

Interakcije suprotno nabijenih polielektrolita u otopini i na površini

Salopek, Jasmina

Doctoral thesis / Disertacija

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:583215>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

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





University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Jasmina Salopek

**INTERACTIONS OF OPPOSITELY CHARGED
POLYELECTROLYTES IN SOLUTION AND ON
THE SURFACE**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2017



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Jasmina Salopek

INTERAKCIJE SUPROTNO NABIJENIH POLIELEKTROLITA U OTOPINI I NA POVRŠINI

DOKTORSKI RAD

Mentori: prof. dr. sc. Davor Kovačević
doc. dr. sc. Josip Požar

Zagreb, 2017.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Jasmina Salopek

INTERACTIONS OF OPPOSITELY CHARGED POLYELECTROLYTES IN SOLUTION AND ON THE SURFACE

DOCTORAL THESIS

Supervisors: dr. Davor Kovačević, prof.
dr. Josip Požar, asst. prof.

Zagreb, 2017

ZAHVALE

Hvala mojim mentorima prof. dr. sc. Davoru Kovačeviću i doc. dr. sc. Josipu Požaru na stručnoj pomoći i vođenju izrade ovog doktorskog rada.

Hvala svim članovima Zavoda za fizikalnu kemiju na suradljivosti, a posebno hvala curama na svakoj šali, ugodnom druženju i velikoj pomoći. Hvala Danijelu na idejama i nesebičnoj pomoći u svim informatičkim i elektroničkim problemima.

Jedno veliko hvala dragoj Atići na svemu što je podijelila sa mnom u poslovnom i privatnom životu.

Hvala mojoj dragoj kumi i prijateljici Mihaeli na ovih 15 godina druženja i prijateljstva, na svemu što smo podijelile i jedna od druge naučile. I zapamti: „I'll be there for you, 'cause you're there for me too.“

Hvala svim mojim ostalim curama: Sandri, Stelli, Ruži, Ketii, Luciji, Tajani, Maji, Matei V., Matei H. i Mirki. Hvala vam na svim druženjima, na svakoj šali, glupostima i što znam da ste uz mene i kad se dugo ne vidimo.

Hvala mojim roditeljima na svemu što su mi pružili u životu i što mi nikad nije ništa nedostajalo. Hvala mojoj sestri Neveni na tome što uvijek kaže ono što ja mislim i što nadopunjava mene kao osobu i uvijek je spremna pomoći.

Hvala mom Nikoli na ljubavi, strpljenju, na malim stvarima, iznenađenjima i na svemu što će još proći sa mnom.

I na kraju, hvala dragom Bogu što mi je dao snage u trenucima kad sam mislila odustati.

Jasmina

Sadržaj

SAŽETAK.....	VII
ABSTRACT	VIII
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Uvodni dio.....	1
1.2. Cilj i opseg rada.....	3
§ 2. LITERATURNI PREGLED	5
2.1. Polielektroliti	5
2.2. Teorija ionske kondenzacije.....	7
2.3. Interpolielektrolitna neutralizacija u otopini	15
2.4. Polielektrolitni višeslojevi.....	28
2.5. Korelacija interpolielektrolitne neutralizacije u otopini i na površini.....	35
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	40
3.1. Materijali	40
3.2. Metode.....	42
3.2.1. Dinamičko raspršenje svjetlosti (<i>dynamic light scattering, DLS</i>).....	42
3.2.2. Elektroforetsko raspršenje svjetlosti (<i>electrophoretic light scattering, ELS</i>)	42
3.2.3. Izotermna titracijska kalorimetrija (<i>isothermal titration calorimetry, ITC</i>).....	43
3.2.4. Potencijometrija.....	44
3.2.5. UV/Vis spektrofotometrija.....	45
3.2.6. Kvarc-kristalna mikrovaga uz praćenje disipacije (<i>quartz crystal microbalance with dissipation monitoring, QCM-D</i>)	46
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	48
4.1. Inverzija naboja primarnih kompleksa	48
4.2. Ionska kondenzacija – istraživanje afiniteta polikationa prema protuionima.....	53
4.3. Interpolielektrolitna neutralizacija u vodenim otopinama	59
4.3.1. PDADMA-PSS	59
4.3.2. PVP-PSS.....	76
4.4. Polielektrolitni višeslojevi.....	88
4.4.1. Polielektrolitni višeslojevi u sustavu PAH-PSS	88
4.4.2. Polielektrolitni višeslojevi u sustavu PDADMA-PSS.....	94
4.4.3. Polielektrolitni višeslojevi u sustavu PVP-PSS.....	96
4.5. Stabilnost polielektrolitnih višeslojeva i kompleksa u otopini	97

§ 5. ZAKLJUČAK	102
§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ.....	106
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	107
§ 8. ŽIVOTOPIS	XV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

INTERAKCIJE SUPROTNO NABIJENIH POLIELEKTROLITA U OTOPINI I NA POVRŠINI

Jasmina Salopek
Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, 10000 Zagreb

U svrhu istraživanja korelacije procesa nastanka polielektrolitnih kompleksa i višeslojeva ispitana je interpolielektrolitna neutralizacija triju parova sintetskih linearnih polimera visoke gustoće naboja u vodenim otopinama binarnih monovalentnih natrijevih soli (NaX ; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$). Pri nižim koncentracijama elektrolita, reakcije u otopini rezultirale su nastankom metastabilnih netopljivih kompleksa približno jednakih udjela suprotno nabijenih monomera. Porastom koncentracije elektrolita zbila se anion-specifična agregacija pozitivno nabijenih koloidnih kompleksa, a produkti reakcija dobiveni uz suvišak monomera pozitivnog naboja sadržavali su veći udio monomera polikationa s ekstrinzički kompenziranim nabojem. Analogna asimetrična interpolielektrolitna neutralizacija zamijećena je u slučaju odgovarajućih višeslojeva, priređenih pri jednakim ionskim uvjetima. Svi su polikationi pokazivali najveći afinitet prema perkloratnom ionu, vezanje je nitrata i jodida bilo podjednako, dok se afinitet prema ostalim halogenidima smanjivao u nizu $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$. Energetika kompleksiranja slabo je ovisila o vrsti i koncentraciji protuiona. Inverzija naboja primarnih kompleksa karakteristična za procese nastanka višeslojeva, prvi put je opažena kod polielektrolitnih parova istraženih tijekom izrade ovog doktorskog rada. Preraspodjela sparenih monomera u metastabilnim produktima reakcije zbivala se sporo i ovisila je o vrsti poliona, te vrsti i koncentraciji prisutnog elektrolita. Provedena istraživanja ukazuju na potpunu korelaciju procesa interpolielektrolitne neutralizacije koji se zbivaju u otopinama i na električki nabijenim površinama.

(111 stranica, 80 slika, 5 tablica, 97 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: interpolielektrolitna neutralizacija / ion-specifični efekti / polielektroliti / polielektrolitni kompleksi / višeslojevi / prenabijanje

Mentori: prof. dr. sc. Davor Kovačević, doc. dr. sc. Josip Požar

Rad prihvaćen:

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković
2. prof. dr. sc. Davor Kovačević
3. dr. sc. Suzana Šegota, v. zn. sur.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

INTERACTIONS OF OPPOSITELY CHARGED POLYELECTROLYTES IN SOLUTION AND ON THE SURFACE

Jasmina Salopek
Division of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
Horvatovac 102a, 10000 Zagreb

The interpolyelectrolyte neutralization involving three pairs of linear high charge density polyelectrolytes was examined in aqueous solution of binary salts (NaX ; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$) with the aim of exploring the correlation between the processes of polyelectrolyte complex and multilayer formation. At lower electrolyte concentrations, metastable precipitates containing similar amounts of oppositely charged monomers were formed in solution. At higher salt content, and in the case when the polycation was present in excess, the obtained metastable products contained more positively charged monomers (asymmetric neutralization). The amount of extrinsically compensated positive charge was strongly anion dependant. The analogous behaviour was noticed in the case of the corresponding multilayers. The polycations exhibited the highest affinity towards perchlorates, the amount of bound nitrates and iodides was found to be similar, whereas the affinity for other halides decreased in the order $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$. The complexation energetics was weakly influenced by ionic conditions. The primary complex overcharging, characteristic for multilayer built-up, was observed in solution. The conversion of metastable to equilibrium products proceeded extremely slowly, exclusively at higher salt concentrations. The redistribution of monomers within precipitates was polyelectrolyte and counteranion specific. The performed investigations indicate that no fundamental differences related to outcome and the course of interpolyelectrolyte neutralization in solutions and at electrically charged surfaces exist.

(111 pages, 80 figures, 5 tables, 97 references, original in croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: interpolyelectrolyte neutralization / ion-specific effects / polyelectrolytes / polyelectrolyte complexes / multilayers / overcharging

Supervisor: dr. Davor Kovačević, prof., dr. Josip Požar, asst. prof.

Thesis accepted:

Reviewers:

1. dr. Vesna Petrović Peroković, assoc. prof.
2. dr. Davor Kovačević, prof.
3. dr. Suzana Šegota, senior research associate

§ 1. UVOD

1.1. Uvodni dio

Polielektrolitni kompleksi (eng. *polyelectrolyte complexes*, PEC) i polielektrolitni višeslojevi (eng. *polyelectrolyte multilayers*, PEM) već duže vrijeme privlače pažnju kemičara te znanstvenika iz područja biomedicine, zdravstva i kemijske tehnologije. Razlog leži u njihovoj potencijalnoj primjeni u industriji, medicini i biotehnologiji.¹ Naime, polielektrolitni višeslojevi su već uspješno korišteni kao biokompatibilne presvlake koje sprječavaju stvaranje krvnih ugrušaka u umjetnim krvnim žilama i stentovima^{2,3} ili kao površine koje omogućuju rast stanica stijenki krvnih žila oko sintetičkih implantata.⁴ U posljednje vrijeme, velika pažnja se pridaje dizajnu antibakterijskih višeslojeva⁵, odnosno površina kojima bi se inhibirala adhezija bakterija.⁶⁻⁸ Također, od velike važnosti za zaštitu okoliša je izrada funkcionalnih membrana za nanofiltraciju.⁹ U kemiji polimera od značaja postaje i dizajn tzv. pametnih materijala s mogućnošću samozacjeljenja.¹⁰

Za razliku od višeslojeva, polielektrolitni kompleksi dugo su se smatrali kompozitima teškima za obradu, što je rezultiralo i njihovom manje raširenom primjenom. Međutim, posljednjih nekoliko godina, u radovima Schlenoffa i suradnika pokazano je kako se primjenom jednostavnih elektrolita mogu kontrolirati mehanička svojstva i sastav priređenih kompleksa te izraditi materijali koji imaju izrazitu termičku otpornost.^{11,12}

Unatoč sve široj primjeni polielektrolitnih višeslojeva i polielektrolitnih kompleksa, mnoga fundamentalna pitanja vezana uz stabilnost i sastav (udio suprotno nabijenih monomera) spomenutih nanokompozita još su uvijek otvorena. Primjerice, utjecaj protuiona na procese interpolielektrolitne neutralizacije nije sasvim razjašnjen. Osobito je slabo istraženo u kojoj su mjeri procesi nastanka višeslojeva na površini i pripadnih kompleksa u otopini povezani. Korelacija procesa interpolielektrolitne neutralizacije koji se zbivaju na površini i u otopini često su istraživani pri znatno različitom sastavu¹³⁻¹⁷, što otežava usporedbu dobivenih rezultata jer su spomenuti nanokompoziti metastabilni produkti odgovarajućih reakcija.¹⁸⁻²⁰ Proces nastanka višeslojeva karakterizira sukcesivna inverzija naboja površine i izraziti suvišak dodanog polielektrolita u odnosu na prethodno adsorbirani.¹³ Suprotno, koncentracija se suprotno nabijenih monomera tijekom uobičajenog postupka pripreme polielektrolitnih kompleksa u otopini (postepeni dodatak otopine jednog reaktanta u

otopinu drugog) znatno mijenja. Pored toga, često se ističe da su konačni produkti reakcije dvaju polielektrolita u otopini ravnotežni²¹, vrlo slabo topljivi produkti iako nisu provedena detaljnija istraživanja uvjeta pri kojima dolazi do uspostave ravnoteže. Međutim, pokazano je da u prisustvu viših koncentracija protuiona dolazi do znatnog odstupanja od stehiometrije 1:1 (s obzirom na udio monomera)^{22–24}, odnosno kako ishod interpolielektrolitne neutralizacije u otopini ovisi o smjeru titracije (redosljedu dodatka polielektrolita). Potrebno je također istaknuti da interpolielektrolitna neutralizacija u otopini prvotno rezultira nastankom nanokompleksa, a tek kasnije faznom separacijom (nastankom slabo topljivih kompleksa s jednakim udjelom monomera). Navedena činjenica upućuje na sporu uspostavu ravnoteže u takvim sustavima. Istraživanje utjecaja vrste i koncentracije elektrolita na sastav i stabilnost polielektrolitnih kompleksa i višeslojeva važno je ne samo zbog detaljnijeg ispitivanja uspostave ravnoteže u navedenim sustavima, već i zbog pojašnjenja korelacije među navedenim procesima u otopini i na površini. Dosad je pokazan značajniji ion-specifični efekt aniona u odnosu na katione^{20–26}, ali je važno te efekte dodatno proučiti kako bi se navedeni procesi mogli sustavno povezati te, ukoliko je moguće, generalizirati na većem broju sustava.

Uzevši u obzir prethodno navedene činjenice, može se zaključiti da je za detaljno komparativno istraživanje procesa interpolielektrolitne neutralizacije u otopini i na površini potrebno provesti eksperimente pri različitim ionskim uvjetima (koncentracija i vrsta elektrolita). Budući da primjena metastabilnih produkata interpolielektrolitne neutralizacije ovisi o njihovoj dugoročnoj stabilnosti, posebnu pažnju u istraživanju treba obratiti na vremenski period i uvjete pri kojima dolazi do uspostavljanja ravnoteže u otopini.

1.2. Cilj i opseg rada

Temeljni cilj ovog istraživačkoga rada je proučiti utjecaj vrste i koncentracije elektrolita te temperature na procese interpolielektrolitne neutralizacije sintetskih polielektrolita u otopini, te istražiti povezanost opaženih efekata s ishodima procesa nastanka polielektrolitnih višeslojeva na površini. Pretpostavlja se da će nakon takvog sustavnog istraživanja biti moguće predvidjeti u kojoj mjeri istraženi parametri određuju sastav i stabilnost višeslojeva i kompleksa, u svrhu dubljeg razumijevanja procesa interpolielektrolitne neutralizacije u otopini i na površini. To bi trebalo omogućiti ciljanu pripravu višeslojeva i kompleksa sa željenim karakteristikama te informacijom o vremenskoj stabilnosti navedenih sustava.

U sklopu rada istražen je proces interpolielektrolitne neutralizacije u vodenim otopinama u trima sustavima, pri čemu su kao polikationi korišteni poli(dialildimetilamonijev), PDADMA, poli(N-etil-4-vinilpiridinijev), PVP i poli(alilamonijev), PAH kation te kao polianion poli(stirensulfonatni), PSS anion. Kao elektroliti korištene su natrijeve soli, NaX (X = F, Cl, Br, I, NO₃, ClO₄) te soli alkalijskih metala, MCl (M = Li, Na, Cs). Za istraživanja u otopini korištene su sljedeće metode: dinamičko raspršenje svjetlosti, elektroforetsko raspršenje svjetlosti, potenciometrijska titracija, izotermna titracijska kalorimetrija te UV-Vis spektrofotometrija. Detaljnije istraživanje ion-specifičnih efekata na površini provedeno je korištenjem kvarc-kristalne mikrovage uz praćenje disipacije (*quartz-crystal microbalance with dissipation monitoring*, QCM-D).

Dinamičko raspršenje svjetlosti korišteno je za proučavanje veličine nastalih produkata tijekom interpolielektrolitne neutralizacije te za praćenje agregacije pozitivno i negativno nabijenih polielektrolitnih kompleksa dodatkom otopine različitih elektrolita. Elektroforetskim raspršenjem svjetlosti dobivene su informacije o pokretljivosti kompleksa, odnosno o predznaku njihova naboja. Potenciometrijske titracije uz upotrebu ion-selektivnih elektroda korištene su za praćenje tijeka interpolielektrolitne neutralizacije te za proučavanje afiniteta polikationa prema protuionima. Titracijskom kalorimetrijom istražena je energetika ionske kondenzacije, odnosno energetika procesa interpolielektrolitne neutralizacije pri različitim ionskim uvjetima, dok je UV/Vis spektrofotometrija korištena za dobivanje informacija o sastavu produkata interpolielektrolitne neutralizacije. Pomoću kvarc-kristalne mikrovage uz praćenje disipacije određena je količina adsorbiranih polielektrolita u polielektrolitnim višeslojevima, debljina višeslojeva te njihova viskoelastičnost.

Sustavna istraživanja reakcije navedenih polikationa i poli(stirensulfonata) u otopini i na površini različitim metodama pružila su detaljniji uvid u tijek interpolielektrolitne neutralizacije pri različitim ionskim uvjetima i temperaturama. U kontekstu primjene istraženih višeslojeva i kompleksa, od posebne su važnosti informacije o njihovoj (meta)stabilnosti, odnosno o njihovom sastavu (udjelu ekstrinzički kompenziranih monomera) koji se može vrlo jednostavno kontrolirati. Treba istaknuti značaj kalorimetrijskih istraživanja u otopini koja su doprinijela razumijevanju energetike nastajanja električki nabijenih produkata reakcije, kako u otopini, tako i na površini. U skladu s navedenim, rad doprinosi razumijevanju procesa nastanka višeslojeva te razumijevanju njihove povezanosti s procesima interpolielektrolitne neutralizacije u vodenim otopinama, što bi moglo pridonijeti i njihovoj široj primjeni.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Polielektroliti

Polielektroliti su molekule dvojne prirode, istovremeno makromolekule i visoko nabijeni elektroliti.²⁷ Sadrže disocirajuće funkcionalne skupine koje mogu biti nositelji pozitivnog ili negativnog naboja.

Prema naboju dijele se na polikatione, polianione i poliamfolite koji sadrže i pozitivno i negativno nabijene funkcionalne skupine. Ukoliko se polielektroliti sastoje od istoimenih monomera nazivaju se često homopolielektrolitima, dok se oni koji se sastoje od dvije ili više vrste monomera nazivaju heteropolielektrolitima. S obzirom na vrstu funkcionalnih skupina koje u otopinama disociraju, polielektroliti se mogu podijeliti na polikiseline, polibaze i polisoli. Ovisno o pH otopine te gustoći naboja na lancu, polielektroliti se dijele na one visoke i niske gustoće naboja. Prema podrijetlu mogu se podijeliti na prirodne (npr. DNA, proteini), modificirane prirodne (npr. derivati celuloze i hitina) te na sintetske, koji su istraženi u ovom doktorskom radu (npr. poli(natrijev stirensulfonat), NaPSS).

Nabijene funkcionalne skupine mogu biti dio okosnice polielektrolitnog lanca pa se takvi polielektroliti nazivaju polielektrolitima integriranog tipa, a ukoliko su skupine vezane na okosnicu nekom poveznicom, onda je riječ o polielektrolitima pendantnog tipa. Također, polielektroliti mogu biti linearne ili razgranate strukture.

Makromolekule koje pokazuju tipična polielektrolitna svojstva jesu linearni sintetski homopolimeri visoke gustoće naboja, čije su međusobne reakcije (tzv. procesi interpolielektrolitne neutralizacije) u otopinama i na površini istražene u ovom doktorskom radu. Naime, na njihova fizikalno-kemijska svojstva, neovisno o vrsti nabijenih funkcionalnih skupina, najviše utječu odbojne interakcije između istoimeno nabijenih monomera. Odgovarajući poliiioni stoga nikada nisu u potpunosti disocirani, već su protuioni vezani direktno na nabijene funkcionalne skupine, odnosno raspoređeni unutar takozvanih domena poliiiona. Navedeno elektrostatsko vezivanje protuiona poznato je pod nazivom kondenzacija.²⁸ Pored fenomena ionske kondenzacije, polielektrolite visoke gustoće naboja karakterizira i izrazita sklonost reakcijama sa suprotno nabijenim makromolekulama, odnosno adsorpcija na električki nabijene površine, poput površina oksida metala i polumetala.²⁹ Spomenuti procesi rezultiraju otpuštanjem vezanih protuiona, stoga je za njihovo

razumijevanje potrebno razmotriti jednostavne modele visoko nabijenih polielektrolita u otopinama, kao i rezultate eksperimentalnih i komputacijskih istraživanja fenomena ionske kondenzacije.

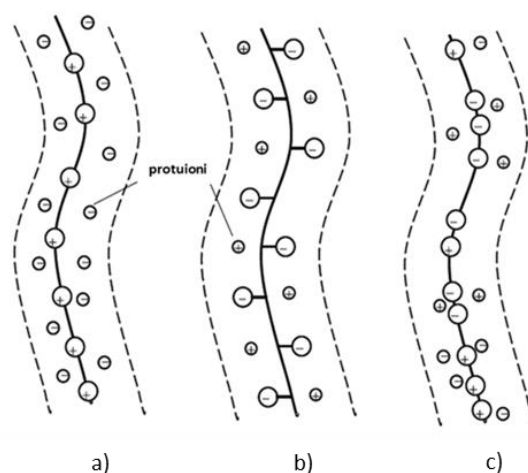
U otopinama poliiioni zauzimaju različite konformacije na koje utječe vrsta otapala, struktura i koncentracija poliiiona te temperatura i ionska jakost otopine. Pritom je možda najčešći predmet razmatranja utjecaj ionske jakosti, odnosno koncentracije elektrolita na konformaciju poliiiona. Porastom ionske jakosti otopine, odnosno uslijed pojačane ionske kondenzacije protuiona, smanjuju se odbojne interakcije među istoimenim funkcionalnim skupinama na poliiionu. Pritom dolazi do promjene konformacije iz pretežno izdužene u konformaciju nalik klupku.³⁰

Kako je navedeno u uvodu, produkti interpolielektrolitne neutralizacije imaju potencijalnu primjenu u različitim granama industrije i medicine¹⁻⁴ stoga se procesi njihova nastanka intenzivno proučavaju od priprave prvog polielektrolitnog višesloja početkom devedesetih godina prošlog stoljeća.²⁹

2.2. Teorija ionske kondenzacije

Tijekom procesa interpolielektrolitne neutralizacije poliiiona visoke gustoće naboja dolazi do otpuštanja kondenziranih protuiona stoga je za njihovo razumijevanje nužno poznavati afinitet poliiiona prema protuionima. Budući da je vezivanje protuiona prvenstveno posljedica nepovoljnih interakcija nabijenih monomera na polimernom lancu, kondenzacija je izrazito nespecifična s obzirom na vrstu nabijenih funkcionalnih skupina i jednostavnih iona suprotnog naboja koji kompenziraju njihov naboj. Naime, većina monomera pokazuje malene razlike u afinitetu prema tipičnim jednovalentnim i dvovalentnim protuionima, poput primjerice alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa te aniona mineralnih kiselina.³¹ U tom slučaju, fenomen ionske kondenzacije moguće je predvidjeti već i primitivnijim bezstrukturnim modelima otopina polielektrolita. S druge strane, činjenica da se kondenzacija na poliiione visoke gustoće naboja zbiva neovisno o vrsti protuiona i monomera, ne znači da je udio vezanih protuiona istog naboja jednak u svim slučajevima. Također, raspodjela protuiona oko poliiiona ovisi i o udaljenosti između nabijenih funkcionalnih skupina (gustoći odnosno raspodjeli naboja poliiiona).²⁸

Uzevši u obzir navedene činjenice, u ovom poglavlju ukratko su prikazani najjednostavniji elektrostatski modeli otopina linearnih polielektrolita visoke gustoće naboja te rezultati eksperimentalnih istraživanja fenomena ionske kondenzacije.

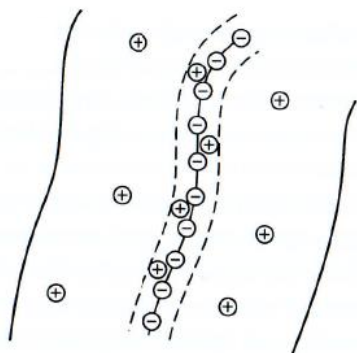


Slika 2.2.1. a) polikation, b) polianion, c) poliamfolit. Preuzeto iz ref. Koetz i Kosmella.²⁷

Najjednostavniji Oosawin model^{30,32}, tretira poliion kao nabijeni lanac čija je linearna gustoća naboja, λ , definirana udaljenošću između nabijenih funkcionalnih skupina, b , odnosno u slučaju jednovalentnih nabijenih skupina vrijedi:

$$\lambda = \frac{e}{b}. \quad (1)$$

Protuioni (točkasti naboji) okružuju poliione u dielektričnom kontinuumu relativne permitivnosti ϵ_r . Prostor oko poliiona podijeljen je na dva cilindra: unutrašnji dio u kojem su smješteni direktno vezani protuioni (manji cilindar radijusa a), te vanjski u kojem se nalaze ostali, slobodni ioni (veći cilindar radijusa R).



Slika 2.2.2. Shematski prikaz Oosawina cilindričnog modela. Preuzeto iz ref. Cohen Stuart *et al.*³⁰

Razmatrajući opisani model, Oosawa zaključuje da bi do vezivanja protuiona trebalo doći ukoliko je udaljenost između nabijenih funkcionalnih skupina (b) manja od Bjerrumove duljine²⁷ (l_B), odnosno manja od udaljenosti na kojoj je Coulombova interakcijska energija između dva nezasjenjena elementarna naboja jednaka energiji kT . Iz navedenog razloga uvodi bezdimenzijski parametar ζ koji je jednak:

$$\zeta = \frac{l_B}{b}. \quad (2)$$

Prosječna udaljenost među nabijenim funkcionalnim skupinama, b , definirana je omjerom ukupne duljine poliiona u maksimalno izduženoj konformaciji, l , i broja nabijenih funkcionalnih skupina, odnosno nabijenih monomera, N :

$$b = \frac{l}{N}. \quad (3)$$

Kombiniranjem jednadžbi (1) i (2), može se izvesti sljedeća relacija između linearne gustoće naboja na lancu, λ i parametra ζ :

$$\lambda = \frac{\zeta \cdot e}{l_B}. \quad (4)$$

Da bi došlo do kondenzacije protuiona, parametar ζ mora zadovoljiti sljedeći uvjet:

$$\zeta \geq |z_i \cdot z_p|^{-1} \quad (5)$$

pri čemu je z_i nabojni broj protuiona, a z_p nabojni broj funkcionalne skupine poliiona. U slučaju jednovalentnih iona, uvjet prelazi u:

$$\zeta \geq 1 \quad (6)$$

iz čega slijedi da je kritična gustoća naboja pri kojoj dolazi do direktnog vezanja protuiona jednaka:

$$\lambda \geq \frac{e}{l_B}. \quad (7)$$

Oosawin model omogućuje i procjenu udjela slobodnih protuiona, f , prema izrazu:

$$\frac{c_f}{c_c} = \frac{f}{1-f} \cdot \frac{1}{\varphi} \approx \exp(-e\Delta\psi / kT) \quad (8)$$

gdje je c_f koncentracija slobodnih protuiona koji se nalaze na udaljenosti $a < r < R$, odnosno između stijenki malog i velikog cilindra, c_c koncentracija kondenziranih protuiona unutar cilindra radijusa a , φ je jednak omjeru kvadrata radijusa unutrašnjeg (a) i vanjskog cilindra (R), a $\Delta\psi$ je prosječna razlika potencijala između vanjskog i unutrašnjeg cilindra.

Pri beskonačnom razrjeđenju te u prisutnosti jednovalentnih protuiona, za udio slobodnih protuiona postoje dva rješenja, ovisno o vrijednosti ξ :

$$\begin{aligned} f &= 1; \xi < 1 \\ f &= \xi^{-1}; \xi > 1. \end{aligned} \tag{9}$$

Oosawa pretpostavlja da nekondenzirani protuioni ne dolaze u interakciju s nabijenim poliionom te ih ne uključuje u izračun elektrostatskog doprinosa termodinamičkim funkcijama stanja (primjerice Gibbsovoj energiji i entalpiji).

U Manningovoj teoriji²⁸⁻³⁴ polielektrolit se promatra na sličan način kao i kod Oosawe, odnosno kao beskonačno dugačak jednodimenzionalni lanac konačne gustoće naboja, protuioni se promatraju kao točkasti naboji, a otapalo kao kontinuum. To znači da je struktura poliiona i u ovoj teoriji posve zanemarena. Ukoliko je lanac poliiona dovoljno dugačak, realno je očekivati da će interakcije između protuiona i monomera poliiona prvenstveno biti ostvarene na kraćim udaljenostima, dok se doprinos udaljenih skupina može zanemariti čak i pri višim koncentracijama monomera. Nadalje, prema Manningu razumno je pretpostaviti da će interakcije poliiona i protuiona biti ovisne o ukupnoj gustoći naboja duž lanca poliiona. Oosawa dakle dijeli ione na slobodne i direktno vezane. Za razliku od Oosawe, Manning smatra da je raspodjela iona koji nisu direktno vezani definirana Poisson-Boltzmannovom (PB) jednačom, pri čemu za njezino rješenje koristi efektivnu gustoću naboja poliiona $(1-f)\lambda$. Dakle, u poboljšanom Oosawa-Manningovu modelu, i indirektno vezani protuioni značajno doprinose elektrostatskoj Gibbsovoj energiji sustava, a stoga i svojstvima otopina polielektrolita visoke gustoće naboja.

Pored Oosawa-Manningove teorije³⁵, vrlo čest je opis raspodjele protuiona oko poliiona temeljen na Poisson-Boltzmannovoj teoriji pri čemu je predložen model s cilindričnom geometrijom poliiona. Poisson-Boltzmannova jednačba te njezin linearizirani oblik već su korišteni za opis raspodjele iona u otopinama jednostavnih elektrolita pa su se pokušali primijeniti i kod opisa polielektrolitnih otopina. U cilindričnom modelu razmatra se raspodjela protuiona oko poliiona reprezentiranog homogeno nabijenim beskonačnim cilindrom koji se nalazi u cilindričnoj ćeliji radijusa, R . Ćelije su međusobno neovisne, a naboji na poliionu su jednovalentni i homogeno raspodijeljeni. Navedeni model opravdano je koristiti, primjerice u slučaju vinilnih polielektrolita koji se mogu smatrati potpuno izduženim

zbog izrazito odbojnih interakcija među istoimeno nabijenim monomerima. Za razliku od prethodnih modela, cilindrični model uzima u obzir i konačni polumjer poliiona, odnosno ne tretira lanac poliiona kao nabijenu beskonačno tanku nit. Ipak, protuioni se i dalje tretiraju kao točkasti naboji, a otapalo kao kontinuum.

Usporedba teorije s eksperimentalnim podacima obično je podrazumijevala istraživanja koligativnih svojstava polielektrolitnih otopina vezanih uz osmotske koeficijente ili koeficijente aktiviteta protuiona, a kasnije sve više i kalorimetrijska istraživanja. Izračunate osmotske koeficijente i koeficijente aktiviteta protuiona među prvima je s eksperimentalnim podacima usporedio Manning²⁸ u slučaju linearnih homopolielektrolita visoke gustoće naboja (poput poli(natrijeva stirensulfonata), NaPSS, poli(natrijeva fosfata), NaPP te poli(natrijeva vinilsulfata), NaPVS). Podudaranje eksperimentalnih podataka s teorijski dobivenim vrijednostima bilo je zadovoljavajuće čak i u slučaju kada su protuioni bili prisutni u suvišku (dodatak NaCl).

Vlachy i suradnici određivali su osmotske koeficijente litijeva, natrijeva i cezijeva poli(anetolsulfonata) te odgovarajućih soli poli(stirensulfonske kiseline).³⁶ Podudaranje je eksperimentalnih vrijednosti s onima izračunatim pomoću Poisson-Boltzmannova cilindričnog modela bilo zadovoljavajuće u slučaju svih istraženih polielektrolita. Navedeni rezultati upućuju na sličan udio kondenziranih protuiona u svim slučajevima. Međutim, treba napomenuti da su osmotski koeficijenti cezijevih soli ipak bili nešto niži od koeficijenata ostalih istraženih polielektrolita, što upućuje na njihovu jaču kondenzaciju.

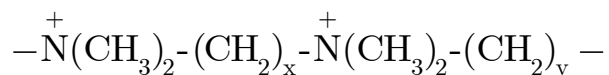
Navedeni istraživači proučavali su i energetiku interakcija poli(anetolsulfonatnih) i poli(stirensulfonatnih) poliiona sa spomenutim protuionima, određivši entalpije njihova razrjeđenja. Podudarnost je teorijskih predviđanja i eksperimentalnih rezultata bilo zadovoljavajuće u kvalitativnom smislu. Naime, izmjerene promjene entalpije bile su izrazito niskih vrijednosti u svim slučajevima. Dobiveni rezultati upućuju na slabu ovisnost stupnja kondenziranih protuiona (raspodjela protuiona oko poliiona) o koncentraciji polielektrolita, kako i predviđaju i Oosawa-Manning i PB cilindrični model. Suprotno, iznosi su izmjerenih promjena entalpije bili drugačiji od teorijski dobivenih. Razlike su ponovo bile najveće u slučaju cezijevih soli. Usporedbom eksperimentalnih rezultata između dva poliiona (poli(stirensulfonata) i poli(anetolsulfonata)) utvrdili su kako postoji i utjecaj strukture poliiona na kondenzaciju protuiona (od pristupa funkcionalnim skupinama do hidrofobnosti bočnih ogranaka) pri čemu su više vrijednosti osmotskih koeficijenata izmjerene u slučaju

poli(anetolsulfonata). Mjerenja molarne provodnosti³⁷ vodenih otopina istih soli poli(anetolsulfonske kiseline) ukazala su na prividno najveći udio „slobodnih“ cezijevih iona, odnosno na najslabiji afinitet poliiona prema tom protuionu, što je suprotno rezultatima istraživanja osmotskih koeficijenata. Rezultate objašnjavaju najvećom molarnom provodnošću pri beskonačnom razrjeđenju slobodnih cezijevih iona u odnosu na ostale istražene katione.

Škerjanc i suradnici³⁸ proveli su detaljno kalorimetrijsko istraživanje ionske kondenzacije poli(stirensulfonata) mjereći entalpije miješanja poli(stirensulfonske kiseline) te njezinih alkalijskih soli s različitim kiselinama i kloridima alkalijskih metala. Pritom su uočili kako navedene entalpije uvelike ovise o radijusu hidratiziranog kationa, odnosno što je veći radijus iona, zapažene su i više entalpije miješanja. Primijenivši Poisson-Boltzmannov cilindrični model te Manningovu teoriju ionske kondenzacije, zaključuju kako je podudaranje teorije i eksperimenta zadovoljavajuće pri nižim koncentracijama monomera (do $1 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³) te kod jače hidratiziranih iona.

Specifične efekte kationa na ionsku kondenzaciju poli(stirensulfonata) istražili su i Požar i suradnici koristeći kalorimetrijske i potenciometrijske titracije.³⁹ Opazili su kako predznak i iznos entalpije miješanja polielektrolita sa solima, iako su relativno malenog iznosa, ovise o vrsti dodane soli. Kalorimetrijska istraživanja korelirali su s odgovarajućim entalpijama hidratacije kationa. Eksperimentalne rezultate Požar i suradnici su kvalitativno usporedili s teorijom koristeći Poisson-Boltzmann i Monte Carlo račune. Slaganje teorije i eksperimenta bilo je najbolje u slučaju Li⁺ i Na⁺, a izrazita odstupanja su pokazana u slučaju K⁺, Rb⁺ i Cs⁺, što je u skladu s prethodno opisanim rezultatima.³⁶ Autori stoga predlažu uključivanje ion-specifičnih efekata povezanih s promjenama u strukturi hidratacijske vode u blizini poliiona, što izlazi iz okvira klasičnih elektrostatskih modela. Sličnu ideju predlažu Fu i Schlenoff⁴⁰, koji uspoređuju tzv. „*electrostatic*“ i „*ion-pairing*“ model kondenzacije. Opaženu specifičnost kondenzacije (korelaciju entalpija miješanja s hidratacijskim entalpijama protuiona) pojašnjavaju promjenama u strukturi hidratacijske vode protuiona u blizini lanca u odnosu na otopinu.

Vlachy i suradnici^{41,42} istražili su kondenzaciju aniona na ionene različite gustoće naboja (polikationa s kvaternim dušikovim atomima u okosnici, pri čemu je varirana duljina ugljikovodične poveznice između nabijenih dušikovitih atoma).



Slika 2.2.3. Strukturna formula molekule ionena

Pritom su odredili entalpije razrjeđenja polielektrolita u prisutnosti odgovarajućih protuaniona te entalpije miješanja s otopinama natrijevih halogenida, NaX (X = F, Br, I) te Na₂SO₄. Rezultati upućuju na najveći afinitet ionena prema jodidnim ionima (od svih istraženih halogenida) pri čemu činjenica da neki ioneni nisu niti topljivi u vodi kad su prisutni u obliku jodidnih soli, govori u prilog izrazitom afinitetu prema tim protuionima. Sličan efekt nekih protuaniona (I⁻, ClO₄⁻, SCN⁻) na topljivost sintetskih polielektrolita visoke gustoće naboja, primjerice poli(dialildimetilamonijevog) kationa, opažen je i u drugim istraživanjima.^{25,40} S druge strane, iako nisu očekivali entalpijski povoljnu izmjenu halogenidnih iona sa sulfatima zbog izrazito povoljne hidratacije sulfata ($\Delta_{\text{hyd}}H(\text{SO}_4^{2-}) \approx -1000 \text{ kJ mol}^{-1}$)⁴³, u slučaju fluorida ionena najviše gustoće naboja, to su opazili. Rezultat objašnjavaju nabojem dvovalentnog sulfata koji će entalpijski povoljno supstituirati samo fluoride (od svih navedenih halogenida imaju najnižu entalpiju hidratacije) i to u slučaju kad su odbojne interakcije među monomerima izraženije. Usporedivši rezultate s Poisson-Boltzmannovim modelom, zaključuju kako je podudaranje izmjerenih entalpija razrjeđenja i miješanja s teorijski predviđenima, izraženije u slučaju manje hidrofobnih ionena (viša gustoća naboja na poliionu) te kod razrijeđenih otopina polielektrolita i jače hidratiziranih protuiona. U nekim slučajevima⁴⁴ zapazili su čak linearnu povezanost entalpija miješanja s entalpijama hidratacije halogenidnih protuiona. Možemo zaključiti da pored solvatacije, važnu ulogu u opažanju ion-specifičnih efekata ima i gustoća naboja na poliionu.

Na sustavima već spomenutih ionena, mjereći osmotske koeficijente polielektrolitnih otopina u prisutnosti klorida i bromida, Pohar i suradnici⁴⁵ pokazali su kako Poisson-Boltzmannov cilindrični model nije u skladu s eksperimentalnim podacima. Manningova teorija ionske kondenzacije se podudarala s eksperimentalnim podacima pri višim vrijednostima parametra ζ , ali općenito u svim istraženim slučajevima, teorija je predviđjala više osmotske koeficijente od onih izmjerenih.

Ghimici i Dragan⁴⁶ su među prvima istražili interakcije poliiona i protuiona i u nevedenom mediju. Istraživanje je obuhvatilo interakcije polikationa s jednostavnim elektrolitima u vodi i metanolu. Koristili su polikatione s kvaternim dušikovim atomima u

okosnici, pri čemu su varirali udio monomera koji su sadržavali i bočne ogranke, te polikatione s tercijarnim dušikovim atomima. Opazili su kako interakcije navedenih polikationa i jednovalentnih protuiona postaju snažnije što je manji hidrodinamički radijus protuiona, odnosno kako afinitet polikationa prema protuionima raste u nizu: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Također, opazili su kako je afinitet prema dvovalentnim ionima (SO_4^{2-}) veći od afiniteta prema jednovalentnim, što je u skladu s istraživanjima Vlachyjeve grupe po pitanju kondenzacije ionena. Kod dvovalentnih iona, osim što raste nabojni broj protuiona, mogući su i drugačiji načini vezanja na lance polikationa. Uvođenje nepolarnog bočnog ogranka u strukturu polikationa dovelo je do smanjenja afiniteta polikationa prema navedenim protuionima. Istražen je i afinitet poliiiona prema kationima. Pritom su uočene manje razlike, ali kao i u slučaju aniona, afinitet prema kationima rastao je sa smanjenjem hidrodinamičkog radijusa iona $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$. Također, afinitet prema Na^+ ionima bio je veći u metanolu, nego u vodi što objašnjavaju slabijom solvatacijom kationa u metanolu.

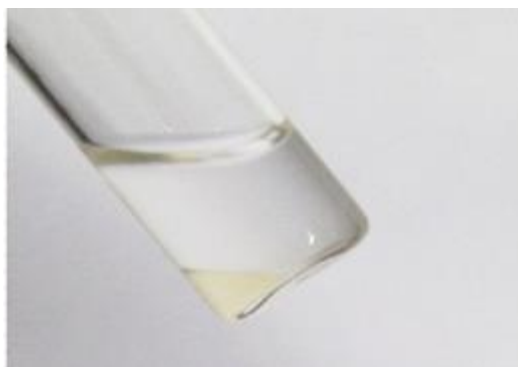
Prethodno opisana istraživanja ukazuju na korelaciju afiniteta poliiiona prema protuionima s pripadnim gustoćama naboja i standardnim termodinamičkim funkcijama njihove hidratacije. Međutim, istraživanja mogućih načina vezivanja protuiona (kelatno, monodentatno, stvaranje vodom odijeljenih i direktnih ionskih parova), odnosno njihove raspodjele oko poliiiona, izrazito su malobrojna.^{31,41} To je razumljivo jer ona uključuju izrazito složene i dugotrajne računalne simulacije polielektrolitnih otopina metodama poput molekulske dinamike.

Može se očekivati da će takva istraživanja u budućnosti omogućiti detaljniji uvid u raspodjelu protuiona u domenama poliiiona. Primjerice, u slučaju poli(alilamonijeva) kationa (PAH) dobiveni rezultati bili su u potpunosti u skladu s eksperimentalnim istraživanjima utjecaja protuiona na ishod i tijek interpolielektrolitne neutralizacije za par PAH-PSS.^{20,31} Naime, kako će biti pokazano u sljedećem poglavlju, ion-specifična kondenzacija nerijetko se može zamijetiti u istraživanjima utjecaja protuiona na nastanak polielektrolitnih kompleksa i višeslojeva. Na osnovi odgovarajućih rezultata moguće je steći uvid u razlike u afinitetu poliona prema protuionima, ali i istražiti povezanost procesa interpolielektrolitne neutralizacije koji se zbivaju u otopinama odnosno na električki nabijenim površinama, poput silicijeva dioksida.

2.3. Interpolielektrolitna neutralizacija u otopini

Jedan od najranijih zapisa o reakcijama dviju suprotno nabijenih makromolekula odnosi se na Kosselovo zapažanje⁴⁷ da miješanjem vodenih otopina negativno nabijenog albumina i pozitivno nabijenog protamina nastaje netopljivi spoj.

Reakcije prirodnih polielektrolita suprotnog naboja detaljno je u prvoj polovici dvadesetog stoljeća istražio nizozemski kemičar Bungenberg de Jong.⁴⁸ Zamijetio je da reakcija arapske gume i želatine (pozitivno nabijenih amina i negativno nabijenih karboksilata) rezultira izdvajanjem tekuće faze bogate polielektrolitima iz suspenzije reaktanata. Nastale dvije faze pritom su bile u ravnoteži, a dodatak jednostavnih elektrolita (protuiona) uzrokovao je disocijaciju nastalog produkta. Tekuću fazu u kojoj je bio prisutan produkt reakcije nazvao je kompleksnim koacervatom (eng. *complex coacervate*).



Slika 2.3.1. Makroskopska separacija faza – nastajanje koacervata. Preuzeto iz ref. Jho *et. al.*⁴⁹

Overbeek i Voorn⁵⁰ već su krajem četrdesetih godina prošlog stoljeća pojasnili nastanak kompleksnih koacervata povoljnim elektrostatskim interakcijama suprotno nabijenih skupina makromolekula. Naime, oni smatraju da je entropijski doprinos promjeni Gibbsove energije sustava nepovoljan zbog gubitka translacijske entropije makroiona. Međutim, u pojašnjenju procesa koacervacije ne uzimaju u obzir entropijski doprinos dehidratacije reaktanata te otpuštanja protuiona raspodjeljenih oko nabijenih skupina polikationa i polianiona. Veis i Aranyi⁵¹ predlažu mehanizam nastanka koacervata koji se zbiva u dva koraka. Prvi korak uključuje nastanak nanokompleksa s jednakim udjelom suprotno nabijenih monomera. Nastali kompleksi potom agregiraju, što dovodi do separacije faza, odnosno nastanka kompleksnih koacervata.

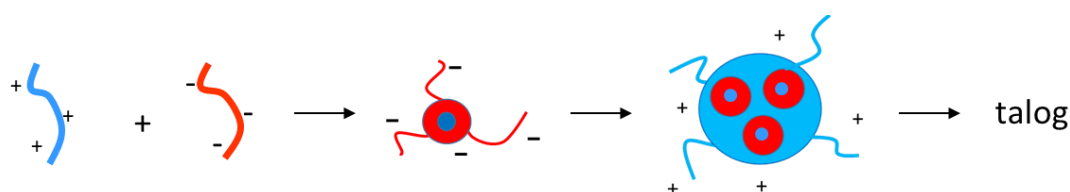
Separacija otopina i suspenzija makromolekula na dvije tekuće faze u ravnoteži mogla se opaziti u slučaju različitih prirodnih polielektrolita niske gustoće naboja. Suprotno, reakcije sintetskih polielektrolita visoke gustoće naboja (primjerice vinilnih polielektrolita koji sadrže električki nabijene funkcionalne skupine na svakom monomeru) rezultirale su nešto drugačijim tijekom i ishodom interpolielektrolitne neutralizacije (reakcije sparivanja monomera suprotnog naboja). Budući da su reakcije vinilnih polielektrolita suprotnog naboja i tema istraživanja provedenog u ovom doktorskom radu, u daljnjem tekstu bit će govora isključivo o njihovoj interpolielektrolitnoj neutralizaciji, kako u otopinama (nastanak polielektrolitnih kompleksa), tako i na površinama (nastanak polielektrolitnih višeslojeva).

Prvo istraživanje interpolielektrolitne neutralizacije vinilnih polielektrolita proveli su Fuoss i Sadek 1949. godine.²² Proučavali su reakcije poli(vinilbutilpiridonijevog bromida) i poli(natrijeva akrilata) te poli(natrijeva stirensulfonata) i poli(piridonijeva bromida) turbidimetrijskimⁱ i potenciometrijskim titracijama. Tijekom postepenog dodatka jednog reaktanta u drugi do množinskog omjera približno 2:1 mjerili su intenzitet raspršenog elektromagnetskog zračenja i aktivitet protuiona otpuštenih uslijed sparivanja monomera. Dodatak jednog reaktanta u drugi uzrokovao je porast turbiditeta sustava (slika 2.3.3) sve do približno ekvivalentnog omjera monomera. Turbiditet je potom naglo porastao uslijed fazne separacije (taloženja). Zapazili su da konačna koncentracija bromida ovisi o smjeru titracije, odnosno redosljedu dodatka reaktanata i njihovoj analitičkoj koncentraciji. Također, uočili su da je koncentracija bromida u supernatantima pri 2:1 omjeru monomera niža od one u slučaju kvantitativne neutralizacije. Navedena činjenica upućuje na nastanak metastabilnih produkata reakcije (nejednak udio monomera u produktima). Međutim, potenciometrijskim istraživanjima pokazali su da je nakon ekvivalencije koncentracija bromida bila približno konstantna, neovisno o redosljedu dodatka reaktanata (smjer titracije). Fuoss i Sadek stoga zaključuju da je sparivanje monomera približno kvantitativno (nastanak metastabilnih produkata približno 1:1 stehiometrije). Navode da se opaženo ponašanje može protumačiti komplementarnim gustoćama naboja proučavanih poliiona.

Na temelju dobivenih rezultata predlažu pojašnjenje tijeka interpolielektrolitne neutralizacije istraživanih sintetskih polielektrolita. Tijekom postepenog dodatka jednog

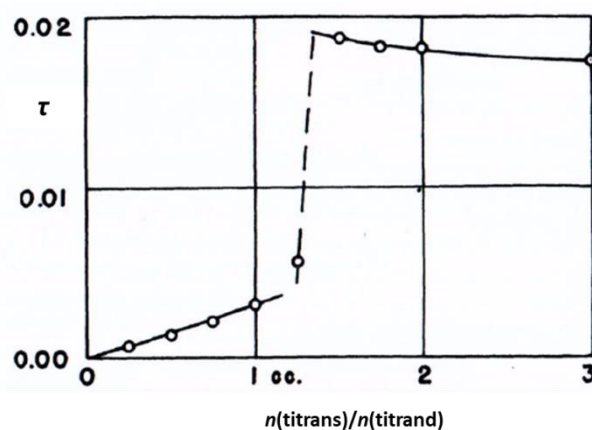
ⁱ Turbidimetrija je metoda kojom se određuje koncentracija čestica u suspenziji na temelju smanjenja intenziteta propuštenog (transmitiranog) zračenja uslijed njegova raspršenja na koloidnim česticama.

polielektrolita u drugi, pri nižim množinskim omjerima titransa i titranda nastaju kompleksi koji sadrže suvišak titranda na površini, dok se spareni monomeri titransa nalaze u jezgri kompleksa. Nastali produkt je stoga električki nabijen i predznak njegova naboja odgovara naboju poliiiona titranda. Daljnim dodatkom titransa, dolazi do kompenzacije naboja na površini primarnih kompleksa. Naboj nastalih tzv. sekundarnih kompleksa jednak je naboju monomera titransa. Naposljetku, reakcija primarnih i sekundarnih kompleksa rezultira faznom separacijom (taloženjem) koja se u literaturi često naziva flokulacijom jer nastala faza podsjeća na pahulje (lat. *floccula* = pahulja).



Slika 2.3.2. Shematski prikaz tijeka interpolielektrolitne neutralizacije prema prijedlogu Fuossa i Sadeka. Prikaz gustoće naboja na poliiionima, kao i kompleksima, pojednostavljen je radi jasnoće prikaza.

Fuoss i Sadek ističu da je nastanak nabijenih primarnih i sekundarnih kompleksa posljedica visoke lokalne koncentracije monomera i pripadnih protuiona, odnosno neravnotežne interpolielektrolitne neutralizacije. Smatraju da su reakcije kompleksiranja sintetskih polielektrolita termodinamički iznimno povoljni procesi jer rezultiraju otpuštanjem kondenziranih protuiona, odnosno znatnim povećanjem translacijske entropije sustava. Naime, turbidimetrijski su mogli opaziti kompleksiranje i pri iznimno niskim koncentracijama monomera (c_m (titrand) / $\text{mol dm}^{-3} = 10^{-5}$). Valja uočiti razliku između procesa nastanka kompleksnih koacervata i polielektrolitnih kompleksa sintetskih polielektrolita. Za razliku od koacervata, polielektrolitni kompleksi koji nastaju tijekom postepenog miješanja reaktanta metastabilni su produkti reakcije. Dodatno, pri omjerima monomera nižim od ekvivalentnog karakterizira ih visok površinski naboj, odnosno suvišak monomera titranda koji okružuje neutralnu jezgru kompleksa.



Slika 2.3.3. Turbidimetrijska titracija poli(vinilbutilpiridonijskog bromida) poli(natrijevim akrilatom). Preuzeto iz ref. Fuoss i Sadek.²²

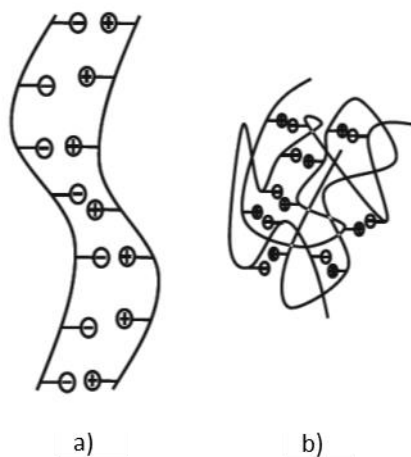
Nastale primarne komplekse Fuoss i Sadek često nazivaju i „netopljivim klasterima“ čime ističu njihovu koloidnu prirodu. Pod pojmom polielektrolitnog kompleksa, istraživači podrazumijevaju sve produkte interpolielektrolitne neutralizacije u otopini, i one koloidne kao i nastali talog (precipitat). Neki pak autori precipitirane produkte nazivaju i polisolima²³. Navedeni terminološki problem spominje i Požar u svojoj disertaciji³¹ te predlaže naziv „koloidni kompleks“ u slučaju električki nabijenih kompleksa, dok precipitirani produkt naziva „polisol“ samo ukoliko je taj produkt ravnotežan i 1:1 stehiometrije, dok se u ostalim slučajevima koristi termin „metastabilni precipitat“.

Intenzivnija istraživanja interpolielektrolitne neutralizacije sintetskih polielektrolita visokih molekularnih masa, proveli su Michaels i Miekka²³ tijekom 60-ih godina 20. stoljeća. Istražujući reakciju poli(vinilbenziltrimetilamonijeva klorida) s poli(natrijevim stirensulfonatom) uočili su flokulaciju oko ekvivalentnog omjera titransa i titranda, pri čemu supernatant nije sadržavao suvišak polielektrolita, što je u skladu s ranijim istraživanjima Fuossa i Sadeka.²² Međutim, uz znatan suvišak protuiona ($c(\text{NaBr}) / \text{mol dm}^{-3} = 0,1$) zapazili su flokulaciju pri množinskim omjerima monomera nižim od ekvivalentnog ($r \approx 0,8$), neovisno o smjeru titracije. Ukoliko se dodatak titransa nastavio iznad omjera monomera pri kojem se zbila flokulacija, došlo je do daljnjeg ugrađivanja polielektrolita u precipitat. Nakon dodanog suviška polielektrolita, sastav precipitata se mijenjao u vremenskom periodu od 3 h do 10 dana, ovisno o konačnom sastavu sustava. Opisana istraživanja jasno ukazuju na nastanak metastabilnih produkata reakcije koji se postepeno transformiraju u ravnotežne, čiji

konačan sastav nisu određivali. Michaels i Miekka navode da dodatak NaBr u velikom suvišku naposljetku uzrokuje njihovu disocijaciju na reaktante, što znači da afinitet poliiona prema protuionima pri visokim koncentracijama elektrolita naposljetku postaje veći od afiniteta prema poliionima suprotnog naboja.

Daljnja istraživanja Michaela⁵² bila su usmjerena na termodinamiku interpolielektrolitne neutralizacije sintetskih polielektrolita. Budući da je sparivanje monomera u sustavima koje je istražio bilo približno izoentalpijsko, zaključuje da se termodinamička povoljnost reakcija sintetskih polielektrolita uistinu može pripisati entropijski povoljnom otpuštanju protuiona uslijed kompleksiranja. Iako su kalorimetrijska istraživanja kompleksiranja i danas relativno malobrojna^{20,21,40,53}, svi dosadašnji rezultati ukazuju da su procesi nastanka koloidnih kompleksa i precipitata linearnih poliiona visoke gustoće naboja popraćeni iznimno niskim, ponekad i pozitivnim promjenama entalpije ($-5 < \Delta_r H / \text{kJ mol}^{-1} < 5$). Kako su pretpostavili Fuoss i Sadek²², povećanje translacijske entropije kao rezultat oslobađanja protuiona, termodinamički je izrazito povoljno.

Michaels predlaže i dvije moguće strukture produkata interpolielektrolitne neutralizacije, koje predstavljaju dvije krajnosti u načinu sparivanja monomera. Prva je uređena ljestvičasta struktura (*eng. ladder*), a druga nasumična struktura (*eng. scrambled egg*).



Slika 2.3.4. a) „ladder“, b) „scrambled salt“ struktura. Preuzeto iz ref. Koetz i Kosmella.²⁷

S obzirom da se interpolielektrolitna neutralizacija ne može zamijetiti pri omjerima monomera znatno višim od ekvivalencije, većina je segmenata, posebice u jezgi primarnih kompleksa, sparena u ljestvičaste strukturne motive. Izraženije nasumično sparivanje

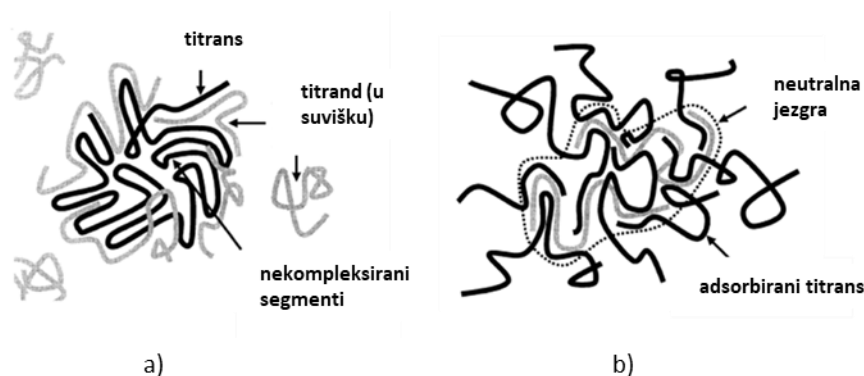
monomera zbiva se tijekom flokulacije. Michaels navodi da se konformacija polimernih lanaca mijenja s povećanjem koncentracije protuiona, što povećava udio nasumično sparenih monomera u metastabilnim precipitatima pri višim koncentracijama elektrolita, o čemu će više govora biti kasnije.

Od fizikalno-kemijskih svojstava produkata interpolielektrolitne neutralizacije, ističe netopljivost u uobičajenim otapalima, ali s druge strane izrazitu permeabilnost prema vodi i elektrolitima koji dovode do njihove plastifikacije, što će postati od izrazite važnosti u suvremenoj polielektrolitnoj kemiji.^{11,12,54}

Treba naglasiti da su zaključci Fuossa i Sadeka, odnosno Michaela i Miekke doneseni na temelju rezultata istraživanja svega nekoliko polielektrolitnih parova. Međutim, ispravnost generalizacije njihovih zaključaka vezanih uz tijek interpolielektrolitne neutralizacije u sustavima koji ne sadrže suvišak protuiona, potvrđena je u kasnijim sustavnim istraživanjima reakcija velikog broja polielektrolita koja su proveli Phillipp i suradnici.⁵⁵ Nažalost, u periodu od sedamdesetih godina prošlog stoljeća do danas, približno kvantitativno sparivanje monomera dvaju polioiona kompatibilnih gustoća naboja, krivo je protumačeno kao dokaz reverzibilnosti, odnosno uspostave ravnoteže u sustavu.²¹ Neki su istraživači, uključujući i Phillippa, smatrali da su produkti reakcije isključivo neutralni (udio suprotno nabijenih monomera u metastabilnim precipitatima bio je približno jednak).^{21,52} Dodatno, tijekom potenciometrijskih i konduktometrijskih istraživanja zamijetili su da se sparivanje monomera zbiva i nakon omjera pri kojem započinje flokulacija. Kao rezultat, posve pogrešno uvode pojam stehiometrije reakcije određene turbidimetrijski, potenciometrijski ili konduktometrijski. Zanimljivo, Phillip u publikacijama nikad ne spominje strukturu koloidnih kompleksa koji nastaju prije flokulacije (električni naboj kompleksa i udio suprotno nabijenih monomera).

Iako je mehanizam nastanka kompleksa vinilnih polielektrolita predložen već u publikaciji Fuossa i Sadeka, pokusi kojima je nedvojbeno pokazano da koloidni kompleksi dvaju vinilnih polielektrolita sadrže suvišak monomera titranda, provedeni su tek početkom devedesetih godina prošloga stoljeća.⁵⁶ Navedene rezultate potvrdili su Hubbe i suradnici na primjeru interpolielektrolitne neutralizacije poli(dialildimetilamonijevog klorida), i poli(kalijevog vinilsulfata).²⁴ Istražili su i utjecaj koncentracije elektrolita na ishod spomenutog procesa te zamijetili izrazita odstupanja konačne stehiomerije produkta od ekvivalentnog omjera monomera uz veliki suvišak protuiona. Na temelju provedenih istraživanja predlažu dva

načina nastanka kompleksa (modela). Prvi model (*entrapment* model) podrazumijeva okruživanje dodanih lanaca titransa titrandom prisutnim u otopini, pri čemu neki segmenti titransa ostaju zarobljeni u jezgri kompleksa i nedostupni za daljnju neutralizaciju. Drugi model uključuje polielektrolitne komplekse koji imaju približno neutralnu jezgru i suvišak naboja na površini (*surface excess* model). Predložena struktura koloidnih kompleksa u osnovi je istovjetna onoj koju su predložili Fuoss i Sadek²², odnosno Michaels i Miekka.²³ Međutim, za razliku od Fuossa i Sadeka koji su sličnu strukturu predložili u slučaju produkata nastalih pri niskim množinskim omjerima titransa i titranda (primarni kompleksi), u ovom slučaju nesporeni segmenti polimerona na površini potječu od titransa. Tim modelom nastoje objasniti opaženo vezanje suviška titransa nakon ekvivalentnog omjera. Navedeni model poistovjećuju s adsorpcijom polielektrolita na suprotno nabijene površine tijekom nastajanja polielektrolitnih višeslojeva što je, koliko je poznato iz literature, prvi poznati pokušaj povezivanja kompleksiranja u otopinama s procesom nastanka odgovarajućih višeslojeva na površini. Važno je naglasiti da ističu neravnotežnu, odnosno ireverzibilnu prirodu procesa interpolielektrolitne neutralizacije u otopinama. U prilog navedenoj tvrdnji navode činjenicu da s porastom koncentracije elektrolita odstupanje od 1:1 stehiometrije postaje izraženije.



Slika 2.3.5. Shematski prikaz a) „entrapment“ modela, b) „surface excess“ modela. Preuzeto iz ref. Chen *et al.*²⁴

Porast koncentracije elektrolita, pored promjene konformacije polimerona (a posljedično i manjeg udjela sparenih monomera suprotnog naboja), nerijetko dovodi do agregacije primarnih kompleksa istoimenog predznaka naboja. Primjerice, Dautzenberg i Karibyants⁵⁷ istražili su utjecaj elektrolita na koloidnu stabilnost sustava pozitivno i negativno nabijenih kompleksa (omjer monomera, $r = 0,3 - 0,7$) s obzirom na koncentraciju protuiona (NaCl). U

slučaju kompleksa PSS-PDADMAC uočili su agregaciju i flokulaciju dodatkom soli neovisno o naboju primarnih kompleksa, dok je u slučaju PMA (poli(metakrilatni) anion)-PDADMAC para, nakon početne agregacije (pri $c(\text{NaCl}) \approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) došlo do disocijacije priređenih kompleksa kod $c(\text{NaCl}) \approx 0,6 \text{ mol dm}^{-3}$. Također su zamijetili da kritična koncentracija elektrolita potrebna za agregaciju ovisi o naboju kompleksa.

Dautzenberg i Kriz⁵⁸ istražili su koloidnu stabilnost prethodno navedenih suspenzija titracijskim eksperimentima, dodavajući otopine klorida metala različite valencije (I-III). U svim slučajevima, opazili su agregaciju negativno nabijenih kompleksa čak i pri nižim koncentracijama istraženih soli kationa treće skupine elemenata ($c \approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Međutim, kritična agregacijska koncentracija pozitivno nabijenih koloidnih kompleksa ovisila je, kako o vrsti polianiona, tako i o valenciji metala. Zanimljivo, pozitivno nabijeni kompleksi koji su sadržavali PMA, u prisustvu polivalentnih kationa nisu pokazali sklonost agregaciji i disocijaciji, kao što je zamijećeno u prisustvu jednovalentnih kationa.

Značajan doprinos razumijevanju kinetike pretvorbe metastabilnih produkata interpolielektrolitne netralizacije u ravnotežne proizašao je iz istraživanja topljivih polielektrolitnih kompleksa koja su tijekom 70-ih i 80-ih godina 20. stoljeća proveli Kabanov i suradnici.^{59,60} Topljive komplekse priredili su uz veliki suvišak monomera polielektrolita znatno više molekulske mase u odnosu na prisutne, relativno kratke vinilne polielektrolite suprotnog naboja. Njihovim daljnjim dodatkom pri omjerima bliskim ekvivalentnom zbivalo se taloženje produkata, kako je i opaženo u većini prethodnih istraživanja reakcija dvaju polielektrolita sličnih molekulskih masa.

Kabanov i suradnici su u otopinu topljivih kompleksa poli(metakrilatnog) aniona (duži lanci) i poli(vinilpiridinijevog) kationa (kraći lanci) potom dodali fluorescencijski obilježen polianion. U slučaju brze redistribucije prvotno sparenih segmenata, intenzitet fluorescencije trebao se smanjiti (komplekiranje gasi fluorescenciju).¹⁹ Međutim, ukoliko u otopini nije bio prisutan znatan suvišak protuiona (NaCl , $c > 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), preraspodjela kraćih lanaca u sustavu nije se zbivala. Ovim povijesnim eksperimentom, Kabanov i suradnici potvrdili su tvrdnje Fuossa i Sadeka²² o nasumičnoj, neravnotežnoj interpolielektrolitnoj neutralizaciji, ali ukazali i na iznimnu ulogu koncentracije protuiona na kinetiku pretvorbe metastabilnih u ravnotežne produkte reakcija sintetskih polielektrolita visoke gustoće naboja.

Očekivano, Dautzenberg je u svojim kasnijim istraživanjima pokazao da se uspostava ravnoteže u sustavu dvaju polielektrolita (PDADMAC-PSS pri ekvivalentnom množinskom

omjeru monomera) visokih stupnjeva polimerizacije također zbiva isključivo uz značajan suvišak protuiona (NaCl).⁵⁶ Međutim, uspostava ravnoteže bila je znatno sporija nego u slučaju topljivih kompleksa koje su istraživali Kabanov i suradnici, gdje se to dogodilo gotovo trenutačno.

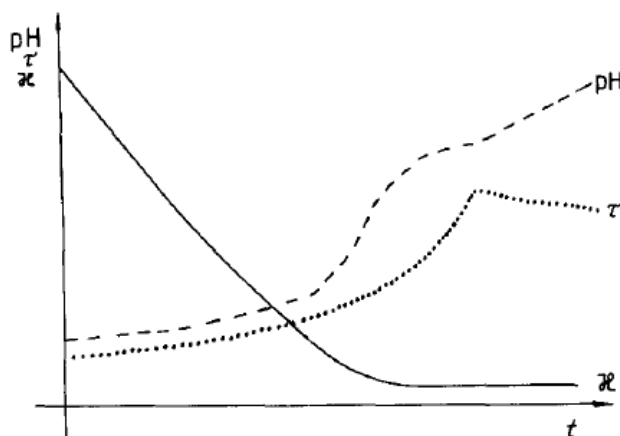
Kabanov u navedenoj studiji više puta ističe ireverzibilnu prirodu reakcija interpolielektrolitne neutralizacije. To je u skladu s ranijim istraživanjima, Fuossa i Sadeka²², odnosno Michaela i Miekke²³, koje je također potvrdio i Dautzenberg^{56,61} pokazavši kako se u ternarnom sustavu bez dodanog elektrolita različiti polianioni vežu približno jednako na isti polikation. Međutim, dodatkom elektrolita može se zamijetiti dominantno vezanje samo jedne vrste polianiona. Dautzenberg navodi da u čistoj vodi nastaju „zamrznute“ strukture isključivo zbog kinetičkih faktora (tzv. „*stick and hold*“ mehanizam interpolielektrolitne neutralizacije). S druge strane, dodatkom elektrolita omogućena je veća mobilnost polianiona uslijed smanjenja odbojnih interakcija među monomerima istog naboja, što dovodi do uspostave ravnoteže. Analogan utjecaj elektrolita na brzinu uspostave ravnoteže pokazao je i u sustavu u kojem je u suspenzije pozitivnih primarnih PSS-PDADMAC kompleksa pri različitim ionskim jakostima, do ekvivalentnog omjera dodavan polianion istog tipa, ali različitog stupnja polimerizacije. U slučaju kad je dodan polianion nižeg stupnja od onog prisutnog u kompleksu, nije opažena ugradnja dodanog polielektrolita niti tijekom duljeg vremenskog perioda (2 mjeseca), neovisno o koncentraciji elektrolita. U slučaju kad je dodan polianion višeg stupnja polimerizacije, isključivo pri višim koncentracijama elektrolita ($c(\text{NaCl}) > 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$) opažena je potpuna izmjena, odnosno ugradnja dužih lanaca u ravnotežni produkt reakcije.⁵⁶ Na slične zaključke upućuju i kasnija istraživanja Kabanova i suradnika (istraživanje preferencijalnog vezanja u sustavima koji sadrže više od dvije polielektrolitne vrste).¹⁹

Činjenica da interpolielektrolitna neutralizacija u sustavima linearnih polielektrolita visoke gustoće naboja u odsustvu jednostavnih elektrolita, rezultira precipitatima s približno jednakim množinama suprotno nabijenih monomera u oba smjera titracije vrlo je često dovodila do zaključka kako je riječ o reverzibilnom procesu (nastanak ravnotežnih produkata). Nažalost, navedene se tvrdnje osobito često mogu naći u nedavnim publikacijama. Naime, nakon pripreme prvog polielektrolitnog višesloja krajem 20. stoljeća porastao je i interes za proučavanjem procesa interpolielektrolitne neutralizacije u otopinama. Međutim, rezultati istraživanja Kabanova^{19,59,60}, a u određenoj mjeri i Dautzenberga^{56,61}, ostali

su još uvijek prilično nepoznati. S druge strane, dominantan opis otopina polielektrolita, te njihove adsorpcije na nabijene površine, primitivnim elektrostatskim modelima favorizira literaturne navode o reverzibilnosti procesa interpolielektrolitne neutralizacije (nastanak produkata približno 1:1 stehiometrije, neovisno o redoslijedu dodatka reaktanata tijekom titracijskih pokusa).

Tako su i relativno nedavna kalorimetrijska istraživanja, poput onih u radu Haynie i suradnika⁵³ te Schlenoffa i suradnika²¹ obrađena prema modelu koji podrazumijeva stvaranje ravnotežnih produkata. Kako je već bilo govora ranije (Michaels i Miekka, Hubbe), ireverzibilna priroda interpolielektrolitne neutralizacije najjasnije je vidljiva u slučaju istraživanja u prisustvu viših koncentracija elektrolita. Pritom je s povećanjem koncentracije elektrolita izraženija asimetričnost sastava (ovisnost sastava o smjeru titracije) te odstupanje od 1:1 stehiometrije nastalih metastabilnih produkata.

Međutim, pažljivim mjerenjima moguće je zamijetiti da produkti nastali tijekom postepenog dodatka jednog polielektrolita u drugi nikad ne sadrže točno ekvivalentne množine suprotno nabijenih monomera. Dodatno, kako su pokazali B. Phillip i suradnici⁵⁵ različite metode nerijetko ukazuju na drugačije “završne točke titracije” (slika 2.3.6) za isti par polimera.



Slika 2.3.6. Potenciometrijska (pH), konduktometrijska (κ) i turbidimetrijska titracija (τ) celuloza sulfata razgranatim poli(etileniminom). Preuzeto iz ref. Phillip *et al.*⁵⁵

Ipak, uzevši u obzir metastabilnu prirodu nastalih produkata, reproducibilnost mjerenja unutar svake pojedine eksperimentalne metode gotovo je iznenađujuća. To je uglavnom

posljedica kompatibilnosti gustoća naboja polionona, učinkovitog miješanja otopina reaktanata i postepenog dodatka jednog reaktanta u drugi.²⁰

Može se zaključiti da je procese interpolielektrolitne neutralizacije najbolje proučavati kombinacijom različitih eksperimentalnih metoda. Potencijometrija će, primjerice pružiti informacije o udjelu sparenih monomera praćenjem aktiviteta protuiona u otopini. Ona je međutim ograničena na reakcije kompleksiranja "čistih" polielektrolita (bez suviška protuiona). Dodatno, udio otpuštenih protuiona tijekom procesa nastanka primarnih i sekundarnih kompleksa ne mora biti jednak. Dakle, sparivanje monomera može se zbivati bez mjerljivog porasta aktiviteta protuiona. U tom slučaju produkti sadrže monomere čiji je naboj kompenziran protuionima (tzv. ekstrinzička kompenzacija naboja). Kalorimetrija pruža vrijedne informacije o energetici interpolielektrolitne neutralizacije. Međutim, pored navedenoga, mjerljive promjene entalpije uvijek upućuju da se zbiva neki kemijski proces. Problem je samo ustanoviti o kojem je procesu riječ. Kako je već ranije spomenuto²⁰, procesi interpolielektrolitne neutralizacije uglavnom su izoentalpijski, što ograničava primjenu kalorimetrije u istraživanjima. Metode u kojima se prati raspršenje elektromagnetskog zračenja i elektroforetska pokretljivost čestica pružaju vrijedne informacije o strukturi i veličini primarnih kompleksa, međutim ograničene su na množinske omjere titransa i titranda prije početka flokulacije. Za određivanje udjela monomera suprotnog naboja u produktima reakcije prikladna je UV/Vis spektrofotometrija, odnosno elementna analiza. Spektrofotometrija se također može koristiti za istraživanja pretvorbe metastabilnih produkata u ravnotežne.²⁰ Naime, ukoliko je sastav produkata priređenih postupkom titracije u oba smjera do jednakog udjela monomera jednak, te se ne mijenja nakon određenog vremenskog perioda, može se proglasiti ravnotežnim.

Prvo detaljno istraživanje utjecaja koncentracije i vrste protuiona na ishod interpolielektrolitne neutralizacije proveli su Požar, Kovačević i suradnici^{20,62}. Istražili su utjecaj ionske jakosti i vrste elektrolita (natrijevi halogenidi, natrijev nitrat i perklorat te kloridi alkalijskih metala i tetrametilamonijev perklorat) na reakciju poli(stirensulfonantog) aniona i poli(alilamonijevog) kationa primjenom izotermne titracijske kalorimetrije, dinamičkog raspršenja svjetlosti, elektroforetskog raspršenja svjetlosti te spektrofotometrije. U slučaju kada polielektrolitima nisu dodavani protuioni u suvišku, odnosno kada je njihova koncentracija bila relativno niska ($c \leq 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), interpolielektrolitna neutralizacija zbivala se na način kako su predložili Fuoss i Sadek. Neovisno o redoslijedu dodatka

reaktanata produkti reakcije su sadržavali približno ekvivalentnu množinu suprotno nabijenih monomera. Međutim, rezultati istraživanja pri visokim koncentracijama elektrolita ($c \geq 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) ukazali su na bitno drugačije udjele kondenziranih protuaniona i protukationa. Naime, primijetili su protuion-specifičnu agregaciju isključivo pozitivnih kompleksa. Za razliku od kompleksiranja pri nižim koncentracijama protuiona, produkti interpolielektrolitne neutralizacije sadržavali su veći udio monomera pozitivnog naboja. Interpolielektrolitna neutralizacija prilikom dodatka polianiona u polikation završila je pri nižim množinskim omjerima od ekvivalencije, što zbog agregacije pozitivnih kompleksa, što zbog nastanka pozitivnih kompleksa s većom površinskom gustoćom naboja. Suprotno, tijekom titracije polianiona polikationom sparivanje monomera zbivalo se, kao i u slučaju kada elektrolit nije dodan, čak i pri koncentracijama soli od 1 mol dm^{-3} . Iznad omjera monomera 1:1 zbila se daljnja ugradnja polikationa u nastali produkt reakcije.

U skladu s istraživanjima Michaela i Miekke²³ te Kabanova i Zezina^{59,60}, sastav produkata kao i kinetika izmjene odnosno ugradnje lanaca u metastabilni produkt zbivala se tek uz izniman suvišak elektrolita ($c(\text{NaClO}_4) \geq 1 \text{ mol dm}^{-3}$) i isključivo pri povišenim temperaturama. Ravnotežni produkti reakcije pri ekvivalentnom omjeru monomera bile su netopljive polisoli stehiometrije 1:1. Procesi kompleksiranja bili su približno izoentalpijski, neovisno o smjeru titracije te vrsti i koncentraciji dodanog elektrolita.

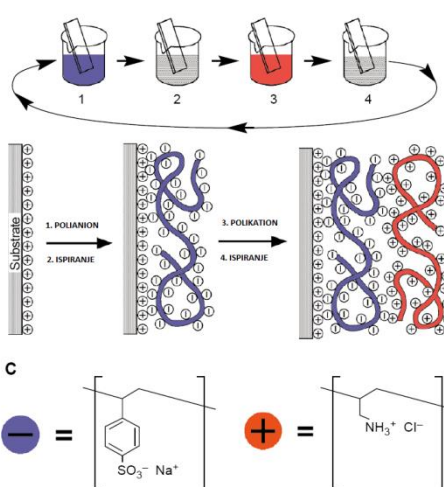
Razlike u udjelu direktno kondenziranih protuiona u slučaju istraživanih polikationa i polianiona pojasnili su razlikama u udaljenostima nabijenih funkcionalnih skupina od okosnice polimera. Opažena anion-specifična kondenzacija (a time i agregacija te asimetričnost u sastavu produkata reakcija) mogla se korelirati s Hofmeisterovim nizom (perklorat i nitrat bili su najjače vezani na polikation, dok je sposobnost halogenida za kompenzacijom naboja monomera opadala s njihovim radijusom). I entalpije kompleksiranja, premda malene iznosom, mogle su se vrlo dobro korelirati s entalpijama hidratacije istraženih aniona.

Zanimljivo, slična je asimetrija u udjelu polikationa (PAH) i polianiona (PSS) zamijećena prilikom izgradnje odgovarajućih višeslojeva.⁶³ Njihova je debljina također ovisila o koncentraciji i vrsti protuaniona (fluorid i perklorat) upravo kao i u slučaju odgovarajućih kompleksa u otopini. Kako će biti govora u sljedećem poglavlju, slični su anion-specifični efekti primijećeni i u slučaju PDADMAC-PSS⁶⁴ polielektrolitnog para. Kao i prilikom kompleksiranja para PAH – PSS, utjecaj je alkalijskih kationa na izgradnju (debljinu i sastav)

PDADMAC-PSS višeslojeva bio neznatan. Rezultati Požara i Kovačevića²⁰, odnosno opisani rezultati analognih istraživanja višeslojeva^{25,26,63,65} osnova su ovog doktorskog rada, čija je glavna zadaća istražiti u kojoj se mjeri protuion-specifični procesi interpolielektrolitne neutralizacije u otopinama i na površini mogu korelirati. Pored toga, detaljno proučavanje kondenzacije protuiona trebalo bi doprinijeti i boljem razumijevanju specifičnih aspekata navedenog procesa. Prije pregleda dobivenih rezultata, u sljedeća dva poglavlja bit će prikazani najvažniji dosadašnji rezultati istraživanja višeslojeva odnosno istraživanja korelacije kompleksiranja i izgradnje višeslojeva.

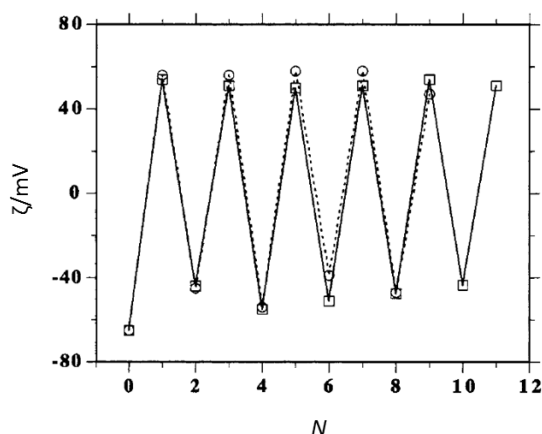
2.4. Polielektrolitni višeslojevi

Princip funkcionalizacije površina koji uključuje njihovo naizmjenično izlaganje suprotno nabijenim vrstama poznat je još od 60-tih godina 20. stoljeća kad je Iler pripremio višeslojeve pozitivno i negativno nabijenih koloidnih čestica.⁶⁶ Tehnika je prvi puta postala značajnija krajem 20. stoljeća kad ju je primijenio Decher priprevivši prve polielektrolitne višeslojeve na površini silicijeva dioksida.²⁹ Iako je postalo uobičajeno priređivanje višeslojeva na pločicama metala ili polumetala te njihovih oksida, polielektrolitni višeslojevi mogu se formirati i na koloidnim česticama.^{67,68}



Slika 2.4.1. Preuzeto iz ref. Decher.²⁹

Općenito se smatra kako je nužan preduvjet za nastajanje polielektrolitnih višeslojeva inverzija naboja na površini, odnosno kako izlaganjem površine otopini suprotno nabijenog polielektrolita dolazi do tzv. pre nabijanja (eng. *overcharging*). To se primjerice može opaziti sukcesivnim mjerenjem elektrokinetičkog (zeta) potencijala nakon adsorpcije polielektrolita na koloidne čestice^{67,68} što je vidljivo na slici 2.4.2.



Slika 2.4.2. Zeta potencijal kako funkcija broja polielektrolitnih slojeva za PAH-PSS (kružići) i PDADMAC-PSS (kvadratići) višeslojeve na negativno nabijenim česticama polistiren (PS) lateksa. Preuzeto iz ref. Caruso *et al.*⁶⁸

Da bi se očuvala elektroneutralnost višesloja⁶⁹, suvišak naboja monomera je tzv. ekstrinzično kompenziran odgovarajućim protuionima prisutnima u otopini. S druge strane, sparivanje poliiona suprotnog naboja naziva se intrinzičnom kompenzacijom naboja. Konačni sastav višeslojeva ovisit će, dakle, o odnosu intrinzične i ekstrinzične kompenzacije naboja.

Kako je već više puta naglašeno, elektrostatska odbijanja između istoimenih monomera u osnovi su kemijskih svojstava svih poliiona visoke gustoće naboja. Kao rezultat, naboj poliiona mora uvijek, barem djelomično, biti kompenziran vezivanjem suprotno nabijenih vrsta. Ukoliko su te suprotno nabijene vrste funkcionalne skupine na površini, odnosno na drugom makroionu (protein ili polielektrolit prilikom izgradnje višeslojeva na površini), za očekivati je iznimno povoljan entropijski doprinos otpuštanja kondenziranih protuiona, kako je i potvrđeno u slučaju kompleksiranja polielektrolita visoke gustoće naboja u otopini. Visoka gustoća površinskog naboja koja vodi do inverzije naboja prilikom nanošenja svakog sloja polielektrolita, može se objasniti posve analogno kao i u slučaju nastanka primarnih kompleksa u otopini.^{20,22} Štoviše, Schlenoff i suradnici¹⁸ su devedesetih godina 20. stoljeća pokazali da je adsorpcija vinilnih polielektrolita na površinu silicijevog dioksida ireverzibilna (nastali produkti reakcije su metastabilni). Kao i u slučaju procesa kompleksiranja navedenih vrsta makromolekula u otopini, preraspodjela prvotno sparenih segmenata zbivala se samo uz znatan suvišak protuiona u otopini.

Posve suprotno, neki istraživači inverziju naboja površine prilikom nanosa svakog sloja pripisuju neelektrostatskim interakcijama^{70,71} poput vodikovih veza i hidrofobnih interakcija. To je iz razloga što primitivne elektrostatske teorije (homogena distribucija naboja na poliiionu, otapalo modelirano kao dielektrični kontinuum, a protuioni kao točkasti naboji) ne predviđaju inverziju naboja površine (prethodnog sloja) prilikom adsorpcije suprotno nabijenih polielektrolita. U prilog navedenoj tvrdnji navode stehiometrijsko sparivanje monomera u produktima interpolielektrolitne neutralizacije u otopinama (poliioni kompatibilnih gustoća naboja), o čemu je detaljno bilo govora u prethodnom poglavlju. Suvišak površinskog naboja nerijetko je interpretiran i većom entropijskom povoljnosti nabijenih u odnosu na elektroneutralne produkte uslijed većeg broja otpuštenih protuiona.^{26,72} Budući da je riječ o metastabilnim strukturama^{18,64} nije uputno raspravljati o termodinamičkim uzrocima njihova nastanka. Problem djelomično proizlazi i iz načina na koji se inverzija naboja zbiva. Kako ističu Schlenoff¹⁸ i Požar²⁰, ukoliko su lanci poliiiona na površini dovoljno dugački i međusobno dovoljno razmaknuti, oni bi, barem što se tiče udjela kondenziranih protuiona, mogli biti vrlo slični slobodnim lancima u otopini. Suvišak naboja višeslojeva, ali i koloidnih kompleksa, u tom je slučaju posljedica kombinacije polimerne strukture makroiona, nasumične interpolielektrolitne neutralizacije, odnosno entalpijsko-entropijskog kompromisa postignutog u slučaju vezanja protuiona na lance u otopini.³⁵

Zanimljivo, Ghostine i suradnici⁶⁴ su koristeći radioaktivno obilježene protuione nedavno pokazali kako je znatan suvišak polielektrolita na površini u slučaju PSS-PDADMAC višeslojeva prisutan samo kod adsorpcije polikationa. Primjerice, kod višeslojeva priređenih u otopini NaCl ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) opisani efekt uočili su ukoliko se on sastojao od manjeg broja slojeva (do 12). Međutim, porastom broja adsorbiranih slojeva povećavao se i udio ekstrinzične kompenzacije naboja PSS-a (udio vezanog polianiona). Rezultate su pojasnili reakcijsko-difuzijskim mehanizmom nastanka višeslojeva, koji je posljedica veće pokretljivosti polikationa u odnosu na polianion. Pretpostavljaju da je jedan od uzroka opisanog fenomena bolja kompenzacija naboja polikationa kloridnim ionima u odnosu na kompenzaciju naboja polianiona ionima natrija. Takva pretpostavka može se potvrditi rezultatima simulacije molekulskom dinamikom, kao što je to učinjeno u sustavu PAH-PSS.³¹ Međutim, treba naglasiti kako opaženi efekti, odnosno odnos intrinzične i ekstrinzične kompenzacije naboja, uvelike ovise kako o koncentraciji, tako i o vrsti protuiona, što autori nisu istražili. Iako opisani mehanizam nastanka višeslojeva pripisuju kinetičkim faktorima te

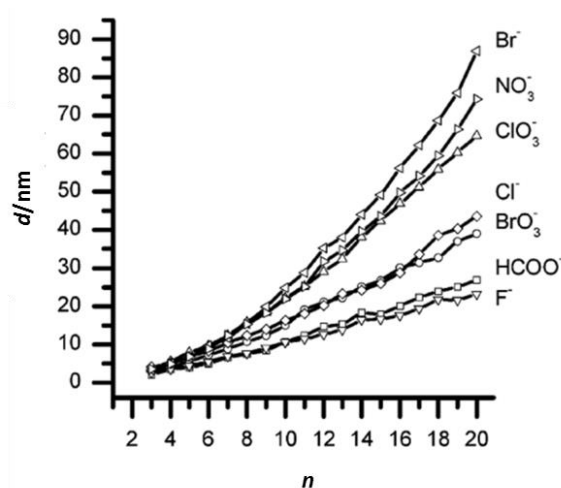
ističu kako se višeslojevi neposredno nakon njihovog nastanka ne mogu opisati kao ravnotežne strukture, tvrde kako u konačnosti valja očekivati i postojanje ravnotežnih struktura s odstupanjem od sastava 1:1.

Von Klitzing i suradnici istražili su utjecaj duljine polimera na nastajanje i strukturna svojstva PDADMAC-PSS polielektrolitnih višeslojeva QCM-D metodom.⁷³ Navode kako smanjenje duljine lanca (približno trideset monomera po lancu prema uobičajenih tristotinjak) dovodi do nastajanja nestabilnih struktura koje disociraju tijekom izlaganja višesloja otopini suprotno nabijenog polielektrolita ili desorpcijom (gubitkom mase) tijekom ispiranja sloja. Pritom je opažena značajnija degradacija višesloja tijekom adsorpcije polikationa, dok je tijekom adsorpcije polianiona značajniji gubitak mase opažen tek nakon ispiranja otapalom u odsustvu elektrolita. Degradaciju pojašnjavaju nastankom topljivih polielektrolitnih kompleksa. Mjerenjem viskoelastičnih svojstava višesloja u slučajevima kad je posljednji sloj sadržavao PSS zaključili su da se naboj uglavnom kompenzira monomerima suprotno nabijenog polielektrolita. Suprotno, naboj je PDADMAC-a na površini bio većim djelom kompenziran protuionima. Navedena opažanja u skladu su s ranije spomenutim rezultatima Ghostine i suradnika.⁶⁴ Von Klitzing i suradnici uspjeli su korištenjem viših koncentracija elektrolita ($c(\text{NaCl}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) povećati stabilnost višeslojeva koji sadrže polielektrolite niske molekulske mase, odnosno ukupna masa vezanih polielektrolita se povećala pri navedenim uvjetima, što su potvrdili i elipsometrijski. Zaključuju da se pri višim koncentracijama elektrolita povećava udio ekstrinzične kompenzacije naboja PDADMAC-a koja povećava difuziju polimera unutar višeslojeva, što u konačnici uzrokuje i izraženiju adsorpciju PSS-a u sljedećem ciklusu pripreve. Sličan utjecaj duljine polimernog lanca na stabilnost polielektrolitnih kompleksa u otopini pokazan je ranije (prethodno poglavlje) u okviru literaturnog pregleda vezanog uz istraživanja Kabanova^{19,59,60} i Dautzenberga.^{56,61}

Još od početaka istraživanja višeslojeva zamijećen je izniman utjecaj koncentracije^{18,65,69,74,75} i vrste protuiona^{18,25,63,65,75–78} na nastanak polielektrolitnih višeslojeva. Pri nižim koncentracijama protuiona ($c < 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) njihov je utjecaj na sastav i strukturu višeslojeva izgrađenih od sintetskih polielektrolita visoke gustoće naboja (najbrojnija su istraživanja PAH-PSS i PDADMAC-PSS parova) bio zanemariv. Međutim, pri visokim koncentracijama monovalentnih soli ($c \geq 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) količina adsorbiranog materijala bila je sve veća, uz nerijetko izraženu asimetričnost pri adsorpciji pozitivno, odnosno negativno nabijenih komponenti^{26,64}. Detaljnim ispitivanjima sastava dobivenih višeslojeva utvrđena je

znatna ekstrinzička kompenzacija naboja monomera u priređenim kompozitima. Opaženi je utjecaj koncentracije protuiona dakle posve analogan onome u slučaju kompleksiranja u otopini.

Od istraživanja utjecaja vrste protuiona (ion-specifični efekti) na izgradnju polielektrolitnih višeslojeva valja istaknuti ono Salomākija i suradnika.²⁵ Navedeni istraživači elipsometrijski su odredili debljinu PDADMAC-PSS višeslojeva priređenih adsorpcijom iz vodenih otopina natrijevih soli jednovalentnih aniona ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) koji čine tzv. Hofmeisterovu seriju.⁷⁹ Od svih istraženih aniona, višeslojevi su sadržavali najviše materijala u prisustvu bromida i nitrata, što ukazuje na izraženiju kondenzaciju tih aniona u usporedbi s ostalima. Najveći afinitet PDADMAC pokazuje redom prema perkloratima, tiocijanatima i jodidima. Međutim, usporedba s drugim anionima pri istraživanoj ionskoj jakosti nije bila moguća zbog taloženja polikationa u prisutnosti navedenih iona.

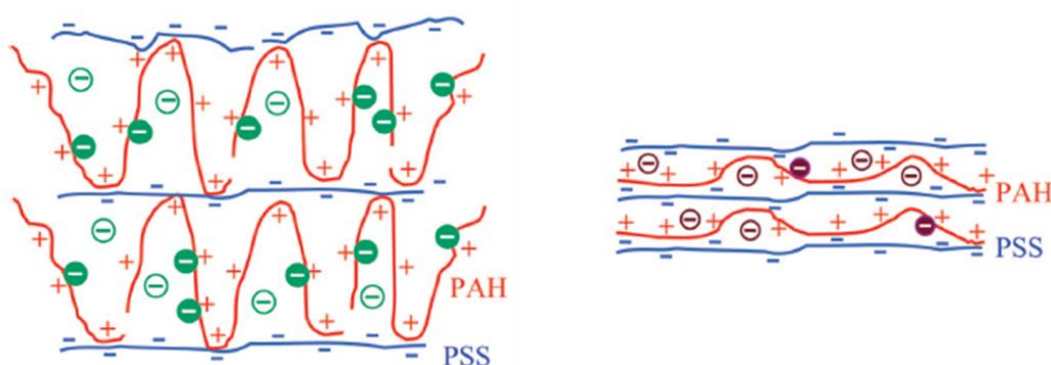


Slika 2.4.3. Debljina PDADMAC/PSS višeslojeva priređenih u otopinama različitih natrijevih soli ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) određena elipsometrijski. Preuzeto iz ref. Salomäki *et al.*²⁵

Za razliku od znatnog utjecaja protuaniona na količinu nanesenog materijala, specifični analogni utjecaj protukationa u vodenim otopinama alkalijskih klorida nije bilo moguće zamijetiti.²⁶ Zanimljivo, nikakav utjecaj kationa na proces kompleksiranja PAH-PSS polielektrolitnog para⁶² također nije uočen. Suprotno, u prisustvu aniona zbivala se anion-specifična agregacija pozitivnih kompleksa.²⁰ Nastali pozitivni primarni kompleksi, kao i metastabilni precipitati dobiveni uz suvišak polikationa, sadržavali su veći udio pozitivno

nabijenih monomera u odnosu na negativne. Afinitet polikationa prema anionima također je bio u skladu s Hofmeisterovom serijom⁷⁹ (afinitet se smanjivao u nizu aniona $\text{ClO}_4^- \approx \text{NO}_3^- > \Gamma^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$).

Utjecaj NaF, NaCl, NaNO_3 i NaClO_4 na izgradnju PAH-PSS višeslojeva istražili su Haitami *et al.*⁶³ Dobiveni rezultati bili su posve analogni onima dobivenim tijekom odgovarajućih otopinskih istraživanja Požara i Kovačevića.²⁰ Kako je već spomenuto, navedena je korelacija potaknula istraživanja procesa kompleksiranja i nastanka višeslojeva pri različitim ionskim uvjetima, koja su provedena u okviru ove disertacije.



Slika 2.4.4. Shematski prikaz nastanka PAH-PSS višesloja u otopini a) NaClO_4 b) NaF. Punim kružićima označeno su vezani protuioni, a praznim nevezani. Preuzeto iz ref. Haitami *et al.*⁶³

Sve su mnogobrojnija istraživanja utjecaja vrste i koncentracije elektrolita na stabilnost višeslojeva. U odgovarajućim eksperimentima višeslojevi priređeni bez prisustva ili pri niskim koncentracijama elektrolita, izlažu se otopinama elektrolita viših koncentracija.

Količina (postotak) vode u višesloju određuje se, ukoliko je to moguće, simultanom provedbom elipsometrijskih i QCM-D eksperimenata. U takvim istraživanjima često se prati i tzv. bubrenje višesloja (eng. *swelling*)^{63,65,69,76,77} uzrokovanog dodatkom soli. Bubrenje višesloja obično se spominje u kontekstu utjecaja aniona (npr. Br^- , NO_3^- , ClO_4^-), na izraziti porast debljine višesloja. Također, neka istraživanja stabilnosti višeslojeva uključuju i eksperimente u kojima se višesloj priređen pri određenoj koncentraciji elektrolita izlaže čistom otapalu. Prividno smanjenje mase/debljine višesloja nakon ispiranja vodom ili otopinom elektrolita tijekom QCM-D eksperimenata nekad se pripisuje razlici u gustoći/viskoznosti korištene otopine u odnosu na otopine polielektrolita, a ukoliko su te promjene izraženije, i desorpciji polielektrolita. Prividni porast mase, može biti posljedica ili

ispiranja otopinom puno više ionske jakosti u odnosu na onu tijekom pripreme višeslojeva ili bubrenja samog višesloja uslijed izraženije ionske kondenzacije. Vrlo često stabilnost polielektrolitnih višeslojeva ovisi o naboju posljednjeg sloja.^{76,77}

U slučaju adsorpcije dvaju sintetskih polielektrolita, koncentracija i vrsta elektrolita znatno više utječu na višesloj čiji posljednji sloj čini polikation (PAH ili PDADMAC)^{76,77} u odnosu na to kad je posljednji sloj polianion (PSS). Takva opažanja su u skladu i s istraživanjima u otopini gdje se daleko više ističe specifični efekt aniona na ishod interpolielektrolitne neutralizacije.²⁰

Do sličnih zaključaka su došli i Kovačević i suradnici⁸⁰ istražujući sustav PAMA (poli(dimetilaminoetilmetakrilat)-PAA metodom optičke reflektometrije. Uočili su kako već pri niskim koncentracijama fosfatnog pufera ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) tijekom nastajanja višeslojeva dolazi do njihove degradacije ako se u tom koraku veže pozitivno nabijeni PAMA. Da bi istražili utjecaj ionske jakosti na stabilnost višesloja, priređeni višesloj u kojem je na površini adsorbiran negativno nabijeni PAA ispirali su otopinama ionske jakosti sve do 1 mol dm^{-3} . Iako je u slučaju kad je posljednji sloj polianion također došlo do degradacije višesloja, efekt je bio uočen tek pri znatno višim ionskim jakostima ($I_c > 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$).

Utjecaj posljednjeg vezanog sloja na strukturu, odnosno morfologiju višesloja može se pratiti i mikroskopijom atomskih sila (AFM)^{81–83}, pri čemu se informacija o hrapavosti sloja može povezati s ion-specifičnim efektima i ionskom kondenzacijom polikationa u odnosu na polianion.

2.5. Korelacija interpolielektrolitne neutralizacije u otopini i na površini

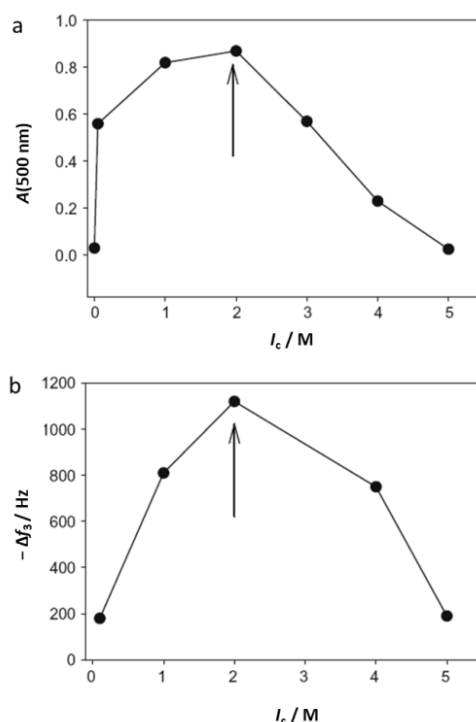
Tijekom posljednjih desetak godina u literaturi se mogu pronaći istraživanja čiji je cilj proučiti korelaciju procesa nastanka polielektrolitnih kompleksa i višeslojeva. Navedena istraživanja obično podrazumijevaju povezanost reakcijskih entalpija interpolielektrolitne neutralizacije u otopini ili opaženih faznih prijelaza, s tipom rasta, odnosno kinetikom nastajanja višeslojeva. Naime, u istraživanjima količine nanesenog materijala tijekom procesa pripreme višeslojeva zamijećena su dva tipa rasta ovih kompozita, linearni i nelinearni (u većini slučajeva eksponencijalni).^{26,72} Linearnim rastom podrazumijeva se linearno povećanje debljine višesloja sa svakim adsorbiranim parom polionona. Suprotno tome, u nekim slučajevima svaki sljedeći adsorbirani (dvo)sloj postaje sve deblji te se uglavnom nastajanje višesloja može opisati eksponencijalnom funkcijom. S mehanističkog stajališta, obično se pretpostavlja da tijekom eksponencijalnog rasta dolazi do difuzije polielektrolita unutar višesloja²⁶ što može dovesti do izražene asimetrije u ugrađivanju jedne vrste polielektrolita u višesloj u odnosu na drugu. Pokretljivost lanaca unutar višesloja ovisi o jakosti interakcija između monomera suprotno nabijenih polielektrolita na što velik utjecaj ima struktura monomera i duljina polielektrolitnog lanca, te vrsta protuiona koji ekstrinzički kompenziraju naboj poliona.

Volodkin i von Klitzing²⁶ kao primjer linearnog rasta navode PAH-PSS i PDADMAC-PSS višeslojeve, dok kao primjer eksponencijalnog rasta navode većinu biopolimera, naročito homopoliaminokiselina zbog slabijih interakcija među monomerima te velikog udjela ekstrinzične kompenzacije naboja. Međutim, ističu kako se s porastom broja adsorbiranih slojeva može promijeniti trend rasta višesloja, što može biti posljedica manjeg utjecaja površine ili promjene u kinetičkim faktorima, primjerice duljim vremenom potrebnim za difuziju polielektrolita unutar višesloja. Ipak, nije uputno višeslojeve klasificirati na linearne i eksponencijalne prema vrsti polielektrolitnog para jer i kod manjeg broja slojeva, navedeni trendovi rasta mogu ovisiti i o vrsti te koncentraciji dodanog elektrolita.^{25,69}

Među dostupnim rezultatima istraživanja korelacije u otopini i na površini, ističe se rad Laugela i suradnika¹⁴ koji su odredili reakcijske entalpije (uz pretpostavku nastanka neutralnih produkata reakcije) u sustavima nekoliko parova suprotno nabijenih polielektrolita, varirajući ionsku jakost i temperaturu, ali održavajući pH vrijednost otopina stalnom. Rezultate su usporedili s eksperimentalnim podacima dobivenima pomoću QCM-D metode. Zaključuju kako se reakcijske entalpije niže od -1 kJ mol^{-1} mogu povezati s linearnim rastom

višeslojeva, dok više vrijednosti, naročito pozitivne entalpije kompleksiranja, povezuju s eksponencijalnim rastom. Naglašavaju kako su u skladu s dobivenim rezultatima, eksponencijalno rastući višeslojevi uglavnom kontrolirani entropijski, što objašnjavaju i opaženom temperaturnom osjetljivošću takvih procesa. Ipak, svi procesi koje su proučavali (endotermni i egzotermni) u osnovi su izoentalpijski. Treba napomenuti da su sva otopinska istraživanja provedena isključivo titracijom polikationa polianionom (eksperimentima u „jednom smjeru“).

Mjahed i suradnici¹⁵ zamijetili su korelaciju između stabilnosti kompleksa u otopini priređenih pri ekvivalentnom omjeru množina suprotno nabijenih monomera i različitim ionskim jakostima, s debljinom (masom adsorbiranog materijala) odgovarajućih višeslojeva nanesenih na površini stakla. Istraživanja su proveli na šest različitih sustava polikation-polianion. Ovisno o polielektrolitnom paru, uglavnom su opazili dva tipa ponašanja. Ako bi opaženi turbiditet u ovisnosti o ionskoj jakosti otopine imao maksimum, onda je pri istoj ionskoj jakosti opažen i maksimum ukupne debljine višesloja (slika 2.5.1).



Slika 2.5.1. Promjena a) turbiditeta u smjesi PDADMAC-PSS, $r \approx 1$, b) frekvencije oscilacije kristala kvarca sa slojem SiO_2 nakon adsorpcije 10 dvosloja PDADMAC-PSS kao funkcija ionske jakosti otopine ($c(\text{NaCl})$).

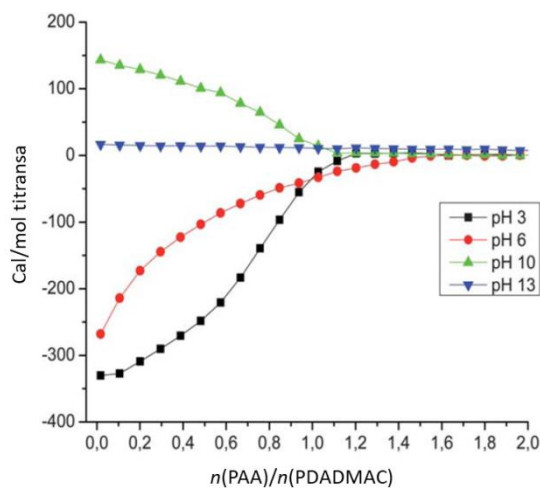
Preuzeto iz ref. Mjahed *et al.*¹⁵

U slučaju kada turbiditet nije pokazivao izraženi maksimum, debljina slojeva slabo je ovisila o ionskoj jakosti. Ukoliko se pri nekoj koncentraciji NaCl nije mogao zamijetiti nastanak kompleksa, nisu nastajali niti odgovarajući višeslojevi. Međutim, procesi interpolielektrolitne neutralizacije u otopinama i na površini SiO₂ nisu se mogli u potpunosti korelirati. Primjerice, iako je u nekim slučajevima uočen nastanak koloidnih polielektrolitnih kompleksa, dodatak suprotno nabijenog poliiiona na prvi adsorbirani sloj uzrokovao je dezintegraciju dvosloja. Na kraju zaključuju kako različito ponašanje polielektrolitnih parova mogu povezati s jakošću njihovih interakcija.

Salehi i suradnici⁸⁴ istražili su korelaciju procesa kompleksiranja i nastanka višeslojeva na primjeru tri polielektrolitna para PAH-PAA, PDMAEMA-PAA i PDAMAC-PAA pri različitim vrijednostima ionske jakosti (koncentracijama KCl). Budući da je pri pH = 7 bila potrebna najveća koncentracija elektrolita za disocijaciju nastalih produkata u sustavu PAH/PAA, zaključuju da se stabilnost kompleksa smanjuje u nizu PAH > PDMAEMA > PDADMAC. Pretpostavili su da bi slabije interakcije među polielektrolitima trebale rezultirati značajnijom difuzijom poliiiona unutar polielektrolitnog višesloja te uzrokovati eksponencijalni rast. Međutim, rezultati istraživanja nisu bili posve u skladu s tom pretpostavkom. Zaključuju kako način rasta višesloja ovisi o kinetičkim (difuzija) i termodinamičkim doprinosima. Opaženi eksponencijalni rast višeslojeva pri umjerenim ionskim jakostima tumače najpovoljnijim omjerom doprinosa tih dvaju faktora. S kinetičke strane, poliiioni su pri tim uvjetima dovoljno pokretljivi zbog smanjenja međusobnog elektrostatskog privlačenja, a s druge strane termodinamički je i dalje povoljno spontano nastajanje produkata. Naglašavaju kako se navedeni rezultati u otopini (kritična koncentracija soli potrebna za suzbijanje nastanka produkata) mogu koristiti za procjenu optimalne ionske jakosti u slučaju pripreme višeslojeva.

U svrhu utvrđivanja povezanosti procesa interpolielektrolitne neutralizacije u otopinama i na površini, opsežna istraživanja para PDADMAC-PAA proveli su Alonso i suradnici.¹³ Slično kao i u prethodno opisanim istraživanjima, ispitali su utjecaj ionske jakosti i pH vrijednosti na stabilnost pripremljenih kompleksa i odgovarajućih višeslojeva. Uočili su da je pH ovisnost promjene entalpije tijekom kalorimetrijskih titracija polikationa polianionom korelirana s QCM-D rezultatima tijekom izgradnje višeslojeva. Pokazali su kako je interpolielektrolitna neutralizacija u otopini postajala entalpijski sve nepovoljnija s porastom pH vrijednosti otopine, pri čemu su pri najvišoj pH vrijednosti (pH = 13) promjene entalpije

po dodatku titransa bile gotovo jednake nuli, odnosno nije ih bilo moguće pouzdano mjeriti (slika 2.5.2).



Slika 2.5.2. Kalorimetrijska titracija PAA → PDADMAC, $c(\text{PDADMAC}) = 1,4 \text{ mM}$, $c(\text{PAA}) = 14 \text{ mM}$.

Preuzeto iz ref. Alonso *et al.*¹³

Budući da izlaganjem površine otopini polikationa pri najvišoj istraženoj pH vrijednosti do adsorpcije nije niti došlo, a pritom je opažena i desorpcija prethodno vezanog polianiona, možemo reći da su navedena opažanja bila u skladu s istraživanjem višeslojeva. Entalpijski nepovoljno kompleksiranje te dezintegracija višeslojeva s porastom pH vrijednosti, nije bila u skladu s očekivanjima jer pri navedenim uvjetima dolazi do porasta količine naboja na polianionu. Dobivene rezultate pojasnili su povoljnom solvatacijom polianiona pri višim pH vrijednostima, što je posljedica ostvarenih vodikovih veza s otapalom.

Kako je već više puta spomenuto, povećanje ionske jakosti utječe na udio ekstrinzički kompenziranog naboja u višeslojevima^{18,65,69,74,75} i u kompleksima^{20,57} nastalim reakcijom dvaju sintetskih polielektrolita visokih gustoća naboja. Pored navedenoga, u nekim je slučajevima zamijećena izrazita asimetričnost sastava kompleksa (PAH-PSS)²⁰ i višeslojeva (PAH-PSS i PDADMAC-PSS).^{15,18,29} Naime, navedeni kompoziti su pri višim koncentracijama NaCl sadržavali veći udio monomera pozitivnog naboja. Nadalje, variranjem protuaniona prema Hofmeisterovom nizu asimetričnost sastava višeslojeva mogla se pri višim ionskim jakostima ugađati (PDADMAC-PSS)²⁵, a posve analogan utjecaj zamijećen je prilikom kompleksiranja poli(alilamonijeva) kationa s istim polianionom.

Budući da navedeni rezultati ukazuju na iznimnu povezanost procesa kompleksiranja i izgradnje višeslojeva, u ovom je radu provedena komparativna studija ishoda procesa interpolielektrolitne neutralizacije u otopinama i na površini SiO_2 na primjeru triju parova polielektrolita (PAH-PSS, PDADMAC-PSS, PVP-PSS) pri identičnim ionskim uvjetima (koncentraciji i vrsti elektrolita). U tu su svrhu korištene otopine natrijevih halogenida, natrijeva nitrata i perklorata. Dodatno, istražena je i mogućnost inverzije naboja primarnih pozitivnih i negativnih polielektrolitnih kompleksa varijacijom omjera monomera suprotnog naboja tijekom procesa pripreme. Kako će biti pokazano u sljedećem poglavlju ovoga rada, dobiveni rezultati ukazuju da bitnih razlika u procesima kompleksiranja i izgradnje odgovarajućih višeslojeva nema.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

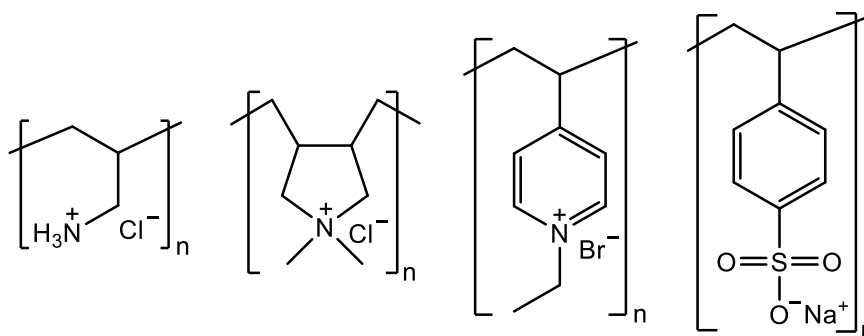
U radu su korišteni sljedeći polielektroliti:

poli(alilamonijev klorid), PAH·Cl, $M_w = 70\,000\text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 15\,000\text{ g mol}^{-1}$, Sigma Aldrich

poli(dialildimetilamonijev klorid), PDADMA·Cl, $M_w < 100\,000\text{ g mol}^{-1}$, $w = 35,5\%$, $\rho = 1,09\text{ g cm}^{-3}$, Sigma Aldrich

poli(*N*-etil-4-vinilpiridinijev bromid), PVP·Br sintetiziran na Zavodu za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, PMF iz poli(4-vinilpiridina), $M_w = 60\,000\text{ g mol}^{-1}$, Sigma Aldrich

poli(natrijev stirensulfonat), NaPSS, $M_w = 70\,000\text{ g mol}^{-1}$, Sigma Aldrich



Slika 3.1.1. Prikaz struktura polielektrolita korištenih u eksperimentalnom dijelu izrade doktorskog rada, a to su redom: PAH·Cl, PDADMA·Cl, PVP·Br, Na·PSS.

Sve otopine polielektrolita su priređene u deioniziranoj vodi, $\kappa = 1\text{--}2\text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$. Koncentracije polielektrolita su izražene kao koncentracije monomera. Prilikom pripreme otopina polielektrolita u obzir su uzeti i njihovi stupnjevi funkcionalizacije (f) koji redom za navedene polielektrolite iznose 0,89, 1, 0,89 i 0,83. Navedeni stupnjevi funkcionalizacije polikationa određeni su potenciometrijskim titracijama (PAH·Cl: kiselinjsko-bazna titracija otopinom NaOH; PDADMA·Cl i PVP·Br: argentometrijska titracija uz ion-selektivnu elektrodu). Stupanj funkcionalizacije NaPSS određen je polielektrolitnom titracijom otopinom PDADMA·Cl pomoću DLS metode, pri čemu je pretpostavljena kvantitativna (1:1) reakcija pri niskim koncentracijama polielektrolita i u odsustvu jednostavnog elektrolita.

Elektroliti koji su korišteni u istraživanju su sljedeći:

natrijev perklorat, *p.a.*, $M_r = 122,44$, Sigma Aldrich

natrijev nitrat, *p.a.*, $M_r = 85,01$, Fluka

natrijev fluorid, *p.a.*, $M_r = 41,99$, Kemika

natrijev klorid, *p.a.*, $M_r = 58,44$, Sigma Aldrich

natrijev bromid, *p.a.*, $M_r = 102,89$, Sigma Aldrich

natrijev jodid, *p.a.*, $M_r = 149,89$, Sigma Aldrich

litijev klorid, *p.a.*, $M_r = 42,39$, Fluka

cezijev klorid, *p.a.*, $M_r = 168,36$, Sigma Aldrich

kalijev klorid, *p.a.*, $M_r = 74,55$, Sigma Aldrich

kalijev nitrat, *p.a.*, $M_r = 101,11$, Fluka

natrijev hidrogenfosfat dihidrat, *p.a.*, $M_r = 177,99$, Kemika

kalijev dihidrogenfosfat, *p.a.*, $M_r = 136,09$, Kemika

PBS pufer priređen je otapanjem odgovarajućih soli te ugađanjem pH vrijednosti na $\text{pH} = 7,35 \pm 0,05$ dodatkom otopine klorovodične kiseline ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), Riedel de Haën. Pripremljeni pufer bio je sljedećeg sastava: $0,137 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$, $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$, $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$, $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ KH}_2\text{PO}_4$.

Detaljnije informacije o koncentracijama otopina elektrolita i polielektrolita koje su korištene u ovom radu, bit će navedene u opisu slika u poglavlju 4 Rezultati i rasprava.

3.2. Metode

3.2.1. Dinamičko raspršenje svjetlosti (dynamic light scattering, DLS)

Metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti određeni su prosječni hidrodinamički promjeri čestica nastalih tijekom titracije jednog polielektrolita drugim, a također i tijekom titracije priređenih pozitivno nabijenih kompleksa ($n(\text{titrans})/n(\text{titrand}) = 0,5$) koncentriranim otopinama elektrolita. Mjerenja su izvedena na instrumentu *Brookhaven 90 Plus Particle Size Analyzer*, *Brookhaven Instruments Corporation*.

Metoda podrazumijeva praćenje intenziteta raspršenog zračenja, odnosno njegovu relaksaciju koja se opisuje tzv. korelacijskom funkcijom.⁸⁵ Na temelju navedene funkcije dobije se informacija o difuzijskom koeficijentu, D , iz kojeg se pomoću Stokes-Einsteinove jednadžbe, uz pretpostavku sfernog oblika čestica, može odrediti hidrodinamički promjer čestica, D_H :

$$D_H = \frac{k_B T}{3\pi \eta D} \quad (10)$$

pri čemu je k_B Boltzmannova konstanta, a η viskoznost medija.

Sva mjerenja su izvedena pri 25 °C te pri kutu raspršenja od 90° u odnosu na upadno zračenje. Sve titracije su provedene uz snažno miješanje otopina, a vremenski intervali između dodataka su bili $t = 3$ min.

3.2.2. Elektroforetsko raspršenje svjetlosti (electrophoretic light scattering, ELS)

Metodom elektroforetskog raspršenja svjetlosti određena je prosječna pokretljivost čestica nastalih tijekom titracije jednog polielektrolita drugim. Mjerenja su izvedena na instrumentu *ZetaPlus*, *Brookhaven Instruments Corporation*.

Mjerenje podrazumijeva praćenje frekvencije zračenja raspršenog na česticama koje se gibaju između dvije elektrode pod utjecajem električnog polja. Zbog Dopplerovog efekta raspršena svjetlost nema frekvenciju jednaku frekvenciji upadne svjetlosti, a razlika u frekvenciji je proporcionalna brzini čestica.⁸⁶ Iz određene brzine čestica, v , te poznate jakosti primijenjenog električnog polja, E , elektroforetska pokretljivost čestica, μ_e može se odrediti prema sljedećem izrazu:

$$\mu_e = \frac{v}{E}. \quad (11)$$

Predznak elektroforetske pokretljivosti upućuje na predznak naboja promatranih čestica.

Sva mjerenja su izvedena pri 25 °C.



Slika 3.2.2.1. Instrument za mjerenje dinamičkog i elektroforetskog raspršenja svjetlosti (*Brookhaven 90 Plus Particle Size Analyzer i Zeta Potential Analyzer, Brookhaven Instruments Corporation*).

3.2.3. Izotermna titracijska kalorimetrija (isothermal titration calorimetry, ITC)

Kalorimetrijska istraživanja interpolielektrolitne neutralizacije, kao i supstitucije kondenziranih aniona na lancima polikationa provedena su pomoću kondukcijskog, izoternog titracijskog kalorimetra CSC 4200, *ITC Scientific Corporation*.

Metoda funkcionira na principu izmjene topline između sustava i okoline pri konstantnoj temperaturi pri čemu se mjeri toplinska snaga izmjene s okolinom. Kako je izmjena topline dugotrajan proces, da bi se dobila ovisnost toplinske snage reakcije o vremenu, potrebno je provesti proces dekonvolucije pri čemu se dobije termogram reakcije.⁸⁷ Kako je riječ o titracijskom eksperimentu, površina ispod svakog vrha (1 dodatak titransa) odgovara toplini, odnosno promjeni entalpije sustava uslijed dodatka titransa, odnosno sukcesivnim promjenama entalpije ($\Delta(\Delta H)$). Njihovim zbrajanjem dobiva se kumulativna promjena entalpije (ΔH).

Dobivene vrijednosti sukcesivnih promjena entalpije bilo je potrebno korigirati za toplinu razrjeđenja titransa, dok je razrjeđenje titranda bilo zanemarivo u svim slučajevima.

Sva mjerenja su izvedena pri $25,0 \pm 0,1$ °C.



Slika 3.2.3.1. Kondukcijski izotermni titracijski kalorimetar CSC 4200, ITC Scientific Corporation.

3.2.4. Potenciometrija

Interpolielektrolitna neutralizacija između Na·PSS i PDADMA·Cl, odnosno Na·PSS i PVP·Br, istražena je i potenciometrijski pri čemu je praćen aktivitet otpuštenih protuiona pomoću natrijeve, odnosno kloridne ili bromidne ion-selektivne elektrode. Afinitet polikationa prema protuanionima ispitan je supstitucijskim potenciometrijskim titracijama tijekom kojih su u otopine polielektrolita dodavane otopine odgovarajućih natrijevih soli. Kao i kod kalorimetrije, istražena je supstitucija kondenziranih klorida i bromida na lancima PDADMA, odnosno PVP.

U potenciometrijskim mjerenjima korišteni su: pH metar (Metrohm 827), Na⁺ ion-selektivna elektroda (Metrohm 6.0508.100), Cl⁻ i Br⁻ ion-selektivna elektroda (izradio dr. sc. Stjepan Milardović, izv. prof., Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu) te referentna Ag/AgCl elektroda s elektrolitnim mostom (Metrohm 6.0729.100). Elektrolitni most je napunjen otopinom KNO₃ ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Za baždarenje elektroda korištena je otopina NaCl ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Tijekom baždarenja, otopina NaCl je dodavana u deioniziranu vodu te se pripadna koncentracija preračunavala u aktivitet Na⁺, odnosno Cl⁻ iona pri čemu je za određivanje koeficijenata aktiviteta korištena proširena Debye-Hückelova jednadžba:

$$-\log \gamma_i = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I_c / c^l}}{1 + \sqrt{I_c / c^l}}. \quad (12)$$

Baždarenje je provedeno u rasponu koncentracija NaCl $2,5 \cdot 10^{-4} - 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.



Slika 3.2.4.1. Aparatura za potenciometrijsku titraciju: titracijska ćelija, pH metar (Metrohm), referentna (Metrohm) i ion-selektivna (FKIT) elektroda.

3.2.5. UV/Vis spektrofotometrija

UV/Vis spektrofotometrija korištena je za istraživanje kinetike pretvorbe metastabilnih produkata interpolielektrolitne neutralizacije u ravnotežne produkte. Pritom je korišten instrument *UV Vis Spectrophotometer Cary 50, Varian*.

Prije snimanja spektara, izvedene su polielektrolitne titracije u oba smjera pri različitim koncentracijama elektrolita te različitim temperaturama do omjera $n(\text{titrans})/n(\text{titrand}) = 1$, uz alikvote titransa koji su sadržavali 10 % množine titranda. Vremenski intervali između dodataka bili su $t = 5$ min, a titracijska ćelija je termostatirana na odgovarajuću temperaturu. Uzorci su nakon pripreve centrifugirani te su snimljeni spektri supernatanta. Netopljivi metastabilni precipitati su potom resuspendirani u supernatantu. Dobiveni uzorci su nakon određenog vremena ponovo centrifugirani, a supernatantima su snimljeni spektri.

Za snimanje spektara korištena je kvarcna kiveta duljine optičkog puta $l = 10$ mm. Za korekciju bazne linije korištena je deionizirana voda ili odgovarajuća otopina elektrolita. Svi spektri su snimljeni pri temperaturi $25,0 \pm 0,1$ °C.



Slika 3.2.5.1. UV/Vis spektrofotometar Cary 50, Varian.

3.2.6. Kvarc-kristalna mikrovaga uz praćenje disipacije (quartz crystal microbalance with dissipation monitoring, QCM-D)

Nastajanje polielektrolitnih višeslojeva istraženo je pomoću kvarc-kristalne mikrovage uz praćenje disipacije na instrumentu *Q-Sense E1*, Biolin Scientific.

Polielektroliti su naizmjenično adsorbirani na 5 MHz kvarcni senzor s 50 nm debelim slojem SiO_2 uz korištenje protočne ćelije. Između adsorpcijskih koraka (10 min) senzor je ispiran otopinom odgovarajućeg elektrolita koji je korišten i tijekom adsorpcije (5 min). Protok je reguliran pomoću pumpe te je iznosio $150 \mu\text{L min}^{-1}$.

QCM-D je tehnika koja koristi akustične valove dobivene oscilacijom piezoelektrika (kvarc) za određivanje količine materijala adsorbiranog na površini. Adsorpcija uzrokuje prigušenje oscilacija pri čemu je masa adsorbiranog materijala proporcionalna promjeni frekvencije kvarca. Promjene frekvencije i disipacije osnovnog i nekoliko viših harmonika (do 13.) tijekom nastajanja višeslojeva su praćene i spremene pomoću programa *Qsoft*, dok su podatci nakon mjerenja obrađeni u programu *Qtools*. Debljina višeslojeva izračunata je prema viskoelastičnom Voightovom L1 modelu i/ili prema Sauerbreyjevoj jednadžbi:

$$\Delta m = \frac{C}{n} \Delta f \quad (13)$$

gdje je Δm masa adsorbiranog polielektrolita po jedinici površine, Δf promjena frekvencije oscilacije kvarca uzrokovana adsorpcijom, n redni broj harmonika korištenog u računu, te C konstanta koja ovisi o debljini, gustoći i osnovnoj frekvenciji kvarca. Za 5 MHz kristal konstanta C iznosi $-17.7 \text{ ng cm}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$. Sauerbreyjeva jednadžba obično se koristi u

slučajevima kad su promjene disipacije jako male (rigidni slojevi) ili kad se ne može opaziti značajna razlika među harmonicima, odnosno općenito u slučajevima tankih slojeva (adsorbirana masa relativno malena u odnosu na masu kristala kvarca). U ostalim slučajevima opravdano je koristiti viskoelastični model.⁸⁸



Slika 3.2.6.1. a) kvarc-kristalna mikrovaga uz praćenje disipacije, b) protočna ćelija, *Q-Sense E1*, *Biolin Scientific*.

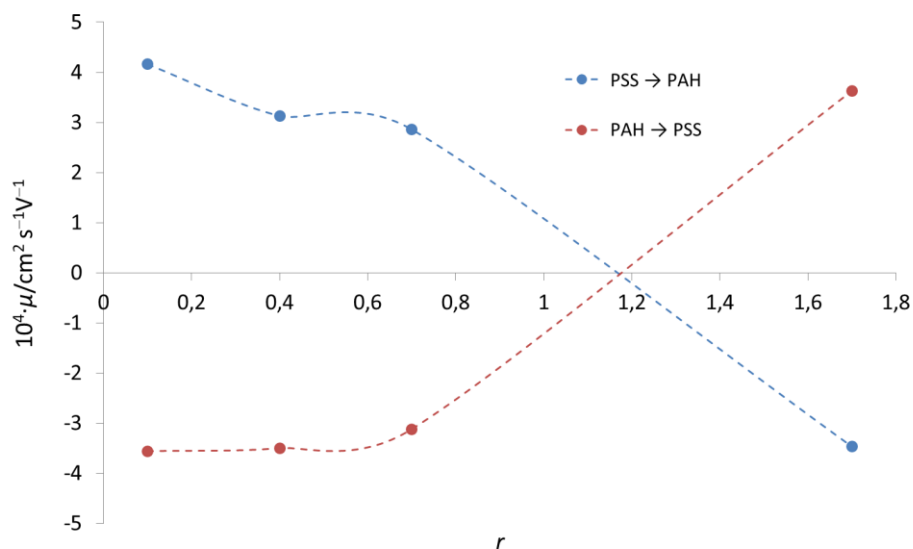
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Inverzija naboja primarnih kompleksa

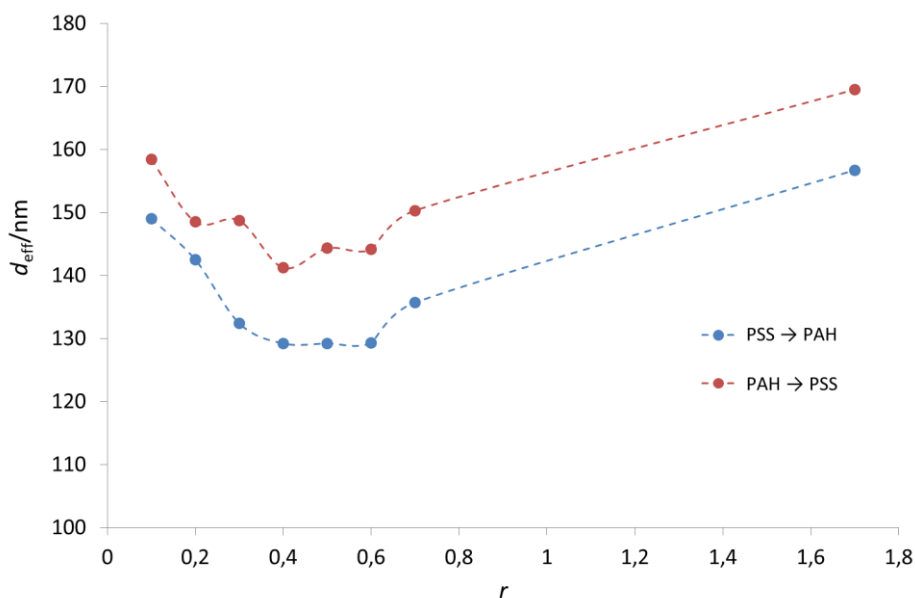
Tijekom pripreme polielektrolitnih višeslojeva električki nabijena površina na kojoj se zbiva adsorpcija prvog sloja, odnosno svaki već nanese sloj, izlaže se otopini suprotno nabijenog polielektrolita u znatnom suvišku.²⁹ Ukoliko je glavni uzrok inverzije naboja prilikom svakog nanosa metastabilnost višeslojeva, odnosno sparivanje po principu *stick and hold*^{19,52,64}, uz veliku energijsku barijeru za preraspodjelu suprotno nabijenih segmenata, fenomen inverzije naboja polielektrolitnih kompleksa trebao bi se opaziti i u otopini. Naravno, to vrijedi ako je udio monomera jedne vrste znatno veći od udjela onih suprotnoga naboja. Na početku titracije, monomeri titranda u znatnom su suvišku u odnosu na dodane monomere titransa. U skladu s pretpostavkom, primarni kompleksi sadrže višak monomera titranda. Kako titracija napreduje, slobodnih lanaca titranda ponestaje, što dovodi do nastanka sekundarnih kompleksa koji s primarnima trenutačno flokuliraju.^{20,22} Ukoliko je inverzija naboja vezana isključivo uz suvišak jednog od polielektrolita, neovisno zbiva li se reakcija u otopini ili na površini, iz primarnih kompleksa trebali bi nastati isključivo sekundarni kompleksi bez fazne separacije, ako se u odgovarajuću suspenziju naglo doda veliki suvišak monomera titransa.

Do omjera monomera titransa i titranda (r) neposredno prije flokulacije, primarni su kompleksi triju istraživanih polielektrolitnih parova (PAH-PSS, PDADMA-PSS i PVP-PSS) priređeni na uobičajan način: postepenim dodatkom ($\Delta r = 0,1$ po dodatku) jednog polielektrolita u drugi uz snažno miješanje. Dinamičkim te elektroforetskim raspršenjem svjetlosti određen im je hidrodinamički promjer, odnosno elektroforetska pokretljivost (slike 4.1.1 – 4.1.6). Kada je omjer monomera bio blizak onome pri kojem je u neovisnom titracijskom eksperimentu zapažena flokulacija, jedan je ekvivalent titransa (s obzirom na ukupnu množinu monomera titranda) naglo dodan u znatnom suvišku. Kako je vidljivo iz grafičkih prikaza, u sva tri slučaja, neovisno o redoslijedu dodatka reaktanata, nastali su isključivo sekundarni kompleksi suprotnog naboja od primarnih. I u slučaju četvrtog polielektrolitnog para (PAH-PAA), koji nije detaljno istraživao u okviru ove doktorske disertacije, opaženo je analogno ponašanje.⁸⁹ Sudeći prema dobivenim rezultatima, s velikom se sigurnošću može ustvrditi da je fenomen inverzije naboja primarnih kompleksa

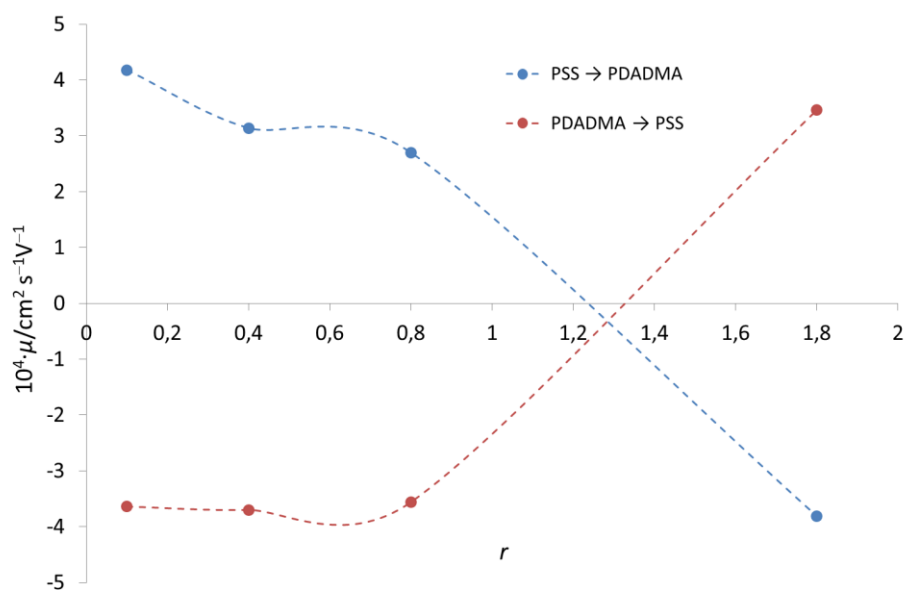
polielektrolita visoke gustoće naboja univerzalan, upravo kao i inverzija naboja površine koja se zbiva prilikom nanosa svakog sloja polielektrolita u procesu pripreme višeslojeva.



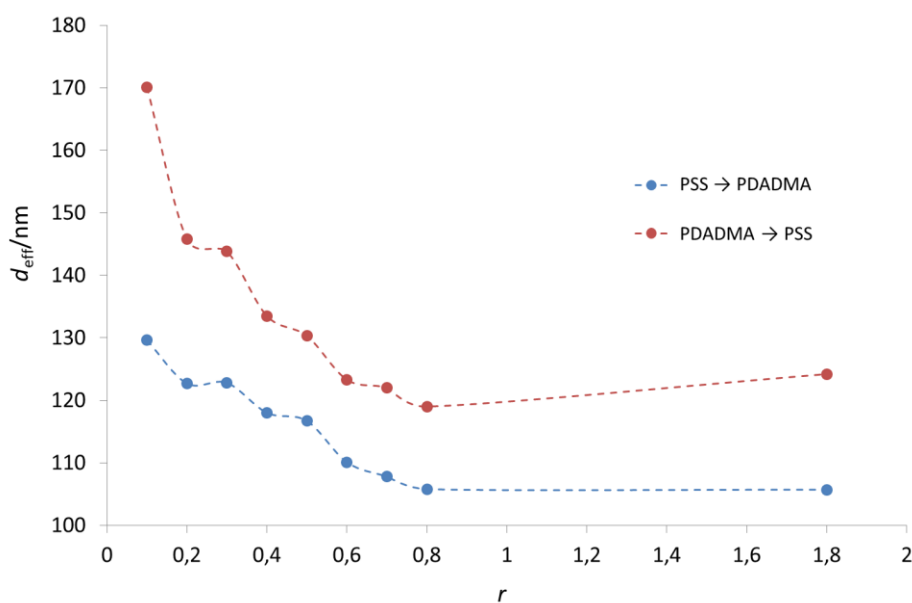
Slika 4.1.1. Elektroforetska pokretljivost kompleksa nastalih tijekom titracije PSS → PAH i obrnuto, $c_m(\text{titrand}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$; r – omjer množina monomera titransa i titranda.



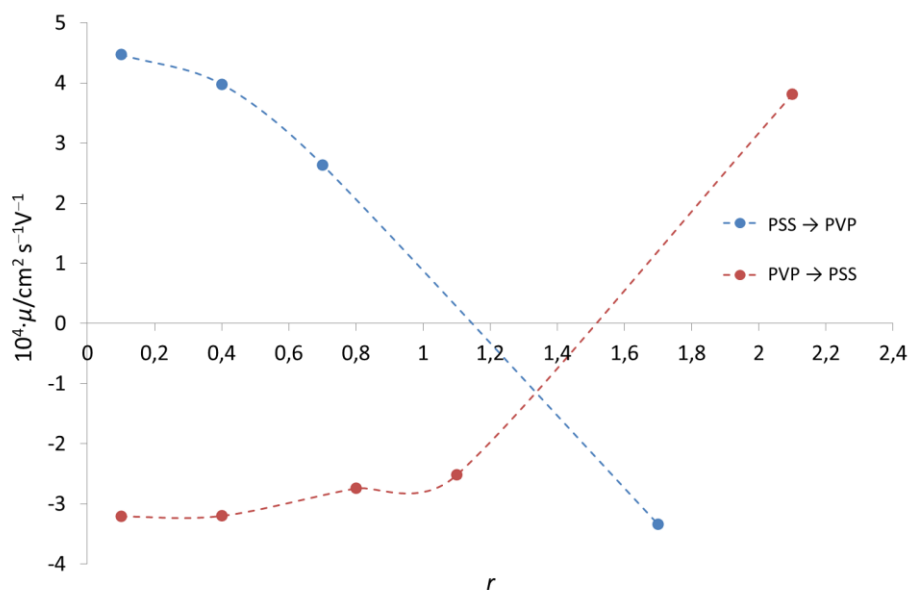
Slika 4.1.2. Hidrodinamički promjer kompleksa nastalih tijekom titracije PSS → PAH i obrnuto, $c_m(\text{titrand}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$; r – omjer množina monomera titransa i titranda.



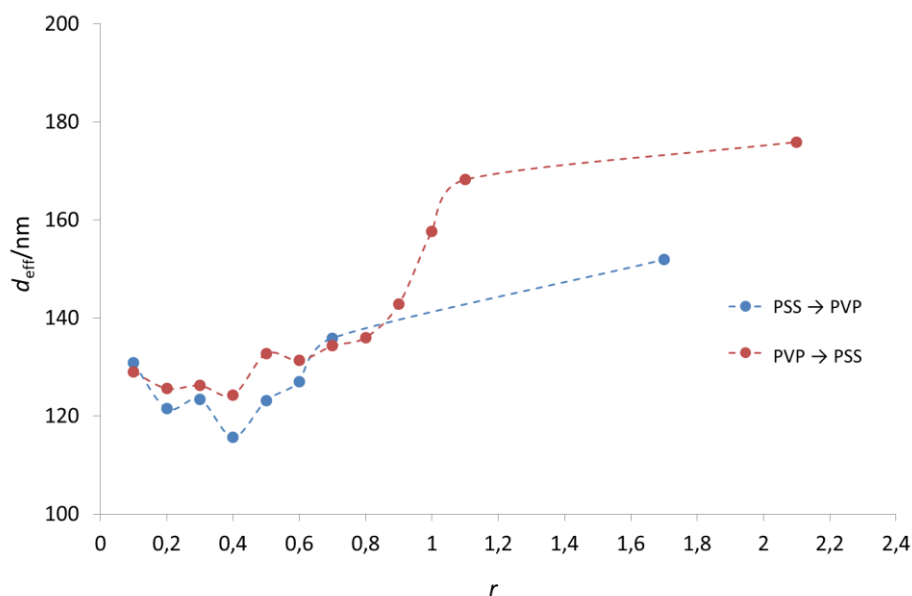
Slika 4.1.3. Elektroforetska pokretljivost kompleksa nastalih tijekom titracije PSS → PDADMA i obrnuto, $c_m(\text{titrand}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$; r – omjer množina monomera titransa i titranda.



Slika 4.1.4. Hidrodinamički promjer kompleksa nastalih tijekom titracije PSS → PDADMA i obrnuto, $c_m(\text{titrand}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$; r – omjer množina monomera titransa i titranda.



Slika 4.1.5. Elektroforetska pokretljivost kompleksa nastalih tijekom titracije PSS → PVP i obrnuto, $c_m(\text{titrand}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$; r – omjer množina monomera titransa i titranda.



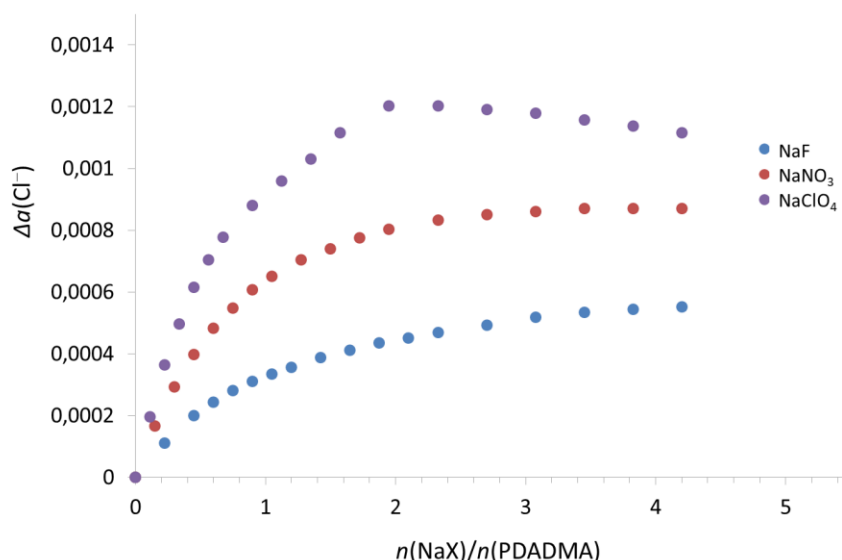
Slika 4.1.6. Hidrodinamički promjer kompleksa nastalih tijekom titracije PSS → PVP i obrnuto, $c_m(\text{titrand}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$; r – omjer množina monomera titransa i titranda.

Uzevši u obzir prethodna istraživanja vezana uz kinetiku pretvorbe metastabilnih produkata interpolielektrolitne neutralizacije^{18–20}, dobiveni rezultati jasno upućuju na posve identičan uzrok nastanka nabijenih produkata i na površini i u otopini – velik suvišak monomera jednog od reaktanata. Opisani rezultati možda su najjasniji dokaz snažne korelacije procesa kompleksiranja i nastanka višeslojeva. Pored navedenoga, omogućuju jednostavno i jednoznačno tumačenje fenomena inverzije naboja površine (*overcharging*) tijekom pripreve višeslojeva.

4.2. Ionska kondenzacija – istraživanje afiniteta polikationa prema protuionima

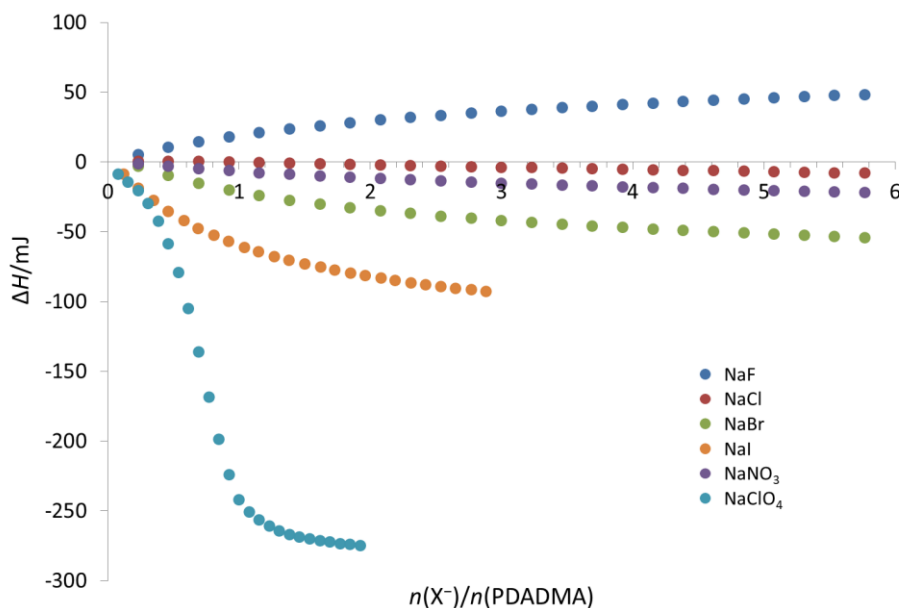
Istraživanje ionske kondenzacije aniona na PDADMA i PVP provedeno je prvenstveno u svrhu istraživanja množinskih omjera pri kojima dodani anioni zamijene one koji su prvotno neutralizirali naboj monomera (PVP je priređen kao bromidna sol, dok je PDADMA dostupan u obliku vodene otopine odgovarajuće kloridne soli). Naime, sva su istraživanja utjecaja vrste elektrolita na interpolielektrolitnu neutralizaciju odabranih parova polionona provedena uz pretpostavku *in situ* zamjenom bromidnih odnosno kloridnih iona u komercijalnim uzorcima. Elektrolit je pritom dodan u znatnom suvišku u odnosu na monomere polikationa. Odgovarajuća istraživanja za poli(alilamonijev) kation provedena su ranije.³¹ Druga je svrha istraživanja supstitucije protuiona kondenziranih uz lance PDADMA i PVP donošenje zaključaka o energetici vezivanja protuiona, koja je, kao i prethodno u slučaju PAH polionona, istražena kalorimetrijski.

Na slici 4.2.1 prikazani su rezultati potencijometrijske titracije PDADMA·Cl s NaF, NaNO₃ i NaClO₄ uz upotrebu kloridne ion-selektivne elektrode. Nažalost titracije s NaBr i NaI nije bilo moguće izvesti zbog nedovoljne selektivnosti elektrode u prisutnosti navedenih aniona. Iz prikazanih je rezultata vidljivo da se kloridni ioni, koji su neutralizirali naboj PDADMA, mogu istisnuti iz domene polionona nakon svega nekoliko dodanih ekvivalenata svih soli, posebice natrijeva perklorata i natrijeva nitrata. Treba reći da su razlike u aktivitetu klorida pri konačnom množinskom omjeru dodanih elektrolita i monomera polikationa, djelom rezultat eksperimentalne pogreške uslijed konačne razmjerno malene promjene aktiviteta klorida. Međutim, dobiveni rezultati ukazuju na nešto veći afinitet PDADMA monomera prema perkloratima u odnosu na nitrata, i osjetno veći u odnosu na fluoride.



Slika 4.2.1. Potenciometrijska titracija otopine PDADMA·Cl otopinama natrijevih soli uz Cl^- ion-selektivnu elektrodu, $c_m(\text{titrand}) = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $V_0(\text{titrand}) = 40 \text{ ml}$, $c(\text{NaX}) = 0,9 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

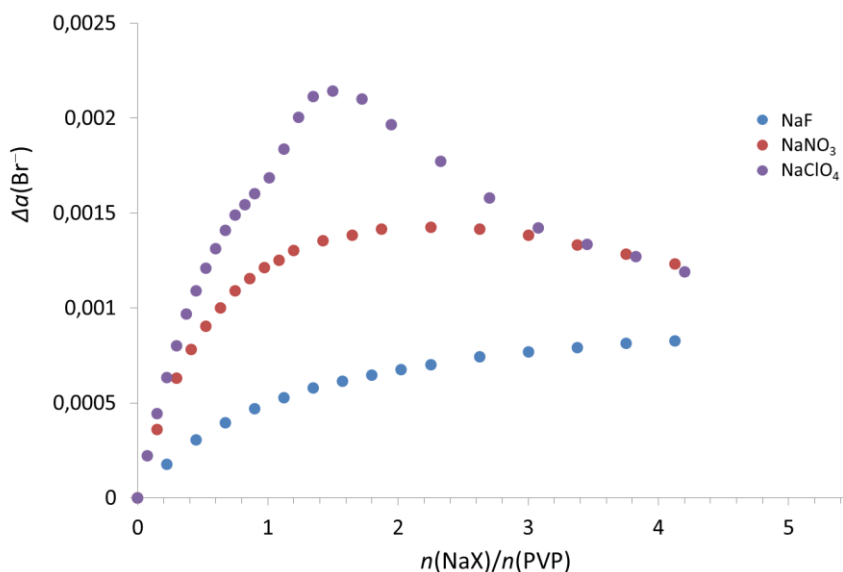
Rezultati odgovarajućih kalorimetrijskih istraživanja sa svim natrijevim solima prikazani su na slici 4.2.2. Kao i u slučaju prethodno istraživanih polielektrolita visoke gustoće naboja (PSS^{39} , PAH^{31}), kumulativne promjene entalpije uslijed dodatka elektrolita dostižu približno konstantnu vrijednost nakon svega nekoliko ekvivalenata dodanog elektrolita. Slično, dodatak NaCl (odnosno aniona koji kompenzira naboj polikationa u titrandu) uzrokuje zanemarive toplinske efekte. Ove dvije činjenice upućuju na zaključak da su izmjerene vrijednosti promjene entalpije prilikom titracije vodenim otopinama NaF, NaBr, NaI te NaNO_3 i NaClO_4 dobrim dijelom posljedica supstitucije klorida s anionima titranda. Kao i u slučaju prethodno istraženog PAH^{31} i PSS^{39} , opaženi se toplinski efekti mogu korelirati s entalpijama hidratacije aniona.⁹⁰ Kumulativne se vrijednosti promjene entalpije smanjuju s porastom entalpije hidratacije aniona. Dakle, entalpijski gledano, kondenzacija je slabije hidratiziranih aniona povoljnija. Posve je identičan trend zamijećen i u slučaju svih poliiona čija je energetika ionske kondenzacije istražena kalorimetrijski.



Slika 4.2.2. Kumulativne promjene entalpije tijekom titracije otopine PDADMA·Cl otopinama natrijevih soli, V_0 (titrand) = 1,3 ml, c_m (titrand) = $2 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³, $c(\text{NaX}) = 0,6$ mol dm⁻³ ($X \equiv \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$), $c(\text{NaI}) = 0,3$ mol dm⁻³, $c(\text{NaClO}_4) = 0,2$ mol dm⁻³, $\theta = 25,0$ °C.

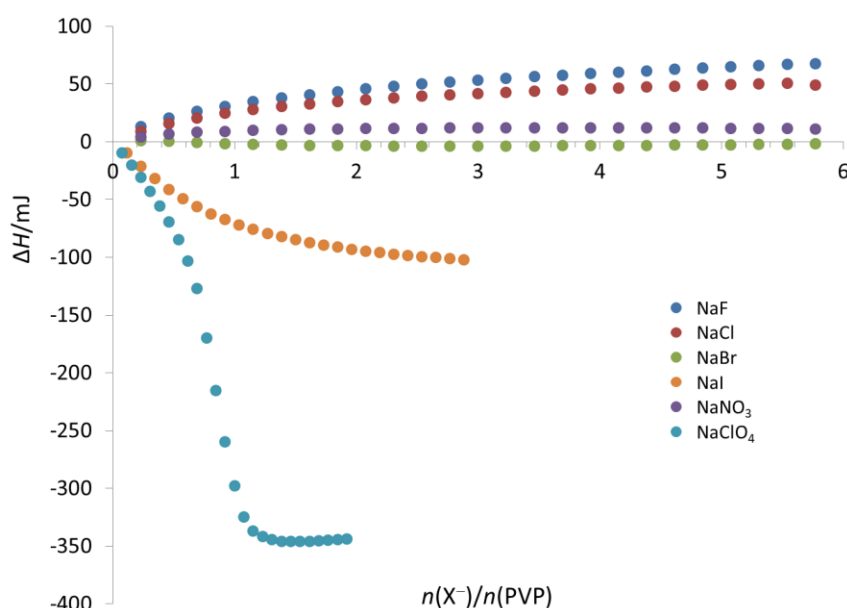
Rezultati kalorimetrijskih, a djelomično i potenciometrijskih titracija, PDADMA·Cl s ispitanim solima (slike 4.2.1 i 4.2.2) ukazuju na bitno veći afinitet polikationa prema perkloratnim ionima u usporedbi sa svim ostalim anionima. Premda su istraživanja interpolielektrolitne neutralizacije PAH s PSS također ukazala na najveći afinitet poli(alilamonijeva) kationa prema perkloratnom ionu, razlike u kondenzaciji tog aniona i svih ostalih nisu bile toliko izražene, barem sudeći prema rezultatima kalorimetrijskih titracija PAH·Cl s NaX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$).³¹

Potenciometrijska istraživanja supstitucije bromida iz PVP·Br s fluoridnim, nitratnim i perkloratnim ionima prikazana su na slici 4.2.3. Kako se može vidjeti, porast aktiviteta bromida vrlo je sličan neovisno o vrsti dodanog elektrolita. Potenciometrijske titracije PVP·Br s NaF, NaClO₄ i NaNO₃ ponovo ukazuju na nešto veći afinitet polikationa prema perkloratima u odnosu na sve ostale istražene ione, te su u skladu s onima dobivenim u slučaju PDADMA polikationa. Valja istaknuti da je dodatak natrijeva perklorata do približno ekvivalentnog omjera također uzrokovao taloženje slabo topljive soli PVP·ClO₄. Izraziti porast aktiviteta bromida, a zatim njegov pad može se najvjerojatnije pripisati utjecaju izdvajanja faze na elektromotivnost članka.



Slika 4.2.3. Potenciometrijska titracija otopine PVP·Br otopinama natrijevih soli uz Br^- ion-selektivnu elektrodu, $c_m(\text{titrand}) = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $V_0(\text{titrand}) = 40 \text{ ml}$, $c(\text{NaX}) = 0,9 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Rezultati kalorimetrijskih istraživanja supstitucije bromida s ostalim halogenidima, odnosno nitratnim i perkloratnim ionima, prikazani su na slici 4.2.4. Vezivanje perkloratnih iona entalpijski je najpovoljnije, dok kondenzacija jodida rezultira nešto višim promjenama entalpije. Kondenzacija bromida entalpijski je povoljnija od kondenzacije nitrata, te od vezivanja kloridnih i fluoridnih iona. Usporedbom rezultata s onima dobivenima u slučaju PDADMA·Cl očigledan je posve jednak trend u izmjeranim entalpijama ovisno o vrsti dodanog elektrolita.



Slika 4.2.4. Kumulativne promjene entalpije tijekom titracije otopine PVP·Br otopinama natrijevih soli, V_0 (titrand) = 1,3 ml, c_m (titrand) = $2 \cdot 10^{-2}$ mol dm $^{-3}$, $c(\text{NaX}) = 0,6$ mol dm $^{-3}$ ($X \equiv \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$), $c(\text{NaI}) = 0,3$ mol dm $^{-3}$, $c(\text{NaClO}_4) = 0,2$ mol dm $^{-3}$, $\theta = 25,0$ °C.

Iz prikazanih podatka može se zaključiti da se kloridi koji neutraliziraju naboj PDADMA i bromidi koji neutraliziraju naboj PVP mogu istisnuti iz domene poliiona samo s nekoliko ekvivalenata dodanih natrijevih halogenida, odnosno natrijeva nitrata i perklorata. Budući da je utjecaj vrste elektrolita na procese interpolielektrolitne neutralizacije istraživana pri množinskom omjeru soli i monomera polielektrolita $n(\text{NaX}) / n_m \geq 20$, *in situ* supstitucija bromida u slučaju PVP·Br i klorida u slučaju PDADMA·Cl ispitanim anionima, sigurno se dogodila. Nadalje, oba polikationa pokazuju najveći afinitet prema perkloratnom te nešto manje prema jodidnom anionu.

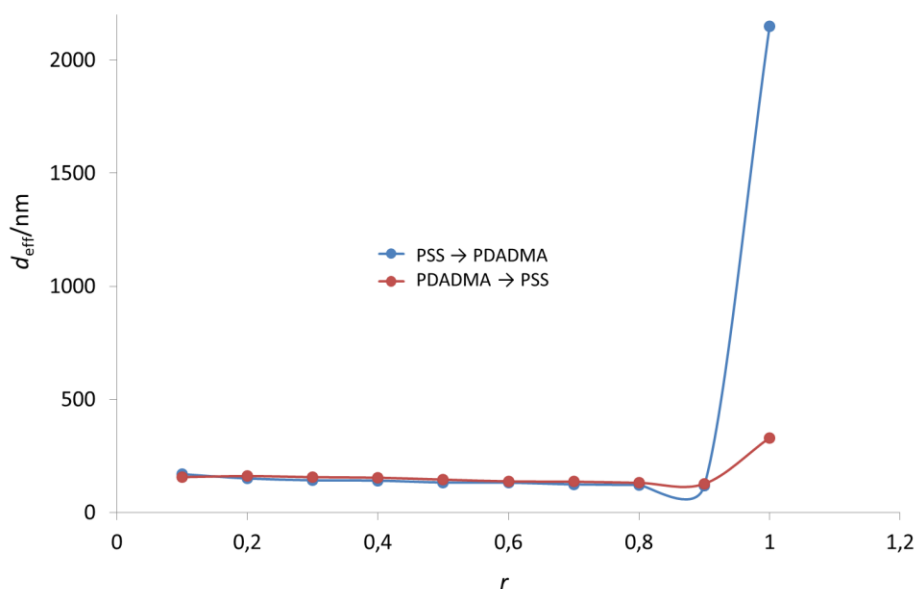
Budući da dodatak NaClO $_4$ i NaI uzrokuje taloženje netopljivih soli, istraživanje utjecaja spomenutih aniona na ishod i tijek interpolielektrolitne neutralizacije PDADMA·Cl i PVP·Br s Na·PSS nije bilo niti moguće provesti. Valja istaknuti da kalorimetrijska i potenciometrijska istraživanja afiniteta PAH prema spomenutim ionima ukazuju na bitno manji udio direktno kondenziranih perklorata i jodida. Naime, dodatkom NaX u otopinu PAH·Cl nije došlo do taloženja slabo topljivih soli, neovisno o vrsti kationa, čak i pri $c = 1$ mol dm $^{-3}$. Dodatno, porast aktiviteta klorida uslijed dodatka NaF, NaClO $_4$ te NaNO $_3$ u PAH·Cl bio je vrlo sličan. Ipak, anion specifični utjecaj na tijek i ishod interpolielektrolitne neutralizacije para PAH·PSS bio je jasno vidljiv u koncentriranim otopinama elektrolita ($c(\text{NaX}) \geq 0,5$ mol dm $^{-3}$). Anion-

specifičnost može biti posljedica kompresije dvosloja uslijed porasta koncentracije elektrolita (znatnog suviška protuiona i koiona). S druge strane, iako su omjer množina dodanih aniona i monomera poliiiona pri kojima se zbiva potpuna supstitucija klorida na lancu PAH slični, svi anioni ne moraju nužno biti jednako distribuirani oko polimernih lanaca.³¹ U svakom slučaju, usporedbom rezultata istraživanja ionske kondenzacije na PAH, PDADMA i PVP, može se zaključiti da bi se anion-specifični utjecaj na tijek i ishod reakcije PDADMA i PSS te PVP i PSS trebao zamijetiti pri nižim ionskim jakostima od onih u sustavu PAH-PSS. Rezultati odgovarajućih istraživanja prikazani u sljedeća dva poglavlja potvrđuju ovu pretpostavku.

4.3. Interpolielektrolitna neutralizacija u vodenim otopinama

4.3.1. PDADMA-PSS

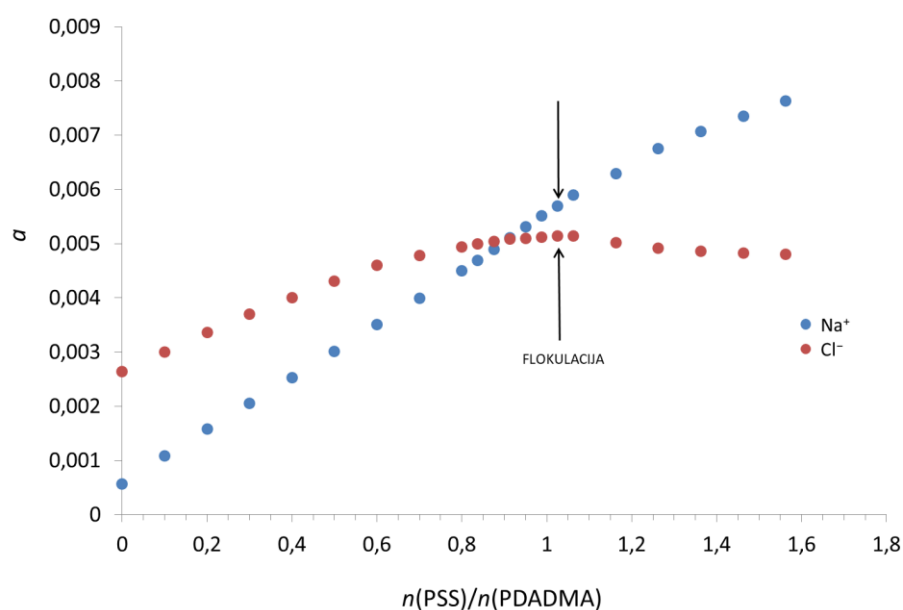
Tijek interpolielektrolitne neutralizacije u vodenim otopinama istražen je pomoću dinamičkog raspršenja svjetlosti provođenjem titracijskih eksperimenata u kojima je polikation postepeno dodavan u polianion i obrnuto pri 25 °C. Otopina titranda pritom je snažno miješana. Porast omjera monomera po dodatku titansa iznosio je $\Delta r = 0,1$. Iz rezultata prikazanih na slici 4.3.1.1 može se zaključiti da se reakcija suprotno nabijenih polielektrolita zbiva prema slijedu događaja koji su predložili Fuoss i Sadek.²² Pri nižim množinskim omjerima nastaju primarni koloidni kompleksi karakterizirani suviškom monomera titranda. Budući da im je hidrodinamički promjer približno konstantan u širokom području omjera reaktanata, svaki sljedeći dodatak titransa primarno uzrokuje nastanak novih električki nabijenih primarnih kompleksa. Međutim, kako se omjer monomera titransa i titranda povećava, dolazi do nastanka sekundarnih kompleksa suprotnog naboja čija reakcija s primarnim kompleksima u blizini ekvivalencije dovodi do flokulacije, neovisno o smjeru titracije. To upućuje na nastanak precipitata s približno ekvivalentnim omjerom množina monomera suprotnog naboja^{20,52,55,62,89}, što se može protumačiti kompatibilnošću gustoće naboja poliiona.



Slika 4.3.1.1. Hidrodinamički promjer kompleksa nastalih tijekom titracije PSS → PDADMA i obrnuto, $c_m(\text{titrand}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ °C}$; r – omjer množina monomera titransa i titranda.

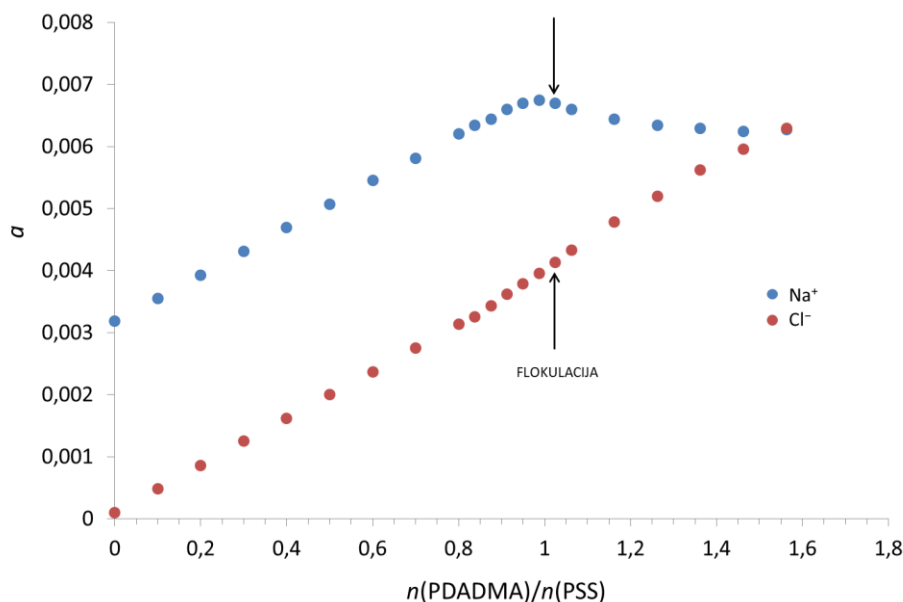
Međutim, rezultati potenciometrijskih istraživanja kompleksiranja (slike 4.3.1.2 i 4.3.1.3) jasno ukazuju na razlike u udjelu sparenih monomera ovisno o redosljedu dodatka reaktanata. Naime, pored metode dinamičkog raspršenja svjetlosti, reakcija ovog para polielektrolita istražena je i potenciometrijski uz pomoć Na^+ i Cl^- ion-selektivnih elektroda. Pritom je istovremeno određivan aktivitet slobodnih Na^+ i Cl^- iona otpuštenih kao rezultat sparivanja monomera.

U slučaju titracije provedene dodatkom polianiona u polikation (PSS $\rightarrow$ PDADMA) (slika 4.3.1.2), aktivitet kloridnih iona (protuioni titranda) raste linearno do množinskog omjera monomera približno 0,75 nakon kojeg poprima približno konstantnu vrijednost, iako se flokulacija u sustavu mogla opaziti tek pri gotovo ekvivalentnom omjeru suprotno nabijenih monomera. Dakle, u blizini ekvivalencije sparivanje monomera postaje manje učinkovito, odnosno dodani PSS uzrokuje samo djelomično otpuštanje klorida s lanaca polikationa. Nakon flokulacije ne mogu se zamijetiti bitne promjene u trendu porasta aktiviteta natrijevih iona (koji potječu od titransa), što označava kraj procesa ugradnje polianiona u precipitat.



Slika 4.3.1.2. Potenciometrijska titracija PSS $\rightarrow$ PDADMA uz Na^+ i Cl^- ion-selektivnu elektrodu, $c_m(\text{titrand}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zanimljivo, titracija polianiona polikationom (slika 4.3.1.3) čini se, rezultira većim udjelom sparenih monomera. Naime, linearni se porast aktiviteta natrijevih iona koji potječu od titranda može opaziti do ekvivalencije. Tijekom eksperimenata nema bitnih razlika u trendu porastu aktiviteta kloridnih iona (koji potječu od titransa).



Slika 4.3.1.3. Potenciometrijska titracija PDADMA $\rightarrow$ PSS uz Na^+ i Cl^- ion-selektivnu elektrodu, $c_m(\text{titrand}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

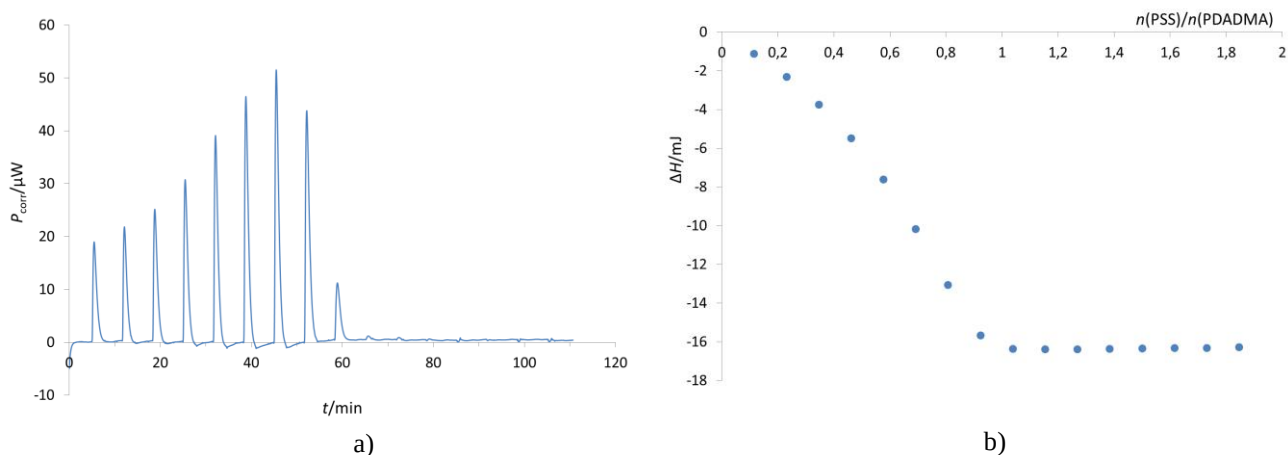
Potenciometrijski rezultati vrlo jasno ukazuju na asimetričnu interpolielektrolitnu neutralizaciju (udio sparenih monomera ovisan je o redoslijedu dodatka reaktanata), odnosno na sporu uspostavu ravnoteže u istraživanom sustavu polielektrolita.^{19,20,56,89}

Rezultati kalorimetrijskih titracija PDADMA s PSS i obrnuto, prikazani su na slikama 4.3.1.4 i 4.3.1.5. Na slikama 4.3.1.4 a) i 4.3.1.5 a) prikazani su termogrami titracija u obliku izmijenjene toplinske snage u vremenu pri konstantnoj temperaturi, dok su na slikama 4.3.1.4 b) i 4.3.1.5 b) prikazane kumulativne promjene entalpije tijekom reakcije u ovisnosti o omjeru množina titransa i titranda. Mjerljive negativne promjene entalpije mogu se uočiti do približno ekvivalentnog omjera množina titransa i titranda, neovisno o smjeru titracije, kako je i bilo za očekivati na temelju prethodno opisanih rezultata. Odgovarajuće entalpije nastanka primarnih pozitivnih i negativnih koloidnih kompleksa određene su zbrajanjem sukcesivnih promjena entalpije ($\Delta(\Delta H)$) do omjera titransa i titranda koji odgovara početku flokulacije i dijeljenjem

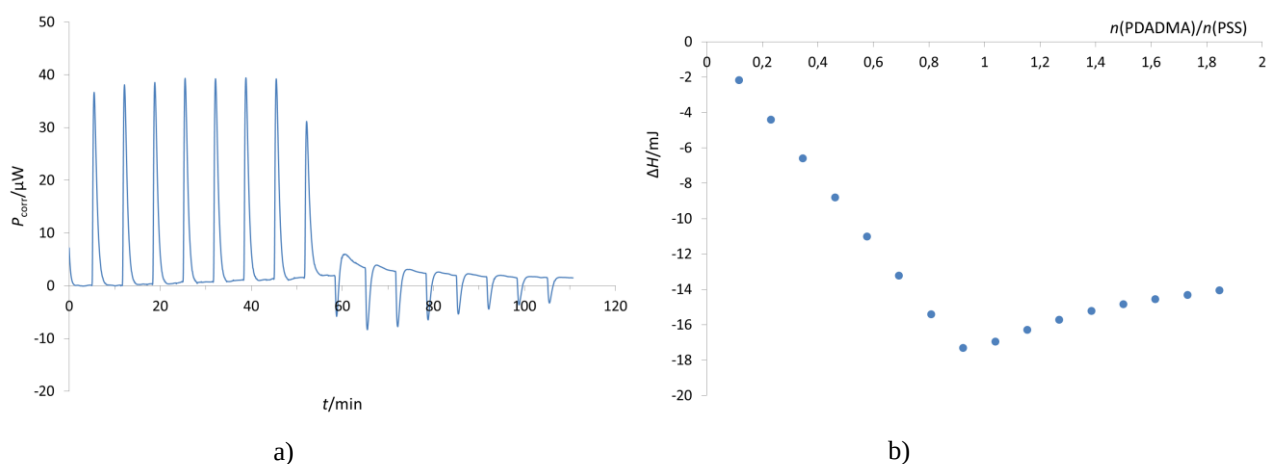
dobivenih vrijednosti s dosegom reakcije određenim množinom, odnosno koncentracijom (c_m) i volumenom dodanog titransa (V) prema jednadžbi³¹:

$$\Delta_r H = \frac{\sum_i [\Delta(\Delta H)]_i}{c_m \cdot V} . \quad (14)$$

Reakcijske entalpije nastanka koloidnih kompleksa izračunate su iz rezultata tri neovisna mjerenja te su u svim slučajevima prikazane kao prosječne vrijednosti zajedno s pogreškom aritmetičke sredine. Entalpija nastajanja negativnih kompleksa iznosi $(-2,60 \pm 0,09) \text{ kJ mol}^{-1}$, dok je entalpija nastajanja pozitivnih kompleksa $(-2,89 \pm 0,01) \text{ kJ mol}^{-1}$. Dobivene vrijednosti bliske su nuli, što je u skladu s prethodnim kalorimetrijskim istraživanjima reakcije PDADMA·Cl s Na·PSS.⁴⁰ Valja zamijetiti da su mjerljive promjene entalpije tijekom titracije polianiona polikationom opažene i pri nešto višem množinskom omjeru monomera od ekvivalentnog ($r \approx 1,2$). To nije opaženo u slučaju titracija provedenih u suprotnom smjeru. Opisane razlike ponovo idu u prilog Fuoss-Sadekovom²² pojašnjenju tijekom interpolielektrolitne neutralizacije u vodenim otopinama polielektrolita. S druge strane, treba biti oprezan kod donošenja zaključaka vezanih uz ishod reakcije suprotno nabijenih monomera isključivo na temelju rezultata kalorimetrijskih istraživanja. Kako je već navedeno, sparivanje monomera popraćeno je iznimno niskim promjenama entalpije.

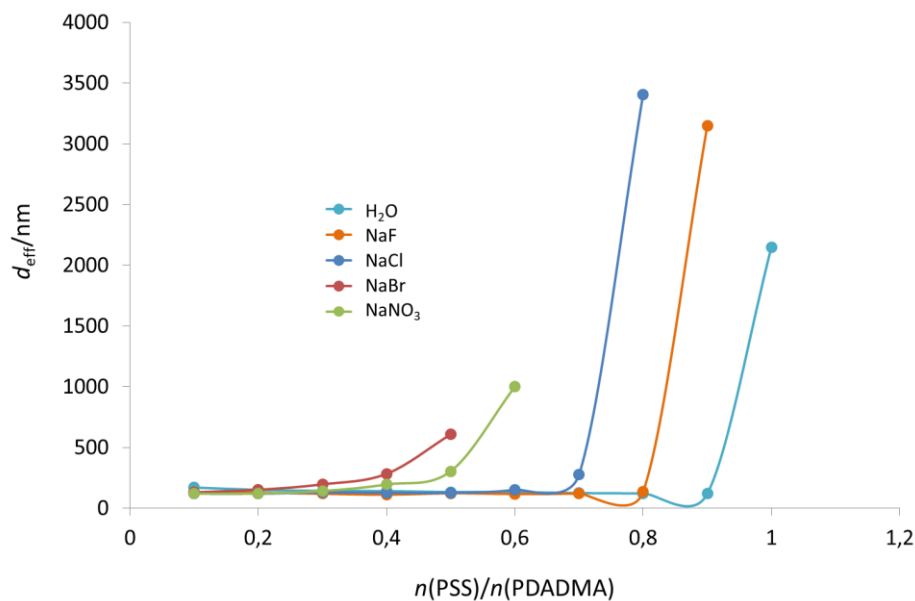


Slika 4.3.1.4. a) Korigirani termogram, b) kumulativne promjene entalpije tijekom titracije PSS → PDADMA, V_0 (titrand) = 1,3 ml, c_m (titrand) = $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, c_m (titrans) = $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

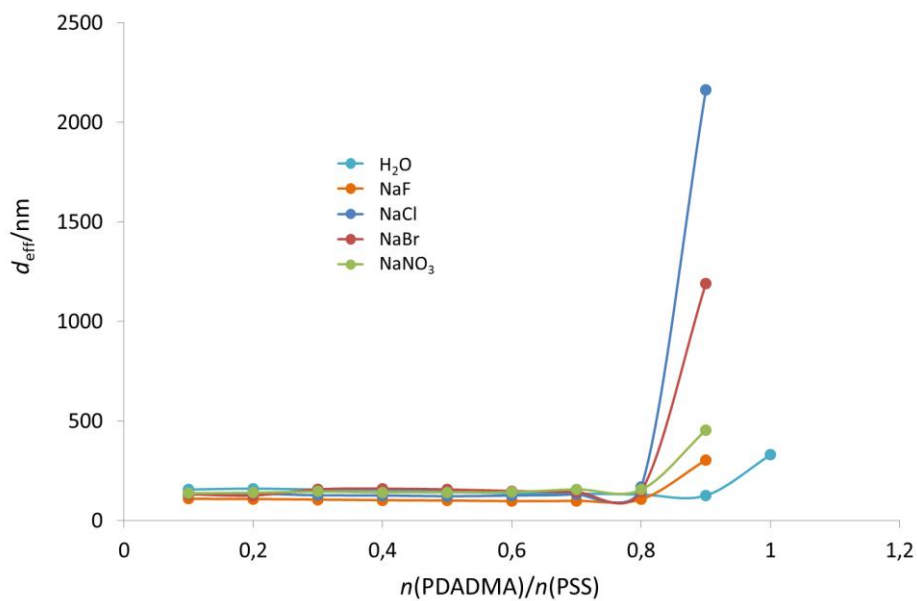


Slika 4.3.1.5. a) Korigirani termogram, b) kumulativne promjene entalpije tijekom titracije PDADMA $\rightarrow$ PSS, V_0 (titrand) = 1,3 ml, c_m (titrand) = $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, c_m (titrans) = $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0^\circ\text{C}$.

Rezultati istraživanja veličine pozitivnih (slika 4.3.1.6) i negativnih (slika 4.3.1.7) kompleksa priređenih u $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaX}$, jasno ukazuju na specifični utjecaj aniona na reakciju istraživanih polielektrolita. Naime, izraziti porast u veličini čestica (fazna separacija) zbiva se pri znatno nižim množinskim omjerima u usporedbi s reakcijom u čistoj vodi (slika 4.3.1.6). Najniži omjer titransa i titranda za izdvajanje faze potreban je u slučaju NaBr, zatim NaNO_3 , NaCl i potom NaF. U vodenim otopinama NaClO_4 i NaI taloženje se zbivalo već pri miješanju otopina polikationa s navedenim solima stoga utjecaj spomenutih aniona na ishod i tijekom interpolielektrolitne neutralizacije PDADMA s PSS pri $c(\text{NaX}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ nije bilo moguće istražiti.



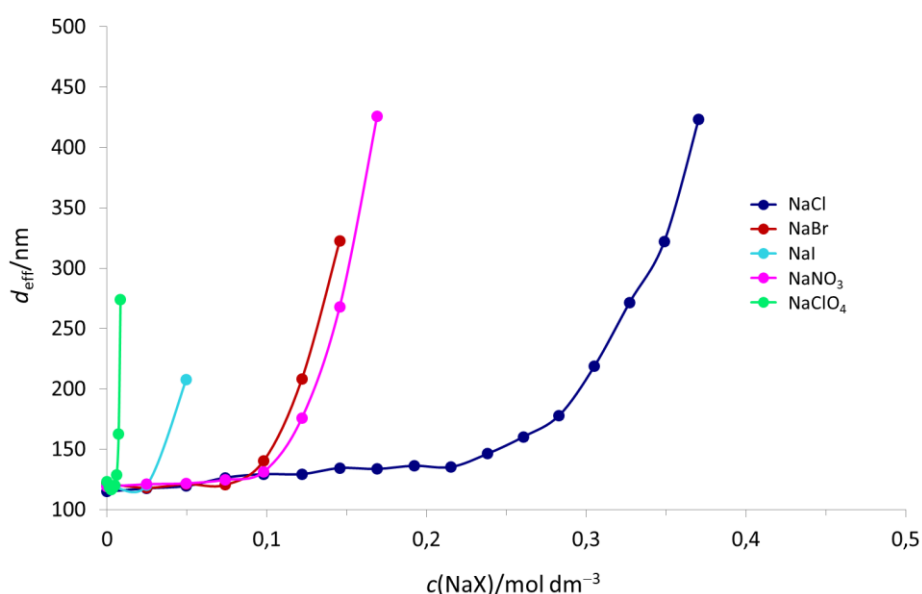
Slika 4.3.1.6. Hidrodinamički promjer čestica nastalih tijekom titracije PSS → PDADMA u vodi i vodenim otopinama različitih natrijevih soli, $c(\text{NaX}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{m}}(\text{titrand}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{m}}(\text{titrans}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$.



Slika 4.3.1.7. Hidrodinamički promjer čestica nastalih tijekom titracije PDADMA → PSS u vodi i vodenim otopinama različitih natrijevih soli, $c(\text{NaX}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{m}}(\text{titrand}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{m}}(\text{titrans}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Opaženi anion-specifični porast veličine čestica pri znatno nižim množinskim omjerima od ekvivalencije može biti posljedica ili agregacije pozitivnih kompleksa^{20,56,89} ili suviška monomera titranda u nastalim kompleksima koji naposljetku dovodi do asimetrične neutralizacije^{20,23,89}, odnosno oba navedena efekta^{20,89}.

Anion-specifičnu agregaciju primarnih kompleksa lako je istražiti jednostavnim titracijskim eksperimentima u kojima se u suspenziju kompleksa priređenih postepenim dodatkom titransa u titrand do množinskog omjera $n(\text{titrans})/n(\text{titrand}) = 0,5$ dodaju otopine elektrolita visoke koncentracije ($c = 5 \text{ mol dm}^{-3}$, osim u slučaju NaClO_4 ($c = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}$) i NaI ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$)). Na slici 4.3.1.8 može se uočiti kako je za agregaciju pozitivnih koloidnih kompleksa potrebna najniža koncentracija Γ^- i ClO_4^- iona, što je u skladu s ranije prikazanim rezultatima potencimetrijskih (u slučaju ClO_4^-) i kalorimetrijskih titracija (ClO_4^- i Γ^-) tijekom kojih su kloridni ioni u domeni polikationa zamijenjeni s ostalim istraživanim anionima (slike 4.2.1 i 4.2.2 u prethodnom poglavlju).

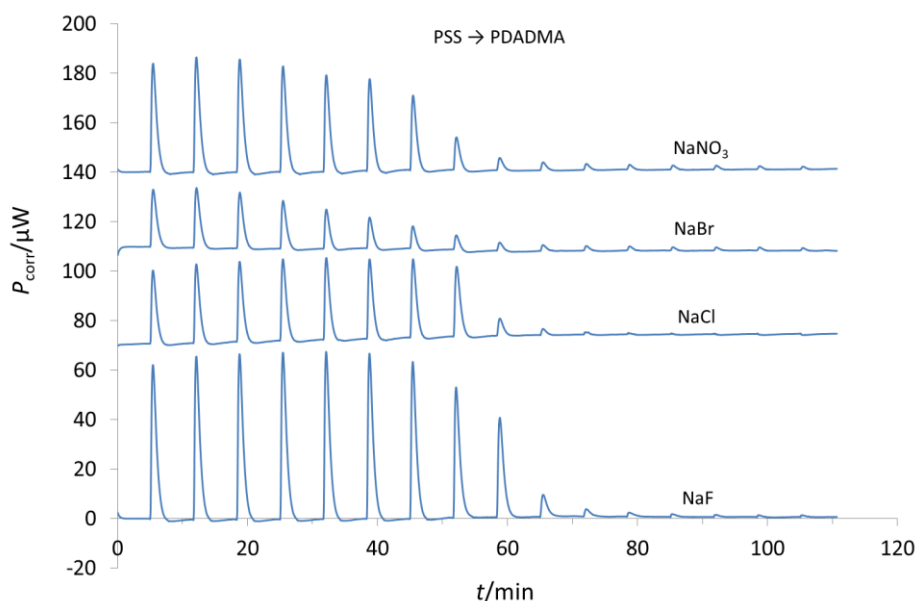


Slika 4.3.1.8. Agregacija pozitivno nabijenih PDADMA-PSS kompleksa tijekom dodatka vodene otopine različitih natrijevih soli ($c(\text{NaX}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaI}) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaClO}_4) = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}$, $V_0(\text{kompleks}) = 2 \text{ ml}$; kompleksi su priređeni titracijom $\text{PSS} \rightarrow \text{PDADMA}$ do omjera $n(\text{PSS})/n(\text{PDADMA}) = 0,5$, $c_m(\text{PDADMA}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{PSS}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$.

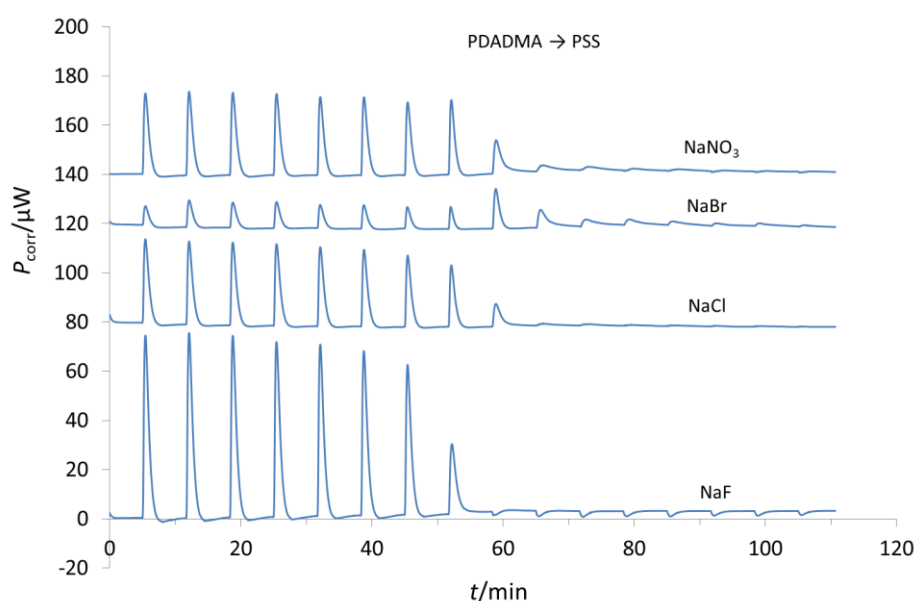
Afinitet PDADMA prema NO_3^- nešto je niži, dok se u slučaju halogenida smanjuje s povećanjem radijusa aniona. Salomäki i suradnici su tijekom pripreve višeslojeva u otopinama različitih natrijevih soli ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) uočili izrazit utjecaj istraženih aniona na debljinu PDADMA-PSS višeslojeva.²⁵ Količina nanesenog materijala bila je najveća upravo u slučaju NaNO_3 i NaBr , što je u skladu s asimetrijom interpolielektrolitne neutralizacije u otopini. Dodatno, izgradnja višeslojeva bila je izrazito asimetrična. Slojevi koji su sadržavali polikation bili su bitno deblji od onih dobivenih nanosom polianiona.

Treba napomenuti da utjecaj kationa na ishod interpolielektrolitne neutralizacije u otopini, ali i na površini kvarca nije istražen. Naime, prethodna su istraživanja kompleksiranja PAH i PSS u vodenim otopinama MCl ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Me}_4\text{N}$) pokazala kako je kondenzacija kationa na PSS nespecifična čak i pri koncentracijama od 1 mol dm^{-3} . Analogno, nikakav specifični utjecaj alkalijskih kationa na izgradnju PAH-PSS višeslojeva nije uočen pri navedenoj koncentraciji.

Reakcija PDADMA s PSS u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaX istražena je i kalorimetrijski. Na slikama 4.3.1.9 i 4.3.1.10 prikazani su termogrami odgovarajućih titracijskih eksperimenata provedenih dodatkom otopine polianiona u polikation i obrnuto. Može se uočiti da je interpolielektrolitna neutralizacija egzotermna pri svim istraženim uvjetima. Entalpijski je najpovoljnija u prisustvu NaF , a najmanje povoljna u prisustvu NaBr , neovisno o smjeru titracije. Na nekim od termograma može se uočiti početak flokulacije. Naime, izdvajanje nove faze sporiji je proces od procesa nastanka primarnih kompleksa.



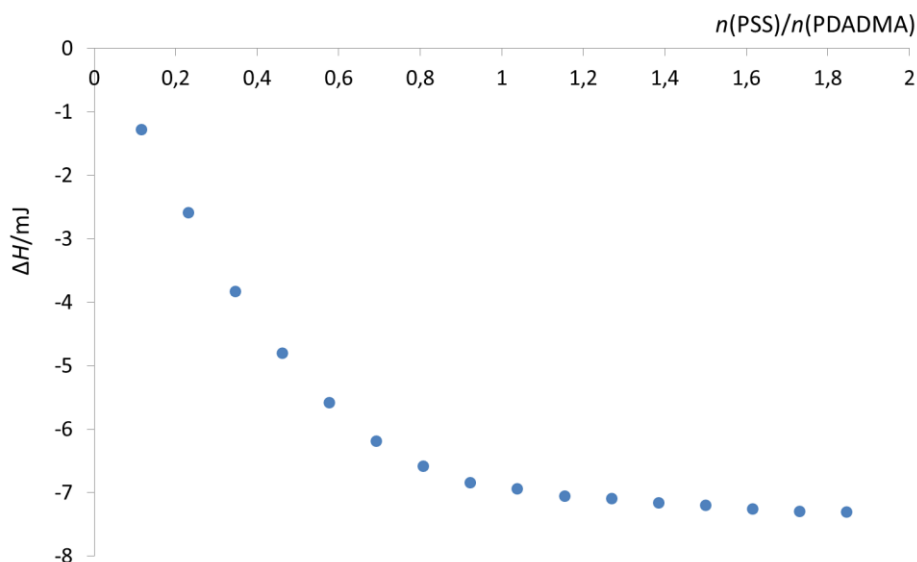
Slika 4.3.1.9. Korigirani termogram titracije PSS → PDADMA u otopini različitih natrijevih soli, V_0 (titrand) = 1,3 ml, c_m (titrand) = $5 \cdot 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$, c_m (titrans) = $5 \cdot 10^{-2}$ mol dm $^{-3}$, $c(\text{NaX}) = 0,1$ mol dm $^{-3}$, $\theta = 25,0$ °C; radi preglednosti termogrami su pomaknuti za proizvoljan iznos u smjeru ordinate.



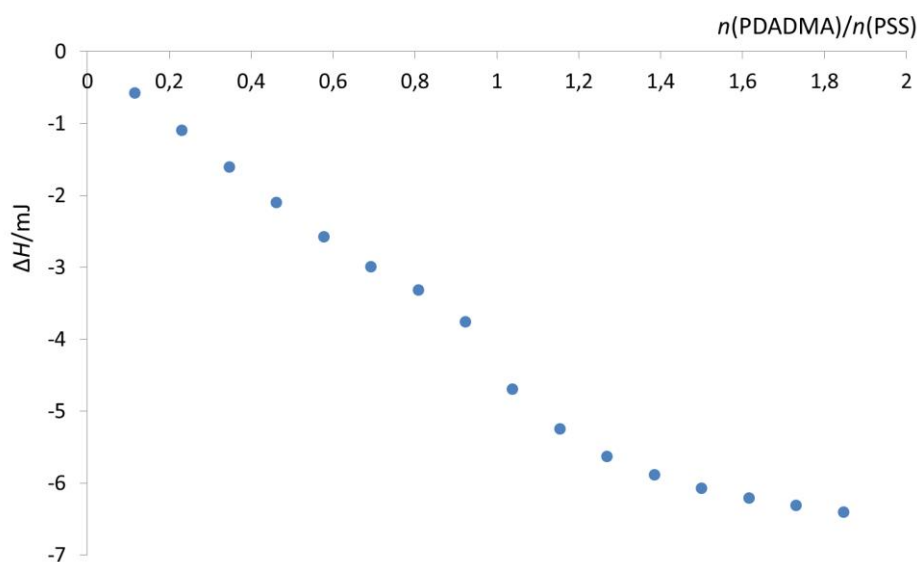
Slika 4.3.1.10. Korigirani termogram titracije PDADMA → PSS u otopini različitih natrijevih soli, V_0 (titrand) = 1,3 ml, c_m (titrand) = $5 \cdot 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$, c_m (titrans) = $5 \cdot 10^{-2}$ mol dm $^{-3}$, $c(\text{NaX}) = 0,1$ mol dm $^{-3}$, $\theta = 25,0$ °C; radi preglednosti termogrami su pomaknuti za proizvoljan iznos u smjeru ordinate.

Mjerljive promjene entalpije tijekom titracije polikationa polianionom mogu se opaziti do ekvivalentnog množinskog omjera monomera u slučaju NaCl, odnosno do nešto nižeg množinskog omjera u vodenim otopinama NaNO $_3$ i NaBr (slika 4.3.1.11), što je u skladu s

istraživanjima metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti (slike 4.3.1.6 i 4.3.1.7). Tijekom titracijskog eksperimenta u suprotnom smjeru, promjene entalpije u vodenim otopinama NaNO_3 i NaBr (slika 4.3.1.12) zabilježene su i pri množinskim omjerima višim od ekvivalentnog.



Slika 4.3.1.11. Kumulativne promjene entalpije tijekom titracije $\text{PSS} \rightarrow \text{PDADMA}$ u otopini NaBr , V_0 (titrand) = 1,3 ml, $c_m(\text{titrand}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaBr}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0^\circ \text{C}$.



Slika 4.3.1.12. Kumulativne promjene entalpije tijekom titracije $\text{PDADMA} \rightarrow \text{PSS}$ u otopini NaBr , V_0 (titrand) = 1,3 ml, $c_m(\text{titrand}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaBr}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0^\circ \text{C}$.

Opisani kalorimetrijski rezultati u skladu su s asimetričnom interpolielektrolitnom neutralizacijom, tj. nastankom kompleksa koji pri množinskim omjerima monomera polikationa i polianiona većim od ekvivalentnog sadrže suvišak pozitivno nabijenih monomera. Valja napomenuti da je posve jednak utjecaj aniona (NO_3^- i ClO_4^-) na sparivanje monomera zapažen u sustavu PAH-PSS²⁰, međutim pri višim koncentracijama soli ($c(\text{NaX}) \geq 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$). To se može protumačiti ranije opisanim razlikama u kondenzaciji protuaniona na PAH i PDADMA (prethodno poglavlje).

U tablici 4.3.1.1 navedene su entalpije nastanka koloidnih kompleksa izračunate prema jednadžbi 14. Kako se može vidjeti, sparivanje je monomera približno izoentalpijsko, neovisno o njihovoj strukturi i površinskom naboju, te vrsti elektrolita. Kompleksiranje je, termodinamički gledano, posljedica povoljnog entropijskog doprinosa otpuštanja kondenziranih protuiona i dehidratacije poliiona.

Tablica 4.3.1.1. Entalpije nastajanja kompleksa PDADMA-PSS u otopinama različitih natrijevih soli, $c(\text{NaX}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$

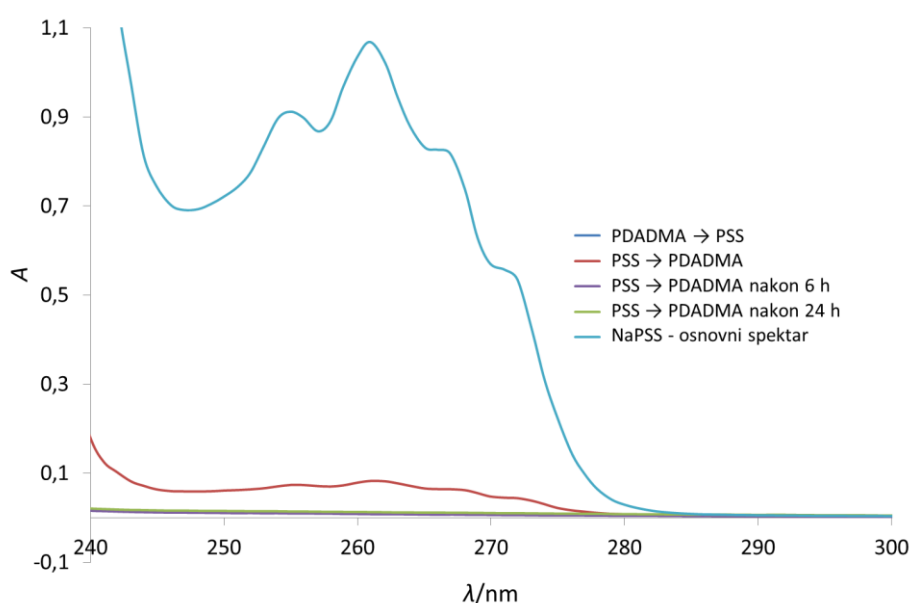
elektrolit	$(\Delta_r H_{\text{PSS} \rightarrow \text{PDADMA}} \pm \text{SE}) / \text{kJ mol}^{-1}$	$(\Delta_r H_{\text{PDADMA} \rightarrow \text{PSS}} \pm \text{SE}) / \text{kJ mol}^{-1}$
NaF	$-4,45 \pm 0,05$	$-4,81 \pm 0,09$
NaCl	$-2,14 \pm 0,04$	$-2,25 \pm 0,03$
NaBr	$-1,25 \pm 0,01$	$-0,64 \pm 0,01$
NaNO_3	$-2,86 \pm 0,07$	$-2,08 \pm 0,02$

Ipak entalpije kompleksiranja jasno su korelirane s entalpijama hidratacije aniona.⁹⁰ Kondenzacija slabije hidratiziranih aniona pri istraženim ionskim uvjetima entalpijski je preferirana u skladu s opaženim afinitetom prema protuionima i entalpijama supstitucije kloridnih aniona u PDADMA·Cl s nitratnim i ostalim halogenidnim ionima (poglavlje 4.2.)

Rezultati kalorimetrijskih istraživanja pokazuju dobro slaganje s onima Fu i Schlenoffa koji su opazili sličan trend u entalpijama nastajanja PDADMA-PSS kompleksa priređenih iz različitih soli polikationa (halogenidi te nitratna i perkloratna sol) i poli(natrijeva stirensulfonata).⁴⁰ Budući da su i vrijednosti dobivenih entalpija bile vrlo slične onima određenim u ovom radu, može se zaključiti da prisutnost protuiona u velikom suvišku s obzirom na suprotno nabijene monomere zanemarivo utječe na energetiku sparivanja monomera. Slično je ponašanje uočeno i ranije u sustavu PAH-PSS.²⁰ Opažene razlike u entalpijama kompleksiranja NaPSS s različitim solima polikationa, Fu i Schlenoff su pripisali razlikama u hidrataciji aniona u blizini polielektrolitnog lanca. Naime, opazili su različite

frekvencije vibracije hidratacijske vode u domeni polikationa ovisno o vrsti ispitanih protuaniona.

Asimetričnost sastava produkata, dobivenih titracijom PDADMA s PSS u prisustvu NaBr te titracijom u obrnutom smjeru, potvrđena je i spektrofotometrijski. Na slici 4.3.1.13 prikazani su UV-Vis spektri supernatanta dobivenih centrifugiranjem netopljivih produkata, priređenih pri ekvivalentnom omjeru monomera suprotnog naboja u otopini NaBr ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), neposredno nakon pripreme uzoraka. Osnovni spektar NaPSS (najviše vrijednosti apsorbancije), jednake analitičke koncentracije poput one u istraživanim suspenzijama, prikazan je radi usporedbe.



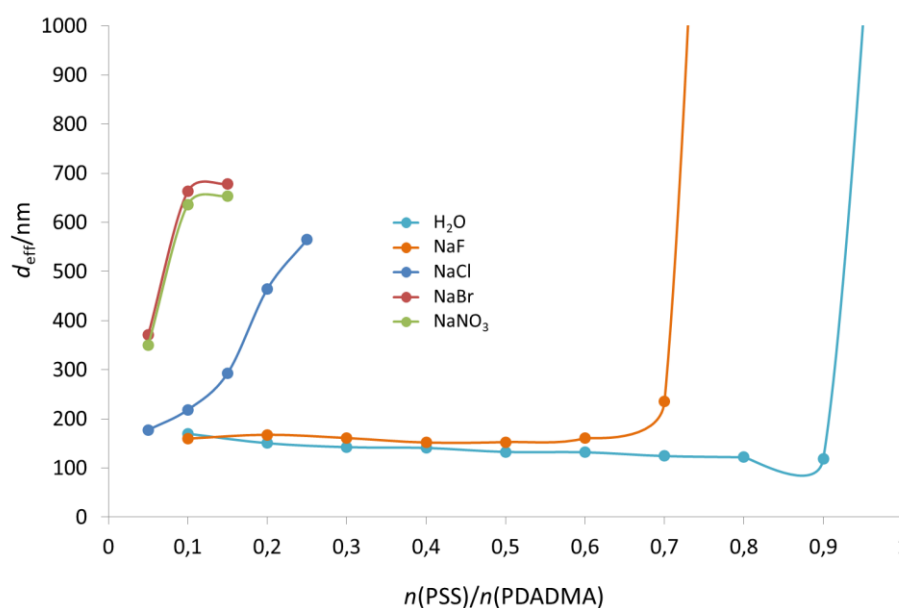
Slika 4.3.1.13. Spektri supernatanta dobivenih centrifugiranjem suspenzija priređenih titracijom polikationa polianionom (PSS $\rightarrow$ PDADMA) i obrnuto u otopini NaBr ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) do omjera $n(\text{titrans})/n(\text{titrand}) = 1$, $c_m(\text{titrand}) = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Može se primijetiti da supernatant dobiven nakon titracije PDADMA s PSS sadrži slobodne monomere polianiona. Suprotno, svi se monomeri polianiona nalaze u precipitatu dobivenom titracijom PSS s PDADMA. Dakle, udio sparenih monomera zaista ovisi o redoslijedu dodatka, kako je i ranije zaključeno na temelju rezultata DLS i kalorimetrijskih istraživanja. Dodatno, uspostava ravnoteže u sustavima PDADMA-PSS očigledno je spora, kako je ranije pokazano i za PAH-PSS par.^{20,62} U svrhu detaljnijeg istraživanja vremenskog perioda potrebnog za postizanje ravnotežnog sastava, uzorci dobiveni titracijama u oba smjera su resuspendirani uz snažno miješanje, zatim ponovno centrifugirani, a dobivenim

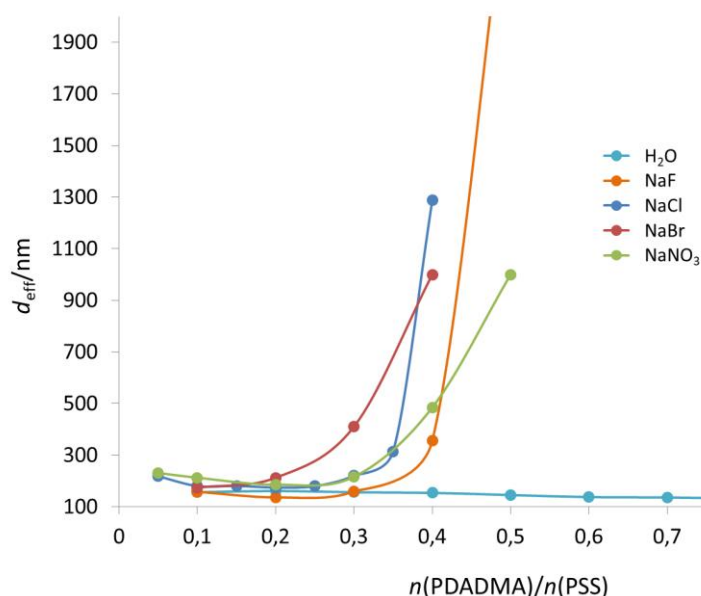
supernatantima snimljeni su UV-Vis spektri. Nakon šest sati spektri su ovih dvaju uzoraka bili identični, pri čemu monomeri polianiona nisu bili prisutni u otopinama. Može se zaključiti da je pri navedenim uvjetima ravnotežni produkt reakcije praktički netopljiva polisol koja sadrži jednake udjele suprotno nabijenih monomera. Kompleksiranje je dakle iznimno termodinamički povoljno, što se može protumačiti entropijski povoljnim otpuštanjem kondenziranih protuiona.

Zanimljivo, uspostava ravnoteže u sustavu PAH-PSS bila je znatno sporija (pri sobnoj temperaturi konverzija se metastabilnih produkata reakcije dobivenih titracijskim eksperimentima u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaClO_4 nije niti zbivala). Opaženo ponašanje najvjerojatnije se može dovesti u vezu s razlikama u udjelu kondenziranih aniona na lance PDADMA i PAH. Naime, kako je ranije pokazano^{19,20,56,62} uspostava ravnoteže u sustavima koji sadrže linearne poliione visoke gustoće naboja zbiva se isključivo uz suvišak protuiona. Za očekivati je da su navedene preraspodjele brže ukoliko je afinitet polikationa prema anionima veći.

Na slici 4.3.1.14 prikazani su rezultati istraživanja tijekom interpolielektrolitne neutralizacije polikationa s polianionom pri $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaX pomoću dinamičkog raspršenja svjetlosti. U odnosu na rezultate istraživanja provedenih pri nižoj ionskoj jakosti, porast se u veličini čestica može zamijetiti kod nižih množinskih omjera titransa i titranda, što se može pojasniti anion-specifičnom agregacijom pozitivnih kompleksa, ali i većom asimetrijom sastava nastalih produkata. Očekivano, pomak omjera pri kojem dolazi do flokulacije najznačajniji je u prisustvu Br^- i NO_3^- iona.

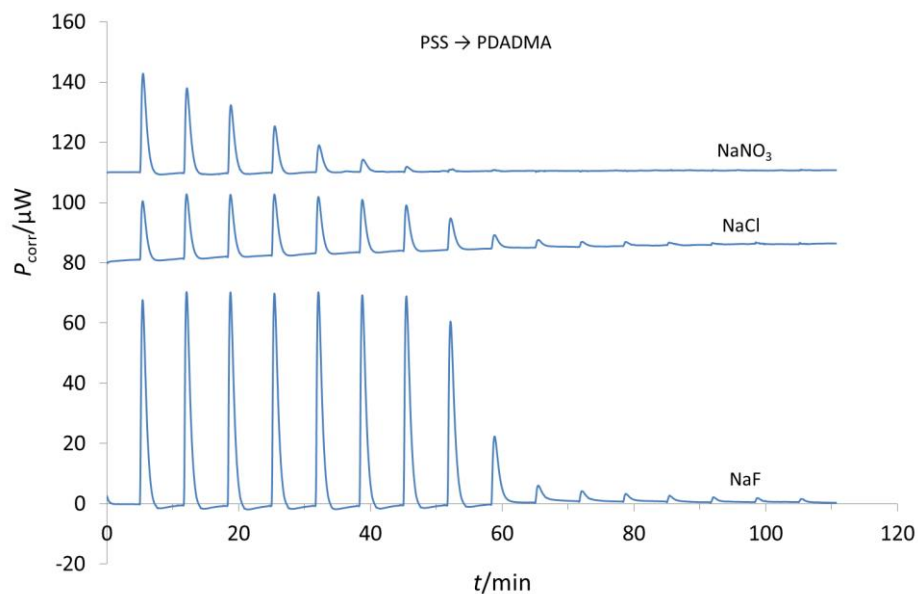


Slika 4.3.1.14. Hidrodinamički promjer čestica nastalih tijekom titracije $\text{PSS} \rightarrow \text{PDADMA}$ u vodi i vodenim otopinama različitih natrijevih soli, $c(\text{NaX}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrand}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

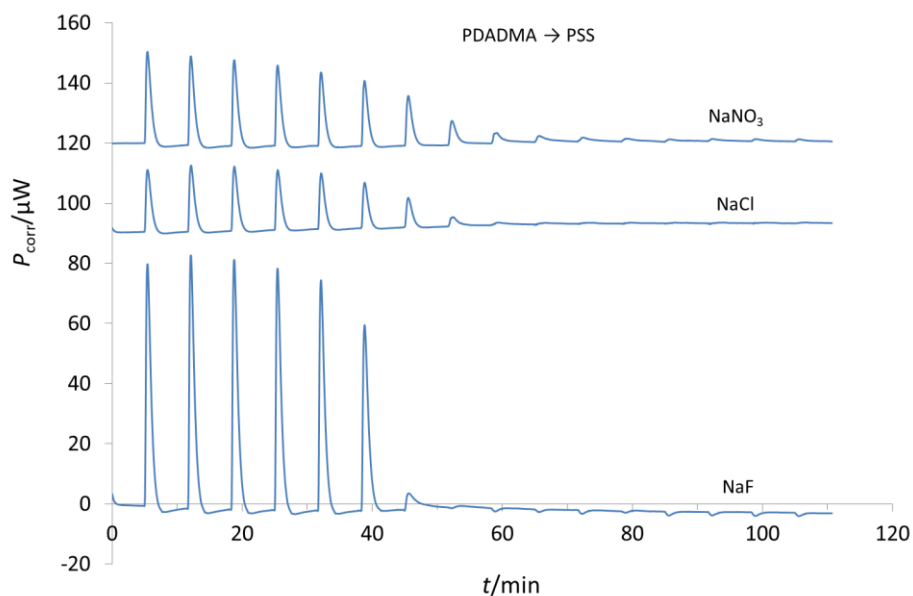


Slika 4.3.1.15. Hidrodinamički promjer čestica nastalih tijekom titracije PDADMA $\rightarrow$ PSS u vodi i vodenim otopinama različitih natrijevih soli, $c(\text{NaX}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{m}}(\text{titrand}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{m}}(\text{titrans}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

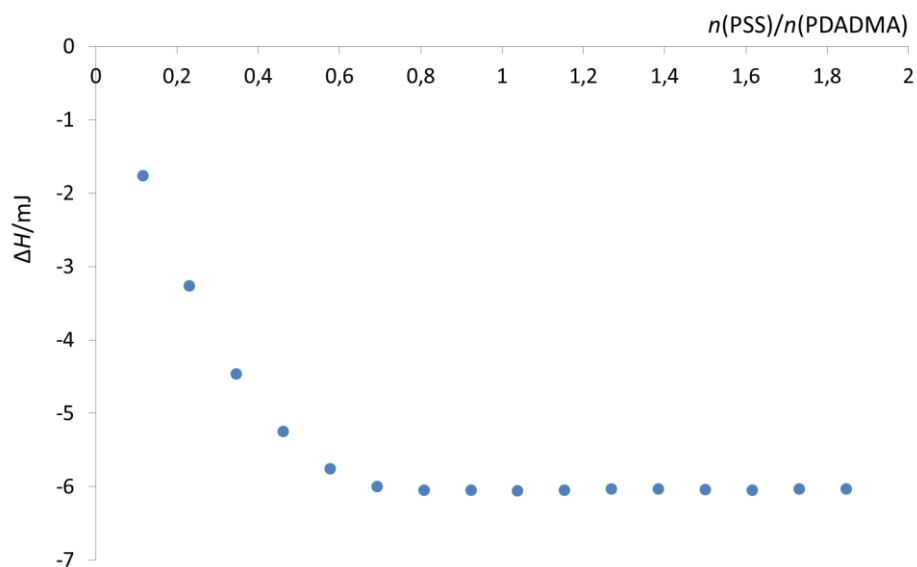
Rezultati kalorimetrijskih istraživanja provedenih titracijama polikationa polianionom i obrnuto, prikazani su na slikama 4.3.1.16 – 4.3.1.19 i u tablici 4.3.1.2. Prilikom postepenog dodatka PSS u PDADMA mjerljive promjene entalpije u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaNO_3 iznad množinskog omjera titransa i titranda $r \approx 0,7$ ne mogu se opaziti (slika 4.3.1.18). Suprotno, toplinski učinci uzrokovani dodatkom polikationa u polianion izmjereni su i iznad ekvivalencije (slika 4.3.1.19), očekivano i pri višim množinskim omjerima monomera, nego pri nižoj koncentraciji elektrolita. Dakle, rezultati dinamičkog raspršenja svjetlosti i kalorimetrijski rezultati ukazuju na povećanje u asimetriji sastava produkata s porastom koncentracije protuiona, upravo kako je zamijećeno i u sustavu PAH-PSS.²⁰ Također, kao i u slučaju navedenog PAH-PSS para^{20,62}, sparivanje monomera izoentalpijsko je i pri višoj koncentraciji NaX.



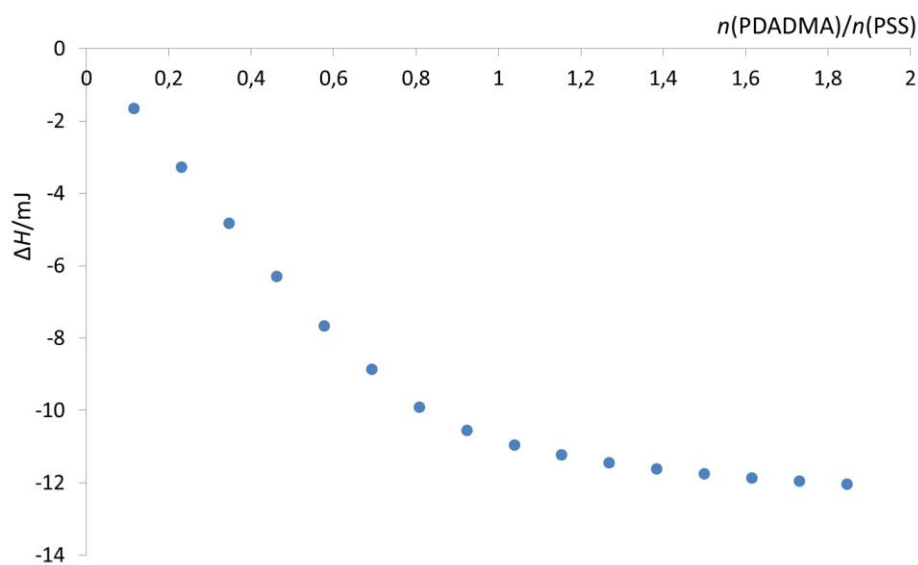
Slika 4.3.1.16. Korigirani termogram titracije PSS→ PDADMA u otopini različitih natrijevih soli, V_0 (titrand) = 1,3 ml, $c_m(\text{titrand}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaX}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$; radi preglednosti termogrami su pomaknuti za proizvoljan iznos u smjeru ordinate.



Slika 4.3.1.17. Korigirani termogram titracije PDADMA→ PSS u otopini različitih natrijevih soli, V_0 (titrand) = 1,3 ml, $c_m(\text{titrand}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaX}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$; radi preglednosti termogrami su pomaknuti za proizvoljan iznos u smjeru ordinate.



Slika 4.3.1.18. Kumulativne promjene entalpije tijekom titracije PSS $\rightarrow$ PDADMA u otopini NaNO_3 , V_0 (titrand) = 1,3 ml, c_m (titrand) = $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, c_m (titrans) = $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaNO}_3)$ = $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, θ = 25,0 °C.

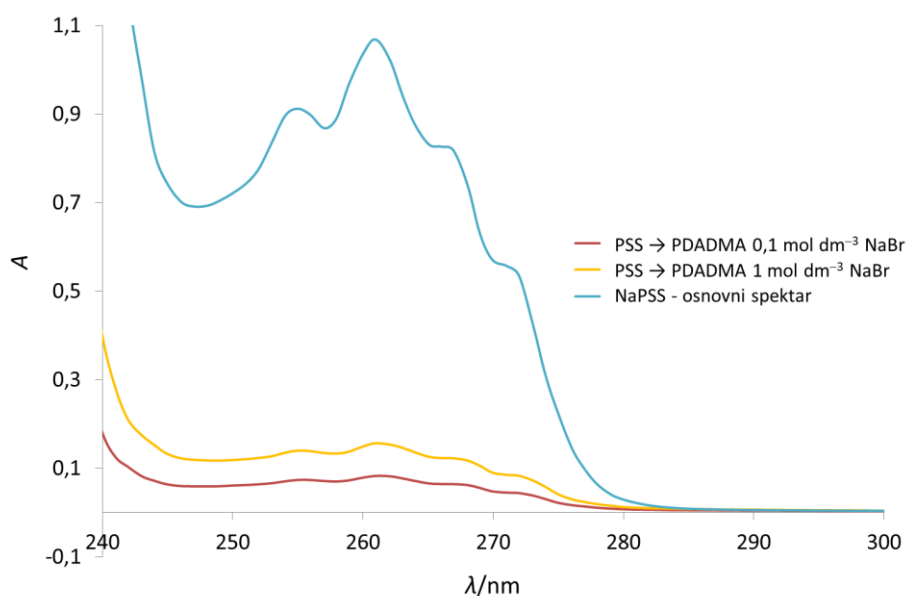


Slika 4.3.1.19. Kumulativne promjene entalpije tijekom titracije PDADMA $\rightarrow$ PSS u otopini NaNO_3 , V_0 (titrand) = 1,3 ml, c_m (titrand) = $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, c_m (titrans) = $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaNO}_3)$ = $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, θ = 25,0 °C.

Tablica 4.3.1.2. Entalpije nastajanja kompleksa PDADMA-PSS u otopinama različitih natrijevih soli, $c(\text{NaX}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$

elektrolit	$(\Delta_r H_{\text{PSS} \rightarrow \text{PDADMA}} \pm \text{SE}) / \text{kJ mol}^{-1}$	$(\Delta_r H_{\text{PDADMA} \rightarrow \text{PSS}} \pm \text{SE}) / \text{kJ mol}^{-1}$
NaF	$-5,01 \pm 0,01$	$-5,68 \pm 0,07$
NaCl	$-1,21 \pm 0,04$	$-1,26 \pm 0,03$
NaBr	≈ 0	≈ 0
NaNO ₃	$-1,63 \pm 0,03$	$-1,91 \pm 0,02$

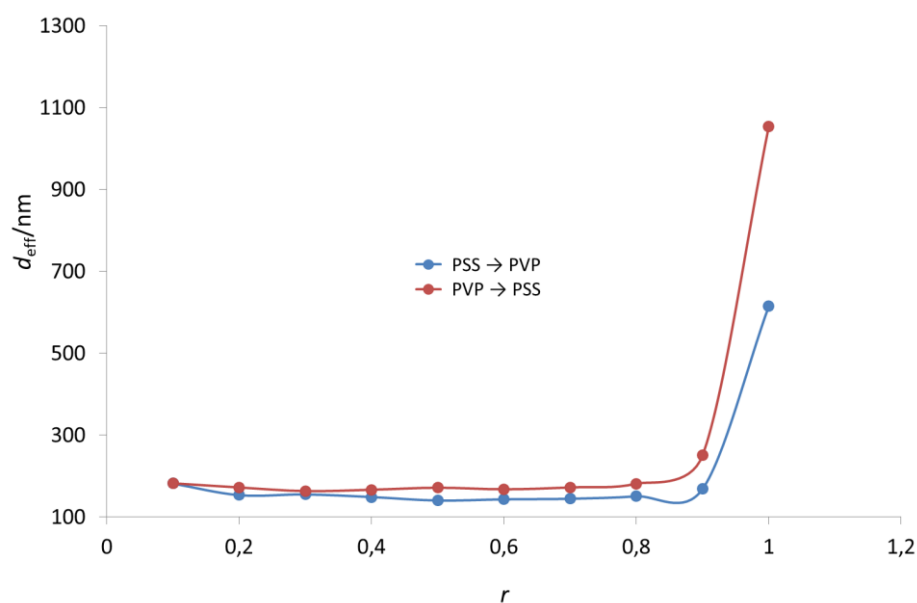
Porast asimetrije sastava nastalih produkata s povećanjem ionske jakosti vidljiv je i iz UV spektara supernatanata dobivenih centrifugiranjem precipitata priređenih titracijama u oba smjera pri $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i 1 mol dm^{-3} NaBr (slika 4.3.1.20). Kako se može zamijetiti, udio nesparenih monomera polianiona zaostalih u otopini tijekom titracije PDADMA s PSS raste s koncentracijom elektrolita.



Slika 4.3.1.20. Spektri supernatanta dobivenih centrifugiranjem suspenzija priređenih titracijom polikationa polianionom ($\text{PSS} \rightarrow \text{PDADMA}$) i obrnuto u otopini NaBr ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) do omjera $n(\text{titrans})/n(\text{titrand}) = 1$, $c_m(\text{titrand}) = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

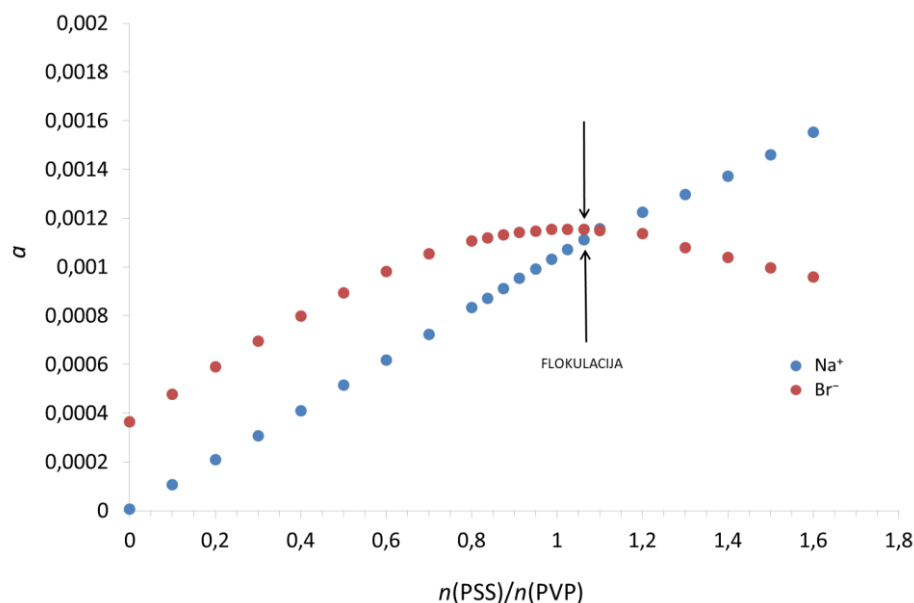
4.3.2. PVP-PSS

Interpolielektrolitna neutralizacija PVP s PSS istražena je na istovjetan način kao i u slučaju prethodno opisanog para polielektrolita PDADMA-PSS. Rezultati DLS titracija polikationa (PVP) polianionom (PSS) i obrnuto, u vodi prikazani su na slici 4.3.2.1. Nagli porast veličine čestica pri množinskim omjerima monomera bliskim ekvivalentnom ukazuje na činjenicu da se kompleksiranje zbiva Fuoss-Sadekovim mehanizmom.²² Budući da su gustoće naboja polikationa kompatibilne, udio je sparenih monomera u nastalim precipitatima gotovo stehiometrijski, kao i u slučaju para PDADMA-PSS.



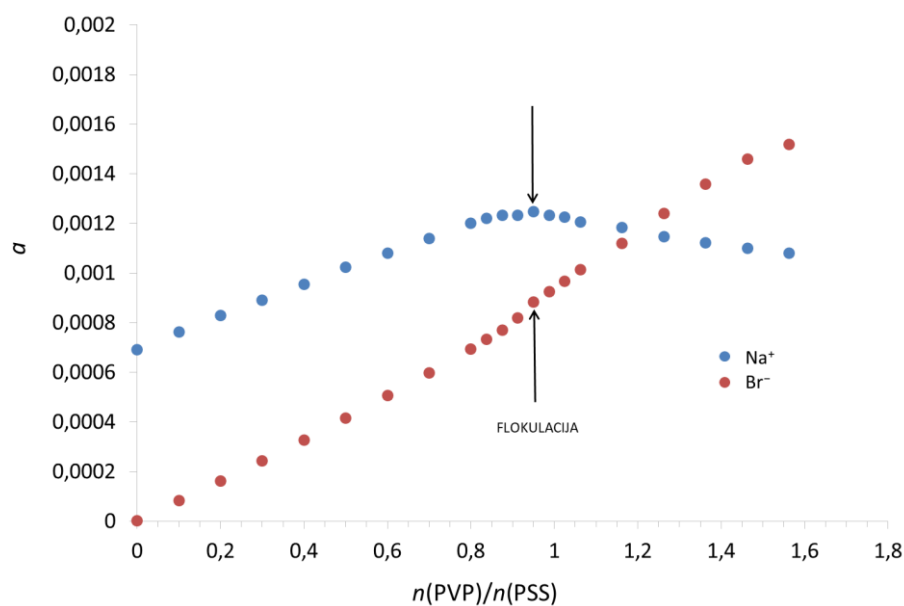
Slika 4.3.2.1. Hidrodinamički promjer kompleksa nastalih tijekom titracije PSS → PVP i obrnuto, $c_m(\text{titrand}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. r – omjer množina monomera titransa i titranda.

Rezultati potenciometrijske titracije provedene dodatkom polianiona u polikation (PSS → PVP) (slika 4.3.2.2), pokazuju kako aktivitet bromidnih iona (protuioni titranda) raste linearno do množinskog omjera monomera približno 0,8 nakon kojeg poprima konstantnu vrijednost, iako se flokulacija u sustavu mogla opaziti tek pri gotovo ekvivalentnom omjeru suprotno nabijenih monomera. Kao i u sustavu PDADMA-PSS, tijekom dodatka polianiona u polikation, u blizini ekvivalencije sparivanje monomera postaje manje učinkovito, odnosno dodani PSS uzrokuje samo djelomično otpuštanje bromida s lanaca polikationa.



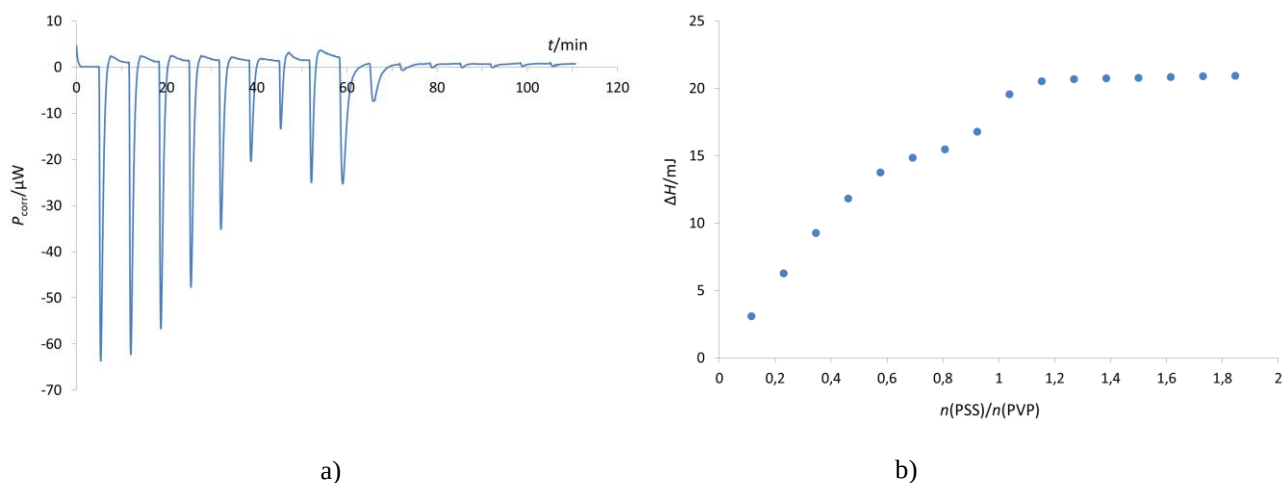
Slika 4.3.2.2. Potenciometrijska titracija PSS $\rightarrow$ PVP uz Na^+ i Br^- ion-selektivnu elektrodu, $c_m(\text{titrand}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Budući da se u slučaju titracije polianiona polikationom linearni porast aktiviteta natrijevih iona može opaziti gotovo do ekvivalencije (slika 4.3.2.3), možemo zaključiti da interpolielektrolitna neutralizacija rezultira većim udjelom sparenih monomera titransa i titranda nego što je to u suprotnom smjeru titracije. Tijekom eksperimenata nema bitnih razlika u porastu aktiviteta bromidnih iona (koji potječu od titransa).

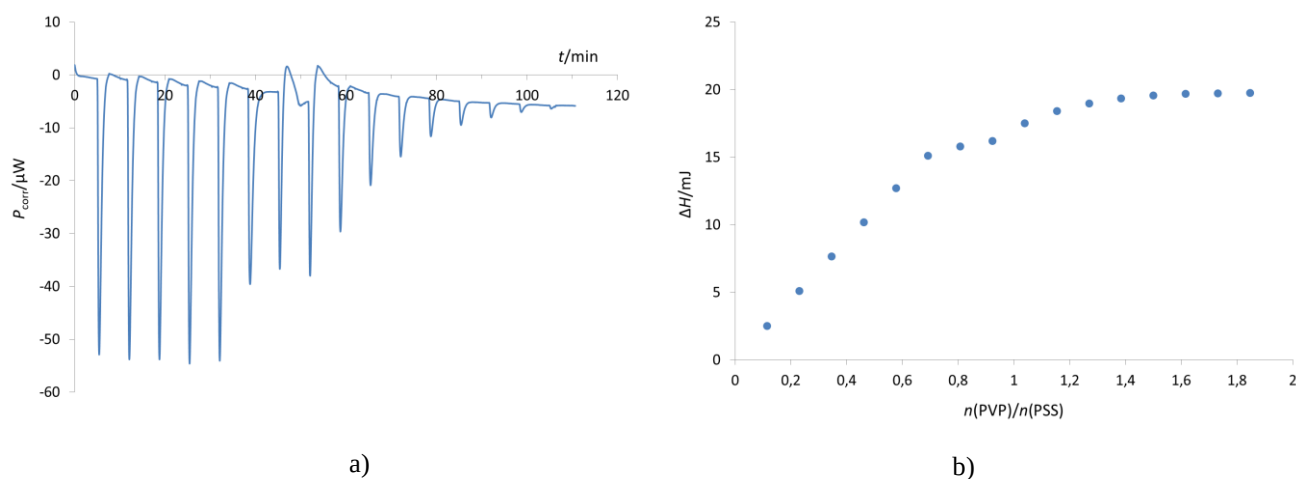


Slika 4.3.2.3. Potenciometrijska titracija PVP $\rightarrow$ PSS uz Na^+ i Br^- ion-selektivnu elektrodu, $c_m(\text{titrand}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Rezultati kalorimetrijskih titracija provedenih dodatkom PSS u PVP i obrnuto (slike 4.3.2.4 i 4.3.2.5) također ukazuju na visoki udio sparenih monomera u nastalim primarnim kompleksima, a posljedično i u nastalim precipitatima. Mjerljive promjene entalpije u oba smjera titracije mogu se opaziti do približno ekvivalentnog množinskog omjera suprotno nabijenih monomera.



Slika 4.3.2.4. a) Korigirani termogram, b) kumulativne promjene entalpije tijekom titracije PSS $\rightarrow$ PVP, V_0 (titrand) = 1,3 ml, c_m (titrand) = $5 \cdot 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$, c_m (titrans) = $5 \cdot 10^{-2}$ mol dm $^{-3}$, θ = 25,0 °C.



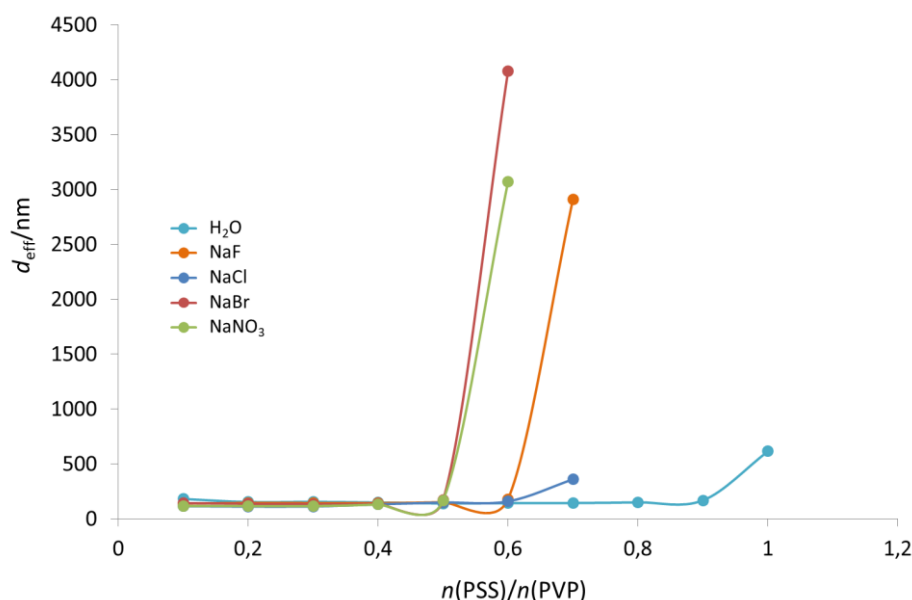
Slika 4.3.2.5. a) Korigirani termogram, b) kumulativne promjene entalpije tijekom titracije PVP $\rightarrow$ PSS, V_0 (titrand) = 1,3 ml, c_m (titrand) = $5 \cdot 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$, c_m (titrans) = $5 \cdot 10^{-2}$ mol dm $^{-3}$, θ = 25,0 °C.

I energetika kompleksiranja dvaju parova vrlo je slična. Sparivanje monomera PVP-PSS je izoentalpijsko (tablica 4.3.2.1), neovisno o naboju i vrsti (koloidni kompleksi, precipitati) nastalih produkata reakcije, upravo kao i u slučaju sustava PDADMA-PSS. Dakle, približno stehiometrijski metastabilni produkti reakcije (precipitati) nisu značajno entalpijski stabilniji u odnosu na reaktante kod kojih je naboj polikationa samo djelomično kompenziran protuionima. Drugim riječima, može se zaključiti da je i interpolielektrolitna neutralizacija PVP i PSS također entropijski kontrolirana.

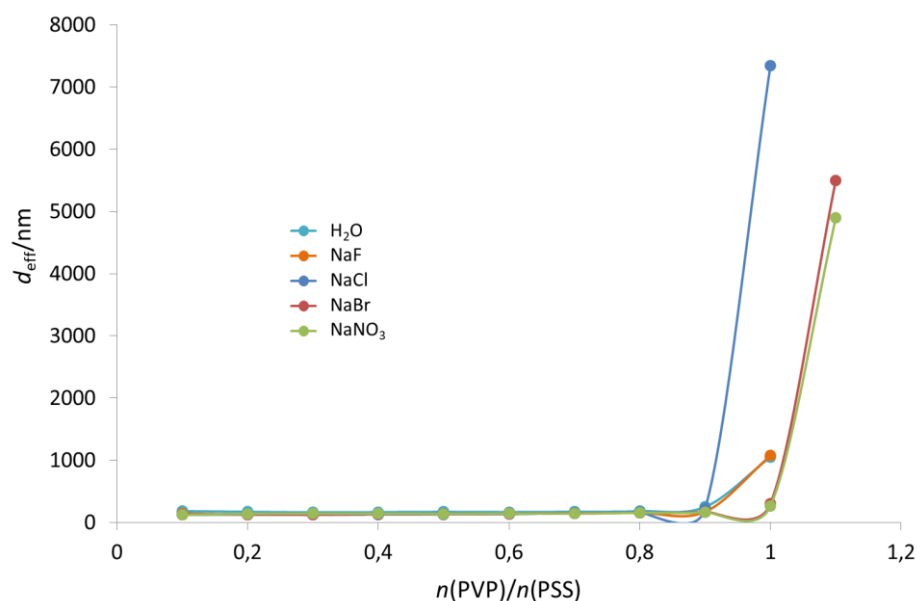
Tablica 4.3.2.1. Entalpije nastajanja kompleksa PVP-PSS u vodi, $\theta = 25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$(\Delta_r H_{\text{PSS} \rightarrow \text{PVP}} \pm \text{SE})/\text{kJ mol}^{-1}$	$(\Delta_r H_{\text{PVP} \rightarrow \text{PSS}} \pm \text{SE})/\text{kJ mol}^{-1}$
$1,95 \pm 0,03$	$0,90 \pm 0,03$

Rezultati istraživanja veličine koloidnih kompleksa nastalih titracijom polikationa polianionom i obrnuto pri $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ NaX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$), prikazani su na slikama 4.3.2.6 i 4.3.2.7. Odgovarajuće eksperimente u otopinama NaI i NaClO_4 nije bilo moguće provesti zbog taloženja polikationa pri navedenim ionskim uvjetima.

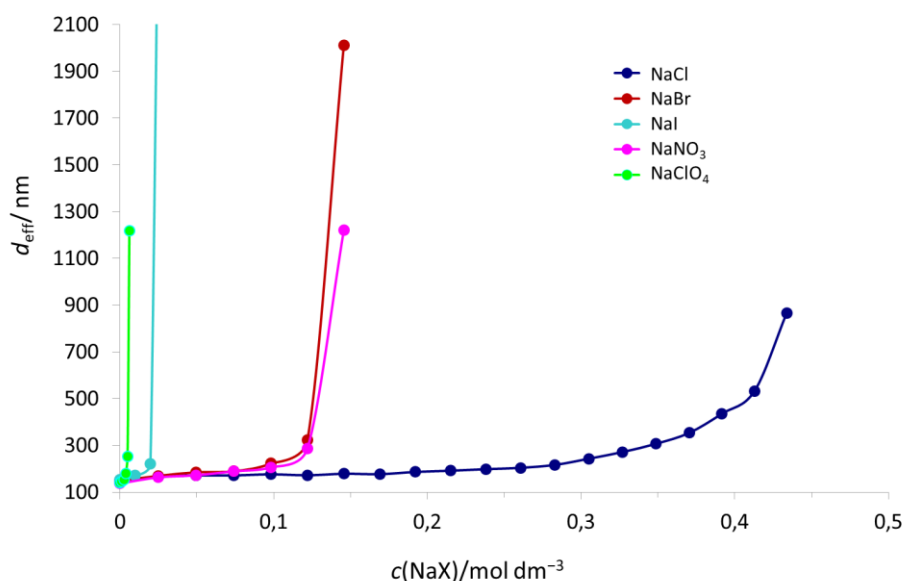


Slika 4.3.2.6. Hidrodinamički promjer kompleksa nastalih tijekom titracije PSS $\rightarrow$ PVP u vodi i vodenim otopinama različitih natrijevih soli, $c(\text{NaX}) = 0,1\text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{m}}(\text{titrand}) = 1 \cdot 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{m}}(\text{titrans}) = 2 \cdot 10^{-2}\text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.



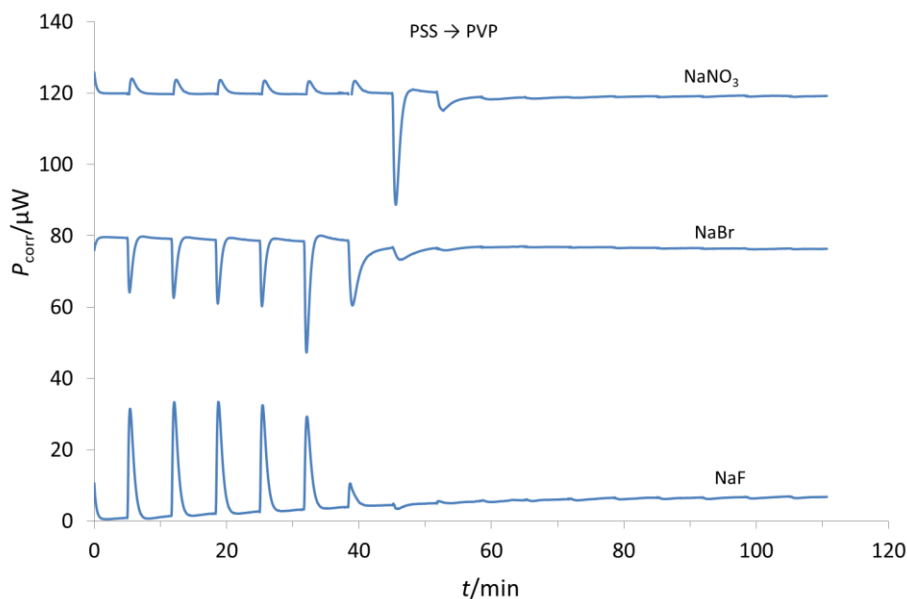
Slika 4.3.2.7. Hidrodinamički promjer kompleksa nastalih tijekom titracije PVP $\rightarrow$ PSS u vodi i vodenim otopinama različitih natrijevih soli, $c(\text{NaX}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{m}}(\text{titrand}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{m}}(\text{titrans}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Kako se može primijetiti, nagli porast u veličini čestica prilikom dodatka PSS u PVP, zbiva se pri nižem množinskom omjeru u usporedbi s titracijom u suprotnom smjeru, posve analogno kako je zabilježeno i u sustavu PDADMA-PSS (prethodno poglavlje). U svrhu pojašnjenja opaženih rezultata, titracijom PVP s PSS do množinskog omjera monomera 0,5 priređeni su pozitivni primarni kompleksi. Alikvoti dobivenih suspenzija titrirani su otopinama NaX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$) uz simultano određivanje veličine čestica metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti (slika 4.3.2.8). Kako se može zamijetiti, povećanjem koncentracije elektrolita zbiva se anion-specifična agregacija kompleksa. Sudeći prema dobivenim rezultatima, afinitet PVP prema istraženim anionima smanjuje se u nizu $\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, upravo kako je opaženo i u slučaju PDADMA (prethodno poglavlje).

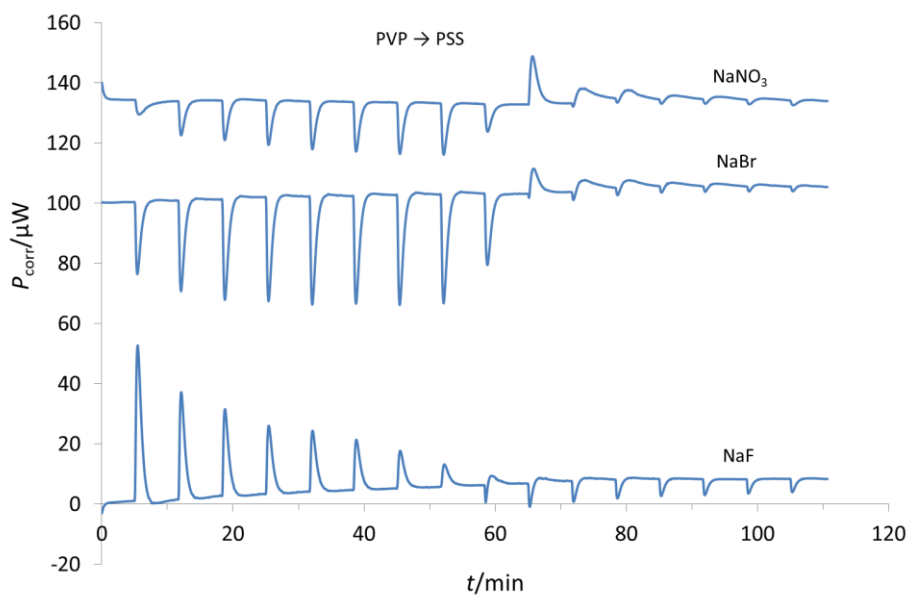


Slika 4.3.2.8. Agregacija pozitivno nabijenih PVP-PSS kompleksa tijekom dodatka vodene otopine različitih natrijevih soli, $c(\text{NaX}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3) = 5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaI}) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaClO}_4) = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}$, $V_0(\text{kompleks}) = 2 \text{ ml}$; kompleksi su priređeni titracijom $\text{PSS} \rightarrow \text{PVP}$ do omjera $n(\text{PSS})/n(\text{PVP}) = 0,5$, $c_m(\text{PVP}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{PSS}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$.

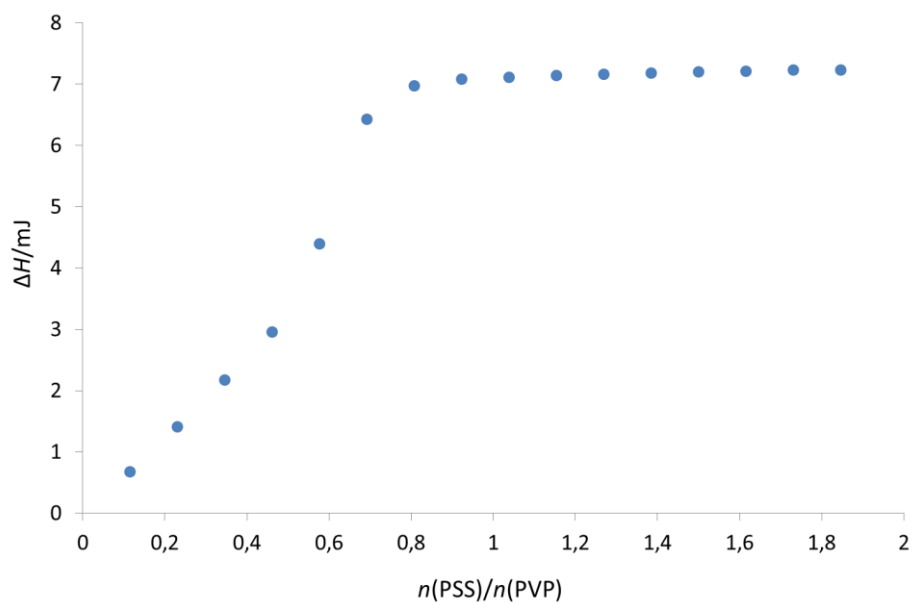
Kompleksiranje PVP s PSS u vodenim otopinama odabranih elektrolita koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ istraženo je i kalorimetrijski (slike 4.3.2.9 – 4.3.2.14, tablica 4.3.2.2). U skladu s prethodno opisanim rezultatima, u vodenim otopinama NaNO_3 i NaBr (manje izraženo) može se zamijetiti asimetrija u ishodu interpolielektrolitne neutralizacije s obzirom na smjer titracije. Naime, mjerljive promjene entalpije tijekom dodatka polianiona u polikation opažene su do množinskih omjera nižih od ekvivalentnog. Suprotno, titracija polianiona polikationom uzrokovala je promjene entalpije sustava i iznad ekvivalencije.



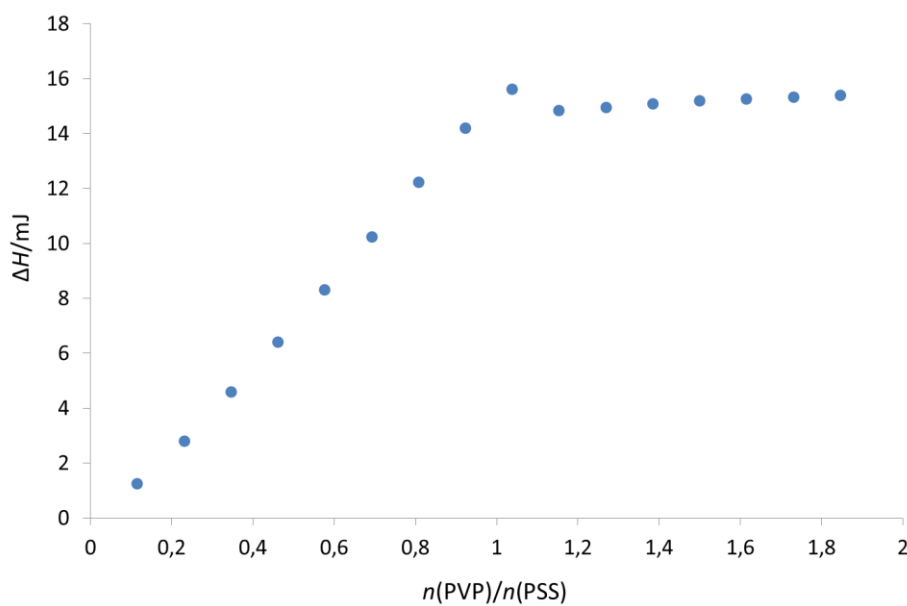
Slika 4.3.2.9. Korigirani termogram titracije PSS $\rightarrow$ PVP u otopini različitih natrijevih soli, V_0 (titrand) = 1,3 ml, c_m (titrand) = $5 \cdot 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$, c_m (titrans) = $5 \cdot 10^{-2}$ mol dm $^{-3}$, $c(\text{NaX}) = 0,1$ mol dm $^{-3}$, $\theta = 25,0$ °C; radi preglednosti termogrami su pomaknuti za proizvoljan iznos u smjeru ordinate.



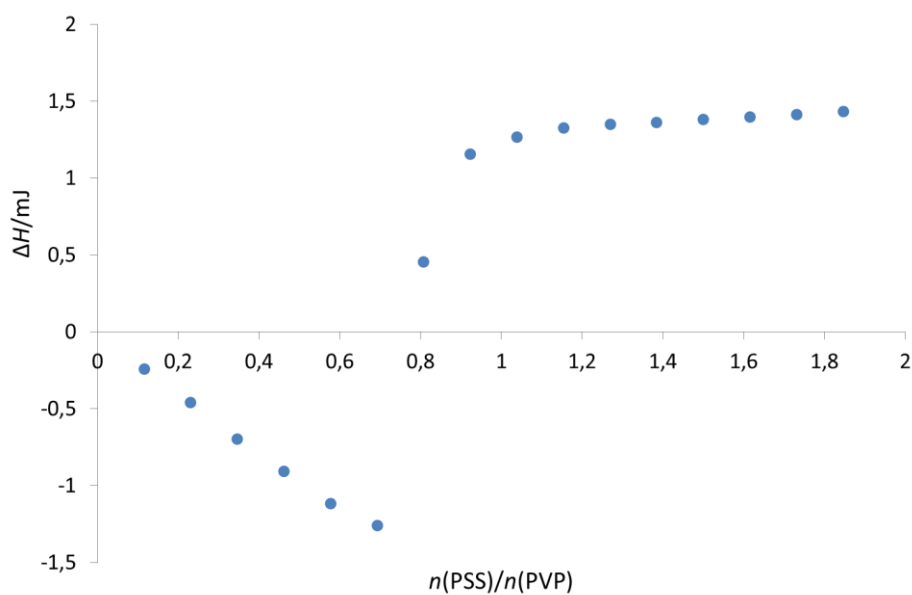
Slika 4.3.2.10. Korigirani termogram titracije PVP $\rightarrow$ PSS u otopini različitih natrijevih soli, V_0 (titrand) = 1,3 ml, c_m (titrand) = $5 \cdot 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$, c_m (titrans) = $5 \cdot 10^{-2}$ mol dm $^{-3}$, $c(\text{NaX}) = 0,1$ mol dm $^{-3}$, $\theta = 25,0$ °C; radi preglednosti termogrami su pomaknuti za proizvoljan iznos u smjeru ordinate.



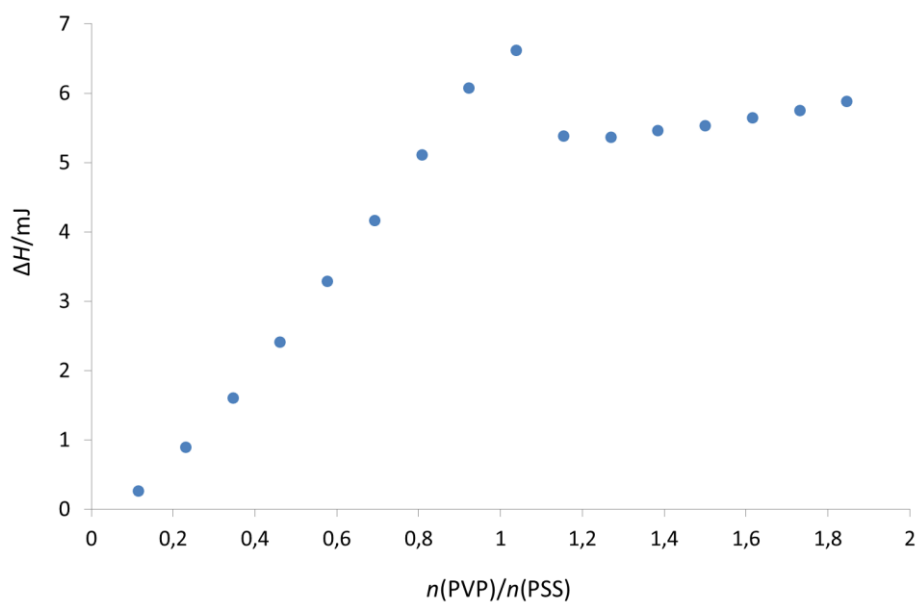
Slika 4.3.2.11. Kumulativne promjene entalpije tijekom titracije $\text{PSS} \rightarrow \text{PVP}$ u otopini NaBr, V_0 (titrand) = 1,3 ml, $c_m(\text{titrand}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaBr}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 4.3.2.12. Kumulativne promjene entalpije tijekom titracije $\text{PVP} \rightarrow \text{PSS}$ u otopini NaBr, V_0 (titrand) = 1,3 ml, $c_m(\text{titrand}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaBr}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 4.3.2.13. Kumulativne promjene entalpije tijekom titracije PSS $\rightarrow$ PVP u otopini NaNO_3 , V_0 (titrand) = 1,3 ml, $c_m(\text{titrand}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaNO}_3) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.



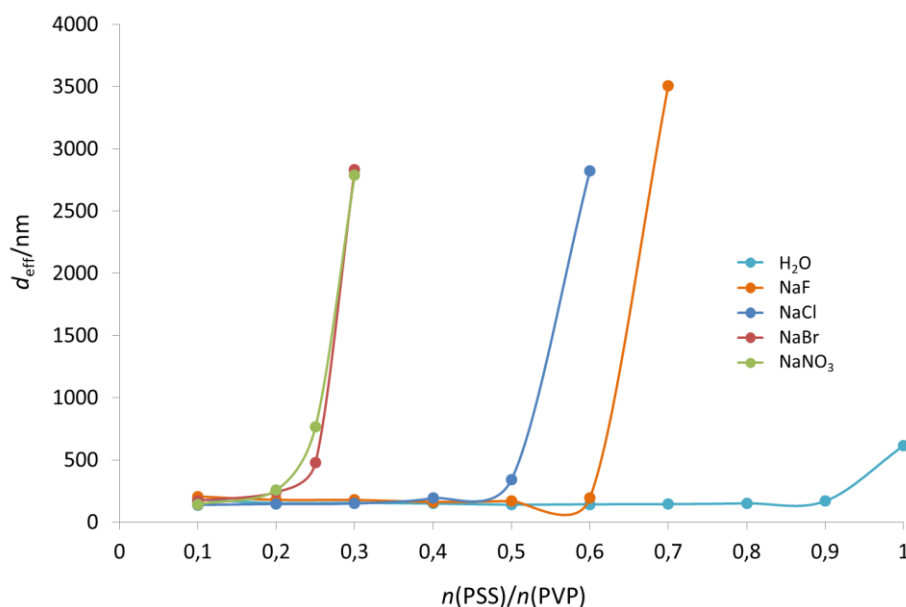
Slika 4.3.2.14. Kumulativne promjene entalpije tijekom titracije PVP $\rightarrow$ PSS u otopini NaNO_3 , V_0 (titrand) = 1,3 ml, $c_m(\text{titrand}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{NaNO}_3) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tablica 4.3.2.2. Entalpije nastajanja kompleksa PVP-PSS u otopinama različitih natrijevih soli, $c(\text{NaX}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a – nije određeno

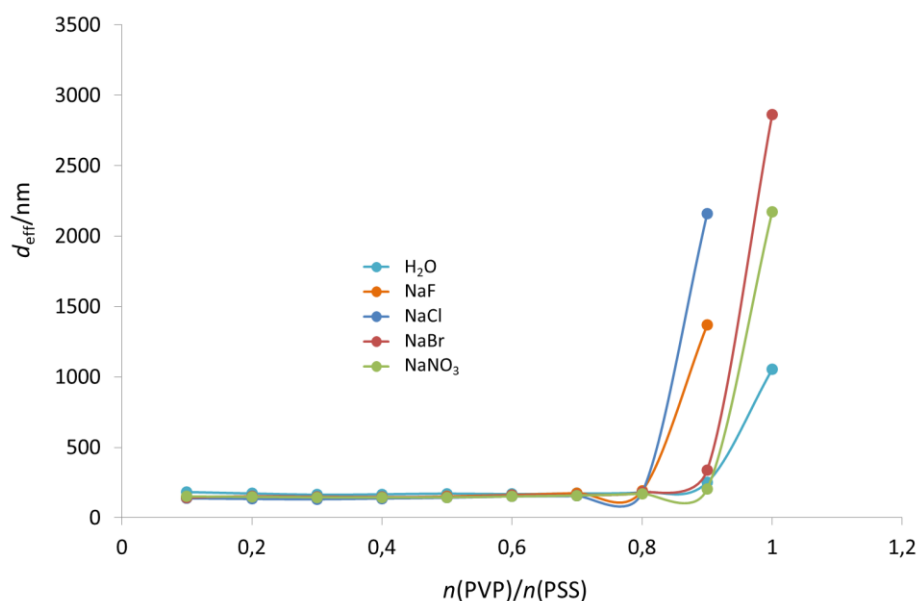
elektrolit	$(\Delta_r H_{\text{PSS} \rightarrow \text{PVP}} \pm \text{SE})/\text{kJ mol}^{-1}$	$(\Delta_r H_{\text{PVP} \rightarrow \text{PSS}} \pm \text{SE})/\text{kJ mol}^{-1}$
NaF	$-2,28 \pm 0,07$	$-1,94 \pm 0,09$
NaCl	a	a
NaBr	$0,95 \pm 0,04$	$2,27 \pm 0,07$
NaNO ₃	$-0,86 \pm 0,03$	$0,99 \pm 0,03$

Posve analogni rezultati dobiveni su i u slučaju PAH-PSS²⁰ i PDADMA-PSS (prethodno poglavlje) parova. Uslijed razlika u afinitetu polikationa i polianiona prema ispitanim anionima, odnosno natrijevom kationu, uz suvišak elektrolita nastaju metastabilni produkti reakcije (koloidni pozitivni kompleksi te precipitati dobiveni titracijom PSS s PVP iznad ekvivalentnog omjera monomera) s većim udjelom monomera pozitivnog naboja.

U svrhu dodatne potvrde navedene tvrdnje, interpolielektrolitna neutralizacija PVP s PSS i obrnuto, istražena je i pri višoj koncentraciji elektrolita ($c(\text{NaX}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$). Rezultati odgovarajućih DLS istraživanja prikazani su na slikama 4.3.2.15 i 4.3.2.16. U skladu s očekivanjima, asimetrija interpolielektrolitne neutralizacije izraženija je nego pri nižoj koncentraciji elektrolita.

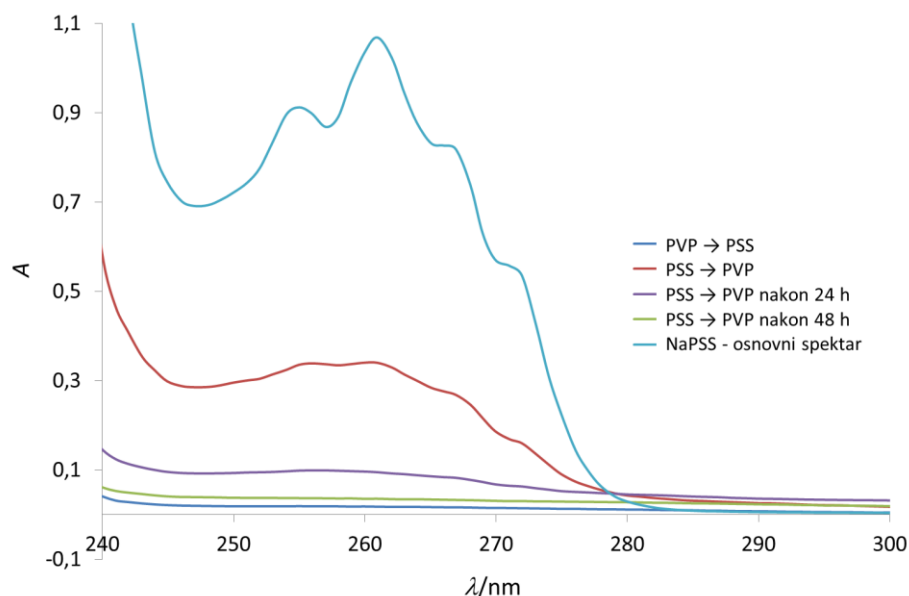


Slika 4.3.2.15. Hidrodinamički promjer kompleksa nastalih tijekom titracije PSS $\rightarrow$ PVP u vodi i vodenim otopinama različitih natrijevih soli, $c(\text{NaX}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrand}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$.



Slika 4.3.2.16. Hidrodinamički promjer kompleksa nastalih tijekom titracije PVP → PSS u vodi i vodenim otopinama različitih natrijevih soli, $c(\text{NaX}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{m}}(\text{titrand}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{m}}(\text{titrans}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Razlike u ishodu i tijeku procesa kompleksiranja ovisno o redoslijedu dodatka reaktanata najbolje su vidljive iz spektrofotometrijskih istraživanja. Na slici 4.3.2.17 prikazani su spektri supernatanata dobivenih centrifugiranjem precipitata neposredno nakon njihove pripreme (približno pola sata), odnosno 24 i 48 h nakon pripreme. Precipitati su priređeni titracijom polikationa polianionom, i obrnuto, u otopini NaBr ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) do ekvivalentnog omjera množina monomera. Vidljivo je da precipitat dobiven dodatkom PSS u PVP sadrži manji udio monomera polianiona od onog priređenog titracijom u suprotnom smjeru. Kao i na primjerima PDADMA-PSS i PAH-PSS parova, razlike u sastavu tek pripređenih precipitata mogu se pripisati nastanku pozitivnih kompleksa sa znatnim suviškom monomera pozitivnog naboja te njihovoj agregaciji. Suprotno, negativni kompleksi sadrže znatno manji suvišak monomera negativnog naboja zbog čega je sparivanje monomera tijekom titracije polianiona polikationom učinkovitije (veći udio sparenih monomera).



Slika 4.3.2.17. Spektri supernatanta dobivenih centrifugiranjem suspenzija priređenih titracijom polikationa polianionom (PSS→PVP) i obrnuto u otopini NaBr ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) do omjera $n(\text{titrans})/n(\text{titrand}) = 1$, $c_m(\text{titrand}) = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_m(\text{titrans}) = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

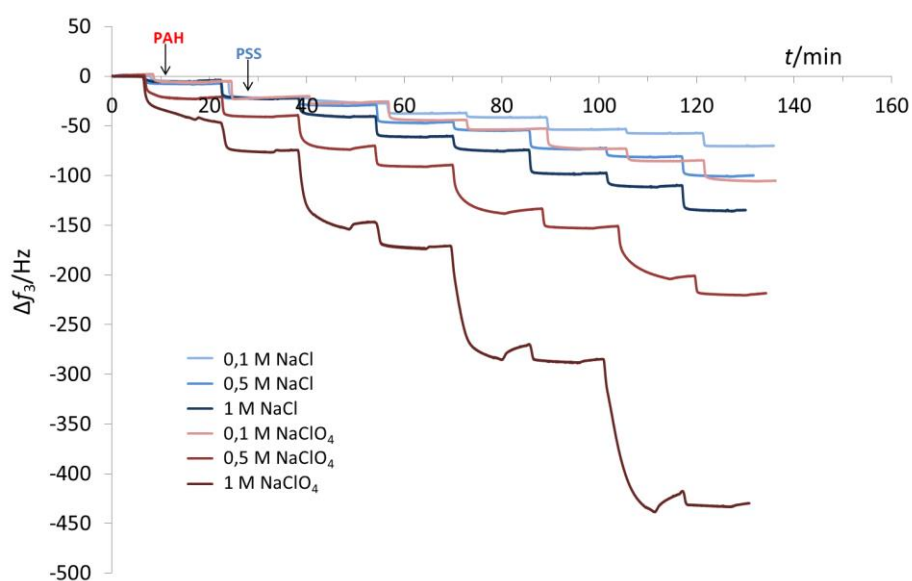
Na kraju, može se zaključiti da se specifični efekti protuiona na ishod i tijekom interpolielektrolitne neutralizacije u slučaju parova sintetskih polielektrolita PAH-PSS, PDADMA-PSS te PVP-PSS mogu zamijetiti tek pri relativno visokim koncentracijama soli. Dodatak protuiona u suvišku redovito dovodi do agregacije pozitivnih, a u slučaju PDADMA-PSS te PVP-PSS, i negativnih kompleksa. Odgovarajući metastabilni produkti reakcije (pozitivni kompleksi i precipitati dobiveni pri većim udjelima monomera pozitivnog u odnosu na one suprotnog naboja) sadrže suvišak polikationa. Direktna kondenzacija aniona na polikatione izraženija je u slučaju PVP i PDADMA u usporedbi s PAH, pri čemu sva tri polikationa pokazuju veći afinitet prema slabije solvativiranim anionima, posebice perkloratnom ionu. Rezultati odgovarajućih istraživanja PAH-PSS, PDADMA-PSS te PVP-PSS višeslojeva bit će prikazani u sljedećem poglavlju.

4.4. Polielektrolitni višeslojevi

4.4.1. Polielektrolitni višeslojevi u sustavu PAH-PSS

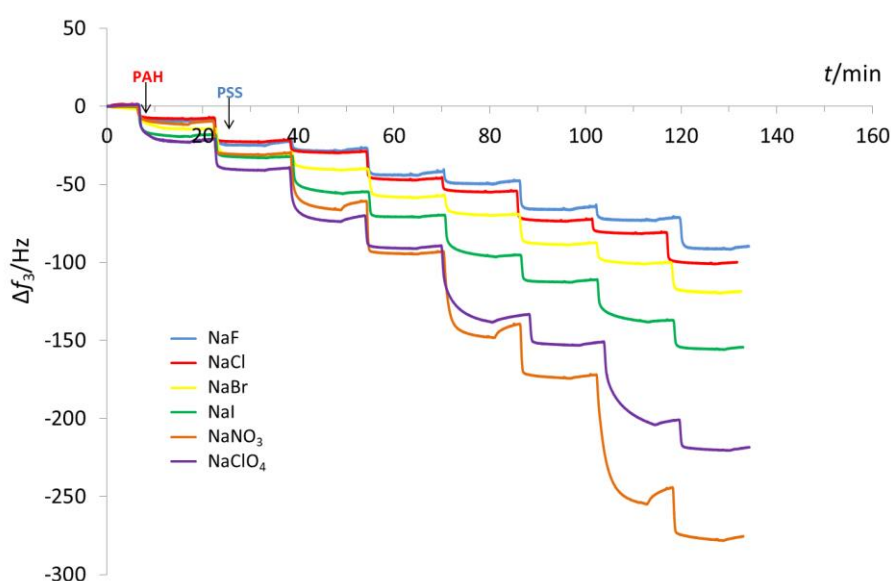
U prethodnim istraživanjima reakcija kompleksiranja poli(alilamonijeva) kationa s poli(stirensulfonatnim) anionom zamijećena je izrazita ion-specifična kondenzacija aniona.²⁰ Posve suprotno, ispitani polianion nije pokazao različiti afinitet prema istraženim kationima (kationi alkalijskih metala). Kako je već više puta navedeno, ion-specifični efekti (agregacija pozitivnih kompleksa, nastanak produkata reakcije koji sadrže suvišak monomera pozitivnog naboja) mogli su se opaziti samo pri visokim koncentracijama soli ($c(\text{NaX}) \geq 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$). Afinitet polikationa prema monovalentnim anionima smanjivao se u nizu $\text{ClO}_4^- \approx \text{NO}_3^- \gg \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-$. Za razliku od navedenog, pri $c(\text{NaX}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ interpolielektrolitna neutralizacija zbivala se kao i u slučaju kada elektrolit nije bio dodan reaktantima (nastanak netopljivih precipitata približno 1:1 stehiometrije prema mehanizmu koji su predložili Fuoss i Sadek²²). Ukoliko bitnih razlika između procesa kompleksiranja i nastanka višeslojeva nema, rezultati istraživanja procesa interpolielektrolitne neutralizacije u otopini i na električki nabijenim površinama trebali bi biti usporedivi. U svrhu ispitivanja korelacije, nastajanje PAH-PSS višeslojeva istraženo je pomoću kvarc-kristalne mikrovage pri jednakim ionskim uvjetima (koncentracija i vrsta elektrolita) te koncentracijama monomera, kao i proces kompleksiranja.

Na slici 4.4.1.1 prikazani su rezultati dobiveni priređivanjem višeslojeva u vodenim otopinama NaCl i NaClO₄. Kako se može zamijetiti, pri najnižoj ionskoj jakosti (0,1 mol dm⁻³) izgradnja višeslojeva nije anion-specifična, odnosno razlika u adsorpciji polikationa (neparni slojevi) u prisustvu klorida i perklorata nije značajna. Povećanjem ionske jakosti (0,5 mol dm⁻³) adsorpcija iz vodene otopine NaClO₄ postaje izrazito asimetrična. Svaki nanos pozitivno nabijenog poliiona rezultira adsorpcijom veće količine materijala (polikationa i perkloratnih aniona) u odnosu na odgovarajuće negativne slojeve, što nije zamijećeno u otopini NaCl iste koncentracije. Navedene razlike postaju još značajnije pri najvišoj istraženoj ionskoj jakosti (1 mol dm⁻³).



Slika 4.4.1.1. Utjecaj ionske jakosti otopine na frekvenciju oscilacije kvarcnog kristala (3. harmonik) tijekom nastajanja PAH-PSS polielektrolitnih višeslojeva u otopinama NaCl i NaClO₄, $\theta = 25,0$ °C.

Na slici 4.4.1.2 prikazani su rezultati komparativnog istraživanja utjecaja svih ispitanih aniona na izgradnju PAH-PSS višeslojeva. Podatci o debljini nanesenih kompozita, izračunati primjenom dvaju modela, navedeni su u tablici 4.4.1.1. Kako se može vidjeti, debljina (količina adsorbiranog materijala) ovisi o vrsti protuaniona koji kompenzira naboj polikationa prema nizu: ClO₄⁻ > NO₃⁻ > I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > F⁻.

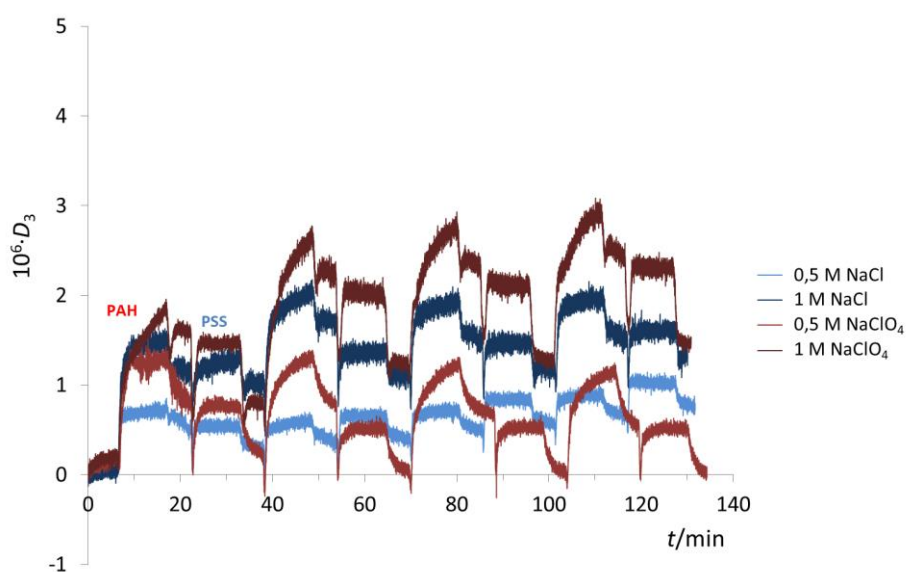


Slika 4.4.1.2. Frekvencija oscilacije kvarcnog kristala (3. harmonik) tijekom nastajanja PAH-PSS polielektrolitnih višeslojeva u otopinama različitih natrijevih soli, $c(\text{NaX}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0$ °C.

Tablica 4.4.1.1. Debljine PAH-PSS polielektrolitnih višeslojeva (8 slojeva) prema Voightovom modelu a) i Sauerbreyjevoj jednadžbi b), $c(\text{NaX}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$

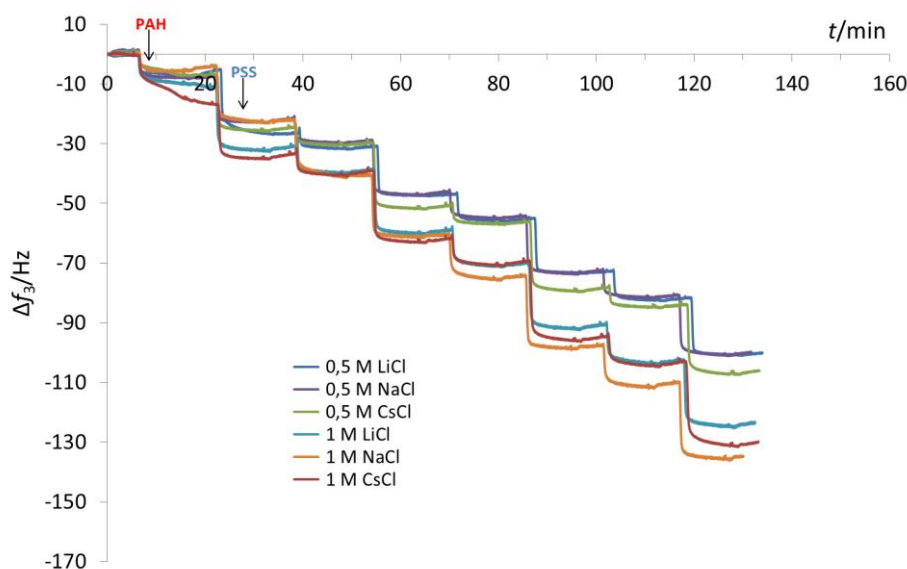
elektrolit	d (viskoelastični) / nm	d (Sauerbrey) / nm
NaF	16,1	15,3
NaCl	17,3	17,1
NaBr	22,0	20,2
NaI	26,2	26,3
NaNO_3	37,0	47,3
NaClO_4	50,2	37,3

Veći sadržaj kondenziranih protuiona u sloju nastalom adsorpcijom polikationa, očituje se i u povećanoj viskoelastičnosti polielektrolitnog višesloja, odnosno izrazitijem porastu disipacije. Očekivano, efekt je najizraženiji u otopini NaClO_4 (slika 4.4.1.3). Opisani rezultati u potpunosti su korelirani s odgovarajućim istraživanjima kompleksiranja poliiona u otopinama NaX .²⁰



Slika 4.4.1.3. Disipacija tijekom nastajanja PAH-PSS polielektrolitnih višeslojeva u otopinama NaCl i NaClO_4 , $\theta = 25,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

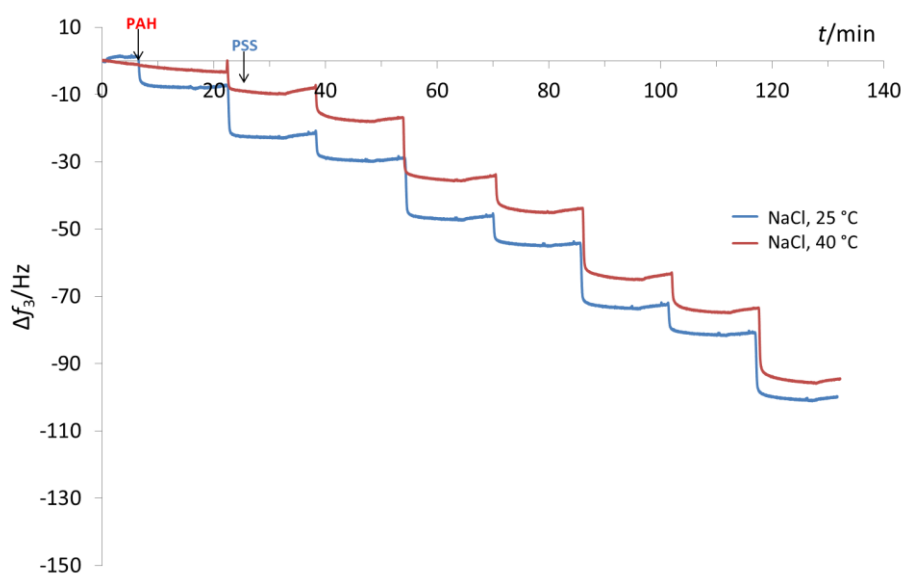
Dodatno, kao i prilikom istraživanja procesa nastanka kompleksa u vodenim otopinama alkalijskih klorida⁶², specifični utjecaj kationa na izgradnju višeslojeva nije opažen (slika 4.4.1.4).



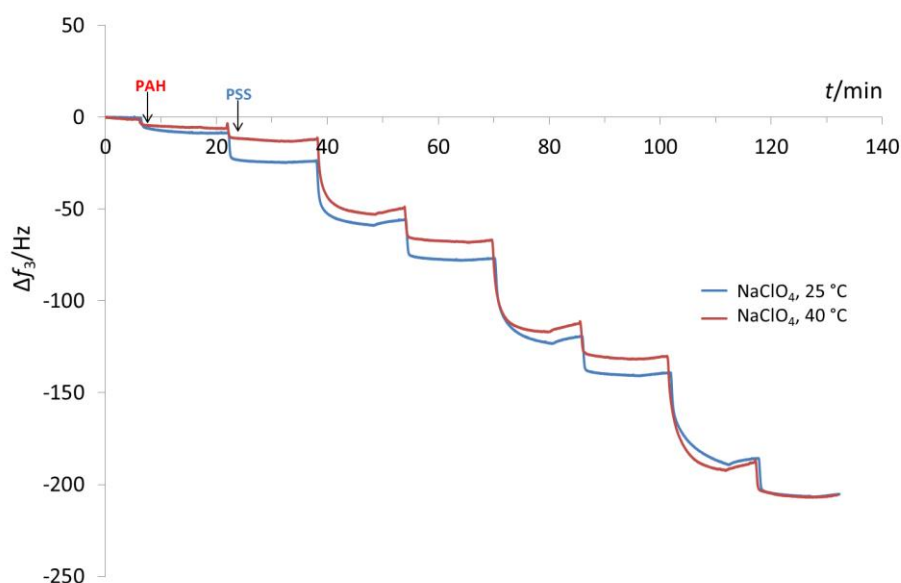
Slika 4.4.1.4. Frekvencija oscilacije kvarcnog kristala (3. harmonik) tijekom nastajanja PAH-PSS polielektrolitnih višeslojeva u otopinama klorida alkalijskih metala, $c_1(\text{MCl}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_2(\text{MCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pored utjecaja vrste i koncentracije elektrolita, ispitan je i utjecaj temperature na izgradnju PAH-PSS višeslojeva. Budući da su se anion-specifični efekti u otopini mogli zamijetiti pri $c \geq 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ i da su bili najizraženiji u slučaju NaClO_4 , temperaturna ovisnost debljine PAH-PSS višeslojeva istražena je u vodenoj otopini navedene soli koncentracije $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Kako bi se isključili artefakti vezani uz temperaturnu ovisnost viskoelastičnosti sloja, utjecaj temperature na proces nastanka višeslojeva istražen je i u otopini NaCl ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) u kojoj je asimetrična interpolielektrolitna neutralizacija bila slabo izražena.

Na temelju dobivenih rezultata (slike 4.4.1.5 i 4.4.1.6) može se zaključiti da nema značajne razlike u debljini višeslojeva pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Valja istaknuti da i na frekvenciju oscilacije čistog kvarca utječe temperatura, stoga je stabilizacija signala (i kalibracija senzora) otežana pri višim temperaturama. Manje razlike u debljini prvih nekoliko slojeva mogu se pripisati tom efektu.



Slika 4.4.1.5. Utjecaj temperature na frekvenciju oscilacije kvarcnog kristala (3. harmonik) tijekom nastajanja PAH-PSS polielektrolitnih višeslojeva (8 slojeva), $c(\text{NaCl}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.



Slika 4.4.1.6. Utjecaj temperature na frekvenciju oscilacije kvarcnog kristala (3. harmonik) tijekom nastajanja PAH-PSS polielektrolitnih višeslojeva (8 slojeva), $c(\text{NaClO}_4) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

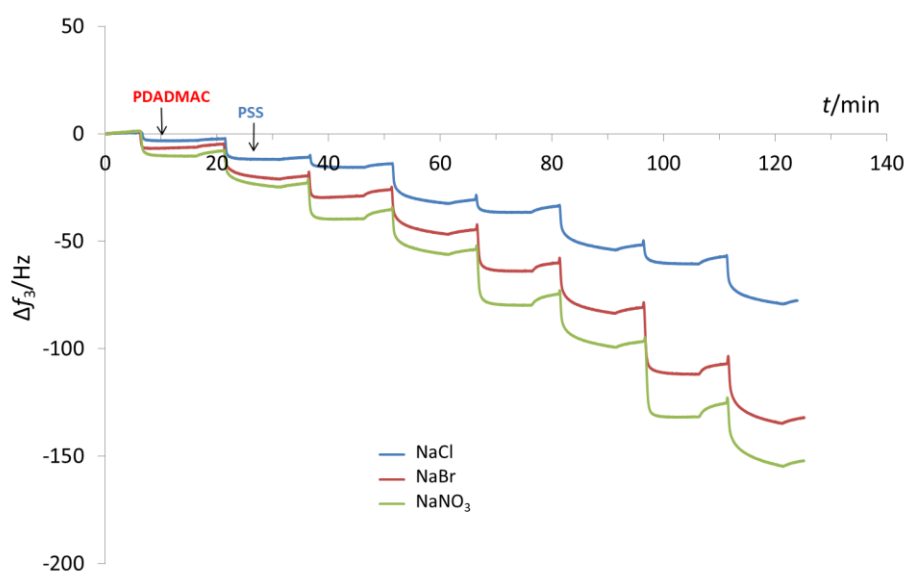
Temperaturna ovisnost debljine višeslojeva PAH-PSS i PDADMA-PSS istražena je ranije pri nižim koncentracijama elektrolita ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$).⁹¹ U skladu s istraživanjima prikazanim u ovom radu, pokazano je da u oba ispitana sustava nema razlike u rastu kompozita tijekom adsorpcije prvih nekoliko slojeva. Međutim, nakon deset nanesenih

slojeva utjecaj temperature na sastav višeslojeva postajao je izraženiji, pri čemu je opažen i specifični utjecaj aniona (NaF, NaCl, NaBr).

Utjecaj temperature bio je izraženiji u sustavu PDADMA-PSS, nego u sustavu PAH-PSS.

4.4.2. Polielektrolitni višeslojevi u sustavu PDADMA-PSS

Detaljna elipsometrijska istraživanja utjecaja aniona na izgradnju PDADMA-PSS višeslojeva mogu se naći u literaturi.²⁵ U okviru ovoga rada navedeni je utjecaj istražen pomoću kvarc-kristalne mikrovage pri koncentracijama reaktanata i elektrolita istovjetnim onima korištenima za odgovarajuća otopinska istraživanja (slika 4.4.2.1). Slaganje s literaturnim podacima bilo je, u kvalitativnom smislu, zadovoljavajuće. Količina adsorbiranog materijala (poliioni i protuioni) smanjivala se u nizu $\text{NaNO}_3 > \text{NaBr} > \text{NaCl}$. Općenito, porast je koncentracije elektrolita rezultirao izraženijim anion-specifičnim efektima i većom količinom adsorbiranog materijala, upravo kako je uočeno i u istraživanjima PAH-PSS para. Međutim, za razliku od PAH-PSS sustava, utjecaj vrste aniona na izgradnju PDADMA-PSS višeslojeva pri istim koncentracijama reaktanata mogao se primijetiti već u $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaX}$. To se može pripisati izraženijoj kondenzaciji protuiona na PDADMA u odnosu na PAH.



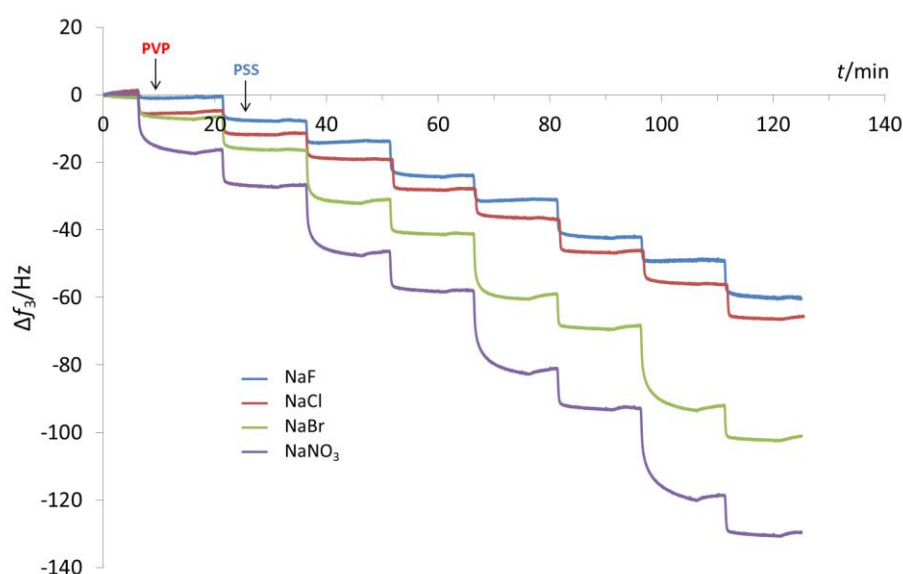
Slika 4.4.2.1. Frekvencija oscilacije kvarcnog kristala (3. harmonik) tijekom nastajanja PDADMA-PSS polielektrolitnih višeslojeva u otopinama različitih natrijevih soli, $c(\text{NaX}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dobiveni rezultati posve su u skladu s opaženim anion-specifičnim efektima na tijek i ishod interpolielektrolitne neutralizacije ovih dvaju poliona u otopini. Naime, kritična je koncentracija NaX potrebna za agregaciju pozitivnih PDADMA-PSS kompleksa rasla u nizu $\text{NaNO}_3 \approx \text{NaBr} < \text{NaCl}$, što upućuje na najveći afinitet polikationa za vezivanje nitratnih i bromidnih iona. Pored toga, asimetričnost sastava produkata (suvišak monomera PDADMA u

odnosu na PSS) priređenih tijekom kalorimetrijskih, DLS i spektrofotometrijskih eksperimenata bila je najizraženija upravo u otopini NaNO_3 , nešto manje izražena u otopini NaBr , i najmanje u otopini NaCl . Može se zaključiti da je, kao i u slučaju prethodno opisanog PAH-PSS para, pokazana korelacija između procesa interpolielektrolitne neutralizacije koji se zbivaju u otopinama i na površini silicijeva dioksida.

4.4.3. Polielektrolitni višeslojevi u sustavu PVP-PSS

Na slici 4.4.3.1 prikazana je promjena frekvencije oscilacije kvarcnog kristala tijekom naizmjenične adsorpcije PVP i PSS pri koncentraciji elektrolita $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Rast višeslojeva je očigledno anion-specifičan. Najveća je količina materijala adsorbirana iz otopina polielektrolita koje su sadržavale NaNO_3 , zatim NaBr , dok su najtanji slojevi nastali adsorpcijom iz vodenih otopina NaF i NaCl . U otopinama NaBr i NaNO_3 , rast višeslojeva bio je bitno veći tijekom vezanja polikationa (PVP) u usporedbi s polianionom. Dobiveni rezultati ponovo su u skladu s rezultatima otopinskih istraživanja utjecaja ionskih uvjeta na reakciju PVP i PSS (slika 4.3.2.6).



Slika 4.4.3.1. Frekvencija oscilacije kvarcnog kristala (3. harmonik) tijekom nastajanja PVP-PSS polielektrolitnih višeslojeva u otopinama različitih natrijevih soli, $c(\text{NaX}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

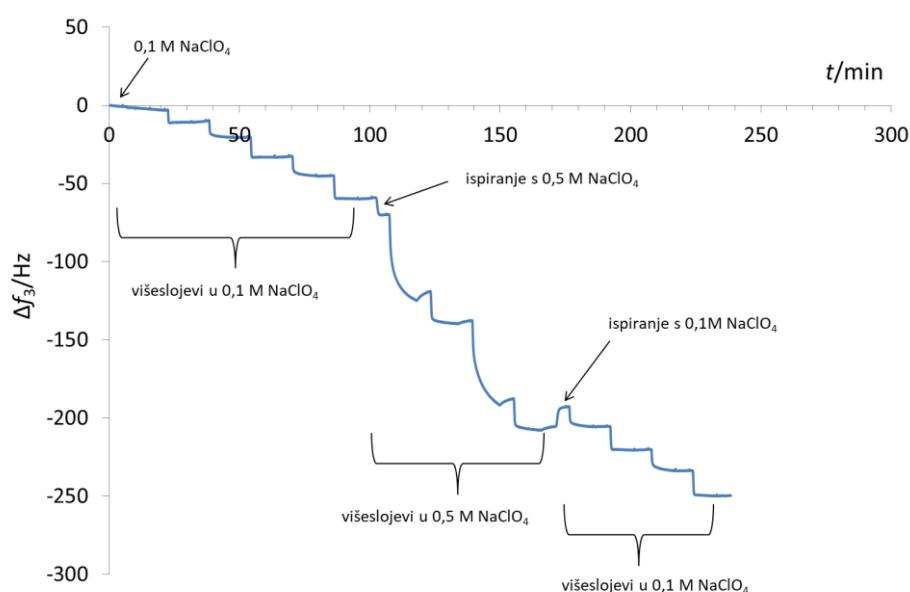
Temeljem istraživanja tijeka i ishoda interpolielektrolitne neutralizacije triju parova polielektrolita u vodenim otopinama elektrolita i na površini SiO_2 pri istovjetnim uvjetima, može se zaključiti da je korelacija rezultata potpuna. Na osnovi jednostavnih titracijskih eksperimentata u otopini (primjerice eksperimenti u kojima se određuje kritična koncentracija elektrolita potrebna za agregaciju kompleksa istoimenog naboja) moguće je predvidjeti sastav i rast odgovarajućih nanokompozita na površini i obrnuto. Kako će biti pokazano u sljedećem poglavlju, isti zaključak vrijedi i za (meta)stabilnost kompleksa i višeslojeva s obzirom na vrstu i koncentraciju prisutnih protuiona.

4.5. Stabilnost polielektrolitnih višeslojeva i kompleksa u otopini

Istraživanja utjecaja elektrolita na strukturu i stabilnost polielektrolitnih kompleksa i višeslojeva provedena u okviru ovog rada od važnosti su i u kontekstu potencijalne primjene dobivenih produkata, primjerice za razvoj saloplastika.^{11,12,54} Naime, polielektrolitni kompleksi mogu se plasificirati dodatkom visokih koncentracija elektrolita (protuiona) te potom oblikovati u najrazličitije oblike. Polielektrolitni višeslojevi često posjeduju antibakterijska svojstva (primjerice PAH-PSS) koja su posljedica adhezije bakterija na suprotno nabijene funkcionalne skupine polikationa uslijed čega dolazi do dezintegracije njihove stanične membrane.³ Ovisno o naboju, višeslojevi sprječavaju ili omogućuju proliferaciju animalnih i ljudskih stanica, a prema dosadašnjim ispitivanjima, radi se o biokompatibilnim materijalima. S obzirom da se jednostavnom varijacijom vrste i koncentracije elektrolita mogu prirediti višeslojevi asimetričnog sastava, to bi trebalo utjecati na njihova antibakterijska i proliferacijska svojstva. Njihova upotreba, pored dugoročne stabilnosti, podrazumijeva i mogućnost uklanjanja protuiona koji ekstrinzički kompenziraju naboj pozitivno i negativno nabijenih monomera u višeslojevima (kompleksima). Višeslojevi bi pritom trebali pokazivati spor odziv na promjenu ionskih uvjeta (spora promjena sastava uzrokovana promjenom koncentracije elektrolita ili izmjenom vrste elektrolita). S obzirom na iznimno dugotrajnu transformaciju metastabilnih PAH-PSS kompleksa u ravnotežne polisoli pri 1:1 množinskom omjeru, bilo bi za očekivati analogno ponašanje odgovarajućih višeslojeva. Naime, svi su dosadašnji eksperimenti pokazali da ne postoje bitne razlike u odgovoru višeslojeva i kompleksa na promjene sastava otopina iz kojih su priređeni.

U svrhu ispitivanja dugoročne stabilnosti priređenih PAH-PSS višeslojeva pri koncentracijama NaClO_4 ($c \leq 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) proveden je eksperiment u kojem je tijekom pripreme koncentracija soli varirana ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \rightarrow c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3} \rightarrow c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) (slika 4.5.1). Perklorat je odabran kao protuanion jer pokazuje najveći afinitet prema funkcionalnim skupinama polikationa. Očekivano, tijekom nastanka višeslojeva pri $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ vezanje je polikationa izraženije u odnosu na polianion u usporedbi s nižom koncentracijom soli ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) na početku eksperimenta, kako je i ranije zabilježeno u neovisnim pokusima (slika 4.4.1.1). Ponovno izlaganje površine otopinama polielektrolita koje sadrže nižu koncentraciju elektrolita uzrokuje promjene frekvencije (porast debljine višesloja), slične onima na početku eksperimenta. Smanjenje frekvencije oscilacije kvarca tijekom ispiranja otopinom NaClO_4 više koncentracije, nakon adsorpcije pri nižoj

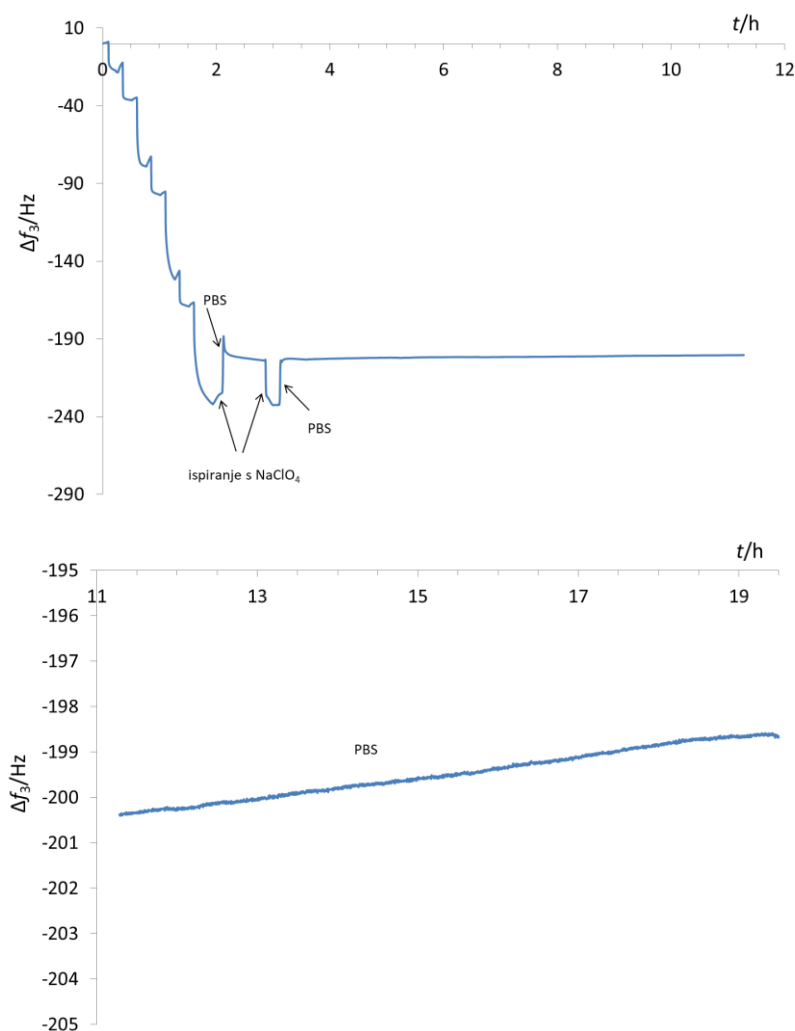
koncentraciji, može se pripisati porastu gustoće i/ili viskoznosti otopine. Ta je promjena frekvencije jednaka onoj tijekom ponovnog ispiranja otopinom niže koncentracije, a vezana je uz spomenute razlike u gustoći i/ili viskoznosti otopine (obje promjene označene su strelicama na slici 4.5.1). Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako se variranjem ionskih uvjeta u otopini može inducirati asimetrični, odnosno simetrični rast višeslojeva, što je i jasan dokaz dugoročne metastabilnosti pripremljenih struktura (spora uspostava ravnoteže). U protivnome bi promjena ionskih uvjeta dovela do značajne desorpcije ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), odnosno adsorpcije ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) materijala.



Slika 4.5.1. Frekvencija oscilacije kvarcnog kristala (3. harmonik) tijekom nastajanja PAH-PSS polielektrolitnih višeslojeva u otopini NaClO_4 uz promjene ionske jakosti tijekom eksperimenta, $c_1(\text{NaClO}_4) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_2(\text{NaClO}_4) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Potencijalna primjena PAH-PSS višeslojeva u biomedicini i biotehnologiji podrazumijeva stabilnost u najčešće korištenom PBS puferu. Na slici 4.5.2 prikazani su rezultati eksperimenta tijekom kojeg su PAH-PSS višeslojevi priređeni adsorpcijom poliona uz prisustvo NaClO_4 ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$), tijekom šesnaest sati ispirani otopinom PBS pufera. Dobiveni rezultati svjedoče o iznimnoj (meta)stabilnosti priređenih kompozita. Promjene frekvencije tijekom naizmjeničnog ispiranja otopinom NaClO_4 i PBS puferom (naznačeno strelicama) mogu se pripisati razlikama u njihovoj koncentraciji. Naime, raspad višesloja ili desorpcija polielektrolita mogu se isključiti jer je frekvencija kvarcnog senzora nakon

ispiranja otopinom NaClO_4 poprimila jednaku vrijednost onoj zabilježenoj neposredno nakon adsorpcije posljednjeg polielektrolitnog sloja. Analogno, ponovno ispiranje PBS puferom uzrokovalo je slične promjene frekvencije kao i tijekom prvog izlaganja višesloja toj otopini.



Slika 4.5.2. Frekvencija oscilacije kvarcnog kristala (3. harmonik) tijekom nastajanja PAH-PSS polielektrolitnih višeslojeva u otopini NaClO_4 , $c(\text{NaClO}_4) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ i tijekom ispiranja s PBS puferom ($c(\text{PBS}) = 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 7,35 \pm 0,05$), $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Istraživanja permeabilnosti stehiometrijskih kompleksa (1:1) većeg broja polielektrolitnih parova⁹² prema KBr ukazala su na najveću stabilnost precipitata u kojima su kao polikationi bili prisutni primarni amini (primjerice PAH). Stoga nije iznenađujuće što je u sustavu PAH-PSS uočeno nastajanje kompleksa čak i pri izrazito visokim koncentracijama NaClO_4 ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$) i povišenim temperaturama ($\theta = 60 \text{ }^\circ\text{C}$).⁶² Pozitivni PAH-PSS kompleksi agregirali

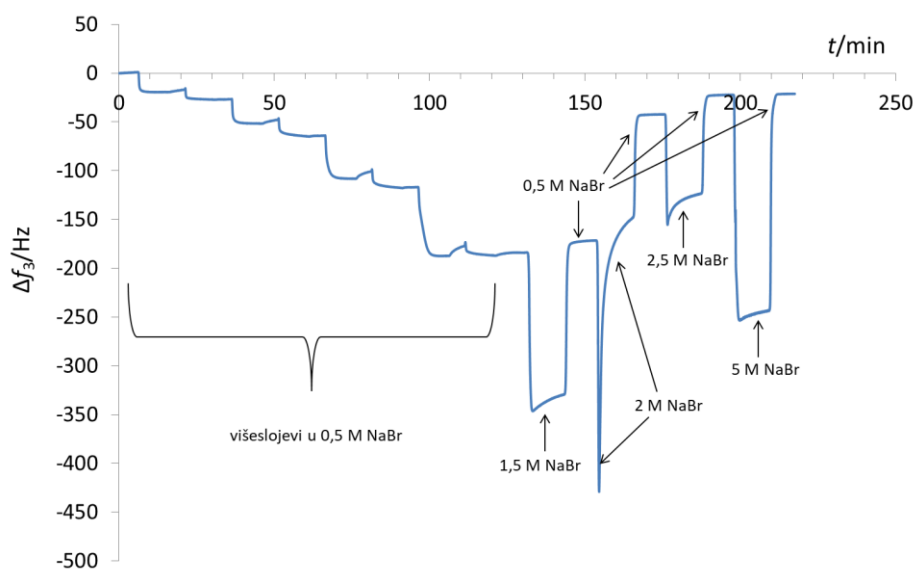
su pri najvišim kritičnim koncentracijama natrijevih soli, a asimetrija sastava produkata reakcije mogla se zamijetiti pri najvišim koncentracijama aniona u usporedbi s PDADMA-PSS i PVP-PSS parovima. Kako je već rečeno, produkti s najvećim udjelom pozitivno nabijenih monomera nastajali su u vodenoj otopini NaClO_4 , što je razumljivo s obzirom na najveći afinitet svih istraživanih polikationa prema perkloratnim anionima. Snažne interakcije između monomera PAH i PSS govore u prilog izrazito sporoj uspostavi ravnoteže, čak i pri vrlo visokim koncentracijama elektrolita.⁶²

Wang i Schlenoff⁹³ detaljno su istražili utjecaj koncentracije NaBr na transformaciju manje stabilnog PDADMA-PSS kompleksa iz čvrste faze u koacervat, te naposljetku u homogenu fazu (disocijacija kompleksa), određivši udio ostvarenih veza polion-protuion ovisno o koncentraciji elektrolita. Utjecaj ionskih uvjeta na sastav PVP-PSS kompleksa i višeslojeva, istražen tijekom izrade ovog doktorskog rada, bio je vrlo sličan onome opaženom u slučaju PDADMA-PSS para, stoga je stabilnost produkata interpolielektrolitne neutralizacije ispitana analogno.

PVP-PSS kompleksi priređeni su titracijama u oba smjera do omjera 1:1 u otopini NaCl ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Dobiveni metastabilni produkti miješani su tijekom 24 h da bi se osigurala uspostava ravnoteže u sustavu. Uzorci su ispirani miliQ vodom sve dok zaostali elektrolit nije u potpunosti uklonjen (provodnost supernatanta je iznosila $2\text{--}3 \text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$). Uzorci su ostavljeni na sobnoj temperaturi kako bi se voda uklonila iz produkta. Nakon toga uzorci su otopljeni u otopini NaBr, $c = 2,5 \text{ mol dm}^{-3}$, a u alikvot dobivenih otopina dodana je voda kako bi se odredila kritična koncentracija NaBr potrebna za separaciju faza. Izdvajanje faze (nastanak produkata interpolielektrolitne neutralizacije) zbivalo se pri koncentraciji $c(\text{NaBr}) \approx 1,8 \text{ mol dm}^{-3}$, što je usporedivo s rezultatima dobivenim u slučaju PDADMA-PSS para.⁹³

Stabilnost PVP-PSS višeslojeva u otopini NaBr istražena je izlaganjem kompozita pripravljenog sukcesivnom adsorpcijom PVP i PSS iz otopina koje su sadržavale NaBr ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) otopini iste soli koncentracije 2 mol dm^{-3} . Kao što se može opaziti na slici 4.5.3, pri navedenoj koncentraciji elektrolita dolazi do izrazitog porasta frekvencije oscilacije kvarca što upućuje na značajnu desorpciju, odnosno dezintegraciju polielektrolitnog višesloja. Drugim riječima, (meta)stabilnost višeslojeva i stabilnost polisoli koji sadrže PVP i PSS snažno su korelirani, kako je opaženo i u slučaju odgovarajućih produkata reakcije parova PAH-PSS i PDADMA-PSS. Rezultati opisani u ovom radu nedvojbeno upućuju na zaključak

da bitne fundamentalne razlike u ishodima interpolielektrolitne neutralizacije u vodenim otopinama i na električki nabijenim površinama ne postoje.



Slika 4.5.3. Frekvencija oscilacije kvarcnog kristala (3. harmonik) tijekom nastajanja PVP-PSS polielektrolitnih višeslojeva u otopini NaBr, $c(\text{NaBr}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ i tijekom ispiranja s otopinama NaBr viših koncentracija ($c(\text{NaBr}) = 1,5 \text{ mol dm}^{-3} - 5 \text{ mol dm}^{-3}$), $\theta = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

§ 5. ZAKLJUČAK

Istraživanja interpolielektrolitne neutralizacije u otopini i na površini, provedena na primjeru tri para linearnih polielektrolita visoke gustoće naboja (PAH-PSS, PDADMA-PSS, PVP-PSS), ukazala su na iznimnu povezanost procesa nastanka polielektrolitnih kompleksa i višeslojeva. Rezultati koji najviše idu u prilog navedenom zaključku vezani su uz inverziju naboja polielektrolitnih kompleksa. Za razliku od svih dosadašnjih istraživanja procesa interpolielektrolitne neutralizacije u otopinama, koja su provedena postepenim dodatkom jednog polielektrolita u drugi, u ovom je radu u suspenziju primarnih kompleksa neposredno prije omjera pri kojem se može zamijetiti flokulacija, titrans dodan u velikom suvišku. Opisani postupak rezultirao je nastankom sekundarnih kompleksa suprotnog naboja bez fazne separacije u blizini ekvivalencije, koja je karakteristična za titracijske eksperimente. Dakle, pri uvjetima znatnog suviška suprotno nabijenih monomera u odnosu na one dostupne za neutralizaciju na površini primarnih kompleksa, zbiva se inverzija predznaka površinskog naboja, upravo kao i u slučaju procesa nastanka višeslojeva. Prividno različiti ishodi procesa interpolielektrolitne neutralizacije u otopinama (nastanak precipitata s približno 1:1 stehiometrijom tijekom titracijskih eksperimenata) i na površinama (sukcesivna inverzija površinskog naboja tijekom nanosa svakog sljedećeg sloja) nisu posljedica fundamentalnih razlika u spomenutim procesima, već razlika u omjeru monomera suprotnog naboja tijekom procesa pripreme produkata. Kada je on velikog iznosa, suvišak površinskog naboja karakterističan je za nastale, metastabilne produkte reakcija.

Detaljna istraživanja utjecaja vrste i koncentracije elektrolita na procese nastanka polielektrolitnih kompleksa i odgovarajućih višeslojeva, također jasno ukazuju na povezanost procesa interpolielektrolitne neutralizacije koji se zbivaju na površini silicijeva dioksida i u vodenim otopinama. U slučaju sva tri istražena para poliiiona porast koncentracije elektrolita uzrokovao je nastanak asimetričnih produkata reakcije (precipitata i pozitivnih primarnih kompleksa sa suviškom monomera polikationa) popraćen anion-specifičnom agregacijom pozitivnih kompleksa. Analogno, količina je nanesenog materijala tijekom pripreme odgovarajućih višeslojeva pri istovjetnim ionskim uvjetima i koncentracijama reaktanata, bila znatno viša u slučaju adsorpcije polikationa u odnosu na polianion. Najveći je udio ekstrinzički kompenziranog naboja u sustavu PAH-PSS primijećen u slučaju višeslojeva

priređenih adsorpcijom u prisustvu NaClO_4 , zatim NaNO_3 , NaI , NaBr , NaCl , i naposljetku NaF . Navedeni je niz potpuno u skladu s padom afiniteta poli(alilamonijeva) kationa prema ispitanim anionima, kojeg je moguće vrlo jednostavno istražiti određivanjem kritične koncentracije soli potrebne za agregaciju pozitivnih PAH-PSS kompleksa. Posve su jednaki anion-specifični efekti (asimetrija, sastav produkata u otopini i na površini, agregacija kompleksa pozitivnog naboja) zamijećeni i u slučaju druga dva para istraživanih polikationa (PDADMA-PSS i PVP-PSS). Međutim, utjecaj aniona u oba se slučaja mogao primijetiti pri nižim koncentracijama soli ($c(\text{NaX}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) u odnosu na PAH-PSS (anion specifični efekti opaženi u otopinama pri $c(\text{NaX}) \geq 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$). Navedeni rezultat u skladu je s nedavnim istraživanjima stabilnosti stehiometrijskih kompleksa (1:1) različitih polielektrolitnih parova.⁹² Naime, od svih ispitanih polikationa upravo su kompleksi polianiona s primarnim aminima (poput PAH) bili najstabilniji s obzirom na kompeticiju za vezna mjesta protuionima (udio sparenih monomera u otopini KBr bio je najveći upravo u spomenutom tipu kompleksa). Također, afiniteti PVP i PDADMA prema anionima slijedili su nešto drugačiji niz ($\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$), uz bitno izraženije razlike u kondenzaciji perklorata i jodida u odnosu na sve ostale anione. Naime, i PVP i PDADMA taložili su u prisustvu neznatnog suviška perklorata, i nešto većeg suviška jodidnih iona, stoga istraživanja interpolielektrolitne neutralizacije u otopinama NaClO_4 i NaI nije niti bilo moguće provesti.

Na temelju opisanog utjecaja vrste i koncentracije elektrolita (protuiona) na procese nastanka polielektrolitnih kompleksa i višeslojeva, slijedi da se ishod interpolielektrolitne neutralizacije pri određenim ionskim uvjetima može predvidjeti na osnovi rezultata jednostavnih agregacijskih eksperimenata u kojima se određuje kritična koncentracija protuiona potrebna za agregaciju negativnih ili pozitivnih kompleksa. Jasno, vrijedi i obrnuta teza. Ovaj zaključak osobito je važan u kontekstu primjene višeslojeva i kompleksa jer otvara put jednostavne kontrole udjela ekstrinzički kompenziranog naboja, što može rezultirati poboljšanim antibakterijskim⁶ i proliferacijskim²³ svojstvima, odnosno pripravom saloplastika željenih svojstava.^{11,12,54}

Kalorimetrijska istraživanja interpolielektrolitne neutralizacije ukazala su na malen utjecaj vrste i koncentracije elektrolita na energetiku procesa, neovisno o strukturi i sastavu produkata (precipitati, električki nabijeni koloidni kompleksi), čak i u slučaju znatne ekstrinzičke kompenzacije naboja monomera. Nastanak kompleksa bio je u osnovi

izoentalpijski pri svim ionskim uvjetima, premda su entalpije kompleksiranja bile korelirane s entalpijama hidratacije aniona. Opisani rezultati u skladu su s literaturnim podacima.^{20,62,89} Budući da su ravnotežni produkti interpolielektrolitne neutralizacije pri množinskom omjeru monomera 1:1 i pri 0,1 mol dm⁻³ NaBr sadržavali jednake udjele suprotno nabijenih monomera, termodinamička povoljnost kompleksiranja može se pojasniti izrazito povoljnim entropijskim doprinosom otpuštanja kondenziranih protuiona.

Proces pretvorbe metastabilnih precipitata u ravnotežne polisoli bio je iznimno spor u svim istraženim sustavima. Ipak, uspostava ravnoteže bila je znatno brža za parove polielektrolita PDADMA-PSS i PVP-PSS u odnosu na PAH-PSS. Navedene razlike vjerojatno su posljedica različite jakosti interakcija među suprotno nabijenim monomerima⁹² te različitih afiniteta polikationa prema istraženim anionima.³¹

Kritične koncentracije elektrolita potrebne za disocijaciju višeslojeva i polisoli bile su vrlo slične, što je dodatni dokaz iznimne korelacije spomenutih procesa. Polisoli PVP-PSS i PDADMA-PSS bile su manje stabilne u usporedbi s polisolima PAH-PSS. Detaljnija istraživanja PAH-PSS kompleksa i višeslojeva ukazala su na njihovu iznimnu (meta)stabilnost i pri izrazito visokim koncentracijama perkloratnih iona ($c(\text{NaClO}_4) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$) za koji je pokazan najveći afinitet polikationa. Opažene razlike mogu se ponovo pripisati većem afinitetu poliamina prema polianionu, u usporedbi s afinitetima istraživanih kvaternih amonijevih soli.⁹² Navedeni rezultati od važnosti su u kontekstu potencijalne primjene višeslojeva, posebice u biomedicini i biotehnologiji. Naime, višeslojevi bi tijekom primjene trebali biti stabilni pri fiziološkim uvjetima, odnosno u otopinama korištenih standardnih pufera.

U nastavku istraživanja bilo bi zanimljivo istražiti sastav ravnotežnih produkata reakcija kompleksiranja triju parova polielektrolita uz suvišak jednog od monomera pri relativno visokim koncentracijama soli. Naime, Fares i Schlenoff⁹⁴ nedavno su pokazali da ravnotežni produkti interpolielektrolitne neutralizacije PDADMA-PSS para priređeni u vodenim otopinama elektrolita visokih koncentracija uz suvišak monomera pozitivnog, ali i negativnog naboja, sadrže znatan udio ekstrinzički kompenziranog naboja.

Također, planiraju se i detaljnije istražiti specifični aspekti ionske kondenzacije na sva tri polikationa eksperimentalnim metodama te metodama simulacije molekulskom dinamikom. Pored navedenoga, istraživanja procesa kompleksiranja i nastanka višeslojeva provest će se i

u organskim ili miješanim otapalima jer bi njihov ishod trebao ovisiti o solvataciji poliiona i protuiona.^{95–97}

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

AFM – atomic force microscopy

DLS – dynamic light scattering

ELS – electrophoretic light scattering

ITC – isothermal titration calorimetry

QCM-D – quartz-crystal microbalance with dissipation monitoring

PAH – poli(alilamonijev) kation

PDADMA – poli(dialildimetilamonijev) kation

PVP – poli(vinilpiridinijev) kation

PSS – poli(stirensulfonatni) anion

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. R. R. Costa i J. F. Mano, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 3453–3479.
2. H. Kerdjoudj, N. Berthelemy, S. Rinckenbach, A. Kearney-Schwartz, K. Montagne, P. Schaaf, P. Lacolley, J. F. Stoltz, J. C. Voegel i P. Menu, *J. Am. Coll. Cardiol.* **52** (2008) 1589–1597.
3. H. Kerdjoudj, N. Berthelemy, F. Boulmedais, J.-F. Stoltz, P. Menu i J. C. Voegel, *Soft Matter* **6** (2010) 3722–3734.
4. S. Müller, G. Koenig, A. Charpiot, C. Debry, J.-C. Voegel, P. Lavallo i D. Vautier, *Adv. Funct. Mater.* **18** (2008) 1767–1775.
5. X. Zhu i X. Jun Loh, *Biomater. Sci.* **3** (2015) 1505–1518.
6. J. A. Lichter, K. J. Van Vliet i M. F. Rubner, *Macromolecules* **42** (2009) 8573–8586.
7. L. Séon, P. Lavallo, P. Schaaf i F. Boulmedais, *Langmuir* **31** (2015) 12856–12872.
8. Y. Lu, Y. Wu, J. Liang, M. R. Libera i S. A. Sukhishvili, *Biomaterials* **45** (2015) 64–71.
9. O. Sanyal, A. N. Sommerfeld i I. Lee, *Sep. Purif. Technol.* **145** (2015) 113–119.
10. E. V. Skorb i D. V. Andreeva, *Polym. Chem.* **4** (2013) 4834.
11. R. F. Shamoun, A. Reisch i J. B. Schlenoff, *Adv. Funct. Mater.* **22** (2012) 1923–1931.
12. Q. Wang i J. B. Schlenoff, *RSC Adv.* **4** (2014) 46675–46679.
13. T. Alonso, J. Irigoyen, J. J. Iturri, I. L. Larena i S. E. Moya, *Soft Matter* **9** (2013) 1920–1928.
14. N. Laugel, C. Betscha, M. Winterhalter, J. Voegel, P. Schaaf, V. Ball, L. Pasteur i I. C. Sadron, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 19443–19449.
15. H. Mjahed, J.-C. Voegel, A. Chassepot, B. Senger, P. Schaaf, F. Boulmedais i V. Ball, *J. Colloid Interface Sci.* **346** (2010) 163–71.
16. A. Salehi, P. S. Desai, J. Li, C. A. Steele i R. G. Larson, *Macromolecules* **48** (2015) 400–409.
17. S. A. Sukhishvili, E. Kharlampieva i V. Izumrudov, *Macromolecules* **39** (2006) 8873–8881.
18. S. T. Dubas i J. B. Schlenoff, *Macromolecules* **32** (1999) 8153–8160.
19. V. A. Kabanov, A. B. Zevin, V. A. Izumrudov, T. K. Bronich i K. N. Bakeev,

- Makromol. Chem. Suppl.* **13** (1985) 137–155.
20. J. Požar i D. Kovačević, *Soft Matter* **10** (2014) 6530–45.
 21. C. B. Bucur, Z. Sui i J. B. Schlenoff, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 13690–13691.
 22. R. M. Fuoss i H. Sadek, *Science* **110** (1949) 552–554.
 23. A. S. Michaels i R. G. Miekka, *J. Phys. Chem.* **65** (1961) 1765–1773.
 24. J. Chen, J. A. Heitmann i M. A. Hubbe, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **223** (2003) 215–230.
 25. M. Salomäki, P. Tervasmäki, S. Areva i J. Kankare, *Langmuir* **20** (2004) 3679–83.
 26. D. Volodkin i R. Von Klitzing, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **19** (2014) 25–31.
 27. J. Koetz i S. Kosmella, *Polyelectrolytes and Nanoparticles*, Springer, Berlin, 2007.
 28. G. S. Manning, *Biophys. Chem.* **9** (1969) 65–70.
 29. G. Decher, *Science* **277** (1997) 1232–1237.
 30. M. A. Cohen Stuart, R. De Vries i H. Lyklema, u H. Lyklema (ur.), *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Vol. 5, Elsevier, Amsterdam, 2005.
 31. J. Požar, Termodinamika nastajanja polielektrolitnih kompleksa i protonacije polielektrolita, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2012.
 32. F. Oosawa, *J. Polym. Sci.* **23** (1957) 421–430.
 33. G. S. Manning, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **23** (1972) 117–140.
 34. G. Manning, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 443–449.
 35. B. O’Shaughnessy i Q. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 1–4.
 36. I. Lipar, P. Zalar, C. Pohar i V. Vlachy, *J. Phys. Chem. B* **111** (2007) 10130–10136.
 37. I. Lipar-Oštir, P. Zalar, M. Bešter-Rogač, C. Pohar i V. Vlachy, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 2705–2711.
 38. J. Škerjanc, A. Regent i L. Božovič Kocijan, *J. Phys. Chem.* (1980) 2584–2587.
 39. J. Požar, K. Bohinc, V. Vlachy i D. Kovačević, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 15610–15618.
 40. J. Fu i J. B. Schlenoff, *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 980–990.
 41. S. Čebašek, M. Lukšič, C. Pohar i V. Vlachy, *J. Chem. Eng. Data* **56** (2011) 1282–1292.
 42. S. Čebašek, M. Seručnik i V. Vlachy, *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 3682–3688.
 43. D. W. Smith, *J. Chem. Educ.* **54** (1977) 540–542.

44. M. Lukšič, M. Bončina, V. Vlachy i M. Druchok, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 2024–20131.
45. K. Arh, C. Pohar i V. Vlachy, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 9967–9973.
46. L. Ghimici i S. Dragan, *Colloid Polym. Sci.* **280** (2002) 130–134.
47. A. Kossel, *The Protamines and Histones*, Longmans, Green and Co., London, 1928.
48. H. G. Bungenberg de Jong, u H. R. Kruyt (ur.), *Colloid Science*, Elsevier, Amsterdam, 1949.
49. Y. S. Jho, H. Y. Yoo, Y. Lin, S. Han i D. S. Hwang, *Adv. Colloid Interface Sci.* **239** (2017) 61–73.
50. J. T. G. Overbeek i M. J. Voorn, *J. Cell. Physiol. Suppl.* **49** (1957) 7–22.
51. A. Veis i C. Aranyi, *J. Phys. Chem.* **64** (1960) 1203–1210.
52. A. S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.* **57** (1965) 32–40.
53. S. Bharadwaj, R. Montazeri i D. T. Haynie, *Langmuir* **22** (2006) 6093–6101.
54. A. Reisch, P. Tirado, E. Roger, F. Boulmedais, D. Collin, J. C. Voegel, B. Frisch, P. Schaaf i J. B. Schlenoff, *Adv. Funct. Mater.* **23** (2013) 673–682.
55. B. Philipp, H. Dautzenberg, K.-J. Linow, J. Kötz i W. Dawydoff, *Prog. Polym. Sci.* **14** (1989) 91–172.
56. H. Dautzenberg, u T. Radeva (ur.), *Physical Chemistry of Polyelectrolytes*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2001.
57. H. Dautzenberg i N. Karibyants, *Macromol. Chem. Phys.* **200** (1999) 118–125.
58. H. Dautzenberg i J. Kriz, *Langmuir* **19** (2003) 5204–5211.
59. A. B. Zezin i V. A. Kabanov, *Russ. Chem. Rev.* **51** (1982) 833–855.
60. V. A. Kabanov i A. B. Zezin, *Pure Appl. Chem.* **56** (1984) 343–354.
61. N. Karibyants i H. Dautzenberg, *Langmuir* **14** (1998) 4427–4434.
62. J. Požar, J. Salopek, M. Poldrugač i D. Kovačević, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **510** (2016) 159–168.
63. A. E. El Haitami, D. Martel, V. Ball, H. C. Nguyen, E. Gonthier, P. Labbé, J. Voegel, P. Schaaf i B. Senger, *Langmuir* **25** (2009) 2282–2289.
64. R. A. Ghostine, M. Z. Markarian i J. B. Schlenoff, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 7636–7646.
65. S. Dodoo, R. Steitz, A. Laschewsky i R. von Klitzing, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 10318–10325.

66. R. K. Iler, *J. Colloid Interface Sci.* **21** (1966) 569–594.
67. G. B. Sukhorukov, E. Donath, H. Lichtenfeld, E. Knippel, M. Knippel, A. Budde i H. Möhwald, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **137** (1998) 253–266.
68. F. Caruso, H. Lichtenfeld, E. Donath i H. Möhwald, *Macromolecules* **32** (1999) 2317–2328.
69. E. Guzmán, H. Ritacco, J. E. F. Rubio, R. G. Rubio i F. Ortega, *Soft Matter* **5** (2009) 2130–2142.
70. J. Lyklema i L. Deschênes, *Adv. Colloid Interface Sci.* **168** (2011) 135–148.
71. M. Schönhoff, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **8** (2003) 86–95.
72. R. von Klitzing, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006) 5012.
73. S. Micciulla, S. Dodoo, C. Chevigny, A. Laschewsky i R. von Klitzing, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 21988–21998.
74. K. Tang i N. A. M. Besseling, *Soft Matter* **12** (2016) 1032–40.
75. D. Kovačević, S. Borković i J. Požar, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **302** (2007) 107–112.
76. Z. Feldötö, I. Varga i E. Blomberg, *Langmuir* **26** (2010) 17048–17057.
77. M. Salomäki i J. Kankare, *Macromolecules* **41** (2008) 4423–4428.
78. D. Kovačević, S. van der Burgh, A. de Keizer i M. A. Cohen Stuart, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 7998–8002.
79. E. Leontidis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **7** (2002) 81–91.
80. D. Kovacevic, S. Van der Burgh, A. De Keizer i M. A. Cohen Stuart, *Langmuir* **18** (2002) 5607–5612.
81. S. Diziain, J. Dejeu, L. Buisson, D. Charraut, F. Membrey i A. Foissy, *Thin Solid Films* **516** (2007) 1–7.
82. R. A. McAloney, M. Sinyor, V. Dudnik, M. Cynthia Goh, *Langmuir* **17** (2001) 6655–6663.
83. J.-L. Menchaca, B. Jachimska, F. Cuisinier i E. Pérez, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **222** (2003) 185–194.
84. A. Salehi i R. G. Larson, *Macromolecules* **49** (2016) 9706–9719.
85. *4- Instruction Manual for 90Plus/BI-MAS. Multi Angle Particle Sizing Option Operation Manual*, Brookhaven Instruments Corporation, New York, 1995.
86. *Brookhaven Instruments Corporation ZetaPlus*, Brookhaven Instruments Corporation,

- New York, 2002.
87. S. Gaisford i M. A. A. O'Neill, *Pharmaceutical Isothermal Calorimetry*, Informa Healthcare USA, Inc. New York, 2007.
 88. M. C. Dixon, *J. Biomol. Tech.* **19** (2008) 151–158.
 89. T. Kremer, D. Kovačević, J. Salopek i J. Požar, *Macromolecules* **49** (2016) 8672–8685.
 90. Y. Marcus, *Ion properties*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1997.
 91. M. Salomäki, I. A. Vinokurov i J. Kankare, *Langmuir* **21** (2005) 11232–11240.
 92. J. Fu, H. M. Fares i J. B. Schlenoff, *Macromolecules* **50** (2017) 1066–1074.
 93. Q. Wang i J. B. Schlenoff, *Macromolecules* **47** (2014) 3108–3116.
 94. H. M. Fares i J. B. Schlenoff, *Macromolecules* **50** (2017) 3968–3978.
 95. J. Smiatek, A. Wohlfarth i C. Holm, *New J. Phys.* **16** (2014)
 96. J. Desbrieres i M. Rinaudo, *Eur. Polym. J.* **17** (1981) 1265–1269.
 97. S. K. Chatterjee i K. R. Sethi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **21** (1983) 1045–1052.

§ 8. ŽIVOTOPIS

Jasmina Salopek rođena je 15. srpnja 1987. u Ogulinu. Osnovnu školu i opću gimnaziju završila je u Ogulinu. 2009. godine završila je preddiplomski, a 2011. diplomski studij kemije na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Tijekom diplomskog studija nagrađena je medaljom Kemijskog odsjeka za izvrstan uspjeh u studiranju te posebnom Rektorovom nagradom za popularizaciju znanosti. Od jeseni 2011. godine zaposlena je na Zavodu za fizikalnu kemiju na Kemijskom odsjeku kao stručna suradnica u nastavi. Iste godine upisuje poslijediplomski studij kemije. Od tada sudjeluje u nastavi Zavoda za fizikalnu kemiju koja obuhvaća seminarsku i praktikumsku nastavu. Bila je neposredni voditelj dva diplomatska rada. Više je puta sudjelovala u organizaciji događanja vezanih za popularizaciju znanosti poput Otvorenog dana kemije te Čarolija u kemiji. Sudjelovala je na različitim domaćim i međunarodnim znanstvenim skupovima i radionicama, od kojih se posebno ističe sudjelovanje na 31. Konferenciji Europskog društva za koloidnu i međupovršinsku kemiju, Madrid, 2017. s usmenim priopćenjem. Koautor je 6 znanstvenih radova, od kojih su tri vezana uz temu doktorske disertacije.

Popis objavljenih znanstvenih radova:

1. J. Salopek, N. Kallay i D. Kovačević, *Croatia Chemica Acta*, **85** (2012) 553–558.
2. T. Kremer, D. Kovačević, J. Salopek i J. Požar, *Macromolecules*, **49** (2016) 8672–8685.
3. D. Kovačević, R. Pratnekar, K. Godič Torkar, J. Salopek, G. Dražić, A. Abram i K. Bohinc, *Polymers*, **8** (2016) 345:1–345:12.
4. J. Požar, J. Salopek, M. Poldrugáč i D. Kovačević, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **510** (2016) 159–168.
5. M. Kasper, L. Traxler, J. Salopek, H. Grabmayr, A. Ebner i F. Kienberger, *Biosensors*, **6** (2016) 23:1–23:13.
6. J. Salopek, A. Sadžak, D. Kuzman, J. Požar i D. Kovačević, *Croatia Chemica Acta*, **90** (2017) 281–287.