



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Ena Pezić

**CROSSLINKING OF SELF-ASSEMBLED
MOLECULAR LAYERS OF FATTY ACIDS ON
METALS BY IONIZING RADIATION**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2025



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Ena Pezić

**CROSSLINKING OF SELF-ASSEMBLED
MOLECULAR LAYERS OF FATTY ACIDS ON
METALS BY IONIZING RADIATION**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Katarina Marušić, PhD, Senior Research Associate
Associate Professor Jozefina Katić, PhD

Zagreb, 2025



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Ena Pezić

**UMREŽIVANJE SAMOORGANIZIRAJUĆIH
MOLEKULSKIH SLOJEVA MASNIH KISELINA NA
METALIMA IONIZIRAJUĆIM ZRAČENJEM**

DOKTORSKI RAD

Mentorice:

Dr. sc. Katarina Marušić, viša znanstvena suradnica
Izvanredna profesorica dr. sc. Jozefina Katić

Zagreb, 2025

ABSTRACT

Self-assembled molecular layers (SAMs) of fatty acids (FAs) form compact, ordered films on copper but are prone to degradation under harsh conditions. Conventional post-treatments are not highly effective at stabilizing these layers. Therefore, this work investigates the use of high-energy γ -irradiation as an effective stabilization strategy for FA SAMs. γ -irradiation induces covalent crosslinking between neighboring FA chains, converting SAMs into polymer nanocoatings (PNCs) with improved resistance to moisture, oxidation, and other environmental stressors. These coatings offer a valuable approach for surface functionalization.

Optimization of the crosslinking process revealed that coating performance strongly depends on irradiation parameters. In solid-state irradiation, the most effective PNCs were obtained at 110 kGy with dose rates above 1.8 kGy/h. In aqueous irradiation, a dose of 40 kGy was sufficient, with irradiation in N₂O-saturated water yielding a higher crosslinking degree than in N₂-saturated water due to $\cdot$ OH radicals that enhance crosslinking.

Coating quality was also influenced by the deposition method, with immersion producing the most uniform and protective PNCs, followed by brushing and spraying. The molecular structure of the FAs played a decisive role in coating performance. Unsaturated oleic acid showed the least effective crosslinking due to its kinked *cis* structure, while elaidic acid exhibited more efficient crosslinking due to its linear *trans* configuration. The best protective properties and highest crosslinking degree were obtained with saturated stearic acid, attributed to minimal steric hindrance and the ability to form a tight, compact layer that subsequently crosslinks into dense protective films.

Finally, mixed systems combining saturated short-chain (FA6) and long-chain (FA18) FAs, either co-deposited or sequentially deposited, were compared with monocomponent FA PNCs. The FA6-based coatings offered weak protection, while co-deposited mixtures provided only moderate improvement. The best results were achieved with monocomponent FA18 PNCs and with sequentially deposited layers of FA6 followed by FA18 PNCs, confirming the advantage of long-chain, well-ordered SAMs for efficient solid-state crosslinking.

Keywords: self-assembled molecular layers, fatty acids, radiation crosslinking, γ -irradiation, polymer nanocoatings

SAŽETAK

Samoorganizirajući molekularni slojevi (SAM-ovi) masnih kiselina (MK) stvaraju kompaktne, uređene slojeve na bakru, ali su podložni degradaciji u zahtjevnim uvjetima. Konvencionalni načini naknadne obrade nisu učinkoviti u stabilizaciji navedenih slojeva. U ovom radu istražuje se primjena visokoenergetskog γ -zračenja kao učinkovita metoda stabilizacije SAM-ova MK. γ -zračenje inducira kovalentno umrežavanje susjednih lanaca MK, pri čemu se SAM-ovi pretvaraju u polimerne nanoprevlake (PNP) s poboljšanom otpornošću na vlagu, oksidaciju i druge okolišne faktore. Ove prevlake predstavljaju vrijedan način funkcionalizacije površina.

Optimizacija procesa umrežavanja pokazala je snažnu ovisnost svojstava prevlaka o parametrima zračenja. U krutom stanju, najkvalitetniji PNP-ovi dobiveni su pri dozi od 110 kGy i brzinama doze iznad 1,8 kGy/h. U vodenoj fazi dovoljna je bila doza od 40 kGy, pri čemu je zračenje u vodi zasićenoj s N_2O dalo viši stupanj umreživanja nego u vodi zasićenoj s N_2 , zbog dodatnog stvaranja $\cdot OH$ radikala koji potiču umreživanje.

Na kvalitetu prevlaka utjecala je i metoda nanošenja: uranjanje je rezultiralo homogenim PNP-ovima s visokom zaštitom, zatim nanošenje kistom, dok je najslabije rezultate dalo špricanje. Molekulska struktura MK imala je presudnu ulogu kod učinkovitosti prevlaka. Nezasićena oleinska kiselina pokazala je najslabije umrežavanje zbog svoje savijene *cis*-strukture, dok je elaidinska kiselina omogućila učinkovitije umrežavanje zahvaljujući linearnoj *trans*-konformaciji. Najbolja zaštitna svojstva i najveći stupanj umrežavanja postignuti su sa zasićenom stearinskom kiselinom, što se pripisuje minimalnoj steričkoj smetnji i formiranju čvrstog, kompaktnog sloja koji se naknadno umrežava u gusti, zaštitni film.

Naposljetku su ispitani sustavi koji kombiniraju zasićene kratkolančane (FA6) i dugolančane (FA18) MK, bilo kodepozicijom ili sekvencijalnim nanošenjem te su uspoređeni s monokomponentnim PNP-ovima. Čiste prevlake temeljene na FA6 pokazale su slabu zaštitu, dok su kodeponirane smjese dale samo umjereno poboljšanje. Najbolji rezultati postignuti su s monokomponentnim FA18 PNP-ovima te sekvencijalno nanesenim slojevima FA6, a zatim FA18, što potvrđuje prednost dugolančanih, dobro uređenih SAM-ova za učinkovito umrežavanje u krutom stanju.

Ključne riječi: samoorganizirajući molekularni slojevi, masne kiseline, radijacijsko umreživanje, γ -zračenje, polimerne nanoprevlake