %-tne reflektancije korišten je politetrafluoretilenski standard.



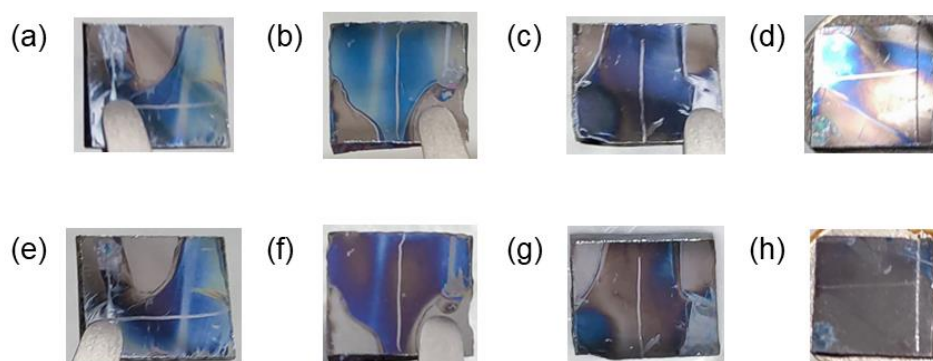
Slika 21. UV-Vis-NIR spektrofotometar proizvođača *Agilent*, model: *Cary 5000*.

## § 5. REZULTATI I RASPRAVA

### 5.1. Višeslojevi kitozana i karboksimetilceluloze na Si/SiO<sub>2</sub> supstratu

#### 5.1.1. Izgled filma prije i nakon tretmana otopinom soli

Kao što je opisano u Eksperimentalnom dijelu, višeslojevi su pripremljeni pomoću robota *Dip coating Robot DR3*. Na silicijskim supstratima su priređeni višeslojevi (CS/CMC)<sub>5</sub>. Za pripravu prvoga sloja korištena je otopina CS koncentracije 15 g/dm<sup>3</sup> kako bi se osigurala potpuna prekrivenost površine<sup>29</sup> nakon čega su za ostale slojeve korištene otopine CS i CMC koncentracije 1 g/dm<sup>3</sup>. Na slici 22 prikazane su fotografije filmova prije i nakon tretmana otopinom natrijeva klorida.



Slika 22. Fotografije višeslojeva (CS/CMC)<sub>5</sub> na siliciju (a) – (d) prije te (e) – (h) nakon tretmana otopinom soli. Vrijeme tretmana iznosilo je 1 minutu za (e) i (g) te 24 sata za (f) i (h). Koncentracija natrijeva klorida iznosila je 0,1 mol/dm<sup>3</sup> za (e) i (f) te 1 mol/dm<sup>3</sup> za (g) i (h). Na slikama (a), (b), (c), (e) i (f) vidljiva je pinceta kojom je uzorak primljen prilikom fotografiranja.

Iz fotografija je vidljivo kako pripremljeni filmovi nisu homogeni te se međusobno razlikuju. Budući da CS, CMC i octena kiselina ne apsorbiraju zračenje u vidljivom dijelu spektra, do njihove obojanosti dolazi zbog interferencije zračenja koje se reflektira s površine filma i onoga koje se reflektira s površine silicija, kao što je opisano u Literaturnom pregledu.

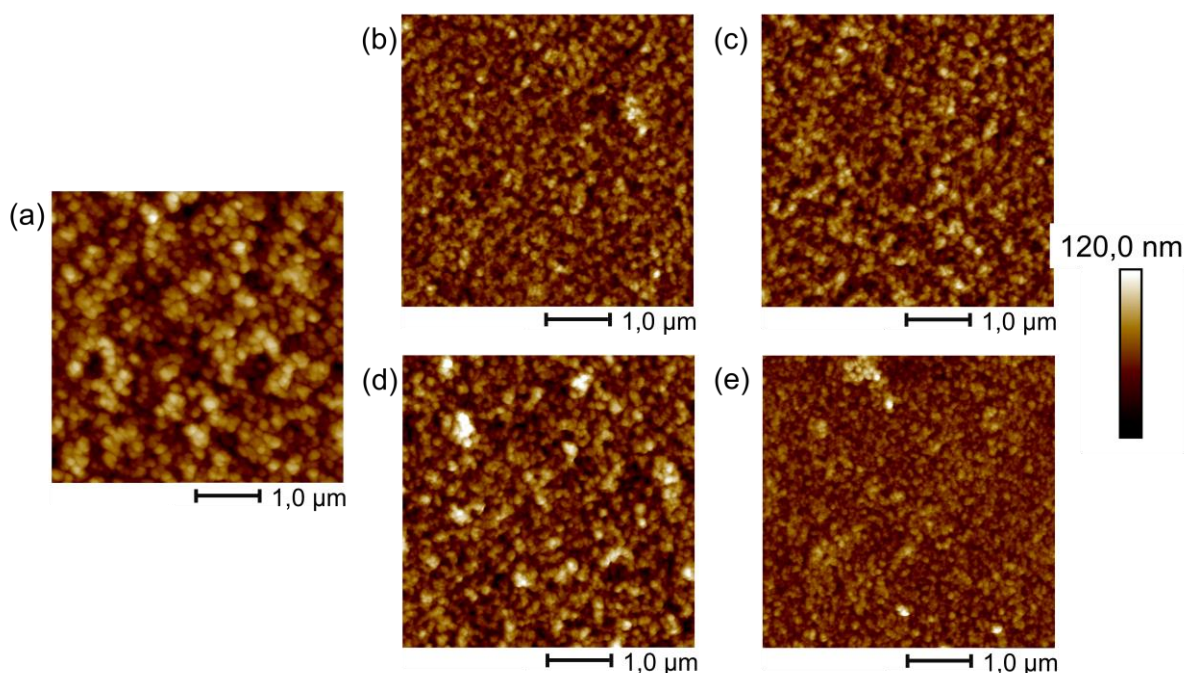
Također je vidljivo da nakon tretmana dolazi do promjene u njihovoj obojanosti. Kod tretmana otopinom natrijeva klorida koncentracije 0,1 mol/dm<sup>3</sup> u trajanju od 1 minute promjena

u boji je gotovo neprimjetna, no nakon 24 sata postaje izraženija. Pri koncentraciji  $1 \text{ mol/dm}^3$  promjena u boji je vidljiva već nakon 1 minute, a nakon 24 sata je film gotovo u potpunosti bezbojan.

Zbog interferencije zračenja postoje maksimumi i minimumi u reflektancijskom spektru tankih filmova, čiji položaj je određen debljinom filma. Promjenom debljine filma mijenja se položaj maksimuma i minimuma što dovodi do promjene u obojanosti filma.<sup>10,11</sup> Uzevši to u obzir, vjerojatno je da do promjene obojanosti dolazi zbog promjene u debljini filmova.

### 5.1.2. Morfologija površine višeslojeva

Mikroskopijom atomskih sila snimljene su snimke filmova prije i nakon tretmana otopinama natrijeva klorida. Budući da su površinske morfologije filmova prije tretmana iste, na slici 23(a) prikazana je slika jednog reprezentativnog filma prije tretmana. Na slici 23(b) – (e) su također prikazane snimke filmova nakon svakog tretmana.



Slika 23. Morfologija površine višesloja  $(\text{CS/CMC})_5$  (a) prije tretmana te nakon tretmana otopinom natrijeva klorida (b) – (e). Vrijeme tretmana iznosilo je 1 minutu za filmove prikazane na slikama (b) i (d) te 24 sata za (c) i (e). Koncentracija natrijeva klorida iznosila je  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  za filmove prikazane na slikama (b) i (c) te  $1 \text{ mol/dm}^3$  za (d) i (e).

Iz slike 23 vidljivo je da svi filmovi u potpunosti prekrivaju površinu silicija te prije tretmana imaju zrnastu morfologiju površine. Nakon tretmana otopinom soli dolazi do promjene u

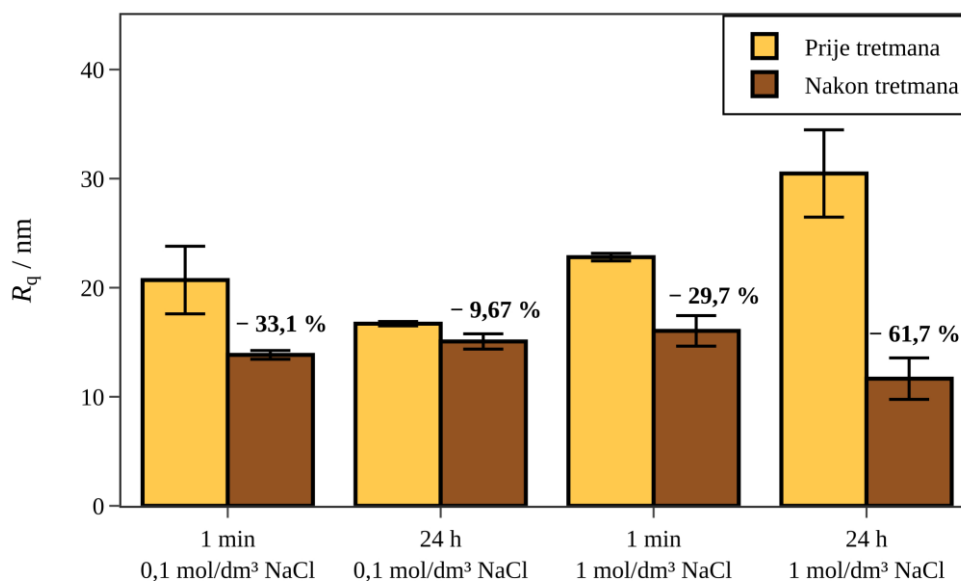
morfoloiji površine te se konačna morfoloija filma tretiranog otopinom koncentracije  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  u trajanju od 1 minute razlikuje od početne tako što individualna zrna nisu toliko jasno razdvojena. Sličnu površinsku morfoloiju imaju i filmovi nakon tretmana pri istoj koncentraciji u trajanju od 24 sata te pri koncentraciji  $1 \text{ mol/dm}^3$  natrijeva klorida u trajanju od 1 minute. Jedino se morfoloija površine filma nakon tretmana otopinom natrijeva klorida koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$  u trajanju od 24 sata razlikuje od morfoloija filmova nakon ostalih tretmana. I dalje je vidljiva zrnasta morfoloija filma, ali su zrna manja, te nisu jasno vidljiva kao i prije tretmana.

Pokazano je kako i vrijeme tretmana i koncentracija natrijeva klorida utječu na promjene u morfoloiji te da je konačna morfoloija površine filmova nakon svih tretmana slična, osim nakon tretmana u otopini koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$  u trajanju od 24 sata. Poznato je da tretman otopinom soli dovodi do promjena u površinskoj morfoloiji.<sup>6,20</sup> Iako je do sada utjecaj ovoga tretmana ispitivan na drugim sustavima, promjene u morfoloiji su očekivane. Kako se promjene u morfoloiji odražavaju na ostala svojstva višeslojeva te sličnosti među tri od četiri navedena tretmana detaljnije su istražene u idućim poglavljima ovoga rada.

### 5.1.3. Hrapavost površine polielektrolitnog višesloja

Iz snimka višeslojeva dobivenih mikroskopijom atomskih sila određen je parametar hrapavosti  $R_q$ , tj. RMS hrapavost, prije i nakon tretmana otopinom soli. Vrijednosti hrapavosti prije i nakon tretmana uz pripadne standardne devijacije te postotak promjene hrapavosti prikazane su na slici 24.

Nakon tretmana otopinom natrijeva klorida dolazi do smanjenja hrapavosti višeslojeva (CS/CMC)<sub>5</sub> pri svim ispitanim uvjetima. Pri koncentraciji natrijeva klorida od  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  konačna hrapavost filma je manja nakon tretmana u trajanju od 1 minute nego nakon 24 sata. S druge strane, pri koncentraciji od  $1 \text{ mol/dm}^3$  i trajanju tretmana 24 sata konačna hrapavost je manja nego nakon tretmana u trajanju od 1 minute pri istoj koncentraciji. Također, kao i kod morfoloije filmova, konačna hrapavost nakon 24 sata u otopini soli koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$ , koja iznosi  $(11,7 \pm 1,9) \text{ nm}$ , najviše se razlikuje od hrapavosti nakon ostalih tretmana koje imaju vrijednosti u rasponu od 13 do 16 nm.



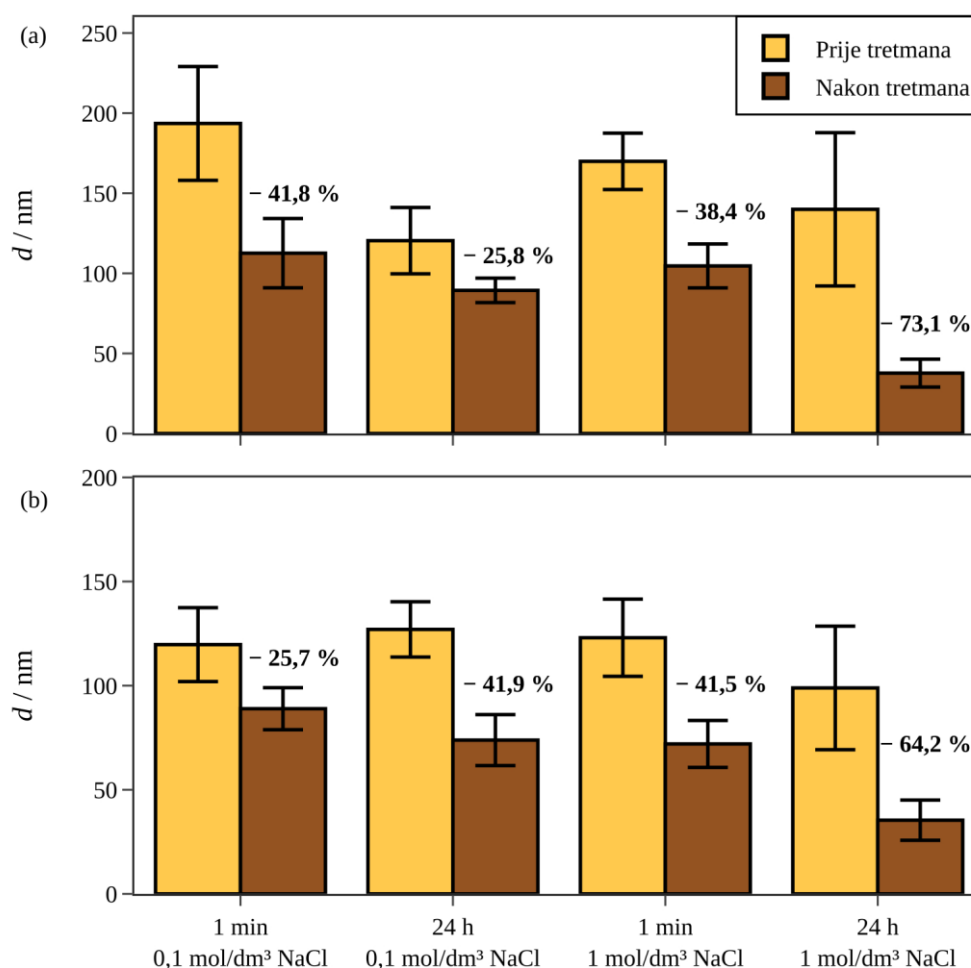
Slika 24. Vrijednosti RMS hrapavosti prije i nakon tretmana uz pripadne standardne devijacije te postotak promjene hrapavosti. Postotak promjene u hrapavosti izračunat je kao razlika konačne i početne vrijednosti hrapavosti podijeljen s početnom vrijednosti hrapavosti.

#### 5.1.4. Debljina višeslojeva

Debljina višeslojeva određena je elipsometrijski i mikroskopijom atomskih sila prije i nakon tretmana otopinom natrijeva klorida. Za elipsometrijska mjerenja određene su realna i imaginarna komponenta indeksa loma supstrata te su one iznosile 3,86 odnosno  $-0,179$ . Za mjerenja mikroskopom atomskih sila je na filmovima napravljen zarez na način opisan u Eksperimentalnom dijelu. Na slici 25(a) prikazane su debljine filma određene elipsometrijski, a na slici 25(b) uz pomoć mikroskopa atomskih sila. Nakon tretmana otopinom natrijeva klorida dolazi do smanjenja debljine višeslojeva pri svim ispitanim eksperimentalnim uvjetima. Za tretmane otopinom natrijeva klorida koncentracije  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  rezultati elipsometrije ukazuju da kraći tretman ima veći utjecaj na promjenu debljine filma. Za tretman u trajanju od 1 minute promjena iznosi 41,8 % dok za tretman u trajanju od 24 sata iznosi 25,8 %. S druge strane, rezultati dobiveni mikroskopom atomskih sila pokazuju da se produljenjem tretmana povećava promjena u debljini, sa 25,7 % za jednominutni tretman na 41,9 % za tretman u trajanju od 24 sata. Kod obje metode je konačna debljina višesloja nakon 24 sata manja nego nakon 1 minute te do neslaganja u promjeni debljine dolazi zbog razlika u vrijednostima početne debljine određene različitim metodama. Iako se za tretmane otopinom soli koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$



same vrijednosti debljine razlikuju među metodama, promjene u debljini se slažu uz manje razlike.



Slika 25. Debljina filmova prije i nakon tretmana otopinom natrijeva klorida određena (a) elipsometrijski te (b) mikroskopijom atomskih sila uz pripadne standardne devijacije te postotne promjene u debljini.

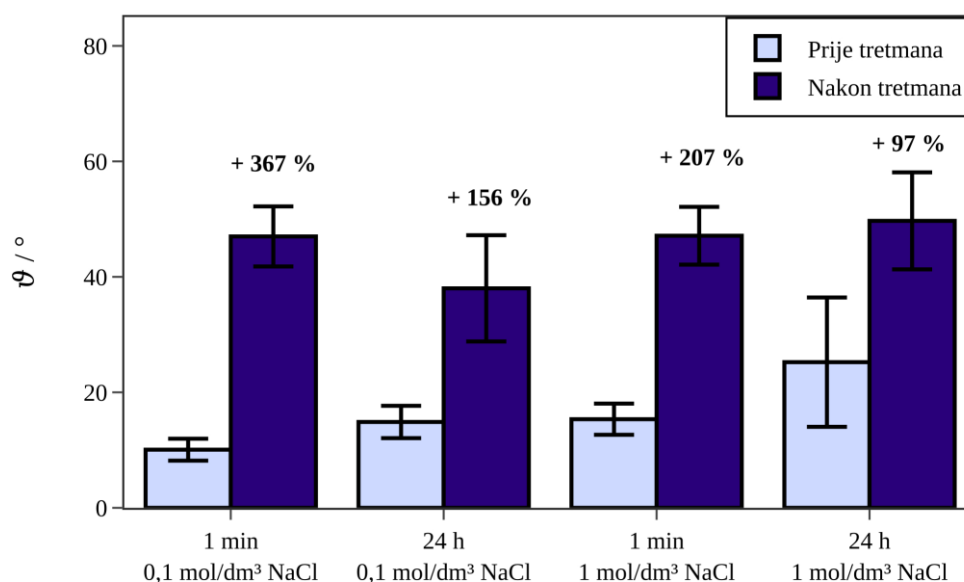
Konačne debljine filmova u tri od četiri ispitana uvjeta, nakon oba tretmana pri koncentraciji soli od  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  te nakon jednogminutnog tretmana pri koncentraciji od  $1 \text{ mol/dm}^3$ , su slične te su vrijednosti dobivene elipsometrijom u rasponu od 85 do 115 nm, a mikroskopijom atomskih sila u rasponu od 70 do 90 nm. Samo film koji je uronjen u otopinu soli koncentracije  $1,0 \text{ mol/dm}^3$  na 24 sata odstupa u konačnoj debljini od ostalih te iznosi  $(37,7 \pm 8,7) \text{ nm}$  dobiveno elipsometrijom, to jest  $(35,4 \pm 9,7) \text{ nm}$  dobiveno mikroskopijom atomskih sila. Ova pojava je uočena i kod ostalih praćenih parametara površine, hrapavosti i morfologiji.

Debljina filmova te promjena debljine određene različitim metodama se razlikuju. Postoji nekoliko razloga koji objašnjavaju razliku u razlikama među metodama, prvi od kojih je nehomogenost pripremljenih filmova. Kao što je objašnjeno u Literaturnom pregledu, u poglavlju 3.1., različita struktura i debljina tankih filmova dovodi do različitog obojenja. Na slici 22 vidljiva su područja različitih boja filma, to jest različitih debljina. Debljina određena elipsometrijski je prosječna vrijednost debljina tih različitih regija. Upravo je ta različitost u debljini regija filmova jedan od razloga veće pogreške u mjerenjima. S druge strane, mikroskopijom atomskih sila debljina je određena na jednome zarezu te se dobiva vrijednost debljine na određenome području, ali ona nužno ne predstavlja debljinu cijeloga višesloja.

Drugi razlog koji doprinosi neslaganju metoda jest da se elipsometrija temelji na fizičkom modelu koji pretpostavlja potpuno ravnu, glatku i homogenu površinu. Kao što je prikazano ranije u rezultatima, dobiveni filmovi nisu potpuno glatki nego imaju hrapavu površinu. Uz to, na slici 22 je vidljivo kako površina nije homogena. Tim odstupanjem od modela uvodi se greška u izračun koja rezultira debljinama koje se ne slažu potpuno s debljinama dobivenim pomoću mikroskopije atomskih sila.

### 5.1.5. Močivost površine polielektrolitnih višeslojeva

Kontaktni kut polielektrolitnih višeslojeva određen je prije i nakon tretmana otopinom natrijeva klorida. Na slici 26 uspoređene su vrijednosti kontaktnoga kuta između filma i kapi vode prije i nakon tretmana otopinom natrijeva klorida uz pripadne standardne devijacije te promjene u kontaktnom kutu.



Slika 26. Kontakti kut između površine filma (CS/CMC)<sub>5</sub> i kapi vode prije i nakon tretmana otopinom natrijeva klorida uz pripadne standardne devijacije te postotne promjene u vrijednosti kontaktnoga kuta.

Nakon svakog tretmana dolazi do porasta vrijednosti kontaktnoga kuta, to jest filmovi postaju manje hidrofilni. Usprkos tome, filmovi se i dalje smatraju hidrofilnim jer vrijednosti kontaktnoga kuta iznose manje od 90°. Kod tretmana otopinom natrijeva klorida koncentracije 0,1 mol/dm<sup>3</sup> produljenjem tretmana dolazi do manjeg porasta kontaktnoga kuta. Uz to, konačna vrijednost kontaktnoga kuta je manja nakon dužega tretmana ( $\theta = 38,0^\circ$ ) u odnosu na kraći ( $\theta = 47,0^\circ$ ). S druge strane, iako kod tretmana pri koncentraciji natrijeva klorida od 1 mol/dm<sup>3</sup> također dolazi do manjeg porasta kontaktnoga kuta produljenjem tretmana, konačne vrijednosti kontaktnoga kuta se ne razlikuju značajno te poprimaju vrijednosti od 47,1° te 49,7°. Do različite vrijednosti promjene kontaktnoga kuta dolazi zbog razlike u početnoj močivosti filmova.

Promjena u močivosti višeslojeva može se objasniti na dva načina – promjenom strukture filmova te promjenom omjera polielektrolita na površini. Budući da se i

karboksimetilceluloza i kitozan nalaze na površini filma zbog interpenetracije polielektrolita među slojevima, oba polimera će imati utjecaj na močivost površine te će film biti više ili manje močiv ovisno o omjeru polimera na površini.<sup>30</sup> Uranjanjem filma u otopinu soli dolazi do difuzije polielektrolita što može dovesti do promjene omjera CS i CMC na površini.<sup>6</sup> Drugi efekt koji može imati utjecaj na močivost je sama struktura višeslojeva. Tretmanom se mijenjaju morfologija i hrapavost višeslojeva koji također mogu doprinijeti promjeni u močivosti.<sup>20,24</sup>

Močivosti višeslojeva nakon jednogminutnog tretmana su slične za obje koncentracije natrijeva klorida. Sličnost među ovim tretmanima vidljiva je i u hrapavosti i morfologiji filmova te se zbog sličnosti u navedenim svojstvima može pretpostaviti da u ovome slučaju promjena morfologije ima veći utjecaj na promjenu močivosti. Zbog kratkog vremena tretmana vjerojatno ne dolazi do znatne difuzije polielektrolita kroz film te ne dolazi nužno do promjene omjera polielektrolita na površini.

S druge strane, nakon tretmana u trajanju od 24 sata močivost filmova ne prati isti trend kao morfologija i hrapavost. Pri nižoj koncentraciji natrijeva klorida, morfologija i hrapavost su slične za obje duljine tretmana, ali je močivost veća nakon duljeg tretmana. Također, pri višoj koncentraciji se morfologija i hrapavost nakon 24 sata razlikuju od ostalih tretmana, dok se močivost ne razlikuje. Samo se močivost nakon tretmana u trajanju od 24 sata u otopini koncentracije  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  razlikuje od ostalih. Budući da se u ovome slučaju močivost ne može povezati s morfologijom i hrapavošću površine, moguće je da veći utjecaj na močivost ima udio polielektrolita na površini. Zbog dugog vremena tretmana, moguća je difuzija polimera kroz cijeli višesloj te je moguće očekivati promjene u omjeru CS i CMC na površini filma.

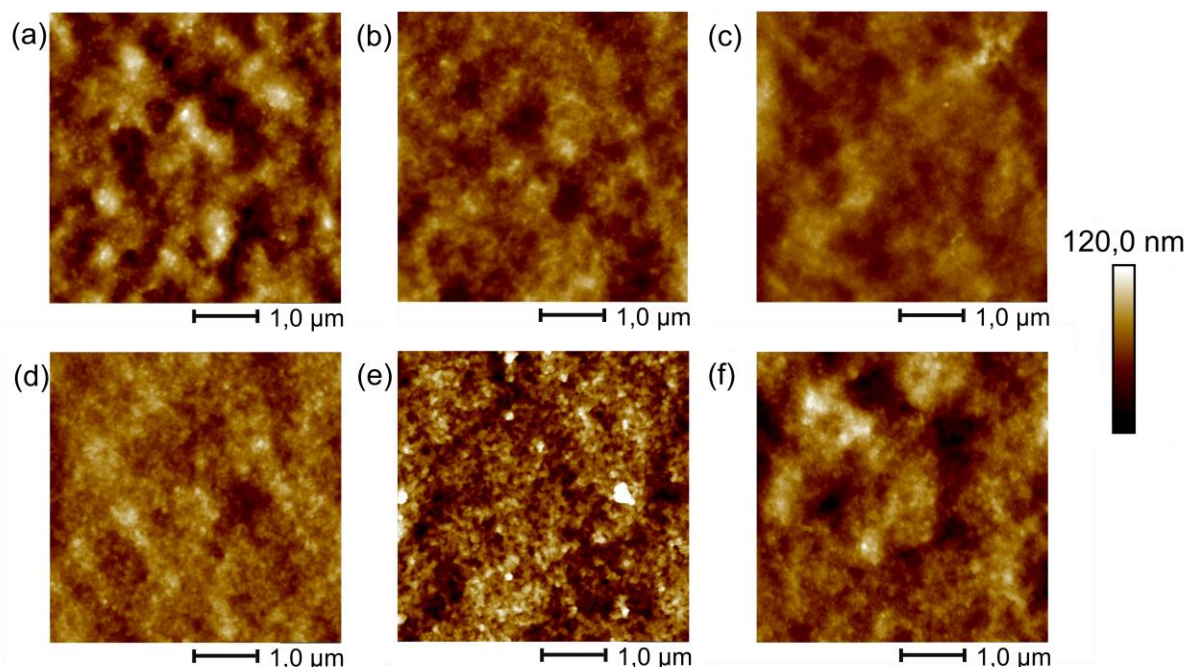
Kako bi se razjasnila povezanost hrapavosti i morfologije s močivosti filma potrebno je napraviti daljnja istraživanja o ovoj temi. Također, potrebno je detaljnije ispitati omjer CS i CMC na površini filma, kako tretman otopinom soli utječe na isti te ispitati njegov utjecaj na močivost.

## 5.2. Utjecaj trajanja tretmana otopinom soli na površinska svojstva višeslojeva kitozana i karboksimetilceluloze na staklu

Kako bi se bolje ispitao utjecaj tretmana otopinom soli na optička svojstva polielektrolitnih višeslojeva, pripremljeni su višeslojevi (CS/CMC)<sub>25</sub> na predmetnim stakalcima. U prethodnom poglavlju pokazano je da tretman filmova u otopini natrijeva klorida koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup> ima najveći utjecaj na njihova svojstva. Uzevši to u obzir, u ovom dijelu istraživanja korištena je otopina natrijeva kloride samo te koncentracije, a detaljnije je ispitan utjecaj trajanja tretmana na svojstva filmova.

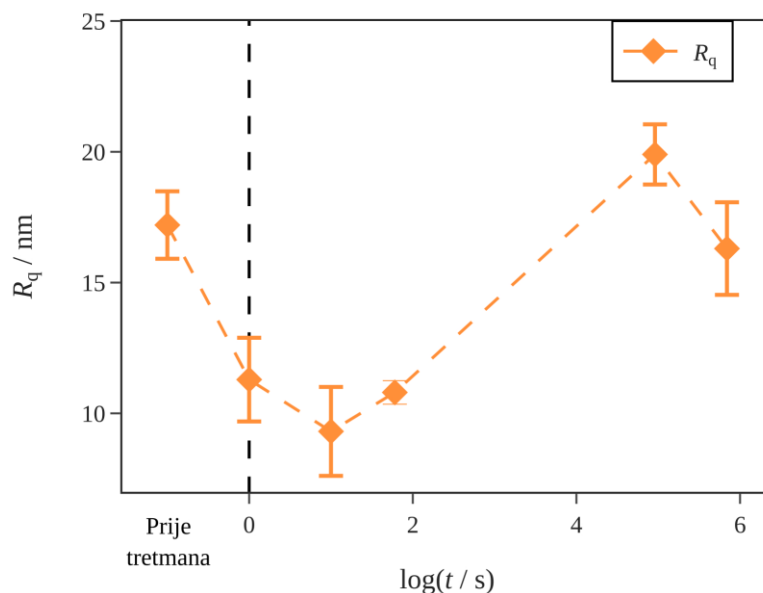
### 5.2.1. Morfologija površine višeslojeva

Mikroskopom atomskih sila snimljene su snimke površine filmova prije i nakon tretmana otopinom natrijeva klorida. Budući da su morfologije filmova prije tretmana iste, na slici 27(a) prikazana je AFM snimka površine samo jednoga filma prije tretmana dok su na slikama 27(b) – (f) prikazani filmovi nakon svakog pojedinog tretmana. Također, određen je parametar hrapavosti polielektrolitnih višeslojeva,  $R_q$ , te je promjena hrapavosti za svaki tretman prikazana na slici 28.



Slika 27. Morfologija površine višeslojeva (CS/CMC)<sub>25</sub> (a) prije tretmana te nakon tretmana otopinom natrijeva klorida koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup> u trajanju od (b) 1 sekunde, (c) 10 sekundi, (d) 1 minute, (e) 24 sata te (f) 8 dana.

Na slici 27 može se vidjeti da nakon svakog tretmana otopinom soli dolazi do promjene u morfologiji površine filma u odnosu na početnu. Površinske morfologije filmova nakon tretmana u trajanju od 1 sekunde, 10 sekundi te 1 minute se malo razlikuju međusobno, ali se razlikuju od početne. Nakon 24 sata, morfologija odstupa od svih ostalih dok nakon 8 dana izgleda gotovo identično početnoj morfologiji.

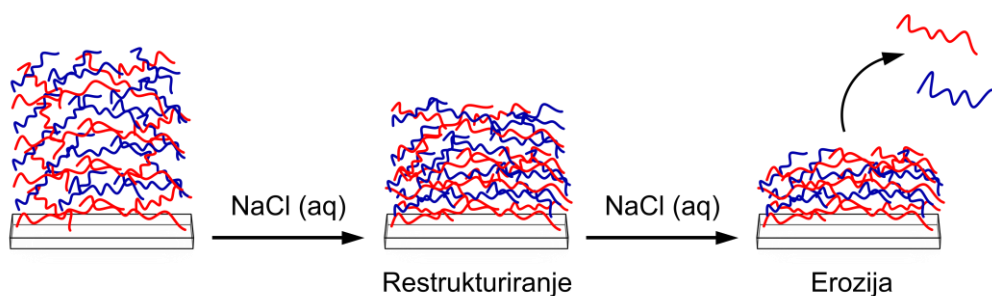


Slika 28. Ovisnost RMS hrapavosti višesloja (CS/CMC)<sub>25</sub> o duljini tretmana otopinom natrijeva klorida koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup>.

Nakon tretmana u trajanju od 1 sekunde, 10 sekundi i 1 minute, vrijednosti površinske hrapavosti filmova su usporedive te se kreću u rasponu od 9 do 12 nm. Nakon 24 sata dolazi do porasta u hrapavosti površine višesloja u odnosu na početnu, a nakon 8 dana hrapavost iznosi (16,3 ± 1,8) nm, to jest usporediva je s početnom koja iznosi (17,2 ± 1,3) nm.

Promjene u hrapavosti i morfologiji prate isti trend za tretmane u trajanju od 1 i 10 sekundi te 1 minute. I hrapavost površine, koja poprima vrijednosti u rasponu od 9 do 12 nm, i morfologija filmova nakon ovih tretmana se međusobno malo razlikuju. Također, nakon 8 dana u otopini soli i morfologija i hrapavost površine su usporedive s netretiranim filmom. Film se nakon 24 sata u otopini soli i prema hrapavost i prema morfologiji razlikuje od netretiranog filma te filmova nakon ostalih tretmana.

Opažena ovisnost RMS hrapavosti višesloja o duljini tretmana otopinom soli može se opisati difuzijom i erozijom višesloja. Na slici 29 shematski je prikazan utjecaj otopine soli na strukturu višesloja.

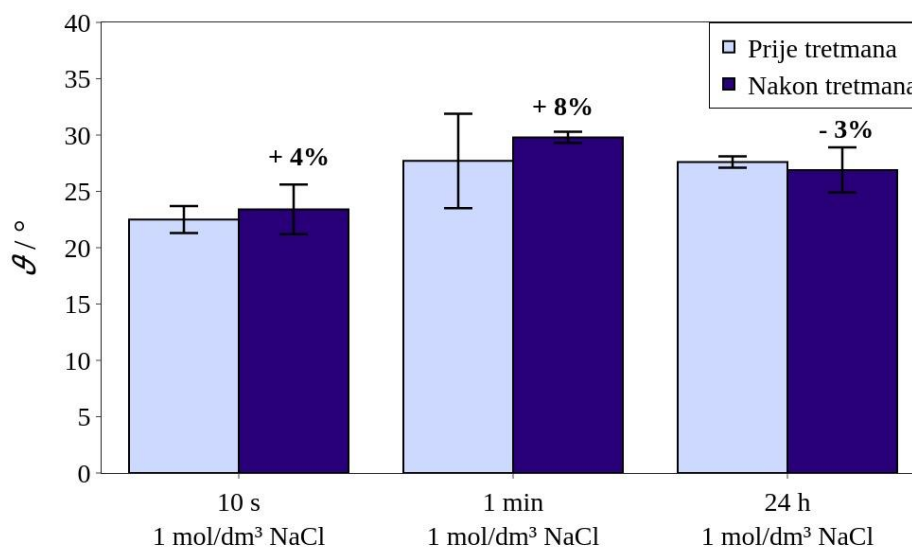


Slika 29. Shematski prikaz utjecaja otopine soli na strukturu polielektrolitnog višesloja.

Za kratka vremena trajanja tretmana otopinom soli dolazi do restrukturiranja polielektrolitnog višesloja te promjena u strukturi rezultira promjenom morfologije i hrapavosti površine. No, pri dužim vremenima tretmana uz promjenu strukture dolazi i do erozije polielektrolitnog višesloja, to jest skidanja polielektrolita s površine. Erozijski proces rezultira većom RMS hrapavosti višesloja nakon tretmana dužega trajanja u odnosu na tretman kratkoga trajanja.

### 5.2.2. Močivost filmova

Kontaktni kut višeslojeva određen je s vodom prije i nakon tretmana otopinom natrijeva klorida. Na slici 30 uspoređene su vrijednosti kontaktnoga kuta filma i kapi vode prije i nakon tretmana otopinom natrijeva klorida uz pripadne standardne devijacije te promjene u kontaktnom kutu.



Slika 30. Kontaktne kut između površine filma (CS/CMC)<sub>25</sub> i kapi vode prije i nakon tretmana otopinom natrijeva klorida uz pripadne standardne devijacije te promjene u vrijednosti kontaktnoga kuta.

Prema slici 30 vidljivo je da ne dolazi do značajne promjene u kontaktnom kutu nakon tretmana otopinom soli u trajanju od 10 sekundi, 1 minute i 24 sata te zbog toga mjerenja nisu napravljena nakon ostalih tretmana.

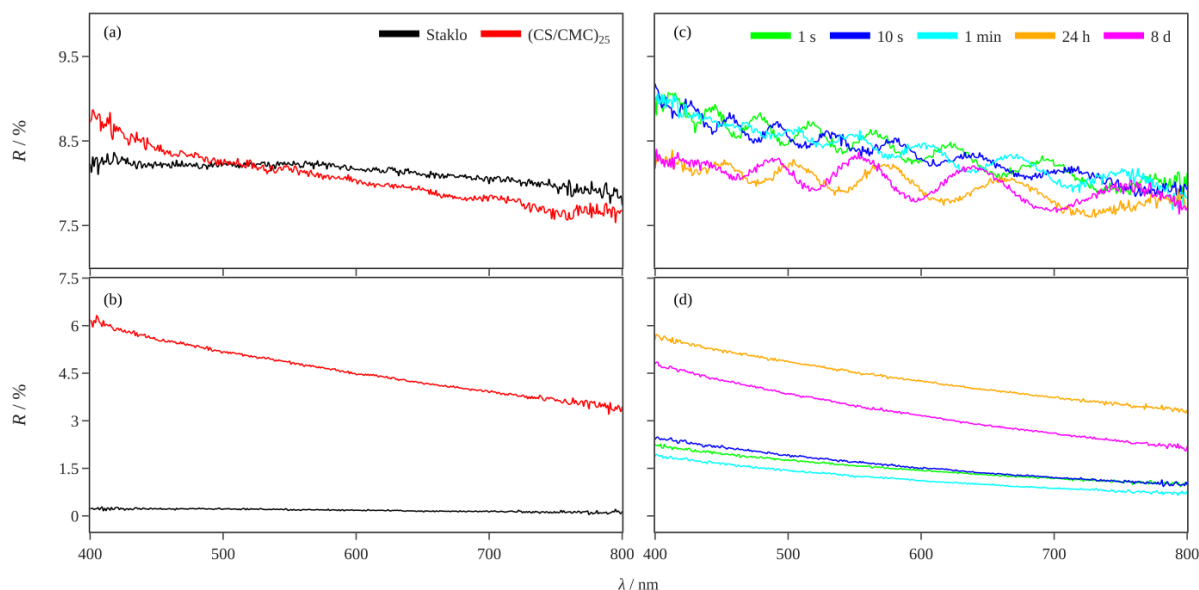
Mogući razlog zašto ne dolazi do promjene u močivosti filmova je da uz promjenu morfologije i hrapavosti dolazi i do promjene omjera polielektrolita na površini filma. Pri ovim uvjetima te promjene mogu imati obrnuti utjecaj na močivost, to jest smanjena hrapavost može dovesti do smanjenja hidrofилnosti.<sup>24</sup> S druge strane, nije poznato dolazi li do promjene omjera polielektrolita na površini te kako bi ta promjena potencijalno utjecala na močivost. Moguće je da promjene u hrapavosti i omjeru polielektrolita na površini imaju suprotan učinak na močivost, to jest da kao ukupni rezultat tih promjena ne dolazi do promjene u močivosti. Kao što je spomenuto kod močivosti višeslojeva (CS/CMC)<sub>5</sub>, močivost višeslojeva te utjecaj drugih površinskih svojstava, poput hrapavosti, morfologije i omjera različitih polielektrolita na površini, su tema koju je potrebno podrobnije istražiti.

### 5.2.3. Optička svojstva polielektrolitnih višeslojeva

Snimljeni su spektri ukupne i difuzne reflektancije u vidljivom djelu spektra supstrata (predmetnog stakalca). Uz to, snimljeni su spektri višesloja (CS/CMC)<sub>25</sub> prije i nakon tretmana otopinom natrijeva klorida koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup> pri različitim vremenima trajanja tretmana. Dobiveni spektri su prikazani na slici 31.

Na spektrima ukupne reflektancije, slika 31(a) i (c), vidljive su promjene u broju i položaju minimuma i maksimuma nakon tretmana otopinom. Vjerojatan razlog promjenama u reflektanciji je promjena u debljini koja utječe na interferenciju reflektiranog zračenja koja je specifična za tanke filmove.<sup>10,11</sup> Nakon tretmana u otopini soli u trajanju od 24 sata i 8 dana dolazi do smanjenja u ukupnoj reflektanciji. Vrijednosti difuzne reflektancije nakon tretmana u trajanju od 1 i 10 sekundi se gotovo ne razlikuju, tek se malo razlikuju od vrijednosti nakon tretmana u trajanju od 1 minute. Nakon 24 sata u otopini soli, vrijednosti difuzne reflektancije su gotovo jednake pri većim valnim duljinama te smanjenjem valne duljine razlika raste, ali je unutar 0,5 %. Nakon 8 dana tretmana, difuzna reflektancija poprima vrijednosti u području od 3 do 5 %.





Slika 31. Vis spektri (a) ukupne i (b) difuzne reflektancije stakla te višesloja (CS/CMC)<sub>25</sub>. Vis spektri (c) ukupne i (d) difuzne reflektancije višesloja (CS/CMC)<sub>25</sub> nakon tretmana otopinom natrijeva klorida različitoga trajanja. Vremena trajanja tretmana iznosila su 1 sekundu, 10 sekundi, 1 minutu, 24 sata te 8 dana, a koncentracija soli  $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol/dm}^3$ .

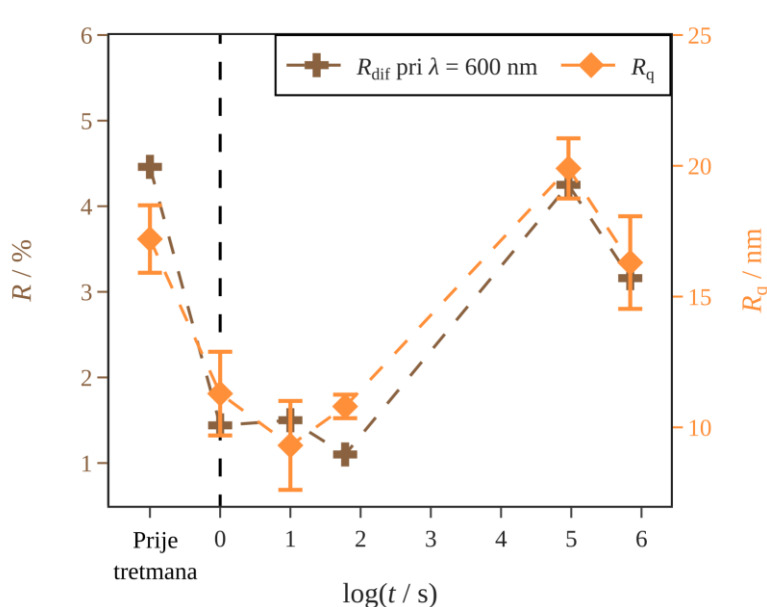
Sumarno, tretmanom višeslojeva otopinom natrijeva klorida koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$  dolazi do smanjenja u difuznoj komponenti reflektancije. Za tretmane u trajanju od 1 i 10 sekundi te 1 minute, vrijednosti difuzne reflektancije višesloja nakon tretmana se međusobno razlikuju za manje od 1 %. Nakon tretmana u trajanju od 24 sata, vrijednosti difuzne komponente reflektancije su unutar 1 % od vrijednosti prije tretmana, a nakon 8 dana ne poprima vrijednosti bliske nijednom drugom filmu.

Ovakva sličnost među tretmanima u trajanju od 1 i 10 sekundi te 1 minute primijećena je i kod morfologije i hrapavosti filmova. S druge strane, iako se morfologija filma nakon tretmana u trajanju od 24 sata najviše razlikuje u odnosu na početnu, razlika u difuznoj komponenti reflektancije je najmanja. Nakon tretmana u trajanju od 8 dana, vrijednosti reflektancije se razlikuju u odnosu na netretirani film, ali morfologija je gotovo identična.

Također, zbog promjene u spektrima ukupne reflektancije i iz ranije prikazanih podataka o promjeni debljine filmova nakon tretmana, može se zaključiti da nakon tretmana vjerojatno dolazi i do promjene u debljini filmova. Međutim, tu činjenicu treba potvrditi određivanjem debljine višeslojeva prije i nakon tretmana. Nije poznat razlog smanjenja ukupne reflektancije nakon tretmana u trajanju od 24 sata i 8 dana te je ovu temu potrebno detaljnije proučiti.

## 5.2.4. Korelacija hrapavosti površine i difuzne reflektancije

Budući da je poznata povezanost difuzne komponente reflektiranog zračenja i hrapavosti površine, njihove vrijednosti su prikazane na slici 32 i uspoređene.<sup>26,27</sup>



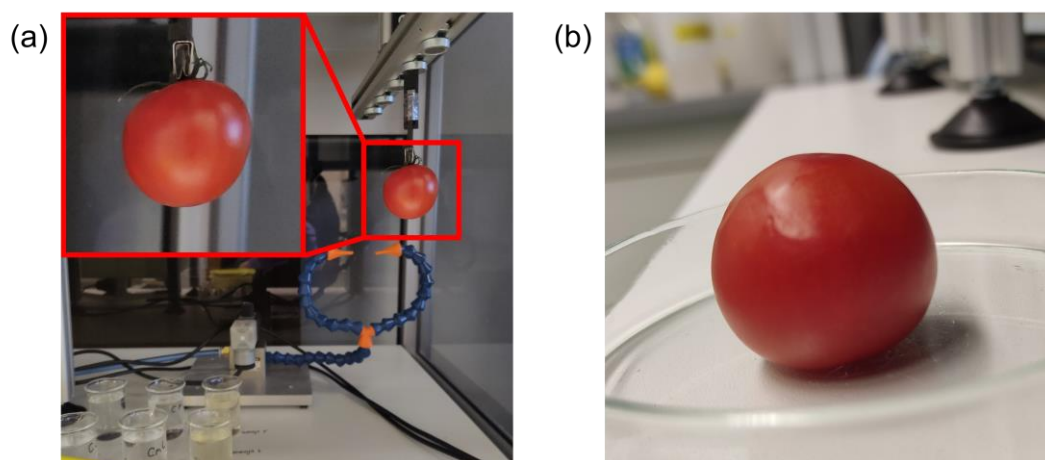
Slika 32. Ovisnost difuzne komponente reflektancije pri 600 nm te parametra hrapavosti  $R_q$  višesloja (CS/CMC)<sub>25</sub> o duljini tretmana otopinom natrijeva klorida koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup>.

Kao što se može vidjeti na slici 32, promjene u difuznoj komponenti reflektancije i hrapavosti prate isti trend. Za kratke tretmane vrijednosti parametra hrapavosti i difuzne reflektancije se ne razlikuju značajno među tretmanima dok nakon 24 sata obje veličine rastu na vrijednosti usporedive s početnima. Za kraj, nakon 8 dana ponovno dolazi do smanjenja obje veličine.

Može se zaključiti da su navedene veličine zaista povezane jer njihove promjene prate isti trend s promjenom vremena tretmana. Adsorpcijom višesloja na staklo dolazi do povećanja hrapavosti površine, hrapavost stakla iznosi 0,7 nm, a netretiranog višesloja ( $17,2 \pm 1,3$ ) nm. Sukladno s tim dolazi i do porasta u difuznoj komponenti reflektancije. Nakon tretmana u trajanju od 1 i 10 sekundi te 1 minute, vrijednost hrapavosti se smanjuje na 9 do 12 nm, a difuzne komponente reflektancije pri valnoj duljini od 600 nm na 1,0 do 1,5 %.

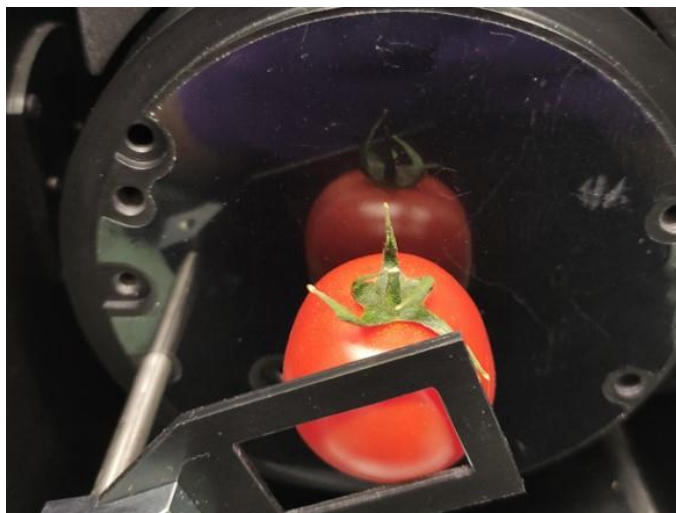
### 5.3. Višesloj kitozana i karboksimetilceluloze na rajčici

Kao primjer primjene polielektrolitnih višeslojeva pripremljen je višesloj (CS/CMC)<sub>25</sub> na *cherry* rajčici (lat. *Solanum lycopersicum*) te je ispitan utjecaj tretmana otopinom natrijeva klorida koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup> u trajanju od 1 sekunde. Višesloj je pripremljen na *cherry* rajčici, no od interesa je i primjena na drugim plodovima. Budući da kitozan i karboksimetilceluloza posjeduju antimikrobna svojstva, pripremljeni film bi mogao služiti kao antimikrobna zaštita za voće i povrće.<sup>31,32</sup> Na slici 33 prikazane su fotografije rajčice prije i nakon pripreve polielektrolitnog višesloja.

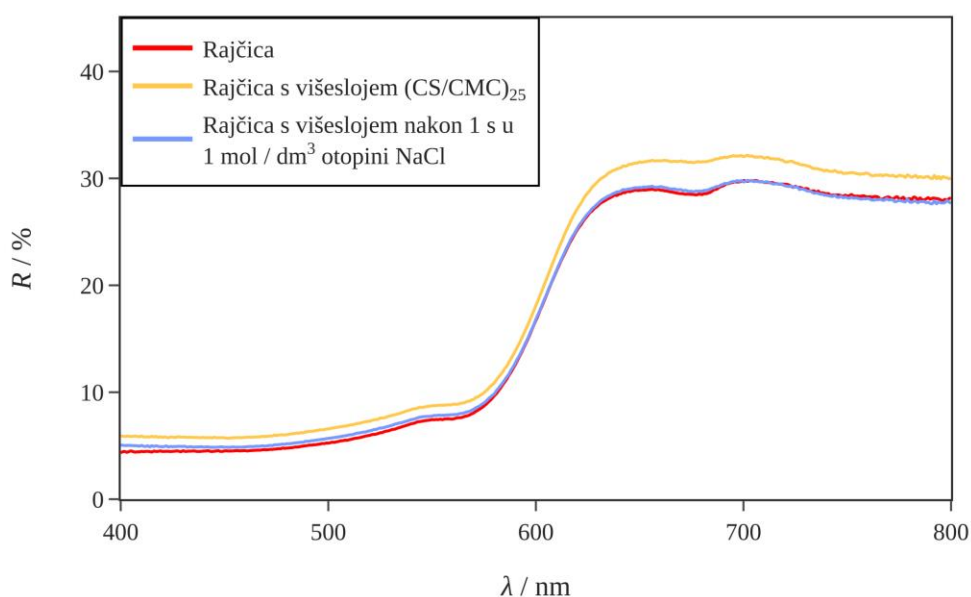


Slika 33. (a) Rajčica pričvršćena na nosač za uzorak robota *Dip Coating Robot DR3* te uvećani prikaz rajčice prije pripreve višesloja (CS/CMC)<sub>25</sub>. (b) Rajčica s višeslojem (CS/CMC)<sub>25</sub> na površini.

Višesloj (CS/CMC)<sub>25</sub> pripremljen je uranjanjem cijele *cherry* rajčice u otopine polielektrolita kako bi se prekrila površina cijele rajčice. Na slici 34(b) vidljivo je da je pripremljeni višesloj transparentan, no Vis spektar, slika 34, je potvrdio da on svejedno utječe na optička svojstva rajčice. Pripravom polielektrolitnog višesloja na površini rajčice smanjuje se sjaj rajčice. Kako bi se dobio reprezentativan spektar rajčice, snimljeni su spektri na tri različita područja na rajčici te je uzeta srednja vrijednost mjerenja pri svakoj vrijednosti valne duljine. Spektri difuzne reflektancije čiste *cherry* rajčice, rajčice na kojoj je pripremljen višesloj (CS/CMC)<sub>25</sub> te rajčice s višeslojem nakon tretmana otopinom soli prikazani su na slici 35.



Slika 34. Rajčica pričvršćena na DRA dodatak UV-Vis-NIR spektrofotometra Cary 5000.



Slika 35. Vis spektri difuzne reflektancije čiste *cherry* rajčice te rajčice s višeslojem (CS/CMC)<sub>25</sub> prije i nakon tretmana u otopini natrijeva klorida koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup> u trajanju od 1 s.

Pri valnim duljinama od 400 do 600 nm difuzna reflektancija rajčice iznosi oko 5 %. Zatim dolazi do povećanja reflektancije na oko 25 % u području od 600 do 800 nm. Budući da taj dio spektra odgovara narančastoj i crvenoj svjetlosti, može se zaključiti da je za boju rajčice zaslužno reflektirano zračenje.

Pripravom višesloja (CS/CMC)<sub>25</sub> na površini rajčice dolazi do porasta u difuznoj reflektanciji što objašnjava manji sjaj rajčice. Tretmanom u otopini natrijeva klorida difuzna

reflektancija se smanjuje na gotovo iste vrijednosti početnoj, tj. višesloj nakon tretmana otopinom soli ne utječe na optička svojstva rajčice odnosno ne mijenja njen izgled.

## § 6. ZAKLJUČAK

U ovome radu ispitan je utjecaj otopine natrijeva klorida na polielektrolitne višeslojeve kitozana i karboksimetilceluloze. Kao prvi korak u ispitivanju utjecaja otopine soli na svojstva višesloja priređena su četiri višesloja (CS/CMC)<sub>5</sub> na siliciju. Koncentracije korištenih otopina natrijeva klorida iznosile su 0,1 mol/dm<sup>3</sup> i 1 mol/dm<sup>3</sup>, a vremena tretmana 1 minutu i 24 sata.

Mikroskopom atomskih sila su određene promjene u morfologiji i hrapavosti površine pripremljenih tankih filmova. te nakon tretmana dolazi do promjene u morfologiji i smanjenja hrapavosti višeslojeva.

Debljina polielektrolitnih višeslojeva određena je elipsometrom i mikroskopom atomskih sila te je ustanovljeno da se debljina filmova nakon tretmana otopinom soli smanjuje.

Uočeno je da dolazi i do promjene u boji filmova za što je vjerojatno zaslužna promjena u debljini. Najveća promjena je zamijećena nakon tretmana u trajanju od 24 sata u otopini natrijeva klorida koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup> te je film postao gotovo potpuno bezbojan. Nakon ostalih tretmana također je primijećena promjena u boji, no filmovi su i dalje bili plavo obojani. Sličan trend, gdje se svojstva filma nakon tretmana u otopini natrijeva klorida koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup> u trajanju od 24 sata, razlikuje od svojstva filma nakon ostalih tretmana primijećen je i kod morfologije, hrapavosti i debljine filmova.

Tenziometrijom je pokazano da se tretmanom smanjuje močivost višeslojeva. Konačna močivost višeslojeva je usporediva nakon svih tretmana, osim nakon tretmana pri koncentraciji natrijeva klorida od 0,1 mol/dm<sup>3</sup> u trajanju od 24 sata nakon kojeg je močivost veća nego u ostalim slučajevima.

Na temelju tih rezultata, dodatno je ispitan utjecaj vremena tretmana na svojstva višesloja pri koncentraciji natrijeva klorida koja je pokazala najveće promjene, 1 mol/dm<sup>3</sup>. U tu svrhu, pripremljeno je sedam višeslojeva (CS/CMC)<sub>25</sub> na staklu kako bi se ispitala njihova površinska i optička svojstva na staklu kao supstratu te su filmovi uronjeni u otopinu natrijeva klorida na 1 i 10 sekundi, 1 minutu, 24 sata te 8 dana.

Mikroskopijom atomskih sila određene su promjene u morfologiji i hrapavosti višeslojeva. Morfologije i hrapavosti filmova nakon 1 i 10 sekundi te 1 minute su međusobno usporedive, nakon 24 sata hrapavost je usporediva s početnom dok se morfologija razlikuje, a

nakon 8 dana morfologija je najsličnija početnoj morfologiji, ali uz smanjenu hrapavost filma. Do promjene u hrapavosti i morfologiji filmova pri kratkom trajanju tretmana dolazi zbog promjene strukture višesloja odnosno restrukturiranja filma, dok je za promjene pri dužem trajanju tretmana zaslužna erozija filma.

UV-Vis spektrofotometrom snimljeni su spektri ukupne i difuzne reflektancije polielektrolitnih višeslojeva prije i nakon tretmana otopinom soli. U ukupnoj reflektanciji filmova dolazi do razlike u odnosu na čisti supstrat zbog interferencije specifične za tanke filmove, a nakon tretmana u trajanju od 24 sata i 8 dana dolazi i do smanjenja u ukupnoj reflektanciji pri nižim valnim duljinama. Što se tiče difuzne reflektancije, nakon svakog tretmana dolazi do smanjenja u odnosu na početnu vrijednost te ta promjena prati isti trend kao i promjena hrapavosti višesloja.

Tenziometrijom je pokazano da ne dolazi do promjene u močivosti filmova nakon tretmana u trajanju od 10 sekundi, 1 minute i 24 sata.

Kako bi se pokazala mogućnost primjene priređenih višeslojeva, pripremljen je i višesloj (CS/CMC)<sub>25</sub> na cherry rajčici (lat. *Solanum lycopersicum*) te je ispitan utjecaj višesloja i tretmana otopinom soli istog na optička svojstva rajčice. Pokazano je da adsorpcijom višesloja na rajčicu dolazi do promjene u ukupnoj reflektanciji rajčice, što također potvrđuje da je na površini nastao višesloj. Nakon tretmana otopinom soli vrijednosti reflektancije približno su jednake vrijednostima čiste rajčice kroz cijeli vidljivi dio spektra, to jest tretmanom se gotovo u potpunosti uklanja utjecaj višesloja na optička svojstva rajčice.

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. O.O. Abegunde, E.T. Akinlabi, O.P. Oladijo, S. Akinlabi, A.U. Ude, *AIMS Mater. Sci.* **6** (2019) 174–199.
2. L.M. Petrila, F. Bucatariu, M. Mihai, C. Teodosiu, *Materials* **14** (2021).
3. Y. Lu, Y.J. Choi, H.S. Lim, D. Kwak, C. Shim, S.G. Lee, K. Cho, *Langmuir* **26** (2010) 17749–17755.
4. H. Haghghi, F. Licciardello, P. Fava, H.W. Siesler, A. Pulvirenti, *Food Packag. Shelf Life* **26** (2020).
5. M.S. Rahman, M.S. Hasan, A.S. Nitai, S. Nam, A.K. Karmakar, M.S. Ahsan, M.J.A. Shiddiky, M.B. Ahmed, *Polymers* **13** (2021).
6. R.A. Ghostine, R.M. Jisr, A. Lehaf, J.B. Schlenoff, *Langmuir* **29** (2013) 11742–11750.
7. <https://www.scopus.com/home.uri> (datum pristupa 25. lipnja 2024.)
8. T.R. Farhat, J.B. Schlenoff, *Electrochem. Solid-State Lett.* **5** (2002).
9. X. Yang, L. Lan, X. Pan, Q. Di, X. Liu, L. Li, P. Naumov, H. Zhang, *Nat. Commun.* **14** (2023).
10. D. Wang, Z. Liu, H. Wang, M. Li, L.J. Guo, C. Zhang, *Nanophotonics* **12** (2023) 1019–1081.
11. D.G. Stavenga, *Thin film and multilayer optics cause structural colors of many insects and birds*, *Materials Today: Proceedings*, 2014, str. 109–121.
12. J. Salopek, *Interakcije suprotno nabijenih polielektrolita u otopini i na površini*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2007, str. 5–34.
13. M. Muthu, J. Gopal, S. Chun, A.J.P. Devadoss, N. Hasan, I. Sivanesan, *Antioxidants* **10** (2021) 1–27.
14. H. Wang, J. Qian, F. Ding, *J. Agric. Food Chem.* **66** (2018) 395–413.
15. H.M. Fares, J.B. Schlenoff, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 14656–14667.
16. G. Decher, J.D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **210–211** (1992) 831–835.
17. D. Volodkin, R. Von Klitzing, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **19** (2014) 25–31.
18. R. V. Klitzing, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006) 5012–5033.



19. S.T. Dubas, J.B. Schlenoff, *Langmuir* **17** (2001) 7725–7727.
20. R.A. McAloney, V. Dudnik, M.C. Goh, *Langmuir* **19** (2003) 3947–3952.
21. H.W. Jomaa, J.B. Schlenoff, *Macromolecules* **38** (2005) 8473–8480.
22. R. N. Agtap, A. H. Ambre, *Indian J. Eng. Mater. Sci.* **13** (2008) 368–384.
23. Y. Gupta, P. Arun, *Int. J. Phys.* **3** (2014) 8–11.
24. B. Xiong, J. Li, C. He, X. Tang, Z. Lv, X. Li, X. Yan, *Mater. Res. Express* **7** (2020).
25. J. W. Goodwin, *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers—An Introduction*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2004, str. 153–176.
26. R. Schiffer, *Appl. Opt.* **26** (1987) 704–712.
27. C.J. Barr, L. Wang, J.K. Coffey, F. Daver, *J Mater Sci* **52** (2017) 1221–1234.
28. Agilent, *Diffuse Reflectance Accessory (Internal) For the Cary 4000, 5000 and 6000i*, str. 1-9.
29. J. Nikolić, A. Ivančić, T. Klačić, D. Kovačević, *ACS Omega* **8** (2023) 20031–20041.
30. A. Quinn, E. Tjipto, A. Yu, T.R. Gengenbach, F. Caruso, *Langmuir* **23** (2007) 4944–4949.
31. X. Liu, W. Han, Y. Zhu, H. Xuan, J. Ren, J. Zhang, L. Ge, *J Nanosci. Nanotechnol.* **18** (2017) 2592–2600.
32. X. Liu, C. Tang, W. Han, H. Xuan, J. Ren, J. Zhang, L. Ge, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **529** (2017) 1016–1023.

## SAŽETAK

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Kemijski odsjek

### PRIPRAVA, KARAKTERIZACIJA, UGAĐANJE SVOJSTAVA I PRIMJENA BIOKOMPATIBILNIH POLIELEKTROLITNIH VIŠESLOJEVA

Antun Habajec

Polielektroliti su makromolekule građene od podjedinica s ionskim ili lako ionizirajućim skupinama te se mogu podijeliti na pozitivno nabijene polikatione i negativno nabijene polianione. Izmjeničnom adsorpcijom polikationa i polianiona na čvrstu površinu moguće je pripremiti polielektrolitne višeslojeve čija svojstva je moguće modificirati izlaganjem otopini soli.

Pripravljene su polielektrolitni višeslojevi kitozana i karboksimetilceluloze te su nakon pripreme izloženi utjecaju otopine natrijeva klorida pri različitim koncentracijama soli i trajanju tretmana. Elipsometrijom je određena debljina filmova, tenziometrijom močivost, dok je mikroskopijom atomskih sila određena morfologija površine, hrapavost i debljina filmova. Na kraju, optička svojstva su određena UV-Vis spektrofotometrijom.

Rezultati istraživanja pokazali su da nakon tretmana otopinom natrijeva klorida filmovi postaju tanji, glađi i hidrofobniji, a promjene tih svojstava ovise o oba ispitana parametra. Također, promjena difuzne reflektancije prati isti trend kao i promjena površinske hrapavosti. Naposljetku, pripremljen je višesloj na *cherry* rajčici, te je tretmanom umanjeno utjecaj filma na izgled rajčice.

Ključne riječi: mikroskopija atomskih sila, optička svojstva, polielektroliti, polielektrolitni višeslojevi, UV-Vis spektrofotometrija

## SUMMARY

University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Chemistry

### PREPARATION, CHARACTERISATION, TUNING OF PROPERTIES AND APPLICATION OF BIOCOMPATIBLE POYELECTROLYTE MULTILAYERS

Antun Habajec

Polyelectrolytes are macromolecules containing ionic or ionisable groups, categorised by charge into positive polycations and negative polyanions. By alternating adsorption of such polyelectrolytes, thin films called polyelectrolyte multilayers can be prepared. Additionally, their properties can be modified post-deposition by dipping into a salt solution.

Multilayers of chitosan and carboxymethylcellulose were prepared and dipped into sodium chloride solutions of varying concentrations and different treatment durations. Film thickness was measured by ellipsometry and wetting properties by tensiometry. Atomic force microscopy was utilised to determine surface morphology, roughness, and film thickness. Optical properties were studied by UV-Vis spectrophotometry.

Results showed that films become thinner, smoother, and more hydrophobic after salt treatment, with changes dependent on salt concentration and treatment duration. Furthermore, surface roughness values follow the same trend as diffuse reflectance. Additionally, a film was prepared on a cherry tomato and the treatment reduced the multilayer's impact on the tomato's appearance.

Key words: atomic force microscopy, optical properties, polyelectrolytes, polyelectrolyte multilayers, UV-Vis spectrometry

## ZAHVALE

*„Life is locomotion. If you're not moving, you're not living. But there comes a time when you've got to stop running away from things and got to start running towards something. You've got to forge ahead, keep moving. Even if your path isn't lit. Trust that you'll find your way. “ – The Flash*

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Davoru Kovačeviću na vođenju u izradi ovoga rada, na svojoj pomoći i podršci. Hvala Vam na pruženoj prilici i povjerenju i na svakom 1 – 0, u dalekom ste vodstvu. Za sad.

Hvala i dr. sc. Jurju Nikoliću i dr. sc. Tinu Klačiću na pomoći, svim savjetima i prenesenom znanju i odličnoj radnoj atmosferi.

Hvala svim mojim prijateljima koji su bili oslonac i podrška, a najviše hvala Živku i Baltazaru!

## ŽIVOTOPIS

Antun Habajec rođen je 1. lipnja 2000. godine u Zagrebu. 2007. godine upisuje Osnovnu školu Antun Mihanović koju završava 2015. godine. Iste godine upisuje Klasičnu gimnaziju koju završava 2019. godine kada upisuje prijediplomski studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu. Prijediplomski studij završava 2022. godine te upisuje diplomski studij kemije, istraživački smjer. Tijekom studija sudjeluje u popularizaciji znanosti putem projekta Znanstvene čarolije (2022.-2024.), na Danu i noći na PMF-u (2023. i 2024.) te kao voditelj projekta Ljubičasto u kemiji (2024.). Sudjelovao je na 7. i 8. Simpoziju studenata kemičara (2022. i 2023.) te *Workshop on thin films* (2024.) s usmenim priopćenjima te na Studentskom kongresu o održivoj kemiji i inženjerstvu (2023.) te XIV. Susretu mladih kemijskih inženjera (2024.) s posterskim priopćenjima. Tijekom studija sudjelovao je u studentskoj mobilnosti putem ljetnog programa Instituta za organsku kemiju i biokemiju u Pragu (2022.) te putem CEEPUS mrežne mobilnosti na Fakultetu za kemiju i kemijsku tehnologiju u Ljubljani (2023.) te Zdravstvenog fakulteta u Ljubljani (2023.).