

Imobilizacija optičkih kemijskih senzora na plastične površine

Car, Filip

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:186092>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ EKOINŽENJERSTVA

Filip Car

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, siječanj 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ EKONINŽENJERSTVA

Filip Car

IMOBILIZACIJA OPTIČKIH KEMIJSKIH SENZORA NA PLASTIČNE
POVRŠINE

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada:

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitne komisije:

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Dr. sc. Petar Kassal

Doc. dr. sc. Igor Dejanović

Zagreb, siječanj 2019.

Zahvaljujem mentoru, izv. prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na pomoći i savjetima tijekom izrade ovog diplomskog rada. U zadnje tri godine koliko surađujem s Vama vidio sam da se sav uloženi trud na kraju ipak isplati bez obzira koliko se neki ciljevi ponekad činili nedostižnima. Ne brinite, neću zaboraviti da uvijek može i bolje. Hvala Vam na svom trudu, znanju i izdvojenom vremenu koje ste uložili u mene.

Veliko hvala i dr. sc. Petru Kassalu na brojnim savjetima, posebno u početku, ali i tijekom izrade ovog rada kada god mi je trebala pomoć. Hvala Vam na puno strpljenja i razumijevanja za moje opetovano širenje eksperimentalnog dijela rada, iako sam imao i još nekoliko zanimljivih ideja. Također bih želio zahvaliti i ostalim zaposlenicima Zavoda za opću i anorgansku kemiju na ugodnoj radnoj atmosferi tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Veliko hvala kolegama i kolegicama iz Laboratorija za aditivnu proizvodnju na svim konstruktivnim i manje konstruktivnim raspravama, ne samo tijekom izrade ovog rada, već i zadnje tri godine koliko surađujemo.

Hvala mojoj obitelji na svojoj podršci i vjeri u moj uspjeh tijekom cjelokupnog trajanja studija. Posebno hvala dragim prijateljima i osoblju Krivog puta koji su bili uz mene tijekom studija i kada mi je bilo lijepo i tijekom ispitnih rokova kada mi je bilo nešto manje lijepo.

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Opći dio	3
2.1. Polimeri	3
2.1.1. Podjela polimera	3
2.1.2. Bubrenje i otapanje polimera	5
2.2. Aditivna proizvodnja	6
2.2.1. Podjela aditivnih tehnologija	7
2.2.2. Proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF)	7
2.2.3. Stereolitografija (SLA)	8
2.3. Kemijski senzori	8
2.3.1. Optički kemijski senzori	9
2.4. Sol-gel postupak	10
2.4.1. Reakcijski mehanizmi sol-gel postupka	12
2.4.2. Dozrijevanje (starenje) gela	13
2.4.3. Sušenje	14
2.5. Integriranje senzorskih tvari u matricu filma	15
2.5.1. Izlaženje senzorskih komponenti iz filma	16
2.5.2. Nanošenje filma rotacijom (engl. spin-coating)	17
3. Eksperimentalni dio	19
3.1. Korištene kemikalije	19
3.2. Odabir materijala i izrada nosača filmova	19
3.3. Priprema koloidnih suspenzija (koktela) za dobivanje filmova	24
3.4. Nanošenje koktela <i>spin-coating</i> metodom na pripremljene pločice	26
3.5. Preliminarna ispitivanja	27
3.6. Spektralna karakterizacija	28

3.7. Priprema puferskih otopina	30
4. Rezultati	31
4.1. Preliminarna ispitivanja.....	31
4.1.1. Film (NB/PVC) – PVC, THF i lipofilizirani NB.....	31
4.1.2. Film (BT – TEOS, EtOH i BCG) i film (BTG - TEOS, GLYMO, EtOH i BCG).....	32
4.1.3. Film (BTF) – TEOS, FTMS, EtOH i BCG	33
4.1.4. Film (MTF) – TEOS, TMFS, EtOH i MR	35
4.2. Spektralna karakterizacija	37
4.2.1. Film (NB/PVC) – PVC, THF i NB.....	37
4.2.2. Film (BT) – TEOS, EtOH i BCG	42
4.2.3. Film (BTG) – TEOS, GLYMO, EtOH i BCG	42
4.2.4. Film (BTF) – TEOS, FTMS, EtOH i BCG.....	43
4.2.5. Film (MTF) – TEOS, TMFS, EtOH i MR	58
4.2.6. Utjecaj duljine naknadnog očvršćivanja PAK pločica na odzive filma MTF	67
5. Rasprava	81
5.1. Film (NB/PVC) – PVC, THF i NB	83
5.2. Film (BT – TEOS, EtOH i BCG) i film (BTG - TEOS, GLYMO, EtOH i BCG)	84
5.3. Film (BTF) – TEOS, FTMS, EtOH i BCG	84
5.4. Film (MTF) – TEOS, TMFS, EtOH i MR.....	86
5.5. Utjecaj duljine naknadnog očvršćivanja PAK pločica na odzive filma MTF ...	87
6. Zaključci	89
7. Literatura	91

Imobilizacija optičkih kemijskih senzora na plastične površine

Sažetak

U ovom radu ispitano je mogu li se na nosače (pločice) načinjene od komercijalnih polimernih materijala, koji se koriste u aditivnoj proizvodnji, integrirati optički kemijski senzori u obliku tankih filmova unutar kojih je imobiliziran pH indikator. Cilj ovog rada je dobiti što više korisnih informacija kako bi se razvio film koji bi se mogao koristiti za oblaganje kanala mikroreaktora izrađenih aditivnom proizvodnjom.

Ispitano je ukupno osam različitih polimernih materijala te staklo koje se u praksi učestalo koristi kao nosač ovakvog tipa kemijskih senzora. Korišteno je ukupno pet različitih tankih filmova, te tri pH indikatora. Prvi film (NB/PVC) dobiven je otapanjem poli(vinil-klorida) (PVC) u tetrahidrofuranu (THF) uz dodatak lipofiliziranog Nile blue (NB) indikatora. Ostala četiri filma dobivena su sol-gel metodom, pri čemu je za tri filma korišten indikator bromkrezol zeleno, a u zadnjem filmu je korišteno metil crveno. Za dobivanje sol-gel koktela korištena su tri različita silanska prekursora (tetraetoksisilan TEOS, glicidoksiopropiltrimetoksisilan GLYMO i feniltrimetoksisilan FTMS) u različitim omjerima kako bi se ispitaio utjecaj njihovog odabira na svojstva dobivenih filmova. Pripremljene sol-gel otopine (kokteli) nanosene su na pločice *spin-coating* tehnikom.

Od svih ispitanih materijala TOUGH (smjesa polietilena i polipropilena) se pokazao najlošijim za ovu primjenu jer su se svi ispitani filmovi vrlo lako skidali s njegove površine zbog čega nisu prošli preliminarna ispitivanja. Kao najbolji ispitani materijali mogu se izdvojiti Z-PCABS, Z-ULTRAT i Z-ABS zbog jasno vidljivih promjena boje filmova na njima, posebice kod upotrebe filma dobivenog kombinacijom prekursora TEOS i FTMS uz dodatak indikatora metil crveno.

Iz dobivenih rezultata svih filmova samo dva (oni dobiveni sol-gel postupkom uz prekursora TEOS i FTMS) se mogu uspješno integrirati na ispitane materijale, jer ostali filmovi (NB/PVC, BT i BTG) nisu zadržali senzorska svojstva ili je adhezija između filma i pločica bila preslaba pa su se vrlo lako skidali s istih. Za praktičnu upotrebu u oblaganju kanala mikroreaktora mogao bi se koristiti jedino film s indikatorom metil crveno jer je vrijeme potrebno da dođe do reprezentativnog odziva puno kraće od filma s bromkrezol zelenim.

Ključne riječi: optički kemijski senzori, pH indikator, sol-gel metoda, polimeri, aditivna proizvodnja

Immobilization of optical chemical sensors on plastic surfaces

Abstract

In this work, it is studied whether the carrier structure (small plates) made of commercial polymer materials, used in additive manufacturing, can be used for the integration of optical chemical sensors in the form of thin films with an immobilized pH indicator. The goal was to gain as much useful information as possible to develop a thin film that could be used to coat microreactor channels produced by additive manufacturing.

A total of eight different polymer materials and glass, which is frequently used as a carrier of this kind of chemical sensors, were used. Five different kinds of thin films and three pH indicators were developed. The first film (NB/PVC) was obtained by dissolving poly(vinyl-chloride) (PVC) in tetrahydrofuran (THF) with addition of lyophilized Nile blue (NB) indicator. The remaining four films were obtained by the sol-gel method, with bromocresol green used in three films and methyl red used in the last film. Sol-gel cocktails were obtained with three different silane precursors (tetraethoxysilane TEOS, glycidoxypropyltrimethoxysilane GLYMO and trimethoxyphenylsilane FTMS) in different ratios were used in interest to investigate the effect of their selection on the properties of obtained thin films. Prepared sol-gel solutions (cocktails) were applied on polymer plates using spin-coating technique.

Of all the tested materials, TOUGH (mixture of polyethylene and polypropylene) proved to be the worst choice for this application because all of the examined films were easily removed from its surface, which is why it did not pass preliminary tests. Z-PCABS, Z-ULTRAT and Z-ABS due to clearly visible color changes on the film, especially when using the MTF film obtained by the combination of TEOS and FTMS precursors with the addition of the methyl red indicator, can be distinguished as the best tested materials.

From obtained results it was clear that only two films (the ones obtained by sol-gel method with TEOS and FTMS precursors) can be successfully integrated on the tested materials because the other three films (NB / PVC, BT and BTG) did not retain the sensory properties or the adhesion between the film and the plates was so low that they were easily removed from the polymer plates. For the practical use in coating of the microreactor channels, only the film with methyl red could be used because the time necessary for a representative response is shorter than with the bromocresol green.

Key words: optical chemical sensors, pH indicators, sol-gel method, polymers, additive manufacturing

1. Uvod

Aditivna tehnologija danas se ponajviše primjenjuje u proizvodnji raznih prototipova i kalupa, elektroničkoj industriji, medicini i stomatologiji za proizvodnju proteza i implantata, zrakoplovnoj i automobilskoj industriji, građevini itd. Iako je ova tehnologija još uvijek u razvoju nedvojbeno je da upravo ona predstavlja budućnost proizvodnje zbog vrlo široke palete materijala koji se mogu koristiti (npr. polimeri, metali, pa čak i prehrambene namirnice), te relativno brze, precizne i sve jeftinije izrade proizvoda.

Općenito gledajući, velika većina optičkih senzora koji se koriste u praksi kao senzorske tvari tj. receptorske dijelove senzora, koriste pH indikatore. Razlog tome su pristupačna cijena, laka dostupnost, jednostavnost izvedbe i korištenja, te dobar omjer signala i šuma pH indikatora. Sol-gel metoda samo je jedna od često korištenih metoda pripreme receptorskog dijela takvog optičkog kemijskog senzora.

Sol-gel procesi intenzivno su istraživani još od 70-ih godina prošlog stoljeća u području inženjerstva materijala zbog potrebe industrije, koja se tada vrlo dinamično razvijala. Posebna pažnja im je posvećena u području proizvodnje keramike i stakla pri niskim temperaturama [1, 2, 3, 4] i brojni drugi.

Od tada do danas sol-gel procesi su se počeli koristiti u vrlo širokom spektru primjena. Samo jedna od njih je razvoj kemijskih senzora. Tako u literaturi možemo naći brojne primjene sol-gel procesa u tom području. Samo neke od njih su korištenje sol-gel procesa za proizvodnju pametne ambalaže za hranu [5, 6], izradu filmova za zaštitu od korozije [7], primjenu u tekstilnoj industriji [8, 9, 10], u medicinske svrhe za kontrolu razine glukoze u krvi [11, 12], za proizvodnju optičkih kemijskih senzora za mikro bioreaktore [13] i brojne druge. U takvim i sličnim primjenama, integriranje receptorskog (aktivnog) dijela senzora i nosača (razni polimerni materijali, staklo, tekstil itd.) te njihova interakcija s medijem u kojem se nalaze od presudne je važnosti za pouzdan tj. reprezentativan rad samog senzora. Iz tog je razloga izuzetno važno znati dobro odabrati optimalnu kombinaciju nosača i senzorskog materijala za određenu svrhu. Najčešća izvedba ovakvih senzora je ugradnja senzorskih tvari i/ili kemijskih spojeva u film koji se nalazi na nosaču. Takav senzor se dovodi u kontakt sa željenim medijem pri čemu daje određeni signal.

U ovom radu za nosače je odabrano i ispitano ukupno osam različitih komercijalnih polimernih materijala koji se koriste za izradu postupkom aditivne proizvodnje.

Na njih je nanoseno ukupno pet različitih filmova od kojih je jedan dobiven dodavanjem lipofiliziranog Nile blue (NB) indikatora u otopinu nastalu otapanjem poli(vinil-klorida) (PVC) u tetrahidrofuranu (THF), dok su ostala četiri filma dobivena sol-gel postupkom uz korištenje tri različita silanska prekursora i indikatora bromkrezol zeleno (BCG) ili metil crveno (MR).

Cilj ovog rada je dobiti što više informacija o tome kako se odabrani polimerni materijali ponašaju kao nosači u kombinaciji s ispitanim filmovima. Glavna motivacija za provođenje ovog istraživanja usmjerena je prema dobivanju filma ili čak nekoliko njih, koje bi mogli koristiti za oblaganje kanala mikroreaktora izrađenih aditivnom proizvodnjom. Iz tog će se razloga isti filmovi nanositi i na staklene pločice koje će poslužiti kao kontrola, jer je s njima već dobiveno nekoliko funkcionalnih kombinacija sa sličnim ili istim filmovima i pH indikatorima [14, 15].

2. Opći dio

2.1. Polimeri

Polimeri se ubrajaju u najvažnije tehničke materijale današnjice te sve više služe kao zamjena za konvencionalne materijale u brojnim primjenama. Svaki polimer ima karakterističnu strukturu pa zbog toga i različita svojstva koja omogućuju njihovu široku primjenu u realnom sektoru. Građeni su od makromolekula koje su načinjene od niza ponavljajućih strukturnih jedinica tzv. mera. Gotovo svi polimeri sastoje se od drugačijeg broja mera, veličina i masa koje su raspoređene statistički, što ih razlikuje od niskomolekulskih anorganskih i organskih spojeva koji imaju točno definiranu molekulsku masu. Ovo svojstvo, karakteristično za polimere, naziva se neuniformnost ili polidisperznost i direktna je posljedica statističke prirode tijeka procesa polimerizacije. Iz tog razloga se umjesto molekulske mase polimera koriste dva statistička parametra, prosječna molekulska masa i raspodjela molekulskih masa [16, 17].

2.1.1. Podjela polimera

U literaturi postoji nekoliko načina podjele polimera s obzirom na njihova brojna svojstva.

1. Prema vrsti ponavljajućih jedinica (mera):

- a) homopolimeri
Izgrađeni od samo jedne vrste ponavljajućih jedinica (polilaktid, polipropilen, polietilen itd.).
- b) kopolimeri
Izgrađeni od dvije ili više vrsta ponavljajućih jedinica (akrilonitril/butadien/stiren (ABS), poli(etilen-tereftalat) (PET) itd.)

2. Prema obliku makromolekule:

- a) ravnolančani
Imaju visok stupanj simetrije pri čemu krajnje (terminalne) skupine nemaju značajan utjecaj na konačna svojstva samog polimera zbog vrlo velikog broja mera.

- b) razgranati
Načinjeni su od osnovnog ravnog lanca na koji je vezan određeni broj bočnih lanaca. Raspored, broj i veličina bočnih lanaca ovise o vrsti polimera.
- c) umreženi
Kod umreženih polimera bočni lanci sadrže nekoliko funkcionalnih skupina koje ulaze u interakciju pri čemu dolazi do formiranja kovalentnih veza između njih.
- d) trodimenzionalni
Nastaju dodatnim povezivanjem linearnih makromolekula pomoću kovalentnih veza. Tipičan primjer su polimeri nastali u procesu vulkanizacije.

3. Prema porijeklu:

- a) sintetski
Dobivaju se iz tvari kao što su nafta, ugljen, zemni plin itd. Mogu biti organski (polietilen, epoksidne smole itd.) i anorganski (polisilani, silikoni itd.)
- b) prirodni
Nalaze se u prirodi kao sastavni dijelovi životinjskih i biljnih tkiva (celuloza, pamuk, škrob, kaučuk, DNA, RNA, hitin, keratin itd.)

4. Prema reakcijskom mehanizmu polimerizacije:

- a) kondenzacijski (stupnjeviti)
Nastaju reakcijom funkcionalnih skupina monomera, pri čemu kao nusprodukt nastaju voda, alkohol, amonijak itd.
- b) adicijski (lančani)
Nastaju polimerizacijom uz pucanje dvostrukih veza.

5. Prema uređenosti makromolekulske strukture:

- a) kristalasti
Imaju kristalno uređenu strukturu tj. pravilan raspored građevnih jedinica.
- b) amorfni
Nemaju trodimenzionalnu kristalnu uređenost tj. imaju nepravilan raspored građevnih jedinica.

6. Prema termomehaničkom ponašanju:

- a) plastomeri (termoplasti)
Omekšavaju prilikom zagrijavanja, a hlađenjem se vraćaju u prvobitno stanje.
- b) elastomeri
Sadrže vrlo pokretljive dijelove lanaca što im daje svojstvo elastične deformacije.

c) duromeri (duroplasti)

Velike su čvrstoće i tvrdoće te nemaju sposobnost velike deformacije [16, 17, 18, 19].

2.1.2. Bubrenje i otapanje polimera

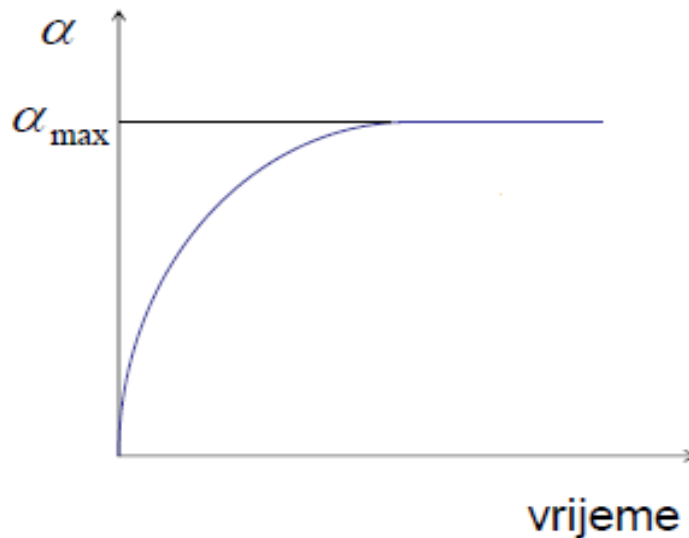
Bubrenje je proces tijekom kojeg dolazi do povećanja volumena čvrste tvari ili gela zbog apsorpcije kapljevine ili plina. Proces otapanja polimera relativno je spor i može se podijeliti u dva stupnja. U prvom stupnju dolazi do prodiranja molekula otapala među makromolekule polimera pri čemu dolazi do formiranja nabubrene (gelaste) mase, dok u drugom stupnju dolazi do njihovog otapanja i nastajanja polimerne otopine. Bubrenje i otapanje se mogu ubrzati povećanjem temperature, a proces otapanja moguće je ubrzati i miješanjem. U pravilu se ne može govoriti o idealnim polimernim otopinama jer se potpuno razdvajanje svih makromolekula izuzetno teško postiže.

Tijekom procesa bubrenja važno je odrediti stupanj i kinetiku bubrenja. Proces bubrenja može se definirati grafičkim prikazom sustava stupanj bubrenja-vrijeme (slika 1). Stupanj bubrenja, α , je veličina definirana količinom apsorbiranog otapala po jedinici mase ili volumena polimera:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{m - m_0}{m_0}$$

gdje je V_0 volumen, a m_0 masa polimera prije bubrenja, dok je V volumen, a m masa polimera tijekom bubrenja.

Kinetički parametri procesa bubrenja polimera su brzina bubrenja i vrijeme postizanja ravnoteže. Brzina bubrenja definirana je nagibom početnog dijela krivulje bubrenja pri čemu manji nagib odgovara sporijem procesu bubrenja. Vrijeme postizanja ravnoteže je točka na krivulji nakon koje stupanj bubrenja više ne raste. Nakon postizanja ravnotežnog stupnja (maksimalna vrijednost stupnja bubrenja, α_{\max}) bubrenja uspostavljena je termodinamička ravnoteža između polimera i otapala. Nakon toga može doći do smanjenja stupnja bubrenja (α) što upućuje na to da nakon bubrenja slijedi faza otapanja polimera [20, 21].



Slika 1. Grafički prikaz procesa bubrenja polimera [21]

2.2. Aditivna proizvodnja

Prema međunarodnoj odboru, *ASTM International Committee F42*, aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing* - AM) definira se kao proces povezivanje materijala pri pravljenju objekata izravno iz 3D računalnih modela, najčešće sloj po sloj. Povijesno gledano aditivna proizvodnja se ponajviše koristila za dobivanje polimernih proizvoda, ali razvojem sustava za preradu praškastih metala sve je veća i primjena metalnih materijala (posebice nehrđajućih čelika, titanijevih legura, zlata itd.). Postupcima aditivne proizvodnje daje se sve veći značaj jer omogućuju izradu proizvoda s vrlo kompleksnim detaljima koje često nije moguće izraditi klasičnim postupcima proizvodnje. Gledano s ekološkog aspekta primjena ovih postupaka pozitivno utječe na okoliš jer se smanjuju emisije ugljikovog dioksida te čitavog niza štetnih nusprodukata koji se mogu javiti kod proizvodnje klasičnim postupcima.

Prvi korak aditivne proizvodnje je izrada 3D modela u jednom od CAD programa (npr. FreeCAD, CATIA itd.). Napravljeni model se može spremirati u različitim formatima od kojih su najučestaliji STL (engl. *Standard Tessellation Language*) i AMF (engl. *Additive Manufacturing File*) format.

Postupcima aditivne proizvodnje danas se mogu proizvesti gotovo svi proizvodi sačinjeni od polimera kao što su dijelovi letjelica, medicinski implantati, namještaj pa čak i stambeni prostori [22].

2.2.1. Podjela aditivnih tehnologija

Obzirom na vrstu materijala koji se koriste, postupke u aditivnoj tehnologiji možemo podijeliti na one koji koriste kapljevite materijale (npr. epoksidne smole), materijale u obliku praha (npr. poliamidi), te krute materijale (npr. akrilonitril/butadien/stiren).

Razvijeno je više postupaka aditivne proizvodnje s obzirom na tehnologiju dobivanja slojeva. Uobičajeno ih je razvrstati na postupke proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF, engl. *Fused Filament Fabrication*), fotopolimerizacije (stereolitografija – SLA, engl. *Stereolithography*), selektivnog laserskog srašćivanja (SLS, engl. *Selective Laser Sintering*), raspršivanja materijala (PolyJet), trodimenzionalno tiskanje (3DP), očvršćivanja pomoću digitalno obrađenog svjetlosnog signala (DLP, engl. *Digital Light Processing*), te laminiranje objekata [22].

U ovom radu korišteni su polimeri koji se koriste u FFF i SLA postupcima aditivne proizvodnje pa će u nastavku biti pojašnjeni upravo ti postupci.

2.2.2. Proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF)

Taložno očvršćivanje (engl. *Fused Filament Fabrication*, FFF) je AM postupak koji se temelji na izradi CAD modela pomoću filamenata termoplastičnog materijala koji se tale i nanose na radnu podlogu pomoću mlaznice sloj po sloj, te se pri sobnoj temperaturi hlade i skrućuju. Kod modela složenijih geometrija potrebna je izrada potporne strukture zbog održanja stabilnosti i zadanih mjera modela koji se izrađuje. Prije izrade samog modela na radnu podlogu se nanosi pripadajuća potporna struktura, a potom kreće izrada slojeva samog modela. Materijal koji se koristi za izradu modela zagrijava se na temperaturu tik iznad temperature taljenja kako bi se nakon ekstruzije tj. nanošenja na podlogu povezo sa prethodnim slojem materijala, te u kratkom vremenu i sam skrutnuo.

Prednosti FFF postupka su upotreba relativno jeftinih materijala koji nisu štetni za ljudsko zdravlje i okoliš, moguća je upotreba materijala raznih boja ovisno o proizvođaču. Često upotrebljavani materijali su akrilonitril/butadien/stiren (ABS), polilaktid (PLA), polikarbonat (PC), polistiren visoke žilavosti (HIPS), vosak itd. Zbog niske cijene, operativnih troškova i jednostavnosti jedan je od najčešće upotrebljivanih AM postupaka u manje zahtjevnoj profesionalnoj i kućnoj primjeni.

Nedostaci FFF postupka, koje svakako valja naglasiti, su relativno loša preciznost izrade u usporedbi sa AM postupcima koji koriste praškaste materijale. Izrađene modele je u pravilu potrebno dodatno mehanički obraditi kako bi se uklonili eventualni viškovi materijala, te potporna struktura [23, 24, 25].

2.2.3. Stereolitografija (SLA)

Stereolitografija se temelji na principu fotopolimerizacije pri čemu laserom emitirana svjetlost osvjetljava sloj kapljevite polimerne smole čime dolazi do njenog očvršćivanja. Uređaj za stereolitografiju sastoji se od pomične radne podloge koja je uronjena u kupku kapljevite polimerne smole, izvora svjetlosti, zrcala koje služi za koncentriranje snopa svjetlosti te upravljačke jedinice sa pripadajućim upravljačkim programom. Nakon formiranja krutog sloja polimera radna površina se pomiče za debljinu sloja modela koji se izrađuje, nanosi se novi sloj smole i proces se ponavlja sve do završetka izrade CAD modela.

Prednosti stereolitografije su visoka rezolucija pri kojoj se mogu izrađivati proizvodi što omogućuje izradu predmeta vrlo složene geometrije. Uz visoku preciznost sam postupak je relativno brz kada se u obzir uzme kvaliteta dobivenog proizvoda.

Nedostaci ovog postupka aditivne proizvodnje su prisutnost potporne strukture kod izrađenih predmeta koju je potrebno ukloniti nakon što je sam predmet izrađen. Izrađen predmet prekriven je slojem kapljevite smole koju je potrebno isprati u nekom otapalu (najčešće izopropanolu) kako bi se olakšao daljnji rad s istim. Nakon uklanjanja zaostale smole s površine, predmet je potrebno dodatno očvrnuti (proces naknadnog očvršćivanja, engl. *postcuring*) kako bi smola potpuno očvrsnula i kako bi se osigurala optimalna mehanička svojstva proizvoda [23, 26, 27].

2.3. Kemijski senzori

Kemijski senzori su uređaji koji mogu prepoznati različite kemijske i biološke vrste u tekućinama i plinovima te informacije prevoditi u mjerljiv signal, najčešće električni ili optički. Tako primjerice kemijskim sensorima možemo odrediti pH nekog medija, prisutnost određenih plinova ili spojeva itd. U praksi imaju vrlo široku primjenu, od medicine i farmaceutike do prehrambene industrije, vojske, zaštite okoliša i sl., te sve više zamjenjuju klasične analitičke metode.

Sami kemijski senzori u pravilu se sastoje od receptorskog dijela (aktivni dio senzora) i nosača (pasivni dio senzora). Kombinacija ova dva dijela senzora može imati vrlo značajan utjecaj na konačna senzorska svojstva istog. U nekim slučajevima korištenjem određenih nosača mogu se značajno narušiti ili čak u potpunosti izgubiti senzorska svojstva aktivnog dijela senzora, dok se upotrebom nekog drugog nosača ta ista svojstva mogu dodatno poboljšati. Obzirom na način rada receptorskog dijela kemijskog senzora možemo ih podijeliti na tri glavne skupine: fizikalne, kemijske i biokemijske senzore. Kod fizikalnih senzora ne dolazi do kemijske reakcije između receptorskog dijela senzora i mjenenog analita, već samo prisustvo analita u sustavu utječe na određeno fizikalno svojstvo senzora. Kao primjer se mogu uzeti senzori koji se temelje na principu mjerenja apsorbancije, indeksa loma, reflektancije, električne i toplinske vodljivosti itd. Ako dolazi do kemijske reakcije između senzora i analita na temelju čega se dobiva mjerljiv signal tada govorimo o kemijskim sensorima. U slučaju da je takva reakcija biokemijska tada se radi o biokemijskim sensorima ili tzv. biosenzorima. Kemijski senzori se u literaturi najčešće dijele prema principu rada receptorskog dijela senzora. Tako poznajemo: optičke, potenciometrijske, elektrokemijske, konduktometrijske, amperometrijske, senzore osjetljive na promjenu mase analita u mjernom sustavu i senzore osjetljive na zračenje (npr. γ ili rendgensko zračenje) [28, 29, 30, 31].

2.3.1. Optički kemijski senzori

Interakcija elektromagnetskog zračenja s materijom odvija se u širokom spektru frekvencija i u pravilu se odvija na vrlo specifičan način. Proučavanje tih interakcija spada u domenu spektroskopije koja proučava način kako elektromagnetsko zračenje prolazi kroz uzorak (koji može biti krut, kapljeviti ili plinoviti) ili se odbija od njega [31]. Najčešće se kao mjerna veličina uzima apsorbancija uzorka, ali mogu se koristiti i druge veličine kao što će biti prikazano i u ovom radu gdje je korištena reflektancija za određivanje pH uzorka. Svojstva koja bi svaki kemijski, pa tako i optički senzor trebao imati su: osjetljivost, selektivnost, reverzibilnost, brzi odziv i stabilnost. Velika osjetljivost omogućuje senzoru da očita vrlo male koncentracije analita u sustavu. Osjetljivost se najčešće opisuje granicom detekcije i kvantifikacije, a možemo je povezati i s brzinom odziva senzora. Granica detekcije označava koncentraciju željenog analita koju je moguće detektirati tj. kvalitativno odrediti u nekom uzorku. Granica kvantifikacije označava količinu analita u uzorku koju je moguće ne samo kvalitativno, već i kvantitativno odrediti.

Teoretski se uzima da je granica kvantifikacije tri puta veća od granice detekcije. Selektivnost omogućuje senzoru da reagira na samo određene analite tj. da daje odziv kada je u uzorku prisutna samo željena komponenta koja nam treba za analizu. Reverzibilnost omogućuje senzoru da se opetovano koristi za mjerenje analita bez gubitka točnosti i preciznosti mjerenja bez obzira na broj izvedenih mjerenja. Stabilnost senzora omogućuje dovoljno točan i precizan rad tj. očitavanja signala bez obzira na eventualnu prisutnost raznih interferencija u uzorku, koju u praksi svakako treba očekivati u većoj ili manjoj mjeri.

Neke od glavnih prednosti optičkih senzora su što ne zahtijevaju referentni signal, što je čest primjer kada govorimo o kemijskim sensorima. Mogu biti vrlo malih dimenzija bez gubitka gore navedenih svojstava, a sama mjerenja su u pravilu vrlo brza i ne uzrokuju uništavanje uzorka. Na isti nosač može se ugraditi više funkcionalnih senzorskih komponenti i tako dobiti tzv. višeslojnu konfiguraciju (engl. *multilayer configurations*) senzora čime se može osigurati značajno više korisnih informacija tijekom mjerenja. Primjer takvog filma kod kojeg je napravljena kombinacija čak četiri različita indikatora može se vidjeti u radu autora Zhang i Zhou iz 2018. [32] Proizveli su film pomoću TEOS-a kao prekursora, dok su korišteni pH indikatori bili kongo crveno, bromfenol plavo, krezol crveno i klorofenol crveno. Dobiveni film imao je vrlo široko radno područje koje se prostiralo od pH 2,5 do 11. Rezultati mjerenja pokazali su da je točnost mjerenja 0,2 pH jedinice uz bolju stabilnost i ponovljivost od konvencionalnih staklenih elektroda za mjerenje pH.

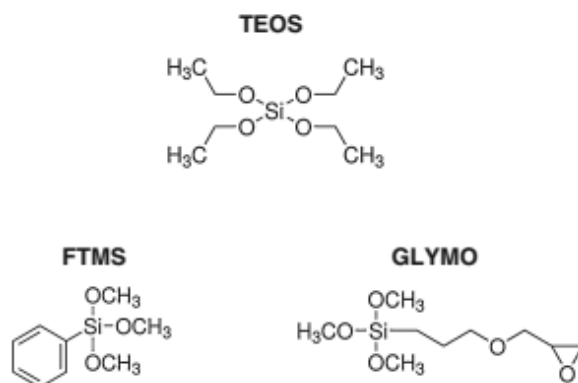
Kada govorimo o glavnim nedostacima optičkih senzora jedan od najvećih problema predstavlja sama interakcija nosača i receptorskog dijela senzora koja može rezultirati promjenom ili čak gubitkom senzorskih svojstava. Isto tako prisutnost nečistoća, vanjskog svijetla ili neravna podloga na kojoj se snimaju spektri unose šum u dobiveni signal i time mogu značajno narušiti reprezentativnost mjerenja [31, 33, 34].

2.4. Sol-gel postupak

Sol-gel postupak između ostalog se koristi i za dobivanje tankih filmova od raznih materijala. Sol je koloidni sustav u kojem su u otapalu dispergirane vrlo fine čestice promjera 1 nm do 1 μm . Međusobnim povezivanjem čestica sola u mrežastu strukturu nastaje tzv. gel. Otapala koja se koriste u pravilu su lako hlapljiva jer se tijekom povezivanja čestica u mrežu otapalo nalazi unutar te strukture pa ga je naknadno potrebno ukloniti kako bi se dobio čvrsti gel. Nakon što otapalo ispari dobivena mrežasta struktura je vrlo porozna i stoga pogodna za ugradnju dodatnih molekula i spojeva, npr. senzorskih tvari kao što su pH indikatori.

Prekursori su polazni materijal za dobivanje gela. U pravilu se radi o metalima i metalnim ligandima (metalni centralni atom okružen različitim reaktivnim atomima ili skupinama). U praksi se koriste razne anorganske soli ili soli organskih kiselina te metalni alkoksidi.

Tipični primjer alkoksida koji se koriste u praksi su razni alkoksilani npr. tetraetoksisilan TEOS, feniltrimetoksisilan FTMS, glicidoksipropiltrimetoksisilan GLYMO koji su korišteni u ovom radu. Njihove strukture prikazane su na slici 2.



Slika 2. Kemijske strukture prekursora korištenih u ovom radu [15]

Filmovi se mogu izraditi od čistih prekursora ili se može dodati i određeni udio nekog drugog prekursora. Dodatkom nekog drugog prekursora može se povoljno utjecati na svojstva dobivenog filma. Tako se može poboljšati kvašenje mijenjanjem hidrofobnosti i hidrofilnosti filma, otpornost na grebanje i koroziju, fleksibilnost filma i slično. Praktična primjena ovakvih kombinacija prekursora može se vidjeti u radu Vasiljević i suradnika [8] u kojem su uspoređeni brojni silani za dobivanje filmova korištenih za kemijsku modifikaciju tekstilnih vlakana u vidu poboljšanja otpornosti na gorenje, poboljšanja hidrofobnosti te antimikrobnih i antistatičkih svojstava.

Glavne prednosti ovog postupka su omogućavanje dobivanja materijala vrlo visoke čistoće i homogenosti s kontroliranom strukturom, poroznošću te fizičkim oblikom. Sam je postupak vrlo fleksibilan i odvija se uz nisku temperaturu (često se radi o sobnoj temperaturi) a i sami troškovi su mu relativno niski u usporedbi s uobičajenim tehnikama pripreme tankih filmova jer zahtijeva manje sofisticiranu opremu. Uz nisku temperaturu kemijski uvjeti u koloidnoj otopinu su blagi zbog čega je moguće korištenje i osjetljivih komponenti organskog i biološkog porijekla bez opasnosti da će doći do gubitka njihovih svojstava.

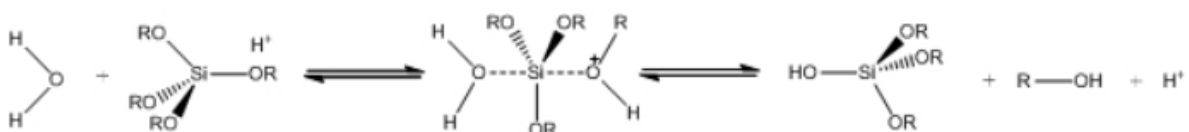
Neki od nedostataka sol-gel postupka su poteškoće vezane za dobivanje homogenosti filmova kod višekomponentnih materijala. Dobiveni filmovi često su osjetljivi na vlagu i sami prekursori su često skupi. Proces dobivanja filma nije brz i često je potrebno nekoliko dana da bi se dobio film spreman za korištenje, pri čemu većina vremena uglavnom odlazi na dozrijevanje pripremljenog sol-gel koktela i sušenje dobivenog filma. Upravo u tom razdoblju moguće je da dođe do problema vezanih uz stabilnost filma kao što su skupljanje ili pucanje [15, 35, 36].

2.4.1. Reakcijski mehanizmi sol-gel postupka

Geliranje koloidne otopine sola ključni je dio sol-gel postupka. Poznato je da mikrostruktura i svojstva dobivenog gela značajno ovise o uvjetima pod kojima je samo geliranje provedeno. Tako je moguće iz iste otopine sola dobiti gelove vrlo različite strukture i svojstava ako se geliranje provodi pri različitim uvjetima.

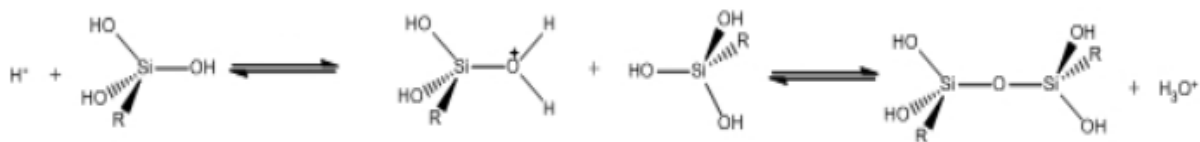
Viskoznost inicijalnog gela relativno je visoka no ima nisku elastičnost. Do povećanja elastičnosti dolazi daljnjim umrežavanjem zaostalog sola u procesu dozrijevanja gela. Prijelaz sola u gel temelji se na dva glavna reakcijska mehanizma: hidrolizi i kondenzaciji [32].

Tijekom hidrolize dolazi do zamjene alkoksidne (RO^-) skupine hidroksilnom (OH^-) skupinom. Reakcija hidrolize (prikazana na slici 3) može biti katalizirana kiselinom ili lužinom, a njena brzina ponajviše ovisi o vrsti alkoksi skupina prisutnih u molekulama prekursora te o stabilnosti intermedijera koji nastaje. U slučaju da je intermedijer pozitivno nabijen tada će napredovanjem kiselo katalizirane reakcije hidrolize padati njena brzina, jer je i sam intermedijer u tom slučaju nestabilniji. Međutim ako je intermedijer negativno nabijen, provođenjem bazno katalizirane reakcije hidrolize rast će njena brzina jer su alkoksi grupe jači elektron donori od hidroksilnih skupina. Osim naboja intermedijera na brzinu hidrolize utječe i građa i veličina same molekule prekursora. Tako kod većih molekula prekursora hidroliza traje nešto dulje od hidrolize manjih molekula zbog značajnijih steričkih smetnji.



Slika 3. Reakcija hidrolize prekursora [37]

Potpuno hidrolizirane molekule prekursora podliježu reakciji kondenzacije (slika 4) tijekom koje dolazi do međusobnog povezivanja hidroliziranih molekula prekursora.



Slika 4. Reakcija kondenzacije prekursora [37]

Kod odvijanja reakcije kondenzacije kao međuprodukt može nastati voda ili alkohol, no u oba slučaja dolazi do nastanka Si-O-Si veze. Kako sama kondenzacija napreduje dolazi do formiranja čitavih mreža temeljenih na tim vezama što na koncu rezultira dobivanjem gela. Isto kao kod reakcije hidrolize, kondenzacija može biti katalizirana kiselinom ili lužinom. Glede ovisnosti brzine same reakcije kondenzacije o naboju intermedijera u slučaju kisele ili bazne katalize ponašanje je isto kao kod hidrolize [36, 37, 38].

2.4.2. Dozrijevanje (starenje) gela

Gel je nakon formiranja uglavnom dosta fleksibilan i potrebno je određeno vrijeme da postigne formu u kojoj je praktično primjenjiv. Dozrijevanje gela obuhvaća sve fizikalno-kemijske procese koji se mogu dogoditi nakon geliranja. Tokom ovog procesa dolazi do daljnjeg umrežavanja gela preko hidroksilnih skupina, a istovremeno se nastavlja odvijati i kondenzacija prekursorskih molekula te njihovo umrežavanje u strukturu gela. Kako se ovi procesi simultano odvijaju tako raste i viskoznost samog gela. Zbog toga se iz pora postepeno izbacuje zaostali kapljeviti medij što rezultira skupljanjem gela, pri čemu se dobiva homogena monolitna struktura. Ovaj proces naziva se sinereza. Bitno je osigurati dovoljno dugo vrijeme dozrijevanja gela jer se inače može negativno utjecati na konačna svojstva filma. Već u sljedećem koraku, sušenju gela, nedovoljno vrijeme dozrijevanja uz prebrzo sušenje može rezultirati ozbiljnim oštećenjima dobivenog filma [35].

Shahini i suradnici [39] proučavali su upravo utjecaj vremena dozrijevanja na veličinu dobivenih pora nano praha TiO_2 . U ovom slučaju, vidljivo je povećanje promjera dobivenih čestica TiO_2 praha sa 7 nm na čak 21 nm. Vrijednost od 7 nm dobivena je nakon 4 sata dozrijevanja, a 21 nm nakon 12 sati dozrijevanja. Uz povećanje samih čestica uočeno je i značajno smanjenje specifičnog volumena pora istih (oko 40 %), te smanjenje specifične površine s $220 \text{ m}^2/\text{g}$ na $64 \text{ m}^2/\text{g}$ za ista vremena dozrijevanja.

El Hallani sa suradnicima [40] istraživao je utjecaj različitih duljina vremena dozrijevanja gela na bazi ZnO dopiranog aluminijem na dobivena strukturna i optička svojstva. Korištena su vremena dozrijevanja gela od 0, 24, 48, 72 sata i 1 tjedan. Pripremljeni kokteli nanoseni su na staklene nosače *spin-coating* postupkom. Dobiveni rezultati pokazali su da u ovom slučaju nema značajnijeg utjecaja na optička svojstva filma, no isto se ne može reći za strukturu filma. Veličina kristalita se tijekom tjedan dana od početne vrijednosti povećala za otprilike 50 %. Ovo se može objasniti upravo dugotrajnijim umrežavanjem molekula što je na koncu rezultiralo većim dimenzijama dobivenih kristalita.

2.4.3. Sušenje

Tijekom procesa sušenja iz gela se gotovo u potpunosti uklanja zaostala kapljevina. Najčešći način provođenja ovog procesa je isparavanje. Sušenjem se debljina gela smanjuje i nekoliko puta te mu struktura postaje kruta. Prilikom sušenja dolazi do pojave napetosti u strukturi gela zbog izlaženja para kapljevine pa može doći do njegovog pucanja i sličnih oštećenja. Najjednostavniji način pomoću kojeg se može spriječiti ili barem minimizirati nastajanje oštećenja gela je vrlo sporo sušenje. Sporim procesom sušenja smanjuje se gradijent istezanja gela i tako se omogućuje jednoliko isparavanje kapljevine iz njegove unutrašnjosti. Uz sporo sušenje može se i povećati vrijeme dozrijevanja filma čime mu se dodatno ojača struktura pa do oštećenja puno teže dolazi. Kao treća opcija mogu se koristiti razni kemijski aditivi koji utječu na sušenje (glicerol, polietilen glikol, razne površinski aktivne tvari itd.). Valja naglasiti kako je u nekim slučajevima brzo sušenje poželjno zbog upotrebe određenih materijala koji ga vrlo dobro podnose.

Kao primjer može poslužiti istraživanje Pei i suradnika [41] koji su ispitali utjecaj procesa sušenja na strukturalna svojstva silike dobivene sol-gel postupkom. Fokus ispitivanja bio je na dobivenoj poroznosti i veličini samih pora dobivenog materijala. Pokazalo se da sporim procesom sušenja (sporim zagrijavanjem materijala od sobne do željene temperature) do relativno niske temperature od svega 90 °C dolazi do formiranja cilindričnih pora koje su pravilno heksagonalno raspoređene. Kada je sušenje provedeno pri istoj temperaturi, ali naglim zagrijavanjem materijala od sobne temperature do 90 °C, dobivene pore imale su nasumičan raspored. Uz to, dio pora bio je sferičnog, a dio cilindričnog oblika. Gledajući na vrijednost dobivene poroznosti materijala, brzim postupkom ona je bila gotovo četiri puta veća od poroznosti dobivene sporim sušenjem. Najveća dobivena poroznost bila je pri brzom sušenju kod temperature od 200 °C gdje je došlo do povećanja od čak 48 %.

2.5. Integriranje senzorskih tvari u matricu filma

Kao rezultat integriranja senzorskih tvari (npr. pH indikatora) u matricu treba se dobiti kemijski senzor koji u što kraćem vremenskom periodu daje reprezentativan signal. Bilo bi poželjno da se može koristiti u širokom rasponu koncentracija analita, te da su same dobivene vrijednosti signala što točnije i preciznije bez obzira na razne interferencije koje treba očekivati u svakoj realnoj primjeni. Uz to senzor treba biti stabilan, trajan, što jeftiniji za proizvodnju i održavanje te jednostavan za korištenje.

Samo povezivanje senzorskih tvari za strukturu gela može se provesti na jedan od tri glavna načina:

1) Kovalentno vezivanje

- povezivanje molekula indikatora u mrežnu strukturu sol-gela kovalentnom vezom
- molekule indikatora ostaju trajno vezane na gel i ne mogu se isprati
- moguće je da indikator izgubi senzorska svojstva prilikom povezivanja

2) Impregnacija

- molekule indikatora imobiliziraju se u polimernoj matrici elektrostatskim vezivanjem, adsorpcijom ili kemisorpcijom
- negativni naboj gela privlači katione i pozitivne dijelove molekula
- jaka elektrostatska međudjelovanja sprječavaju molekule indikatora da izađu iz mrežaste strukture matrice

3) Dopiranje

- fizičko zarobljavanje indikatora u matrici tijekom procesa polimerizacije
- indikator se dodaje u početnu polimernu otopinu ili sol-gel koktel

Dopiranje je najčešće korištena metoda u praksi jer je najjednostavniji način kombiniranja senzorskih molekula sa sol-gelovima. Provodi se na način da se željeni indikator otopi u određenom lako hlapivom otapalu s dodanim prekursorima za pripremu gela. Kako otapalo isparava tako nehlapive molekule indikatora ostaju zarobljene u mreži gela. Veliki nedostatak ove metode je da zarobljene molekule indikatora nisu vezane za matricu kemijskim vezama tako da mogu relativno lako izaći iz nje u medij u kojem se nalaze (engl. *leaching*) [42].

2.5.1. Izlaženje senzorskih komponenti iz filma

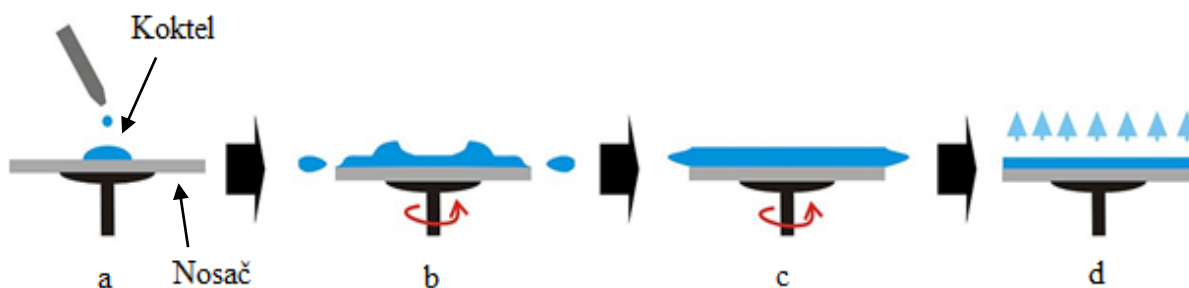
Senzorske molekule do kojih analit najlakše može doći imaju i najveću vjerojatnost da izađu iz gela čime se smanjuje osjetljivost senzora. Jedno od rješenja je da se u gel zarobe molekule indikatora koje su dovoljno velike da fizički ne mogu izaći iz njegove strukture. Kao primjer se mogu uzeti razni enzimi i indikatori na koji su adirani dugi lanci i/ili skupine. Uz to problem može stvarati i činjenica da je razmještaj molekula indikatora unutar gela nasumičan čime je i sam senzor nehomogen pa različiti dijelovi samog senzora mogu davati signale različitih intenziteta za istu količinu analita kojoj su izloženi.

Izlaženje senzorskih tvari iz mreže gela intenzivno je istraživano. Butler i suradnici [43] istraživali su utjecaj različitih procesnih parametara na učinkovitost zarobljavanja pH indikatora u silikatnoj sol-gel matrici filma. Parametri koje su pratili bili su sastav sol-gel koktela od kojeg je dobiven film, konkretno radilo se o omjeru vode i prekursora i količini kiselog katalizatora, te o vrsti samog prekursora koji je odabran. Uz to pratili su i utjecaj pH vrijednosti samog medija u kojem se senzor nalazio na izlaženje indikatora iz filma. Iz rezultata se može iščitati da se količina izgubljenog indikatora može smanjiti pomnim odabirom omjera otapala (u ovom slučaju vode) i određenih prekursora. Uz to dokazali su i da je bitan ne samo taj omjer već i količina kiselog katalizatora koji se koktelu dodaje kako bi se ubrzao proces umrežavanja sola u gel. Slične rezultate dobili su i Besprozvannykh sa suradnicima [44] koji su sol-gel metodu koristili za dobivanje tankih filmova s metalnim oksidima koji bi se mogli koristiti kao materijali za elektrode u litij-ionskim baterijama. Dobivene filmove ispitivali su na *leaching* kalija u obliku iona u otopinu vodikova peroksida i sulfatne kiseline.

2.5.2. Nanošenje filma rotacijom (engl. spin-coating)

Postoji puno različitih postupaka nanošenja tankih filmova na razne tipove nosača, no upravo je nanošenje rotacijom jedan od najviše korištenih u praksi. Ima vrlo široku primjenu u raznim granama industrijskog i tehnološkog sektora, jer omogućuje dobivanje funkcionalnih filmova izuzetno male debljine, koja može biti svega nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara. Zbog toga se koristi za oblaganje raznih materijala kao što su: izolatori, organski poluvodiči, metali, nanomaterijali itd.

Postupak nanošenja koktela na nosač rotacijom možemo opisati kroz četiri faze prikazane na slici 5. Prva faza (a na slici 5) je nanošenje samog koktela na nosač. Druga faza (b na slici 5) tzv. *spin-up* uključuje brzu rotaciju nosača pri čemu se tijekom rotacije fluid giba radijalno prema rubovima nosača pod utjecajem centrifugalne sile koja nadjačava gravitacijsku silu. Sljedeću fazu tzv. *spin-off* (c na slici 5) karakterizira uklanjanje viška fluida preko ruba nosača u obliku kapljica pod utjecajem centrifugalne sile. Kako se sloj filma stanjuje, tako se povećava viskoznost zbog povećanja koncentracije nehlapivih komponenti. Posljednja faza uključuje isparavanje zaostalog otapala iz filma čime se postiže dodatno stanjivanje istog (d na slici 5).



Slika 5. Shema postupka nanošenja koktela rotacijom [45]

Brzina rotacije nosača nakon nanošenja koktela, kao i samo vrijeme rotacije, imaju značajan utjecaj na debljinu dobivenog filma. Korištena brzina i vrijeme treba se dobro uskladiti s viskoznosti korištenog koktela. Tako će za koktele niske viskoznosti biti prikladno koristiti relativno visoki broj okretaja (> 1000 okretaja u minuti), dok se za viskozne koktele koristi manji broj okretaja (< 1000 okretaja u minuti) kako bi se osiguralo ravnomjerno raspoređivanje koktela po površini nosača.

Osim nanošenja filma rotacijom, postoje i brojne druge tehnike sa svojim prednostima i nedostacima. Neke od poznatijih su: nanošenje filma uranjanjem, naštrcavanjem, taloženjem, elektroforetsko i termoforetsko nanošenje filma.

Prednosti ovog načina nanošenja koktela na nosač su: mala količina koktela koja je potrebna za dobivanje filma, sam proces nanošenja koktela je jako brz i jednostavan, može se koristiti za dobivanje višeslojnih filmova, nije potrebna jako sofisticirana oprema, kontroliranjem brzine i vremena rotacije može se utjecati na debljinu dobivenog filma.

Neki od nedostataka su što se kod velike većine slučajeva iskoristi samo oko 10 % nanesenog koktela, a ostatak se ukloni s nosača zbog brze rotacije. Dobivena kvaliteta filma ne ovisi samo o brzini i vremenu rotacije tj. parametrima na koje se može utjecati na uređaju, već i o kvaliteti korištenog nosača. Tako će nosač s grubom površinom imati značajno drugačiji odziv od nosača s glatkom površinom, jer se kod grube površine veći volumen koktela zadrži na površini. To rezultira i drugačijim intenzitetom očitnog signala dobivenog filma [46, 47].

3. Eksperimentalni dio

3.1. Korištene kemikalije

Kemikalije koje su korištene za pripremu koktela, filmova i puferskih otopina su:

- poli(vinil-klorid), *Sigma Aldrich*
- tetrahidrofuran, *Acros Organics*
- kalijev tetrakis(4-klorofenil)borat, *Sigma Aldrich*
- dibutil sebacat, *Sigma Aldrich*
- lipofilizirani Nile blue (kromoionofor I), *Sigma Aldrich*
- tetraetoksisilan, *Sigma Aldrich*
- feniltrimetoksisilan, *Sigma Aldrich*
- glicidoksipropiltrimetoksisilan, *Sigma Aldrich*
- bromkrezol zeleno, *Sigma Aldrich*
- etanol (96 %), *Gram-Mol*
- klorovodična kiselina, *BDH Prolabo*
- limunska kiselina, *Kemika*
- fosforna kiselina, *Carlo Erba Reagents*
- borna kiselina, *Acros Organics*
- natrijev hidroksid, *Kemika*
- metil crveno, *Kemika*

3.2. Odabir materijala i izrada nosača filmova

Za izradu nosača (pločica) filmova u ovom radu odabrano je ukupno osam različitih polimernih materijala koji se koriste u aditivnoj proizvodnji, te staklo kao referentni materijal koji se u praksi često koristi kao nosač za ovu vrstu filmova. Korišteni polimerni materijali prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Korišteni polimerni materijali

Osnovni materijal	Kratica	Proizvođač
Polipropilen/polietilen	TOUGH	Forefront Filament, UK
Poliakrilat	PAK Clear	Formlabs Inc., SAD
Poliakrilat	High temperature (HT) PAK	Formlabs Inc., SAD
ABS	Z-ABS	Zortrax S.A., Poljska
ABS	Z-ULTRAT	Zortrax S.A., Poljska
ABS/PC	Z-PCABS	Zortrax S.A., Poljska
HIPS	Z-HIPS	Zortrax S.A., Poljska
PETG	Z-GLASS	Zortrax S.A., Poljska

Tablica 2. Sastav komercijalnih materijala proizvođača Zortrax

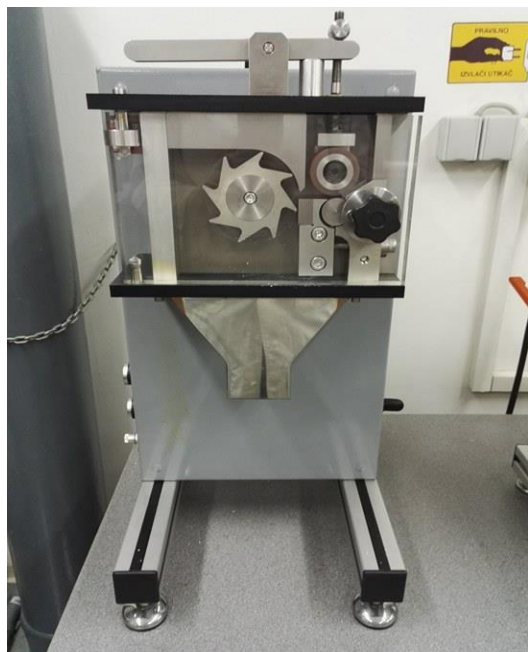
Z-ABS ($T_{\text{ekstruzije}} = 275 \text{ }^{\circ}\text{C}$)							
w(ABS) / %	w(stabilizatori) / %	w(lubrikanti) / %	w (mineralno ulje) / %	w (loj) / %	w (vosak) / %		
90-100	0-3	0-3	0-2	0-2	0-2		
Z-ULTRAT ($T_{\text{ekstruzije}} = 260 \text{ }^{\circ}\text{C}$)							
w (ABS) / %	w (stabilizatori) / %	w (lubrikanti) / %	w (mineralno ulje) / %	w (loj) / %	w (vosak) / %	w (PC) / %	w (antioksidansi) / %
90-100	0-5	0-2	0-4	0-4	0-4	0-3	< 2
Z-PCABS ($T_{\text{ekstruzije}} = 260 \text{ }^{\circ}\text{C} - 290 \text{ }^{\circ}\text{C}$)							
w (ABS) / %	w (PC) / %	w (stabilizatori) / %	w (lubrikanti) / %	w (mineralno ulje) / %	w (loj) / %	w (vosak) / %	w (antioksidansi) / %
55-65	30-35	0-5	0-2	0-4	0-4	0-4	< 2
Z-HIPS ($T_{\text{ekstruzije}} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C} - 260 \text{ }^{\circ}\text{C}$)							
w (HIPS) / %	w (stabilizatori) / %	w (lubrikanti) / %	w (loj) / %				
90	0-4	0-4	0-2				
Z-GLASS ($T_{\text{ekstruzije}} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C} - 260 \text{ }^{\circ}\text{C}$)							
w (PETG) / %	W(fiber glass) / %	w (lubrikanti) / %	w (stabilizatori) / %				
80	8-12	0-4	0-4				

Zortrax-ovi komercijalni materijali i TOUGH koriste se u aditivnoj proizvodnji FFF (engl. *fused filament fabrication*) metodom pa se stoga nalaze u obliku filamenata kao što je prikazano na slici 6.



Slika 6. Komercijalni polimerni materijal (Z-ABS) u obliku filameta

Filamenti su usitnjeni pomoću sjeckalice (slika 7) te prešani u hidrauličkoj preši Fontune (slika 8) pri 190 °C u metalnom kalupu dimenzija 10 cm x 10 cm debljine 0,5 cm.



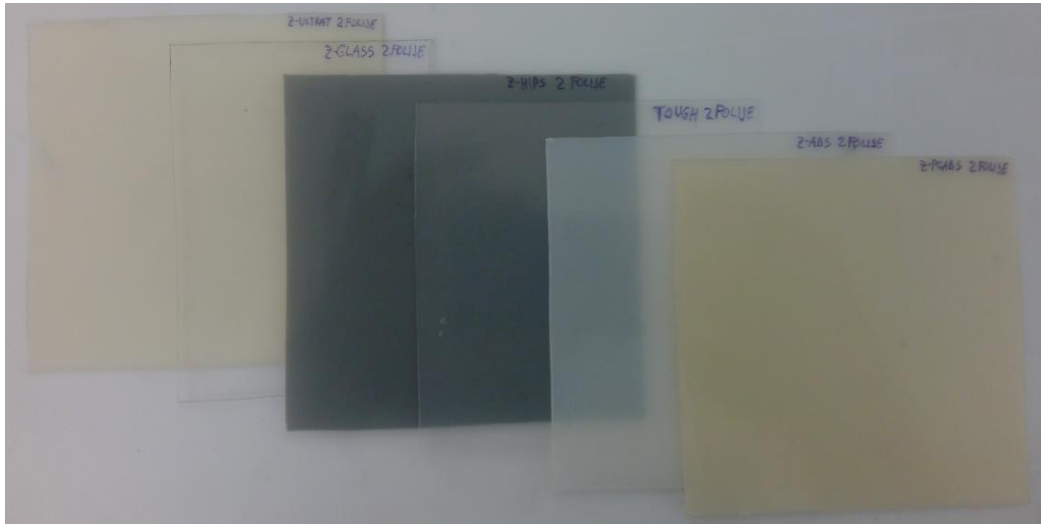
Slika 7. Sjeckalica korištena za usitnjavanje polimernih filamenata



Slika 8. Hidraulička preša korištena za prešanje usitjenih polimernih filamenata

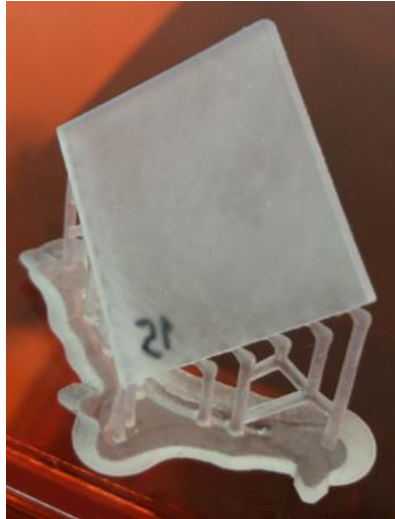
Sam postupak prešanja odvijao se u dvije faze u ukupnom trajanju od 8 minuta. Od tih 8 minuta prve 3 minute se vršilo predgrijavanje na 190 °C kako bi se polimer rastalio, a nakon toga ga se 5 minuta prešalo na istoj temperaturi pri tlaku od 15 MPa. Nakon prešanja

dobivene pločice dimenzija 10 cm x 10 cm, (debljine 0,5 cm), prikazane na slici 9, ohlađene su na sobnu temperaturu te izrezane na pločice dimenzija 2,5 cm x 2,5 cm. Na tako dobivene pločice kasnije su *spin-coating* metodom nanesen pripremljeni kokteli što će biti objašnjeno u nastavku rada.



Slika 9. Isprešane pločice od polimernih filamenata dimenzija 10 cm x 10 cm

Za razliku od TOUGH-a i Zortrax-ovih materijala oba poliakrilata koji su ispitani u ovom radu koriste se u aditivnoj proizvodnji SLA (engl. *stereolithography*) metodom te se ne radi o krutim materijalima u obliku filamenata, već o kapljevitim fotopolimernim smolama. Kod izrade ovih pločica nacrtan je CAD model u programu *FreeCAD* te su same pločice (slika 10) izrađene na 3D-pisaču Form 2 proizvođača Formlabs (slika 11).



Slika 10. Primjer poliakrilatne pločice dimenzija 2,5 cm x 2,5 cm izrađene SLA postupkom



Slika 11. 3D-pisač Form 2 proizvođača Formlabs

Nakon što su pločice izrađene višak smole je uklonjen s površine u izopropanolnoj kupki, te su naknadno očvrsnute (engl. *postcuring*) u trajanju od 15, 30, 45 ili 60 minuta (što će biti razjašnjeno u nastavku rada) u komori prikazanoj na slici 12. Korištena valna duljina svjetla kojom su pločice naknadno očvrsnute je 400-405 nm, pri temperaturi od 45 °C. Nakon toga je mehanički uklonjena potporna struktura kako bi se moglo pristupiti nanošenju pripremljenih koktela.



Slika 12. Naknadno očvršćivanje poliakrilatnih pločica

3.3. Priprema koloidnih suspenzija (koktela) za dobivanje filmova

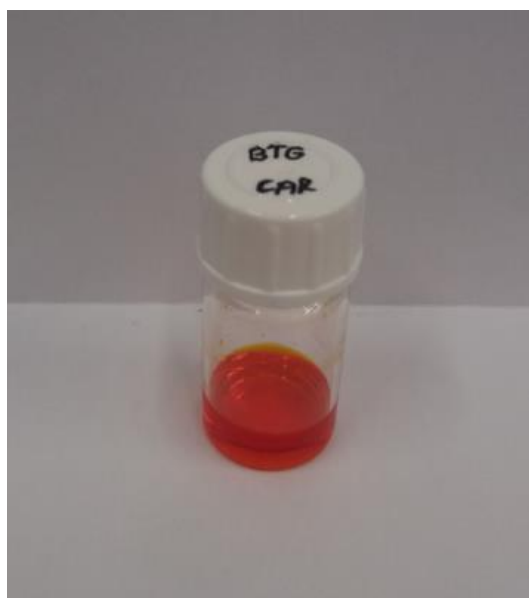
U ovom je radu ukupno pripremano pet različitih pH osjetljivih filmova. U prvom filmu nije bila korištena sol-gel metoda već je suspenzija dobivena otapanjem 223,3 mg poli(vinil-klorida) (PVC) koji je služio kao polimerna matrica ovog filma u 5 mL tetrahidrofurana (THF). Suspenziji je još dodano 6,4 mg kalijevog tetrakis(4-klorofenil) borata (PTCB) i 485 μ L dibutil sebacata (DBS). PTCB (lipofilni anion) i DBS (omekšavalo) su dodani kako bi se pospješila ionska izmjena u filmu tj. kako bi se omogućila lakša difuzija ionskih vrsta unutar samog filma. Naposljetku je ovoj suspenziji dodano 6,6 mg lipofiliziranog indikatora Nile blue te je homogenizirana na tresilici 10 minuta pri 600 okr/min.

Sljedeća četiri filma pripremljena su korištenjem sol-gel metode na sličan način, pa je zbog jednostavnosti njihov sastav prikazan u tablici 3. Imena filmova dobivena su kombinacijom imena korištenog indikatora i prekursora. Tako npr. kratica MTF označava film u kojem je indikator bio metil crveno, a korišteni su prekursori TEOS i FTMS.

Tablica 3. Sastav filmova dobivenih sol-gel metodom

Film	Prekursor / mL	EtOH / ml	Indikator / mg	HCl (0,1 M) / mL
BT	TEOS 1,00	1,2	Bromkrezol zeleno (BCG) 16,6	0,4
BTG	TEOS 0,85 GLYMO 0,15	1,2	Bromkrezol zeleno (BCG) 16,7	0,4
BTF	TEOS 0,85 FTMS 0,15	1,2	Bromkrezol zeleno (BCG) 16,7	0,4
MTF	TEOS 0,85 FTMS 0,15	1,2	Metil crveno (MR) 6,6	0,4

Nakon što su sve komponente sol-gel koktela pomiješane isti je homogeniziran 15 minuta u ultrazvučnoj kupelji i ostavljen na sobnoj temperaturi tri dana kako bi se omogućilo dovoljno vremena za dozrijevanje gela. Nakon tri dana, koktel (primjer na slici 13) je kratko homogeniziran na tresilici i nanesen *spin-coating* metodom na pripremljene pločice.



Slika 13. Pripremljeni sol-gel koktel (BTG)

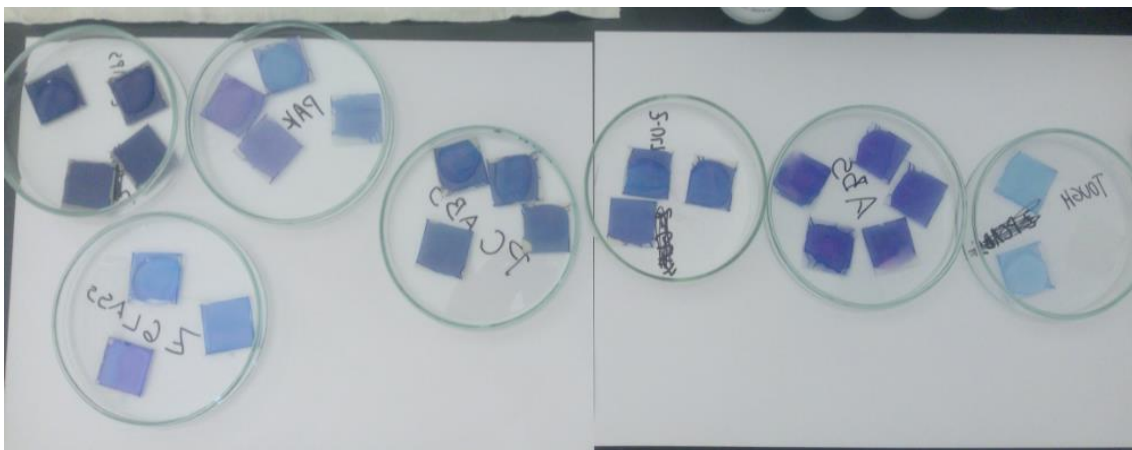
3.4. Nanošenje koktela *spin-coating* metodom na pripremljene pločice

Kada govorimo o samom nanošenju koktela na pločice svaki put je korišten isti postupak, jer čak i male promjene u parametrima ovog procesa mogu rezultirati velikim varijacijama u svojstvima nanesenog filma. Nakon što je pločica vakuumom učvršćena za *spin-coater* Chemat Technology KW-4A (slika 14), a pripremljeni kokteli homogenizirani, automatskom pipetom je na svaku pločicu nanoseno i jednoliko razmazano 100 μL istog. Korištena brzina rotacije uređaja bila je 2000 okr/min uz vrijeme rotacije od 30 sekundi. Tijekom tog vremena gotovo sav etanol je uslijed brze rotacije ispario te je dobiven kruti film na samim pločicama.



Slika 14. Pločica s nanesenim filmom nakon rotacije

Nakon toga, pločice s filmovima (slika 15) sušene su 7 sati na temperaturi od 60 °C, a potom su preko noći ostavljene na sobnoj temperaturi.



Slika 15. Pločice s nanesenim filmom (NB/PVC)

Tako pripremljene pločice s filmovima podvrgnute su preliminarnom ispitivanju, a u slučaju pozitivnih rezultata i spektralnoj karakterizaciji na UV-VIS spektrofotometru.

3.5. Preliminarna ispitivanja

Preliminarna ispitivanja sastojala su se od dva testa. Prvo je testirano jesu li dobiveni filmovi na pločicama otporni na grebanje kako bi se osiguralo sigurno provođenje spektralne karakterizacije kod koje se spektri snimaju pomoću sonde koja bi mogla znatno oštetiti filmove ako je adhezija između njih i pločica preslaba. Taj test proveden je laganim grebanjem filma pincetom. U slučaju da se film odvajao od pločice nije bilo moguće nastaviti s daljnjim mjerenjima.

Drugi test kod preliminarnog ispitivanja odnosio se na samo zadržavanje senzorskih svojstava filmova tj. korištenog indikatora, te na procjenu koliko dugo se pločice s nanesenim filmovima trebaju kondicionirati (slika 16) u otopinama pufera da filmovi poprime jednoliku boju. Ovaj test bio je proveden na način da su pločice s filmovima uronjene u puferske otopine s pH vrijednostima 2 i 12.



Slika 16. Kondicioniranje u puferskim otopinama

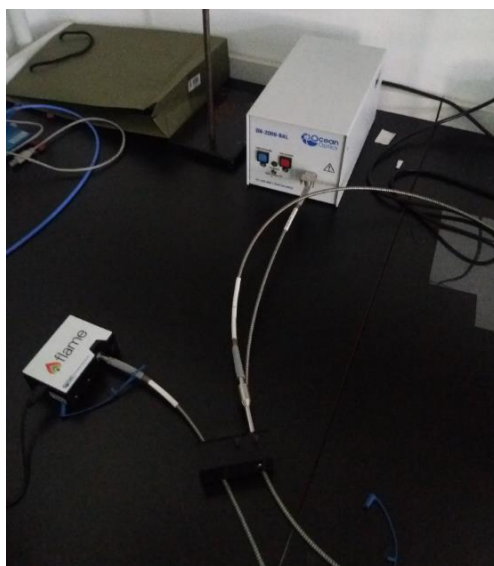
U slučaju da nakon nekoliko minuta nije došlo do vidljivih promjena boje filma daljnja ispitivanja nisu mogla biti nastavljena jer film tj. indikator koji se nalazi u filmu, nije zadržao senzorska svojstva. U nekim slučajevima je nakon uranjanja u ove puferske otopine došlo do djelomične promjene boje filmova, pa je za dodatnu provjeru na takve filmove nanoseno

100 μ L 0,1 M otopine HCl i NaOH. U slučaju da ni tada nije došlo do potpune i homogene promjene boje filma daljnja ispitivanja nisu nastavljena.

Ovim testom eksperimentalno je utvrđeno da su 3 minute kondicioniranja dovoljne da gotovo svi filmovi jednoliko poprime boju u skladu s pH vrijednosti pufera. Iz toga razloga su upravo 3 minute korištene kao početno vrijeme kondicioniranja i kod mjerenja na svim ostalim filmovima.

3.6. Spektralna karakterizacija

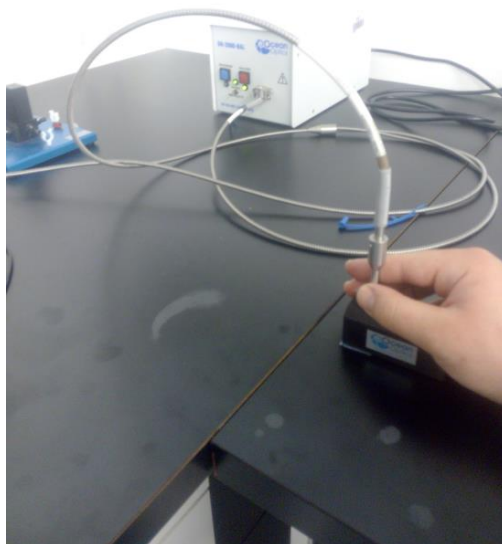
Spektralna karakterizacija filmova provedena je snimanjem spektara reflektancije na modularnom UV-VIS spektrofotometru s optičkim vlaknima Ocean Optics Flame uz izvor svjetlosti Ocea Optics DH-2000-BAL (slika 17) nakon kondicioniranja pločica u puferskim otopinama. Samo vrijeme kondicioniranja bilo je 3, 6 i 15 minuta ovisno o kombinaciji materijala i filma kao što će biti prikazano i u rezultatima te kasnije objašnjeno u raspravi. Dakle, svaka od pločica s nanesenim filmom koja je prošla oba preliminarna testa bila je isprva 3 minute kondicionirana u puferskim otopinama i potom osušena filter papirom nakon čega je pristupljeno snimanju samih spektara reflektancije.



Slika 17. UV-VIS spektrofotometar korišten za spektralnu karakterizaciju

Nakon što su spektri snimljeni (kao što je prikazano na slici 18), pločica je uronjena u sljedeću puferku otopinu i postupak je ponavljan dok nisu snimljeni spektri nakon kondicioniranja u svim puferskim otopinama u smjeru rastućeg i/ili padajućeg pH.

Valja naglasiti da su za svaki pH puferske otopine snimljena po tri spektra (po jedan na tri različite pozicije na pločici) na svakoj pločici kako bi se provjerilo da li je film homogen. Iz ta tri spektra su izračunate prosječne vrijednosti snimljenih reflektancija koje su potom korištene za izradu spektrograma i titracijskih krivulja.



Slika 18. Postupak snimanja spektara na spektrofotometru

Pomoću izrađenih titracijskih krivulja može se procijeniti radno područje pojedinih filmova. Vrijednosti reflektancije su pri njihovoj izradi normalizirane kako bi se titracijske krivulje mogle međusobno uspoređivati. Kroz tako dobivene točke provučena je Boltzmanova sigmoidalna krivulja (titracijska krivulja) kojoj je određena i točka infleksije čija horizontalna koordinata predstavlja pK_a vrijednost indikatora u filmu. Ova vrijednost često se koristi, a samo neki od primjera mogu se vidjeti u literaturi [14, 15, 47, 48]. pK_a vrijednost predstavlja negativni logaritam konstante disocijacije indikatora i direktno je povezana s pH vrijednosti tzv. Henderson-Hasselbachovom jednadžbom [49]:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

, gdje je $[A^-]$ koncentracija deprotoniranog oblika indikatora, a $[HA]$ koncentracija protoniranog oblika indikatora.

3.7. Priprema puferских otopina

Za spektralnu karakterizaciju filmova pripremljene su otopine citratnog pufera u rasponu pH 2 do 12 u koraku od 1 pH jedinice. Puferске otopine dobivene su prema receptu miješanjem određenih količina otopine A i otopine B. Otopina A dobivena je miješanjem 0,33 M limunske kiseline, 0,33 M fosforne kiseline, 1 M otopine NaOH i borne kiseline. Otopina B je 0,1 M otopina HCl. Nakon miješanja definiranog omjera obje otopine bočice su dopunjene destiliranom vodom do volumena od 100 mL. Sama pH vrijednost dobivenih puferских otopina potom je izmjerena i korigirana pomoću pH metra Iskra MA 5740 prikazanom na slici 19.



Slika 19. pH metar korišten za dobivanje željene pH vrijednosti puferских otopina

4. Rezultati

4.1. Preliminarna ispitivanja

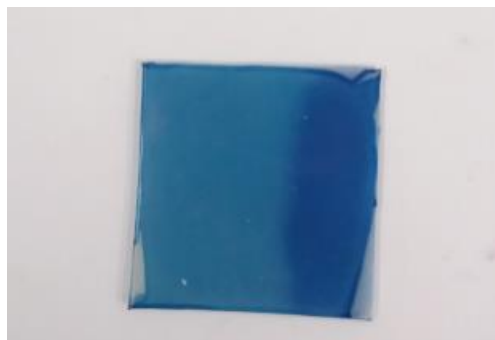
4.1.1. Film (NB/PVC) – PVC, THF i lipofilizirani NB

Svi ispitani Zortraxovi materijali zadovoljili su prvi test preliminarnog ispitivanja, vezan za otpornost filma na grebanje. Međutim, od svih ispitanih Zortraxovih polimernih materijala Z-GLASS je imao najbolje rezultate drugog testa preliminarnog ispitivanja koji se odnosi na jednoliku obojenost filma. Kao što je prikazano na slici 20 vidljiva je blaga diskoloracija na donjem dijelu pločica, na koju je bio nanesen koktel te potom razmazan preko ostatka površine same pločice. Na tom mjestu pločica je bila izložena djelovanju THF-a nekoliko sekundi dulje od ostatka površine.



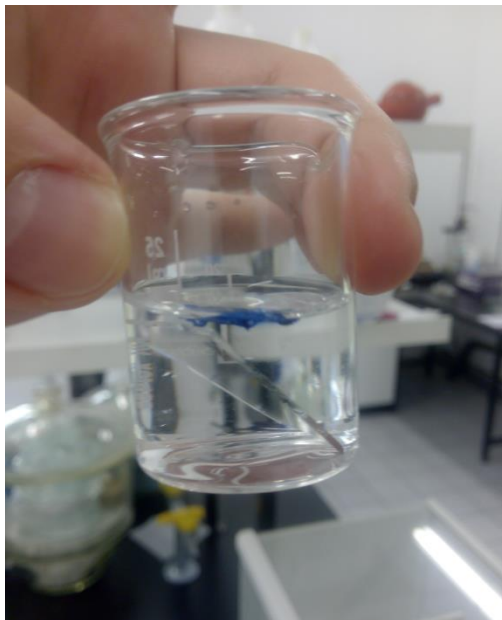
Slika 20. Pločice od Z-GLASS-a s nanesenim filmom NB/PVC i njihovo obojenje nakon kondicioniranja u kiselom puferu (lijevo), neutralnom puferu (sredina) i lužnatom puferu (desno)

Gore spomenuta razlika u boji duž površine pločica više je ili manje vidljiva i kod ostalih ispitanih materijala (izuzev stakla), što je jasno vidljivo na primjeru materijala Z-PCABS na slici 21.



Slika 21. Razlika u obojenju filma NB/PVC na pločici od Z-PCABS-a nakon kondicioniranja u kiselom puferu

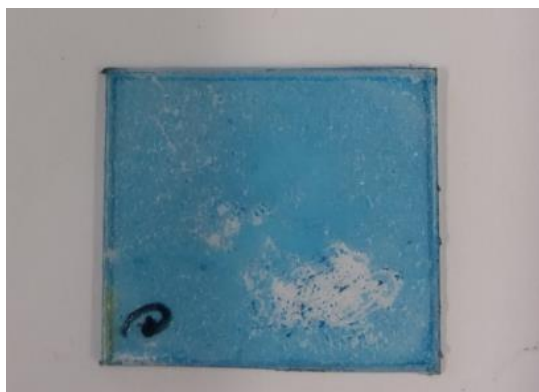
Kod preliminarnog ispitivanja senzorskih svojstava filma na staklenoj pločici nakon manje od minute kondicioniranja u puferskoj otopini došlo je do potpunog odvajanja filma od same pločice, što je prikazano na slici 22.



Slika 22. Odvajanje filma NB/PVC od staklene pločice tijekom kondicioniranja u puferskoj otopini

4.1.2. Film (BT – TEOS, EtOH i BCG) i film (BTG - TEOS, GLYMO, EtOH i BCG)

Rezultati preliminarnih ispitivanja ova dva filma vrlo su slična. Iako su gotovo svi filmovi zadržali senzorska svojstva, isti su se vrlo lako skidali s površine pločica laganim grebanjem pincetom (prikazano na slici 23).



Slika 23. Pločica Z-GLASS-a s filmom BTG koja nije zadovoljila prvi test preliminarnog ispitivanja

Kod pločica od poliakrilata otpornost na grebanje bila je nešto bolja nego kod Zortraxovih materijala, ali i dalje nedovoljno za provođenje spektralne karakterizacije. Kao što je vidljivo na slici 24, film BT nije zadržao ni reprezentativna senzorska svojstva tj. promjena boje filma nije homogena nakon 3 minute kondicioniranja u puferu. Povećanjem vremena kondicioniranja na 6 minuta nisu uočena značajnija poboljšanja odziva. Iz tih razloga kod ova dva filma nije provedena spektralna karakterizacija ni za jedan materijal.



Slika 24. Film BTG na pločici od HT PAK-a (lijevo) i film BT na pločici od HT PAK-a (desno) nakon 3 minute kondicioniranja u puferu pH=12

4.1.3. Film (BTF) – TEOS, FTMS, EtOH i BCG

Ovaj film prvi je kod kojeg su svi Zortraxovi materijali prošli oba preliminarna testa. Filmovi na pločicama od TOUGH-a zadržali su senzorska svojstva, ali bili su vrlo osjetljivi na grebanje pincetom. Filmovi na oba poliakrilata su bili otporni na grebanje, ali uočeno je nejednoliko obojenje pločica nakon 3 minute kondicioniranja u puferskoj otopini (slika 25).



Slika 25. Usporedba nejednolikosti obojenja filma BTF nakon 3 minute kondicioniranja u puferskoj otopini pH=12 na pločici od HT PAK-a (lijevo) i PAK Cleara (desno)

Kod Zortraxovih materijala bile su vidljive blage razlike u intenzitetu obojenja kada se u obzir uzme cijela površina pločica. Kao primjer na slici 26 prikazana je pločica Z-PCABS-a.



Slika 26. Film BTF na pločici Z-PCABS-a nakon kondicioniranja u kiseljoj (lijevo), neutralnoj (sredina) i lužnatoj (desno) puferskoj otopini

Kod BTF filmova na pločicama od Z-GLASS-a i PAK Cleara tijekom postupka kondicioniranja bila je vidljiva blaga promjena boje puferske otopine (slika 27), što upućuje na prisutnost izlaženja indikatora iz filma (*leaching*).



Slika 27. Promjena boje puferske otopine tijekom kondicioniranja filma BTF na pločici od Z-GLASS-a

Filmovi na pločicama od drugih materijala nisu pokazali slično ponašanje no valja uzeti u obzir mogućnost da je do izlaženja malih količina indikatora tijekom kondicioniranja moglo doći. Pošto je fokus istraživanja kasnije prebačen na sljedeći film (MTF), kod kojeg nije bilo vidljivo slično ponašanje, ovaj fenomen nije dodatno istražen pa bi za eventualnu potvrdu ove pretpostavke trebalo provesti dodatna ispitivanja.

4.1.4. Film (MTF) – TEOS, TMFS, EtOH i MR

Gotovo svi ispitani materijali (osim TOUGH-a i Z-GLASS-a) s ovim filmom prošli su oba preliminarna testa. Kod Z-GLASS-a je uočeno da se film lako skida s površine pločice (slika 28).

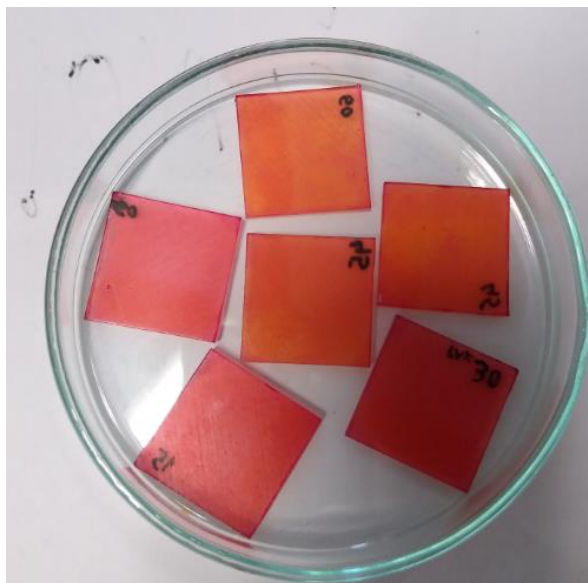


Slika 28. Film MTF na pločici od Z-GLASS-a nakon provedenog preliminarnog ispitivanja otpornosti na grebanje

Uočeno ponašanje filma na pločici od Z-GLASS-a nije bilo očekivano jer su za dobivanje ovog filma korišteni isti prekursori (uz to i u istoj količini) kao kod filma BTF, gdje je film prošao oba preliminarna testa. Iz tog je razloga moguće da je došlo do nekog propusta u pripremi ove serije pločica jer je mala vjerojatnost da bi indikator upravo kod ovog materijala (jer kod ni jednog drugog Zortraxovog materijala ovakvo ponašanje nije uočeno) mogao imati negativne efekte na adheziju između filma i same pločice.

Za ispitivanje utjecaja duljine naknadnog očvršćivanja pločica od materijala PAK Clear i HT PAK korišten je identičan sol-gel koktel i kod provedbe preliminarnih ispitivanja sve kombinacije pločica i filmova prošla su oba preliminarna testa.

Na slici 29 prikazane su pločice od PAK Cleara na koje je nanesen film i koje su spremne za postupak kondicioniranja u puferskim otopinama i spektralnu karakterizaciju.



Slika 29. Pločice PAK Cleara s nanesenim filmom MTF

Kod svih ostalih materijala promjene boje filma bile su brze i vrlo jednolike već nakon 3 minute kondicioniranja u puferskim otopinama. Kao primjer na slici 30 dane su promjene boje filma na pločicama od HT PAK-a.



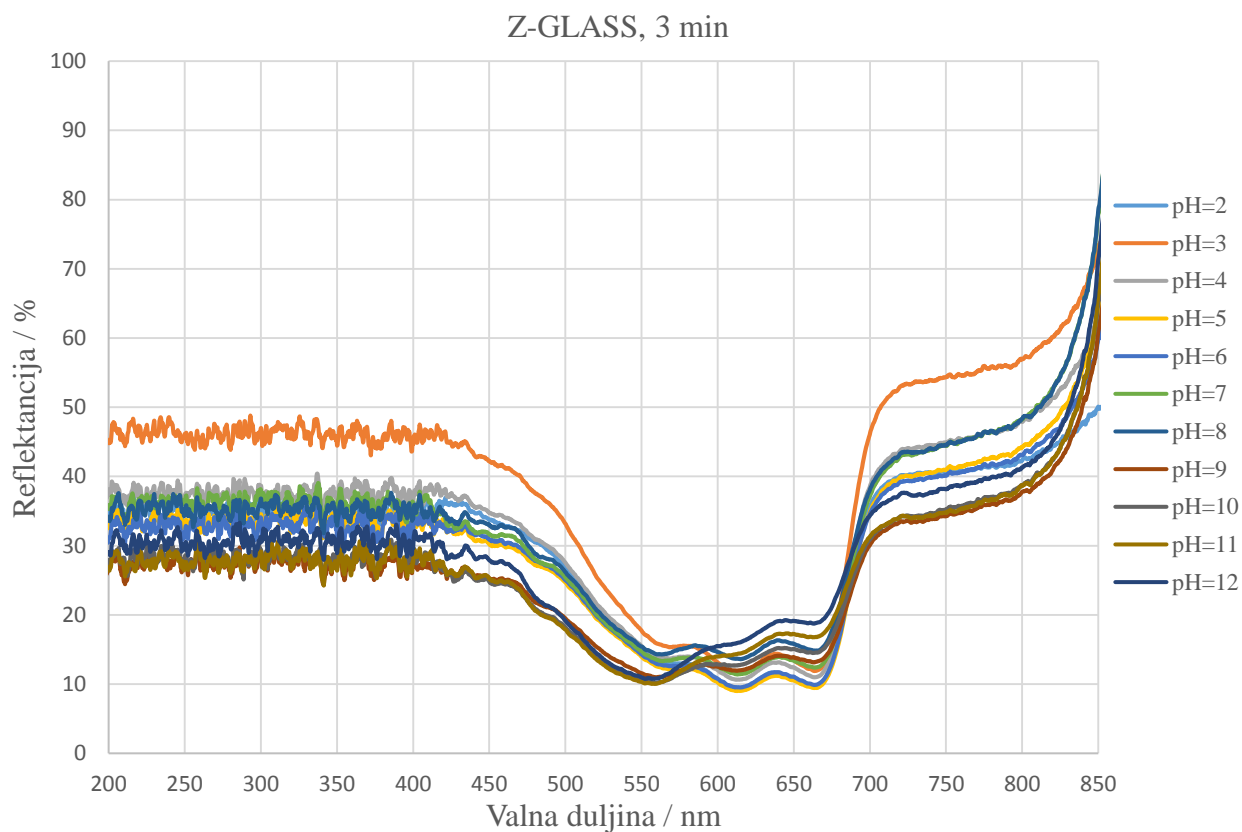
Slika 30. Usporedba filma MTF na pločicama od HT PAK-a nakon kondicioniranja u kiseljoj (lijevo) i lužnatoj (desno) puferskoj otopini

4.2. Spektralna karakterizacija

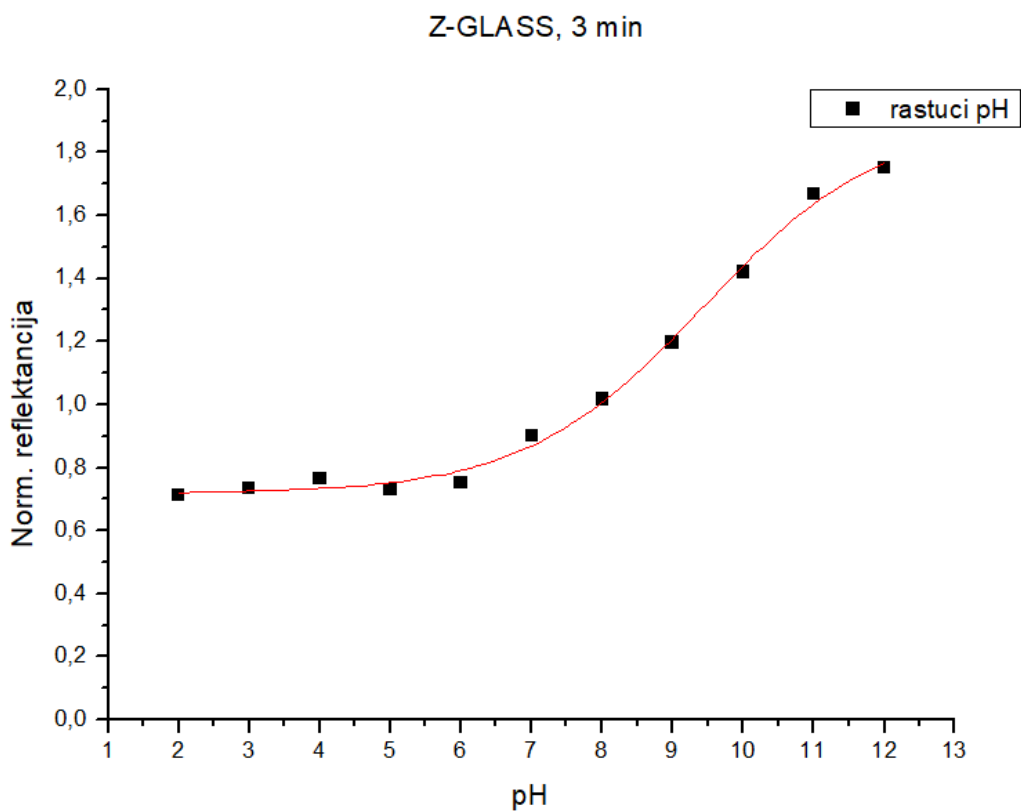
Spektri reflektancije snimljeni su nakon 3, 6 i/ili 15 minuta (što je i naglašeno na spektrogramima) kondicioniranja pločica s nanesenim filmovima u puferskim otopinama. Sami spektri snimljeni su u smjeru rastućeg i/ili padajućeg pH te su pomoću njih izrađene titracijske krivulje, kao što je prikazano i na slikama 31 do 107. Valja naglasiti kako iz tehničkih razloga nisu snimljeni spektri svih kombinacija materijala i filmova u smjeru rastućeg i padajućeg pH.

4.2.1. *Film (NB/PVC) – PVC, THF i NB*

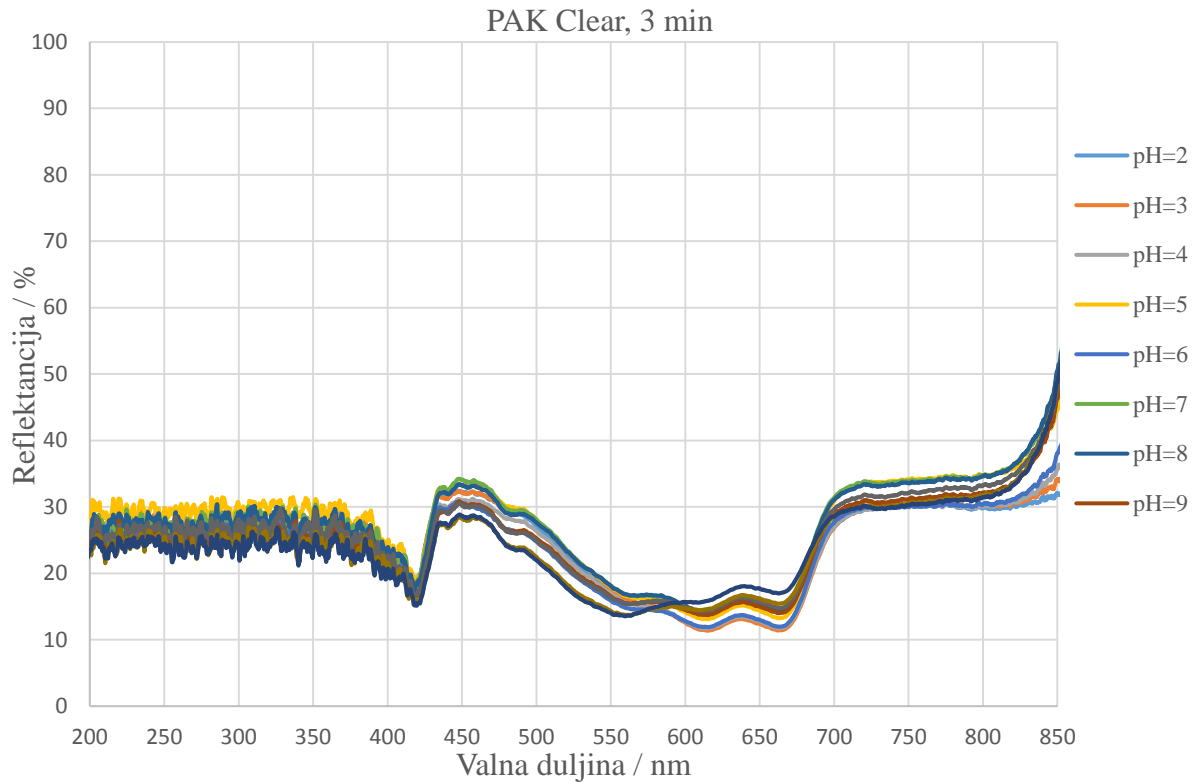
U nastavku su na slikama 31 do 38 dani snimljeni spektri reflektancije i pripadajuće titracijske krivulje za prvi pripremljeni film nakon kondicioniranja u puferskim otopinama (vrijeme kondicioniranja naglašeno je u naslovima spektrograma). Vrijednosti normalizirane reflektancije koje su korištene za izradu titracijskih krivulja dobivene su dijeljenjem reflektancije na 665 nm s reflektancijom na 557 nm.



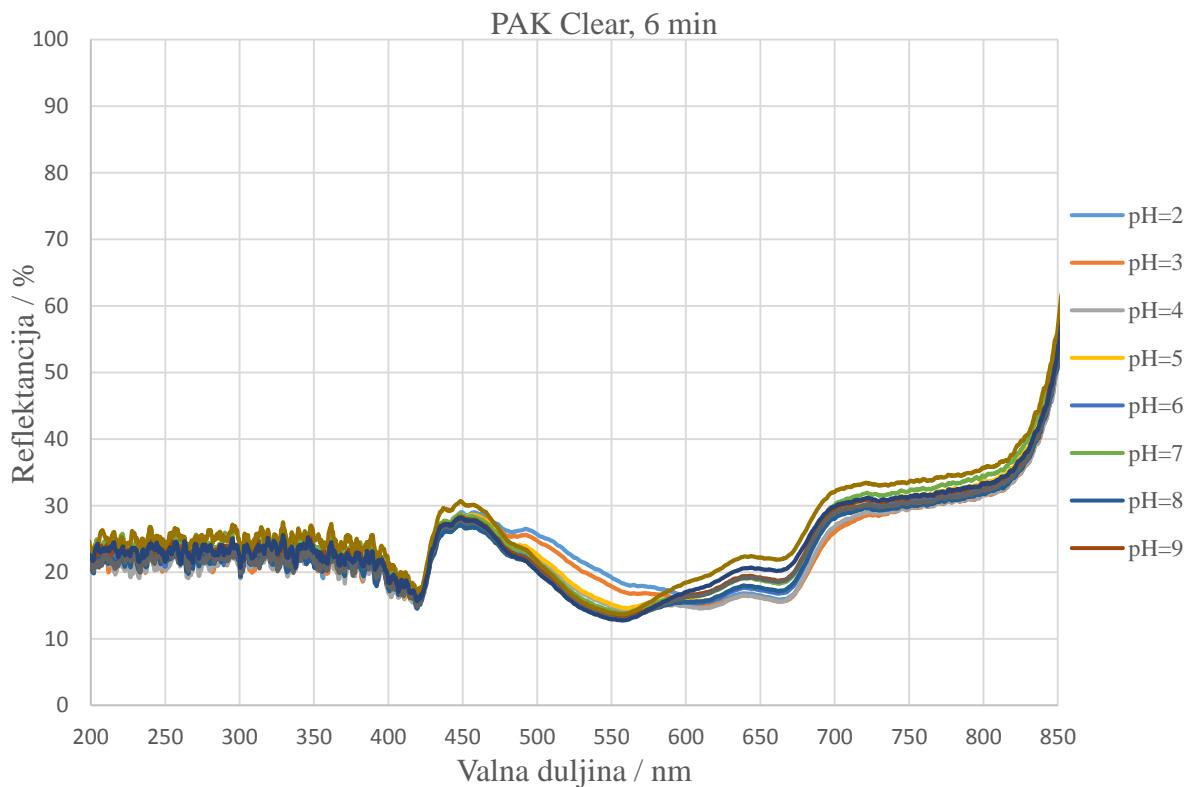
Slika 31. Spektrogram reflektancije filma NB/PVC na materijalu Z-GLASS u smjeru rastućeg pH



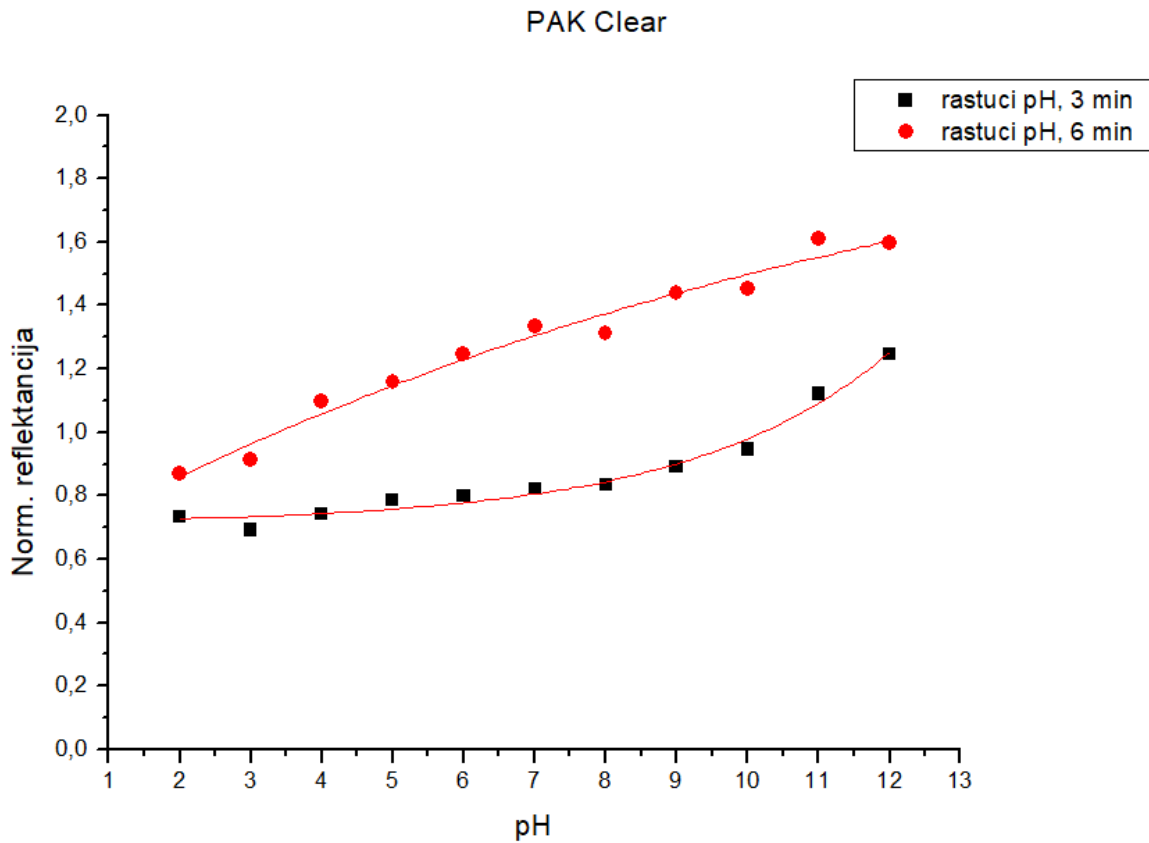
Slika 32. Titracijska krivulja filma NB/PVC na materijalu Z-GLASS



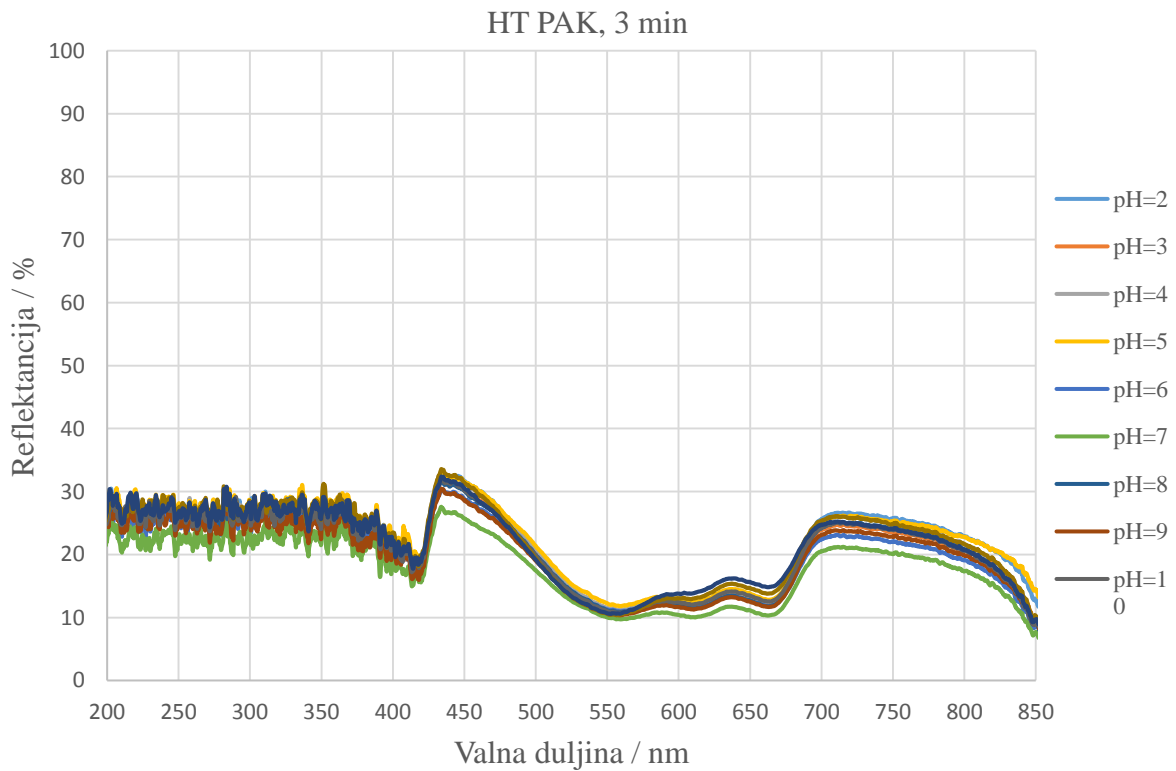
Slika 33. Spektrogram reflektancije filma NB/PVC na materijalu PAK Clear u smjeru rastaćeg pH



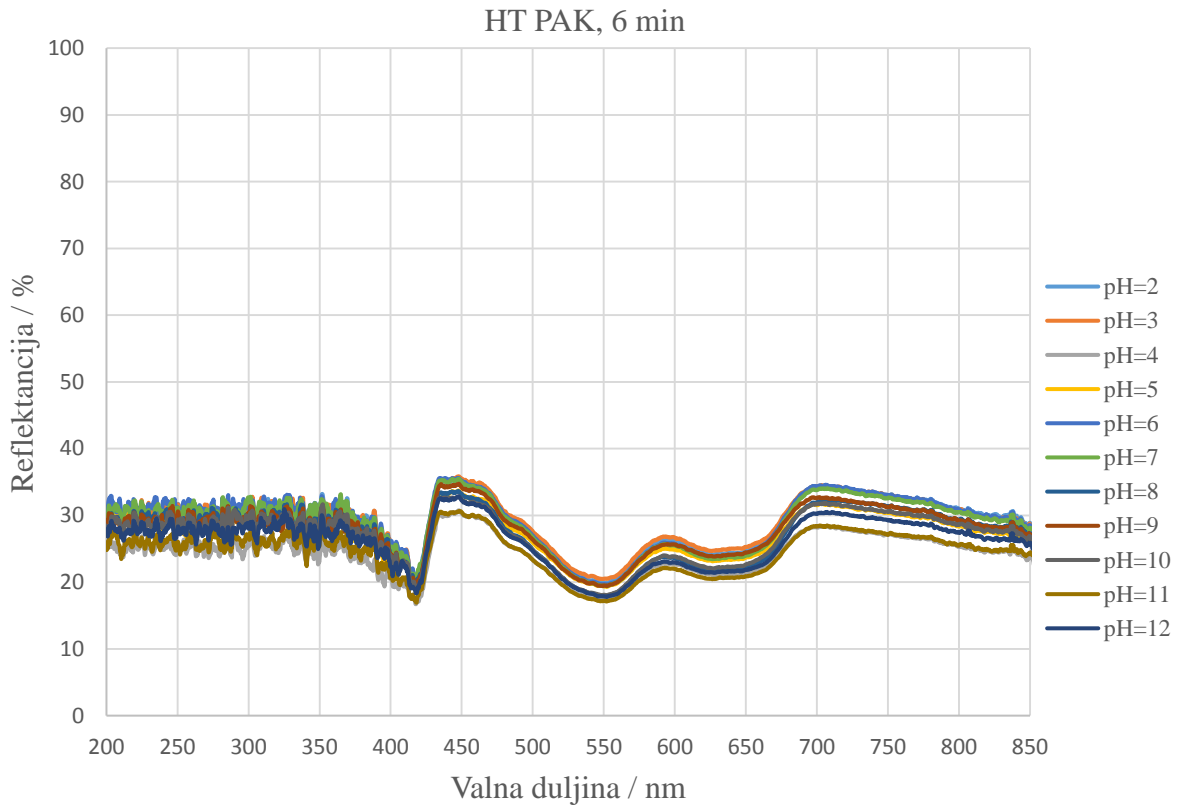
Slika 34. Spektrogram reflektancije filma NB/PVC na materijalu PAK Clear u smjeru rastaćeg pH



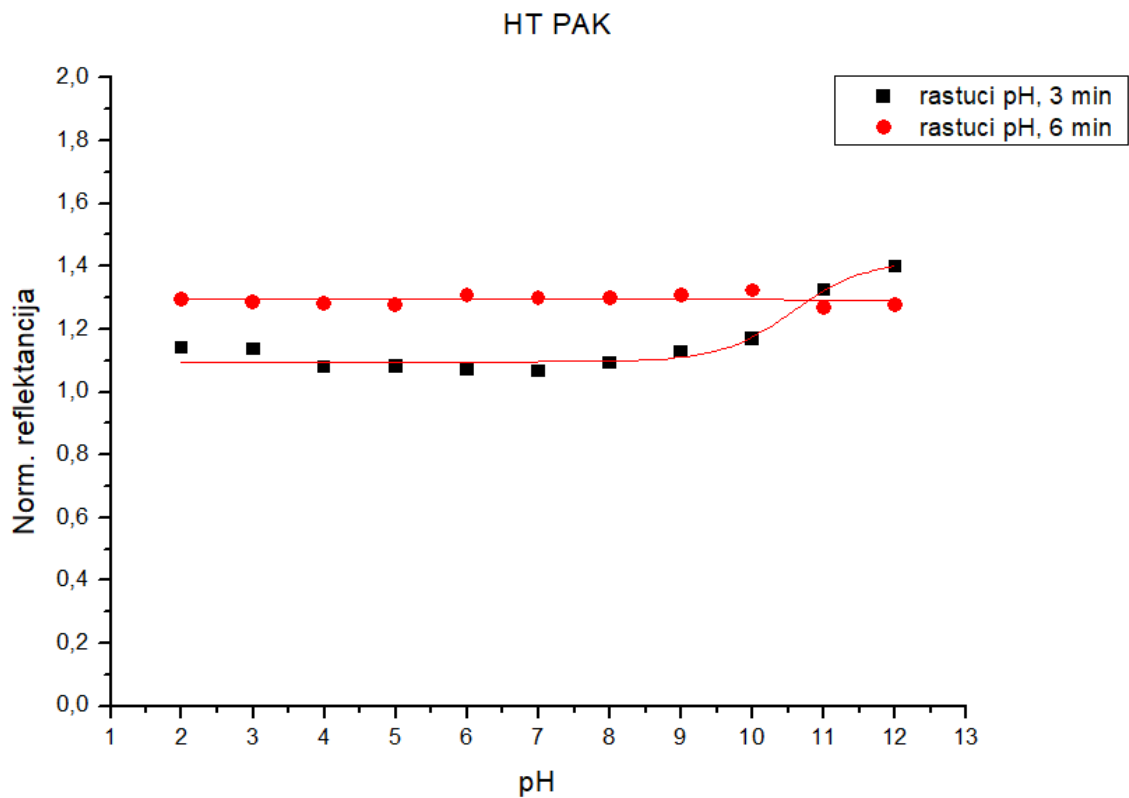
Slika 35. Usporedba titracijskih krivulja filma NB/PVC na materijalu PAK Clear



Slika 36. Spektrogram reflektancije filma NB/PVC na materijalu HT PAK u smjeru rastućeg pH



Slika 37. Spektrogram reflektancije filma NB/PVC na materijalu HT PAK u smjeru rastućeg pH



Slika 38. Usporedba titracijskih krivulja filma NB/PVC na materijalu HT PAK

Tablica 4. Očitane vrijednosti pKa iz titracijskih krivulja filma NB/PVC

	Ispitani materijali				
	Z-GLASS	PAK Clear	PAK Clear	HT PAK	HT PAK
Vrijeme kondicioniranja / minuta	3	3	6	3	6
pKa u smjeru rastućeg pH	9,44	30,84	-45,81	10,57	10,47

4.2.2. Film (BT) – TEOS, EtOH i BCG

Spektri reflektancije nisu snimljeni za ni jedan polimerni materijal s ovom vrstom filma jer nisu prošli preliminarno ispitivanje. Svi ispitani filmovi su se vrlo lako skidali kada bi ih se zagreblo pincetom. Jedini materijal kod kojih je adhezija bila zadovoljavajuća je bilo staklo ali pošto je cilj ovog rada istražiti integriranje pH osjetljivih filmova na polimerne površine spektri reflektancije u ovom slučaju nisu snimani.

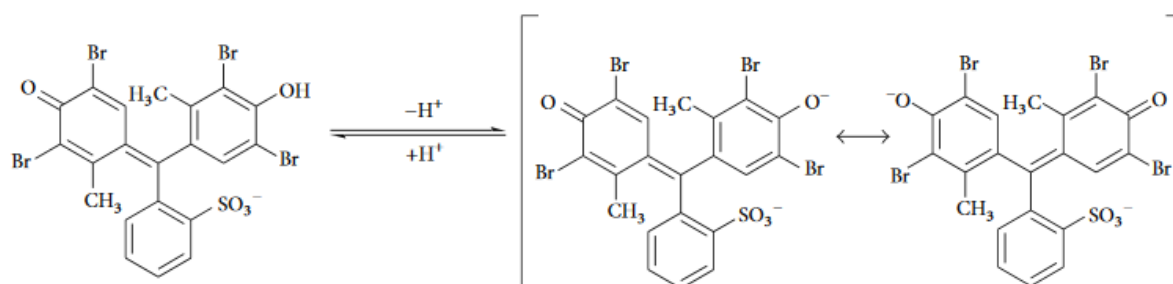
4.2.3. Film (BTG) – TEOS, GLYMO, EtOH i BCG

Spektri nisu snimani ni kod korištenja ovog filma iz istog razloga kao u prethodnom slučaju. Iako su filmovi uglavnom zadržali senzorska svojstva, sama adhezija između njih i polimernih pločica bila je preslaba da bi se pristupilo snimanju spektara.

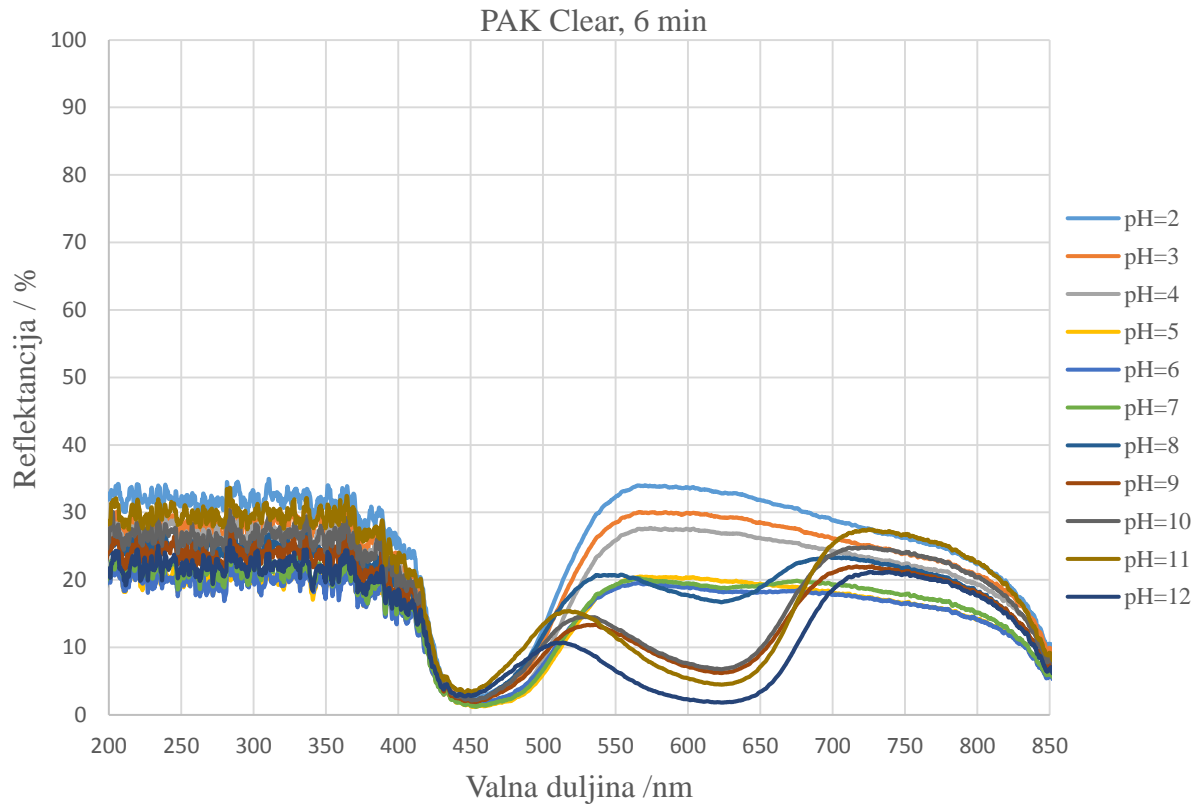
4.2.4. Film (BTF) – TEOS, FTMS, EtOH i BCG

Na slikama 40 do 64 dani su snimljeni spektri reflektancije i pripadajuće titracijske krivulje za film BTF. Vrijednosti normalizirane reflektancije koje su korištene za izradu titracijskih krivulja dobivene su dijeljenjem reflektancije na 615 nm s reflektancijom na 515 nm.

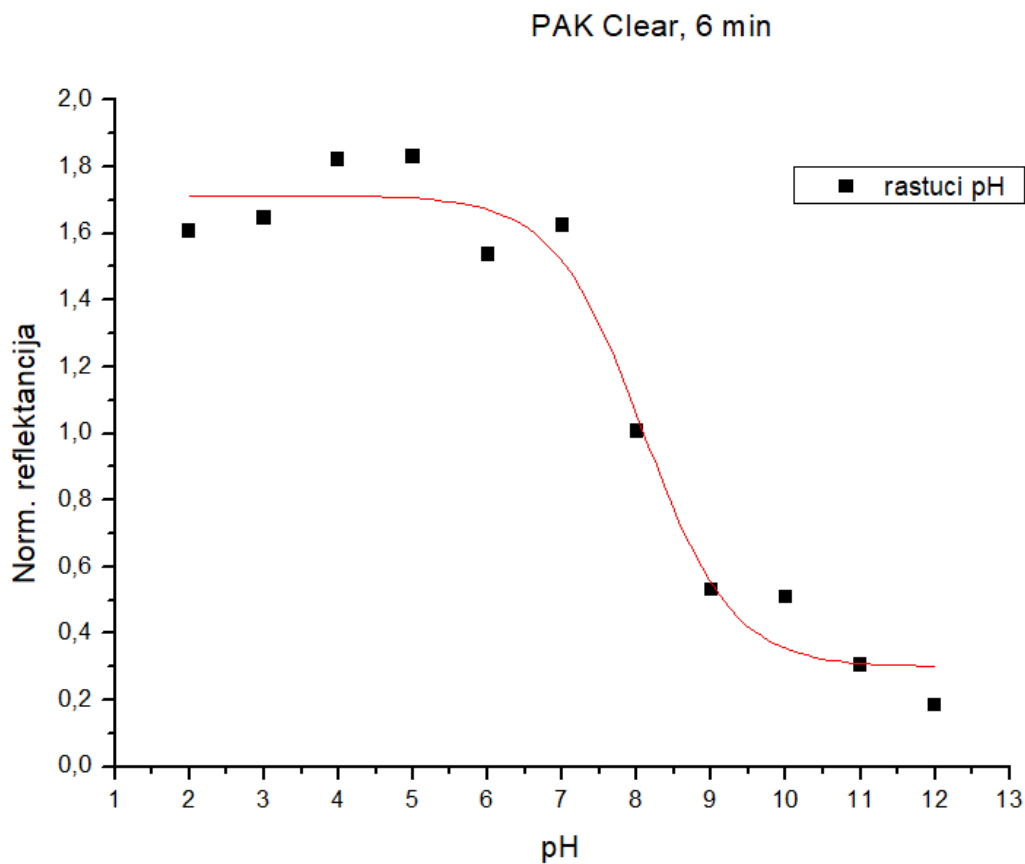
Z-PCABS odabran je za daljnja ispitivanja kojima su se testirale hipoteze o zadržavanju lužnatog pufera na površini pločica te duljini trajanja kondicioniranja u puferskim otopinama. Pretpostavka o nedovoljno dugom postupku kondicioniranja postojala je jer u protoniranom obliku indikator BCG ima jednu strukturu, dok u deprotoniranom obliku ima dvije rezonantne strukture koje mu daju veću stabilnost (slika 39). Iz toga razloga je s ovim materijalom odrađen cijeli dodatni set mjerenja kao što će biti prikazano u nastavku.



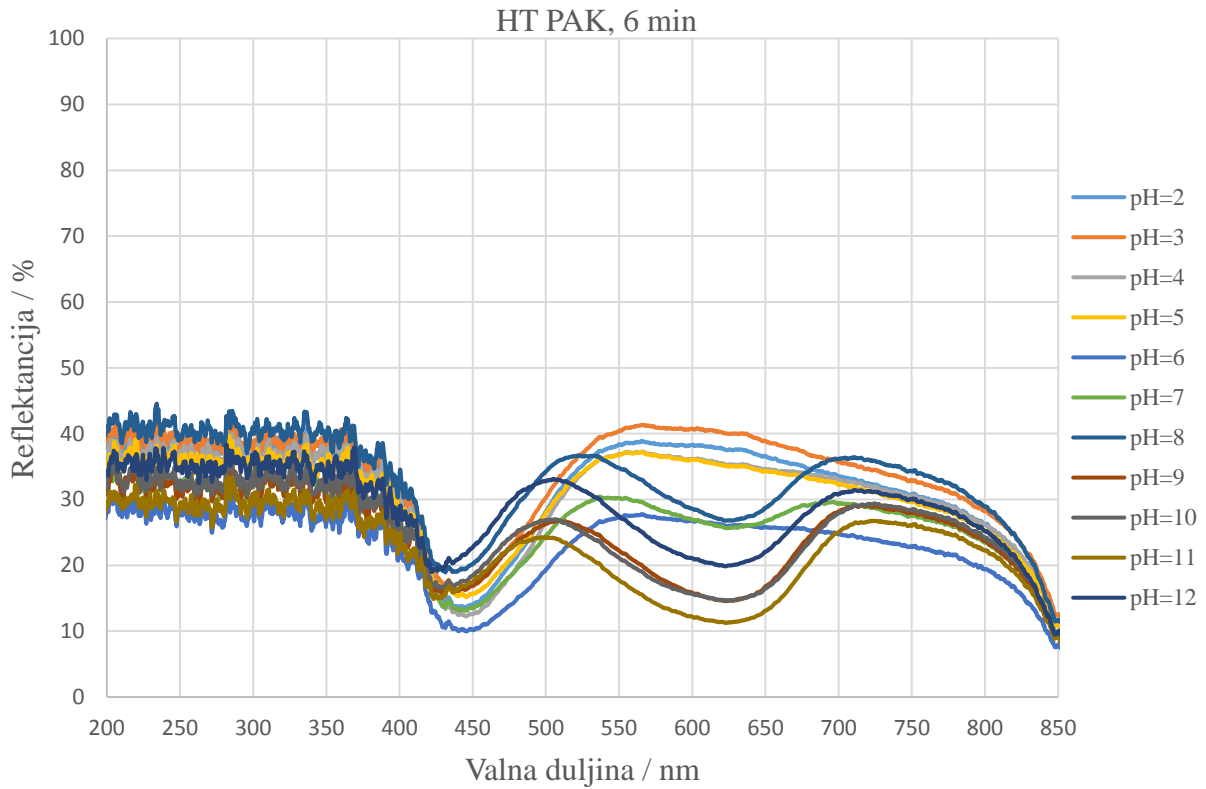
Slika 39. Prikaz indikatora bromkrezol zeleno (BCG) u protoniranom (lijevo) i deprotoniranom(desno) obliku [50]



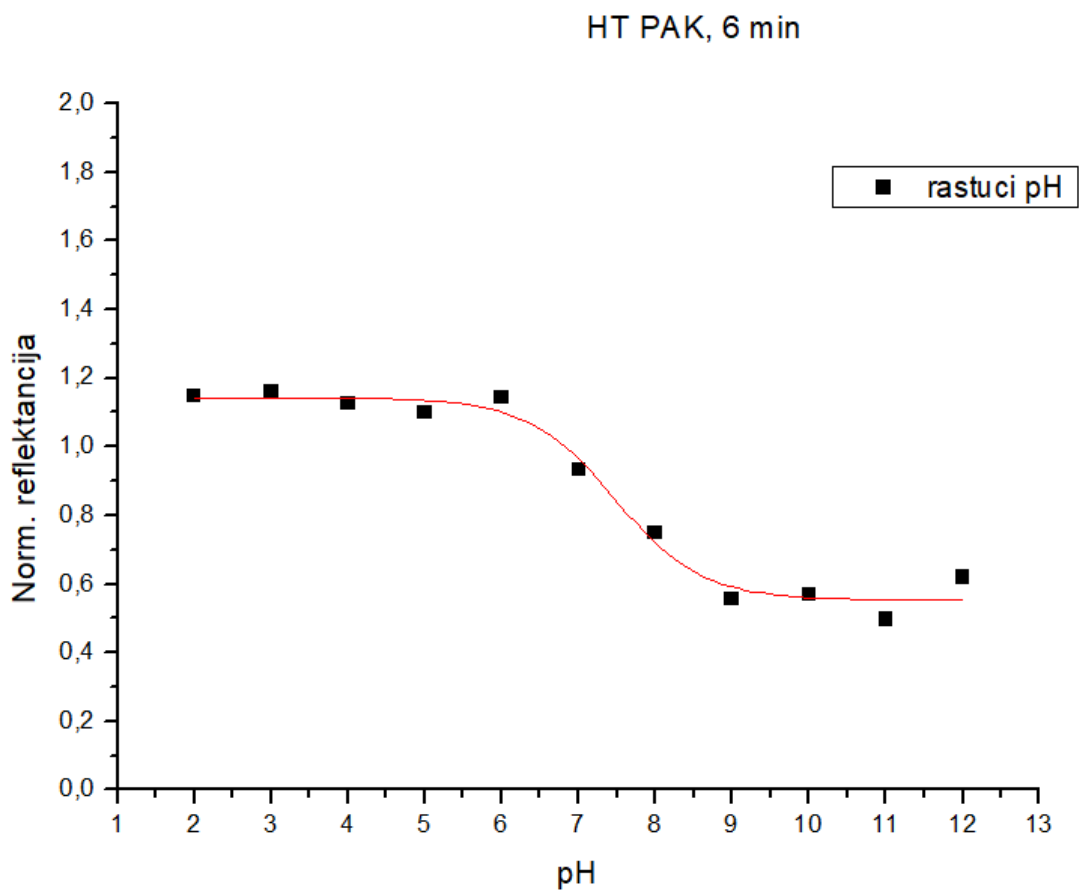
Slika 40. Spektrogram reflektancije filma BTf na materijalu PAK Clear u smjeru rastućeg pH



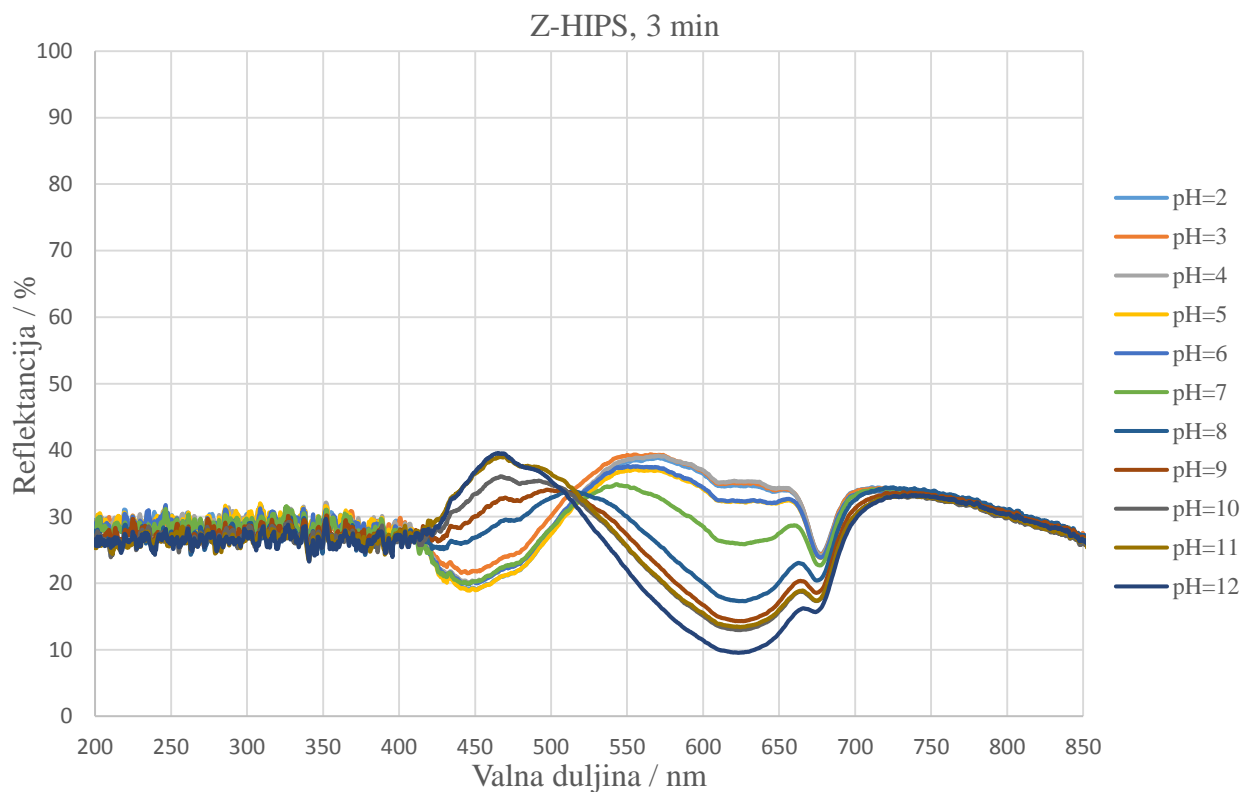
Slika 41. Titracijska krivulja filma BTf na materijalu PAK Clear



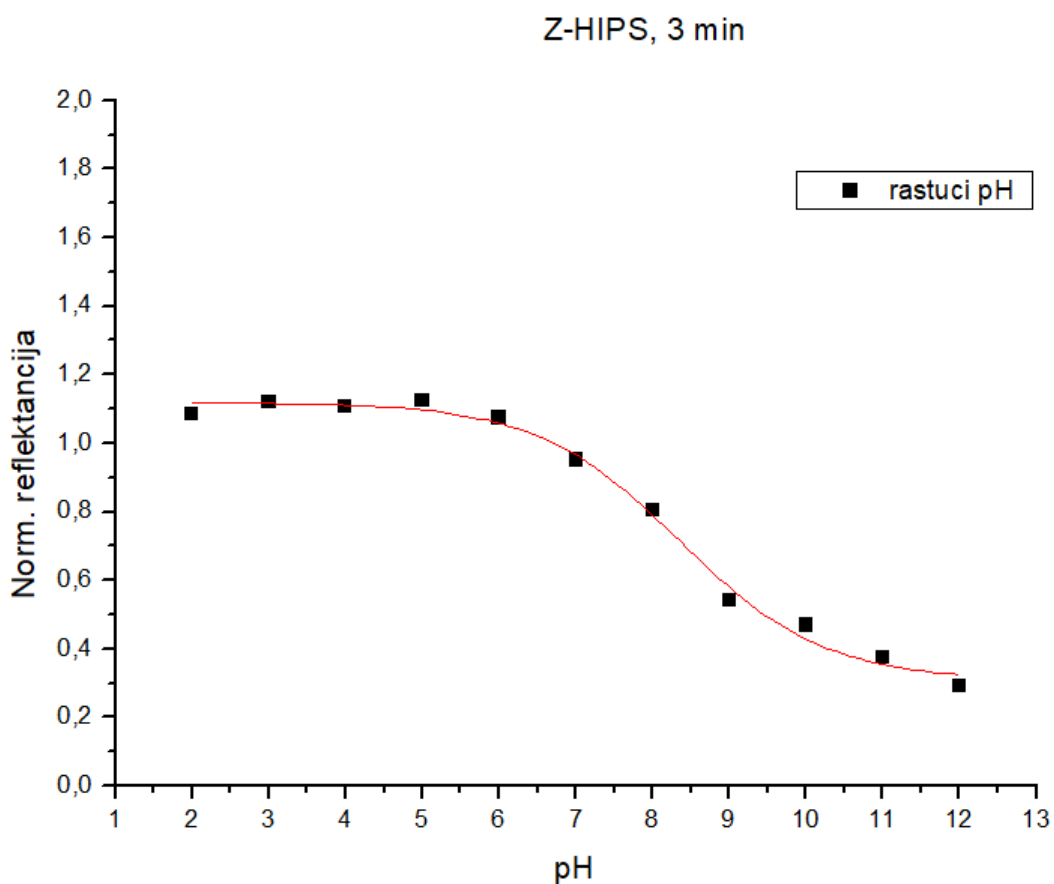
Slika 42. Spektrogram reflektancije filma BTF na materijalu HT PAK u smjeru rastoćeg pH



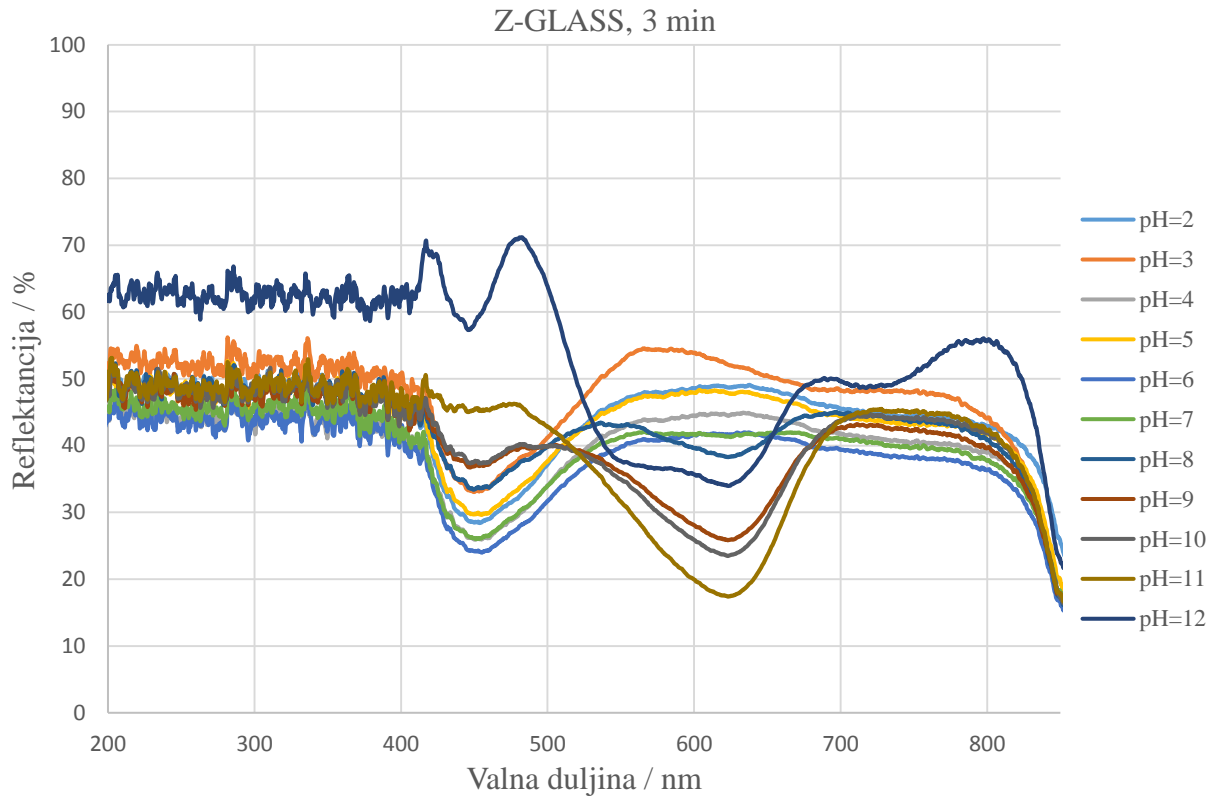
Slika 43. Titracijska krivulja filma BTF na materijalu HT PAK



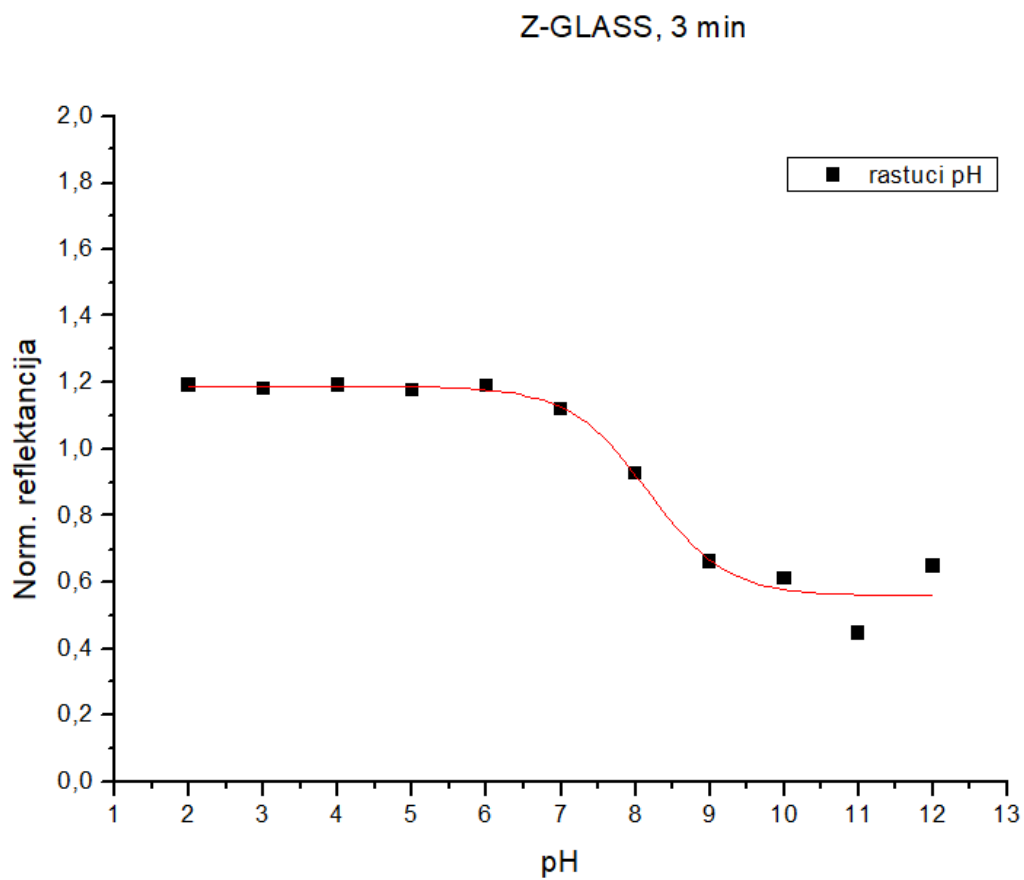
Slika 44. Spektrogram reflektancije filma BTF na materijalu Z-HIPS u smjeru rastućeg pH



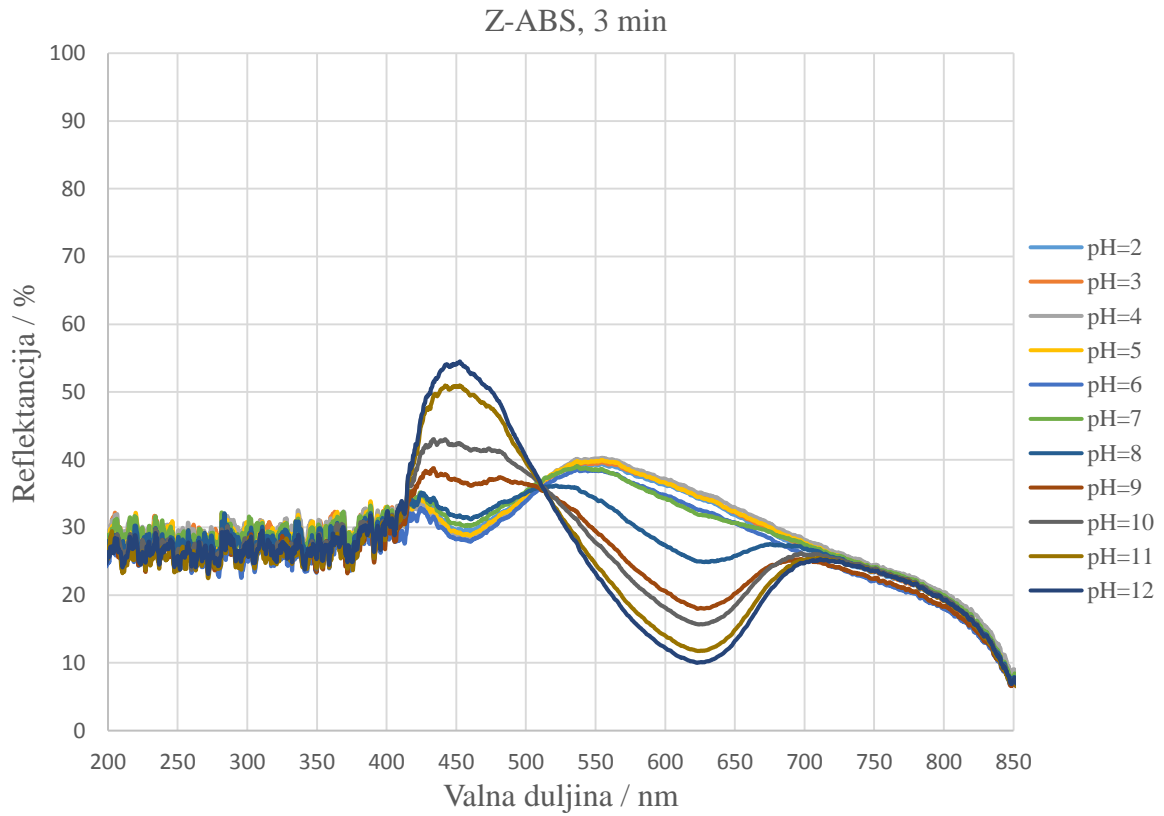
Slika 45. Titracijska krivulja filma BTF na materijalu Z-HIPS



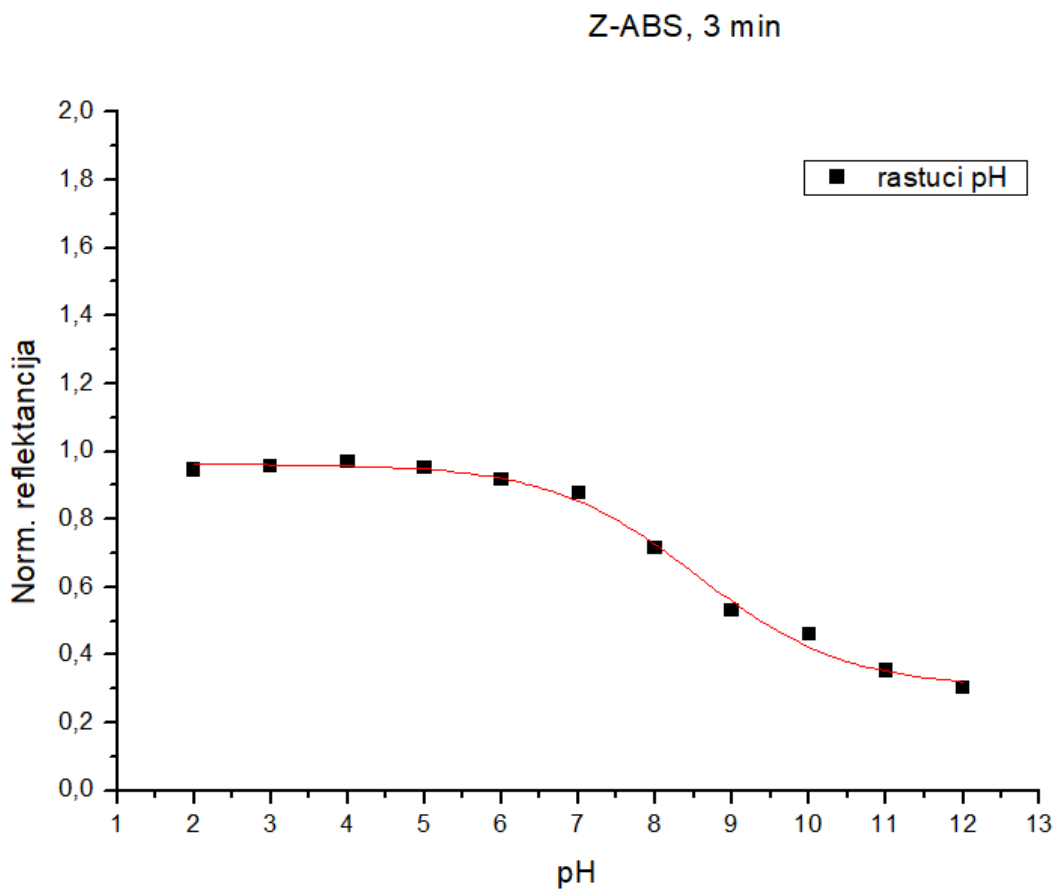
Slika 46. Spektrogram reflektancije filma BTF na materijalu Z-GLASS u smjeru rastućeg pH



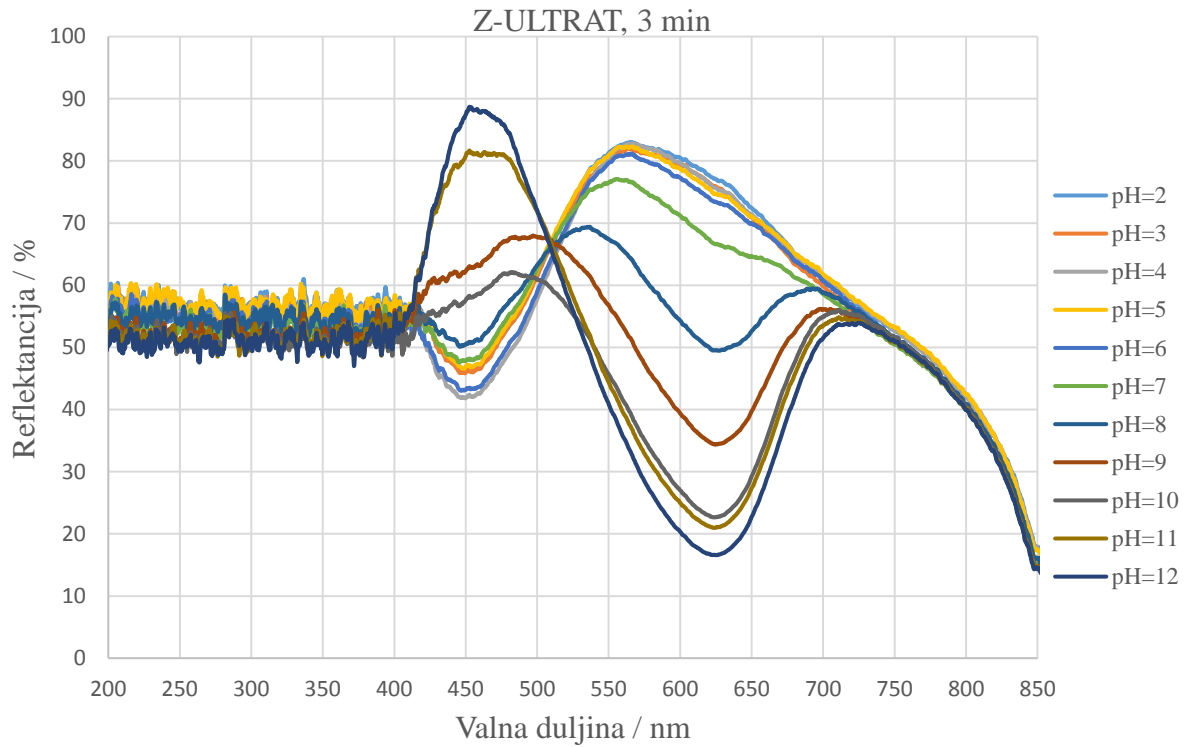
Slika 47. Titracijska krivulja filma BTF na materijalu Z-GLASS



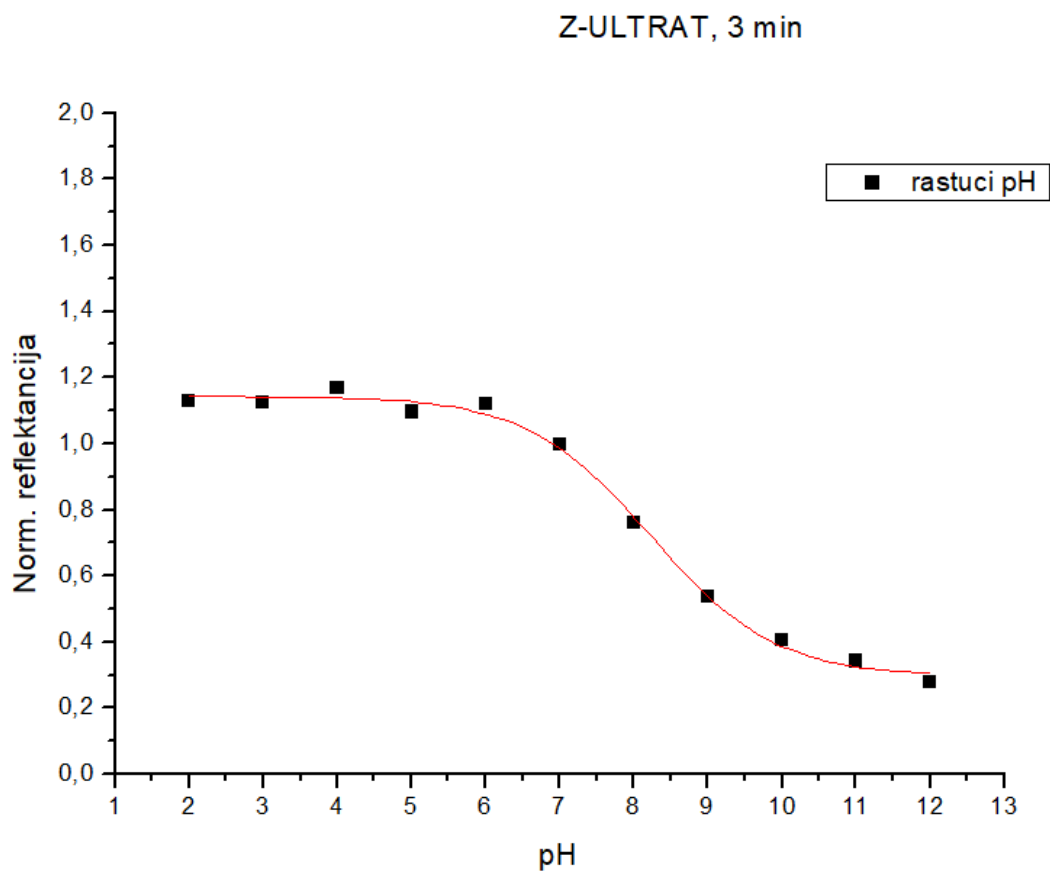
Slika 48. Spektrogram reflektancije filma BTf na materijalu Z-ABS u smjeru rastućeg pH



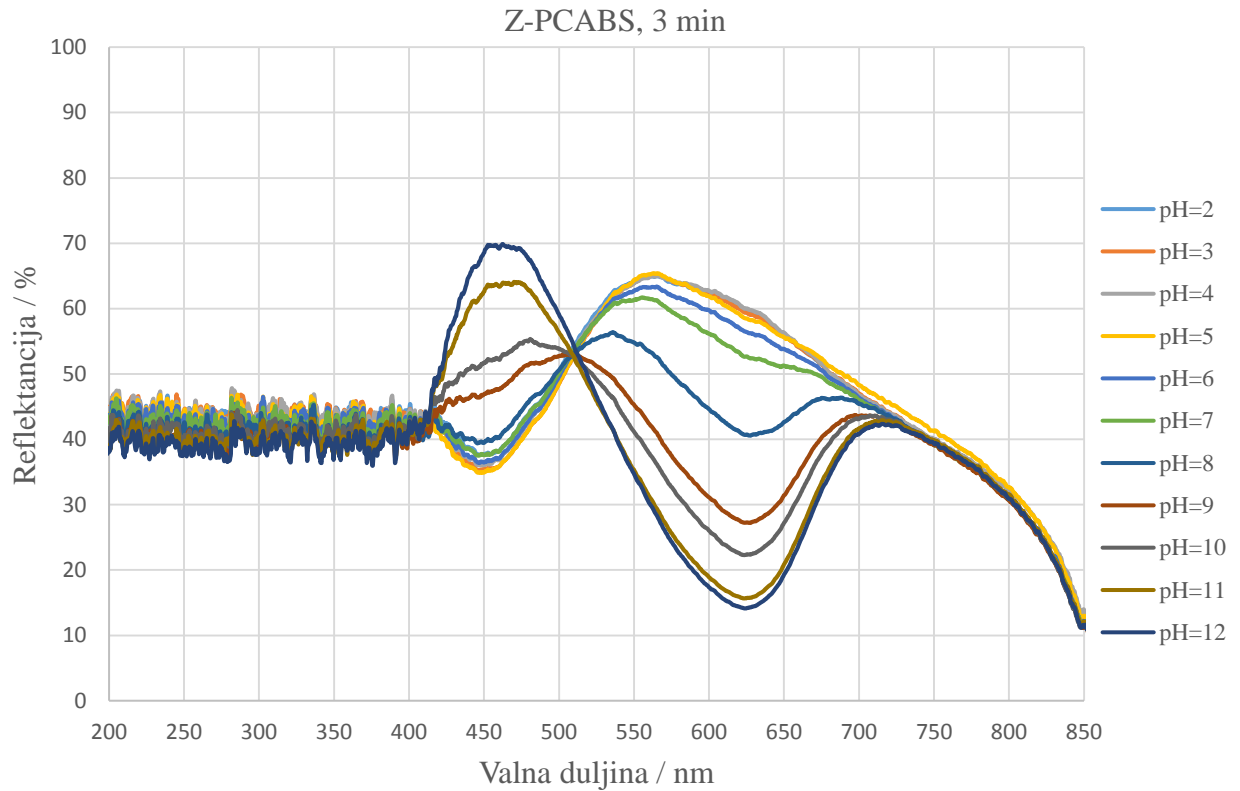
Slika 49. Titracijska krivulja filma BTf na materijalu Z-ABS



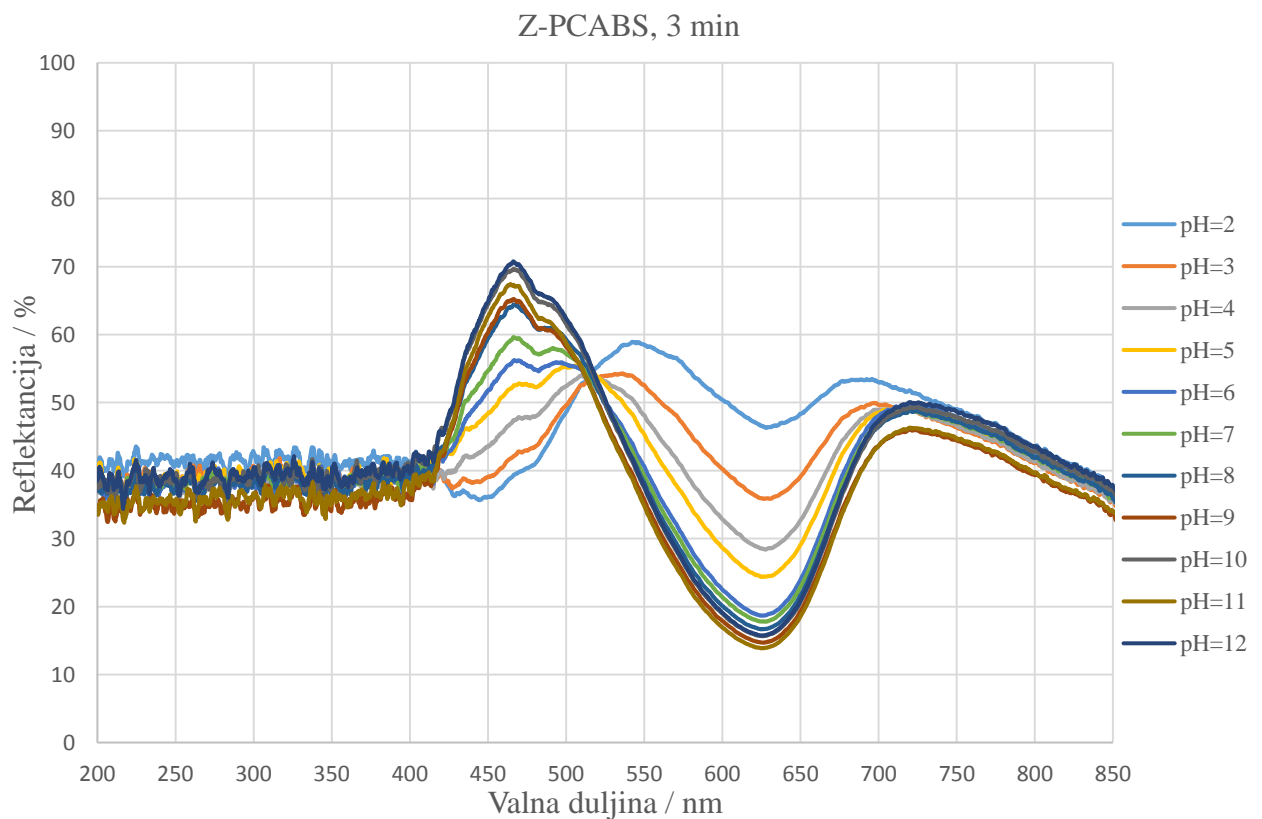
Slika 50. Spektrogram reflektancije filma BTF na materijalu Z-ULTRAT u smjeru rastaćeg pH



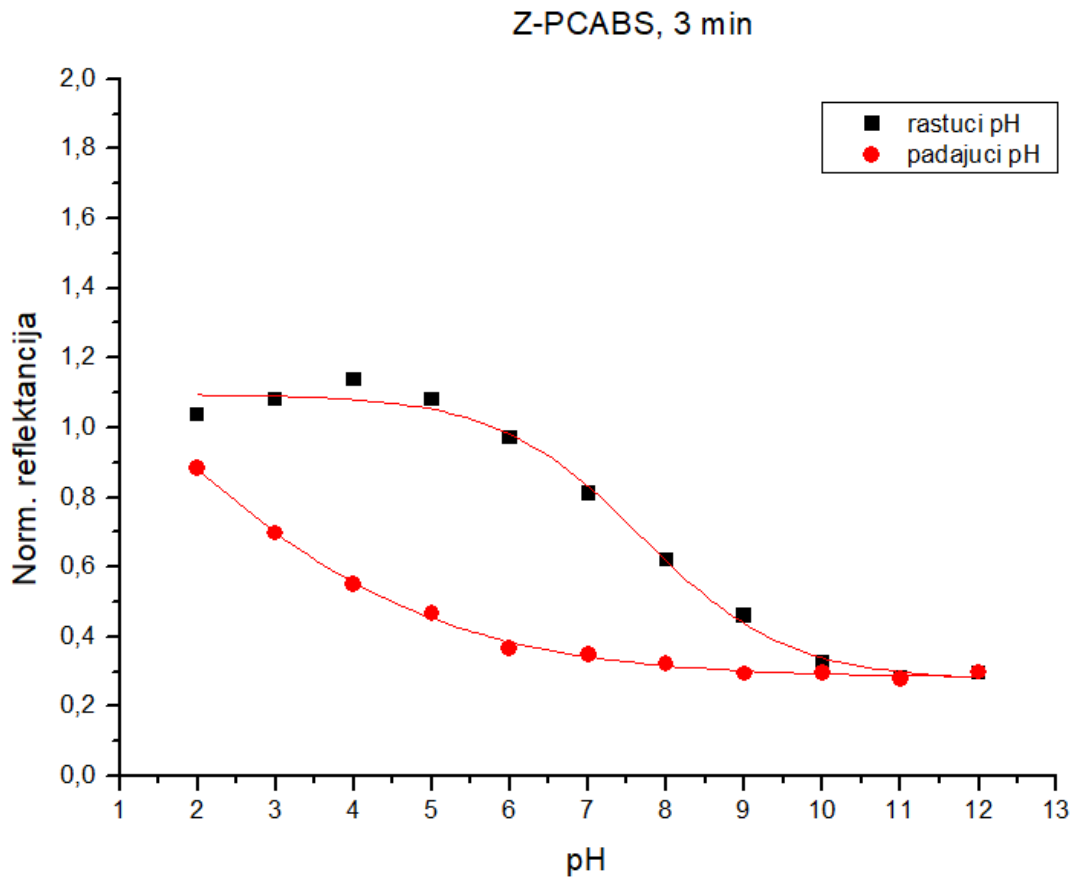
Slika 51. Titracijska krivulja filma BTF na materijalu Z-ULTRAT



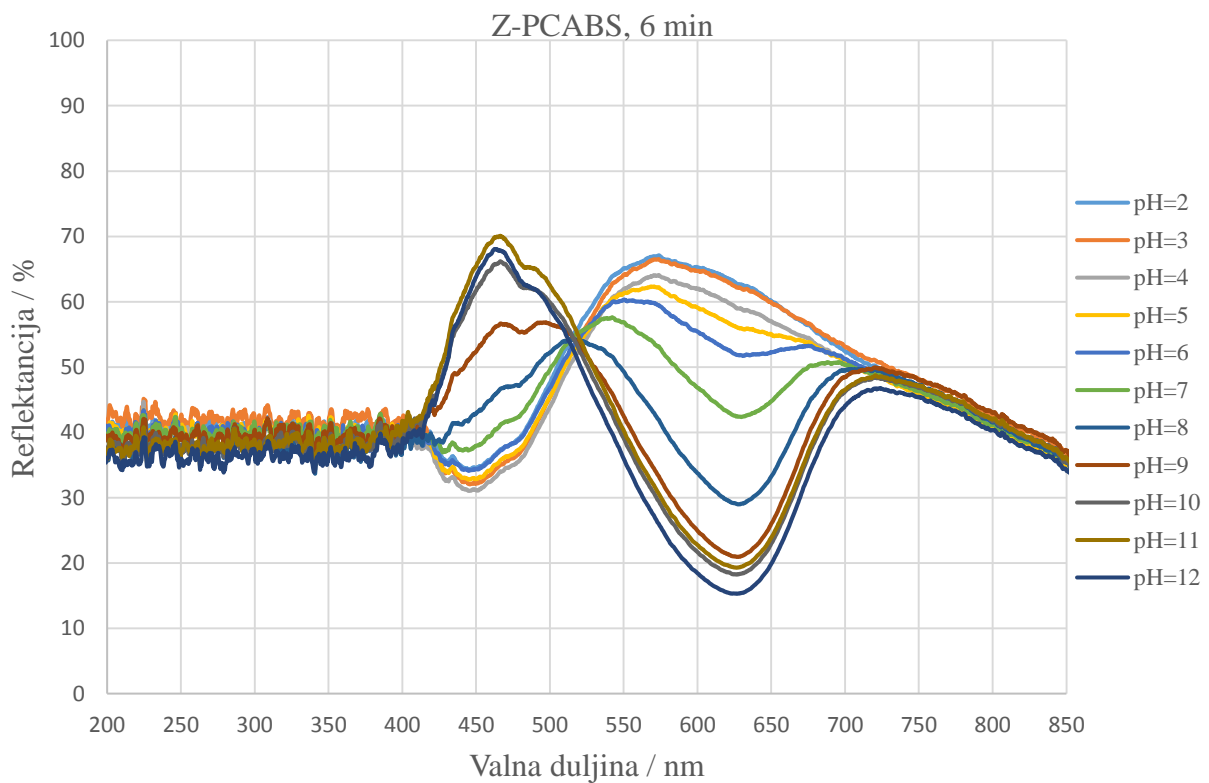
Slika 52. Spektrogram reflektancije filma BTF na materijalu Z-PCABS u smjeru rastućeg pH



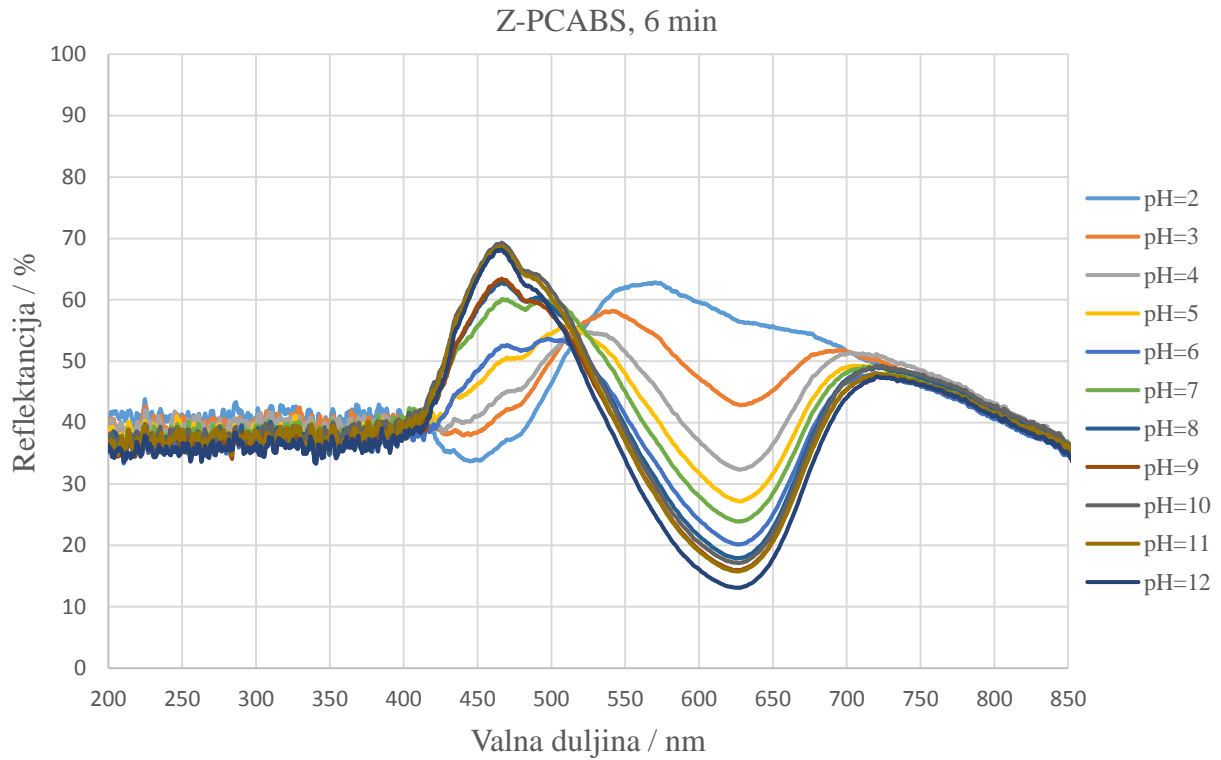
Slika 53. Spektrogram reflektancije filma BTF na materijalu Z-PCABS u smjeru padajućeg pH



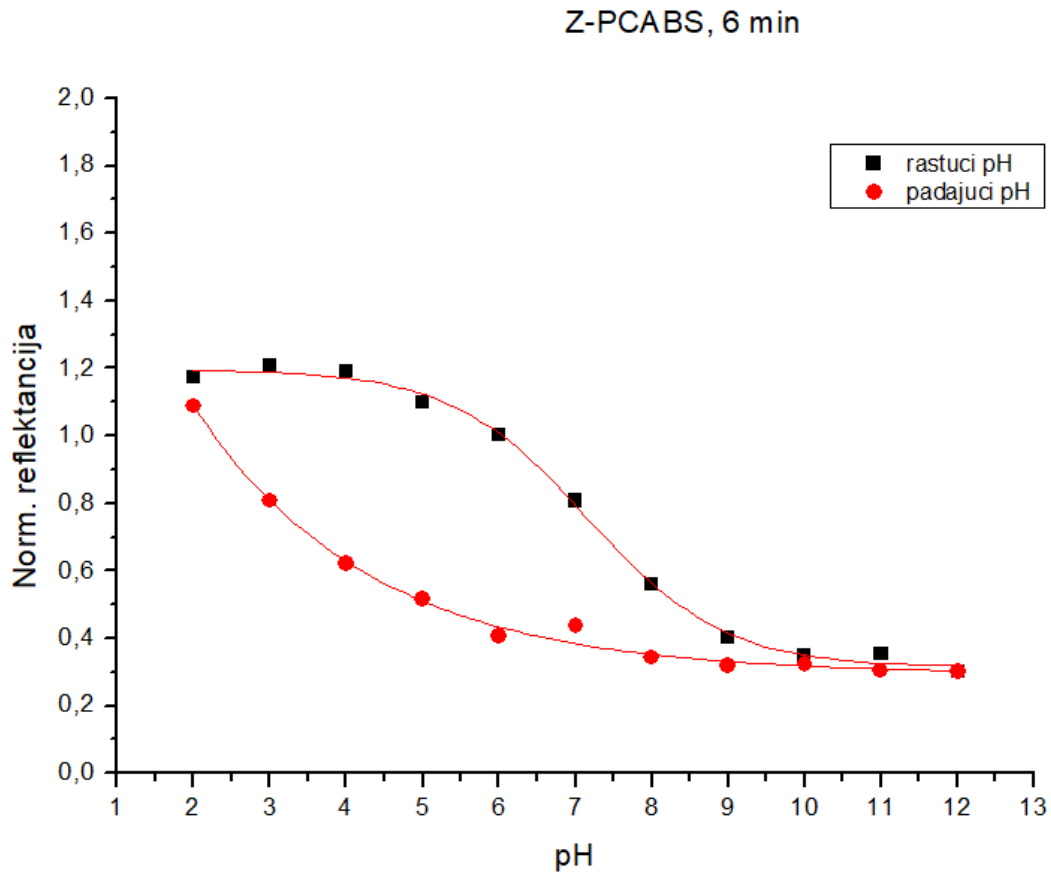
Slika 54. Usporedba titracijskih krivulja filma BTF na materijalu Z-PCABS



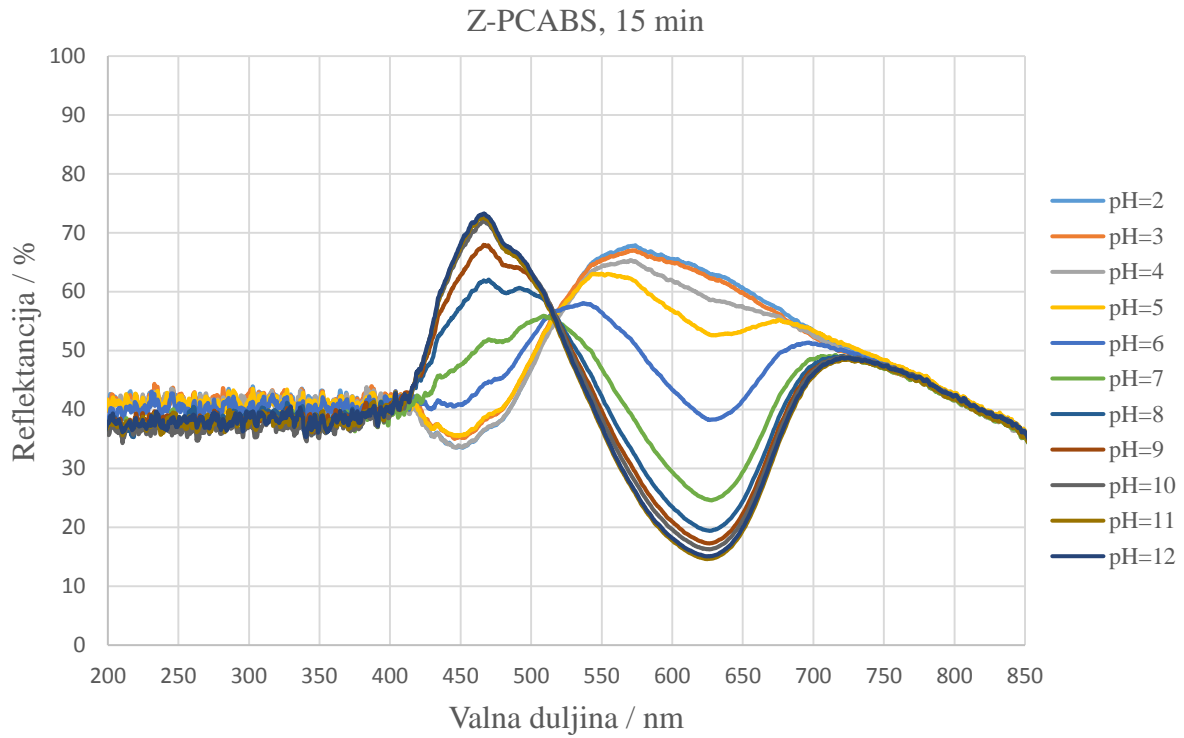
Slika 55. Spektrogram reflektancije filma BTF na materijalu Z-PCABS u smjeru rastućeg pH



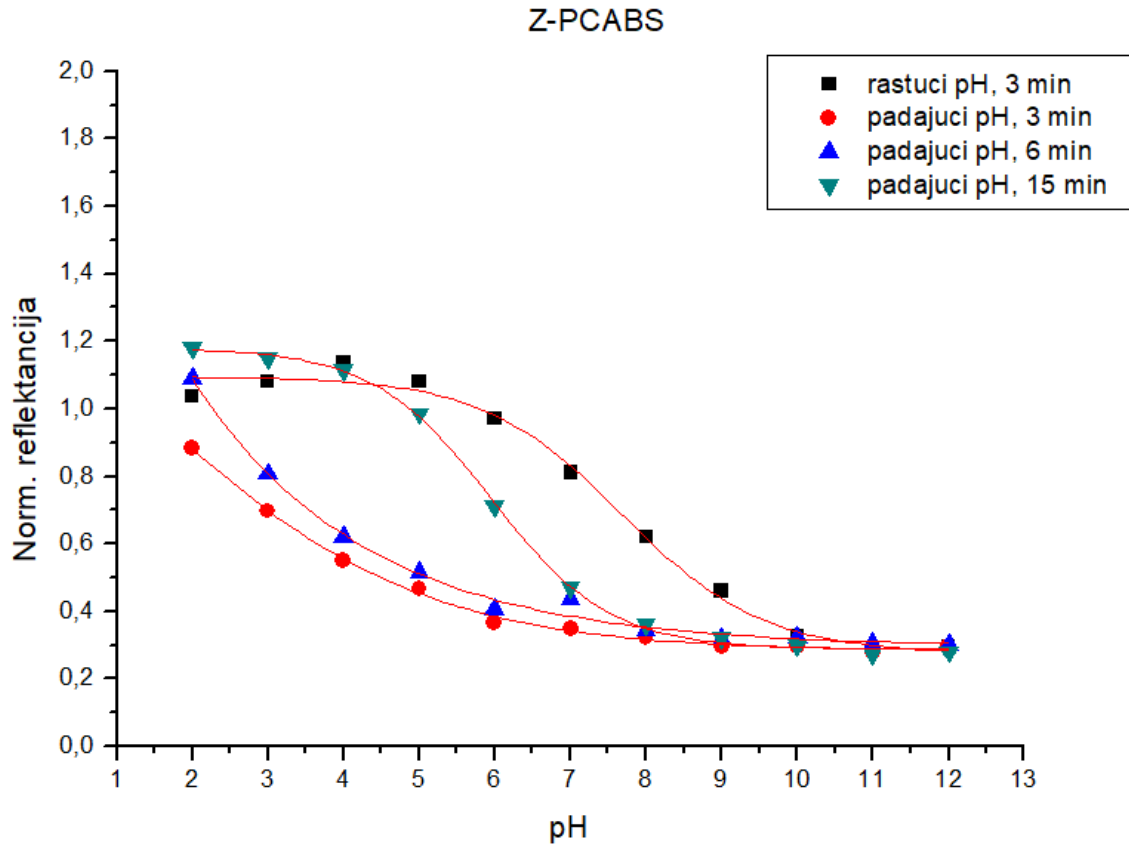
Slika 56. Spektrogram reflektancije filma BTF na materijalu Z-PCABS u smjeru padajućeg pH



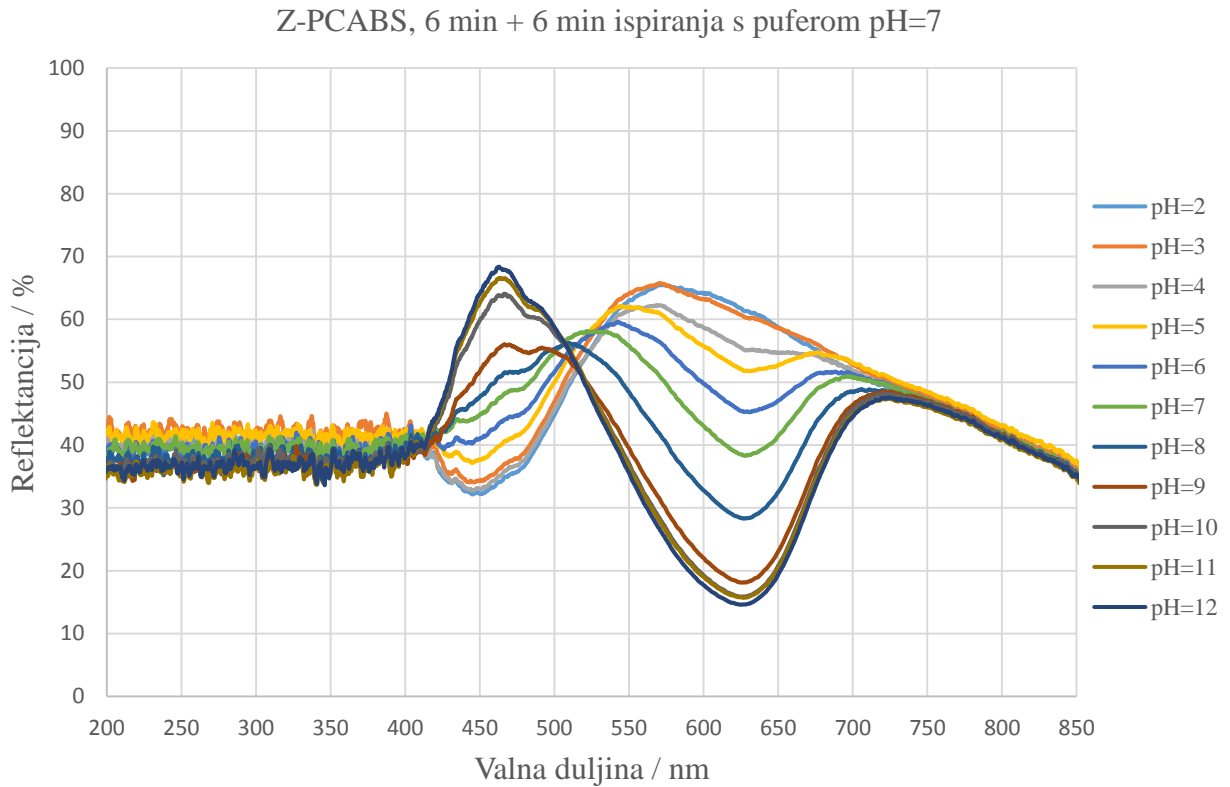
Slika 57. Usporedba titracijskih krivulja filma BTF na materijalu Z-PCABS



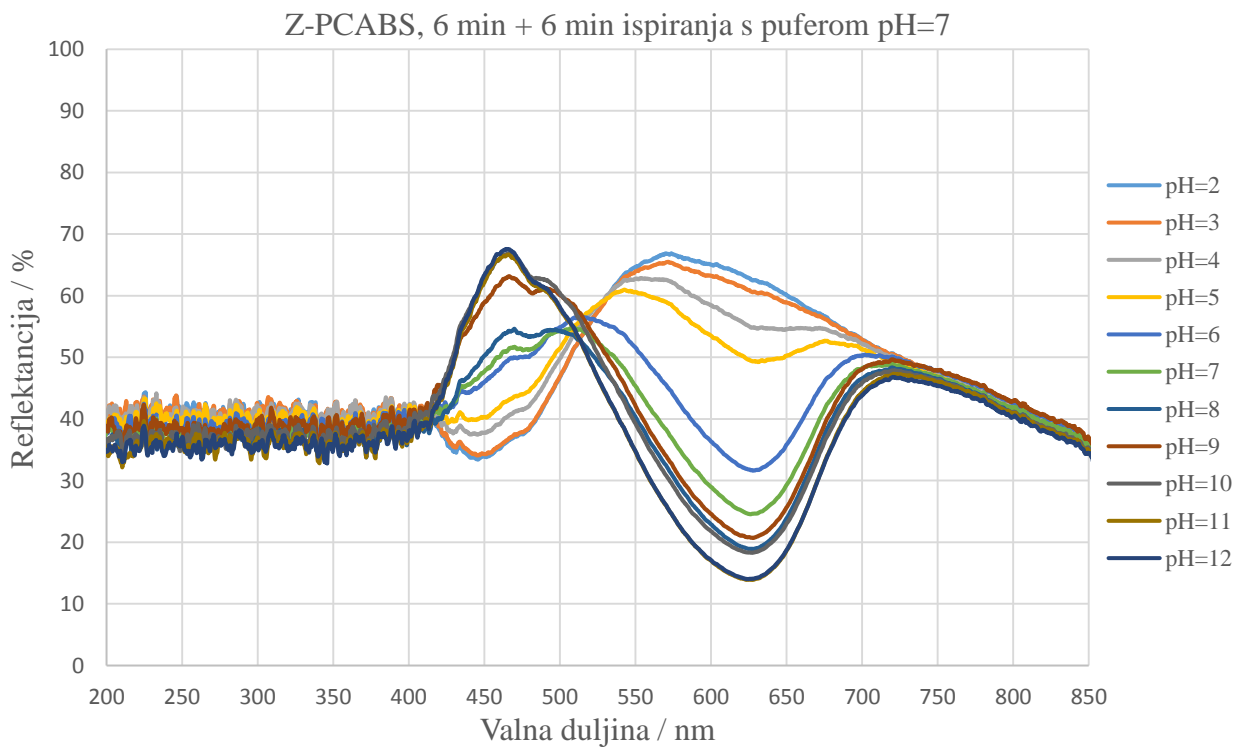
Slika 58. Spektrogram reflektancije filma BTF na materijalu Z-PCABS u smjeru padajućeg pH



Slika 59. Usporedba titracijskih krivulja filma BTF na materijalu Z-PCABS

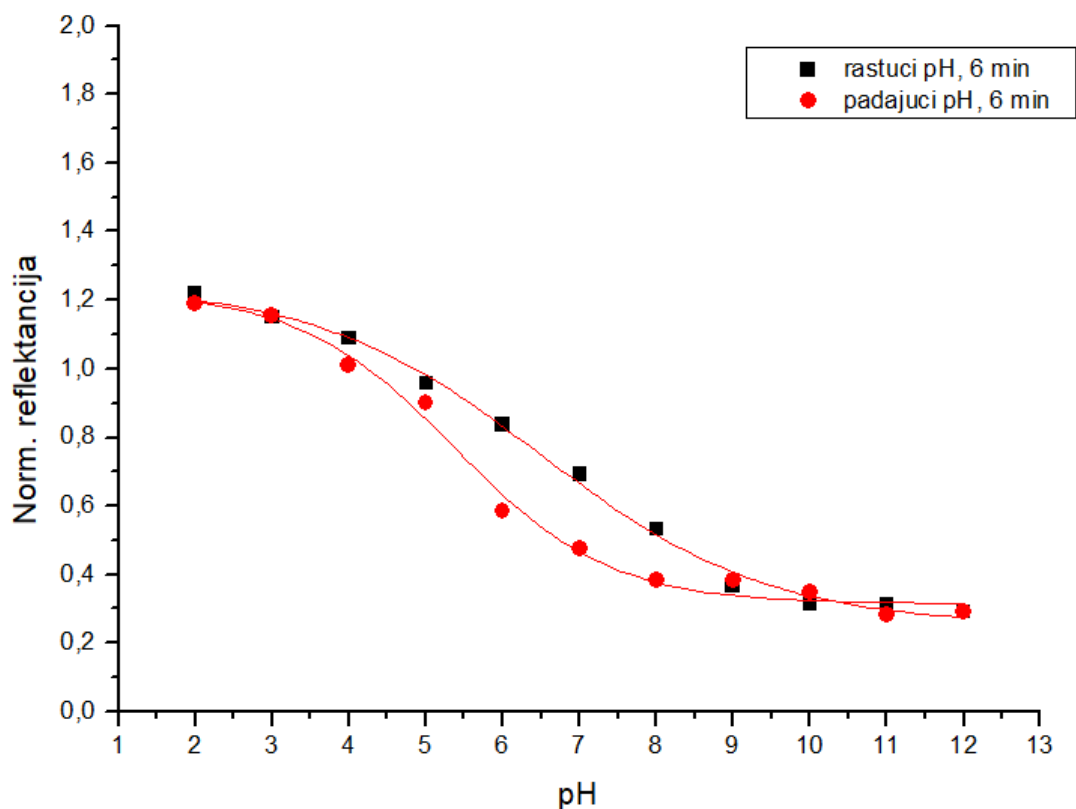


Slika 60. Spektrogram reflektancije filma BTf na materijalu Z-PCABS u smjeru rastućeg pH

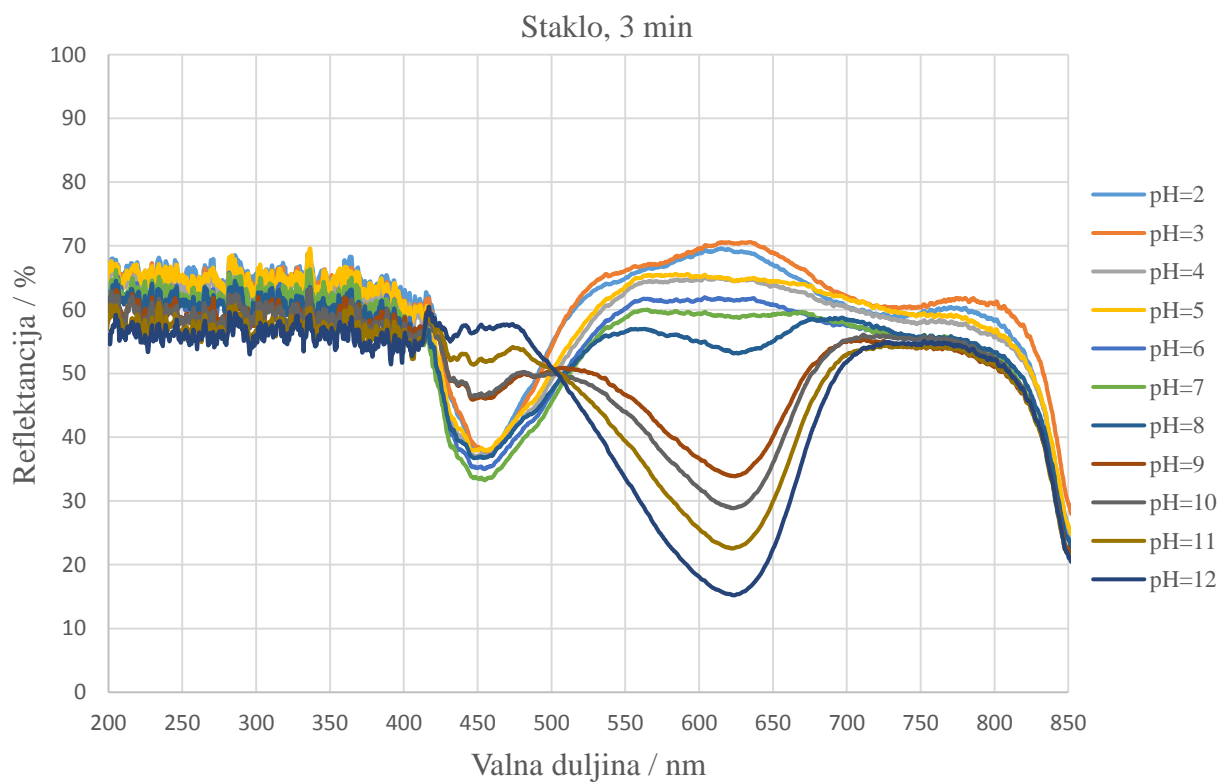


Slika 61. Spektrogram reflektancije filma BTf na materijalu Z-PCABS u smjeru padajućeg pH

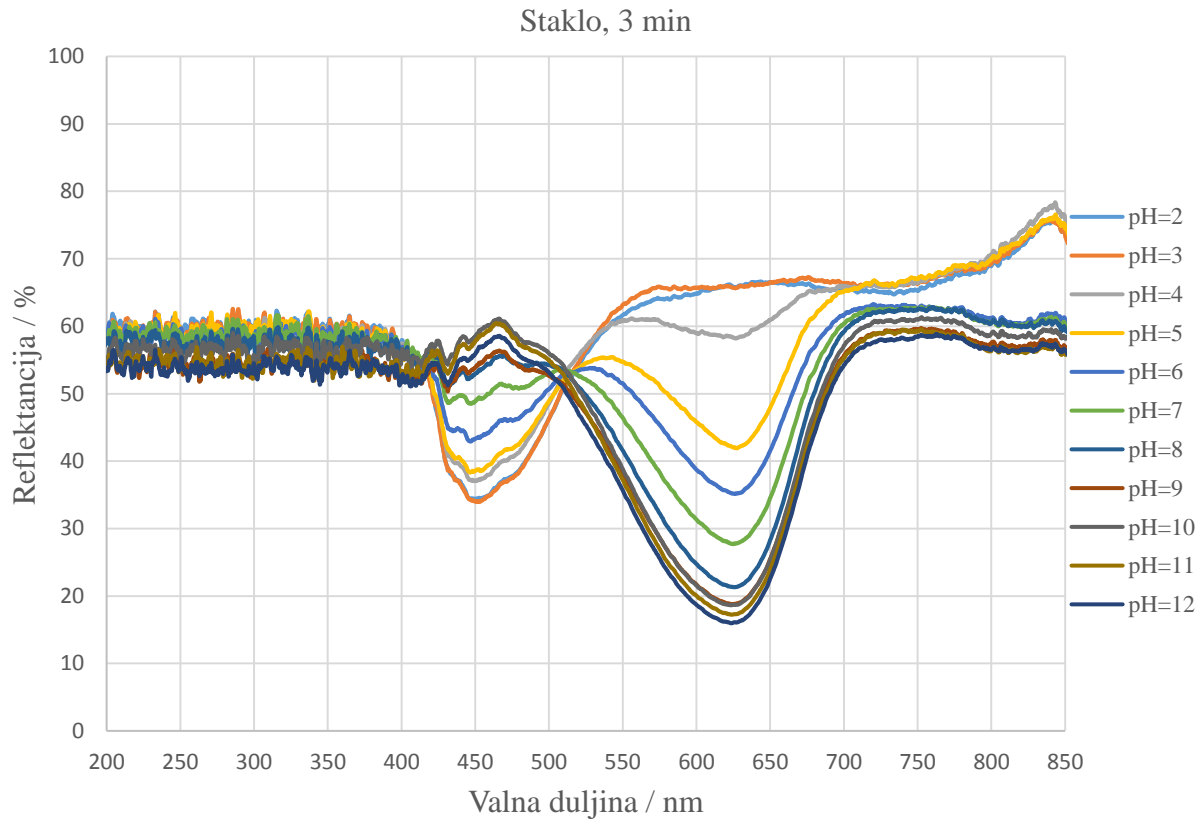
Z-PCABS uz ispiranje s pH=7



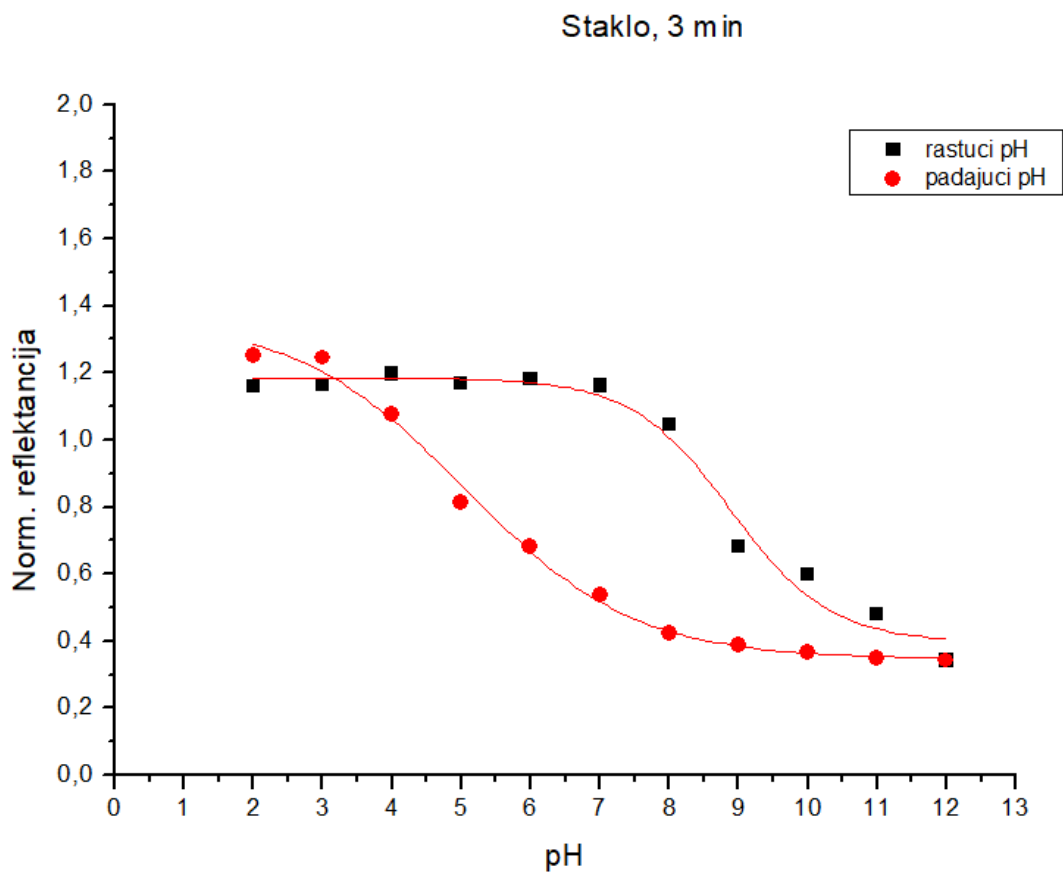
Slika 62. Usporedba titracijskih krivulja filma BTF na materijalu Z-PCABS



Slika 63. Spektrogram reflektancije filma BTF na staklu u smjeru rastućeg pH



Slika 64. Spektrogram reflektancije filma BTF na staklu u smjeru padajućeg pH



Slika 65. Usporedba titracijskih krivulja filma BTF na staklu

Tablica 5. Očitane vrijednosti pKa iz titracijskih krivulja filma BTF

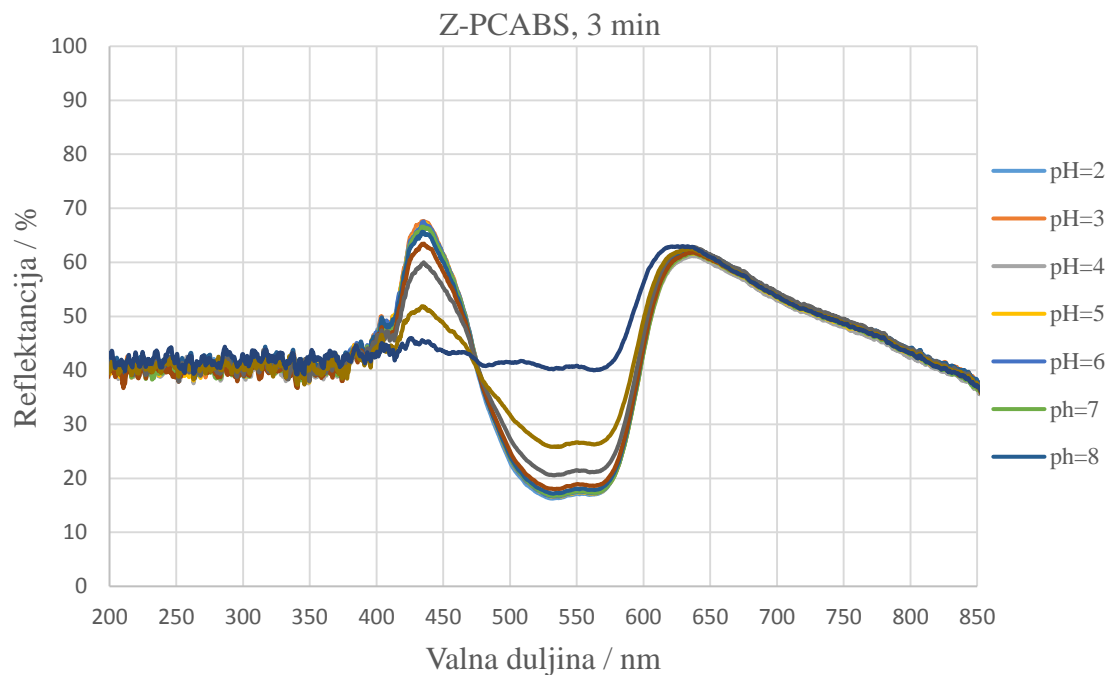
	Ispitani materijali						
	Z-GLASS	Z-ABS	Z-ULTRAT	Z-HIPS	PAK Clear	HT PAK	Staklo
Vrijeme kondicioniranja / minuta	3	3	3	3	6	6	3
pKa u smjeru rastućeg pH	8,17	8,55	8,24	8,36	8,09	7,47	8,89
pKa u smjeru padajućeg pH	/	/	/	/	/	/	5,05
ΔpKa	/	/	/	/	/	/	3,84

Tablica 6. Očitane vrijednosti pKa iz titracijskih krivulja filma BTF na materijalu Z-PCABS

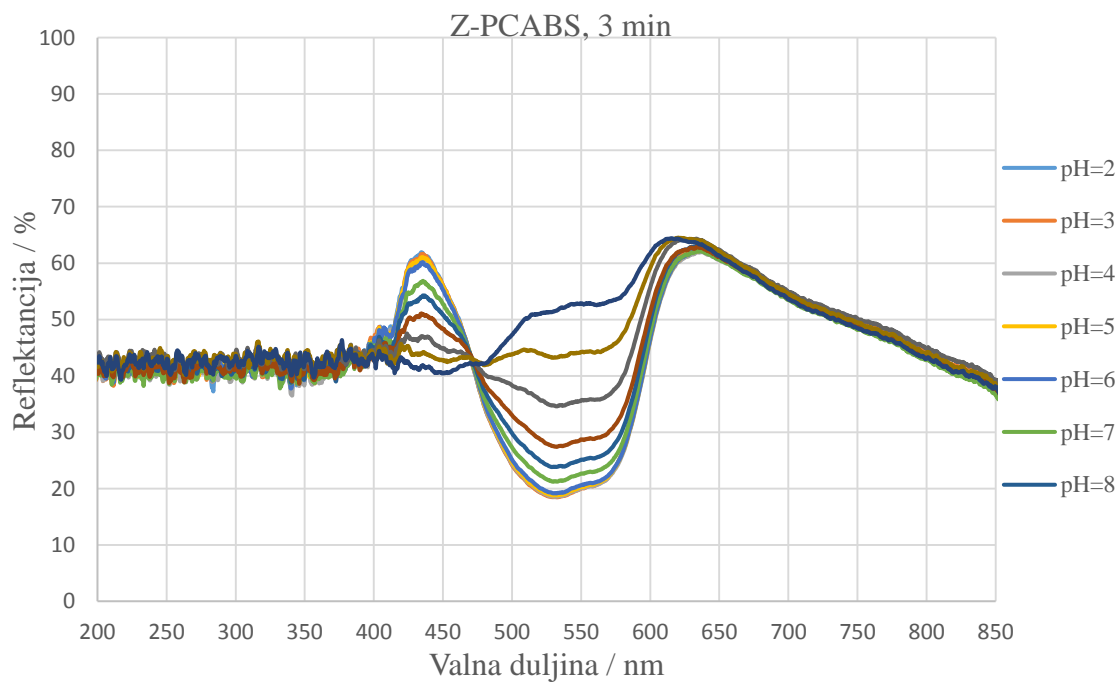
	Ispitani materijal			
	Z-PCABS	Z-PCABS	Z-PCABS	Z-PCABS + ispiranje s pH=7
Vrijeme kondicioniranja / minuta	3	6	15	6 + 6
pKa u smjeru rastućeg pH	7,69	7,16	/	6,50
pKa u smjeru padajućeg pH	1,50	2,76	5,95	5,37
ΔpKa	6,19	4,40	/	1,13

4.2.5. Film (MTF) – TEOS, TMFS, EtOH i MR

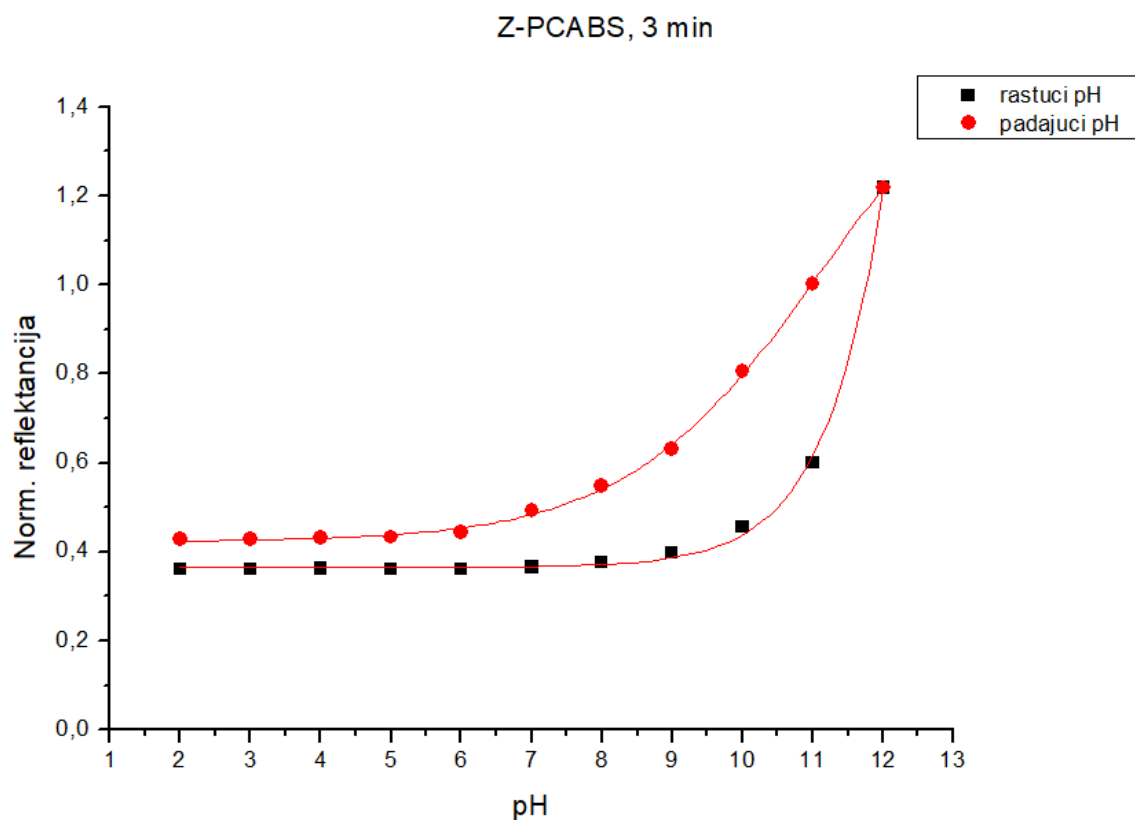
Na slikama 66 do 83 dani su snimljeni spektri reflektancije i pripadajuće titracijske krivulje za film MTF. Vrijednosti normalizirane reflektancije koje su korištene za izradu titracijskih krivulja dobivene su dijeljenjem reflektancije na 530 nm s reflektancijom na 470 nm.



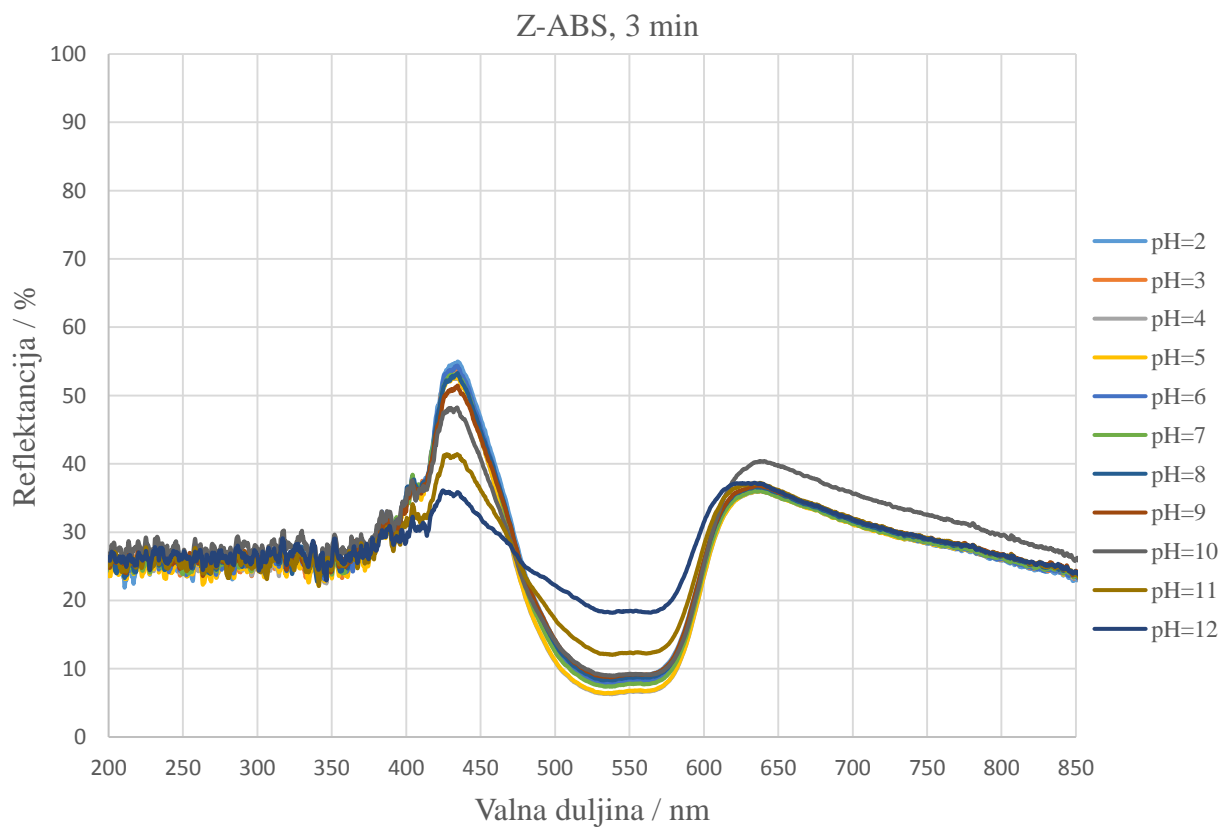
Slika 66. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu Z-PCABS u smjeru rastućeg pH



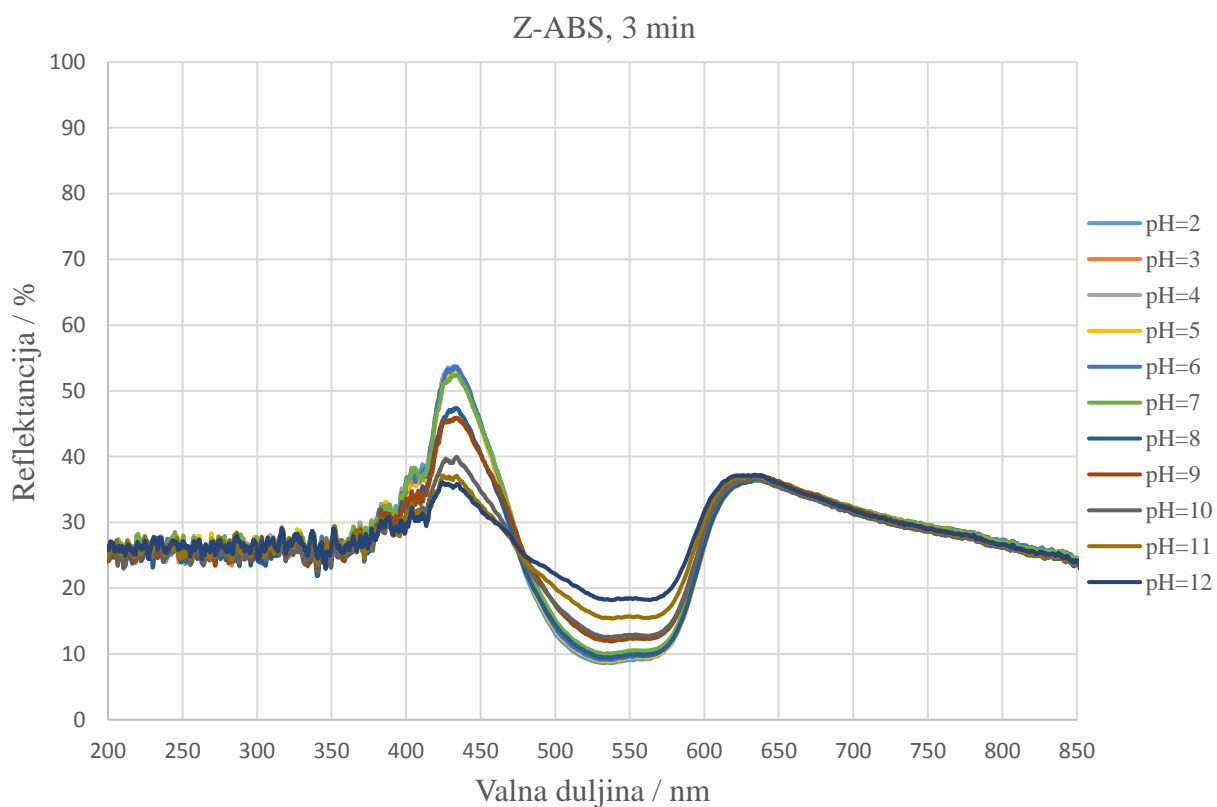
Slika 67. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu Z-PCABS u smjeru padajućeg pH



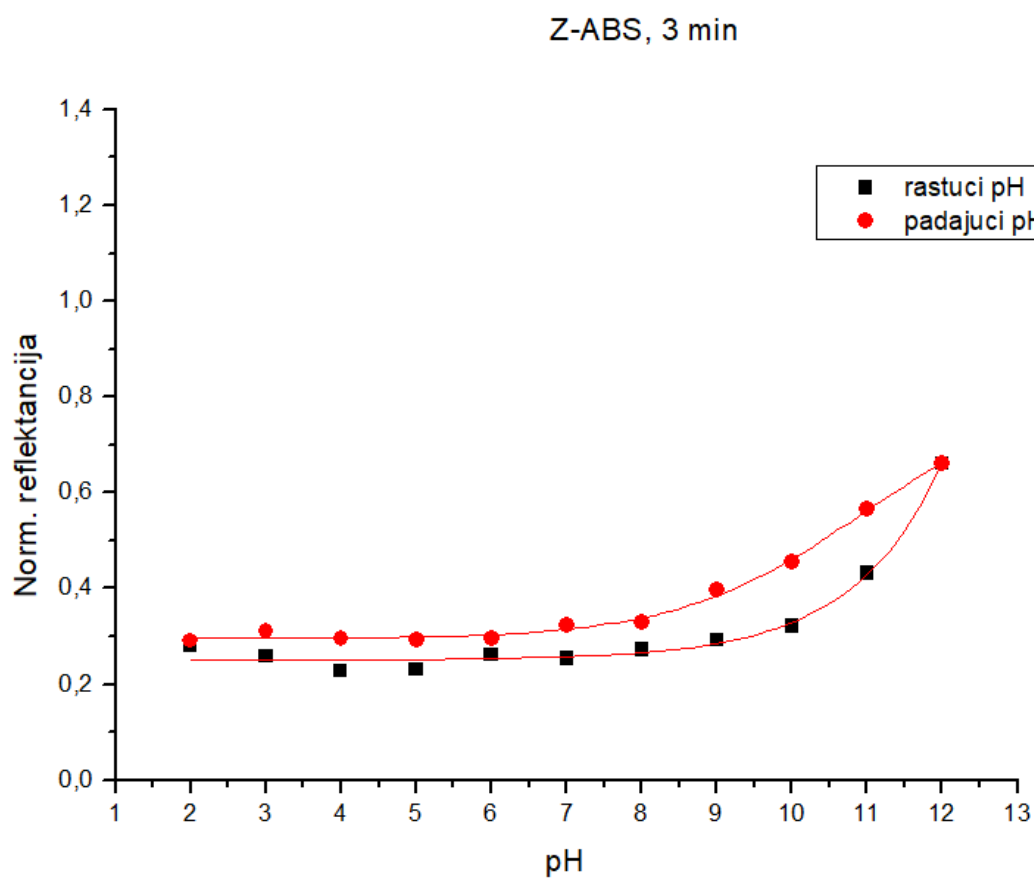
Slika 68. Usporedba titracijskih krivulja filma MTF na materijalu Z-PCABS



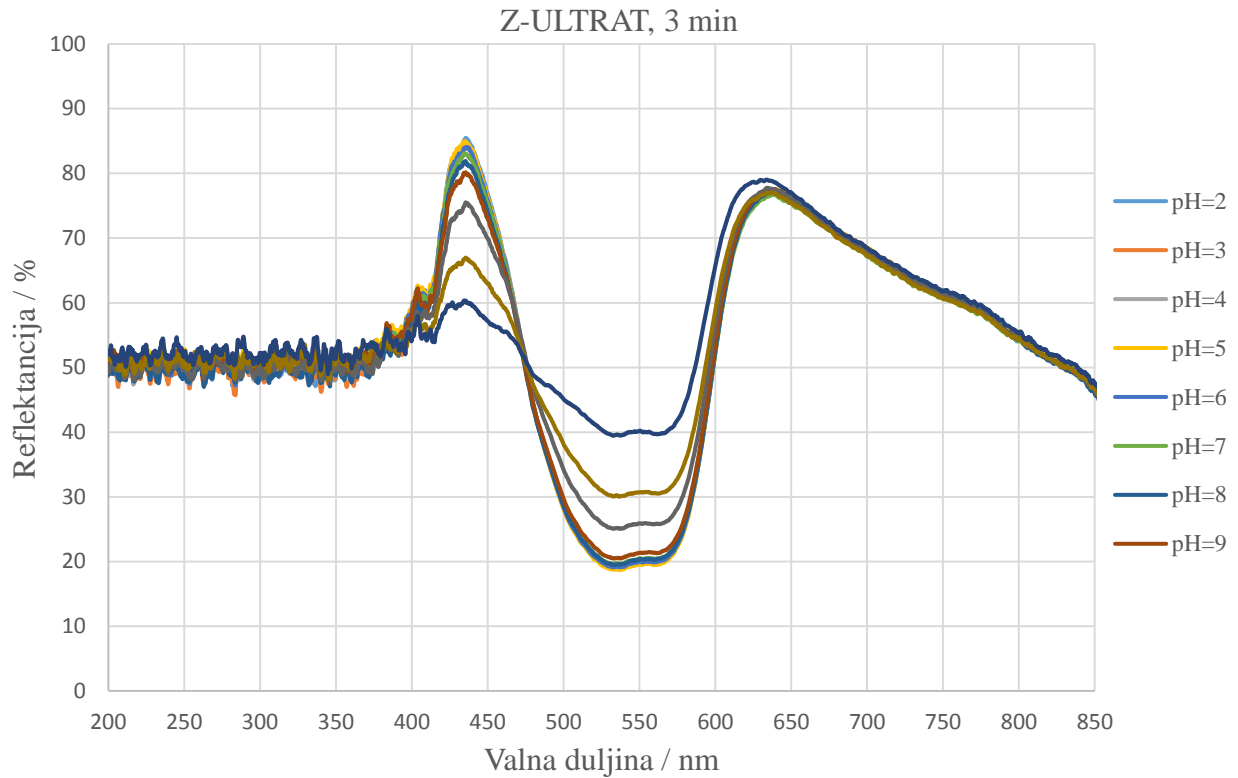
Slika 69. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu Z-ABS u smjeru rastućeg pH



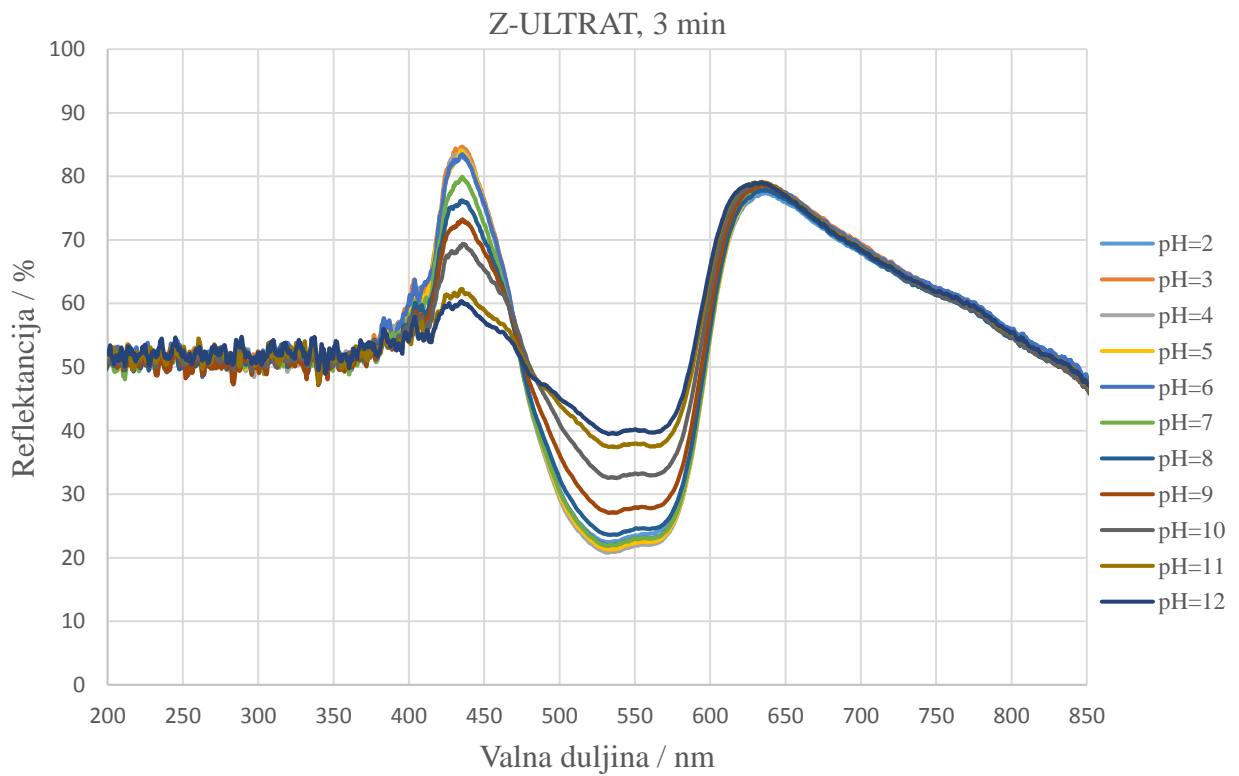
Slika 70. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu Z-ABS u smjeru padajućeg pH



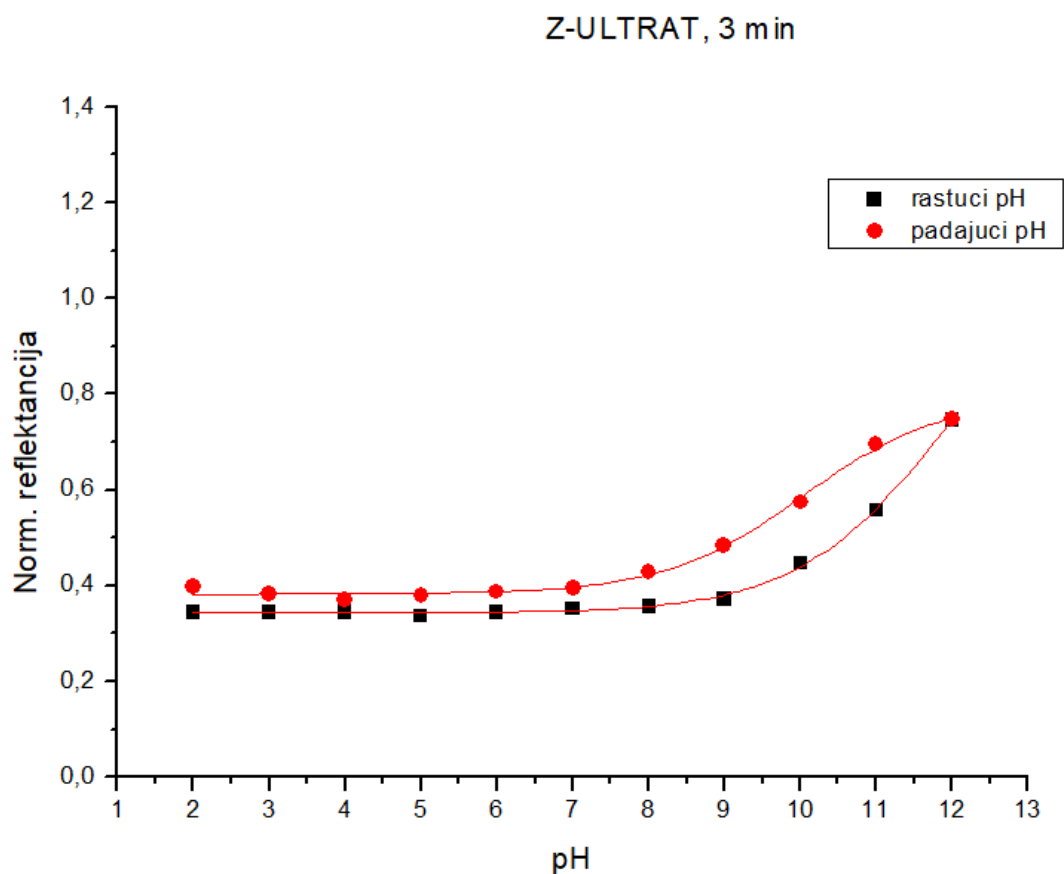
Slika 71. Usporedba titracijskih krivulja filma MTF na materijalu Z-ABS



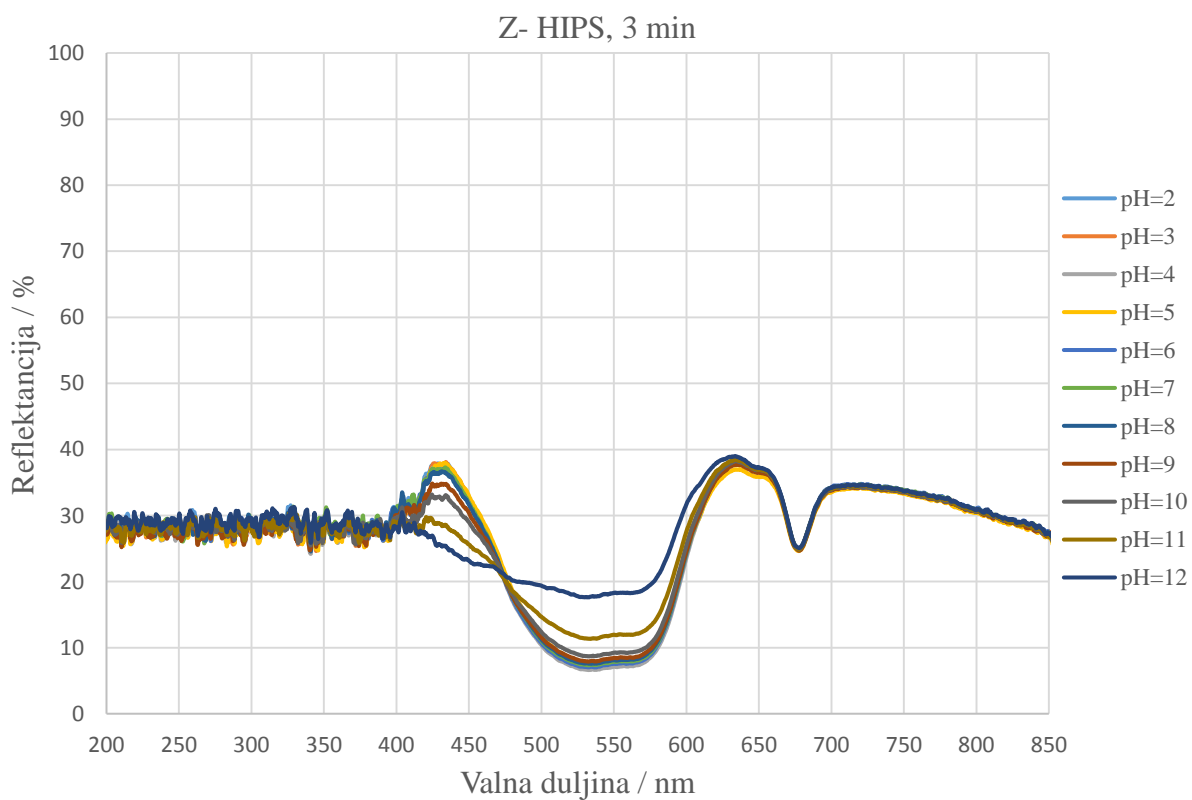
Slika 72. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu Z-ULTRAT u smjeru rastaćeg pH



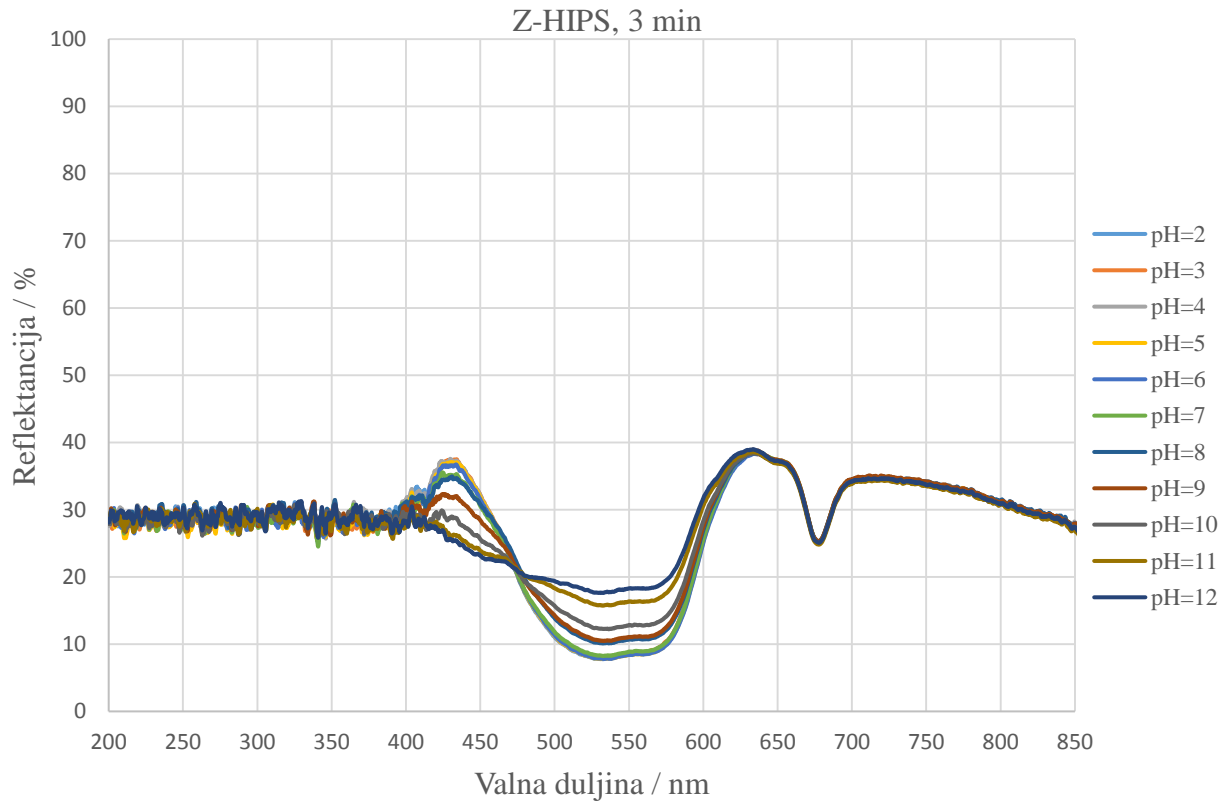
Slika 73. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu Z-ULTRAT u smjeru padajućeg pH



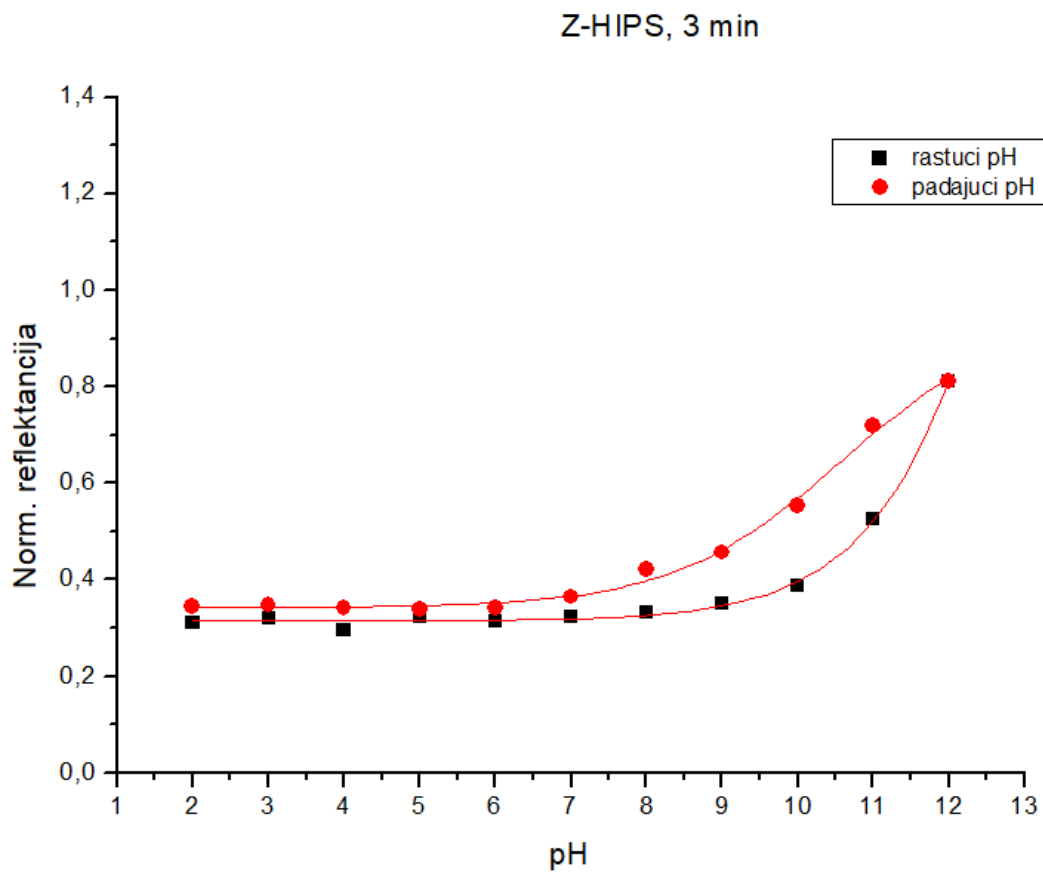
Slika 74. Usporedba titracijskih krivulja filma MTF na materijalu Z-ULTRAT



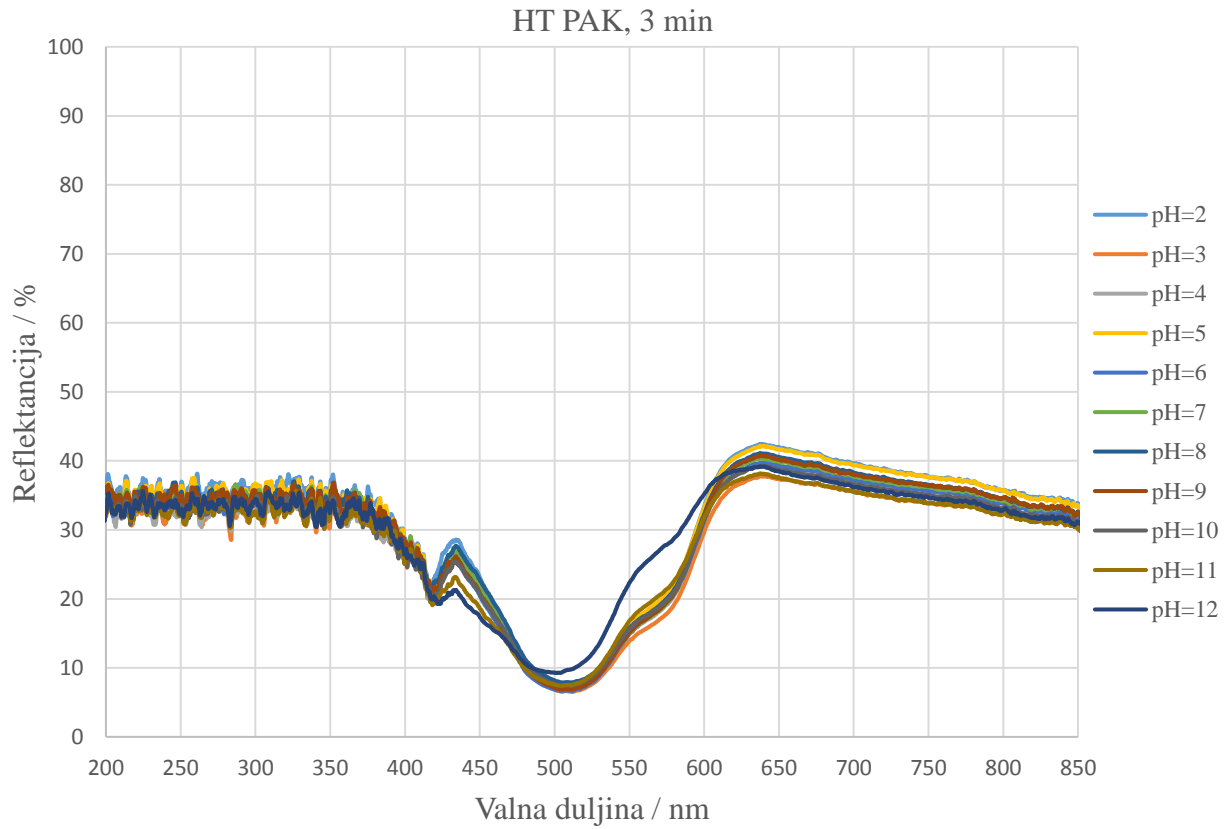
Slika 75. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu Z-HIPS u smjeru rastućeg pH



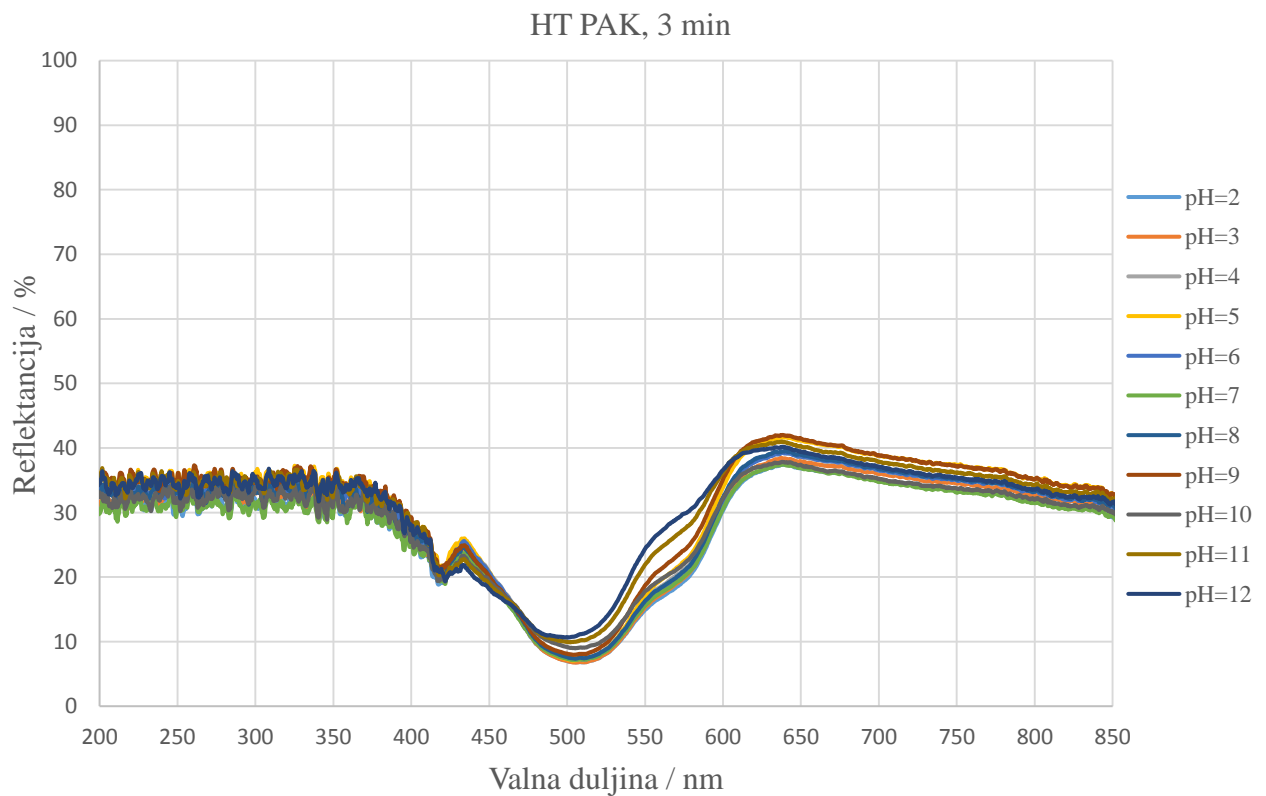
Slika 76. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu Z-HIPS u smjeru padajućeg pH



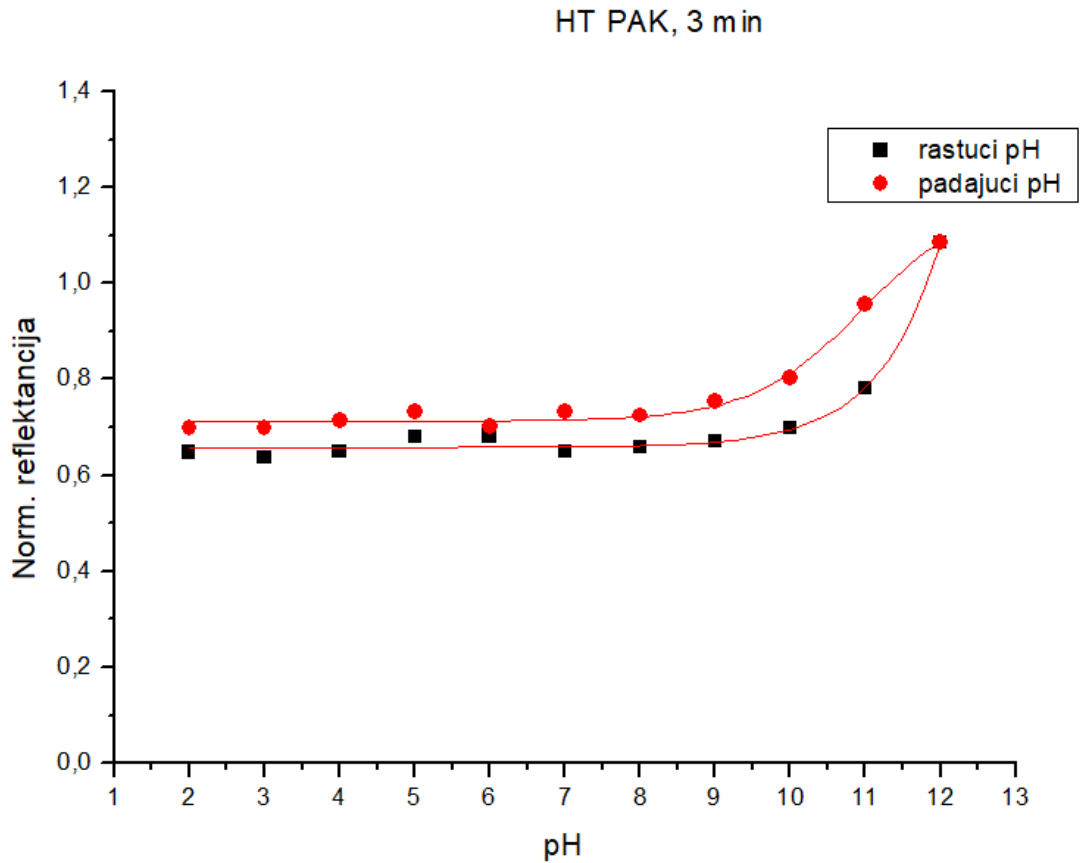
Slika 77. Usporedba titracijskih krivulja filma MTF na materijalu Z-HIPS



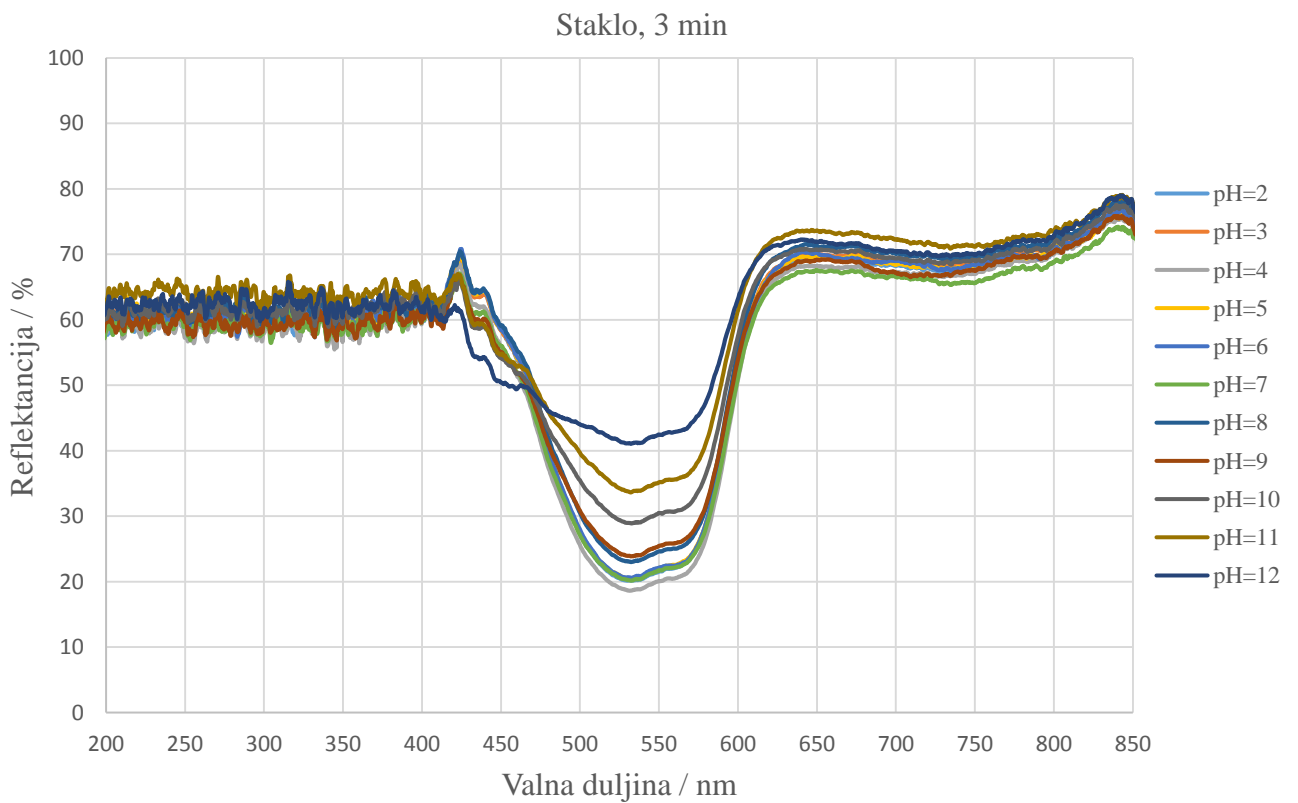
Slika 78. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu HT PAK u smjeru rastućeg pH



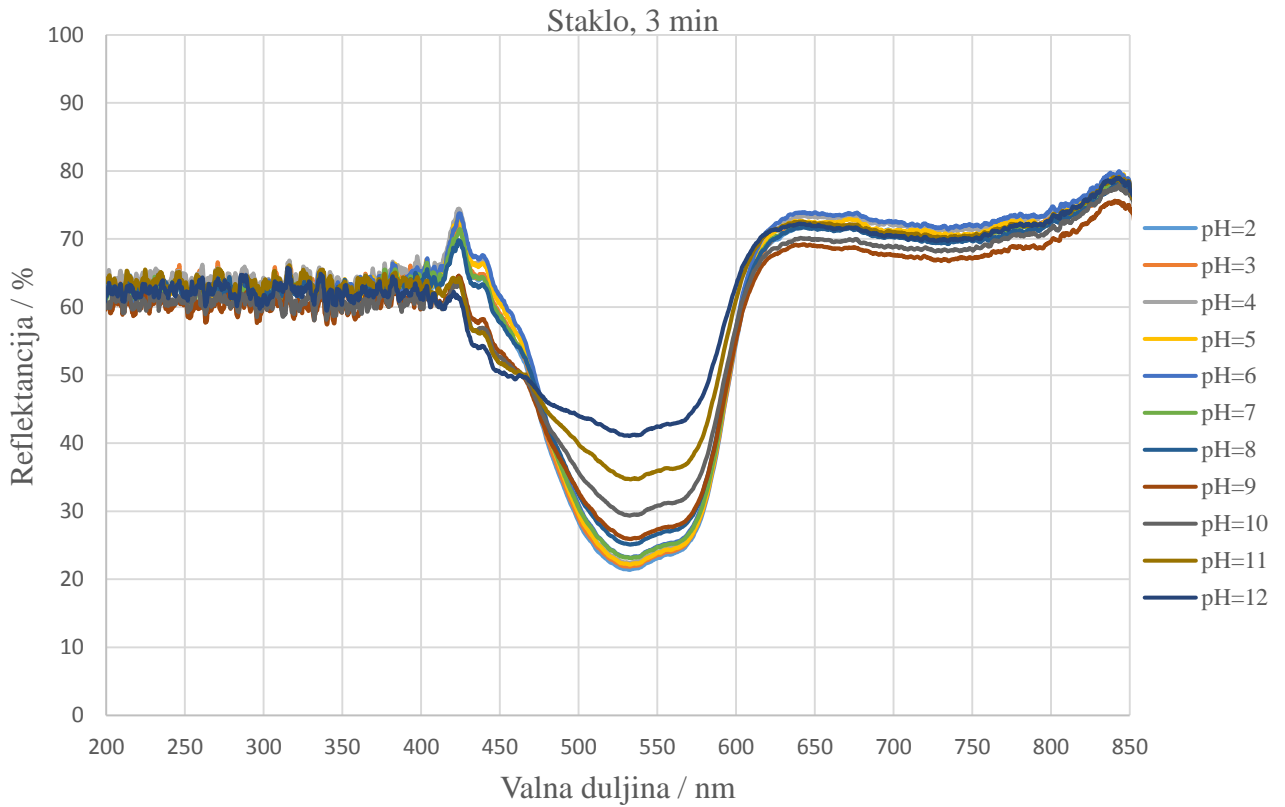
Slika 79. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu HT PAK u smjeru padajućeg pH



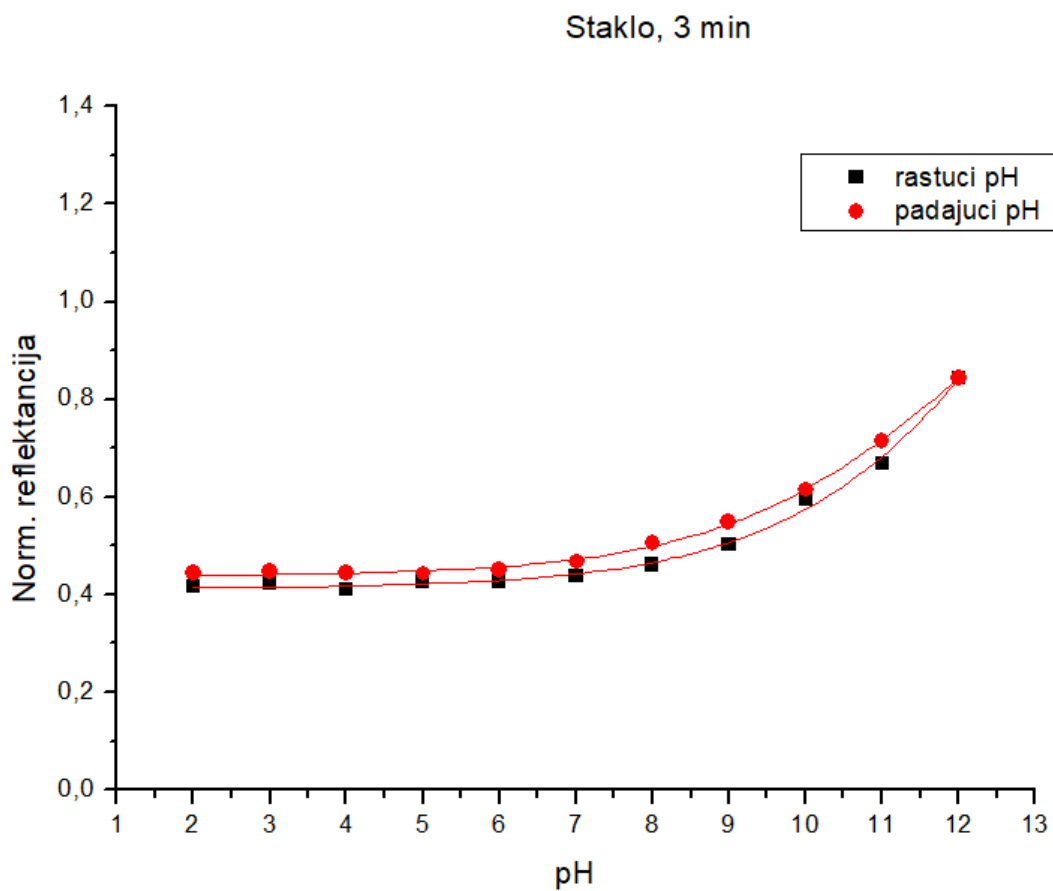
Slika 80. Usporedba titracijskih krivulja filma MTF na materijalu HT PAK



Slika 81. Spektrogram reflektancije filma MTF na staklu u smjeru rastućeg pH



Slika 82. Spektrogram reflektancije filma MTF na staklu u smjeru padajućeg pH



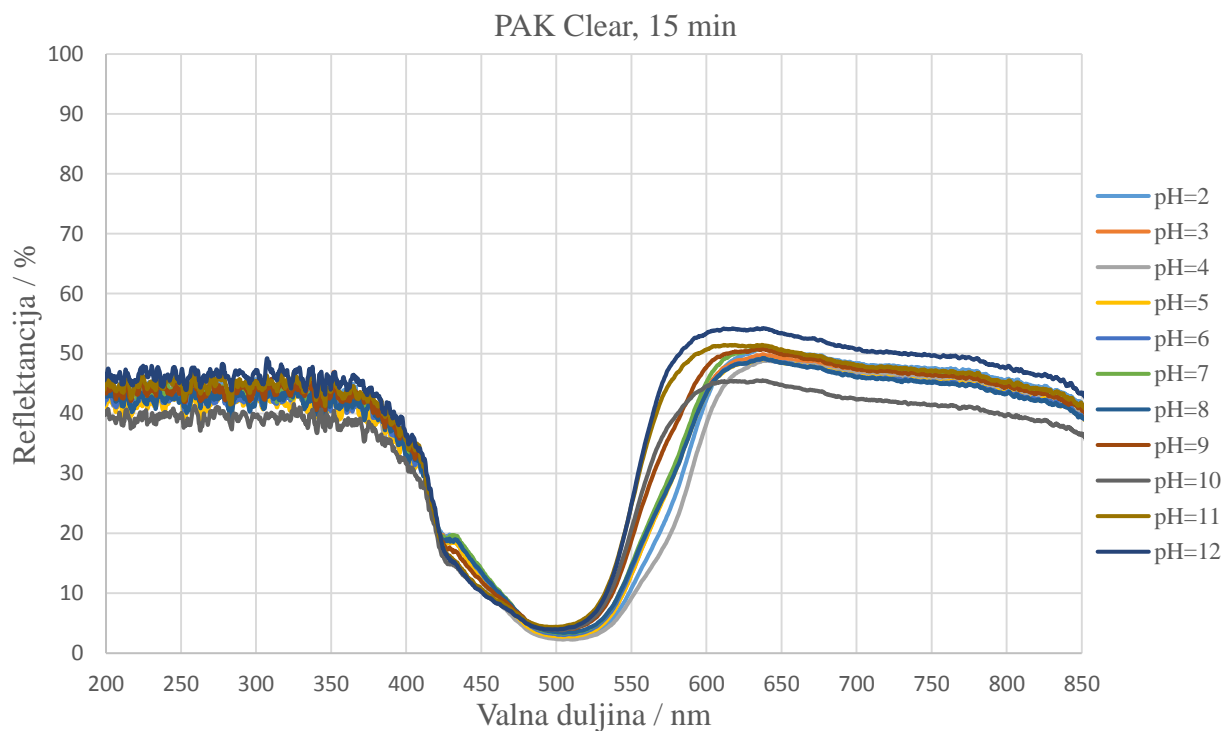
Slika 83. Usporedba titracijskih krivulja filma MTF na staklu

Tablica 7. Očitane vrijednosti pKa iz titracijskih krivulja filma MTF

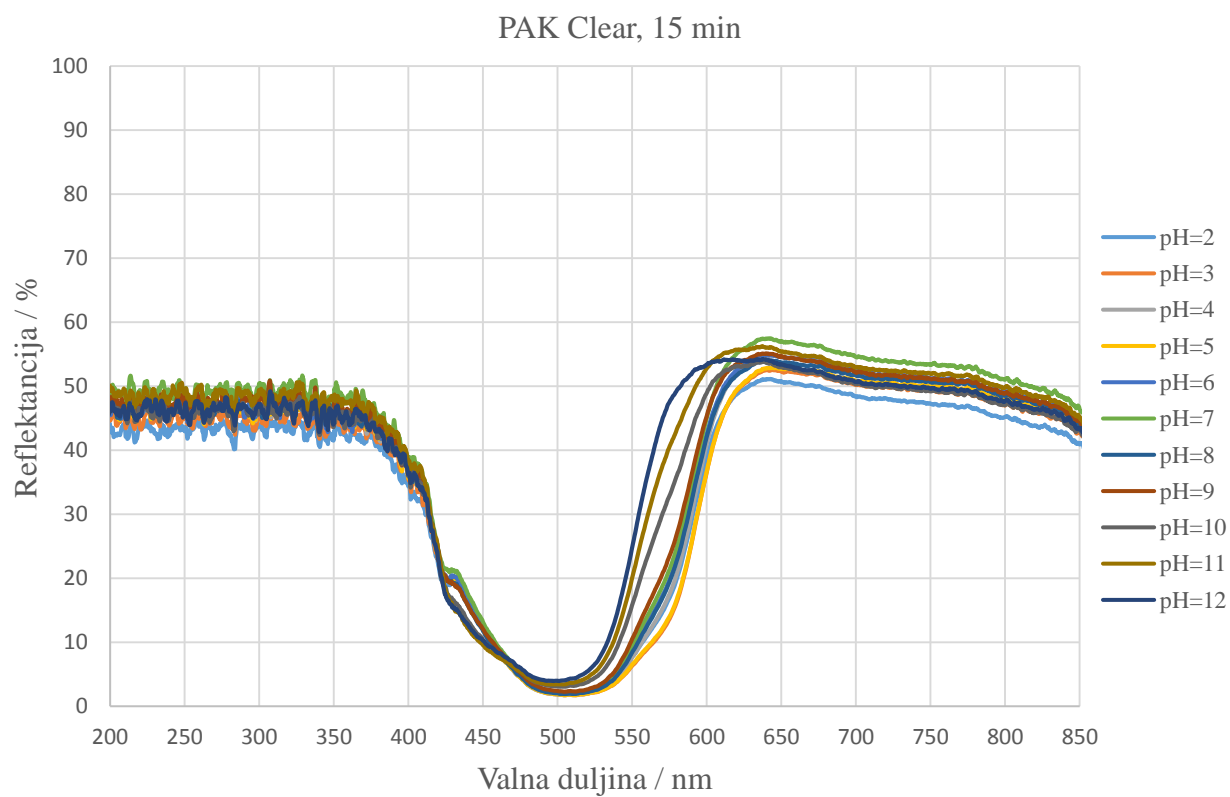
	Ispitani materijali					
	Z-PCABS	Z-ABS	Z-ULTRAT	Z-HIPS	HT PAK	Staklo
Vrijeme kondicioniranja / minuta	3	3	3	3	3	3
pKa u smjeru rastućeg pH	12,01	18,00	11,90	13,95	16,80	13,53
pKa u smjeru padajućeg pH	11,15	10,91	10,04	10,57	10,95	12,17
ΔpK_a	0,86	7,09	1,86	3,38	5,85	1,36

4.2.6. Utjecaj duljine naknadnog očvršćivanja PAK pločica na odzive filma MTF

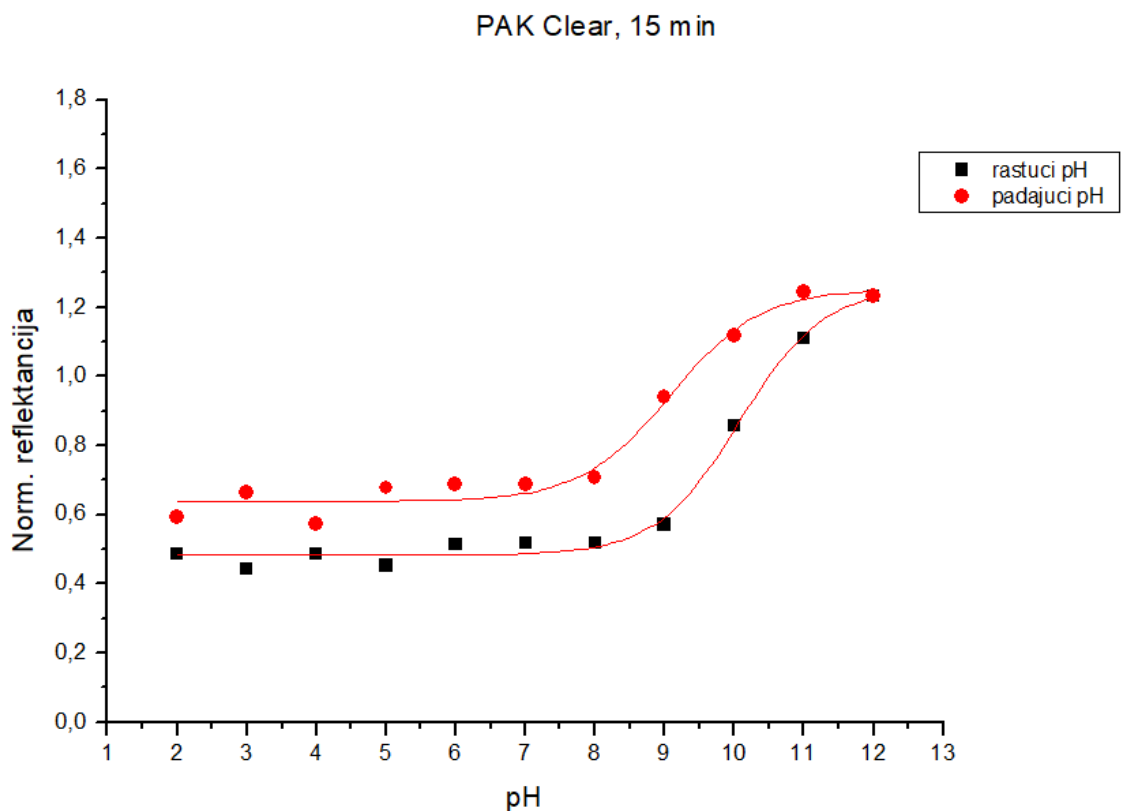
Na slikama 84 do 107 prikazani su snimljeni spektri reflektancije i titracijske krivulje pločica poliakrilata Clear i High temperature koje su bile izložene naknadnom očvršćivanju od 15, 30, 45 i 60 minuta nakon čega je na njih nanesen film MTF. Vrijednosti normalizirane reflektancije koje su korištene za izradu titracijskih krivulja dobivene su dijeljenjem reflektancije na 530 nm s reflektancijom na 470 nm.



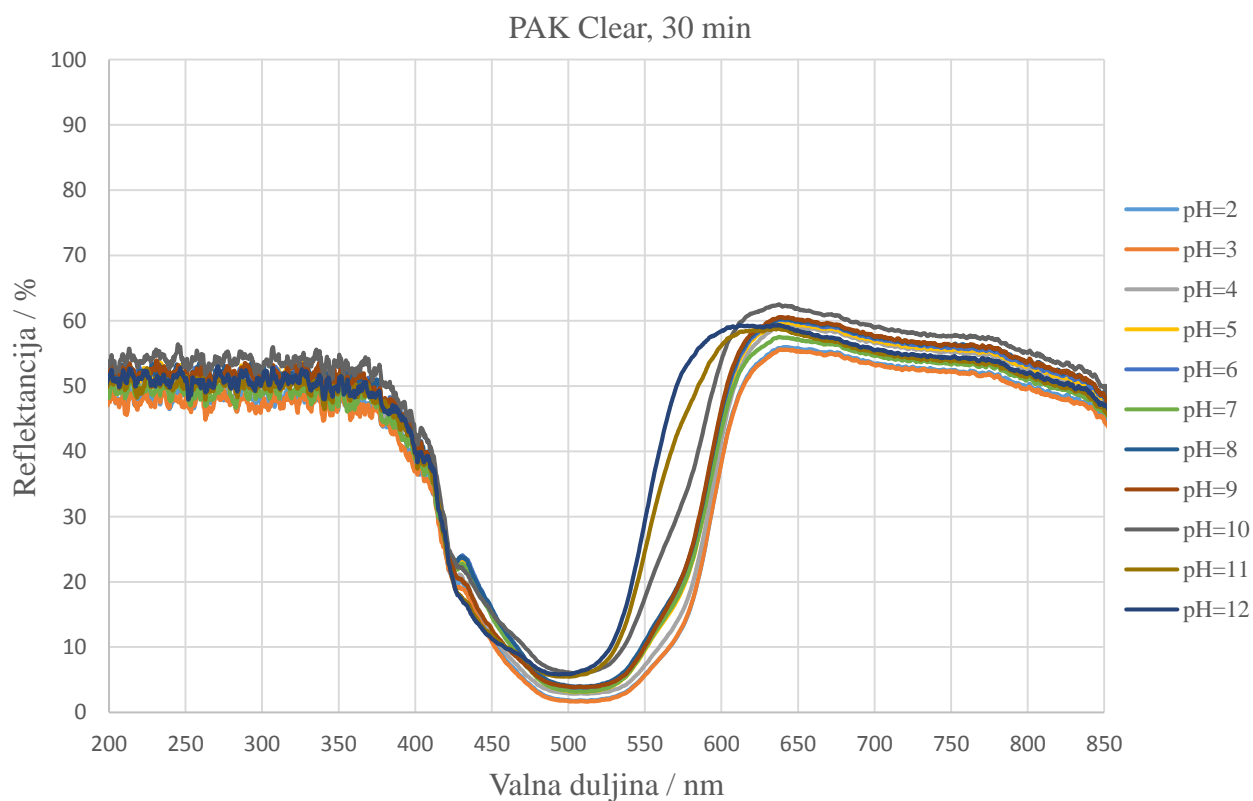
Slika 84. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu PAK Clear u smjeru rastaćeg pH



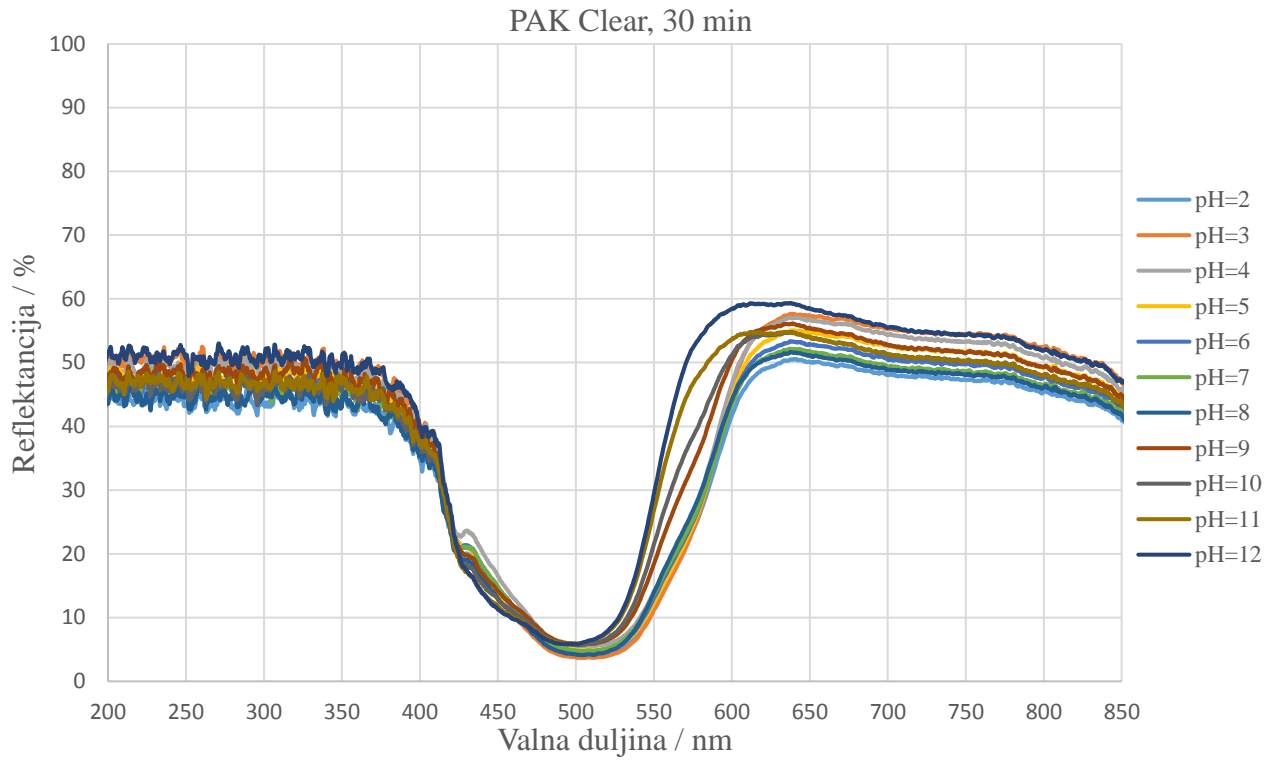
Slika 85. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu PAK Clear u smjeru padajućeg pH



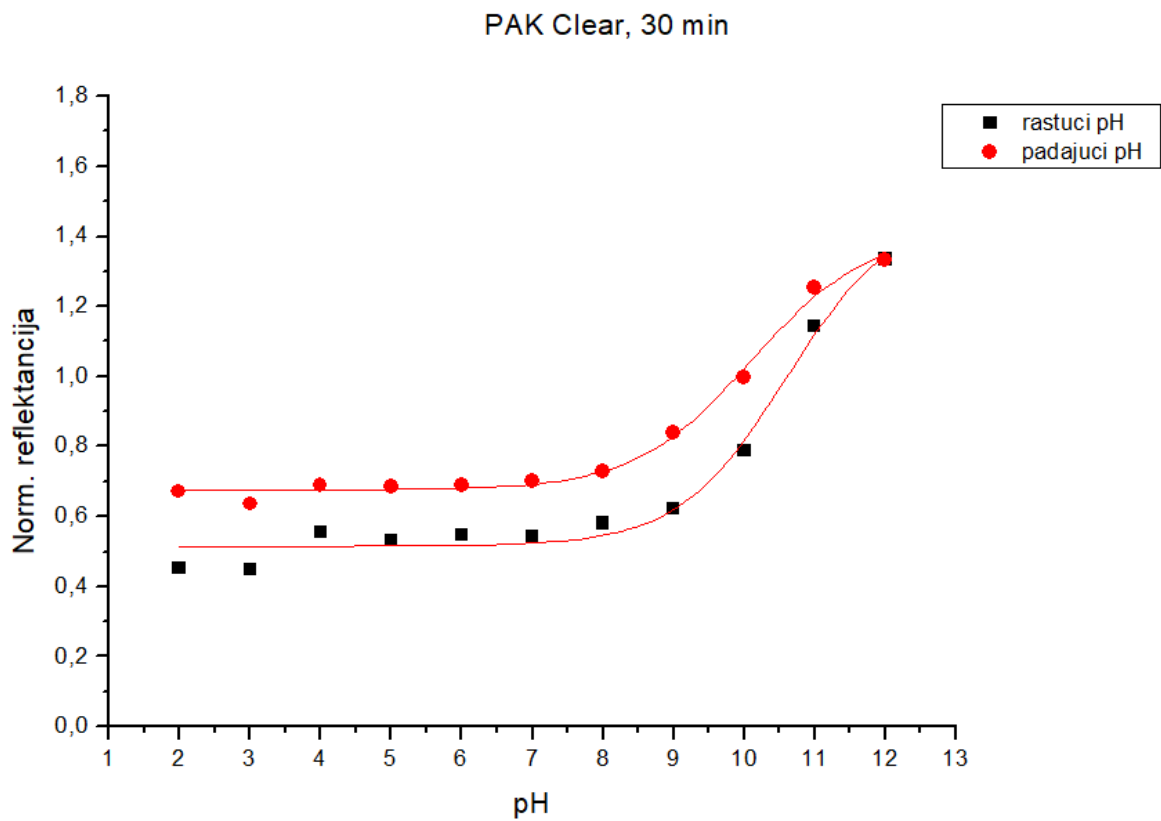
Slika 86. Usporedba titracijskih krivulja filma MTF na materijalu PAK Clear



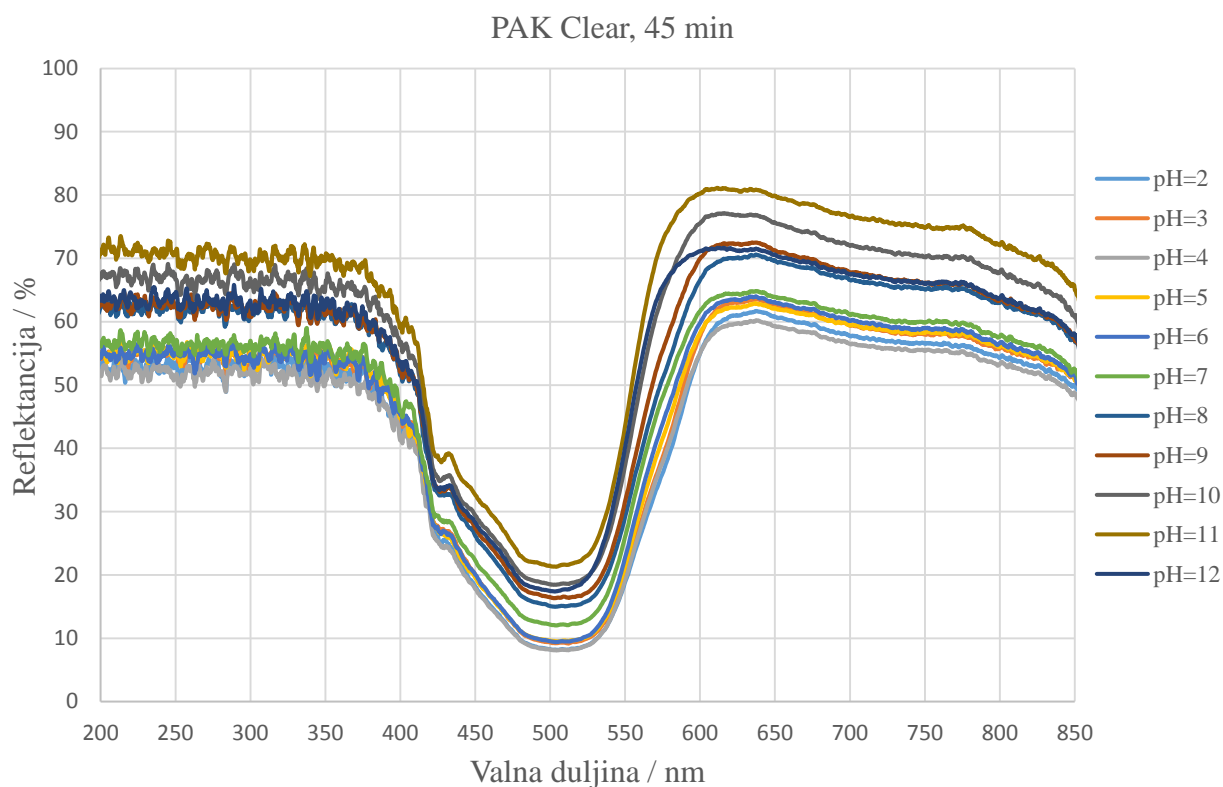
Slika 87. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu PAK Clear u smjeru rastućeg pH



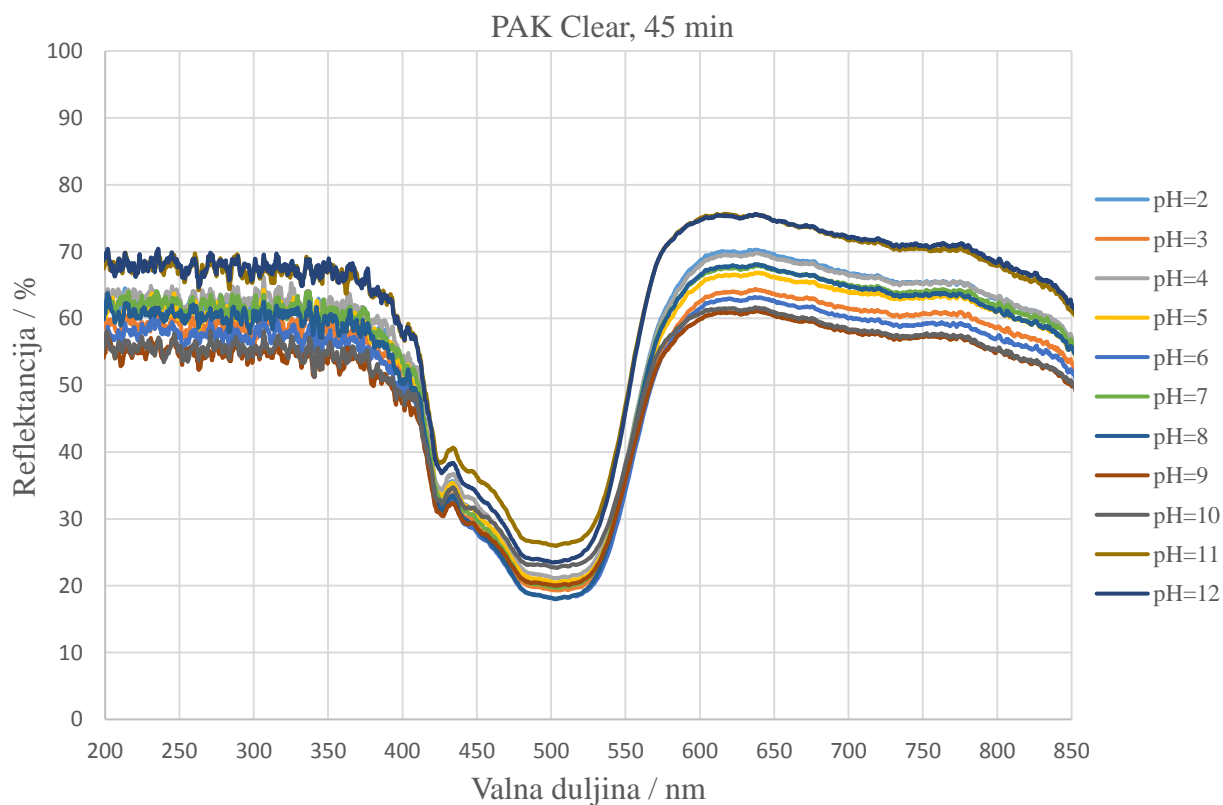
Slika 88. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu PAK Clear u smjeru padajućeg pH



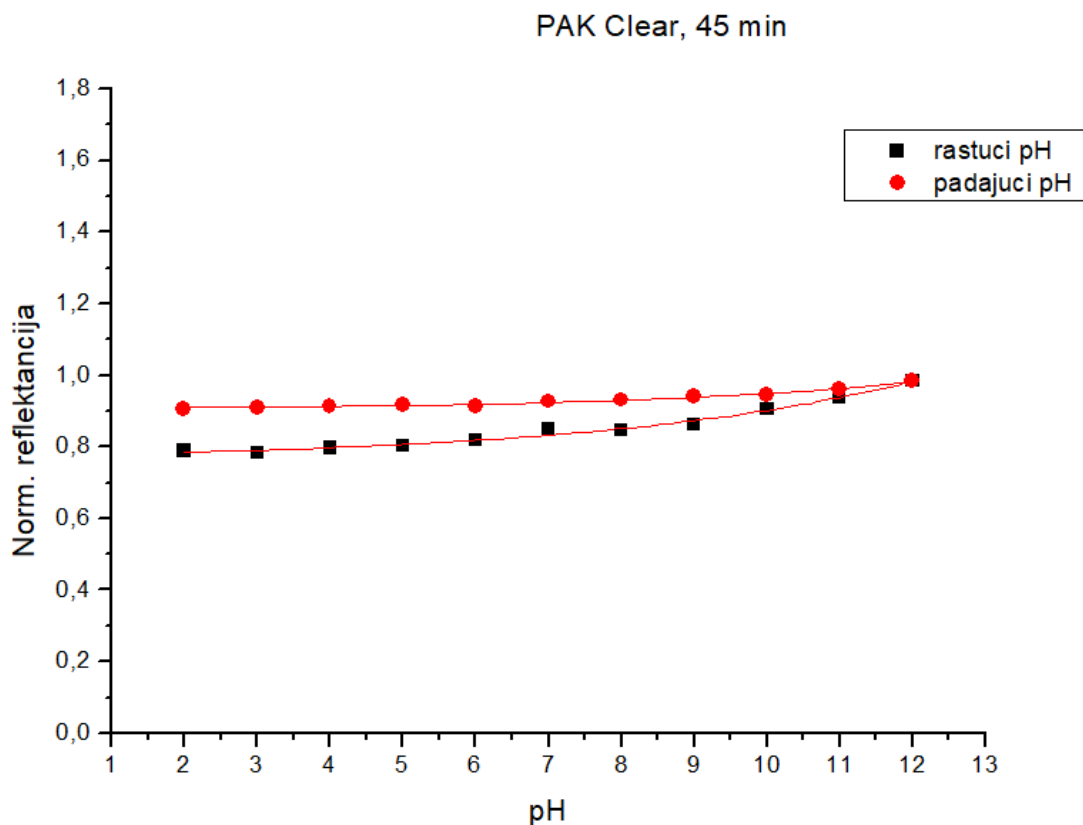
Slika 89. Usporedba titracijskih krivulja filma MTF na materijalu PAK Clear



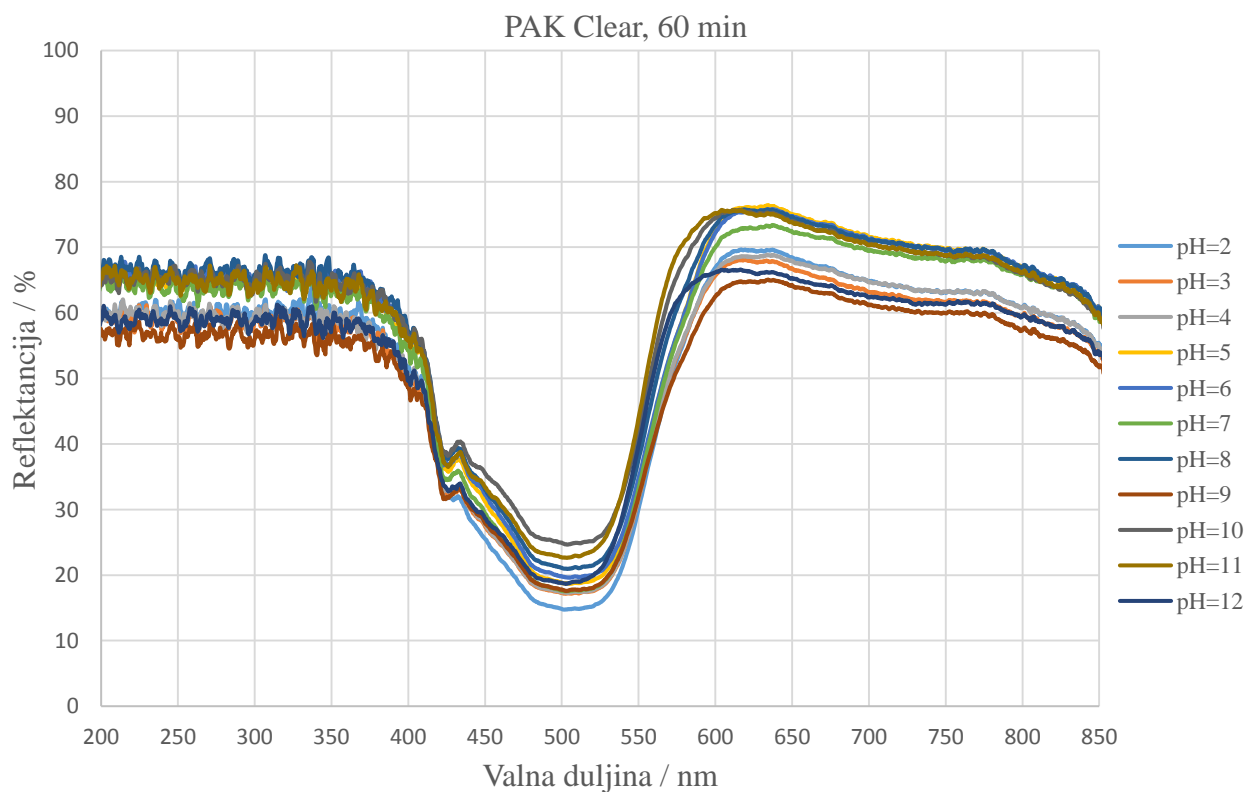
Slika 90. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu PAK Clear u smjeru
rastućeg pH



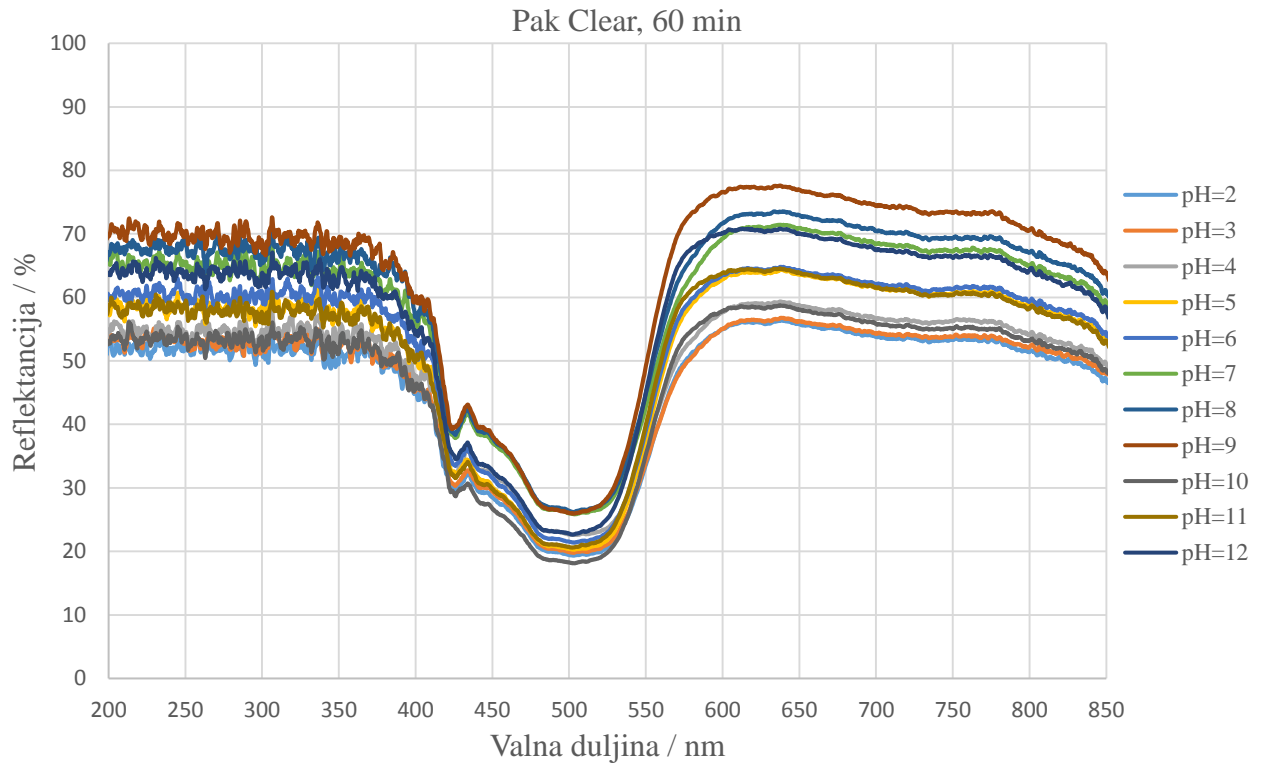
Slika 91. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu PAK Clear u smjeru
padajućeg pH



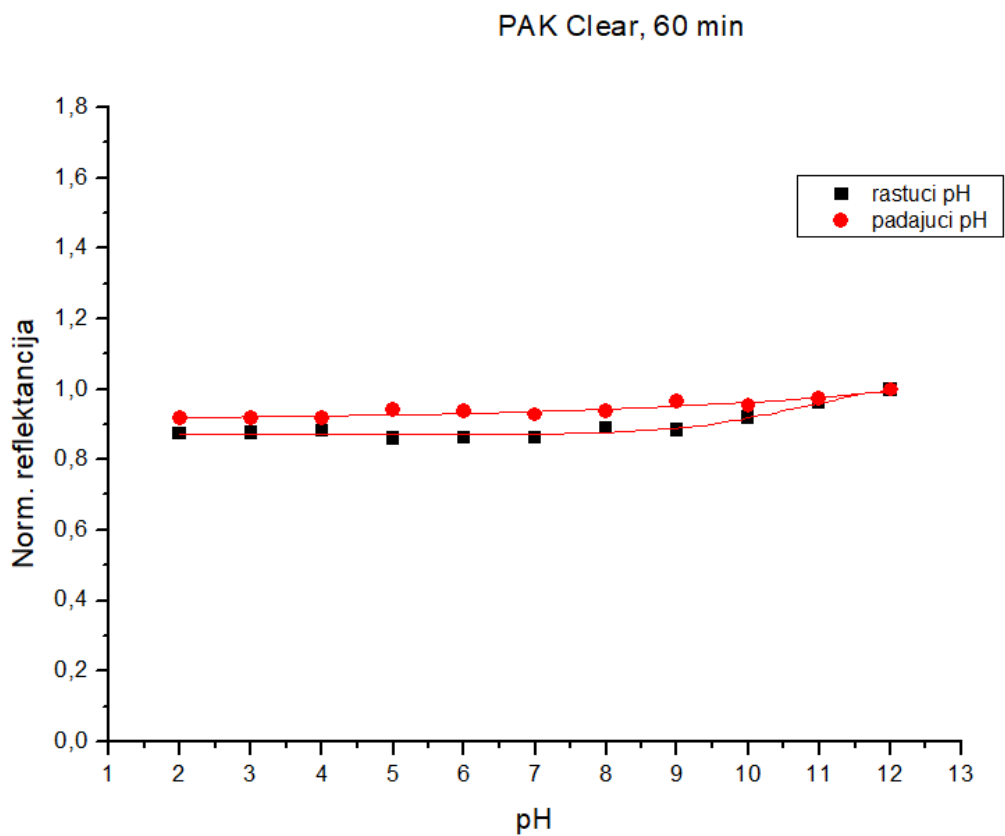
Slika 92. Usporedba titracijskih krivulja filma MTF na materijalu PAK Clear



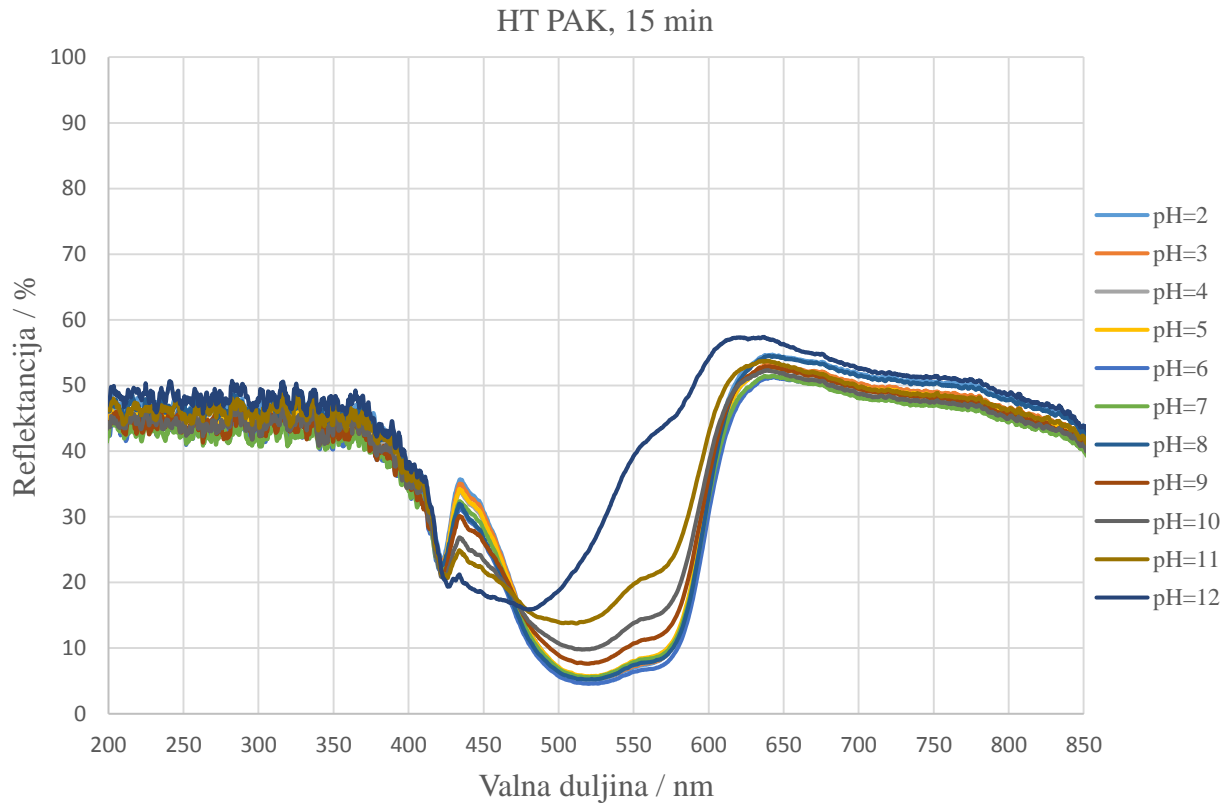
Slika 93. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu PAK Clear u smjeru rastućeg pH



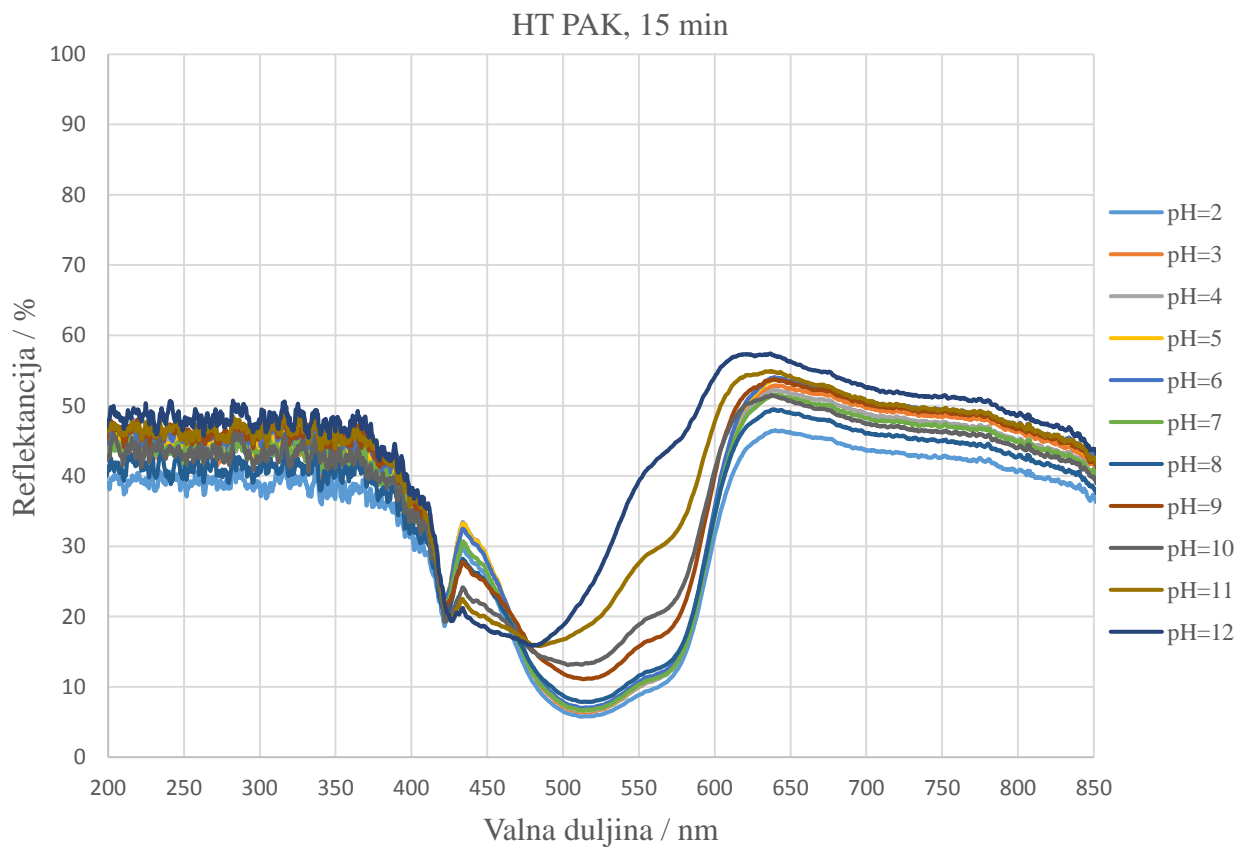
Slika 94. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu PAK Clear u smjeru padajućeg pH



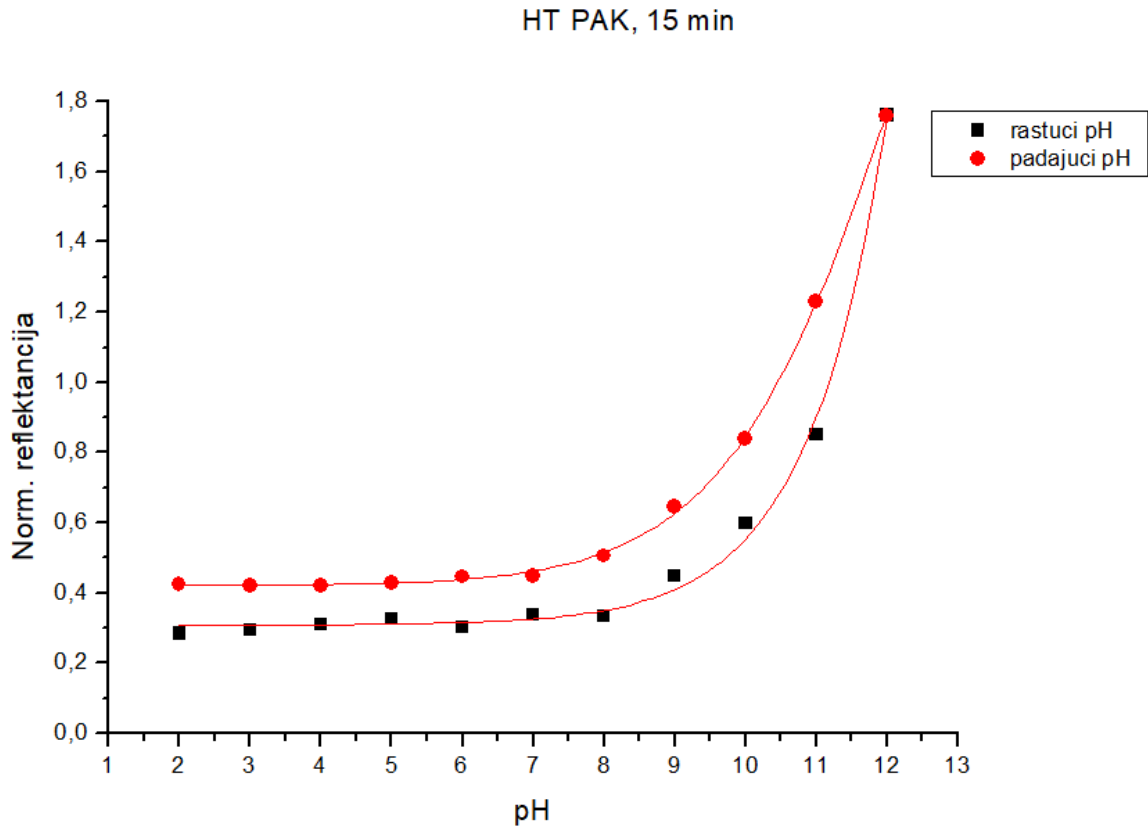
Slika 95. Usporedba titracijskih krivulja filma MTF na materijalu PAK Clear



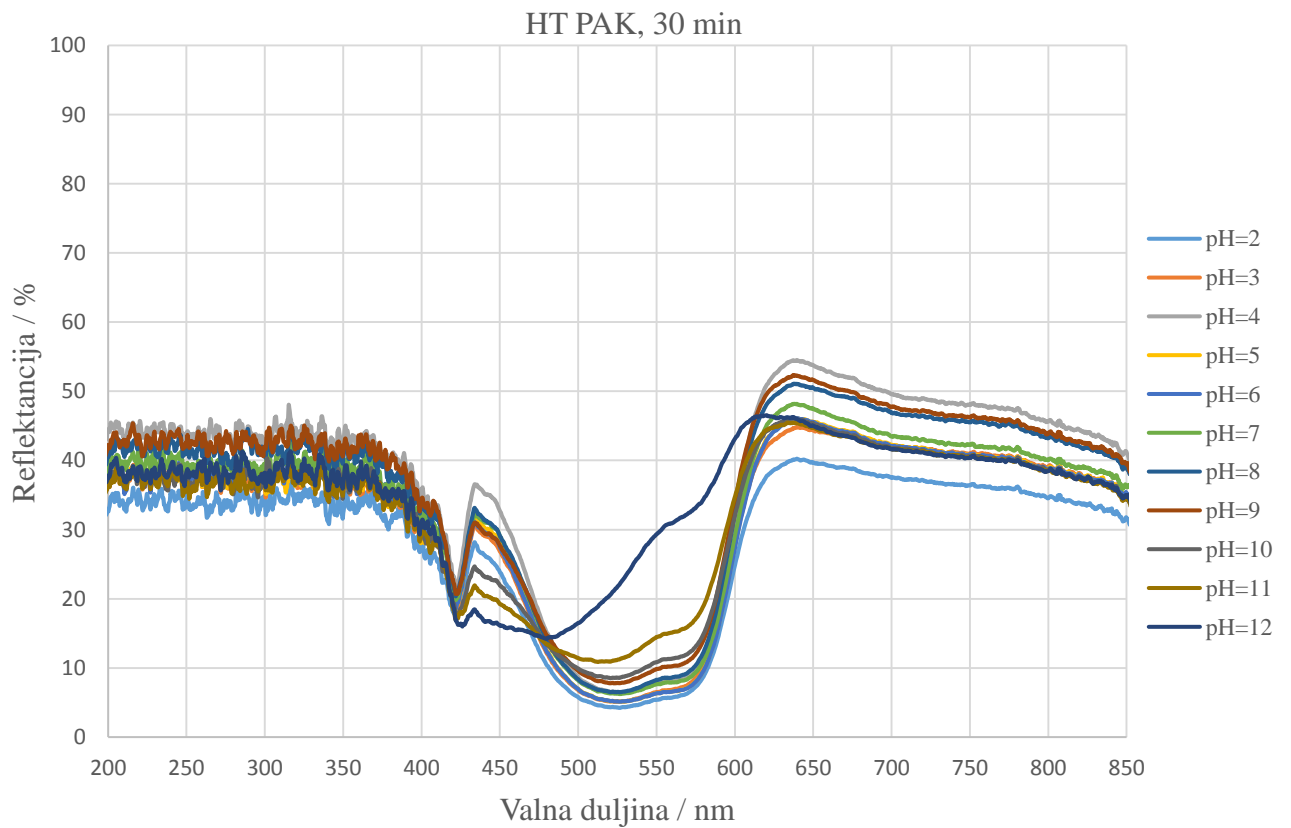
Slika 96. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu HT PAK u smjeru rastućeg pH



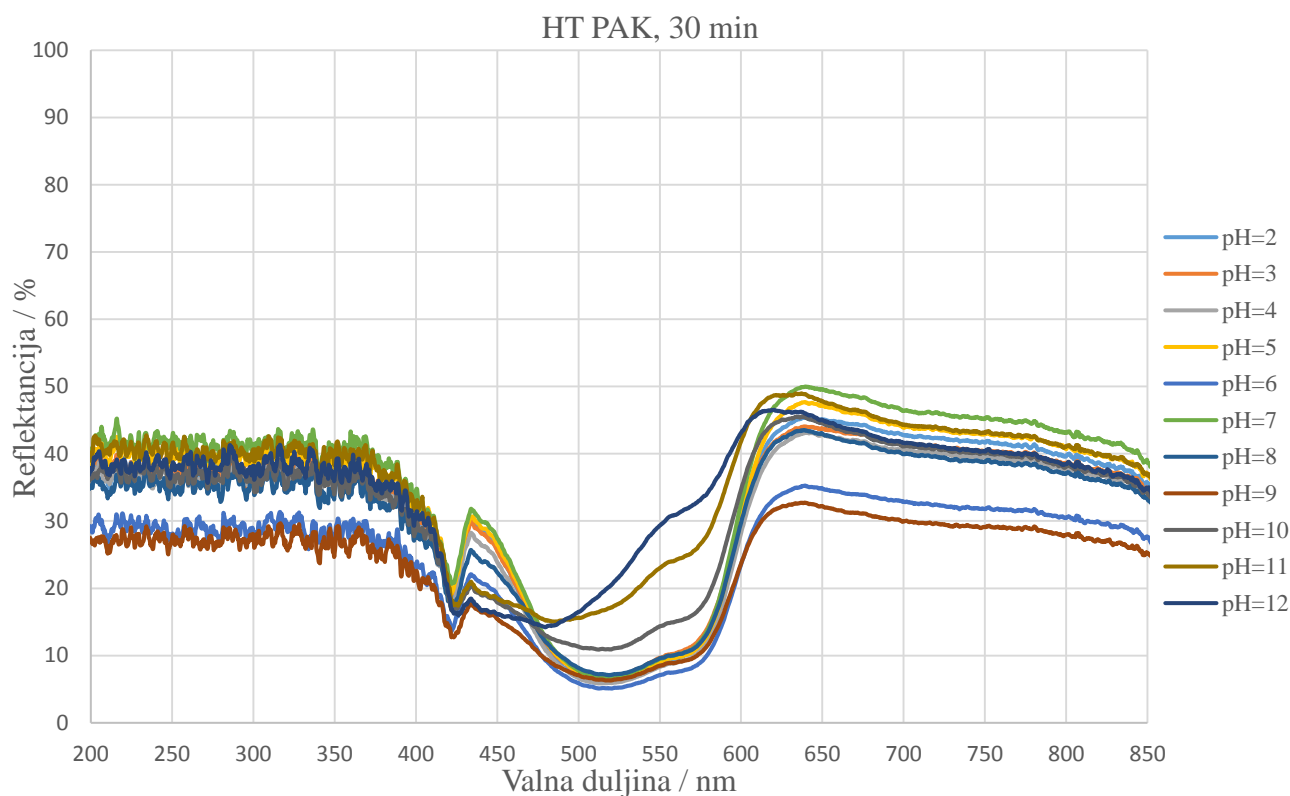
Slika 97. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu HT PAK u smjeru padajućeg pH



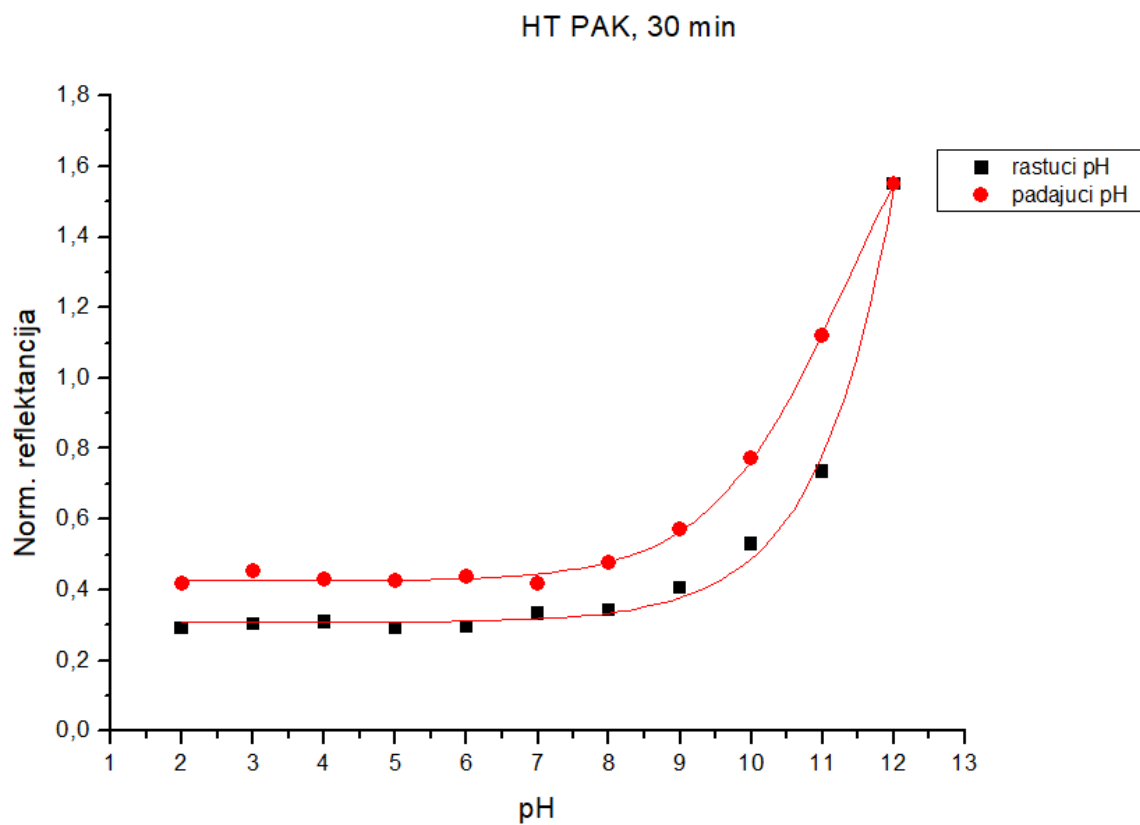
Slika 98. Usporedba titracijskih krivulja filma MTF na materijalu HT PAK



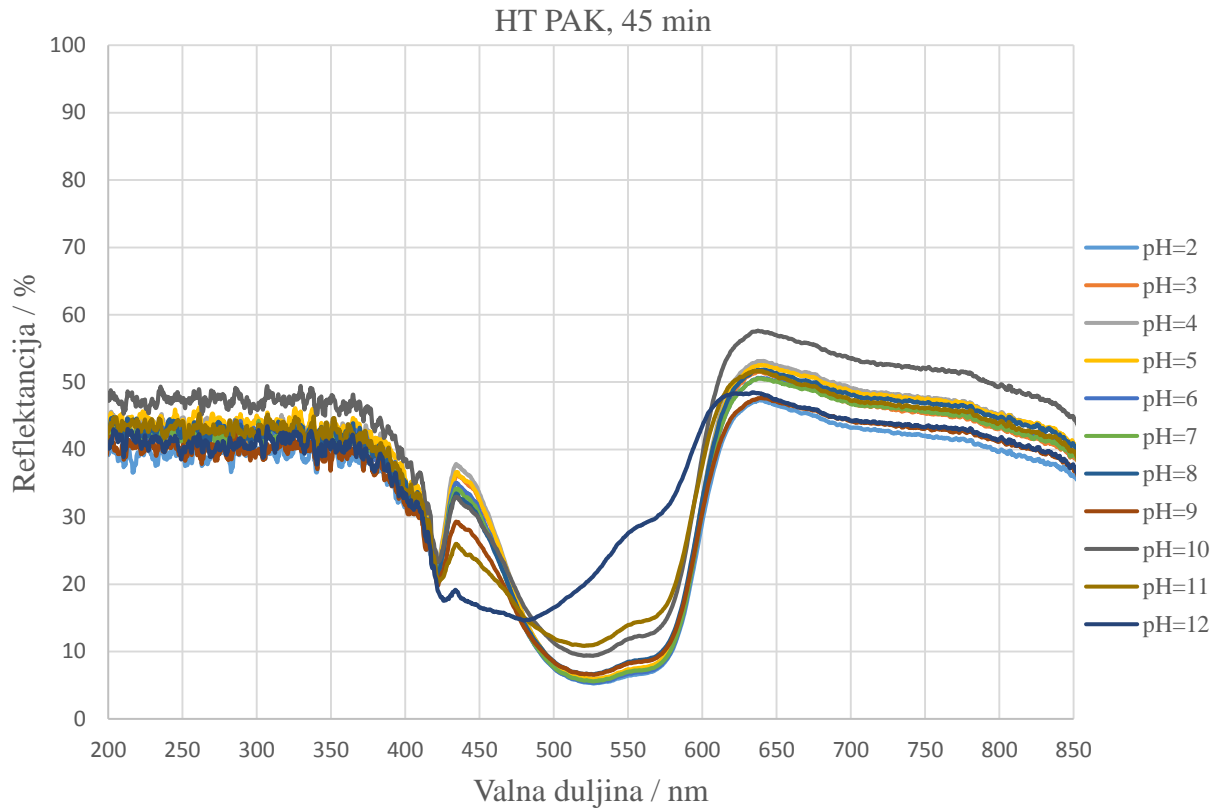
Slika 99. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu HT PAK u smjeru rastućeg pH



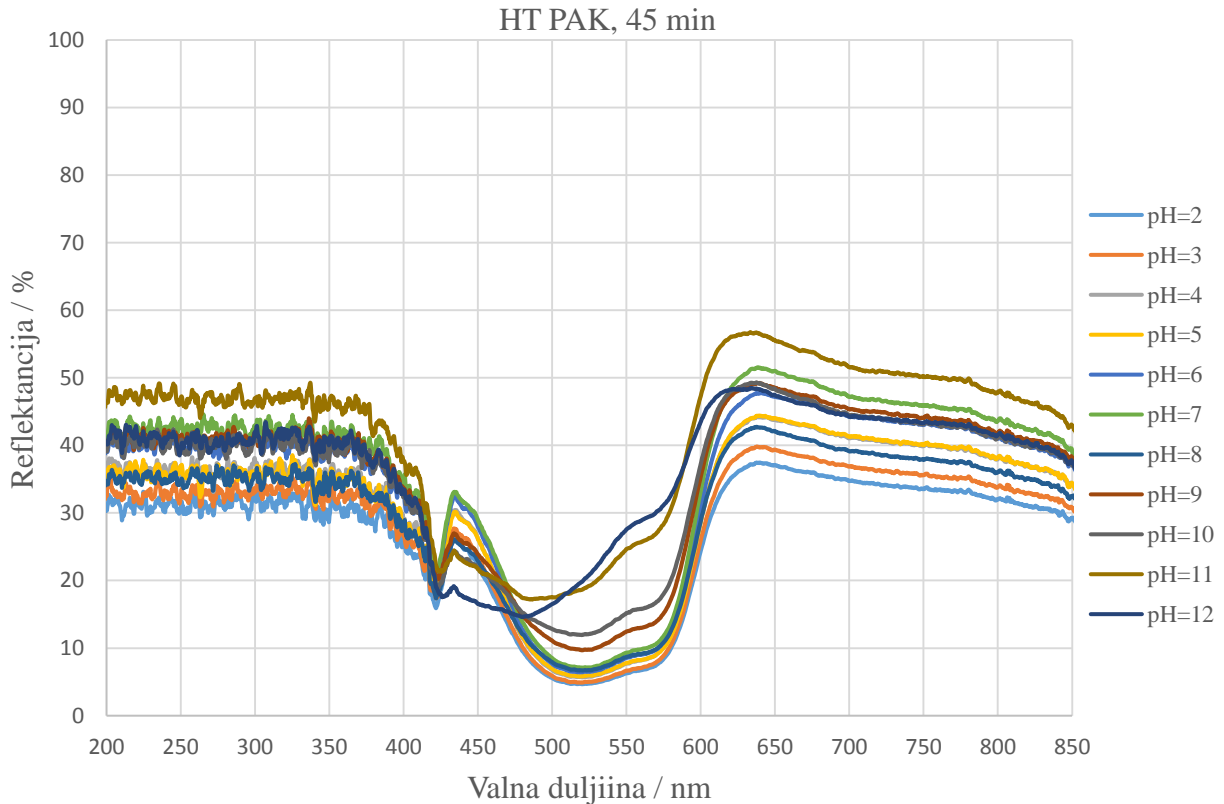
Slika 100. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu HT PAK u smjeru padajućeg pH



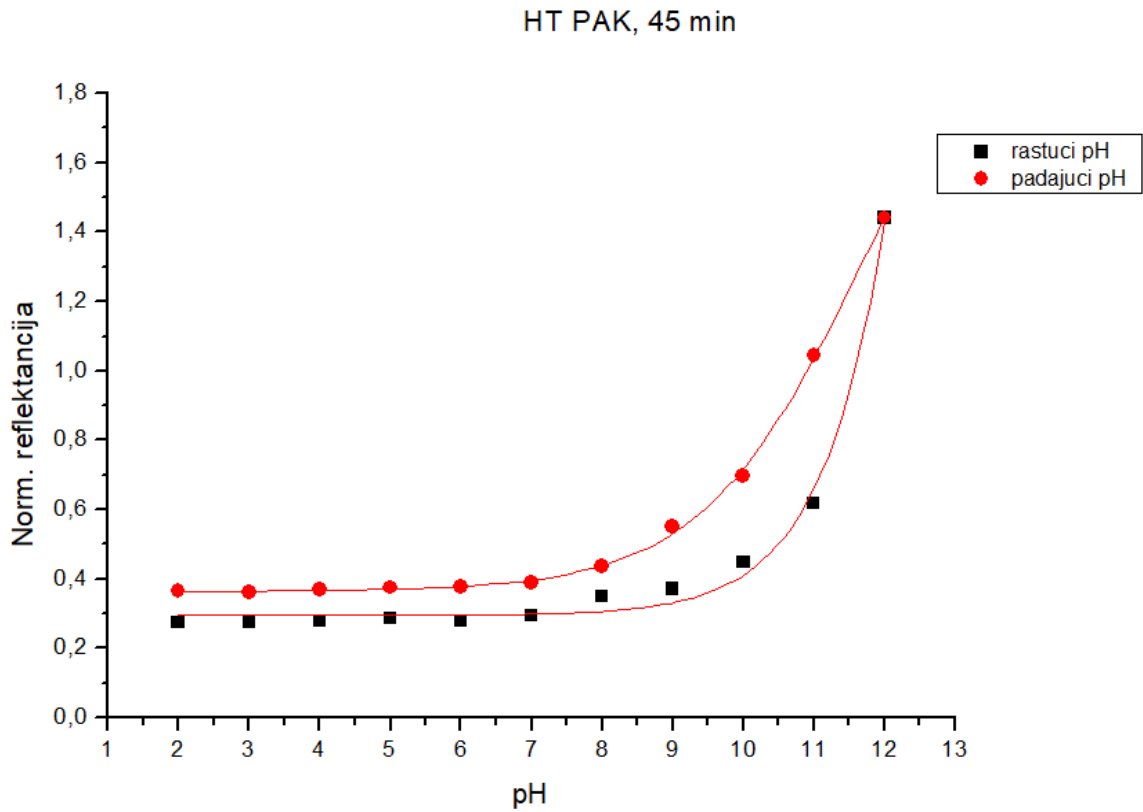
Slika 101. Usporedba titracijskih krivulja filma MTF na materijalu HT PAK



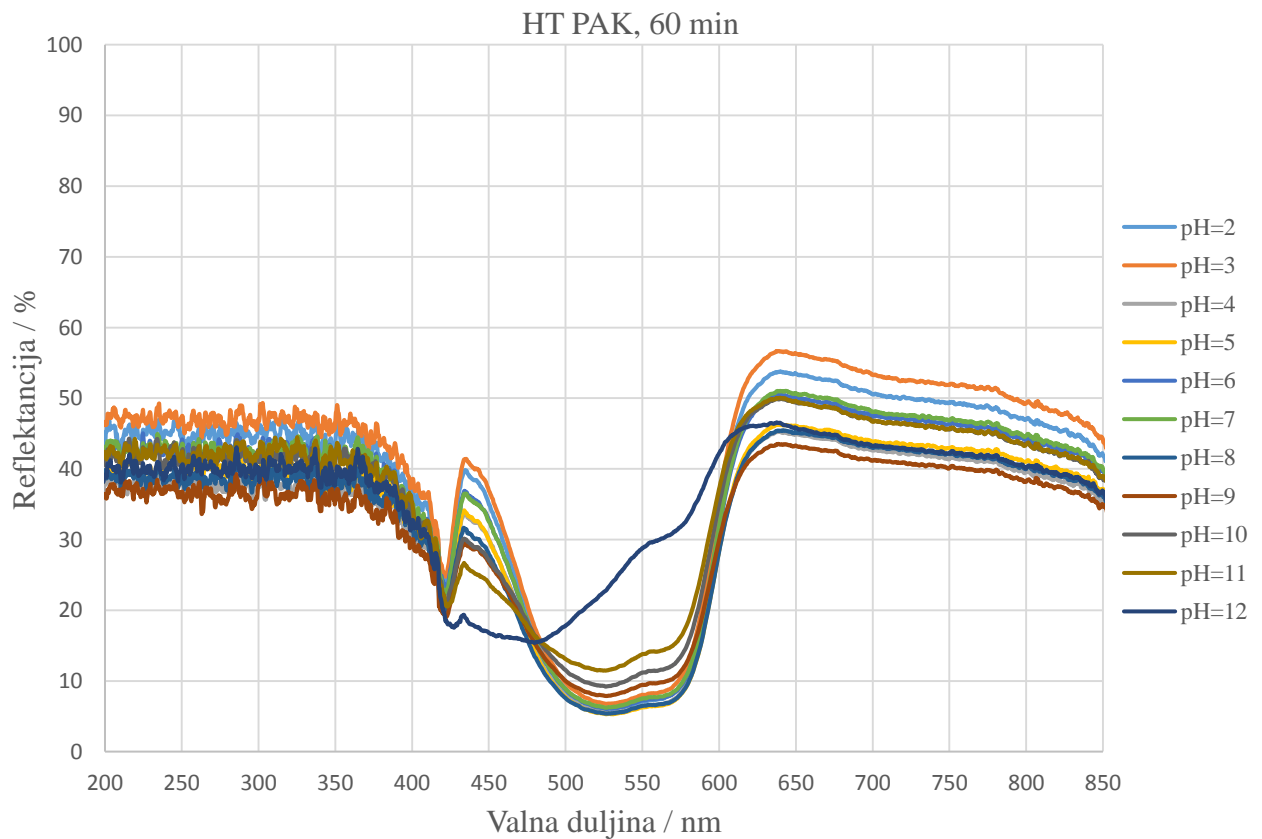
Slika 102. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu HT PAK u smjeru rastućeg pH



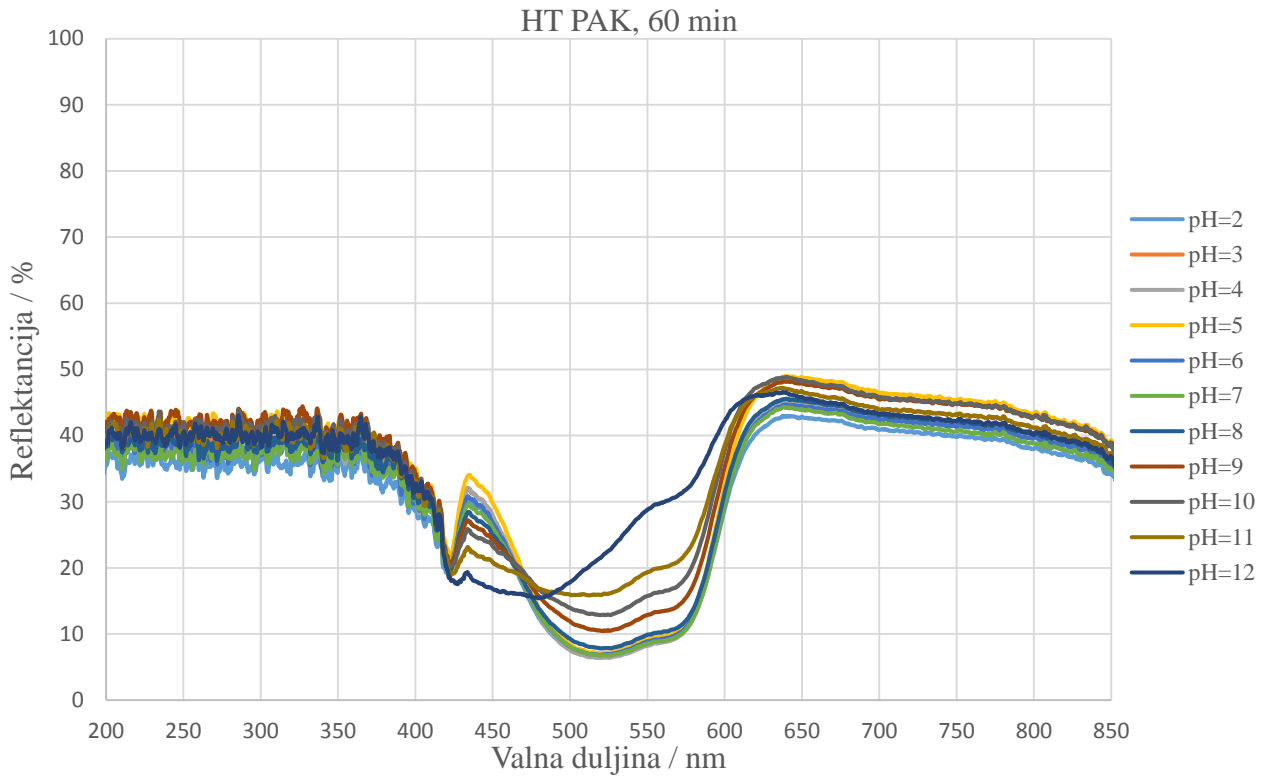
Slika 103. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu HT PAK u smjeru padajućeg pH



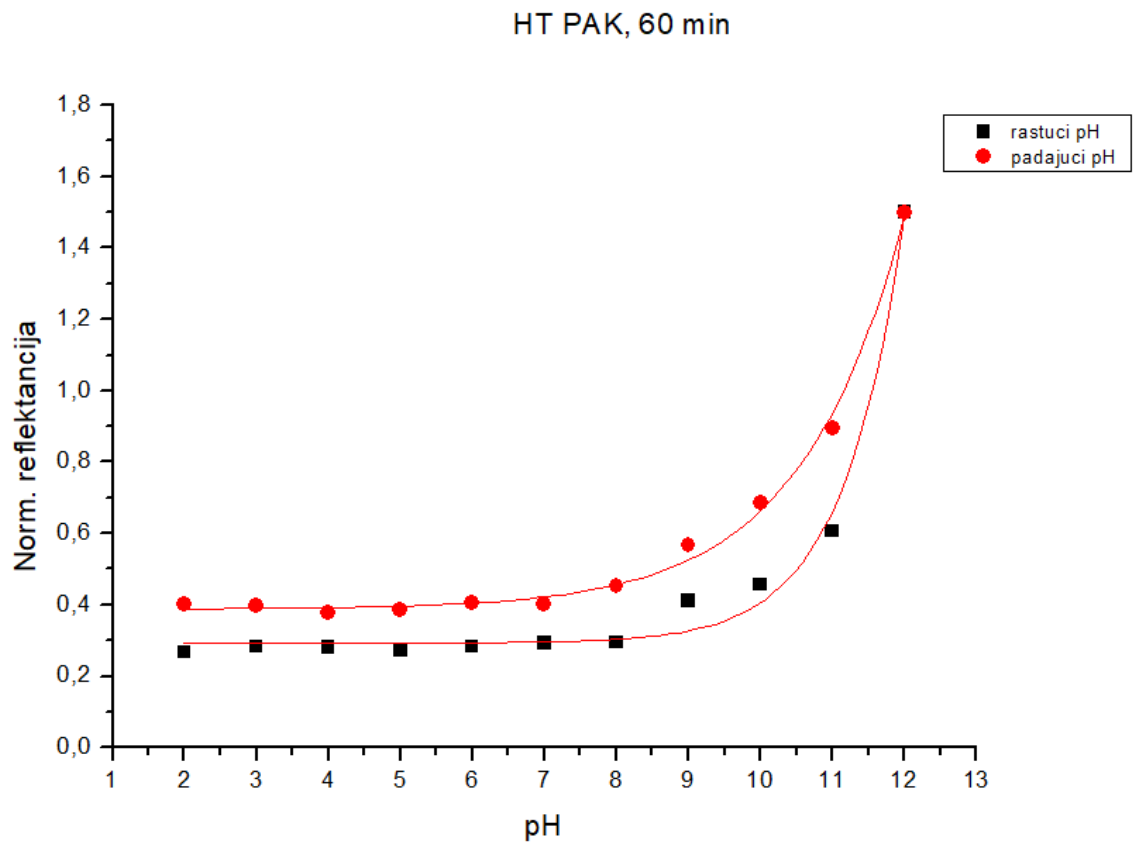
Slika 104. Usporedba titracijskih krivulja filma MTF na materijalu HT PAK



Slika 105. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu HT PAK u smjeru rastućeg pH



Slika 106. Spektrogram reflektancije filma MTF na materijalu HT PAK u smjeru padajućeg pH



Slika 107. Usporedba titracijskih krivulja filma MTF na materijalu HT PAK

Tablica 8. Očitane vrijednosti pK_a iz titracijskih krivulja filma MTF

	Ispitani materijali							
	PAK Clear	PAK Clear	PAK Clear	PAK Clear	HT PAK	HT PAK	HT PAK	HT PAK
Vrijeme naknadnog očvršćivanja / minuta	15	30	45	60	15	30	45	60
Vrijeme kondicioniranja / minuta	3	3	3	3	3	3	3	3
pK_a u smjeru rastućeg pH	10,08	10,59	36,74	10,75	20,44	19,92	18,67	18,61
pK_a u smjeru padajućeg pH	9,09	10,09	37,12	41,43	12,12	11,36	11,74	22,61
ΔpK_a	0,99	0,50	-0,38	-30,68	8,32	8,56	6,93	-4,00

5. Rasprava

U tablici 9. prikazani su rezultati ispitivanja za sve filmove i nosače u smjeru rastućeg pH.

Tablica 9. Tablični prikaz rezultata

Nosač	Film	Preliminarno ispitivanje		Vrijeme kondicioniranja / min	Okvirno radno područje	Promjena normalizirane reflektancije
		Otpornost na grebanje	Zadržavanje senzorskih svojstava			
Z-PCABS	NB/PVC	+	-	/	/	/
	BT	-	+	/	/	/
	BTG	-	+	/	/	/
	BTF	+	+	3	6-10	0,7
	MTF	+	+	3	9-12	0,8
Z-ABS	NB/PVC	+	-	/	/	/
	BT	-	+	/	/	/
	BTG	-	+	/	/	/
	BTF	+	+	3	6-11	0,5
	MTF	+	+	3	9-12	0,2
Z-ULTRAT	NB/PVC	+	-	/	/	/
	BT	-	+	/	/	/
	BTG	-	+	/	/	/
	BTF	+	+	3	6-11	0,8
	MTF	+	+	3	9-12	0,3
Z-HIPS	NB/PVC	+	-	/	/	/
	BT	-	+	/	/	/
	BTG	-	+	/	/	/
	BTF	+	+	3	6-11	0,7
	MTF	+	+	3	9-12	0,4
Z-GLASS	NB/PVC	+	+	3	7-11	0,8
	BT	-	+	/	/	/
	BTG	-	+	/	/	/
	BTF	+	+	3	7-10	0,5
	MTF	-	-	/	/	/

Nosáč	Film	Preliminarno ispitivanje		Vrijeme kondicioniranja / min	Okvirno radno područje	Promjena normalizirane reflektancije
		Otpornost na grebanje	Zadržavanje senzorskih svojstava			
TOUGH	NB/PVC	-	-	/	/	/
	BT	-	/	/	/	/
	BTG	-	/	/	/	/
	BTF	-	/	/	/	/
	MTF	-	/	/	/	/
PAK Clear	NB/PVC	+	+/-	3	9-12	0,3
	BT	-	/	/	/	/
	BTG	-	/	/	/	/
	BTF	+	+	6	7-10	1,1
	MTF	+	+	3	8-12*	0,9*
HT PAK	NB/PVC	+	+/-	3	10-11	0,1
	BT	-	/	/	/	/
	BTG	-	/	/	/	/
	BTF	+	+	6	6-9	0,5
	MTF	+	+	3	8-12*	1,2*
Staklo	NB/PVC	-	+	/	/	/
	BT	+	+	/	/	/
	BTG	+	+	/	/	/
	BTF	+	+	3	7-11	0,6
	MTF	+	+	3	7-12	0,4

+/- nehomogena boja filma

*vrijednosti nakon 30 minuta naknadnog očvršćivanja pločice debljine 2 mm

5.1. Film (NB/PVC) – PVC, THF i NB

Kod korištenja prvog filma (NB/PVC) samo su materijali Z-GLASS, PAK Clear i HT PAK prošli preliminarna ispitivanja. Ostali filmovi nanoseni na Zortraxove materijale nisu imali senzorska svojstva tj. sami film nije mijenjao boju u puferkim otopinama bez obzira na pH vrijednost. Obzirom na to da nisu pokazali gotovo nikakvu promjenu boje, na njih je nanoseno po 100 μL 0,1 M otopine HCl-a, a zatim 0,1 M otopine NaOH. Čak ni nakon 3 minute izlaganja tim otopinama filmovi nisu pokazali vidljivu promjenu boje. Kod gotovo svih ispitanih polimernih materijala bila je jasno vidljiva razlika u obojenju površine pločica kada se usporede dijelovi na koje je nanosen sam koktel te potom razmazan na ostatak površine pločica. Iako je na tom dijelu koktel bio u kontaktu s pločicom svega nekoliko sekundi dulje od ostatka pločice, može se pretpostaviti da je THF ošteti površinu pločica nakon čega je indikator tj. film ušao dublje u sam materijal, što je dalo i intenzivniju boju filmu, dok se na ostalim dijelovima pločice, zbog vrlo kratkog kontakta zadržao na površini, što je vidljivo kao obojenje nešto slabijeg intenziteta.

Oba ispitana poliakrilata blago su promijenila boju te su im izmjereni spektri. U slučaju kada je korištena staklena pločica došlo je do potpunog odvajanja filma od same pločice nakon što je manje od jedne minute bila uronjena u puferku otopinu.

Glede samih rezultata mjerenja vrlo pravilan odziv je dobiven jedino kod materijala Z-GLASS, kao što se može vidjeti i na dobivenoj titracijskoj krivulji na slici 19. Pomoću dobivene titracijske krivulje može se definirati radno područje filma između pH 7 i 11. Kod poliakrilata odzivi su dobiveni u drugim dijelovima pH spektra pa su stoga mjerenja ponovljena s dvostruko duljim vremenom kondicioniranja u puferkim otopinama. Nažalost ni nakon toga nije uočeno poboljšanje odziva što se vidi i na načinjenim usporedbama. Nije sa sigurnošću poznato što je točno razlog ovakvom ponašanju poliakrilata. Djelomični razlog bi svakako moglo biti vrijeme naknadnog očvršćivanja PAK pločica koje je istraženo u zadnjem dijelu ovog rada, posebice kada se u obzir uzme da su pločice na kojem su prvotno nanoseni filmovi bile debljine svega 1 mm kako bi bile usporedive s ostalim materijalima.

Mjerenja u smjeru padajućeg pH nisu bila odmah odrađena. Po povratku u laboratorij, nakon otprilike 4 mjeseca, ponovljena su prije odrađena mjerenja kako bi se dobila informacija je li došlo do promjena u odzivima filmova. Primijećeno je da je došlo do gotovo potpunog gubitka senzorskih svojstava filma s PVC matricom na pločici od Z-GLASS-a.

Na ovaj je način nenamjerno utvrđeno da ovaj film nije stabilan kroz dulji vremenski period pa je fokus istraživanja pomaknut na druge filmove.

5.2. Film (BT – TEOS, EtOH i BCG) i film (BTG - TEOS, GLYMO, EtOH i BCG)

Svi ostali ispitani filmovi dobiveni su sol-gel metodom. Sljedeći ispitani film dobiven je pomoću čistog TEOS-a kao prekursora i indikatora bromkrezol zeleno. Od ispitanih materijala jedino je staklo prošlo preliminarna ispitivanja. Kod svih ostalih materijala filmovi su se vrlo lako skidali s površine pločica kada ih se lagano zagreblo pincetom što upućuje na slabu adheziju između pločica i samih filmova. Rezultati mjerenja spektara ovog filma iz tog razloga nisu dani, jer je cilj uspješno integrirati filmove na površine polimernih materijala.

Idući film je uz TEOS kao prekursor sadržavao i GLYMO, pri čemu je korišteno 85 % TEOS-a i 15 % GLYMO-a. Rezultati preliminarnog ispitivanja ovog filma bili su gotovo identični prethodnom od čistog TEOS-a pa stoga ni ovim filmovima nisu snimani spektri.

5.3. Film (BTF) – TEOS, FTMS, EtOH i BCG

Treći film s indikatorom bromkrezol zeleno dobiven je dodatkom FTMS-a kao drugog prekursora u istom omjeru kao što je kod prethodnog filma dodan GLYMO. Ovaj film prošao je preliminarna ispitivanja u kombinaciji sa svim materijalima osim TOUGH-a s koji se lako skidao s površine pločica iako je zadržao senzorska svojstva kao kod ostalih ispitanih materijala. Snimljeni su spektri filmova na svim ispitanim materijalima u smjeru rastućeg pH kao što je prikazano i na slikama 40 do 65. Od Zortraxovih materijala odabran je Z-PCABS za snimanje spektra u smjeru padajućeg pH jer je u smjeru rastućeg pH imao ujednačen odziv s najmanjim odstupanjima uz radno područje filmova između pH 7 i 10. Mjerenja su pokazala vrlo veliku razliku u dobivenim spektrima, a samim time i radnim područjima filmova. Isprva je postavljena hipoteza da je razlog ovakvom ponašanju filma što vrijeme kondicioniranja od 3 minute u puferskim otopinama nije dovoljno dugo da dođe do reprezentativnog odziva.

U skladu s time, mjerenje je ponovljeno s dvostruko duljim vremenom kondicioniranja (6minuta). Rezultati nisu pokazali značajnije poboljšanje odziva filma, no kako bi se dodatno testiralo postavljenu hipotezu pri kretanju u smjeru padajućeg pH, pločica s filmom je uronjena u 0,1 M otopinu HCL-a.

To je učinjeno s pretpostavkom da bi nakon kondicioniranja na titracijskoj krivulji trebala biti vidljiva promjena u dinamičkom području same titracijske krivulje jer je HCl kiseli od svih pripremljenih citratnih pufera. Samim time, ravnoteža bi se trebala pomaknuti prema formiranju protoniranog oblika BCG-a. Kao što je bilo i očekivano, očitana vrijednost reflektancije bila je upravo u području koje je sugeriralo da je postavljena hipoteza točna, odnosno došlo je do jasno vidljivog smanjenja dinamičkog područja same titracijske krivulje. Nakon toga, postavljene su još dvije hipoteze.

Prva je bila da je brzina protonacije i deprotonacije indikatora značajno drugačija zbog razlike u strukturama indikatora u protoniranom i deprotoniranom obliku. Postavljena je u skladu s podacima iz literature [14, 15] prema kojima je zbog dvije rezonantne strukture koje BCG posjeduje u deprotoniranom obliku puno stabilniji nego u protoniranom obliku u kojem ima samo jednu strukturu.

Iz rezultata koji su do tada dobiveni moglo se pretpostaviti da je i ta hipoteza točna no da bi se dodatno potvrdila bilo je potrebno provesti još nekoliko ispitivanja. Kao prva provjera ove hipoteze vrijeme kondicioniranja je povećano na čak 15 minuta jer je u literaturi [15] nađeno da je upravo toliko vremena korišteno za reprezentativni odziv senzora s ovim indikatorom. Nakon provedenog mjerenja na istoj pločici (Z-PCABS) dobivene vrijednosti reflektancije pokazale su da je dobivena titracijska krivulja poprimila oblik koji odgovara obliku krivulje kada su mjerenja rađena u smjeru rastuće vrijednosti pH. Usporedba dobivenih krivulja prikazana je na slici 47 i predstavlja dodatnu potvrdu da je ova hipoteza točna. Sljedeća hipoteza koja je testirana odnosila se na pretpostavku da se lužnati pufer naprosto teže uklanja s površine filma od kiselog pufera što uzrokuje prisutnu histerezu pri kretanju u smjeru padajućeg pH. Testiranje ove hipoteze provedeno je na način da se pri kretanju u oba smjera pH raspona između svakog kondicioniranja u puferskim otopinama, uvede korak ispiranja pločice s nanesenim filmom u neutralnoj puferskoj otopini (pH=7). Iz dobivenih titracijskih krivulja može se zaključiti i da je ova hipoteza potvrđena, jer je došlo do značajno boljeg slaganja samih krivulja nego kada korak ispiranja nije bio uveden. Bez obzira na dobivene rezultate do ovog trenutka, kako bi se dodatno provjerilo da je ponašanje filma s BCG-om kao indikatorom uzrokovano njegovim strukturama u protoniranom i deprotoniranom obliku (slika 39), mjerenja bi trebalo ponoviti s istim filmom, ali uz korištenje drugog indikatora koji ima po jednu strukturu u protoniranom i deprotoniranom obliku.

5.4. Film (MTF) – TEOS, TMFS, EtOH i MR

Spravljen je i peti, posljednji film koji je sastavom gotovo identičan prethodnom filmu, no umjesto BCG-a kao indikator je korišteno metil crveno (MR).

Kod korištenja metil crvenog gotovo svim materijalima su snimljeni spektri u smjeru rastućeg i padajućeg pH. Isti nisu snimljeni za materijale TOUGH i Z-GLASS. Kod TOUGH-a se, kao i kod svih ostalih ispitivanja, film lako skidao s površine pločice.

Film se relativno lako skidao i s pločice od Z-GLASS-a, no problem je bio i u tome što su u pločici bili vidljivi obrisi komadića filamenata od prešanja zbog čega ponovljivost i reprezentativnost mjerenja nije bilo moguće postići s obzirom da su spektri mjereni na tri različite pozicije na pločici.

Kao što se vidi na slikama 66 do 83 slaganja odziva su vrlo dobra čime je potvrđena hipoteza o protoniranim i deprotoniranim strukturama indikatora. Valja istaknuti da su dobiveni zanimljivi rezultati i kod snimljenih spektara MTF filma na staklenim pločicama. Naime, titracijske krivulje (slika 83) pokazuju vrlo male razlike s obzirom na smjer kretanja unutar pH područja što sugerira na točnost već potvrđene hipoteze o zadržavanju lužine na površini pločica.

Usporedbom pločica od polimernih materijala i stakla može se pretpostaviti da polimerni materijali uistinu zadržavaju malu količinu lužine na svojoj površini. Takva pretpostavka se i logički nameće kada se u obzir uzme činjenica da su polimerne pločice dobivene postupkom prešanja te im je površina znatno grublja od površine staklenih pločica koje su fino ispolirane. Radna područja svih filmova s polimernim materijalima (PAK i Zortrax) su u pravilu unutar pH raspona od 10 do 12, iako je prema titracijskim krivuljama vidljivo da se radno područje proteže i u lužnatije pH područje. U ovom slučaju uočeno je dobro poklapanje odziva pločica od Zortraxovih materijala s odzivima staklenih pločica, no kod oba poliakrilata poklapanje je nešto lošije. Pošto je vizija ovog rada dobiti što više informacija kako bi se u budućnosti neki od filmova mogli koristiti za oblaganje kanala mikroreaktora, u sklopu ovog rada ispitana je i hipoteza da duljina naknadnog očvršćivanja poliakrilatnih pločica ima značajan utjecaj na senzorska svojstva filma.

Iako je materijal Z-GLASS ispočetka obećavao jer je jedini od Zortrax-ovih materijala transparentan pa je vrlo lako uočiti promjene boje filma te je također jedini Zortrax-ov materijal koji je barem neko vrijeme imao dobre i stabilne odzive kod mjerenja s prvim filmom. Kod snimanja spektara s ovom serijom filmova je ipak do izraza došao problem koji je vezan upravo uz njegovu transparentnost. Naime, zbog činjenice da su same pločice bile izrađene prešanjem komadića filamenata na nekim dijelovima pločica su bili vidljivi obrisi tih istih komadića što je kod mjerenja nekih spektara uzrokovalo velika odstupanja zbog značajne razlike u homogenosti strukture pločica. Valja naglasiti da se Z-GLASS zbog toga ne treba odmah odbaciti kao loš materijal jer se radi o specifičnoj situaciji uzrokovanoj samim procesom pripreme pločica prešanjem komadića filamenata.

5.5. Utjecaj duljine naknadnog očvršćivanja PAK pločica na odzive filma MTF

U posljednjem dijelu ovog rada iz tih je razloga ispitan utjecaj četiri vremena naknadnog očvršćivanja oba poliakrilata na senzorska svojstva filma. Kao i kod izrade prethodne serije pločica nacrtan je CAD model istih dimenzija uz debljinu pločica od 2 mm. Nakon što su izrađene po četiri pločice od svakog poliakrilata po jedna je podvrgnuta naknadnom očvršćivanju u trajanju od 15, 30, 45 i 60 minuta. Postupak nanošenja filma bio je isti kao u prethodnim slučajevima, a korišten je film s MR kao indikatorom. Kao što se vidi na slikama 84 do 107 na senzorska svojstva filma na pločicama od HT PAK-a duljina naknadnog očvršćivanja nije imala značajniji utjecaj, međutim isto se ne može tvrditi za pločice od PAK Cleara.

Kod njega je uočeno da se odzivi mogu smatrati reprezentativnim ako je duljina naknadnog očvršćivanja 30 minuta ili manje. U slučaju da je provedeno dulje od 30 minuta dolazi do vrlo značajnog narušavanja senzorskih svojstava filma. Ovime je i sama hipoteza da je duljina naknadnog očvršćivanja bitan faktor za senzorska svojstva filma na PAK Clearu potvrđena dok kod korištenja HT PAK-a ista ne vrijedi.

pK_a vrijednosti očitane iz titracijskih krivulja u pravilu se mogu koristiti za usporedbe raznih filmova i indikatora. Prilikom izrade ovog rada upravo su zato odabrane kao jedna od glavnih karakteristika indikatora koje će se pratiti no tijekom izrade samih krivulja njihov oblik u mnogo slučajeva nije poprimio oblik „klasične“ titracijske krivulje S-oblika.

Iz tog su razloga u nekim slučajevima, kao što se može vidjeti iz napravljenih tablica, odstupanja očitanih pK_a vrijednosti vrlo velika čak i za isti film na različitim nosačima.

Ovo ponašanje posebice je vidljivo na zadnjem filmu (MTF) gdje se velik dio očitanih vrijednosti jako razlikuje iako su same titracijske krivulje vrlo slične. U ovom slučaju se može pretpostaviti da bi korištenjem lužnatijih medija (pH preko 12) došlo do formiranja S-oblika titracijske krivulje pri čemu bi očitane razlike u oba smjera kretanja unutar pH spektra bile značajno manje jer bi same dobivene točke Boltzmanova krivulja puno bolje opisivala. U slučaju filma BTF valja očekivati vrlo dobra poklapanja s gotovo svim ispitanim polimernim nosačima, ali vrijeme kondicioniranja treba biti 15 minuta kako bi se osigurao reprezentativni odziv filma. Kod prvog filma (NB/PVC) titracijska krivulja koja je dobivena s materijalom Z-GLASS ima već spomenuti S-oblik i nakon 3 minute kondicioniranja, zbog čega je na koncu Nile blue kao indikator ostavio pozitivan dojam, no kod same pripreve filma trebalo bi koristiti neko drugo otapalo jer se THF pokazao preagresivnim za ovaj tip nosača.

6. Zaključci

Od svih ispitanih polimernih materijala TOUGH se pokazao kao najlošiji materijal za nosače jer su se kod svih ispitanih filmova isti vrlo lako skidali s površine pločica. Kod svih ispitanih Zortrax-ovih materijala odzivi su u principu slični i nema značajnijih razlika u dobivenim radnim područjima senzora tj. filmova. Eventualno bi se kao „najbolji“ mogli istaknuti Z-PCABS, Z-ULTRAT i Z-ABS zbog toga što je u ovom slučaju korišteni Z-HIPS sive boje pa je nešto teže vizualno odrediti je li došlo do promjene boje filma u nekim situacijama, ali gledano sa strane snimljenih spektara promjene su bile jasno vidljive kao i kod ova tri izdvojena materijala.

Filmovi s PVC-om i lipofiliziranim Nile blue indikatorom otopljenima u THF-u pokazali su se kao loš izbor za ovu vrstu nosača. Prema dobivenim rezultatima vrlo je vjerojatno da je uzrok tome agresivno djelovanje samog THF-a koji je ošteti površinu pločica, no za potvrdu te pretpostavke trebalo bi ponoviti ispitivanje s nekim drugim otapalom. Ovi filmovi su bili otporni na grebanje (izuzev stakla od kojeg se film u potpunosti odvojio), no gotovo svi su izgubili senzorska svojstva.

Filmovi pripremljeni sol-gel metodom s prekursorima TEOS i GLYMO također su se pokazali neupotrebljivim s ovom vrstom nosača. Kod svih ispitanih nosača od polimernih materijala bilo je jasno vidljivo da se ti filmovi vrlo lako skidaju s površine pločica laganim grebanjem pincetom što upućuje na vrlo slabu adheziju između filma i pločica. Jedini film dobiven sol-gel metodom koji se pokazao otpornim na grebanje je bio onaj pripremljen kombinacijom prekursora TEOS i FTMS.

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da su od svih ispitanih filmova jedino filmovi BTF i MTF praktično iskoristivi jer kod ostala tri, filmovi ili nisu zadržali senzorska svojstva ili je adhezija između pločica i filma preslaba pa se vrlo lako skidaju s istih. Za upotrebu u oblaganju kanala mikroreaktora jedini film koji bi se mogao koristiti je MTF jer je kod BTF-a vrijeme kondicioniranja od 15 minuta predugo za tu upotrebu.

Potvrđene su praktički sve postavljene hipoteze. Prvo su potvrđene hipoteze da je kod filma BTF zbog prisutne dvije rezonantne strukture u deprotoniranom obliku vrijeme koje je potrebno da film jednoliko promjeni boju pri kretanju u smjeru padajućeg pH znatno dulje od vremena pri kretanju u smjeru rastućeg pH. Vrlo je izgledno da svi ispitani polimerni materijali zadržavaju manju količinu puferskih otopina jer kod mjerenja na staklenih pločicama histereza (koja je kod svih mjerenja bila više ili manje prisutna) kod usporedbe oba

smjera kretanja unutar pH spektra znatno manja, što je posebice vidljivo kod zadnjeg filma (MTF). Uz to kod uvođenja koraka ispiranja kod upotrebe filma BTF primijećeno je znatno bolje slaganje titracijskih krivulja.

Time je potvrđena i treća hipoteza da dolazi do zadržavanja puferskih otopina na površinama pločica. To bi se moglo objasniti i činjenicom da je površina polimernih pločica grublja od staklenih koje su fino ispolirane, pa u sitnim utorima zaostaju male količine pufera.

Treba napomenuti i da postoji mogućnost izlaženja male količine indikatora iz filma tj. da je prisutan *leaching*. Ovim fenomenom moglo bi se objasniti zašto su nakon odrađenih mjerenja u smjeru rastućeg pH i mjerenja u suprotnom smjeru očitane reflektancije nešto više. Ovo upućuje na blago smanjenje intenziteta apsorbancije tj. manji intenzitet promjene boje indikatora, što je specifično upravo za smanjenje količine indikatora u filmu. Kao dodatna potvrda ove pretpostavke u nekoliko navrata tijekom ispitivanja bila je vidljiva blaga promjena boje puferske otopine tijekom kondicioniranja (kod filma BTF na nosačima od Z-GLASS-a i PAK Cleara), što upućuje upravo na postojanje ovog fenomena. Kako bi se ova hipoteza testirala trebalo bi provesti dodatna ispitivanja.

Posljednja hipoteza bila je vezana za utjecaj duljine naknadnog očvršćivanja pločica od poliakrilata na senzorska svojstva filmova. Ova hipoteza je djelomično potvrđena jer na HT PAK vrijeme naknadnog očvršćivanja nije imalo značajan utjecaj na radno područje filma. Kod PAK Cleara je ta ovisnost vrlo izražena jer nakon 30 minuta naknadnog očvršćivanja dolazi do značajnog gubitka senzorskih svojstava filma. Ovakvo ponašanje PAK Cleara moglo bi se objasniti time da naknadnim očvršćivanjem kraćim od 30 minuta pločica nije potpuno očvršćena čime se omogućuje ulaz malog dijela filma u samu pločicu što rezultira i boljim odzivima. Za razliku od toga, kada je duljina naknadnog očvršćivanja veća od 30 minuta pločica potpuno očvršćena i film se zadrži gotovo isključivo na površini same pločice pa nakon *spin-coatinga* i dobiveni film bude nešto tanji, a samim time i dobiveni odziv slabiji. Slično ponašanje isprva je bilo očekivano i kod HT PAK-a, tako da nije točno poznato zašto kod njega duljina naknadnog očvršćivanja nema gotovo nikakav utjecaj na dobivene odzive.

7. Literatura

- 1) Yoldas, B. E., Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds, *Journal of Materials Science*, Chapman and Hall Ltd., 12 (1977) 1203-1208., DOI:10.1007/BF0242685
- 2) Yoldas, B. E., Monolithic glass formation by chemical polymerization, *Journal of Materials Science*, Chapman and Hall Ltd., 14 (1979) 1846-1849., DOI: 10.1007/BF00551023
- 3) Becher, P. F. et al., Ceramics Sintered Directly from Sol-Gels, *Processing of Crystalline Ceramics*, *Materials Science Research*, Springer, Boston, 11 (1978) 79-86., DOI: 10.1007/978-1-4684-3378-4_8
- 4) U. S. Pat. 3,791,808 (Feb. 12, 1974), Thomas, I. M. (to Owens-Illinois, Inc)
- 5) Corradini, C. et al., Antimicrobial films containing lysozyme for active packaging obtained by sol-gel technique, *Journal of Food Engineering*, Elsevier, 119 (2013) 580-587., DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2013.05.046
- 6) Puligundla, P. et al., Carbon dioxide sensors for intelligent food packaging applications, *Food Control*, Elsevier, 25 (2012) 328-333., DOI: 10.1016/j.foodcont.2011.10.043
- 7) Figueira, R. B. et al., Hybrid Sol-Gel Coatings: Smart and Green Materials for Corrosion Mitigation, *Coatings*, 6 (2016) 12., DOI: 10.3390/coatings6010012
- 8) Vasiljević, J. et al., Organofunctional Trialkoxyialne Sol-Gel Precursors for Chemical Modification of Textile Fibers, *Tekstilec*, 60 (2017) 198-213., DOI: 10.14502/Tekstilec2017.60.198-213
- 9) Textor, T., Mahltig, B., A sol-gel based surface treatment for preparation of water repellent antistatic textiles, *Applied Surface Science*, Elsevier, 256 (2010) 1668-1674., DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.09.091

- 10) Xing, Y., et al., Antimicrobial finishing of cotton textile based on water glass by sol-gel method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Springer, 43 (2007) 187-192., DOI: 10.1007/s10971-007-1575-1
- 11) Yao, H. et al., A contact lens with embedded sensor for monitoring tear glucose level, *Biosensors and Bioelectronics*, Elsevier, 26 (2011) 3290-3296., DOI: 10.1016/j.bios.2010.12.042
- 12) Gerritsen, M. et al., Biocompatibility evaluation of sol-gel coatings for subcutaneously implantable glucose sensors, *Biomaterials*, Elsevier, 21 (2000) 71-78., DOI: 10.1016/S0142-9612(99)00136-2
- 13) Gruber, P. et al. Integration and application of optical chemical sensors in microreactors, *Lab Chip*, The Royal Society of Chemistry, 17 (2017) 2693-2712., DOI: 10.1039/c7lc00538e
- 14) Jurmanović, S. et al., Organically modified silicate thin films doped with colourimetric pH indicators methyl red and bromocresol green as pH responsive sol-gel hybrid materials, *Thin Solid Films*, Elsevier, 518 (2010) 2234-2240., DOI: 10.1016/j.tsf.2009.07.158
- 15) Kassal, P. et al., Hybrid sol-gel thin films doped with a pH indicator: effect of organic modification on optical pH response and film surface hydrophilicity, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Springer, 69 (2014) 586-595., DOI: 10.1007/s10971-013-3261-9
- 16) Janović, Z., *Polimerizacije i polimeri*, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
- 17) Šimunić, Ž., *Polimeri u graditeljstvu*, Građevinski fakultet, Zagreb, 2006.
- 18) Pine S. H., *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 5th edition, 25, 1987.
- 19) Čatić I., *Proizvodnja polimernih tvorevina*, Biblioteka polimerstvo – serija zelena, Zagreb, 2006.

- 20) Jarm V., Nazivlje za biosrodne polimere i njihovu primjenu (Preporuke IUPAC 2012.), Kem. Ind., Zagreb, 63 (2014) 411–432.
- 21) Ivanković, M., Nastavni materijali iz kolegija Fizikalna kemija polimera, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- 22) Godec D., Šercer M., Aditivne tehnologije – 4. industrijska revolucija?, Glasnik akademije tehničkih znanosti hrvatske, 19 (2015) 1-3.
- 23) Bikas, H., Stavropoulos, P., Chryssolouris, G., Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 83 (2016) 389-405.
- 24) Pilipović, A., Utjecaj parametara izrade na svojstva polimernoga prototipa, doktorska disertacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- 25) Bogue, R., 3D printing: the dawn of a new era in manufacturing?, Assembly Automation, 33 (2013) 307-311.
- 26) Thomas, D. J., Claypole, T. C., Printing on Polymers, Elsevier Inc., New York, 18 (2016) 293-306.
- 27) Guo, N., Leu, M. C., Additive manufacturing: technology, applications and research needs, Frontiers of Mechanical Engineering, 8 (2013) 215-243.
- 28) National Research Council. *Expanding the Vision of Sensor Materials*. Washington, DC: The National Academies Press, 1995., DOI: 10.17226/4782
- 29) Progresses in Chemical Sensor, , Wang Wen, Institute of Acoustics, Chinese Academy of Science, IntechOpen, 2016., DOI: 10.5772/61376
- 30) Stetter, J. R. et al., Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors and ECS, Journal of The Electrochemical Society, 150 (2003) 511-516., DOI: 10.1149/1.1539051

- 31) J. Janata, Principles of Chemical Sensors, Springer Science+Business Media, 2009., DOI: 10.1007/b136378
- 32) Zhang, J., Zhou, L., Preparation and Optimization of Optical pH Sensor Based on Sol-Gel, Sensors, 18 (2018) 3195., DOI: 10.3390/s18103195
- 33) Jeronimo, P. C. A. et al., Flow-through sol-gel optical biosensor for the colorimetric determination of acetazolamide, The Analyst, The Royal Society of Chemistry, 130 (2005) 1190-1197., DOI: 10.1039/b504474j
- 34) Qazi, H. H. et al., Recent progress in optical chemical sensors, Sensors, 12 (2012) 16522-16556., DOI: 10.3390/s121216522
- 35) Corriu, R. J. P., Leclercq, D., Recent developments of Molecular Chemistry for Sol-Gel Processes, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., VCH Verlagsgesellschaft mbH., 35 (1996) 1420-1436., DOI: 10.1002/anie.199614201
- 36) Sakka, S., Sol-Gel Process and Applications, Handbook of Advanced Ceramics, Elsevier, (2013) 883-904., DOI: 10.1016/B978-0-12-385469-8.00048-4
- 37) Wright, J. D., Sommerdijk, N. A. J. M., Silica Sol-Gels: Reaction Mechanisms, Sol-Gel Materials Chemistry and applications, CRC Press, Boca Raton, (2000) 15-21.
- 38) Innocenzi, P., The Sol to Gel Transition, SpringerBriefs in Materials, Springer International Publishing, (2016) 7-17., DOI: 10.1007/978-3-319-39718-4_2
- 39) Shahini, S. et al., Gel-sol synthesis and aging effect on highly crystalline anatase nanopowder, Bulletin of Materials Science, Springer, (2011) 1189-1195., DOI: 10.1007/s12034-011-0242-x
- 40) El Hallani, G. et al., The effect of sol aging time on Structural and Optical properties of sol gel ZnO doped Al, Journal of Physics: Conference series 758, IOP Publishing Ltd, 2016., DOI: 10.1088/1742-6596/758/1/012021

- 41) Pei, L. et al., Effect of drying on the mesoporous structure of sol-gel derived silica with PPO-PEO-PPO template block copolymer, *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, 284 (2005) 222-227., DOI: 10.1016/j.jcis.2004.09.075
- 42) Lobnik, A. et al., *Optical Chemical Sensors: Design and Applications*, *Advances in Chemical Sensors*, Wen Wang, 2012., DOI: 10.5772/31534
- 43) Butler, T. M. et al., Leaching in sol-gel-derived silica films for optical pH sensing, *Journal of Non-crystalline Solids*, Elsevier Science B. V., 224 (1998) 249-258., DOI: 10.1016/S0022-3093(97)00481-X
- 44) Besprozvannykh, N. V. et al., Sol-Gel Synthesis and Leaching of Potassium Hollandites, *Russian Journal of Applied Chemistry*, Pleiades Publishing, Ltd., (2015) 192-197., DOI: 10.1134/S1070427215020020
- 45) URL: <http://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php> (pristup 17.12.2018.)
- 46) URL: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating> (pristup 17.12.2018.)
- 47) El-Basioni, A. I., *Coated Sol-Gel Thin Films of some pH-Indicators, preparation and Characterization*, doktorska disertacija, The Islamic University of Gaza, 2013.
- 48) El Nahhal, I. M. et al., Thin film optical BTB pH sensors using sol-gel method in presence of surfactants, *International Nano Letters*, Springer, 2 (2012) 16, DOI: 10.1186/2228-5326-2-16
- 49) Bhagavan, N. V., *Water, Acids, Bases and Buffers*, *Medical Biochemistry*, (2002) 5-6., DOI: 10.1016/b978-012095440-7/50003-2
- 50) Aba, L. et al., Sensitivity Improvement of Ammonia Gas Sensor Based on Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) by Employing Doping of Bromocresol Gree, *Journal of Nanotechnology*, Hindawi Publishing Corporation, 2014., DOI: 10.1155/2014/864274