Polielektroliti: svojstva i primjena

Đonlagić, Antonio

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:217:410075

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Antonio Đonlagić

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

POLIELEKTROLITI: SVOJSTVA I PRIMJENA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Davor Kovačević

Zagreb, 2018. godina.

Datum predaje prve verzije Završnog rada: 15. rujna 2018.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita: 21. rujna 2018.

Mentor rada: prof. dr. sc. Davor Kovačević Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK VII
§ 1. UVOD 1
§ 2. POLIELEKTROLITI U OTOPINI I NA POVRŠINI 4
2.1. Polielektroliti u otopini 4
2.1.1. Općeniti opis polielektrolita u otopini *4*
2.1.2. Oosawin dvofazni model *7*
2.2. Polielektroliti na površini 11
§ 3. ODREĐIVANJE MOLARNE MASE POLIELEKTROLITA 16
3.1. Viskozimetrija 16
3.1.1. Uvodni pojmovi *16*
3.1.2. Teorijski opis viskoznosti *16*
3.1.3. Kapilarni viskozimetri *18*
3.2. Interpretacija intrinzične viskoznosti 21
3.2.1. Mark-Houwinkova jednadžba *21*
3.2.2. Flory-Foxova jednadžba *23*
3.2.3. Stockmayer-Fixmanova jednadžba *25*
3.3. Osmometrija 26
3.3.1. Osmotski tlak *26*
3.4. Sedimentacija 28
§ 4. PRIMJENE POLIELEKTROLITA 32
4.1. Općenito 32
4.2. Flokulacija 33
4.3. Pojačana stabilizacija 33
§ 5. LITERATURNI IZVORI XXXV

§ Sažetak

Polielektroliti su polimeri čije ponavljajuće jedinice nose ionsku i/ili ionizabilnu grupu. Oni disociraju u vodenim otopinama te tako postaju električki nabijeni. Svojstva polielektrolita su slična svojstvima elektrolita i polimera. Poput elektrolita, otopine polielektrolita vode struju. Poput ostalih polimera, polielektroliti su molekule velike molarne mase ($M \geq 1{,}0\times10^4$) te su njihove otopine viskozne.

Viskoznost je povezana s molarnom masom polielektrolita te mjerenjem viskoznosti možemo izravno ustanoviti molarnu masu polielektrolita. Mjerenjem osmotskog tlaka otopine polielektrolita također možemo ustanoviti molarnu masu polielektrolita. Biološke molekule poput polipeptida/proteina i DNA također smatramo polielektrolitima. Sedimentacija se često koristi za određivanje molarne mase bioloških polielektrolita.

Teorijski opis polielektrolita u otopini razlikuje se od opisa nenabijenih polimera. Polielektroliti se mogu adsorbirati na nabijene površine i tako možemo modelirati svojstva kemijskog sustava. Prirodni i sintetički polielektroliti nalaze primjenu u znanosti i industriji, pa čak i u svakodnevnom životu.

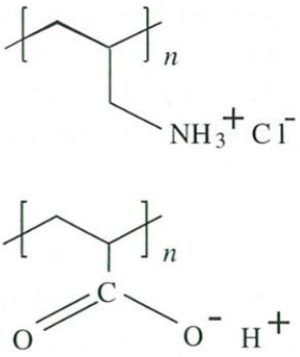
§ 1. UVOD

Po IUPAC-ovoj definiciji, polielektrolitne molekule su makromolekule u kojima značajan udio konstituirajućih jedinica posjeduje ionsku i/ili ionizabilnu grupu (tj. posjeduje električki naboj ili ga disocijacijom može dobiti).[1] Dakle, polielektroliti su makromolekule koje otopljene u polarnim otapalima (poput vode) imaju velik broj nabijenih grupa kovalentno vezanih za njih.[2] Homogeni polielektroliti posjeduju samo jednu vrstu nabijene grupe. Kopolimeri/heterogeni polielektroliti posjeduju više različitih ponavljajućih jedinica. Ako polielektrolit posjeduje i pozitivno i negativno nabijene grupe kovalentno vezane za njega, takav polielektrolit zovemo poliamfolitom. Polipeptidi (proteini) su primjer prirodnih poliamfolita. Polielektroliti se otapaju u vodi, mogu bubriti i vezati velike količine vode za sebe te jako interagirati sa suprotno nabijenim površinama (npr. metalni oksidi; SiO_2) i makromolekulama.[2]

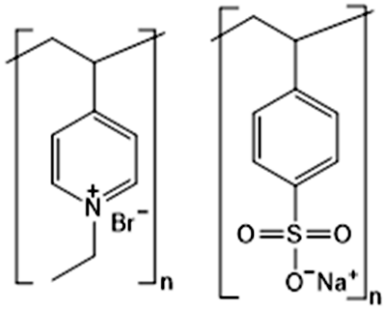
Polielektroliti u otopinama postaju nabijeni bilo adsorpcijom iona iz otopine bilo disocijacijom ionizabilnih skupina polielektrolita. Kao i obični elektroliti, polielektroliti se dijele na slabe (slika 1.) i jake (slika 2.). Slabi polielektroliti su oni koji slabo disociraju u otopini te ne posjeduju velik broj nabijenih skupina. Jaki polielektroliti (skoro) u potpunosti disociraju u otopinama. U tablici 1. dan je općenit pregled polielektrolita te njihova klasifikacija. Disocijacija slabih polielektrolita jako ovisi o pH otopine te o ionskoj jakosti otopine. Naboj jakih polielektrolita ne ovisi o pH.[2]

Tablica 1. Ionizirajuće skupine u polielektrolitima i njihova kiselo-bazna svojstva. Tablica je preuzeta i prevedena iz ref. 2.

Skupina	**Reakcija**	**intrinzični p*K***	**primjeri**
slaba kationska			
$-NH_2$ (alifatski)	$-NH_3^+ \rightleftharpoons -NH_2 + H^+$	10,5-11	poli(alilamin)
$-NR_2$ (alifatski)	$-NR_2H^+ \rightleftharpoons -NR_2 + H^+$	10,6	poli(dimetilaminoetilmetakrilat) poli(etilen imin)
$-\phi-NH_2$ (aromatski)	$-\phi-NH_3^+ \rightleftharpoons \phi-NH_2 + H^+$	4,5-5	poli(vinilanilin)
–Piridin (≡ N:)	≡N: ≡ NH⁺ ⇌ ≡N: + H⁺	5,3	poli(vinilpiridin)
jaka kationska			
$-NR_4^+$	–	–	poli(dialil dimetil amonijev klorid)
slaba anionska			
–COOH	$-COOH \rightleftharpoons -COO^- + H^+$	4-5	poli(akrilna kiselina)
$-PO_4H_2$	$-PO_4H_2 \rightleftharpoons -PO_4H^- + H^+$	0-1	fosfatni esteri polisaharida
$-PO_4H_2$	$-PO_4H_2 \rightleftharpoons -PO_4H^- + H^+$	0-1	DNA
jaka anionska			
$-SO_3H$	$-SO_3H \rightleftharpoons -SO_3^- + H^+$	-	poli(stirensulfonska kiselina), karaginan



Slika 1. Primjeri slabih polielektrolita; gore: poli(alilamin hidroklorid) (PAH); dolje: poli(akrilna kiselina) (PAA); n označava broj ponavljajućih monomernih jedinica. Slika je preuzeta iz ref. 3.



Slika 2. Primjeri jakih polielektrolita, lijevo: poli(N-metil-4-vinilpiridinijev bromid) (P4VP); desno: poli(natrijev stirensulfonat) (PSS), n označava broj ponavljajućih monomernih jedinica. Autorica ilustracija: dr. sc. Jasmina Salopek.

Postoji velik broj različitih osnovnih kostura polielektrolita: vinilni i alilni; poliesterski, polieterski, polisaharidni, polipeptidni te poliimini gdje je nabijena skupina dio ugljikovog kostura polielektrolita. Iako su neki kosturi hidrofilni (npr. polisaharidi), većina njih je hidrofobna te se ne bi otopili u vodi (ili nekom drugom polarnom otapalu) kad ne bi posjedovali velik broj nabijenih skupina. Kopolimeri mogu imati najveći naboj koliko imaju ionizabilnih jedinica u sebi (tj. koliko ponavljajućih jedinica ima nabijenu skupinu). Takvi su polimeri također polielektroliti te se nazivaju heterogenim polielektrolitima.[2]

Iako će ovdje biti dani teorijski opisi sintetičkih polielektrolita, valja imati na umu da postoje prirodni polielektroliti koje proizvode biljke, bakterije i životinjske stanice. Polisaharidi (npr. karagenan) su primjer polielektrolita. Najpoznatiji su prirodni polielektroliti RNA i DNA koji posjeduju nabijene fosfatne skupine. Polipeptidi i proteini posjeduju nabijene skupine te se također mogu smatrati (jako kompliciranim) polielektrolitima.[2]

§ 2. POLIELEKTROLITI U OTOPINI I NA POVRŠINI

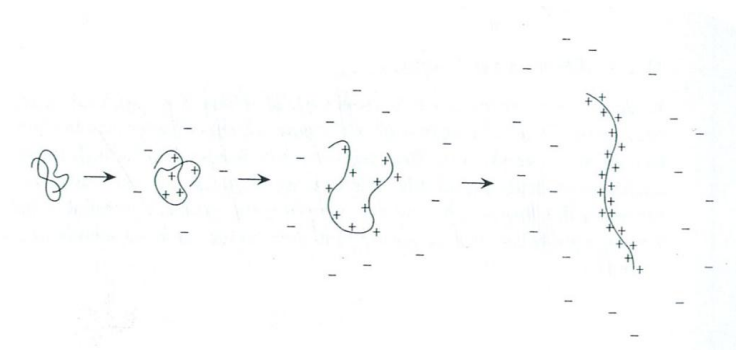
2.1. Polielektroliti u otopini

2.1.1. Općeniti opis polielektrolita u otopini

U otopini, polielektroliti mogu postati nabijeni dvama mehanizmima:

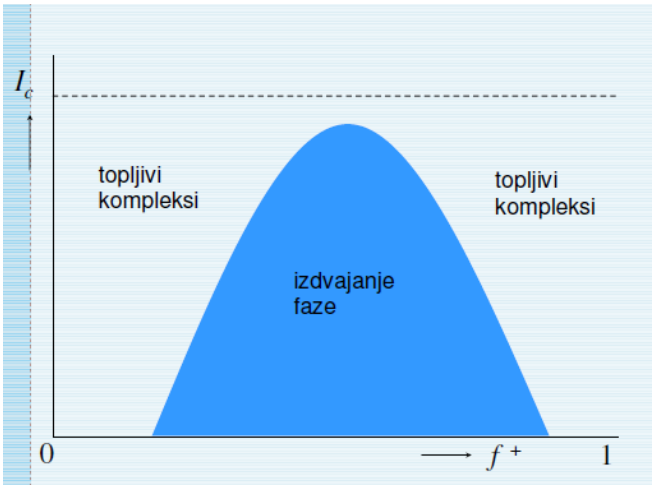
1.) ioni iz otopine mogu se vezati za njih,
2.) može doći do disocijacije površinskih skupina.

Poliamini mogu vezati proton iz otopine te tako postati pozitivno nabijeni, dok kod polikarboksilnih kiselina može doći do disocijacije i one postaju negativno nabijene.
Kao i kod molekula male molarne mase, i kod polielektrolita pokretačka je snaga električnog nabijanja razlika Gibbsove energije između vezanog (nedisociranog) i slobodnog (disociranog) stanja. Proces 1.) entropijski je nepovoljan (smanjuje se entropija sustava), dok je proces 2.) entropijski povoljan, tj. dovodi do povećanja ukupne entropije sustava. Električne se sile uvijek opiru nastajanju naboja. U ravnoteži, prestaje dodatno nabijanje, Gibbsova je energija najmanja i negativna, a električni se dvosloj spontano stvori oko polielektrolita. Za polielektrolite je tipično da njihovo ravnotežno stanje ovisi o bubrenju polielektrolita. Spontano odjeljivanje naboja dovodi do stvaranja lančanog naboja te jednakog, ali suprotno nabijenog protunaboja. U otopinama bez dodanog elektrolita, oko polielektrolitnog lanca nalaze se samo protuioni nastali disocijacijom s polielektrolita.[2] Iako se protuioni nalaze u blizini polielektrolitnog lanca, razlika kemijskog potencijala odvlači protuione u područje otopine gdje je koncentracija protuiona mala. Kako se otopina polielektrolita razrjeđuje, tako protuioni „bježe“ u ostatak otopine te se zbog toga polielektrolitni lanac širi iz konformacije nasumične zavojnice u približno linijsku konformaciju (slika 3.) jer se naboji na polielektrolitu međusobno odbijaju. Posljedično dolazi do povećanja viskoznosti otopine polielektrolita zato što se kostur polielektrolita širi te postaje približno štapićast pri velikom razrjeđenju. Taj se učinak naziva polielektrolitnim učinkom.[4]



Slika 3. Prikaz polielektrolitnog učinka pri kojem se kostur polielektrolita iz konformacije zavojnice postepeno širi u približno štapićastu strukturu pri razrjeđenju zbog difuzije protuiona u ostatak otopine što ostavlja izolirane naboje na kosturu polielektrolita koji se međusobno odbijaju; slika prikazuje proces pri razrjeđenju s lijeva na desno. Slika je preuzeta iz ref. 4.

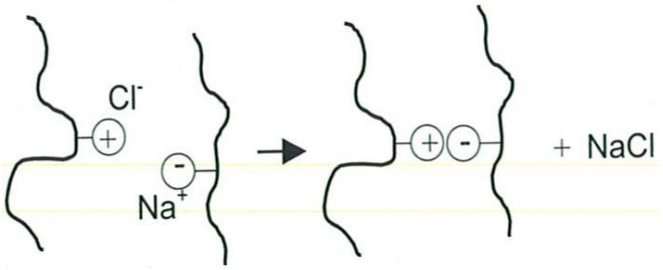
Ukoliko su u vodenoj otopini prisutni polikation i polianion, može doći do izdvajanja faze, tj. polielektrolitni kosturi postati će dio netopljive faze, dok će se njihovi protuioni naći u topljivoj fazi otopine (slike 4. i 5.).[2,5] Do izdvajanja faza dolazi zato što se polikation i polianion kompleksiraju (slika 6.), tj. ionski se sparuju.[6] Također, valja imati na umu da su kosturi polielektrolita poprilično hidrofobni te im je entropijski povoljnije da se nalaze u hidrofobnoj sredini negoli okruženi vodom (slično kao npr. molekule masti i/ili ulja koje pokušavamo otopiti u vodi). Polielektroliti ostvaruju kompleksiranjem približno lokalnu hidrofobnu sredinu dok su im polarne, tj. nabijene skupine međusobno sparene. Uz to, zbog toga što su polielektroliti makromolekule, mogu ostvariti brojne van der Waalsove interakcije što će također pospješit izdvajanje faza u vodenoj otopini. Pri velikoj ionskoj jakosti, tj. pri velikoj koncentraciji dodanog elektrolita (poput NaCl), smjesa će biti topljiva u vodi te neće doći do izdvajanja faze (slika 4.).[1]



Slika 4. Fazni dijagram smjese polikationa i polianiona u vodi. Apscisa predstavlja množinski udio polikationa (f^+) u otopini, dok ordinata predstavlja ionsku jakost. Iz faznog dijagrama vidljivo je da se izdvajanje faze odvija pri približno ekvimolarnim množinama polielektrolita pri širokom rasponu ionske jakosti otopine, tj. neće doći do izdvajanja faza samo pri visokoj ionskoj jakosti ukoliko su množine polikationa i polianiona jednake. Slika je preuzeta iz ref. 1.



Slika 5. Shematski prikaz solvatacije i izdvajanja faze smjese polielektrolita pri konstantnoj ionskoj jakosti otopine. Koncentracija polianiona mijenja se s lijeva na desno. Pri ekvimolarnim količinama polikationa i polianiona, nastaju netopljivi agregati, tj. dolazi do izdvajanja faze (središnji dio slike). Slika je preuzeta iz ref. 1.



Slika 6. Shematski prikaz nastajanja ionskog para i kompleksiranja između polikationa i polianiona. Prilikom ionskog sparivanja, otpušta se ionski spoj (u ovom slučaju NaCl). Slika je preuzeta iz ref. 6.

2.1.2. Oosawin dvofazni model

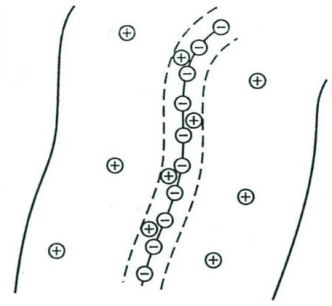
Za početak, pretpostavlja se da je polielektrolitna konfiguracija barem lokalno štapićasta te da je koncentracija dodanog elektrolita 0 ili zanemarivo mala. Zbog toga što nema dodanog elektrolita, ne postoji neko dobro definirano područje glavnine koncentracije iona koje bi se moglo uzeti kao referentna točka (tj. za definiranje 0 elektrostatskog potencijala). Umjesto toga model za električni dvosloj u izostanku dodanog elektrolita ovisi o definiranju određenog volumena u kojem su protuioni zatočeni, tzv. ćelije. Volumen ćelije povezan je s koncentracijom polielektrolita.[2]

Oosawin dvofazni model omogućuje procjenu udjela f slobodnih protuiona, dok se za preostali udio $1 - f$ pretpostavlja da je elektrostatički vezan u cilindrično područje polumjera a blizu polielektrolitnog lanca. Nadalje se pretpostavlja da se slobodni ioni kreću unutar cilindričnog područja $a < r < R$. Vrijednost radijusa R dana je preko volumnog udjela lanca φ koji za ovaj model iznosi:

$$\varphi = \frac{a^2}{R^2} \quad (2.1.2.1)$$

Za opis Oosawinog dvofaznog modela, pretpostavit će se da je polielektrolit PSS (slika 3.). Pretpostavka je opravdana zato što Oosawin dvofazni model objašnjava ponašanje jakog polielektrolita (PSS je jaki polielektrolit) u otopini bez dodanog elektrolita. Nadalje, pretpostavlja se da PSS ima konstantnu linijsku gustoću naboja $-\nu$ (ν je pozitivna veličina, tj $\nu > 0$) elementarnih naboja e po jedinici duljine. Opis Oosawinog dvofaznog modela bio bi

identičan kad bi se umjesto PSS-a razmatrao jaki polielektrolit s pozitivno nabijenim kosturom poput poli(-N-etil-4-vinilpiridinijevog bromida) ((P4VP); slika 2.), s jedinom razlikom što bi takav polielektrolit imao konstantnu linijsku gustoću naboja ν (tj. predznak bi bio +, ne –). Koncentracija protuiona i elektrostatski potencijal ψ kontinuirane su funkcije udaljenosti r od linijskog naboja u središtu zamišljenog valjka (geometrija Oosawinog dvofaznog modela; slika 3.). Pretpostavlja se da su kondenzirani protuioni unutar zamišljenog valjka polumjera a konstantne koncentracije c_{cond}, dok su slobodni ioni u području između a i R konstante koncentracije c_{free}.



Slika 7. Geometrija Oosawinog dvofaznog modela. Kondenzirani protuioni kreću se unutar valjka polumjera a. Slobodni protuioni kreću se unutar volumena omeđenog unutrašnjim cilindrom radijusa a i vanjskim cilindrom radijusa R. Slika je preuzeta iz ref. 2.

Koncentracija protuiona i elektrostatski potencijal ψ kontinuirane su funkcije udaljenosti r od linijskog naboja u središtu zamišljenog valjka (geometrija Oosawinog dvofaznog modela; slika 3.). Pretpostavlja se da su kondenzirani protuioni unutar zamišljenog valjka polumjera a konstante koncentracije c_{cond}, dok su slobodni ioni u području između a i R konstante koncentracije c_{free}. Koncentracija kondenziranih protuiona približno iznosi:

$$c_{\text{cond}} \approx \frac{(1-f)\nu}{N_{\text{A}}\pi \text{R}^2} \quad (2.1.2.2)$$

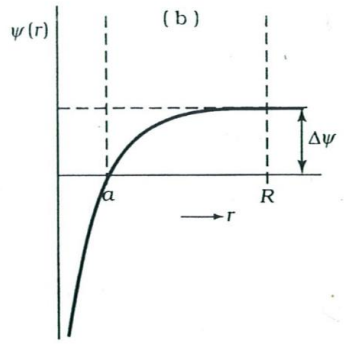
dok koncentracija slobodnih protuiona približno iznosi:

$$c_{\text{free}} \approx \frac{f\,\nu}{N_{\text{A}}\,\pi\,\text{a}^2} \quad (2.1.2.3)$$

N_A je Avogadrova konstanta. Pretpostavlja se da elektrostatski potencijal unutar valjka radijusa a iznosi ψ_a, a elektrostatski potencijal u cilindričnom području između a i R iznosi ψ_R. Razdioba protuiona kroz oba područja dana je Boltzmannovom razdiobom:

$$\frac{c_{\text{free}}}{c_{\text{cond}}} = \frac{f}{1-f}\frac{1}{\varphi} \approx e^{\frac{-e\Delta\psi}{kT}} \quad (2.1.2.4)$$

gdje je k Boltzmannova konstanta, T termodinamička temperatura, a $\Delta\Psi$ prosječna razlika potencijala između unutrašnjeg valjka polumjera a i vanjskog valjka polumjera R. Kako bi se mogla procijeniti ta razlika potencijala, unutarnji valjak smatra se linijskim nabojem s gustoćom naboja $-f\nu$ elementarnih naboja e po jedinici duljine koji daje kontinuirani potencijal $\psi(r)$ (slika 8.).



Slika 8. Odnos između potencijala $\psi(r)$ koji potječe od linijskog naboja jačine $-f\nu$ i razlike potencijala $\Delta\psi$ u Oosawinom dvofaznom modelu. Valja primijetiti da točka nultog potencijala nije definirana na ovom grafu (tj. sjecište osi nije ishodište koordinatnog sustava). Slika je preuzeta iz ref. 2.

Sad se može procijeniti da je:

$$\Delta\psi \approx \psi(R) - \psi(a) \quad (2.1.2.5)$$

Iz standardne elektrostatike slijedi:[2]

$$\frac{e\Delta\psi}{kT} = 2fx\ln\left(\frac{R}{a}\right) \quad (2.1.2.6)$$

gdje je *x* bezdimenzijski nabojni parametar definiran kao:

$$x \equiv l_B \nu \qquad (2.1.2.7)$$

l_B je Bjerrumova duljina koja je definirana jednadžbom:

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kT} \qquad (2.1.2.8)$$

ε_0 je dielektrična permitivnost vakuuma, a ε_r relativna dielektrična permitivnost medija. U vodi i vodenim otopinama pri sobnoj temperaturi (25 °C), $l_B \approx 0{,}7$ nm. Bjerrumova je duljina udaljenost pri kojoj je elektrostatska interakcija dvaju elementarnih naboja usporediva s termalnom energijom *kT* (tj. istog je reda veličine). Kombiniranjem jednadžbi 2.1.2.4 i 2.1.2.6 dobije se jednadžba kojom se može odrediti udio slobodnih protuiona *f*:

$$\frac{f}{1-f} = \varphi^{fx-1} \qquad (2.1.2.9)$$

U graničnom slučaju kada $\varphi \rightarrow 0$, jednadžba 2.1.2.9 ima diskontinuitet za $x = 1$:

$$f = \begin{cases} 1, & x < 1 \\ \frac{1}{x}, & x > 1 \end{cases} \qquad (2.1.2.10)$$

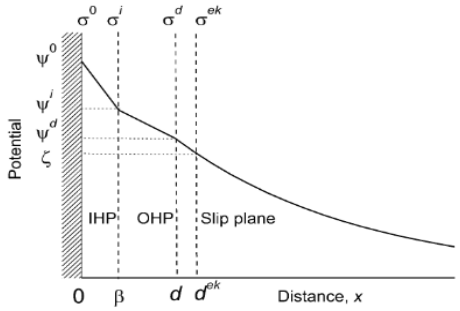
Kritična se vrijednost $x = 1$ označava s x_c te se ona dobije kad je linearna gustoća naboja ν također kritična. Kritična vrijednost linearne gustoće naboja iznosi:

$$\nu_c = \frac{1}{l_B} \qquad (2.1.2.11)$$

Oosawin dvofazni model predviđa da su svi protuioni pri beskonačnom razrjeđenju (tj. kad je $x < 1$) posve slobodni, dok će pri manjem razrjeđenju (tj. kad je $x > 1$) svaki dodatni naboj na lancu biti kompenziran elektrostatski zarobljenim protuionom.[2,7,8] Uvjet 2.1.2.9 i jednadžba 2.1.2.10 nazivaju se još Manningov granični zakon (*Manning limiting law*).[2]

2.2. Polielektroliti na površini

Polielektroliti se mogu adsorbirati na električki nabijene krute čestice i površine te je za osnovni opis njihovih fizikalno-kemijskih svojstava bitan model električnog dvosloja (DL – *double layer*), tj. Sternov model. U DL modelu polielektroliti su adsorbirani na površinu krute čestice (ili mjehurića plina ili kapljice tekućine). Prvi se sloj još naziva i nedifuzni sloj ili Sternov sloj. U drugom (difuznom) sloju nalaze se slobodni ioni koji se gibaju pod utjecajem električnog privlačenja/odbijanja i termalnog kretanja. Preciznije, nenabijeno područje između (krute) površine te područja hidratiziranih protuiona naziva se Sternov sloj[9], dok ioni izvan Sternovog područja čine tzv. Gouy, odnosno Gouy-Chapmanov sloj. Sternov sloj dijeli se na: 1.) unutrašnji Helmholtzov sloj (IHL – *Inner Helmholtz Layer*) omeđen površinom krute čestice i površine te unutarnjom Helmholtzovom plohom (IHP, P - *plane*) i 2.) vanjski Helmholtzov sloj (OHL, O - *outer*) omeđen IHP-om i vanjskom Helmholtzovom plohom (OHP). Grafički prikaz ovih slojeva dan je na slici 9.



Slika 9. Shematski prikaz potencijala i naboja pri pozitivno nabijenoj granici krute površine i otopine. Apscisa predstavlja udaljenost *x* od površine, a ordinata električni potencijal. Područje je između krute površine (električni potencijal ψ^0, površinska gustoća naboja σ^0) i IHP-a (na udaljenosti β od površine) bez naboja. IHP (električni potencijal ψ^i, površinska gustoća naboja σ^i) jest područje specifično adsorbiranih iona. Difuzni sloj počinje na udaljenosti $x = d$ (OHP) s potencijalom ψ^d i površinskom gustoćom naboja σ^d. Klizna (*slip*) ploha nalazi se na udaljenosti $x = d^{ek}$. Potencijal na kliznoj plohi naziva se elektrokinetički ili ζ-potencijal, elektrokinetička gustoća naboja na kliznoj plohi je σ^{ek}. Svi su potencijali definirani u odnosu na potencijal glavnine otopine (*bulk solution*) daleko od čvrste faze. Slika je preuzeta iz ref. 9.

Područje između $x = 0$ i $x = d$ ono je u kojem je ponašanje čestica određeno samo elektrostatskim silama. Kako je sustav kao takav elektroneutralan[9], nužno vrijedi:

$$\sigma^0 + \sigma^i + \sigma^d = 0 \qquad (2.2.1)$$

Električni potencijal na vanjskoj granici ψ^d naziva se Sternov potencijal. Karakteristična debljina DL je Debyeva duljina, κ^{-1} (koja u ovom modelu predstavlja debljinu električnog dvosloja).[10] Do prenabijanja površine (tj. do promjene predznaka ψ^d i ζ potencijala) doći će prilikom adsorpcije molekula (u ovom slučaju polielektrolita) suprotno nabijenih od površine. Naboj na međupovršini kruto-tekuće (tj. otopina) stvara se dvama mehanizmima:[2]

1.) kiselinsko-baznim reakcijama između funkcionalnih skupina krute površine i vodenih otopina,
2.) adsorpcijom nabijenih tvari iz otopine na krutu površinu

Elektroforetska pokretljivost određuje se mjerenjem brzine čestica v u električnom polju prema jednadžbi:

$$v = \mu E \qquad (2.2.2)$$

gdje μ predstavlja elektroforetsku pokretljivost, a E jakost električnog polja. Preuređivanjem jednadžbe (2.2.2) dobije se

$$\mu = v / E \qquad (2.2.3)$$

Kako je umnožak Debyeve duljine (κ) i polumjera čestice (a) najčešće puno veći od jedan:[9,11,12]

$$\kappa a >> 1$$

za računanje ζ-potencijala koristimo Smoluchowski model i jednadžbu

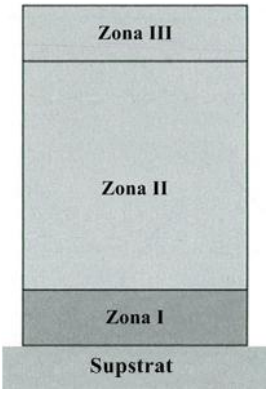
$$\mu = e\zeta / \eta \quad (2.2.4)$$

gdje je η viskoznost otapala. Uvrštavanjem (2.2.3) u (2.2.5) i preuređivanjem dobije se:

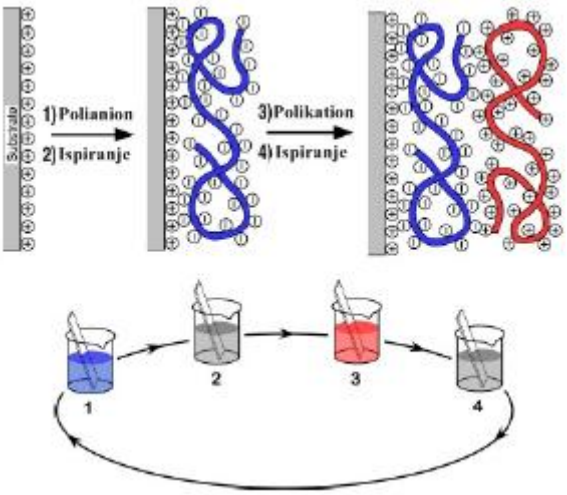
$$\zeta = v\eta / eE \quad (2.2.6)$$

Iz jednadžbe 2.2.6 vidljivo je kako se mjerenjem ζ-potencijala može ustanoviti je li došlo do uspješnog prenabijanja površine (tj. do uspješne adsorpcije polielektrolita na površinu) ukoliko je površina u pitanju npr. čestica silicijevog ili titanijevog dioksida - u mjernom uređaju (npr. Zeta Potential Analyser, Brookhaven Instruments Corporation) narine se konstantno električno polje *E* između elektroda, dok se viskoznost može izmjeriti ili pronaći u literaturi za dano otapalo pri određenoj temperaturi. Dakle, dovoljno je izmjeriti brzinu gibanja čestica (metalni oksid - adsorbirani polielektrolit) kako bi se ustanovilo je li došlo do uspješne adsorpcije polielektrolita.

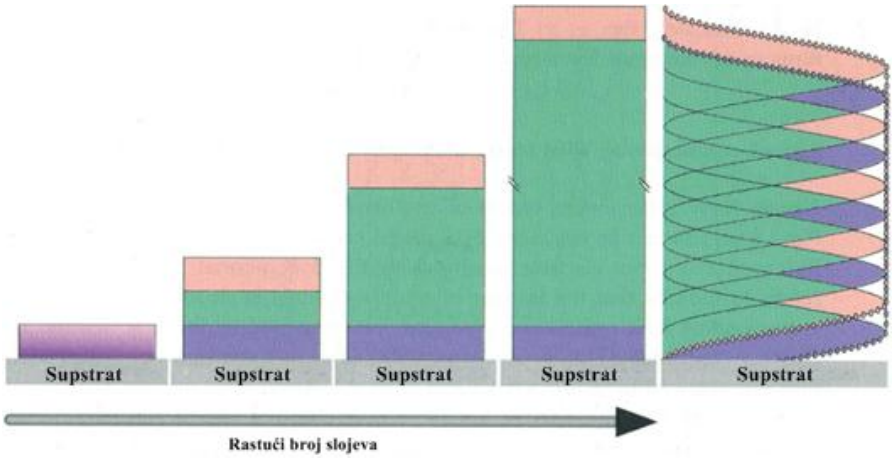
Adsorpcijom polielektrolita na krutu površinu moguće je nastajanje polielektrolitnih višeslojeva. Za teoretski opis zonskog modela polielektrolitnih višeslojeva (slike 10. i 12.), potrebno je pretpostaviti da su polielektroliti fleksibilni visoko nabijeni homopolimeri te da je stehiometrija polikationa i polianiona 1:1. U zonskom modelu polielektrolitnih višeslojeva, postoje tri zone: I, II i III. U zoni I nalazi se jedan ili nekoliko polielektrolitnih slojeva koji se nalaze neposredno uz supstrat (čvrsta površina ili čestica). Zona III sastoji se od jednog ili nekoliko slojeva polielektrolita koji se nalaze uz granicu višesloja/otopina (zrak). Zona II predstavlja glavninu cjelokupnog višesloja te na nju ne utječe površina ili granica višesloj/otopina (ili zrak).[13] Za zonu I najvažnije je da je prvi sloj polielektrolita suprotno nabijen od površine na koju je adsorbiran jer u suprotnom ne može doći do adsorpcije, a posljedično niti do nastajanja višesloja. Slaganje višeslojeva počinje adsorpcijom prvog polielektrolita. Sustav se zatim ispere i adsorbira se novi sloj polielektrolita koji mora biti suprotno nabijen prvotno adsorbiranom polielektrolitu. Postupak se nastavlja dalje dok se ne postigne željeni broj slojeva polielektrolita (slika 11.).[1,13]



Slika 10. Zonski model polielektrolitnih višeslojeva. Zona I nalazi se neposredno uz supstrat, zona II čini glavninu višesloja, dok je zona III neposredno uz granicu višesloj/otopina (ili zrak). Granica između zona u stvarnosti je difuzna, a ne jasno odijeljena kao na ovoj slici (na slici su granice jasno odijeljene zbog preglednosti).[13] Slika je preuzeta iz ref. 13.



Slika 11. Gore: pojednostavljeni molekularni prikaz prva dva koraka adsorpcije polielektrolita (tj. nastajanja prva dva sloja višesloja) počevši od pozitivno nabijenog supstrata. Elektrostatske privlačne sile pokreću proces. Protuioni su izostavljeni zbog jasnoće. Dolje: Shema pripreme polielektrolitnih višeslojeva s pločicom sa supstratom i laboratorijskom čašom. Koraci 1 i 3 predstavljaju adsorpciju polianiona, odnosno polikationa, dok koraci 2 i 4 predstavljaju ispiranje pločice od neadsorbiranog (ili slabo adsorbiranog) polielektrolita. Ova četiri koraka predstavljaju jednostavnu shemu nastajanja najjednostavnijeg slučaja višeslojeva $(A/B)_n$ gdje A i B predstavljaju poliion (polikation, odnosno polianion), dok n predstavlja broj ciklusa 1-4.[13] Slika je preuzeta iz ref. 1.



Slika 12. Širenje polielektrolitnog višesloja. Prvi par supstrat-polielektrolit prikazan je sasvim lijevo. Nakon što nastanu sve tri zone, daljnjom adsorpcijom polielektrolita širi se zona II. Sasvim desno: model pojedinačnih, ali preklapajućih polielektrolitnih lanaca. U ovom modelu dolazi do preklapanja naboja kod 50% segmenata polielektrolitnog lanca. Na prikazu sasvim desno vidi se difuzna narav višeslojeva te da ne postoji jasna granica između zone I i II te zone II i III. Legenda: tamno plavo - zona I, zeleno - zona II, ružičasto - zona III. Slika je preuzeta iz ref. 13.

Iako nastajanjem višeslojeva dolazi do kompenzacije naboja između pojedinačnih slojeva, valja imati na umu kako u sustavu postoje protuioni čija se glavnina vjerojatno nalazi u zoni III. Granice između zona nisu jasne, već dolazi do preklapanja između pojedinih slojeva (slika 12.). Iako se glavnina protuiona vjerojatno nalazi u zoni III, postoji mogućnost da se mala koncentracija protuiona nalazi u zoni I. Model triju zona je valjan samo ukoliko postoji dovoljan broj slojeva. Naime, pri malom broju slojeva, zona I i zona III neće postići svoju konačnu debljinu, dok zone II uopće neće ni biti. Zona II nastaje tek kada zone I i III postignu svoju konačnu kompoziciju i debljinu. Daljnjim dodavanjem slojeva širit će se zona II, a ne zona III. Naime, prilikom dodatka novog sloja u sustav, sloj koji je prethodno bio na difuznoj granici zona II i III bit će predaleko od površine višesloja (tj. od granice višesloj/otopina (ili zrak)) te posljedično neće „osjećati utjecaj“ novododanog sloja i granice sustava. Zbog toga dodatak novog sloja ne širi zonu III, već pomiče granicu između zone II i zone III prema novododanom sloju, tj. prema granici višesloj/otopina (ili zrak).[13]

§ 3. ODREĐIVANJE MOLARNE MASE POLIELEKTROLITA

3.1. Viskozimetrija

3.1.1. Uvodni pojmovi

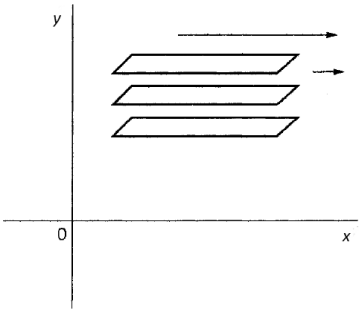
Za početak, treba se razmotriti gibanje tijela u prostoru na kojeg djeluju vanjske sile. Ukoliko je vektorski zbroj sila veći od 0 u nekom smjeru, tijelo će imati akceleraciju u smjeru rezultantne sile (2. Newtonov zakon). Ukoliko je vektorski zbroj sila koje djeluju na tijelo 0, tijelo će biti pod stresom. Ako tijelo nije kruto tijelo, deformirat će se pod utjecajem vanjskih sila, tj. bit će napregnuto. Takvo tijelo naziva se viskoelastičnim tijelom. Polimeri (posljedično, i polielektroliti kao podskup polimera) su viskoelastična tijela. Mehanička svojstva polimera možemo opisati trima parametrima/veličinama (*quantity*):

1. (smicajni) stres (*stress*) σ
2. (smicajno) naprezanje (*strain*) ε
3. krutost (*rigidity*) E

Kako je oznaka za površinsku nabijenost (tj. omjer naboja po površini) i stres identična, u daljnjem će tekstu u svakoj jednadžbi biti dano objašnjenje radi li se o stresu ili površinskoj nabijenosti. U ovom će poglavlju σ će označavati stres. Viskoznost je povezana sa smicajnim stresom σ i smicajnim naprezanjem ε. Viskoelastičnost je povezana sa svima trima parametrima. U nastavku teksta pažnja će biti posvećena samo veličinama vezanima za viskoznost (dakle smicajni stres i smicajno naprezanje).[14]

3.1.2. Teorijski opis viskoznosti

Kako bi se bolje definirali smicajni stres, smicajno naprezanje i viskoznost, promatrat će se fluid kao hrpa nagomilanih paralelnih ploča odvojenih jednih od drugih u y koordinati u Kartezijevom koordinatnom sustavu. Ploče se gibaju u smjeru x osi različitim brzinama. (slika 13.) Svaka ploča djeluje nekom silom na ploču ispod sebe.[14]



Slika 13. Fluid kao hrpa paralelnih ploča. Slika je preuzeta iz ref. 14

Smicajni stres σ omjer je sile *F* po površini *A*:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.1.2.1)$$

Smicajno naprezanje ε derivacija je koordinate *x* po koordinati *y*:

$$\varepsilon = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}y} \quad (3.1.2.2)$$

Viskoznost η omjer je smicajnog stresa i promjene smicajnog naprezanja u vremenu *t*:

$$\eta = \frac{\sigma}{\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t}} \quad (3.1.2.3)$$

Promjena smicajnog naprezanja u vremenu može se raspisati kao:

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}y}\right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right) = \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}y} \quad (3.1.2.4)$$

gdje je *v* brzina fluida. Uvrštavanjem jednadžbe (3.1.2.4) u jednadžbu (3.1.2.3) dobiva se:

$$\eta = \frac{\sigma}{\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}y}} \quad (3.1.2.5)$$

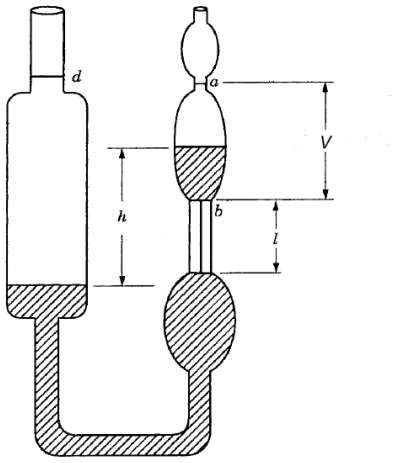
Fluid koji se ponaša u skladu s jednadžbom (3.1.2.5) naziva se Newtonovskim fluidom (*Newtonian fluid*). Fluid koji se ne ponaša u skladu s jednadžbom (3.1.2.5) nazivamo ne-Newtonovskim fluidom (*non-Newtonian fluid*). Otopine polimera mogu biti oba tipa. U ovom će radu biti posvećena pažnja samo polielektrolitima koji se u otopini ponašaju u skladu s jednadžbom (3.1.2.5).

3.1.3. Kapilarni viskozimetri

Viskozimetri koji se najčešće koriste za proučavanje otopina polimera su:

1. Ostwaldov
2. Fenskijev
3. Ubbelohdeov

Mjerenje u svakom od navedenih viskozimetara temelji se na protoku otopine kroz cijev. Detaljnije će biti opisan Ostwaldov viskozimetar (slika 14.).



Slika 14. Ostwaldov viskozimetar. Slika je preuzeta iz ref. 14

Vrijeme protoka tekućine t kroz kapilaru duljine l jednako je vremenu potrebnom da se meniskus spusti iz razine a u razinu b; t je vrijeme isticanja tekućine iz mjehura (*bulb*). Razliku tlaka p između dva kraja tekućine s visinskom razlikom h može se izračunati preko jednadžbe:

$$p = \rho g h \quad (3.1.3.1)$$

gdje je g gravitacijska akceleracija (akceleracija tijela u slobodnom padu), a ρ gustoća tekućine. Viskoznost se može izračunati preko Poiseuilleovog zakona:[4,14]

$$\eta = \frac{\pi r^4 t p}{8 V l} \quad (3.1.3.2)$$

gdje je *r* polumjer kapilare, a *V* volumen mjehura (slika 14.). Uvrsti li se jednadžbu 3.1.3.1 u jednadžbu 3.1.3.2 dobiva se:

$$\eta = \frac{\pi r^4 t \rho g\, h}{8 V l} \quad (3.1.3.3)$$

Ukoliko se grupiraju sve konstante iz jednadžbe 8 ($\pi g/8$) te sve veličine iz jednadžbe 3.1.3.3 koje se odnose na specifični viskozimetar (*V*,*l*,*r*) u jednu kalibracijsku konstantu *A'*, jednadžba 3.1.3.3 može se napisati u jednostavnijem obliku

$$\eta = A' h \rho t \quad (3.1.3.4)$$

Vidljivo je da jednadžba 3.1.3.4 ima dvije varijable: visinsku razliku h i vrijeme protoka *t*. Kako bi mjerenje Ostwaldovim viskozimetrom bilo uspješno, za svako mjerenje mora se uliti tekućine/otopine do oznake d kako bi h bio konstanta za svako mjerenje. Tada se A' i h mogu grupirati u novu konstantu *A* te se dobiva:[4,14]

$$\eta = A \rho t \quad (3.1.3.5)$$

Ukoliko je otopina proučavanog polielektrolita jako razrijeđena, umjesto gustoće otopine može se koristiti gustoća otapala.[14] Zbog velike razrijeđenosti, neće doći do većih pogrešaka u mjerenju. Primjenom Ostwaldovog viskozimetra i jednadžbe 3.1.3.5, može se izmjeriti viskoznost otapala i viskoznost otopine polielektrolita. Omjer viskoznosti otopine i otapala daje relativnu viskoznost η_r:

$$\eta_r = \frac{\eta_{otopina}}{\eta_{otapalo}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{A\rho t}{A\rho_0 t} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \quad (3.1.3.6)$$

Ako je otopina polielektrolita jako razrijeđena, može se uvesti aproksimaciju $\rho = \rho_0$; tada se jednadžba 3.1.3.6 pojednostavljuje zato što relativna viskoznost postaje omjer vremena protoka otopine i otapala:[4,14]

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (3.1.3.7)$$

Specifičnu viskoznost η_{sp} dobije se umanjivanjem relativne viskoznosti za jedan:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (3.1.3.8)$$

Intrinzična viskoznost $[\eta]$ definirana je jednadžbom:

$$[\eta] = \lim_{\gamma \to 0} \frac{\eta_{sp}}{\gamma} = \lim_{\gamma \to 0} \left(\frac{1}{\gamma} \ln \frac{\eta}{\eta_0}\right) = \lim_{\gamma \to 0} \left(\frac{1}{\gamma} \ln \eta_r\right) \quad (3.1.3.9)$$

gdje je γ masena koncentracija otopine polielektrolita.[4,14] Intrinzična viskoznost upućuje na intrinzičnu mogućnost polimera za povećanjem viskoznosti otapala u kojem se dani polimer nalazi pri određenoj temperaturi.[4]

Veza između specifične viskoznosti otopine polielektrolita masene koncentracije γ i intrinzične viskoznosti dana je beskonačnom sumom:

$$\eta_{sp} = k_0[\eta]\gamma + k_1[\eta]^2\gamma^2 + k_2[\eta]^3\gamma^3 + \ldots \quad (3.1.3.10)$$

odnosno:

$$\eta_{sp} = \sum_i k_{i-1}[\eta]^i\gamma^i$$

gdje k_i predstavljaju bezdimenzijske konstante, a $k_0 = 1$. Ako je otopina polielektrolita razrijeđena, tj. ako je $[\eta]\gamma \ll 1$, jednadžba 3.1.3.10 može se pojednostaviti zanemarivanjem članova $i \geq 3$. Ukoliko se tako modificirana jednadžba 3.1.3.10 podijeli s γ, dobit će se reducirana viskoznost η_{red}:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{\gamma} = [\eta] + k_H[\eta]^2\gamma \quad (3.1.3.11)$$

Jednadžba 3.1.3.11 naziva se Hugginsovom jednadžbom.[2,4,14] Hugginsova konstanta k_H ($k_H = k_1$) u suštini je neovisna o molarnoj masi. Najmanja moguća vrijednost Hugginsove konstante iznosi 0,3 te ona upućuje na dobar (tj. dobro topljiv) par polimer - otapalo. Najveća moguća vrijednost Hugginsove konstante iznosi 0,5 te ona upućuje na loš par polimer - otapalo.[4] Iz matematike[4,15] je poznato da se za $|x| < 1$ može izraz $\ln(1 + x)$ razviti u red:

$$\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \ldots$$

Tada se za razrijeđene otopine polielektrolita $(\eta_{sp} \ll 1)$ može napisati jednadžba:

$$\ln \eta_r = \ln(1 + \eta_{sp}) \approx \eta_{sp} - \frac{1}{2}\eta_{sp}^2 \quad (3.1.3.12)$$

Pritom se zanemaruje član η_{sp}^3 i ostali članovi koji slijede nakon njega. Množenjem jednadžbe 3.1.3.11 s γ i uvrštavanjem u jednadžbu 3.1.3.12 dobije se jednadžba

$$\ln \eta_r = [\eta]\gamma + \left(k_H - \frac{1}{2}\right)[\eta]^2\gamma^2 \quad (3.1.3.13)$$

Dijeljenjem jednadžbe 18 s γ dobije se Kraemerova jednadžba:[4,14]

$$\frac{\ln \eta_r}{\gamma} = [\eta] + k_K[\eta]^2\gamma \quad (3.1.3.14)$$

gdje je $k_K = k_H - \frac{1}{2}$. Konstantu k_K naziva se Kraemerovom konstantom; $k_K \leq 0$.

3.2. Interpretacija intrinzične viskoznosti

3.2.1. Mark-Houwinkova jednadžba

Kemičari Herman Francis Mark i Roelof Houwink, neovisno jedan o drugome (Mark 1938, Houwink 1940.), pronašli su vezu između intrinzične viskoznosti i molarne mase polimera *M*. Ta se veza iskazana jednadžbom:

$$[\eta] = KM^a \quad (3.2.1.1)$$

naziva Mark-Houwinkovom jednadžbom njima u čast.[4,14] Poneki autori gornju jednadžbu nazivaju Mark-Houwink-Sakuradina jednadžba.[4] *K* i *a* konstante su koje ovise o paru polielektrolit - otapalo. Malo modificiraniji oblik jednadžbe 3.2.1.1 nazivaju autori Mark-Houwink-Sakuradinom jednadžbom[4,16,17]:

$$[\eta] = K\overline{M}_V^a \quad (3.2.1.2)$$

Razlika između jednadžbi 3.2.1.1 i 3.2.1.2 jest u tome što u jednadžbi 3.2.1.1 postoji viskozni prosjek molarne mase $\overline{M}_V$. Naime, prilikom priprave polielektrolita, jako je mala vjerojatnost da će se reakcija polimerizacije zaustaviti/terminirati na istom koraku sinteze, tj. jako je mala vjerojatnost da će sve polimerne molekule imati isti broj monomernih podjedinica i posljedično istu molarnu masu. Zbog toga će mjerenje molarne mase zapravo dati neku srednju molarnu masu polielektrolita, a ne stvarnu, jedinstvenu, molarnu masu kao prilikom mjerenja molarne mase malih molekula (poput recimo etanola).[4] Zbog toga se razlikuju 3 podvrste prosjeka molarnih masa:

1. Brojčani prosjek molarne mase
2. Maseni prosjek molarne mase
3. Viskozni prosjek molarne mase

Viskozni prosjek molarne mase polielektrolita iznosi:[4,14]

$$\overline{M}_V = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i}\right)^{\frac{1}{a}} \quad (3.2.1.3)$$

N_i predstavlja broj molekula polimera molarne mase M_i prisutnih u smjesi.

3.2.2. Flory-Foxova jednadžba

Prije opisa Flory-Foxove jednadžbe, valja definirati pojmove θ otapalo i hidrodinamički volumen V_h. Theta (θ) otapalo jest otapalo u kojem se polimer ponaša poput idealnog lanca, tj. kaže se da je konformacija polimera istovjetna nasumičnom hodu monomernih podjedinica pri čemu su samo steričke interakcije kratkog dosega između susjednih ili jako bliskih monomernih podjedinica nezanemarive. Termodinamički gledano, aktivitet otapla u theta otapalu iznosi 1.[14,16] Temperatura pri kojoj neko otapalo postaje θ otapalo za dani polimer naziva se θ temperatura.[14,16] Hidrodinamički volumen V_h molekule polimera u otopini zbroj je vremenski usrednjenog volumena molekule polimera i volumena molekule otapala povezanog s polimerom (tj. u neposrednoj blizini polimera).[16]

1951. Paul J. Flory i Thomas G. Fox predložili su zamisao da je intrinzična viskoznosti pri θ temperaturi proporcionalna omjeru hidrodinamičkog volumena polimera i molarne mase polimera. Za polumjer hidrodinamičkog volumena uzeli su korijen kvadrata aritmetičke sredine (*root mean square*) udaljenosti od jednog kraja polimera do drugog u nasumičnoj zavojnici. Iz navedenog sijedi jednadžba:

$$\eta_\theta = \Phi \frac{\langle R^2 \rangle_0}{M} = \Phi \left(\frac{\langle R^2 \rangle_0}{M} \right)^{\frac{3}{2}} M^{\frac{1}{2}} \quad (3.2.2.1)$$

iz koje se usporedbom s Mark-Houwinkovom jednadžbom (3.2.1.1) vidi:

$$K = \Phi \left(\frac{\langle R \rangle_0}{M} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.2.2.2)$$

gdje ϕ predstavlja Floryjevu viskoznu konstantu, a $\langle R^2 \rangle_0$ predstavlja neperturbiranu veličinu polimernog lanca, tj. *root mean square* udaljenosti od jednog kraja polimera do drugog.[14] Time su Flory i Fox dali objašnjenje značenja konstanti *K* i *a* u Mark-Houwinkovoj jednadžbi: pri θ temperaturi, konstanta *K* je definirana jednadžbom 24, a konstanta *a* iznosi 0,5.[2,4,14]

U dobrom otapalu (ili lošem otapalu pri temperaturi drukčijoj od θ), interakcije dugog dosega i/ili učinak odstranjenog obujma (*excluded volume effect*) nisu više zanemarive/-i.

Polimerna se molekula širi.[4,14] Ekspanzijski faktor α koji opisuje učinak odstranjenog volumena može se izračunati preko intrinzične viskoznosti[4,14,16]

$$\alpha^3 = \left(\frac{\langle R^2\rangle}{\langle R^2\rangle_0}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{[\eta]}{[\eta]_\theta} \quad (3.2.2.3)$$

Imajući to na umu, Flory i Fox predložili su modificirani oblik Mark-Houwinkove jednadžbe:[4,14,16,17]

$$[\eta] = K_\theta \alpha^3 M^{\frac{1}{2}} \quad (3.2.2.4)$$

K_θ je istovjetan K iz jednadžbe 3.2.2.2 Nakon što se dobije α^3, lako se može izračunati α^5 te iskoristiti jednadžba:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2c_M\psi\left(1 - \frac{\theta}{T}\right)M^{\frac{1}{2}} \quad (3.2.2.5)$$

ψ je termodinamički entropijski parametar (odnosi se na polimer), a θ je prije spomenuta theta temperatura.[14] Jednadžbom:

$$c_M = \left(\frac{27}{2^{\frac{5}{2}}\pi^{\frac{3}{2}}}\right)\left(\frac{\bar{v}^2}{N_A^2 V_{m,o}}\right)\left(\frac{\langle R^2\rangle_0}{M}\right)^{-\frac{3}{2}} \quad (3.2.2.6)$$

moguće je izračunati c_M;[14] $\bar{v}$ je parcijalni specifični volumen polimera (derivacija volumena po masi uz konstantan tlak i temperaturu), $V_{m,o}$ je molarni volumen otapala, a N_A Avogadrova konstanta. Veza između termodinamičkog parametra ψ i temperature θ dana je jednadžbom:[14,16]

$$\theta = \frac{\kappa T}{\psi} \quad (3.2.2.7)$$

gdje κ predstavlja termodinamički toplinski parametar (odnosi se na polimer). Veza između gore navedenih termodinamičkih parametara dana je jednadžbom

$$\kappa - \psi = \chi - \frac{1}{2} \quad (3.2.2.8)$$

gdje je χ Floryjev interakcijski parametar koji opisuje energiju interakcije molekule polimera po molekuli otapala podijeljenoj s kT. [4,14,16] Posljedično, χ je uvijek veći od 0. Fizikalno je značenje χ dano jednadžbom:[14,16]

$$kT\chi = (energija\ otapala\ u\ otopini) - (energija\ otapala\ u\ čistom\ stanju)$$

Interakcijski parametar χ upućuje koliko je dobar par otapalo - polimer. Dobra otapala (za dani polimer, posljedično i polielektrolit) imaju malu vrijednost χ. Loša otapala imaju veliku vrijednost χ. Za theta otapalo vrijedi χ = 0,5 što slijedi iz jednadžbi 3.2.2.7 i 3.2.2.8 (ref. 14,16).

Iz svega navedenog može se zaključiti da se primjenom Flory-Foxeve modifikacije Mark-Houwinkove jednadžbe može odrediti molarna masa polielektrolita, neperturbirana dimenzija polielektrolitnog lanca, opseg/stupanj ekspanzije α te termodinamički parametri κ, ψ i θ.[14]

3.2.3. Stockmayer-Fixmanova jednadžba

Ukoliko se posjeduje više uzoraka otopine istog polielektrolita, ali različite molarne mase (tj. iste su im monomerne podjedinice, ali im je različit stupanj polimerizacije), može se odrediti strukturni parametar *K* i interakcijski parametar χ. To su ustanovili Stockmayer i Fixman 1963. te su uveli dodatni član u Mark-Houwinkovu jednadžbu:[2,14] (3.2.1.1)

$$[\eta] = KM^{\frac{1}{2}} + 0{,}51\Phi BM \quad (3.2.3.1)$$

gdje je *B* definiran jednadžbom:[14]

$$B = \frac{(1-2\chi)\bar{v}^2}{V_{m,o}N_A} \quad (3.2.3.2)$$

dok je *K* definiran jednadžbom 3.2.2.2 (ref. 2).

Jednadžba 3.2.3.2 daje izravan način određivanja Floryjevog interakcijskog parametra. Prikaz $\frac{[\eta]}{M^{\frac{1}{2}}}$ u ovisnosti o $M^{\frac{1}{2}}$ dat će pravac kojem će odsječak biti strukturni parametar *K*, a nagib 0,51ΦB iz kojeg se onda lako može izračunati χ.

3.3. Osmometrija

3.3.1. Osmotski tlak

Osmotski tlak poznato je koligativno svojstvo otopine. To je najmanji potrebni tlak koji se mora primijeniti na otopinu kako bi se spriječilo razrjeđivanje otopine čistim otapalom koje prolazi kroz polupropusnu membranu. Osmotski tlak opisan je jednadžbom:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln a_1 = -\Pi\bar{v}_1 \quad (3.3.1.1)$$

gdje je μ_1 kemijski potencijal otopine, $\mu_1{}^0$ kemijski potencijal čistog otapala, *R* opća plinska konstanta, a_1 aktivitet otapala, Π osmotski tlak, a $\bar{v}_1$ parcijalni specifični volumen otapala.[14] Za termodinamički idealne otopine (tj. za jako razrijeđene otopine) vrijedi Van't Hoffov zakon i njime se može izračunati molarna masa.[14,16] Jednadžba Van't Hoffovog zakona je:

$$\frac{\Pi}{\gamma} = \frac{RT}{M} \quad (3.3.1.2)$$

Ukoliko za otopinu vrijedi Van't Hoffov zakon, funkcija Π(γ) u Kartezijevom koordinatnom sustavu (KKS) dat će pravac s nagibom jedan, dok će prikaz ovisnosti Π/γ o γ dati također pravac, ali s nagibom 0. Pri višim koncentracijama polimera, očekuje se odstupanje od Van't Hoffovog zakona te će nagib pravca u KKS-u biti između 0 i 1 (za bilo koji od gore navedenih slučajeva).[14] Isto tako, moguće je da prikaz u KKS-u za bilo koji od gore navedenih slučajeva linearizacije uopće neće dati pravac. U bilo kojem od navedenih slučajeva, potrebno je korigirati jednadžbu 3.3.1.2:

$$\frac{\Pi}{\gamma} = \frac{RT}{M}(1 + A_2\gamma) \quad (3.3.1.3)$$

gdje je A_2 drugi virijalni koeficijent koji je mjera odstupanja otopine od idealne.[14,16] Ukoliko primjenom jednadžbe 3.3.1.3 ne dobijemo pravac u prikazu ovisnosti Π/γ o γ, potrebno je dodatno modificirati jednadžbu 3.3.1.3. Jednadžba osmotskog tlaka, kao i jednadžba stanja realnog plina, može se napisati kao beskonačnu sumu virijalnih koeficijenata:

$$\frac{\Pi}{\gamma} = RT\left(\frac{1}{\overline{M}_N} + \mathrm{A}_2\gamma + \mathrm{A}_3\gamma^2 + \ldots\right) \quad (3.3.1.4)$$

gdje A_3 predstavlja treći virijalni koeficijent, a $\overline{M}_N$ predstavlja brojčani prosjek molarne mase polimera. Dakle, mjerenjem osmotskog tlaka može se izračunati brojčani prosjek molarne mase polimera. Brojčani prosjek molarne mase polimera iznosi:

$$\overline{M}_N = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (3.3.1.5)$$

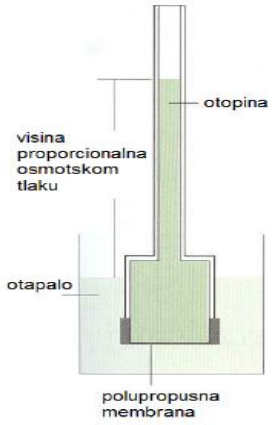
gdje N_i predstavlja broj polimernih molekula molarne mase M_i. Drugi i treći virijalni koeficijent mogu se izraziti slijedećim jednadžbama:

$$\mathrm{A}_2 = \frac{v^2}{V_{m,o}}\left(\frac{1}{2} - \chi\right) \quad (3.3.1.6)$$

$$\mathrm{A}_3 = \frac{1}{3}\left(\frac{v^3}{V_{m,o}}\right) \quad (3.3.1.7)$$

gdje v predstavlja specifični volumen polimera (tj. omjer volumena i mase; specifični volumen naziva se još i recipročna gustoća).[16] Jednadžba 3.3.1.6 daje objašnjenje zašto je drugi virijalni koeficijent mjera odstupanja otopine od idealne. Kako je prije rečeno, θ otapalo je otapalo aktiviteta 1 u otopini polimera. Također, za θ otapalo iznos Floryjevog parametra χ iznosi 0,5 iz čega se zaključuje da za θ otapalo drugi virijalni koeficijent iznosi 0. Za dobro otapalo vrijedi $0 < \chi < 0{,}5$ pa će član u zagradi jednadžbe 3.3.1.6 biti malen, posljedično će drugi virijalni koeficijent biti malen te će otopina biti skoro idealna.

Osmotski tlak mjeri se membranskim osmometrom (slika 15.). Otopina polielektrolita mora biti u spremniku otopine dok s druge strane membrane mora biti čisto otapalo. Zbog razlike u kemijskom potencijalu između otapala i otopine, razina otopine podizat će se u cijevi (tj. otapalo će prelaziti iz područja čistog otapala u područje otopine).



Slika 15. Membranski osmometar. Slika je preuzeta iz ref. 18.

Osmotski tlak proporcionalan je visinskoj razlici h između razine otopine u cijevi i razine otapala s druge strane membrane:

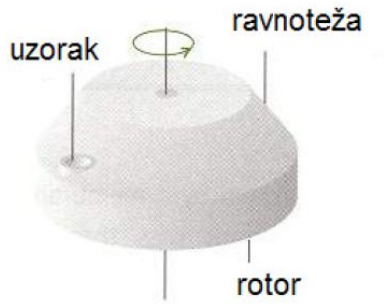
$$\Pi = \rho_1 g h \quad (3.3.1.8)$$

gdje je ρ_1 gustoća otapala. Međutim, nijedna membrana nije savršena tako da će pokoji manji polimer (tj. polimer koji je prerano terminiran u procesu polimerizacije) moći proći kroz membranu pa posljedično neće utjecati na osmotski tlak. Zbog toga će izmjerena vrijednost $\bar{M}_N$ biti malo veća od stvarne. Zbog toga se ova metoda smatra preciznom samo za uzorke otopina polimera molarnih masa u rasponu od $2{,}0\times10^4$ do $5{,}0\times10^5$ g mol^{-1}.(ref. 16)

3.4. Sedimentacija

Sedimentacija je nakupljane čestica iz otopine ili suspenzije uz neku barijeru unutar okoline u kojoj se nalaze (npr. uz stjenke epruvete prilikom centrifuge). Sedimentacijom u ultracentrifugi (slika 16.) nastaje supernatant s čistim otapalom, koncentrirana faza s uzorkom (u ovom slučaju polielektrolitom) dok su te dvije faze odijeljene graničnim slojem (*boundary layer*) u kojem varira koncentracija uzorka.[4] Uobičajena gravitacijska sila koja djeluje na polielektrolit u uzorku nije dostatna za nadvladavanje Brownovog gibanja te posljedično ne može uzrokovati sedimentaciju.[4] Zbog toga je potrebno djelovati puno većom silom na otopinu polielektrolita, a to se postiže ultracentrifugom. Djelovanje centrifugalne sile je

otprilike od 100 000 do 400 000 puta jače od djelovanja sile teže.[4,14] To se postiže u ultracentrifugi zbog velikog broja okretaja u minuti (npr. 70 000 okretaja u minuti odgovara 400 000 jačem djelovanju od sile teže).[4]



Slika 16. Ultracentrifuga. Slika preuzeta iz ref. 18

U praksi se koriste dvije općenite metode izvođenja sedimentacije:[4,14]

1. Sedimentacijska ravnoteža (*sedimentation equilibrium*),
2. Sedimentacijska brzina (*sedimentation velocity*).

U eksperimentu sedimentacijske ravnoteže, ćelija s uzorkom rotira se pri relativno maloj brzini (5 000 – 10 000 okretaja u minuti) dok se ne postigne ravnoteža centrifugalne sile i difuzije. U eksperimentu nastaju ravnotežni koncentracijski profili za seriju otopina s različitim početnim koncentracijama polimera., što omogućuje ekstrapolaciju rezultata za c = 0 (c je koncentracija). Ovim je postupkom moguće utvrditi maseni prosjek molarnih masa polimera.[4,14] Glavna mana ove eksperimentalne izvedbe je dugotrajnost, tj. potrebno je puno vremena da bi se postigla ravnoteža (potrebno je više sati, a nerijetko i više dana kako bi se postigla ravnoteža).[4]

Eksperiment sedimentacijske brzine izvodi se namještanjem rotora ultracentrifuge na veliku brzinu (uobičajeno je od 60 000 do 70 000 okretaja u minuti).[4,14] Zbog velike brzine rotora i djelovanja izuzetno jake centrifugalne sile, difuzija se može zanemariti u ovom eksperimentu.[14] Prati se kretanje graničnog sloja u vremenu. Brzina ustaljenog stanja kretanja graničnog sloja koristi se za računanje sedimentacijskog koeficijenta S za polimer u otopini iz kojeg je moguće ustanoviti maseni prosjek molarnih masa.[4] U daljnjem će tekstu biti kraći opis teorijske pozadine eksperimenta sedimentacijske brzine.

Neka se rotor okreće s kutnom brzinom ω te neka je u otopini/suspenziji prisutno N molekula polielektrolita gdje svaka molekula ima volumen V. Na molekule će djelovati centrifugalna sila koja je uravnotežena silom trenja. Centrifugalna sila iznosi:

$$F_{\mathrm{C}} = NV(\rho_{\mathrm{m}} - \rho)\omega^2 r \quad (3.4.1)$$

gdje ρ_{m} predstavlja gustoću molekule polielektrolita, ρ gustoću otopine dok je r udaljenost od osi rotacije. Ukoliko je u uzorku prisutan Avogadrov broj polielektrolita (tj. $N = N_{\mathrm{A}}$), jednadžbu 3.4.1 može se zapisati kao:

$$F_{\mathrm{C}} = M(1 - \bar{v}\rho)\omega^2 r \quad (3.4.2)$$

gdje je $\bar{v}$ parcijalni specifični volumen. Izraz u zagradi predstavlja korekciju za uzgon.[14] Sila trenja može se izraziti kao:

$$F_{\mathrm{f}} = f\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} \quad (3.4.3)$$

gdje je f koeficijent trenja. Kako su dvije sile uravnotežene, vrijedi $F_{\mathrm{C}} = F_{\mathrm{f}}$, tj.

$$M(1 - \bar{v}\rho)\omega^2 r = f\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} \quad (3.4.4)$$

Preoblikovanjem jednadžbe 3.4.4 dobit će se:

$$\frac{M(1-\bar{v}\rho)}{f} = \frac{\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}}{\omega^2 r} = S \quad (3.4.5)$$

gdje S predstavlja koeficijent sedimentacije. Jednadžba 3.4.5 predstavlja Svedbergovu jednadžbu te je ujedno definicijska jednadžba sedimentacijskog koeficijenta.[14] Sedimentacijski koeficijent može ovisiti o koncentraciji ispitivanog uzorka pa je potrebno uvesti korekciju:

$$S = \frac{S_0}{1+kc} \quad (3.4.6)$$

gdje je S_0 sedimentacijski koeficijent pri beskonačnom razrjeđenju, a k konstanta koja iskazuje koliko sedimentacijski koeficijent ovisi o koncentraciji c. Ovisnost $1/S$ o c trebala bi biti linearna, a iz dobivenog pravca može se iščitati sedimentacijski koeficijent pri beskonačnom razrjeđenju (tj. pri $c = 0$). Ukoliko sedimentacijski koeficijent ne ovisi jako o koncentraciji, tj. ukoliko je k mali (vrijednost blizu 0), tada je korekcijska jednadžba za ovisnost koeficijenta sedimentacije o koncentraciji uzorka:[14]

$$S = S_0(1 - kc) \quad (3.4.7)$$

Maseni prosjek molarnih masa polimera možemo dobiti iz Einstein-Svedbergove jednadžbe:[14]

$$\bar{M}_W = \frac{SRT}{D(1-\bar{v}\rho)} \quad (3.4.8)$$

gdje je R opća plinska konstanta, T termodinamička temperatura, a D koeficijent difuzije. Maseni prosjek molarnih masa definiran je izrazom:

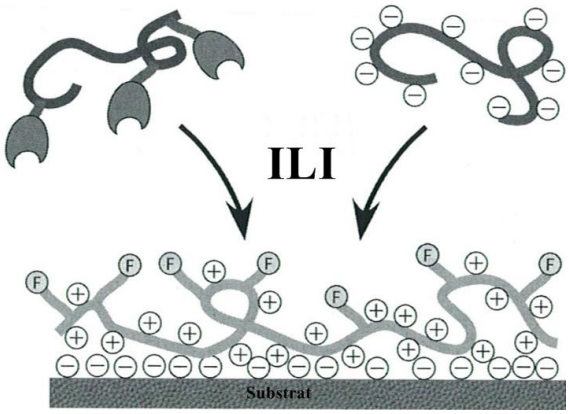
$$\bar{M}_W = \frac{\sum_i \mathrm{N}_i M_i^2}{\sum_i \mathrm{N}_i M_i} \quad (3.4.9)$$

gdje N_i predstavlja broj polimernih molekula molarne mase M_i.

§ 4. PRIMJENE POLIELEKTROLITA

4.1. Općenito

Zbog svoje strukture i fizikalno-kemijskih svojstava (topljivost u polarnim i nepolarnim otapalima), polielektroliti se koriste u raznim oblastima znanosti, industrije te svakodnevnog života. Polielektroliti mogu adsorpcijom nabiti nenabijenu (ili slabo nabijenu) površinu na koju se dalje može adsorbirati suprotno nabijeni polielektrolit te nastati višesloj ili može adsorbirati nenabijeni polimer (slika 17.), dakle, polielektroliti modificiraju površinu.[1] Polielektroliti poput poli(natrijevog stirensulfonata) ili poli(akrilamido-N-propiltrimetilamonijevog klorida) (PoliAPTAC) služe za ionsku izmjenu (PSS kao kationski, a PoliAPTAC kao anionski izmjenjivač).[19] Polielektroliti se koriste za povećanje viskoznosti ili za retenciju vode. Biološki polielektrolit karaginan koristi se kao aditiv u prehrani (oznaka E407).[20-22] Polielektroliti također služe kao nosači lijekova te za ugradnju hidrofobnih anti-tumorskih lijekova u jezgru omotanu polielektrolitom te za „dostavu“ navedenih lijekova do tumora.[1] Kontaktne leće (npr Focus® Excelens™) posjeduju presvlaku od polielektrolitnog višesloja.[13]



Slika 17. Shematski prikaz adsorpcije polielektrolita sa dvije funkcionalne skupine (pozitivno nabijena i električki nenabijena (tj. neutralna) na negativno nabijenu površinu. Time se površina supstrata može modificirati tako da je podložna daljnjoj adsorpciji bilo neutralnog polimera ili negativno nabijenog polielektrolita. Slika preuzeta iz ref. 13.

4.2. Flokulacija

Flokulacija je postupak okupljanja destabiliziranih ili koaguliranih čestica kako bi se stvorile veće nakupine (tj. flokule). To je proces kojim se koloidi odvajaju od suspenzije u formi flokule (pahulje).

Najčešće se u praksi koriste kationski polielektroliti kao flokulansi. Konkretno, vodotopljivi kopolimeri velike molarne mase s relativno malim udjelom nabijenih monomera učinkoviti su flokulansi. U većini praktičnih slučajeva površina na koju se mora polielektrolit adsorbirati negativno je nabijena (npr. bakterije pri pročišćavanju vode ili anionski otpad u otpadnoj vodi tvornica za preradu papira). Takav kopolimer zbog male gustoće naboja na sebi neće prenabiti površinu. Zbog toga je mala vjerojatnost da će se suspenzija restabilizirati. Nadalje, iz velike molarne mase kopolimera slijedi da je kopolimer velik (veličina polimera je proporcionalna molarnoj masi polimera) te će zbog toga potencijalno moći ostvariti veliki broj interakcija s „organskim otpadom“ u otopini/suspenziji. Zbog gore navedenih karakteristika bit će povećana mogućnost uspješnog odvajanja nepoželjnog materijala iz otopine/suspenzije.[2]

4.3. Pojačana stabilizacija

Visoko nabijeni polielektroliti mogu se čvrsto adsorbirati na nabijenu površinu te promijeniti predznak efektivnog naboja površine. Adsorpcija slabih polielektrolita pokazuje histerezu prilikom promjene ionske jakosti suspenzije (histereza je ovisnost nekog sustava o svom prijašnjem stanju, tj. pojava u kojoj učinci nekog djelovanja kasne u odnosu na to djelovanje, nap. a.).[23] Dobar primjer histereze jest kopolimer akrilne kiseline (90%) i akrilamida (10%) (90% hidrolizirani poliakrilamid). Ukoliko se takav poliakrilamid adsorbira na kationsku površinu pri koncentraciji NaCl od 0,5 mol dm^{-3}, količina adsorbiranog poliakrilamida puno je veća nego pri 0,002 mol dm^{-3} NaCl. Međutim, ako se adsorbira poliakrilamid u suspenziji ionske jakosti 0,5 mol dm^{-3} (elektrolit je NaCl) te se potom snizi ionska jakost na 0,002 mol dm^{-3} , rezultat adsorpcije[2,24] bit će manji nego li je bio pri ionskoj jakosti 0,5 mol dm^{-3}, ali će biti veći nego li je bio pri ionskoj jakosti 0,002 mol dm^{-3}. Meadows i suradnici nazvali su tu pojavu pojačana adsorpcija te su primijetili da pojačana adsorpcija čini koloidne čestice stabilnijima u odnosu na koloidne čestice pripremljene uobičajenim postupcima.[2,24]

§ 5. LITERATURNI IZVORI

1. https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/polielektroliti_u_otopini_i_na_povrsini%5B1%5D.pdf, datum pristupa 17. srpnja 2018.
2. M. C. Stuart, R. de Vries, H. Lyklema, *Polyelectrolytes*, 2. poglavlje, u J. Lyklema (ur.), *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Vol. 5, Elsevier Ltd., Amsterdam, 2005
3. M. F. Rubner u G. Decher (ur.), J. B. Schlenoff (ur.), *Multilayer Thin Films*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, str. 135.
4. R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*, 3. izdanje, CRC Press, Boca Raton, 2011, str. 265-267; 299-307.
5. J. F. Joanny, M. Castelnovo u G. Decher (ur.), J. B. Schlenoff (ur.), *Multilayer Thin Films*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, str. 92.
6. J. B. Schlenoff u G. Decher (ur.), J. B. Schlenoff (ur.), *Multilayer Thin Films*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, str. 102.
7. F. Oosawa, *Polyelectrolytes*, Marcel Dekker, 1971.
8. G. S. Manning, *J. Chem. Phys*. **51** (1969) 924.
9. http://old.iupac.org/publications/pac/2005/pdf/7710x1753.pdf, datum pristupanja 4. travnja 2018.
10. http://dragon.unideb.hu/~kolloid/colloid/lectures/chembsc/lecture%2006.pdf, datum pristupanja 9. rujna 2017.
11. https://en.wikipedia.org/wiki/Double_layer_(surface_science), datum pristupanja 9.9.2017.
12. https://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential, datum pristupanja 9.9.2017.
13. G. Decher u G. Decher (ur.), J. B. Schlenoff (ur.), *Multilayer Thin Films*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, str. 16-20, 25, 30.
14. S. F. Sun, *Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues*, 2. izdanje, Wiley Interscience, Hoboken, 2004.
15. F. M. Brückler, I. Pažanin, *Matematika 2: Kako prevoditi s jezika kemije na jezik matematike i obrnuto?*, interna skripta, PMF, Zagreb, 2012, str. 217.
16. J. Des Cloizeaux, G. Jannink, *Polymers in Solution: Their Modelling and Structure*, Oxford University Press, Oxford, 1990.

17. M. R. Kasaai, Carbohydrate Research **343** (2008) 2266-2277.
18. https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/predavanja_2-5%5B1%5D.pdf, datum pristupanja 17. srpnja 2018.
19. https://en.wikipedia.org/wiki/Ion-exchange_resin, datum pristupanja 7. kolovoza 2018.
20. https://en.wikipedia.org/wiki/Carrageenan, datum pristupanja 9. kolovoza 2018.
21. http://www.fao.org/docrep/006/y4765e/y4765e0a.htm#bm10.3, datum pristupanja 9. kolovoza 2018.
22. http://www.fao.org/docrep/field/003/AB730E/AB730E03.htm, datum pristupanja 9. kolovoza 2018.
23. https://en.wikipedia.org/wiki/Hysteresis, datum pristupanja 17. kolovoza 2018.
24. J. Meadows, P. A. Williams, M. J. Garvey, R. Harrop, *J. Colloid Interface Sci* **139** (1990) 260.