

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Jelena Radošević

**NAPETOST POVRŠINE VODENIH OTOPINA:  
UTJECAJ pH I SUPROTNO NABIJENIH  
POLIELEKTROLITA**

Zagreb, 2009.

Fotografija s naslovnice: J. Radošević: „Iгла na površini vode Jarunskog jezera“

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Davora Kovačevića.

## Kratice

ARDS – sindrom respiratorne boli u odraslih ( od engl. *adult respiratory distress syndrome*)

BSA – albumin iz goveđeg seruma (od engl. *bovine serum albumin*)

CMC – kritična micelizacijska koncentracija (od engl. *critical micelle concentration*)

engl. – engleski jezik

et al. – i ostali (od lat. *et alii*)

lat. – latinski jezik

npr. – na primjer

PAA – poli(akrilna kiselina) (od engl. *polyacrylic acid*)

PAH – poli(alilamin hidroklorid)

PAMA – poli(dimetilaminoetil metakrilat)

PE – polielektrolit

PEM – polielektrolitni višesloj ( od engl. *polyelectrolyte multilayer*)

PMF – Prirodoslovno-matematički fakultet

PSS – poli(4-stirensulfonat)

PVP – poli(2-vinil-N-metilpiridinium jodid)

SDS – natrijev dodecilsulfat (od engl. *sodium dodecyl sulfate*)

## Sadržaj

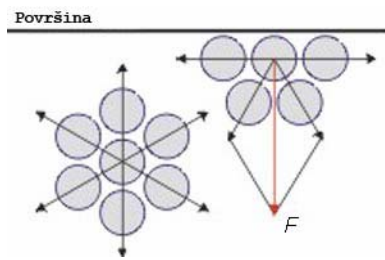
1. Uvod .....	1
1.1. Površinska napetost .....	1
1.2. Metode određivanja površinske napetosti tekućina .....	5
1.3. Površina vode .....	12
1.4. Surfaktanti .....	13
1.5. Polielektroliti (PE) .....	17
2. Opći i specifični ciljevi rada .....	27
3. Metoda .....	28
3.1. Krüss-ov interfacijalni tenziometar K8 .....	28
3.2. Ispitivanje pouzdanosti instrumenta .....	33
4. Utjecaj pH na napetost površine vode .....	34
4.1. Materijali .....	35
4.2. Priprema, potenciometrija i tenziometrija otopina .....	36
4.3. Rezultati i rasprava .....	37
5. Površinska napetost vodenih otopina suprotno nabijenih polielektrolita .....	44
5.1. Materijali .....	44
5.2. Priprema i tenziometrija otopina .....	46
5.3. Rezultati i rasprava .....	48
6. Zaključci .....	62
7. Simboli .....	64
8. Literatura .....	66
9. Sažetak .....	67
10. Summary .....	68

## 1. Uvod

### 1.2. Površinska napetost<sup>1-4</sup>

Zašto igla pluta na jezeru iako je teža od vode? Zašto kiša pada u obliku kapljica?

Odgovor na ova pitanja daje fenomen površinske napetosti.



Slika 1: Odnos sila koje djeluju na molekule u unutrašnjosti i na površini tekućine.

Molekula u unutrašnjosti tekućine sa svih je strana okružena istovrsnim molekulama s kojima međudjeluje. Rezultantna sila koja djeluje na nju stoga je jednaka nuli.

Okolo molekule na površini tekućine istovrsne molekule se poslože u obliku polukugle. Zbog takvog rasporeda, rezultantna sila nad spomenutom molekulom usmjerena je prema središtu tekućine. Ona je to veća što su svojstva susjednog fluida različitija od svojstava promatrane tekućine, budući da određena interakcija postoji i između površinskih molekula i molekula tvari s kojom dotična tekućina graniči.

Površinska napetost ( $\sigma$ ) može se definirati kao mjera za silu kojom bi valjalo djelovati na molekule na površini tekućine da one pokazuju jednaku silu međudjelovanja kao i molekule u njenoj unutrašnjosti. Ova fizička veličina izražava koliko je rada odnosno energije potrebno uložiti da bi se nadvladale kohezivne sile na površini tekućine kako bi se površina povećala za određen iznos.

$$dw = \sigma dA \quad (1)$$

gdje je  $w$  rad, a  $A$  površina tekućine.

Mjerna jedinica kojom se iskazuje vrijednost površinske napetosti jest  $N m^{-1}$ .

Treba napomenuti da se ovaj fenomen javlja na granici dva fluida. Ukoliko su oba tekućine koje se ne miješaju, govori se o međupovršinskoj odnosno interfacijalnoj napetosti. Ako je jedan od njih tekućina, a drugi plin govori se o površinskoj napetosti. Ona je zapravo posebni slučaj interfacijalne napetosti. Ovaj rad bavi se površinskom napetosti u njenom užem smislu.

Napetost površine ovisi obrnuto proporcionalno o temperaturi te o prirodi tekuće čiste tvari i tvari s kojom ona graniči, najčešće njenom zasićenom parom u zraku.

U većine tekućina iznosi otprilike  $25 \text{ mN m}^{-1}$ . Zbog polarnosti i jakih vodikovih veza ona u slučaju vode iznosi  $72 \text{ mN m}^{-1}$ . Površinska napetost žive je čak  $440 \text{ mN m}^{-1}$ .

Tablica 1: Površinska napetost nekih tvari.

tvar	$\sigma / \text{mN m}^{-1}$
voda	72,8
glicerol	64
metilenjodid ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ )	50,8
etilen-glikol	48
dimetil-sulfoksid	44
benzil-alkohol	39
toluen	28,4
kloroform	27,15
aceton	23,7
heksan	18,4

Površina tekućina teži biti što manja.

Kada bi se tekućina promatrala kao niz vodoravnih slojeva debljine jedne molekule, utvrdilo bi se da je površinski sloj „najsiriromašniji“ molekulama upravo zbog sile koja molekule vuče u niže slojeve. Kao posljedica jake kohezije, njegove molekule su toliko gusto zbijene da tvore glatku i napetu površinu neprobojnu za jednu suhu iglu.

Na temelju iznesenih činjenica o broju sastavnih jedinica i gustoći sloja može se zaključiti da taj sloj ima manju površinu od ostalih slojeva ovako iscjepkane tekućine.

Termodinamički gledano, potrebno je uložiti energiju da bi se površina povećala. Dakle, sustav ima najmanju potencijalnu energiju ako ima najmanju površinu.

Pri konstantnom volumenu i temperaturi rad potreban za stvaranje površine može se poistovjetiti s promjenom Helmholtz-ove energije. Budući da se ona smanjuje smanjivanjem površine, površine imaju prirodnu tendenciju da se smanje.

Kako je geometrijsko tijelo najmanjeg omjera površine i volumena kugla, tekućine su sferične. U prirodi sila teža preobrazila te kuglice u kapljice kiše ili pak oceane.



Slika 2: Kap.

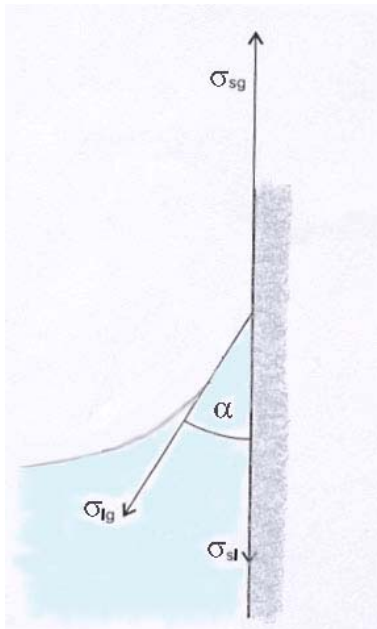
Kada se govori o kapljicama, mjehurićima i šupljinama treba napomenuti da je težnja za smanjenjem njihove površine izbalansirana porastom tlaka s njihove konkavne strane.

Razliku tlakova s vanjske i unutarnje strane zakrivljene površine izražava Laplace-ova jednadžba:

$$p_u = p_v + 2\sigma/r \quad (2)$$

u kojoj  $p_u$  označava tlak s konkavne strane zakrivljene površine,  $p_v$  tlak s konveksne strane zakrivljene površine, a  $r$  je polumjer zakrivljenosti.

Ova jednadžba pokazuje da je razlika u tlakovima veća što je šupljina manja. Na primjer, za šupljinu radijusa 0,1 mm u pjenušcu ona iznosi 1,5 kPa, što je dovoljno da drži stupac vode visine 15 cm u kapilari.



Slika 3: Kut koji određuje zakrivljenost meniskusa rezultat je ravnoteže sila između tekućine, stijenke cjevčice i zraka.

Na površini drva, papira i odjeće ne formiraju se vodene kapljice, već se ti materijali navlaže.

U tim je slučajevima adhezija jača od kohezije. Posljedica toga je i pojava konkavnog meniskusa većine tekućina u staklenoj kapilarnoj cjevčici.

Koliki će biti kut između površine tekućine i stijenke kapilare ovisi o ravnoteži između sila na liniji kontakta između tekućeg i čvrstog:

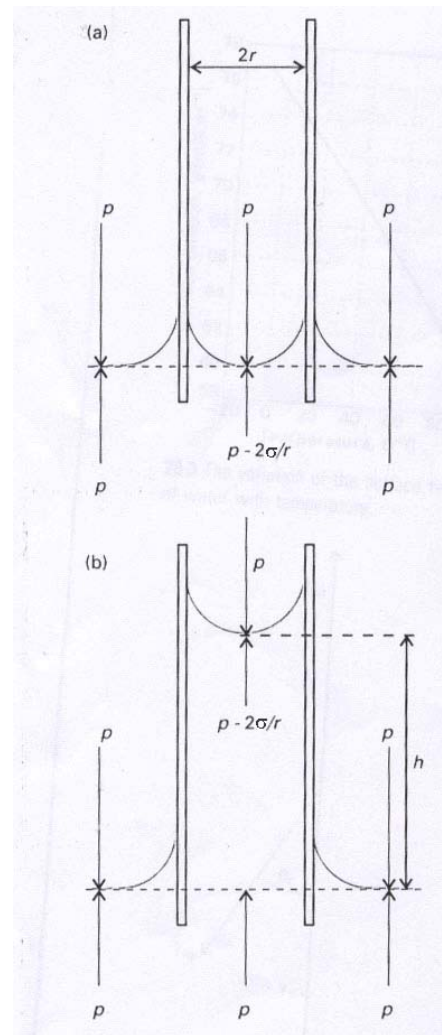
$$\cos\alpha = (\sigma_{sg} - \sigma_{sl}) / \sigma_{lg} \quad (3)$$

gdje  $\sigma_{sg}$  predstavlja napetost na granici stijenke kapilare i zraka,  $\sigma_{sl}$  napetost na granici stijenke kapilare i tekućine (adhezija), a  $\sigma_{lg}$  površinsku napetost tekućine.



Tlak neposredno ispod meniskusa je za  $2\sigma/r$  manji od atmosferskog, pri čemu je  $r$  polumjer kapilare. Zbog toga dolazi do uspinjanja tekućine dok se razlika tlakova ne uravnoteži hidrostatskim tlakom. Dakle, i kapilarnost je posljedica površinske napetosti.

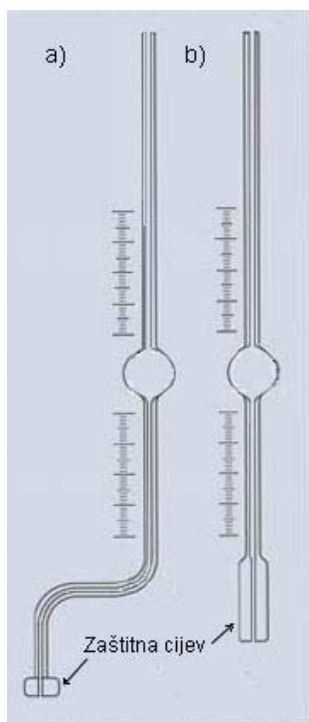
U slučaju kohezijskog nadjačanja adhezije razvija se konveksan meniskus. Područje visokog tlaka nalazi se ovaj put ispod meniskusa pa stupac pada prilikom tlačnog uravnoteživanja. Ova pojava zvana kapilarna depresija uočljiva je na primjeru žive.



Slika 4: Kapilarnost je rezultat razlike tlakova na suprotnim stranama konkavnog meniskusa.

## 1.2. Metode određivanja površinske napetosti tekućina

Metoda za brzo utvrđivanje relativne napetosti površine temelji se na brojanju kapljica potrebnih za izlivanje određenog volumena tekućeg uzorka iz stalagmometra.



To je instrument nalik staklenoj trbušastoj pipeti, ali ravno odrezanog donjeg kraja koji je izvana trajno oblažen zaštitnom cijevi. Za ispitivanje viskoznijih tekućina koristi se ravni stalagmometar u svom najdonjem dijelu stanjen u kapilaru. Tečnije tekućine proučavaju se stalagmometrom koji je ispod proširenja savijen u obliku slova „S“. Unutrašnja stijenka donjeg dijela instrumenta je izrazito glatka, kako bi veličina kapi koja iscure iz njega proporcionalno ovisila o površinskoj napetosti tekućine. Naime, što je napetost površine uzorka veća, to su i kapljice u obliku kojih se izliva veće, a shodno tome ih je i manji broj u odabranom volumenu. Rezultati dobiveni ovakvim mjerenjem valjani su samo u slučaju korištenja prethodno dobro očišćenog stalagmometra.

Ukoliko je poznata gustoća uzorka, na temelju dobivenih rezultata mjerenja može se izračunati relativna površinska napetost ( $\sigma_{rel}$ ):

Slika 5: Stalagmometar za ispitivanje manje (a) i više (b) viskoznih tekućina.<sup>5</sup>

$$\sigma_{rel} = (z_1 \rho_2) / (z_2 \rho_1) = \sigma_2 / \sigma_1 \quad (4)$$

gdje  $z_1$  i  $z_2$  označavaju broj kapi,  $\rho_1$  i  $\rho_2$  gustoće, a  $\sigma_1$  i  $\sigma_2$  površinske napetosti prvog i drugog uzorka.

Ako je poznata površinska napetost jednog, može se izračunati apsolutna površinska napetost drugog uzorka, s kojim se prvi uspoređuje.

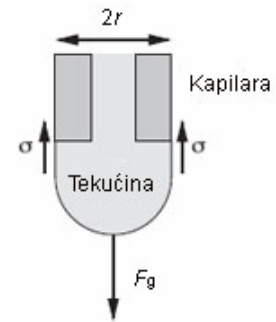
U nedostatku standardnog uzorka, problem može riješiti upotreba metode težine kapljice (engl. *drop-weight method*). Ona najčešće podrazumjeva vaganje tekućeg uzorka nastalog nakupljanjem 20 ili 25 kapi koje su iscurele iz kapilare pod utjecajem sile teže. Temelji se na činjenici da se kap neposredno prije padanja nalazi razapeta između sile teže i površinske napetosti kojom se drži kapilare.

Njeno se stanje tada može opisati Tate-ovom jednačbom:

$$m_i g = 2r\pi \sigma \quad (5)$$

$$\sigma = (m_i g) / (2r\pi) \quad (6)$$

u kojoj je  $m_i$  masa idealne kapljice, a  $r$  polumjer kapilare.



Kako bi idealnost približili realnosti, Harkins i Brown su korigirali navedenu jednačbu empirijski određenom funkcijom.<sup>6</sup> Slika 6: Kapljica u padu.

Jednostavan način otkrivanja napetosti površine tekućine je iskorištavanjem fenomena kapilarnosti. Nakon uranjanja donjeg dijela graduirane kapilare malčice ispod površine uzorka, očitanjem visine stupca u njoj može se izračunati površinska napetost ako su poznati gustoća ispitivane tekućine ( $\rho$ ) i polumjer kapilare ( $r$ ):

$$\sigma = \rho g h r / 2 \quad (7)$$

$g$  predstavlja gravitacijsku konstantu, a  $h$  visinu stupca kapilare.

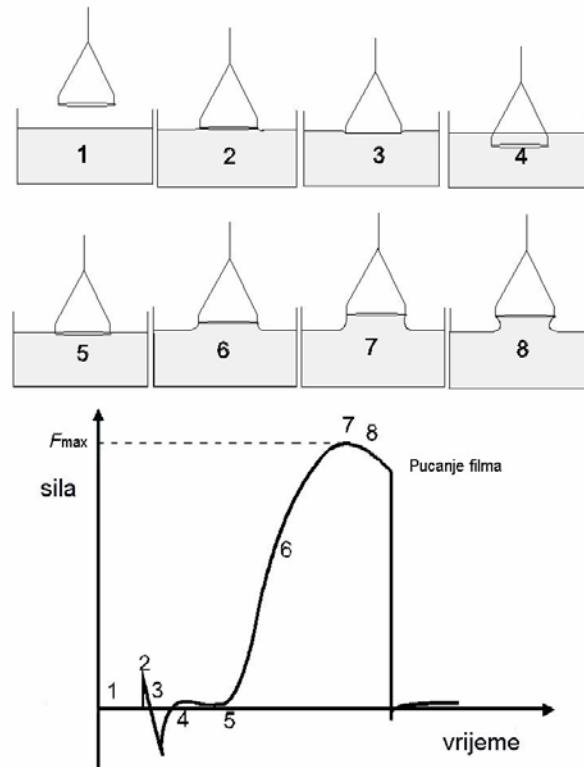
Ukoliko uzorak ne prijanja dobro uz stijenku kapilare, izračunata vrijednost površinske napetosti dijeli se kosinusom kuta  $\alpha$ . To nije slučaj vode niti većine organskih tekućina.

Apsolutna napetost površine tekućina najčešće se određuje uz pomoć tenziometra. Taj instrument mjeri resultantnu silu koja se javlja prilikom kontakta slobodno viseće sonde i površine uzorka. Ona ovisi o obliku i veličini sonde, kutu između nje i tekućine te napetosti površine uzorka. Izračunavanje površinske napetosti iz izmjerenih vrijednosti uvelike je olakšano ukoliko spomenuti kut iznosi  $0^\circ$ . Takva optimalna smočljivost postiže se izradom sondi od posebnih materijala, načešće platine i njenih legura.

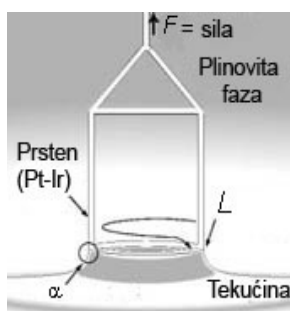
S obzirom na oblik sonde razlikuju se Du Noüy-eva metoda prstena i Wilhelmy-eva metoda pločice.

Du Noüy-eva metoda prstena istražuje koliko jedna prstenasta sonda može rastegnuti površinu tekućine. Materijal od kojeg se izrađuje je obično legura platine i iridija.

Takav se prsten uroni u uzorak i potom polako izvlači iz njega. Pritom podiže meniskus tekućine. Daljnjim udaljavanjem od uzorka, površina tekućine se sve više povećava, vrijednosti volumena izdignute tekućine i sile koja ga stvara sve više rastu i dostižu maksimalnu vrijednost. Slijedi njeno postupno smanjenje, pucanje površinskog filma i povratak sustava u prvobitan položaj.



Slika 7: Promjena površinske napetosti uzorka tijekom mjerenja Du Noüy-evom metodom prstena. <sup>4</sup>



Slika 8: Shematski prikaz Du Noüy-eve metode prstena.

Na tenziometru se očitava sila kojom se prsten podiže putem utega ili torzije opruge. Da bi se izračunala površinska napetost uzorka važno je znati maksimalnu vrijednost izmjerene sile, što jest u slučaju kada je vektor sile paralelan sa smjerom gibanja prstena odnosno kada kut između meniskusa uzorka i sonde iznosi  $0^\circ$  ( $\cos\alpha = 1$ ).

$$\sigma = F_{\max} / (L \cos\alpha) \quad (8)$$

gdje je  $F_{\max}$  maksimalna vrijednost izmjerene sile, a  $L$  smočena duljina prstena.

Iz matematičkog izraza vidljivo je da se maksimalna vrijednost sile dijeli duljinom prstena koja je u doticaju s tekućinom. Budući da je prsten zapravo savijena žica, ta je duljina zbroj unutarnjeg i vanjskog opsega kruga čiji se polumjeri međusobno razlikuju za njezinu debljinu. Najčešće se iskazuje u obliku:

$$L = 4R\pi, \quad (9)$$

$R$  je srednja vrijednost dvaju polumjera.

Prilikom izračunavanja površinske napetosti uzima se u obzir i težina volumena podignute tekućine koja je obuhvaćena izmjerenom silom. Treba obratiti pozornost i na zakrivljenost površinskog filma koja je drukčija za unutarnji i za vanjski rub prstena. Kut  $\alpha$  poprima vrijednost od  $0^\circ$  za unutarnji i vanjski obod prstena pri malčice različitim udaljenostima od ravnine uzorka. Zbog toga izmjerena maksimalna sila ne odgovara u potpunosti stvarnoj te se navedena matematička formula za dobivanje površinske napetosti uzorka množi korekcijskim faktorom. On se na temelju poznatih činjenica pročitava iz prikladnih tablica.

Najpreciznije tablice primjenjive na velik broj sustava izradili su Harkins i Jordan mjereći površinsku napetost prstenjem različitih polumjera. Pri tom su uzeli u obzir prosječni polumjer prstena i polumjer poprečnog presjeka žice od koje je napravljen, gustoće medija na čijoj se granici mjeri napetost i volumen prstenom podignute tekućine.

Za vrijednosti površinske napetosti manje od  $25 \text{ mN m}^{-1}$  prikladnije su tablice Zuidema i Waters-a dobivene interpoliranjem podataka Harkins-Jordan tablica.

Korištenjem matematičkih metoda Huh i Mason izradili su tablice većeg raspona primjene, ali i manje preciznosti od Harkins-Jordan-ovih.<sup>7</sup>

Prednosti Du Noüy-eve metode prstena pred Wilhelmy-evom metodom pločice su:

- Kratko vrijeme mjerenja.
- Smočena duljina pločice je tri puta manja od prstenove, pa je sila koja djeluje na uravotežavanje prstena veća i preciznija. To je važno pri određivanju malih vrijednosti površinskih napetosti.
- Kationski surfaktanti lakše moče leguru platine i iridija od čiste platine, zbog čega je prsten iste površine kao i pločica u ovom slučaju ipak više smočen.
- Nema utjecaja na kut močenja.
- Obilje podataka iz literature za usporedbu, budući da je ovo najstarija metoda mjerenja površinske napetosti.

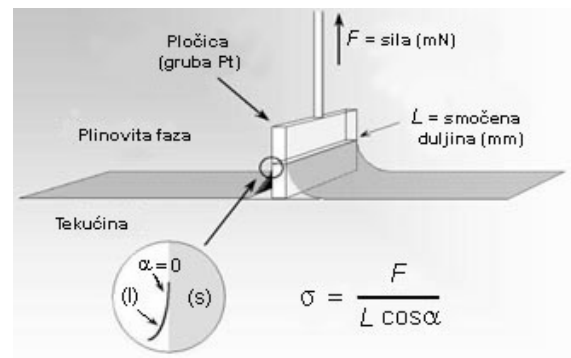
Potrebno je napomenuti da mjerenje napetosti površine istog uzorka različitim metodama rezultira ponešto drugačijim konačnim vrijednostima.<sup>8</sup>

Wilhelmy-eva metoda podrazumijeva pažljivo primicanje njišuće pločice njenim donjim rubom samoj površini uzorka. Važno je da ne prodre dublje, kako uzgon ne bi ometao rezultat. Jednom tako postavljena, nije ju potrebno više pomicati tijekom mjerenja.

Čim stupi u dodir s pločicom, tekućina ju moči i umiri u vertikalnom položaju s ciljem imanja što manje površine. Na temelju mjerenja sile odgovorne za navedena zbivanja lako se izračuna površinska napetost:

$$\sigma = F / (L \cos\alpha) \quad (10)$$

$F$  je izmjerena sila, a  $L$  smočena duljina (u ovom slučaju opseg poprečnog presjeka pločice paralelnog s ravninom površine uzorka).



Upotreba pločice od grube platine i potpuno uranjanje pločice u uzorak prije mjerenja osigurava njenu optimalnu smočenost pri kojoj  $\alpha$  iznosi približno  $0^\circ$ .

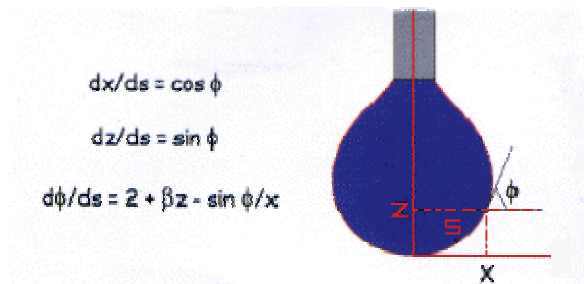
Slika 9: Shema Wilhelmy-eve metode pločice.

Prednosti Wilhelmy-eve metode pločice pred Du Noüy-evom metodom prstena:

- Metodom prstena često se izmjeri maksimalna sila u trenutku kada difuzijska ravnoteža na površini uzorka još nije postignuta. Razlog tomu je prebrzo pomicanje prstena ili njegovo umakanje u otopine visoke viskoznosti ili velikih molekula koje ih uzburka. Budući da se sonda u Wilhelmy-evoj metodi samo prislanja na tekućinu, problemi ovog tipa su izbjegnuti.
- Dobivene podatke ne treba ispravljati.
- Nije potrebno poznavati gustoću tekućine da bi se precizno odredila njena površinska napetost.

Ukoliko se raspolaže s malom količinom uzorka moguće je koristiti tanki okrugli platinasti štapić umjesto pločice kao sondu. Tako dobiveni rezultati su zbog dimenzija štapića manje precizni.<sup>9</sup>

Pri visokim tlakovima i temperaturama površinska napetost se može izračunati optički analizirajući geometriju kapi stvorene na vrhu posebne kapilare potiskivanjem tekućine kroz nju. Naime, oblik kapi je određen različitim silama. Preciznije podatke dobivene ovom metodom viseće kapljice (engl. *pendant drop method*) osigurava računalna kontrola uređaja i sofisticirani softver.



Slika 10: Oblik kapi opisan je trima bezdimenzionalnim jednažbama kojima se može izraziti Young-Laplace-ova jednažba. <sup>4</sup>

Površinska napetost računa se prema:

$$\sigma = d\rho g r_0^2 / \beta \quad (11)$$

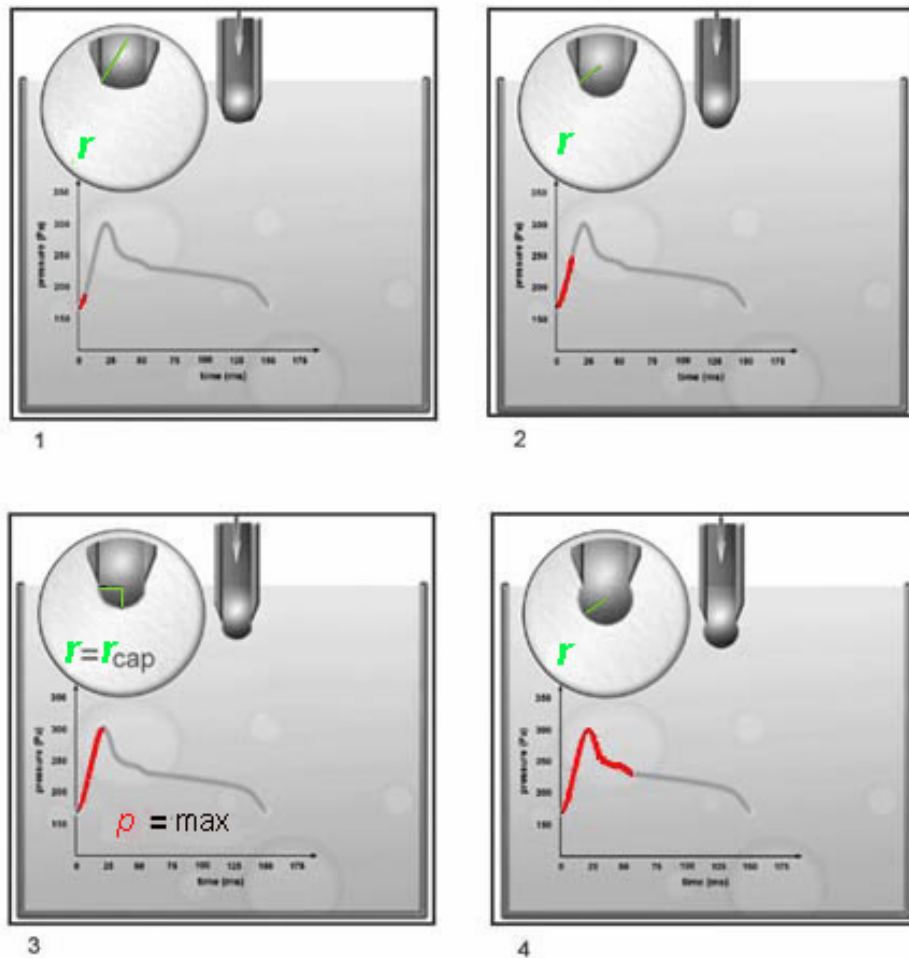
gdje je  $d\rho$  razlika u gustoći između dva fluida na čijoj granici se mjeri napetost,  $r_0$  polumjer zakrivljenosti na vrhu kapi, a  $\beta$  čimbenik oblika definiran Young-Laplace-ovom jednažbom.

Prema metodi tlaka mjehurića (engl. *bubble pressure method*) se rezultati mjerenja hidrostatskog i maksimalnog tlaka mjehurića zraka upuhnutog u tekućinu uvrštavaju u Laplace-ovu jednažbu da bi se dobila vrijednost površinske napetosti uzorka:

$$\sigma = (p_{\max} - p_{\rho gh}) r / 2 \quad (12)$$

$p_{\max}$  označava maksimalan tlak u mjehuriću,  $p_{\rho gh}$  hidrostatski tlak u kapilari, a  $r$  je polumjer kapilare odnosno mjehurića u trenutku kada zaprema najmanji volumen.

Zrak se podešenom brzinom upuhuje kroz kapilaru uronjenu u ispitivanu tekućinu. Pritom poprima oblik mjehurića čiji se volumen i tlak mijenjaju kako putuje spomenutom cjevčicom. U trenutku kada je polumjer mjehurića jednak onom kapilare, mjehurić zaprema najmanji volumen, a njegov unutarnji tlak dostiže maksimum kojeg bilježi mjerni instrument.



Slika 11: Promjena tlaka  $p$  prilikom nastajanja mjehurića odnosno šupljine upuhivanjem zraka u tekućinu kroz kapilaru.  $r$  je polumjer zakrivljenosti fluida na vrhu cjevčice.

Povisivanjem temperature površinska napetost se smanjuje i konačno potpuno izostane na određenoj vrijednosti karakterističnoj za sustav. Zbog toga je važno uvijek navesti temperaturu na kojoj se mjerila kako bi se dobiveni podaci mogli uspoređivati s drugima.

Navedene metode odnose se na površinsku napetost u užem smislu riječi. Du Noüy-evom metodom prstena i metodom viseće kapljice može se određivati i interfacijalna napetost.



### 1.3. Površina vode

Molekule vode na granici sa zrakom su zbog nedostatka potpune okruženosti vodikovim vezama u drugačijem međusobnom odnosu od molekula u unutrašnjosti vode. One čine površinu karakteristične strukture koja obuhvaća nekoliko slojeva.<sup>10,11</sup> S makroskopskog gledišta razlikuju se tekućasti, ledasti i ispražnjen sloj u koji strše OH skupine srednjeg sloja.<sup>11</sup> Mikroskopske simulacije ukazuju na postojanje dva površinska sloja debljine jedne molekule.<sup>12</sup> Vanjski sloj sastoji se od molekula vode, ne sadrži ione. Većini molekula tog sloja jedna je O-H veza okomita na površinu i usmjerena prema unutrašnjosti vode. Rezultat toga je stvaranje gradijenta električnog potencijala te adsorpcija hidroksidnih iona kojom se površina negativno nabija. Povišenjem temperature ta adsorpcija slabi.<sup>12</sup>

Promjenom pH vode mijenja se i nabijenost njene površine. Izoelektrična točka ( $\text{pH}_{\text{iep}}$ ) određena je elektrokinetičkim metodama i nalazi se između pH 2 i 4.<sup>11,13</sup> U slabo kiselom i lužnatom području ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{iep}}$ ) površina vode je negativno nabijena, a u jako kiselom ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{iep}}$ ) se pozitivno nabija uslijed adsorpcije hidronij iona ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).<sup>12</sup> Položaj  $\text{pH}_{\text{iep}}$  u kiselom području objašnjava se jakim elektrostatskim međudjelovanjem površine i  $\text{OH}^-$  iona.<sup>12</sup> Dovoljnu količinu hidroksidnih iona na površini čak i u blago kiselom okruženju možda osigurava strukturom potaknuta intenzivnija autoionizacija same površine vode.<sup>11</sup> Ioni  $\text{H}^+$  preferiraju unutrašnjost jer se njihovom hidratacijom oslobodi dvostruko više energije nego otapanjem hidroksidnog iona u vodi.<sup>13</sup> Pri vrlo visokim koncentracijama odnosno niskom pH, hidronij ioni zbog povećanog kemijskog potencijala ipak adsorbiraju na površinu vode.<sup>13</sup>

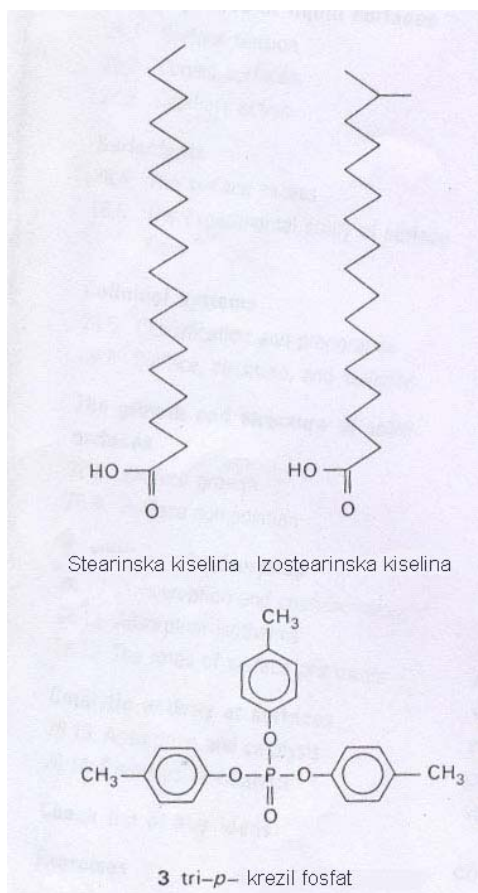
Soljenje vode ne utječe na vrijednost izoelektrične točke površine. Vodene otopine različitog sastava i ionske jakosti do  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  odlikuju se identičnom  $\text{pH}_{\text{iep}}$ .<sup>11</sup>

Međutim, ioni mijenjaju površinsku napetost vode: anorganske baze i soli ju povećavaju, a jake kiseline smanjuju. Djelovanje jača s porastom koncentracije iona.

Hidratacijom iona stvara se ionska atmosfera. Ako je ionska jakost vodene otopine velika, polumjer spomenute atmosfere odnosno Debyeova duljina je mala. To znači da je elektrostatski potencijal iona i dalje vrlo naglašen, pa se istovrsni ioni znatno međusobno odbijaju. Budući da površina smanjuje broj mogućih smjerova u kojima ion može „pobjeći“ od drugog, dolazi do ionskog pražnjenja površine i povećanja njene napetosti. Utjecaj kiselina na površinu mogao bi se na temelju jednadžbe (13) obrazložiti adsorpcijom hidronij iona.<sup>14</sup>

## 1.4. Površinski aktivne tvari<sup>1,2</sup>

Određene otopljene tvari mogu znatno smanjiti površinsku napetost tekućine. Nazivaju se tenzidima odnosno surfaktantima (kratica od engl. *SURFace ACTive AgeNT*).



Slika 12: Strukturne formule nekih linearnih i razgranatih surfaktanata.

Tipični tenzid je amfipatska molekula. Najčešće se radi o ugljikohidratnom, a ponekad i fluorougljičnom lancu koji na jednom svom kraju nosi hidrofilnu skupinu. Ukoliko je ona na primjer sulfonska ( $\text{SO}_3^-$ ), sulfatna ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), karboksilna ( $\text{COO}^-$ ) ili hidroksilna ( $-\text{OH}$ ) surfaktant se naziva anionskim. Kationske tenzide određuju skupine poput amonijaka ( $-\text{NH}_3^+$ ) ili njegovih spojeva ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ). Od ionskih surfaktanata zanimljivo je spomenuti drugi najzastupljeniji fosfolipid među životinjskim i biljnim lipidima koji nosi fosfatidiletanolaminsku ( $-\text{PO}_4^-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$ ) skupinu. Postoje i neionski tenzidi. Njihov hidrofilni dio sadrži kisike koji uspostavljaju brojne vodikove veze s molekulama vode u vodenoj otopini.

Surfaktanti, bilo u polarnim ili u nepolarnim tekućinama, se nakupljaju na njihovoj površini kako bi netopljiv dio tenzida bio izvan otapala. „Gurajući se“ između površinskih molekula smanjuju koheziju, a time i površinsku napetost tekućine. Pritom se smanjuje i tlak para otopine.

Brzina sniženja površinske napetosti otapala ovisi o brzini gibanja molekula surfaktanta prema površini. Naime, površina tekućine nije crta odvajanja tekuće i plinovite faze već tanki sloj drukčije, uglavnom veće gustoće surfaktanta od one u ostatku tekućine. Gibbs područje najveće koncentracije surfaktanta naziva površinom, a nehomogen sloj ispod nje potpovršinom. Uz pomoć ta dva pojma objasnio je pojmove difuzije i adsorpcije. Difuzijom smatra molekularno kretanje iz unutrašnjosti otopine prema potpovršini, a adsorpcijom od potpovršine prema površini. Ta gibanja različite su brzine i ne ovise o koncentraciji otopine, niti o temperaturi, pa su svojstvo sustava. Sporija od te dvije brzine je ključna za određivanje brzine sniženja površinske napetosti.

Odnos koncentracije tenzida na površini tekućine i promjene njene površinske napetosti iskazao je J.W. Gibbs koristeći se površinskom koncentracijom ( $\Gamma$ ). Ova fizička veličina izražava množinu otopljene tvari po jedinici površine:

$$\Gamma_S = n_S(A) / A \quad (13)$$

gdje je  $\Gamma_S$  površinska koncentracija tvari S,  $n_S(A)$  množina tvari S na površini, a  $A$  površina.

Ponekad se otopljena tvar nakuplja na površini ( $\Gamma_S > 0$ ), a ponekad izostaje s nje ( $\Gamma_S < 0$ ), no u većini slučajeva se ne ponaša jednako kao u unutrašnjosti tekućine.

Sastav površine sustava u ravnoteži pri konstantnoj temperaturi i promjenu napetosti površine povezuje Gibbs-ova jednadžba površinske napetosti:

$$d\sigma = - \sum_{J=1}^N \Gamma_J d\mu_J \quad (14)$$

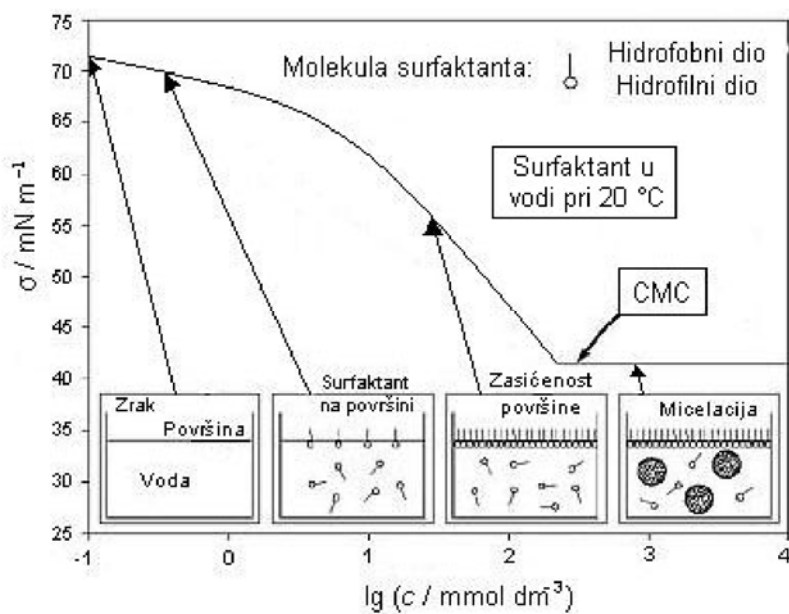
u kojoj  $\Gamma_J$  predstavlja površinsku koncentraciju, a  $\mu_J$  kemijski potencijal J-tog od N sastojaka smjese koji se nakupljaju na površini.

Iz nje se može zaključiti da do smanjenja površinske napetosti uglavnom dolazi adsorpcijom tvari. Ipak, to nije uvijek slučaj. Ne smije se zanemariti utjecaj kemijskog potencijala.

Poznavanjem površinske napetosti otopine jedne površinski aktivne otopljene tvari može se izračunati površina koju zauzima svaka molekula te tvari.

Molekule surfaktanta adsorbiraju dok na površini ima mjesta za njih. Iznad koncentracije tenzida koja se naziva kritičnom micelizacijskom koncentracijom (CMC prema engl. *critical micelle concentration*) i Krafft-ove temperature, molekule tenzida se spontano skupljaju u micle i dvoslojne mjehuriće. To je endotermna reakcija koja pridonosi povećanju entropije svemira omogućujući veću kaotičnost gibanja molekula otapala koje više ne slažu složene filmove oko svake molekule surfaktanta, već samo oko spomenutih novonastalih struktura.

Tip formacije u koji će se skupiti molekule tenzida ovisi o njihovim kemijskim i fizikalnim svojstvima poput veličine i oblika ugljikohidratnog dijela, te veličine, nabijenosti i hidratacije hidrofilnog dijela. Nenabijene molekule tvore gušće micelle.

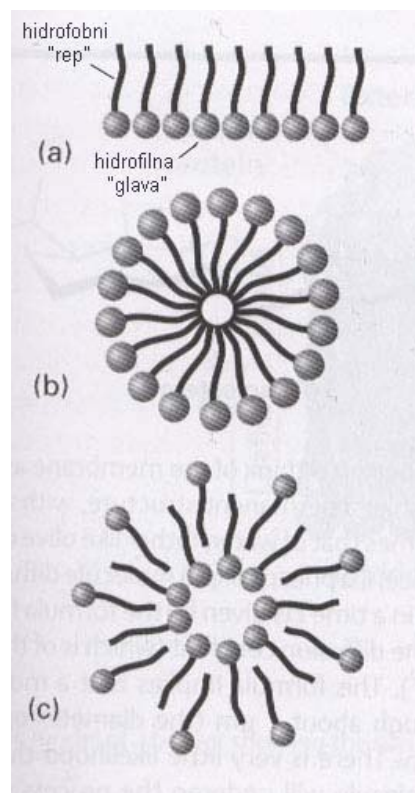


Slika 14: Shema utjecaja surfaktanta na površinsku napetost vode.

Priroda hidrofilne skupine i konformacija molekule značajno utječu na koeficijent aktiviteta surfaktanta ( $\gamma_s$ ).

Proporcionalan je s duljinom ugljikohidratnih lanaca, odnosno s veličinom i masom molekule, konstantan je pri vrlo niskim koncentracijama surfaktanta, a promjenom množinskog udjela tenzida u otopini nepravilno se mijenja. Utjecaj koncentracije nije toliko izražen ukoliko se proučavaju ionski surfaktanti. Neposredno prije dostizanja CMC zbivaju se nagle promjene koeficijenta aktiviteta tenzida jer pri CMC, zbog relativne neaktivnosti molekula zbijenih na površini i pakiranih u micelle, iznosi 1.

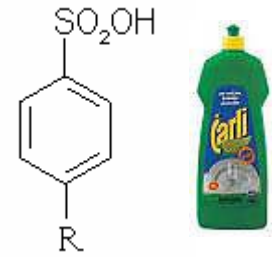
Tenzidi su tehnološki važne tvari. U svakidašnjem životu susreću se u obliku aktivnih sastojaka lubrikanata korištenih u automobilskoj i kozmetičkoj industriji, te sapuna i deterdženata u kućanstvu. Svojom razapetošću između masnoće i vode uzrokuju rastrgavanje prljavštine koja se želi ukloniti.



Slika 13: Amfipatske molekule tvore različite strukture: a) jednosloj na granici medija (na primjer vode i zraka ili vode i ulja), b) micelu i c) dvoslojni mjehurić.

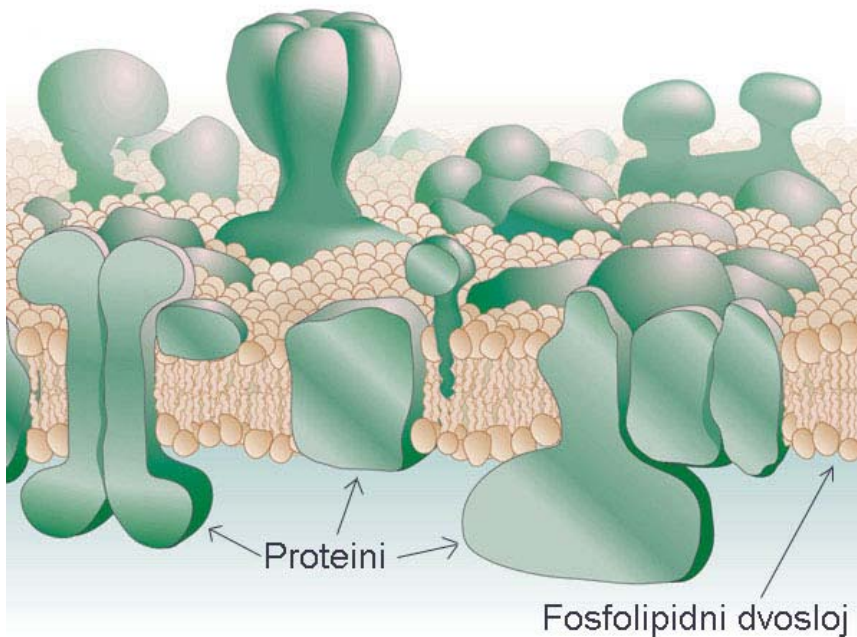
Tablica 2: Primjena surfaktanata s obzirom na tip.

	Anionski	Kationski	Neionski
Primjena	Najčešća osnova deterdenata za pranje suđa i rublja.	Uklanjaju statički elektricitet vežući se za negativan naboj na površini tkanina, pa se koriste u omekšivačima za rublje. Amonijevi ioni razbijaju stijenku nekih patogenih bakterija. Zbog tog baktericidnog svojstva su dio antiseptičkih sapuna i tekućina za ispiranje usne šupljine.	Sastavni dio deterdenata za pranje suđa, rublja i automobila. Upotreba i u kozmetičkoj industriji.



Slika 15: Tipični surfaktant u deterdžentima je benzensulfonska kiselina.  $R$  predstavlja ugljikohidratni „rep“.

Surfaktanti kao amfipatske molekule od iznimne važnosti su za živi svijet. Naime, dvosloj tenzida je temelj stanične membrane čiji nastanak je odgovoran za fenomen kompartmentizacije odnosno stvaranja uvjeta drugačijih od okolišnih u kojima se, evolucijski gledano, život mogao razvijati zaštićen od vanjskih opasnosti.



Slika 16: Shema stanične membrane.

## 1.5. Polielektroliti (PE)<sup>15-25</sup>

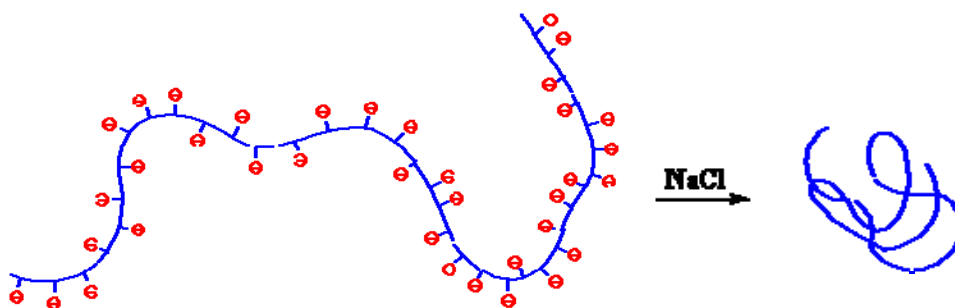
Polielektroliti su polimeri velike gustoće naboja koji nastaju disocijacijom njihovih električki nabijenih skupina u vodi. Ukoliko sadrže i kationske i anionske skupine nazivaju se poliamfolitima.

Mnogi biološki važni spojevi poput celuloze, nukleinskih kiselina i polipeptida uvrštavaju se u polielektrolite. Velik dio čine oni umjetno sintetizirani, a upravo ti se u ovom radu smatraju polielektrolitima u užem smislu riječi.

Ovisno o jakosti ionskih skupina monomera koji ih sačinjavaju, razlikuju se slabi i jaki polielektroliti. Stupanj disocijacije slabih značajno je manji od 1 i ovisi o pH otopine, pa je ukupni naboj takvih molekula varijabilan. To su, na primjer, polimeri s amino i karboksilnim skupinama. Oslobođanje gotovo svih iona pri širokom rasponu pH karakteristika je jakih polielektrolita čiji se ukupan naboj smatra konstantnim za tu tvar.

Disocijacijom polielektrolita povećava se ionska jakost otopine, a time i njena električka vodljivost.

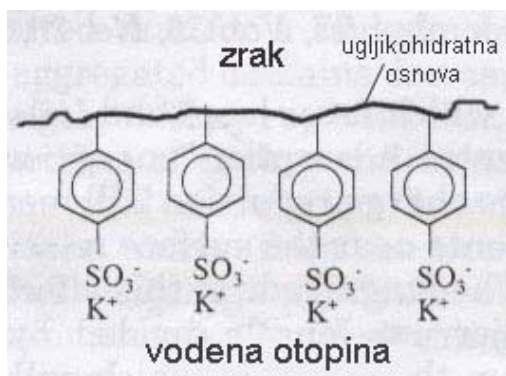
Ukoliko se ne radi o poliamfolitima, zbog međusobnog elektrostatskog odbijanja istoimenih ionskih skupina jedne molekule polielektrolita ona u otopini poprima oblik ispružene niti. Tako zauzima puno prostora i koči kretanje molekula otapala čineći otopinu viskoznijom, ali i manjeg turbiditeta. Dodatkom soli zasjenjuje se Coulomb-ovo odbijanje jedinica polielektrolita, pa on formira klupko. Time se poništio njegov prethodno naveden fizikalni utjecaj na sustav.



Slika 17: Vežanje natrijevih iona za polianion potiče zapetljavanje polielektrolita.<sup>10</sup>

Polielektroliti poput proteina teže koagulaciji kako bi smanjili omjer površine i volumena. Budući da su električki nabijeni, oko svakog polipeptida stvara se ionska atmosfera koja pomaže međusobno odbijanje tih molekula. Uzrok nastanka koagulata je dovoljno jak sudar polipeptida, povećana koncentracija elektrolita u otopini koji smanjuju gustoću naboja proteina ili povišena temperatura pod čijim se utjecajem ubrzavaju ioni spomenute atmosfere često ostavljajući dio molekule nezaštićenim i spremnim za povezivanje s istovrsnom. Zbog smanjene nabijenosti, a time i gustoće ionske atmosfere proteini lakše koaguliraju pri izoelektričnoj točki.

Produkt koagulacije je amorfan talog zvan koagulat koji poput bilo kojeg drugog nema utjecaja na površinsku napetost. No, polielektroliti imaju surfaktantska svojstva.



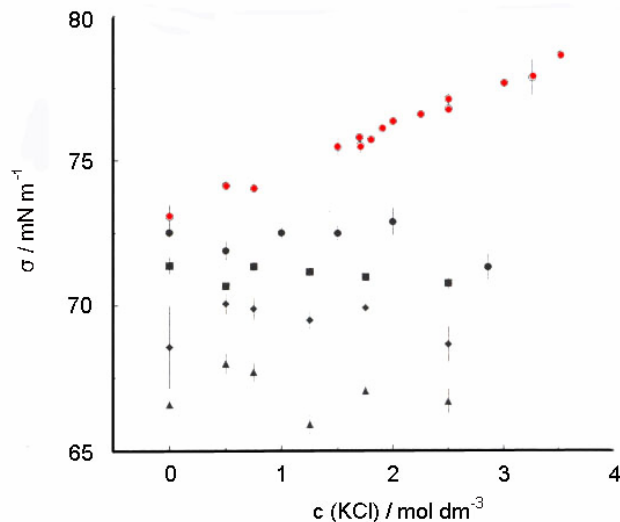
Slika 18: Orijentacija molekule PSS-a na površini vodene otopine.<sup>12</sup>

Na primjer, jak polianion natrijev poli(stirensulfonat) (NaPSS) adsorbira na površinu vodene otopine usmjeravajući sulfonatne skupine prema unutrašnjosti tekućine i okrećući ugljikohidratnu osnovu od nje pritom smanjujući površinsku napetost vode. Molekule PSS-a agregiraju u tekućini, a možda se čak pojavljuju u obliku micela poput tipičnih tenzida.

Koncentriranjem otopine polielektrolita napetost površine se postupno snizuje dok se ne dosegne CMC. Izmjerena vrijednost pri toj ili višoj

koncentraciji je ista i smatra se apsolutnim utjecajem polielektrolita na površinsku napetost otapala. Za razliku od polielektrolita, elektroliti ne pokazuju karakteristike surfaktanata.

Povećanjem koncentracije otopine kalijevog klorida površinska napetost otapala se povisuje jer dolazi do ionskog pražnjenja površine zbog jakog odbijanja istovrsnih iona.



**Slika 19:** Površinska napetost vodenih otopina PSS-a koncentracije 0(●), 0,001(●), 0,003(■), 0,005(◆) i 0,01(▲) g cm<sup>-3</sup> pri različitim koncentracijama kalijevog klorida u njima.<sup>12</sup>

Rezultat tenziometrijskih i sličnih mjerenja je valjan ako je dobiven pri već uspostavljenoj dinamičkoj ravnoteži površine. Vrijeme uravnotežavanja ovisi o vrsti otopine i njenoj koncentraciji. Pri manjim koncentracijama, molekulama treba više vremena da se adsorbiraju na površinu, ali kad jednom tamo stignu brzo uspostave dinamičku ravnotežu. Trajanje navedenih radnji upravo je obratno raspoređeno u koncentriranijim otopinama, gdje se dinamička ravnoteža ukupno gledajući ipak brže postiže. Također, proces je jednostavniji i brži za otopine NaPSS-a nego za otopine BSA.

Površinska napetost obrnuto je proporcionalna stupnju adsorpcije nenabijenih polimera u njihovim otopinama, ali nije indikator adsorpcije polielektrolita poput PSS-a, DNA i BSA iako se smanjuje povećavanjem njihove ukupne koncentracije u sustavu.

Postupnim koncentriranjem otopine raste i deblja se sloj polielektrolita adsorbiranog na površini tekućine te dosegne svoj maksimum nakon kojeg se smanji i razrijedi najčešće zbog međusobno prebliskog kontakta istoimenih naboja. Kako su točno raspoređene molekule na površini pri različitim koncentracijama uglavnom se samo pretpostavlja.<sup>16</sup>

Maksimum adsorpcije polielektrolita ovisi o njihovoj molekularnoj masi te koncentraciji, pH i ionskoj jakosti otopine.

Što su molekule otopljene tvari veće, to je manja koncentracija otopine potrebna za postizanje maksimalne adsorpcije. Relativno mali broj velikih molekula brzo ispuni površinu otopine.

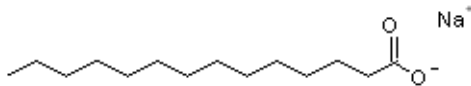


pH otopine određuje gustoću naboja slabih polielektrolita i ukupnu nabijenost proteina. Tako utječe na elektrostatiku između molekula koja se odražava na gustoću maksimuma.

U zasoljenim je otopinama elektrostatičko odbijanje istovrsnih polielektrolita zasjenjeno, pa adsorbira više molekula koje su tada gušće posložene u sloju. Ponekad sol ima i ponešto drukčiji učinak. Fosfat je svojim vezanjem na molekule BSA potakao njihovo međusobno odbijanje koje je rezultiralo usporenom i smanjenom adsorpcijom.

Navedeni čimbenici mijenjaju gustoću i strukturu adsorbiranog sloja, ali vjerojatno zbog promjene položaja i orijentacije molekula na površini ne utječu značajno na površinsku napetost ravnotežnog stanja.

Ona se može promijeniti uslijed termalne denaturacije proteina. U slučaju BSA se snizuje vjerojatno zbog aminokiselinskih ostataka ili razgranatijih konformacija proteina koji zahvaćaju ukupno veći dio površine od one koju je zahvaćala nativna konformacija dotičnog albumina. S vremenom površinska napetost otopina denaturiranog BSA može fluktuirati zbog stalnih preoblikovanja proteinske strukture. Denaturirani BSA sporije se adsorbira. BSA na površini vodene otopine parcijalno denaturira već pri 25 °C, pa se savjetuje priprema i iskorištavanje uzoraka u istom danu kako bi se minimalizirala njihova moguća denaturacija.<sup>18</sup>



Slika 20: Strukturna formula natrijevog miristata.

Velika razlika u površinskoj napetosti otopina natrijevog miristata (23 mN m<sup>-1</sup>) i BSA (50 mN m<sup>-1</sup>) nagnala je znanstvenike da pokušaju procijeniti sastav površine mjerenjem površinske napetosti njihove smjese. Budući da se izmjerena vrijednost nalazi između vrijednosti površinskih napetosti čistih

otopina te naginje prema 23 mN m<sup>-1</sup>, zaključili su da su oba polimera zastupljena na površini, ali da miristat prevladava. To je nelogično budući da je BSA makromolekula koja se brže adsorbira od njega. Čini se da se miristat u određenim uvjetima veže za protein i uklanja ga s površine, što je koristan podatak za istraživanja vezana uz liječenje sindroma respiratorne boli u odraslih (ARDS-a).

Veća količina BSA u smjesi značajno protonira miristat pretvarajući ga u miristinsku kiselinu koja pri pH = 3 u potpunosti zamijeni sol. Ona slabo međudjeluje s proteinom, pa je njen utjecaj na njegovu adsorpciju zanemariv.

Povećavanjem koncentracije BSA snizuje se pH smjese i raste njena površinska napetost. Razlog potonjeg može biti utjecaj novonastale kiseline za koju se smatra da prevladava zajedno s odgovarajućom solju na površini, možda čak i u obliku plutajućih kristalića. Moguće je i da je to rezultat koadsorpcije natrijevog miristata i BSA koji je dopro na površinu.

Prilikom eksperimentiranja zamjećena je i površinska napetost smjese niža od  $23 \text{ mN m}^{-1}$  koja bi se mogla objasniti kao posljedica sinergijskog djelovanja BSA i miristata.<sup>19</sup>

U otopini smjese polimera mogu se razlikovati odvojene faze od kojih svaka sadrži jedan tip polimera ukoliko su nekompatibilni. Ako je termodinamička situacija u sustavu drukčija, nastaju interpolimerni kompleksi. Ravnomjerno raspršeni u otopini čine ju homogenom. Također je moguće da se u tekućoj ili krutoj fazi odvoje od otapala u procesu zvanom kompleksna koacervacija.<sup>16</sup>

Kompleksi polielektrolita su rezultat poglavito Coulomb-ove sile. Dodatna stabilizacija putem sila kratkog dometa poput hidrofobnih interakcija i vodikovih veza omogućava im opstanak i u uvjetima visoke ionske jakosti. Utjecaj van der Waalsove sile dolazi do izražaja u pokusima s proteinima. Ponekad desolvatacija uzrokuje entropijski povoljno uspostavljanje interpolimernih kompleksa. U ionski jakom okruženju mogu nastati i između molekula istoimenih naboja.

Eksperimentiralo se biljnim bjelančevinama i ugljikohidratima.

Postupnim dodavanjem biljnog proteina legumina vodenoj otopini polisaharida hitozana površinska napetost vode postupno se snizuje. Pri određenoj koncentraciji proteina ona doživljava nagli pad. Znanstvenici ga tumače kao posljedicu vezanja više molekula legumina na jednu molekulu hitozana. Daljnjim povećanjem množinskog udjela proteina u smjesi površinska napetost raste. Smatra se da je to rezultat taloženja novonastalih kompleksa.

Polisaharid mijenja svojstva proteina s kojim se veže. Vezanje hitozana za protein legumin ili njegovu hidrofobičniju tripsinolizom osakaćenu verziju legumin-T povećava njihovu topljivost i emulzijsku stabilnost, posebice pri vrlo niskim koncentracijama proteina. Ipak, pri pH7 se talože zbog netopljivosti polisaharida. Prilikom stvaranja interpolimernog kompleksa određeni dijelovi legumina se poslože tako da zaštite jezgru proteina od gubitka native konformacije. Zbog toga legumin teže denaturira kao dio kompleksa nego u odsustvu hitozana. Leguminu-T nedostaju upravo te sekvence, pa je podložniji denaturaciji, pogotovo u zajednici s polisaharidom.

Pokazalo se da u kompleksu s polianionskim ugljikohidratom alginatom protein heliantinin lakše otpušta protone te postaje topljiviji u širokom spektru pH. U kiselom mediju dolazi do promjene njegove strukture koja nije posve reverzibilna. Ireverzibilnost promjene proporcionalna je ionskoj jakosti otopine. Pretpostavlja se da je uzrokovana hidrofobnim interakcijama između molekula heliantinina različitih interpolimernih kompleksa.<sup>15</sup>

Budući da su sposobni stvarati komplekse, naizmjeničnom adsorpcijom polielektrolita suprotnih naboja na podlogu moguće je sagraditi polielektrolitni višesloj (PEM prema engl. *polyelectrolyte multilayer*). Izgradnja je entropijski potaknuta, te endotermna.

U procesima inkapsulacije i modificiranja površine PEM se najčešće slaže Decher-ovom metodom patentiranom 1991. godine koja se odlikuje jednostavnošću izvedbe i mogućnošću korištenja velikog broja različitih tipova molekula uključujući proteine i nukleinske kiseline.

Ona se zasniva na ponavljajućem naizmjeničnom umakanju površine metalnih oksida na kojoj se gradi višesloj u otopinu polikationa odnosno otopinu polianiona. Nakon svakog doticaja s polielektrolitom površina se ispire kako bi se labavo vezane molekule otkinule od nje. Pod određenim uvjetima postupak se može beskonačno mnogo puta ponoviti s posljedicom stvaranja debelog i stabilnog polielektrolitnog višesloja.

Struktura i svojstva PEM-a prilično ovise o metodi njegovog slaganja. Također je važna i temperatura pri kojoj se stvara i održava.

Zanimljivo je spomenuti da na površini uronjenoj u otopinu koja sadrži i polikatione i polianione polielektrolitni višesloj neće spontano nastati.

PEM ima svojstva čvrstih tvari. Vrlo je kompaktan ukoliko ga grade polimeri velike gustoće naboja jer se tada ostvaruju mnoge ionske veze između suprotno nabijenih skupina koje učvršćuju strukturu. Gustoća naboja polielektrolita može se smanjiti soljenjem. Sol blokira aktivna mjesta i ovisno o svojoj koncentraciji u otopini smanjuje ili čak onemogućuje elektrostatsku interakciju između polielektrolita međusobno kao i između polielektrolita i površine. Dakako, tako djeluje i na proteine i njihove komplekse.

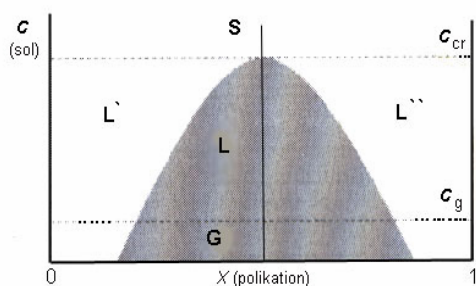
Prilikom izlaganja podloge s višeslojem otopini polielektrolita visoke ionske jakosti, isprva mnogo solju zakočenih molekula adsorbira na površinu budući da je svakoj ostalo malo aktivnih mjesta, a podloga koju treba pokriti je velika. Takav sloj je vrlo debeo.

S vremenom kompeticija za površinu postane toliko velika da se molekule međusobno istiskuju s nje. Na kraju samo nekoliko molekula koje su uspjele ostvariti dovoljan broj ionskih veza ostane pričvršćeno za podlogu, a ponekad ni toliko. U tim uvjetima višesloj ima

difuznu granicu s okolinom, a njegova izgradnja je spora, potpuno izostaje ili čak dolazi do raspadanje prethodno sastavljenog PEM-a.

Mnogo deblji, ali slojevitiji višesloj može nastati ako se slaže pomoću otopina niskih koncentracija soli. Svaki njegov sloj je tanak jer molekule koje ga čine bolje prijanjaju na podlogu zbog većeg broja elektrostatskih veza kojih s njom uspostave.

Do određene ionske jakosti karakteristične za sustav, PEM se nalazi u stabilnom staklastom stanju. Iznad te vrijednosti naglo postaje nalik tekućini i kao takav poznat je pod nazivom simpleks. Simultana adsorpcija i otapanje makromolekula karakteristika je simpleksa koja ga čini sustavom u dinamičkoj ravnoteži. Čak se pretpostavlja da nema slojevitu strukturu, već da su mu komponente ispremišane.



Slika 21: Shematski prikaz dijagrama stabilnosti adsorbiranog PEM-a.

L regija predstavlja simpleks, a G regija staklasto stanje višesloja. U području L' i L'' prisutni su otopljeni polielektrolitni kompleksi, a u S regiji potpuno nedostaju.  $c_g$  je koncentracija soli pri kojoj višesloj naglo prelazi u staklasto stanje, a  $c_{cr}$  je koncentracija soli koja onemogućuje nastanak PEM-a.<sup>16</sup>

kompleks s polianionom jer sadrže također pozitivno nabijene regije.<sup>21</sup>

Promatralo se ponašanje slabog polikationa poli(dimetilaminoetil metakrilata) (PAMA) i albumina iz goveđeg seruma (BSA prema engl. *bovine serum albumin*) pri različitim pH. Njihova interakcija je slaba pri pH = 9 zbog nedovoljne nabijenosti PAMA-a. U neutralnoj okolini 50% PAMA-a je nabijeno i zajedno s negativno nabijenim proteinom tvori solidan

Ionska jakost ostakljivanja odraz je kompaktnosti PEMa. Dok filmovi jakih polielektrolita ostaju u staklastom stanju i u uvjetima vrlo visoke ionske jakosti, višeslojevi slabih polielektrolita i razgranatih polimera male gustoće naboja prelaze u simpleks dodatkom neznatne količine soli u sustav.

Pri većim ionskim jakostima na razinu ionske jakosti ostakljivanja polielektrolitnog višesloja utječe također i vrsta soli. Ovisno o karakteristikama sustava neke soli ju povisuju, a druge snizuju.

Gustoća naboja slabih polielektrolita i ukupni naboj proteina izrazito ovise o pH. Zgodno svojstvo polipeptida je da iako im je ukupni naboj na primjer negativan, mogu tvoriti

višesloj. Pri niskim pH BSA postaje također pozitivno nabijen, pa se uglavnom odbija od PAMA-a, te izostaje izgradnja PEM-a.<sup>23</sup>

Ako je koncentracija jednog tipa polielektrolita mnogo veća od koncentracije drugog dolazi do stvaranja višesloja, ali je tada mnogo podložniji otapanju koje je izraženije što je ionska jakost sustava veća. Nakon zasićenja površine preostali polielektroliti u otopini „mame“ one suprotnog naboja iz dubljih slojeva filma koji reagirajući s molekulama u suvišku dovode do rastrgavanja strukture PEM-a. Veće i razgranatije molekule brže i učinkovitije uništavaju višesloj. Zbog ponešto drugačijih sila koje vladaju između polielektrolita i podloge, prvih nekoliko slojeva PEM-a nije podložno ovakvoj eroziji.

Ako se dovod polielektrolita prekine u točki zasićenja površine, film se neće otopiti, već će brže rasti.

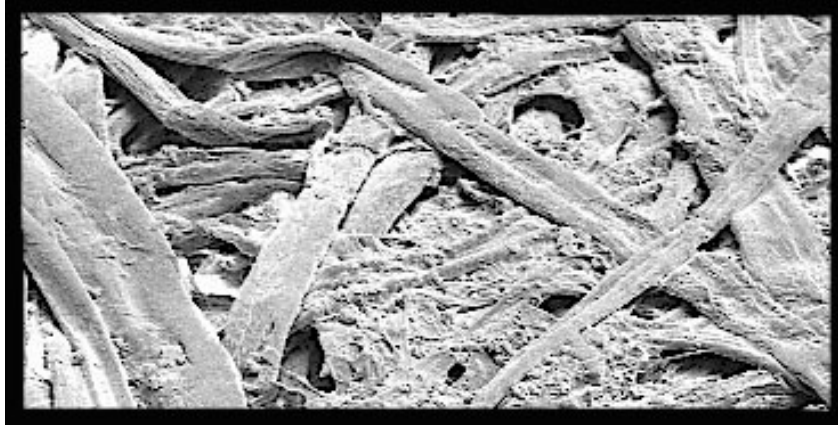
Brzina raspadanja PEM-a ovisi o brzini putovanja polielektrolita kroz otopinu do kompleksa i brzini reorganizacije polielektrolita suprotnih naboja unutar sloja. Prva spomenuta je važnija u sustavima nižih, a druga u sustavima viših koncentracija polielektrolita.<sup>16</sup>

Saznanje o polielektrolitima razjasnilo je tradicionalnu ulogu krumpirovog škroba u smjesi čijim sušenjem nastaje papir. Ovaj polikation lijepi ostatke drvnog materijala i dodane mineralne tvari na drvena vlakna, ali ih i međusobno povezuje stvarajući čvršći papir. Učinak je proporcionalan njegovoj količini u smjesi. Dodatkom polianiona smjesi stvara se prostor za adsorpciju mnogo više molekula polikationa putem izgradnje višeslojeva. Ulijevanje otopine već izgrađenih PEM-eva smjesi iz koje nastaje papir imat će isti učinak.

Upotreba polielektrolita pri izradi papira može poboljšati njegovu čvrstoću za 60 do 200%. Budući da se eksperimentiralo sa slabim polielektrolitima, učinkovitost im je ovisila o pH otopina koje su se koristile pri obradi smjese, ali i o broju slojeva filma i polielektrolitu koji je zadnji adsorbirao.

Promatrala se izgradnja višeslojeva kationskog poli(alilamin hidroklorida) (PAH) i anionske poli(akrilne kiseline) (PAA) na drvnim vlaknima. U neutralnoj sredini oba polielektrolita poprilično su nabijena, pa tvore krut i kompaktan višesloj. Pri pH = 3,5 gustoća naboja PAA je relativno mala, pa je PEM koji u takvom stanju gradi s mnogo nabijenijim PAH-om iz otopine pH = 7,5 viskozniji i bogatiji vodom. Karakterizira ga veća mobilnost molekula koje mogu zadirati i u susjedne filmove tako bolje povezujući drvena vlakna. Manje kruti PEM-ovi više doprinose čvrstoći papira. Učinak je jači ako se sastoji od što više slojeva i PAH im

zadnji adsorbira jer povećava rastezljivost papira. Osim značaja PEM-a za čvrstoću papira važna je i porozna struktura drvnih vlakana koja molekulama polielektrolita omogućuje snažno „ukorjenjivanje“ u njihovoj unutrašnjosti.<sup>19</sup>



Slika 22: Površina papira snimljena skenirajućim elektronskim mikroskopom.<sup>20</sup>

Polielektroliti su zanimljivi mnogim područjima ljudske djelatnosti.

*Biokemija* proučava njihova svojstva jer najvažniji dio kemijskog sastava živih bića čine upravo molekule polielektrolitnog tipa. Posebice intenzivno istražuje adsorpciju polielektrolita budući da je vezanje proteina za ligand osnova svih enzimatskih procesa u organizmu.

Ukoliko albumin i/ili fibrinogen zalutaju u plućne alveole, vežu se za tamošnje surfaktante i inhibiraju tu smjesu lipida i proteina uzrokujući sindrom respiratorne boli u odraslih (ARDS). *Medicinari* traže tenzid otporan na njihovo djelovanje koji će u tom slučaju elastičnost alveola i difuziju plinova održati u normalnom stanju. Ovo je samo jedan od primjera koji pokazuju kako poznavanje polielektrolita može pomoći u liječenju bolesti.

Jedan od oblika primjene polielektrolita u *farmaciji* jest oblaganje inkapsuliranih lijekova polielektrolitnim filmom ciljanog sastava sa svrhom započinjanja razgradnje kapsule u točno određenom dijelu tijela.

Odgovarajućim polielektrolitnim višeslojem oblažu se i mnogi artificialni implantati poput umjetnog kuka ili pejsmejкера kako bi bez problema funkcionirali unutar organizma. Osim navedenog, upotreba polielektrolita u *biotehnologiji* također je pridonijela razvoju hidrogelova koji se koriste u tkivnom inženjerstvu.



Slika 23: Kapsule.

Želatina drži na okupu maline i jagode voćnog kolača, brašno zgušnjava tijesto za palačinke, a žumanjak sabija sastojke knedli od kruha. Takvu ulogu u svakodnevnom kuhanju omogućuje im polielektrolitna osnova. Jedna od značajnijih funkcija polielektrolita u *prehrambenoj industriji* jest funkcija stabilizatora emulzija. Dobar primjer za sagledavanje njegovog principa djelovanja jest protein kazein koji se prirodno javlja u mlijeku i stvara tanke filmove oko kapljica masti. Ti filmovi se međusobno odbijaju i tako sprečavaju stapanje masnih koloida omogućujući im raspršenost u sustavu. No, da je uloga kazeina nepostojana jasno je vidljivo doglednom pojavom vrhnja na površini mlijeka. Ipak moguće je produljiti stanje apsolutne emulzije potiskivanjem mlijeka kroz vrlo fino sito koje lomi kapljice masti na još sitnije ili nekim drugim oblikom njegove obrade.

Zbog spomenute funkcije polielektroliti se također koriste pri izradi *fotografija*.

Našli su svoju primjenu i u *papirnoj industriji* kao učvršćivači papira dodatno povezujući drvena vlakna. Budući da isprepleteni na sebe vežu velike količine vode, iskorištavaju se za proizvodnju pelena.

*Kemijska i kozmetička industrija* ih upotrebljava kao sastojke sapuna, deterdženata i kozmetičkih preparata zbog njihovih surfaktantskih svojstava.

I u *tehnologiji vezanoj za zaštitu okoliša* polielektroliti pronalaze svoje mjesto. Neki preuzimaju ulogu konca pri tkanju geotekstila. Drugi stvaraju filmove na površini tekućina kojima se smanjuje brzina isparavanja dragocjene vode u sušnim predjelima svijeta. PAH je dobar adsorbens fosfata i nitrata pa se koristi u uređajima za pročišćavanje voda.

## 2. Opći i specifični ciljevi rada

U cilju boljeg i potpunijeg razumijevanja utjecaja elektrostatskih sila na formiranje površine voda/ zrak i na njenu napetost, potrebno je ispitati utjecaj pH na površinsku napetost vode. Odredit će se površinska napetost vode pri različitim pH vrijednostima i to pri dvije različite ionske jakosti i testirati hipoteza da je površinska napetost vode najmanja u blizini izoelektrične točke.

Iz literature je poznato da suprotno nabijene molekule polielektrolita u smjesi njihovih vodenih otopina stvaraju interpolimerne komplekse. Cilj ovog rada jest istražiti može li se mjerenjem površinske napetosti smjesa vodenih otopina suprotno nabijenih polielektrolita dodatno utvrditi ponašanje polielektrolita u sustavu. Želi se ispitati odražava li se nastajanje polielektrolitnih kompleksa u otopini na njenu površinsku napetost, kakva je raspodjela polielektrolita na površini te da li se promjena koncentracije pojedine komponente u smjesi može tenziometrijski pratiti. Ukoliko se mjerenje površinske napetosti pokaže prikladnim i pouzdanim pokazateljem situacije u sustavu vodenih otopina suprotno nabijenih molekula polielektrolita, jednostavna metoda poput tenziometrije moći će se koristiti kao provjera rezultata istraživanja polielektrolitnih kompleksa dobivenih drugim eksperimentalnim metodama.



### 3. Metoda

#### 3.1. Krüss-ov interfacijalni tenziometar K8

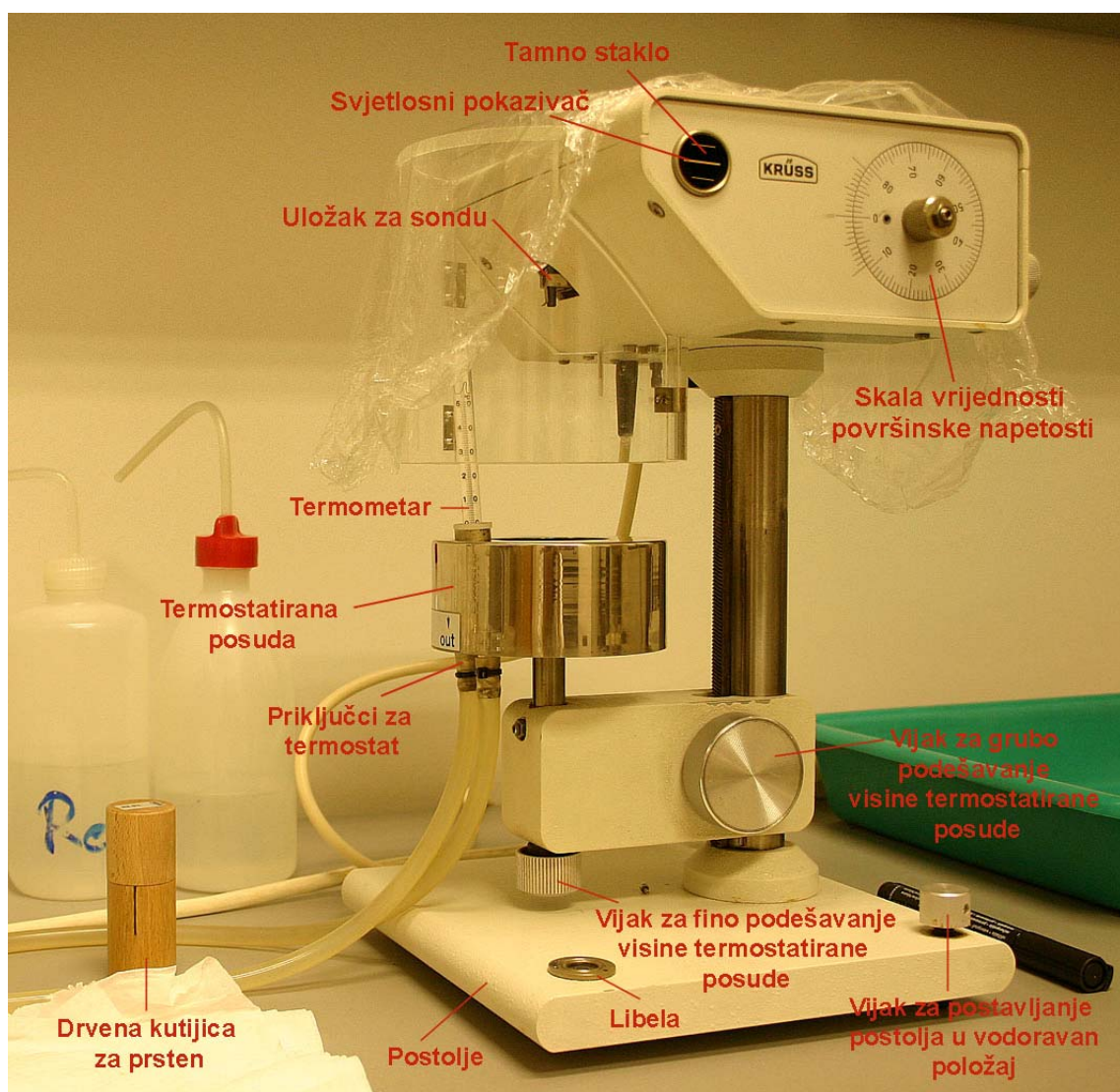
Površinska napetost mjerila se Krüss-ovim ručno vođenim interfacijalnim tenziometrom K8 preciznosti  $\pm 0,1\%$ . Budući da je odabrana metoda mjerenja Du Noüy-eva metoda prstena, bilo je važno znati da su Krüss-ovi tenziometri linearno kompenzirani. To znači da korekcijski čimbenik koji uzima u obzir dimenzije prstena i volumen tekućine uzdignute iznad površine uzorka zbog interakcije s prstenom iznosi 1 za vodu pri 20 °C. U tom slučaju izmjerena vrijednost površinske napetosti identična je realnoj. Ukoliko se uzorak ispituje pri nekoj drugoj temperaturi ili se ne radi o vodenoj otopini, kompenzacija ne vrijedi. Tada je potrebno rezultate mjerenja ispraviti odgovarajućim korekcijskim čimbenicima pomnoženim s 1,07. Potonje navedena tvrdnja je u ovom radu zanemarena.

Tenziometar se postavi na stol i odgovarajućim vijcima uz pomoć ugrađene libele dovede u savršeno vodoravan položaj kako bi površina tekućine koja se ispituje bila paralelna s prstenom i tako jednako djelovala na svaki njegov dio. Slijedi priključenje termostata na K8.

Prsten se vadi iz odgovarajuće kutijice tako da se nakon njenog otklopljivanja kutija naglavačke okrenuta protresa lijevo-desno iznad mekane podloge na koju prsten naposljetku padne. Zatim se primi prstima isključivo za držač budući da je u ostalim svojim dijelovima tanak i podložan savijanju. Slijedi okretanje prstena oko njegove osi dok ga se promatra bočno kako bi se utvrdilo da li leži u istoj ravnini ili ga treba ispraviti odnosno zamijeniti. Ova provjera je važna jer površina uzorka mora jednako djelovati na svaki dio prstena da bi mjerenja bila valjana.

Svi dijelovi aparature koji su u direktnom doticaju s uzorkom moraju biti iznimno čisti jer i najmanji trag bilo čega utječe na površinsku napetost vode. Stoga se prije upotrebe staklene posude za uzorak kuhaju dvadesetak minuta u vrućoj destiliranoj vodi, a prsten se podvrgne plamenu upaljača dok ne poprimi tamno crvenu boju. Daljnje žarenje se ne preporuča jer bi se zavareni spojevi prstena mogli opustiti.

Prsten se potom umetne u prethodno ukrućen i zategnut uložak za sondu.



**Slika 24:** Krüss-ov interfacijalni tenziometar K8.

Fotografirano u prostorima Zavoda za fizikalnu kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

Vijkom za vertikalno pomicanje sonde pokazivač vrijednosti površinske napetosti se usmjeri na nulu.

Nakon paljenja svjetlosnog prekidača koji se nalazi na stražnjoj strani uređaja, na tamnom staklu pojave se tri nepomične vodoravne paralelne linije i jedna debela potencijalno pomična koja predstavlja vertikalni položaj prstena. Potonje navedena će se u ovom radu nazivati svjetlosnim pokazivačem prstena. Otpuštanjem vijaka za ukrućivanje i dodatno zatezanje uložka za sondu omogućeno je slobodno titranje prstena oko ravnotežnog položaja koji bi se trebao poklapati sa središnjom tankom linijom na staklu. Nedostatak preklapanja može se ispraviti vijkom na stražnjoj strani K8.



Slika 25: Aparatura za mjerenje površinske napetosti.

Fotografirano u prostorima Zavoda za fizikalnu kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

Uzorak koji se ispituje ulijeva se u određenu staklenu posudu koja se nakon kuhanja ostavlja na čistoj upijajućoj podlozi kako bi se ohladila i osušila. Potom se stavlja u maksimalno spuštenu termostatiranu posudu u sklopu uređaja.

Na početku svakog mjerenja uzorak se podigne vijkom za grubo podešavanje visine termostatirane posude toliko da prsten bude potpuno umočen u tekućinu do dubine od 0,5 cm do 1 cm. Nakon nekog vremena, kada se uzburkana površina tekućine smirila, uzorak se istim vijkom postepeno spušta dok se prsten ne nađe na njegovoj površini.

Zatim nastupa razdoblje vrlo polagane istovremene vrtnje vijka za vertikalno pomicanje sonde u smjeru obrnutom od kazaljke na satu i vijka za fino podešavanje visine termostatirane posude. Dok se prvo spomenutim vijkom



Slika 26: Mjerenje. Fotografirano u prostorima Zavoda za fizikalnu kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

podigne prsten i pozitivno pomiče skala vrijednosti površinske napetosti, drugi vijak spušta uzorak. Povećava se površina.

U trenutku kada sila koja vadi prsten iz tekućine nadvlada površinsku napetost, film puca što se najbolje uočava na tamnom staklu kada svjetlosni pokazivač prstena koji se dotad postepeno podizao naglo skoči prema gore. Tada se prestaje sa simultanom vrtnjom vijaka i očitava se vrijednost površinske napetosti na skali u  $\text{mN m}^{-1}$ , a moguće je procijeniti i vrijednosti od  $0,5 \text{ mN m}^{-1}$ . Zatim se skala pomakne za nekoliko  $\text{mN m}^{-1}$  unatrag vijkom za vertikalno pomicanje sonde i ponovi se postupak naveden u ovom odlomku. Ukoliko do pucanja filma ponovno dođe pri približno istoj vrijednosti površinske napetosti, ona se bilježi kao rezultat mjerenja.

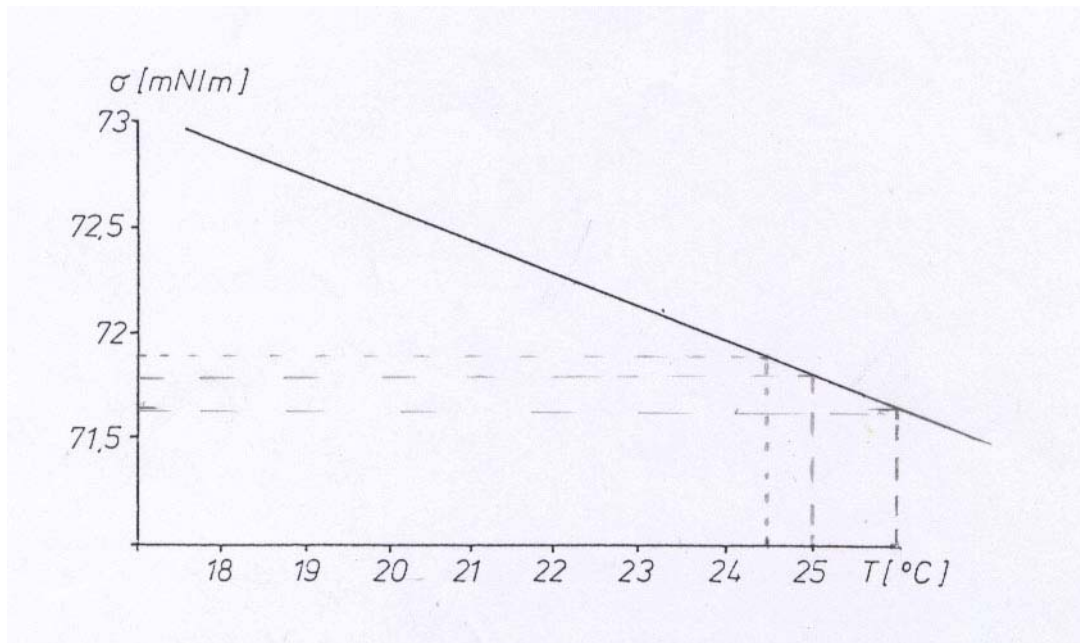
Sticanjem određenog iskustva ili pak u određenim sustavima može se primijetiti polagano podizanje svjetlosnog pokazivača iako se prestalo s vađenjem prstena iz uzorka. Tada se očitava vrijednost površinske napetosti. Ako se u tom trenutku podigne uzorak tek toliko da ne dođe do pucanja filma, omogućeno je ponavljanje mjerenja bez bilo kakvih promjena na površini uzorka što čini rezultat točnijim.

Ukoliko se vijak za fino podešavanje visine termostatirane posude za vrijeme mjerenja zavrne do kraja, slobodno se prekine podizanje prstena te odvrte dotični vijak u suprotnom smjeru do kraja i nastavi mjerenje.

Na početku svakih serija mjerenja određivala se površinska napetost deionizirane vode. Njeno mjerenje kretalo je od nule na skali vrijednosti površinske napetosti. Mjerenja ostalih uzoraka u seriji započinjala su od dobivene vrijednosti površinske napetosti deionizirane vode, jer je vjerojatnije bilo da će izmjerene vrijednosti biti bliže  $70 \text{ mN m}^{-1}$  nego nuli. Vijkom za vertikalno pomicanje sonde vraćala se skala vrijednosti malo po malo za nekoliko jedinica unatrag i isprobavalo se mjeriti dok se nije došlo do područja u kojem je mjerenje moguće. Da je površinska napetost određena skalom previsoka za ispitivani uzorak lako se zaključi na temelju trenutnog pucanja filma već pri prvim finim okretajima vijaka.

Izmjerena vrijednost površinske napetosti redestilirane vode pri 20 °C u Krüss-ovom laboratoriju ovim uređajem iznosi 72,6 mN m<sup>-1</sup>. Ukoliko se mjerenjem dobivaju drugačije vrijednosti zbog na primjer uporabe drugog prstena, spomenutu vrijednost treba podijeliti dobivenom. Rezultat tog razlomka je korekcijski faktor kojim se svi slijedeće dobiveni rezultati mjerenja množe da bi bili realniji.

Ukoliko se mjeri pri nekoj drugoj temperaturi, rezultat mjerenja površinske napetosti redestilirane vode dijeli vrijednost očitano iz grafa prikazanog na Slici 27 kako bi se izračunao valjan korekcijski čimbenik. U ovom radu korekcijski čimbenik je kvocijent službene Krüss-ove vrijednosti površinske napetosti redestilirane vode i izmjerene vrijednosti napetosti površine deionizirane vode.<sup>26</sup>



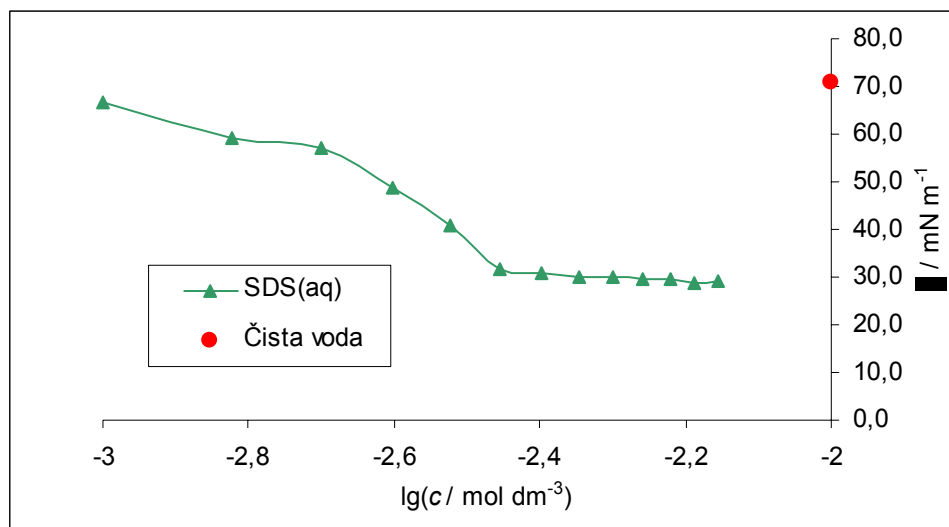
Slika 27: Temperaturna ovisnost površinske napetosti redestilirane vode.<sup>26</sup>

### 3.2. Ispitivanje pouzdanosti instrumenta

Mjerila se površinska napetost vodenih otopina SDS-a različitih molarnih koncentracija pripremljenih iz 1 dm<sup>3</sup> ishodne otopine koncentracije 0,01 mol dm<sup>-3</sup>.

Temperatura termostatirane posude se prilikom baždarenja kretala oko 24,5 °C (± 0,5 °C).

Svaki uzorak mjeren je četiri puta, a za potrebe obrade podataka uzimala se srednja vrijednost očitanih rezultata mjerenja. Ona se množila s 1,014 budući da je neposredno prije izmjerena vrijednost čiste deionizirane vode bila toliko puta manja od službenih Krüss-ovih vrijednosti za vodu pri spomenutoj temperaturi.



Slika 28: Ispitivanje pouzdanosti instrumenta na temelju ovisnosti površinske napetosti  $\sigma$  vodene otopine kationskog surfaktanta SDS o logaritmu njene koncentracije  $c$ .  $\theta = 24,5$  °C;

$$\sigma (\text{H}_2\text{O}_{\text{čista}}) = 70,9 \text{ mN m}^{-1};$$

Površinska napetost vode se smanjuje povećanjem koncentracije surfaktanta u otopini, kao što je i bilo predviđeno. Vrijednost maksimalnog utjecaja SDS-a na napetost površine odgovara podacima iz literature.

#### 4. Utjecaj pH na napetost površine

Proučavanju površine između vode i zraka posvećen je velik broj teorijskih i eksperimentalnih radova.<sup>10</sup> Elektroforezom zračnih mjehurića otkriveno je da je spomenuta površina električki nabijena. Izoelektrična točka nađena je<sup>13</sup> između  $\text{pH} = 2$  i  $\text{pH} = 4$ . U slabo kiselom i lužnatom području  $\text{pH} > 4$  međupovršina je uslijed adsorpcije  $\text{OH}^-$  iona<sup>12</sup> negativno nabijena, dok je pri  $\text{pH} < 2$  pozitivno nabijena zbog adsorpcije  $\text{H}_3\text{O}^+$  iona.

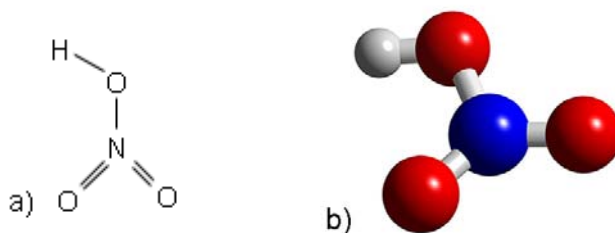
Pokazano je da se voda slično ponaša na granici sa svim inertnim (hidrofobnim) medijima poput voda/zrak, voda/ugljkovodici, voda/led, voda/dijamant, voda/teflon.<sup>11</sup> Elektrokinetička mjerenja u sustavu voda/led potvrđena su mjerenjima površinskog potencijala.<sup>27,28</sup> Teorijski računi i mjerenja površinskog potencijala za sustav voda/zrak raznih autora dala su razne rezultate od pozitivnih do negativnih vrijednosti.<sup>29</sup> Trenutno su u tijeku mjerenja ovisnosti površinskog potencijala o pH (N. Kallay et al., u pripremi).

Ako je prisustvo istovrsnih iona ono što održava strukturu površine vode takvom kakva je, pretpostavlja se da će površina biti pri točki nul naboja minimalno napeta.

## 4.1 Materijali

Uz deioniziranu vodu ( $\kappa < 18 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) korištene su:

- Dušična kiselina,  $\text{HNO}_3$ ; volumetrijska otopina množinske koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  ( $1 \text{ dm}^{-3} \sim 1,002 \text{ kg}$ );
  - u proizvodnji tvrtke *Riedel-de Haën*, CAS broja 7697-37-2, kôda proizvoda 35318;



Slika 29: Strukturalna formula molekule dušične kiseline: a) 2D b) 3D.

- Natrijeva lužina,  $\text{NaOH(aq)}$ ; vodena otopina koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  priređena otapanjem granula (Kemika, Zagreb) u deioniziranoj vodi i standardizirana otopinom HCL ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  titrival, Kemika, Zagreb).
- Otopine pufera (Kemika Zagreb) za baždarenje elektroda:
  - pH = 9,00
  - pH = 7,00
  - pH = 4,00



## 4.2. Priprema, potenciometrija i tenziometrija vodenih otopina HNO<sub>3</sub>

### 4.2.1. Ispitivanje osjetljivosti metode na promjene pH

Pripravljene su vodene otopine dušične kiseline različitih množinskih koncentracija i izmjerila se njihova površinska napetost i površinska napetost deionizirane vode pri 25 °C.

Prvim pokusom se istražilo je li tenziometrija Krüssovim interfacijalnim tenziometrom K8 dovoljno osjetljiva metoda da bi prepoznala promjene pH vode, pa pH uzoraka nije potenciometrijski određivan niti je termostatirana posuda K8 bila priključena na termostat. Napetost površine svakog uzorka mjerena je samo jedanput. Pokus je ponovljen.

### 4.2.2. Potenciometrijska titracija

Pripremljena je vodena otopina dušične kiseline koncentracije  $10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup> ili  $10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>. Priređena otopina titrirana je vodenom otopinom natrijeva hidroksida ( $c = 0,1$  mol dm<sup>-3</sup>) pomoću digitalne birete ili dozimata (Metrohm 625). Otopina je termostatirana (Julabo F12-ED) na 25°C. Za vrijeme samog mjerenja površinske napetosti termostat se isključivao kako ne bi svojim radom uzburkao površinu uzoraka i tako utjecao na rezultat.

Napetost površine određena je Krüssovim interfacijalnim tenziometrom K8 (Slika 24). Površinska napetost pojedinog uzorka mjerena je tri puta. Ispitala se i vremenska ovisnost napetosti površine uzoraka o pH te uloga miješanja otopine.

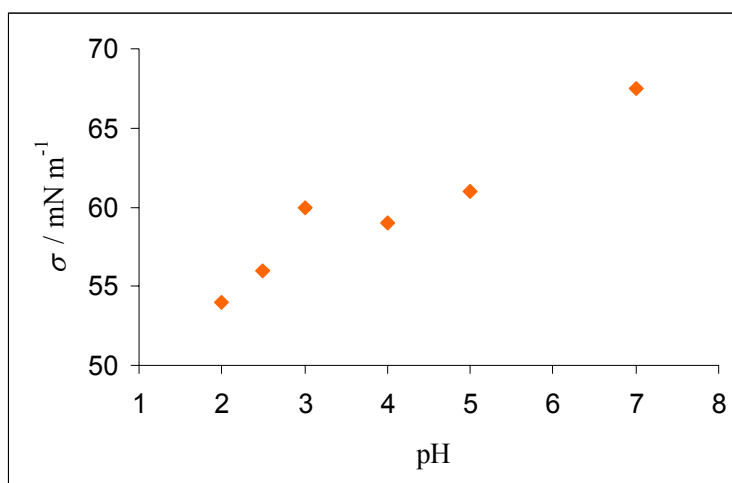
Mjerenje pH izvršeno je pomoću pH-metra (Metrohm 713 ili Metrohm 827) i staklene elektrode (Metrohm 6.0150.100). Kao referentna Ag/AgCl elektroda korištena je elektroda sa solnim mostom (Metrohm 6.0729.100), kako bi se izbjeglo eventualno curenje otopine kalijevog klorida koncentracije 3 mol dm<sup>-3</sup> iz kombinirane staklene elektrode u proučavani sustav. Unutarnja otopina referentne elektrode je identična je onoj kombinirane staklene, a vanjsku čini vodena otopina natrijevog nitrata množinske koncentracije  $1 \cdot 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>.

Prije mjerenja elektrode su svakog dana baždarene pomoću tri standardna pufera.

## 4.3 Rezultati i diskusija

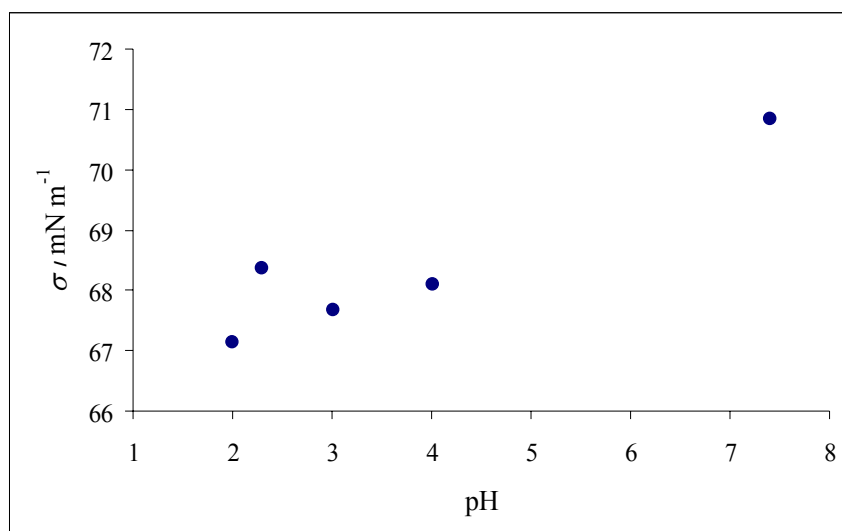
### 4.3.1. Osjetljivost tenziometra K8 i utjecaj pH pri promjenjivoj ionskoj jakosti

Ispitana je osjetljivost tenziometrije Krüssovim interfacijalnim tenziometrom K8 na promjenu pH vode tako da je mjerena površinska napetost priređenih otopina dušične kiseline različite ionske jakosti odnosno različite koncentracije u rasponu od  $10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  do  $10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ . Sustav nije termostatiran. Rezultati su prikazani na Slici 30.



Slika 30: Površinska napetost vodenih otopina dušične kiseline različitih koncentracija pri sobnoj temperaturi.

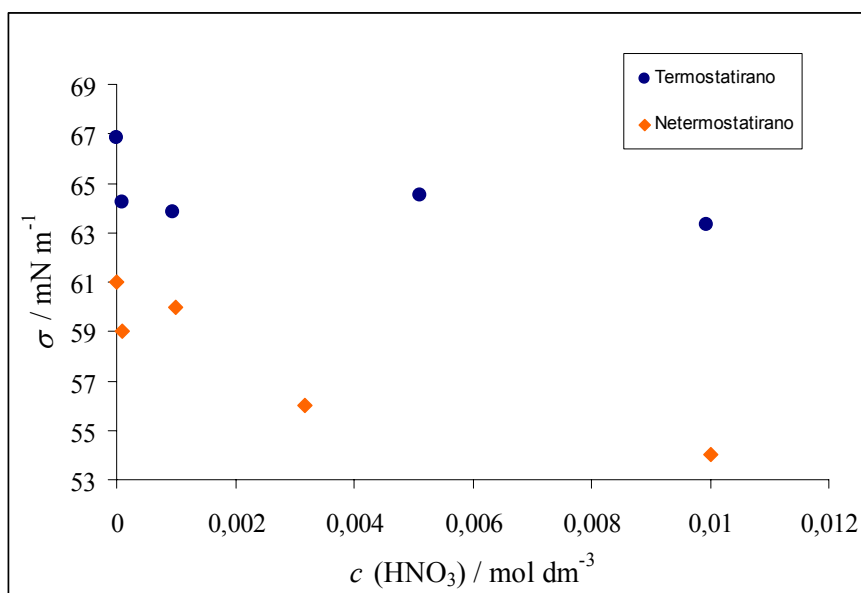
Metoda se pokazala zadovoljavajućom. Primijećeno je da se smanjenjem pH odnosno povećanjem koncentracije dušične kiseline smanjuje napetost površine vode. Radi se vjerojatno o posljedici adsorpcije  $\text{H}^+$  odnosno  $\text{H}_3\text{O}^+$  iona. Razlika između vrijednosti površinske napetosti deionizirane vode pri  $\text{pH} = 7$  i najkoncentriranije otopine dušične kiseline pri  $\text{pH} = 2$  iznosi  $13,5 \text{ mN m}^{-1}$ . To je dvostruko više od utjecaja sto puta koncentriranije otopine lantanovog triklorida - elektrolita s najvećim dosad poznatim utjecajem na površinu.<sup>14</sup> S obzirom na neslaganje eksperimentalnih i teorijskih podataka pokus se odlučio ponoviti ovaj put u termostatiranim uvjetima budući da je iz literature poznato da se površinska napetost smanjuje s povećanjem temperature.<sup>26</sup>



Slika 31: Površinska napetost vodenih otopina dušične kiseline različite koncentracije.

$$\theta = (25 \pm 0,1) \text{ } ^\circ\text{C}$$

Nakon termostatiranja uzorka dobiven je isti efekt (Slika 32), no promjena površinske napetosti zakiseljavanjem bila je znatno manja i iznosila je  $3,7 \text{ mN m}^{-1}$ . Rezultat je mnogo bliži literaturnim podacima za dušičnu kiselinu, pa se zbog toga ovo mjerenje smatra vjerodostojnijim.<sup>14</sup>

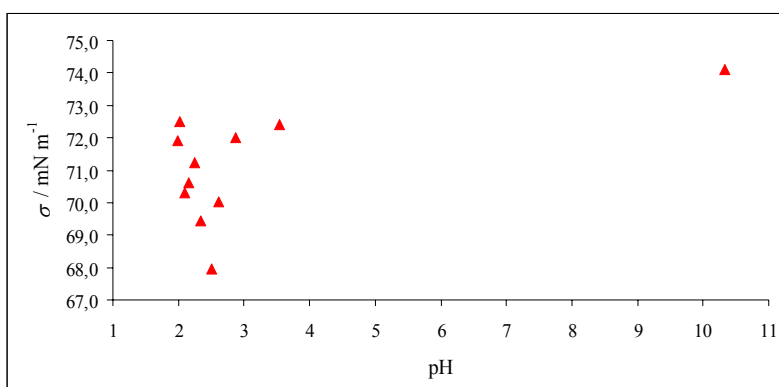


Slika 32: Djelovanja koncentracije termostatirane ( $\theta = (25 \pm 0,1) \text{ } ^\circ\text{C}$ ) i netermostatirane (pri sobnoj temperaturi) dušične kiseline na napetost površine vode.

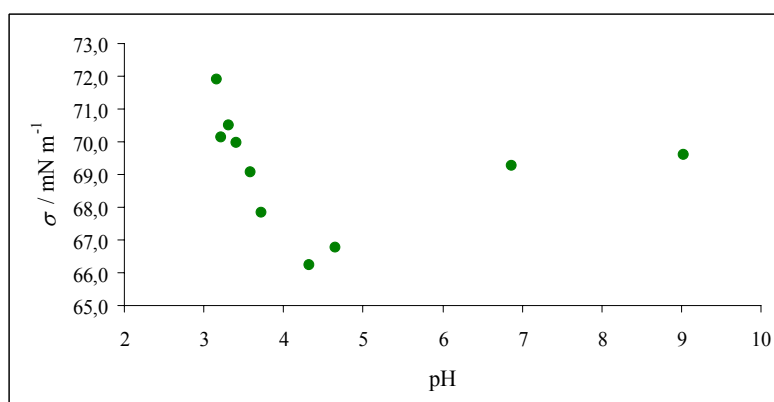
Budući da je potrebna temperaturna razlika od otprilike 7 °C da bi se površinska napetost vode isključivo pod utjecajem temperature promijenila za 1 mN m<sup>-1</sup>, smatra se da termostatanje nije bilo ključno za razlike u rezultatu provedenih pokusa. Vjerojatno je veći utjecaj imala preciznija priprema otopina i višestruko mjerenje napetosti površine istog uzorka čija se srednja vrijednost koristila u obradi podataka. Takav pristup mjerenju se zadržao prilikom svih slijedećih pokusa.

### 4.3.2. Utjecaj pH pri konstantnoj ionskoj jakosti

Promjena pH pri konstantnoj ionskoj jakosti ostvarila se potenciometrijskom titracijom dušične kiseline natrijevom lužinom. Proučavani su sustavi ionske jakosti 10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup> i 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>.

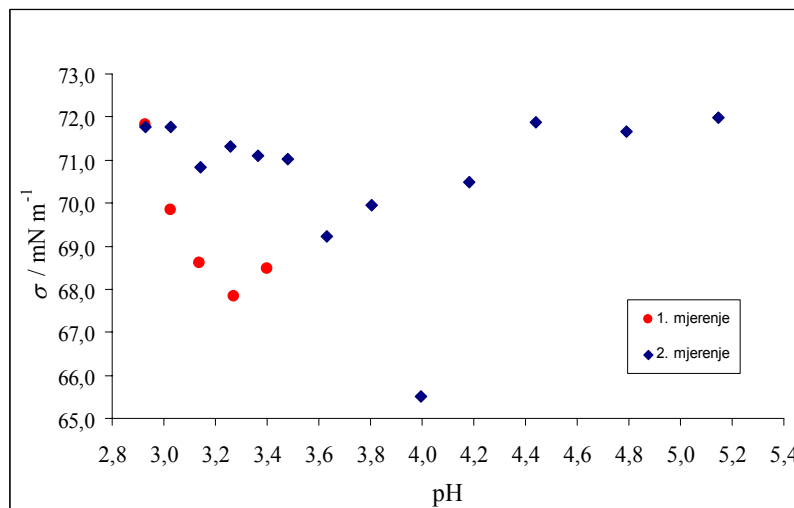


Slika 33: Površinska napetost vode u sustavu HNO<sub>3</sub>/NaOH ionske jakosti 10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup>.  
θ = 25 °C .



Slika 34: Površinska napetost vode u sustavu HNO<sub>3</sub>/NaOH ionske jakosti 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>.  
θ = 25 °C .

Površinska napetost vode u sustavu ionske jakosti  $10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  doseže minimum pri  $\text{pH} = 2,5$ . U promatranom sustavu manje ionske jakosti taj minimum se nalazi oko  $\text{pH} = 4$ . Da bi se potonji preciznije odredio, pokus se ponovio uz pomoć dozimata i magnetske miješalice (Slika 35).



Slika 35: Površinske napetosti vode u sustavu  $\text{HNO}_3/\text{NaOH}$  ionske jakosti  $10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ .  $\theta = 25$  °C .

Ponovljenim pokusom nije se dobila preciznija vrijednost minimuma sustava ionske jakosti  $10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ . Nalazi se između  $\text{pH} = 3$  i  $\text{pH} = 4$ . Uočena je promjena površinske napetosti od otprilike  $5$  mN  $\text{m}^{-1}$ .

$\text{pH}$  minimuma površinske napetosti poklapa se s  $\text{pH}_{\text{iep}}$ .<sup>2</sup> Moguće je da je upravo adsorpcija približno jednakog broja hidroksidnih i hidronij iona stvara uvjete na površini sličnije onima u unutrašnjosti vode i prorjeđuje inače istovrsnim ionima stabiliziran površinski sloj čineći površinu manje napetom.

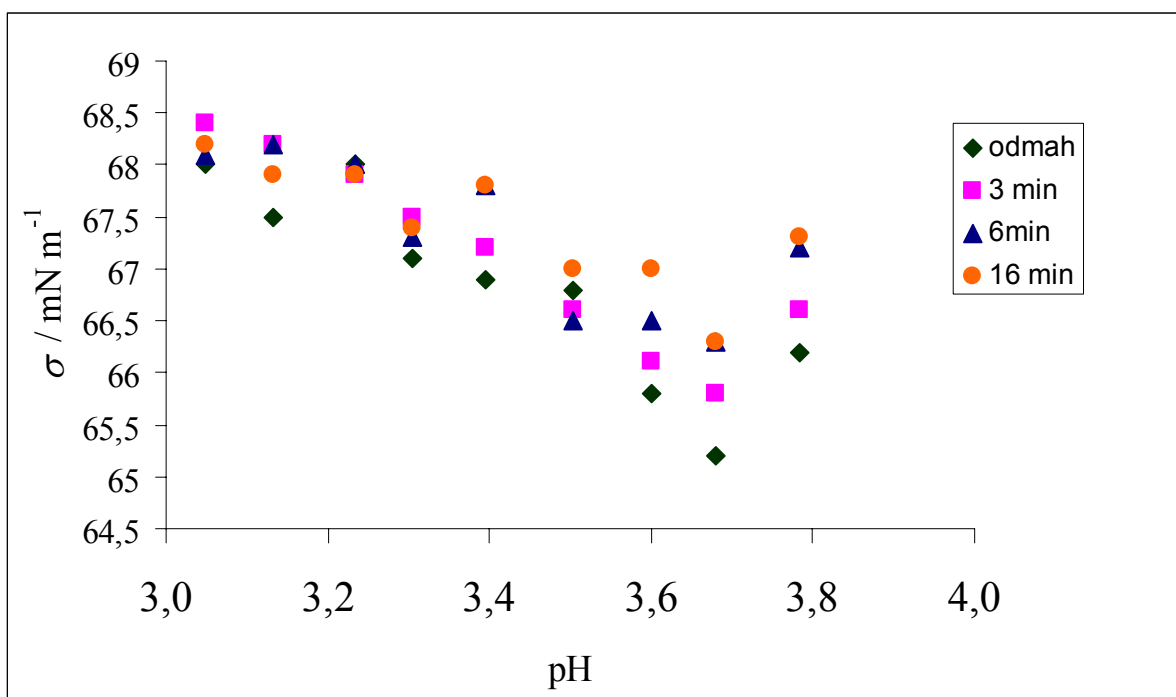
Pomak minimuma s obzirom na ionsku jakost sustava ne odgovara literaturnim podacima vezanim za izoelektričnu točku površine. Prema Yang *et al.*<sup>4</sup> vrijednost  $\text{pH}_{\text{iep}}$  je konstantna za ionske jakosti do  $10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ .

Na Slici 35 vidljivi su podaci dvaju mjerenja. Prvo mjerjenje je prekinuto zbog uočenog postepenog porasta vrijednosti površinske napetosti istog uzorka pri  $\text{pH} = 3,3$  i  $\text{pH} = 3,4$  koja se u otprilike 5 minuta mjerenja povećala za oko  $2$  mN  $\text{m}^{-1}$ . Smatralo se da se radi o nečistoćama u uzorku. Međutim, isti fenomen pojavio se i u drugom mjerenju prilikom

tenziometrije uzoraka pH između pH = 3,6 i pH = 4,2. Ovaj put je vrijednost površinske napetosti skočila čak za 4 mN m<sup>-1</sup>. Odlučilo se ispitati vremensku ovisnost površinske napetosti o pH.

### 4.3.3. Vremenska ovisnost površinske napetosti o pH

Kako bi se dobili precizniji rezultati, kombinirana staklena elektroda zamijenjena je staklenom i referentnom sa solnim mostom, a reakcijska posuda za potenciometrijsku titraciju je termostatirana. (Slika 36)



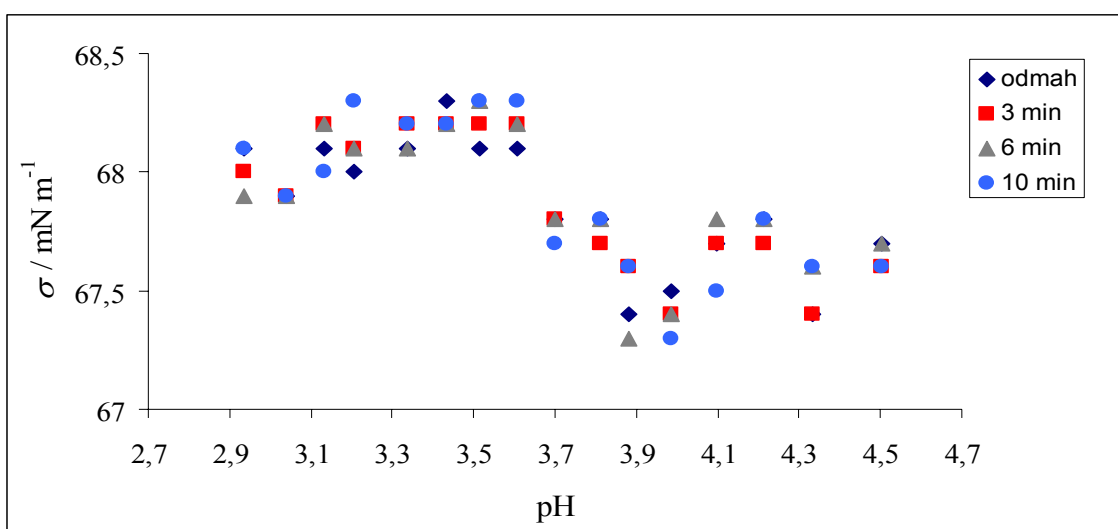
Slika 36: Vremenska ovisnost površinske napetosti vode u sustavu HNO<sub>3</sub>/NaOH ionske jakosti 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>, θ = 25 °C.

Iako su promjene vrijednosti površinske napetosti s vremenom manje nego u prethodnom pokusu, te iznose oko 1 mN m<sup>-1</sup>, uočljive su. Važno je primijetiti da se spomenuti porast napetosti površine s vremenom uglavnom tiče uzoraka blizu minimuma. Pad napetosti površine u sustavu iznosi otprilike tek 3 mN m<sup>-1</sup>.

Kako bi se ispitaio utjecaj miješanja otopine uz pomoć magnetske miješalice na vremensku ovisnost površinske napetosti o pH otopina, provela se tenziometrija uzorka pH = 3,9

prethodno promiješanog i nepromiješanog. Uzorak se u oba slučaja dva puta mjerio na principu prethodnog pokusa. Pokazano je da ni u jednom slučaju nije došlo do postupnog porasta površinske napetosti uzorka niti promjene njene vrijednosti izvan okvira eksperimentalne pogreške.

Pokus prikazan na Slici 37 je ponovljen. Ovaj put se slijedeće mjerenje površinske napetosti istog uzorka čekalo s prstenom uronjenim u otopinu. Tako je smanjen utjecaj uzburkivanja površine zbog uranjanja prstena neposredno prije mjerenja na rezultate tenziometrije.

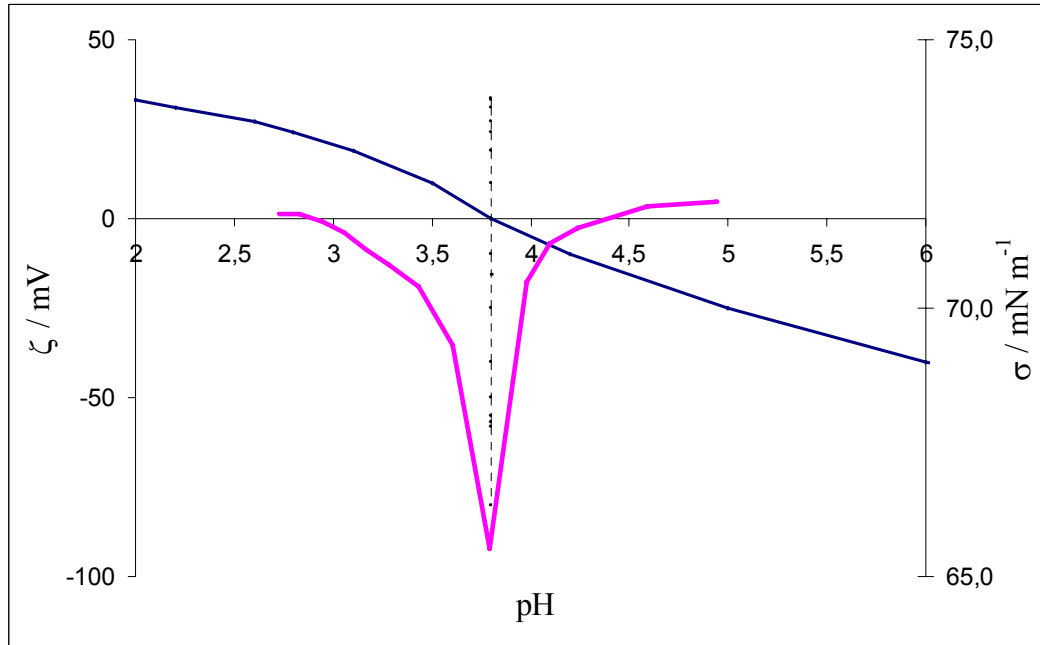


**Slika 37:** Vremenska ovisnost površinske napetosti vode u sustavu HNO<sub>3</sub>/NaOH ionske jakosti 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>. Mjerenje sa smanjenim uzburkivanjem površine,  $\theta = 25$  °C.

Posljednji pokus nije pokazivao promjenu vrijednosti površinske napetosti mjenog uzorka s vremenom. Raspršenje podataka je unutar granica eksperimentalne pogreške. Iako je i dalje vidljiv minimum, on je samo 0,8 mN m<sup>-1</sup> manji od izmjerenog maksimuma površinske napetosti.

Budući da tijekom jednog određivanja površinske napetosti mjenog uzorka površinski film više puta pukne, a prsten se ponovo uranja u vodenu otopinu, smatra se da čekanje slijedećeg mjerenja s prstenom ispod površine neće promijeniti rezultat dobiven alternativnim putem.

U svim dosadašnjim pokusima u sustavu stalne ionske jakosti pojavio se minimum površinske napetosti. Iako je njegova vrijednost varirala, kao i točan pH pri kojem se javlja, on postoji i nalazi se između  $\text{pH} = 3$  i  $\text{pH} = 4$ . Taj položaj odgovara  $\text{pH}_{\text{iep}}$ . (Slika 38).



Slika 38: Shema preklapanja vrijednosti izoelektrične točke površine<sup>4</sup> (plava linija) i minimuma napetosti površine voda/zrak određene u ovom radu (ružičasta linija).

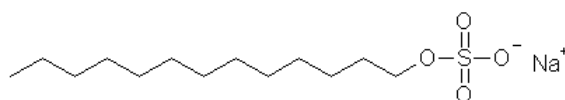


## 5. Površinska napetost vodenih otopina suprotno nabijenih polielektrolita

### 5.1. Materijali

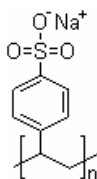
Kemikalije korištene u ovom istraživanju su:

- Natrijev dodecilsulfat (SDS od engl. *sodium dodecyl sulfate*),  
 $C_{12}H_{25}NaO_4S$ ;  $M_w = 288,38 \text{ g mol}^{-1}$ 
  - površinski aktivna tvar



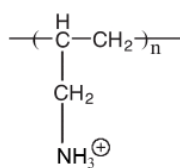
Slika 39: Strukturna formula SDS-a.

- Poli(natrijev 4-stirensulfonat) (NaPSS od engl. *poly(sodium 4-styrenesulfonate)*) u prahu; prosječne  $M_w = 70\,000 \text{ g mol}^{-1}$ 
  - u proizvodnji tvrtke *Aldrich*, CAS broja 25704-18-1, pod kataloškim brojem 24,305-1;
  - jaki polianion



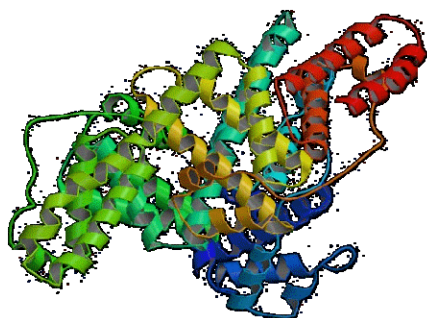
Slika 40: Strukturna formula NaPSS-a.

- Poli(alilamin hidroklorid) (PAH od engl. *poly(allylamine hydrochloride)*);  
 $[CH_2CH(CH_2NH_2HCl)]_n$ ; prosječne  $M_w = 70\,000 \text{ g mol}^{-1}$ 
  - u proizvodnji tvrtke *Aldrich*, CAS broja 71550-12-4, pod kataloškim brojem 28,322-3;
  - slabi polikation



Slika 41: Strukturna formula PAH-a.

- Albumin iz goveđeg seruma (BSA od engl. *bovine serum albumin*); prosječne  $M_w = 67\,000 \text{ g mol}^{-1}$ 
  - u proizvodnji tvrtke *Fluka*, dio linije proizvoda *BioChemika*, pod proizvodnim brojem 05488, CAS broja 9048-46-8;
  - pH vodene otopine BSA koncentracije  $10 \text{ mg cm}^{-3}$  iznosi od 6,5 do 7,5, topljivost BSA u vodi je  $40 \text{ mg cm}^{-3}$ ;
  - protein; pI 4,7, pa u mjerenjima u ovom radu ima ulogu polianiona;



Slika 42: Struktura BSA.

Albumin je najčešći protein u serumu koji čini 4% njegove težine. Ima tri različito nabijene domene, a ukupan naboj mu pri pH 7 iznosi -17.

## 5.2. Priprema otopina i mjerenje površinske napetosti

Pripravljane su smjese vodenih otopina suprotno nabijenih polielektrolita u različitim volumnim omjerima.

Površinska napetost svakog uzorka mjerila se četiri puta. Srednja vrijednost dobivenih rezultata mjerenja množila se potom korekcijskim faktorom koji proizlazi iz nepodudarnosti teoretske i eksperimentalno dobivene vrijednosti za napetost površine deionizirane vode. Mjerilo se u neutralnom području pH i pri temperaturi od 25 °C. Vrijednost površinske napetosti redestilirane vode pri toj temperaturi 71,8 mN m<sup>-1</sup>.<sup>26</sup>

Prvi istraživani sustav bio je sustav PAH-PSS. Kako bi se sustavno istražio, iz vodenih otopina PSS-a i PAH-a masenih koncentracija 100 mg dm<sup>-3</sup> te deionizirane vode pripravljeno je dvadeset uzoraka volumena 50 cm<sup>3</sup>. Uzorci se mogu razvrstati u četiri skupine s obzirom na to da li im ukupna masena koncentracija iznosi 25, 50, 75 ili 100 mg dm<sup>-3</sup>. Unutar skupine, međusobno se razlikuju po drukčijim volumnim omjerima otopina polielektrolita u smjesi.

Da bi se provjerilo da li postoji i koliki je zapravo pojedinačni utjecaj spomenutih polielektrolita na površinsku napetost vode te da li taj utjecaj raste koncentriranjem uzorka, pripravljeno je 50 cm<sup>3</sup> čistih vodenih otopina PAH-a i PSS-a masenih koncentracija 1 i 5 mg dm<sup>-3</sup> i podvrgnuto tenziometriji.

Vrijednost površinske napetosti smjese koja bi se nalazila između vrijednosti napetosti površine njenih sastavnih vodenih otopina lako je uočljiva ako se potonje navedene vrijednosti međusobno što više razlikuju. U potrazi za polielektrolitom izraženijih surfaktantskih osobina ispitala su se vodene otopine BSA masenih koncentracija 0,05, 0,1 i 5 mg cm<sup>-3</sup>. Pripremljeno je po 50 cm<sup>3</sup> svakog uzorka.

Na temelju rezultata navedenih mjerenja odlučilo se detaljnije proučiti sustav PAH-BSA. Iz vodenih otopina PAH-a i BSA masenih koncentracija 0,05 mg cm<sup>-3</sup> pripremljeno je jedanaest uzoraka volumena 50 cm<sup>3</sup>. Uzorci su smjese navedenih otopina u različitim volumnim omjerima. Ukupna masena koncentracija im je jednaka onoj ishodnih otopina. Budući da su molekulske mase ova dva polimera vrlo slične, smatra se da je i množinska koncentracija svakog uzorka približno ista.

Zatim se iz istih ishodnih otopina spravilo pet uzoraka volumena  $25 \text{ cm}^3$ . Iako se ponovno radilo o smjesama ukupne masene koncentracije  $0,05 \text{ mg cm}^{-3}$  koje se međusobno razlikuju po volumnim omjerima sastojaka u njima, ovaj put je volumni udio vodene otopine BSA u svakom uzorku iznosio više od 90%.

Napetost površine pojedinog uzorka mjerila se četiri puta u pravilnim vremenskim razmacima od po dvije minute. Svaki uzorak se izlio iz staklene posude tek nakon četvrtog mjerenja. Budući da se ispitivao razvoj situacije na površini s vremenom, rezultati ovih mjerenja nisu se koristili za izračunavanje srednje vrijednosti već je svaki od njih množen odgovarajućim korekcijskim čimbenikom ovisnim o temperaturi sustava.

Navedeno mjerenje istih uzoraka ponovilo se nakon jednog sata.

Dosadašnja mjerenja upućuju na to da bi vodena otopina BSA bila dobar sustav za preciznije proučavanje promjene površinske napetosti otopine surfaktanta s vremenom.

Stoga je pripravljeno  $250 \text{ cm}^3$  te otopine masene koncentracije  $5 \text{ mg cm}^{-3}$ . Njenim miješanjem s deioniziranom vodom u različitim volumnim omjerima pripravljeno je deset uzoraka različitih masenih koncentracija. Volumen svakog iznosi  $50 \text{ cm}^3$ .

Njihova napetost površine određivala se neposredno nakon same pripreme, pa 5, 15 i 30 minuta poslije, te slijedeći dan. Svaki uzorak izlijevao se iz staklene posude tek nakon zadnjeg mjerenja tog dana.

Dok su se rezultati mjerenja dobiveni na dan pripreme uzoraka direktno koristili u obradi podataka, vrijednosti površinske napetosti mjerene slijedeći dan su prosječne vrijednosti izračunate na temelju četiri uzastopna mjerenja istog uzorka.

Temperatura spomenutih sustava u termostatiranoj posudi je iznosila  $26 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Za posljednju seriju mjerenja ovog istraživanja pripravljeno je po  $500 \text{ cm}^3$  vodene otopine BSA masene koncentracije  $0,5 \text{ mg cm}^{-3}$  i vodene otopine PAH-a masene koncentracije  $0,05 \text{ mg cm}^{-3}$ . Miješanjem navedenih otopina u različitim volumnim udjelima spravljeno je jedanaest uzoraka volumena  $50 \text{ cm}^3$ .

Površinska napetost svakog mjerila se četiri puta u pravilnim razmacima od dvije minute na temperaturi od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na temelju očitanih rezultata pomnoženih s korekcijskim čimbenikom izračunata je srednja vrijednost. Obrađeni su i eksperimentalno i računski dobiveni tenziometrijski podaci o sustavu.

## 5.3. Rezultati i diskusija

### 5.3.1. PAH/PSS

Istraživanja površinske napetosti otopina polielektrolitnih kompleksa započela su proučavanjem sustava PAH-PSS. Mjerila se površinska napetost smjesa kao funkcija masene koncentracije polielektrolita i volumnog udjela polielektrolita u uzorku.

Budući da su pokusi izvedeni bez dodanog elektrolita (npr. NaCl) molekule polimera na površini uzoraka čistih otopina spomenutih polielektrolita su linearne i rijetko raspoređene zbog međusobnog odbijanja istoimenih naboja koje nose.

Jedna od pretpostavki je da su na površini uzoraka smjesa prisutne molekule oba tipa polielektrolita koje međusobno tvore komplekse. Te kompaktne, zbijene strukture kao takve zauzimaju manju površinu nego dvije molekule istog polielektrolita. Zbog toga se pretpostavlja da bi površinska napetost smjesa pri koncentraciji nižoj od CMC trebala biti veća od površinske napetosti otopina PAH-a ili PSS-a. U slučaju koncentracije veće od CMC, stvaranje kompleksa oslobađa prostor na površini molekulama iz unutrašnjosti tekućine. Njihovom adsorpcijom nastaje gusti površinski sloj koji će vjerojatno smanjiti površinsku napetost vode više od istovrsnih molekula polielektrolita u otopini iste koncentracije.

Možda se čak razvije PEM paralelan s površinom uzorka. To je ipak malo vjerojatno budući da njegov nastanak nije spontan u smjesama polielektrolita.

Oba spomenuta pomaka bi trebala biti to izraženija, što su volumni omjeri otopina polielektrolita međusobno ujednačeniji.

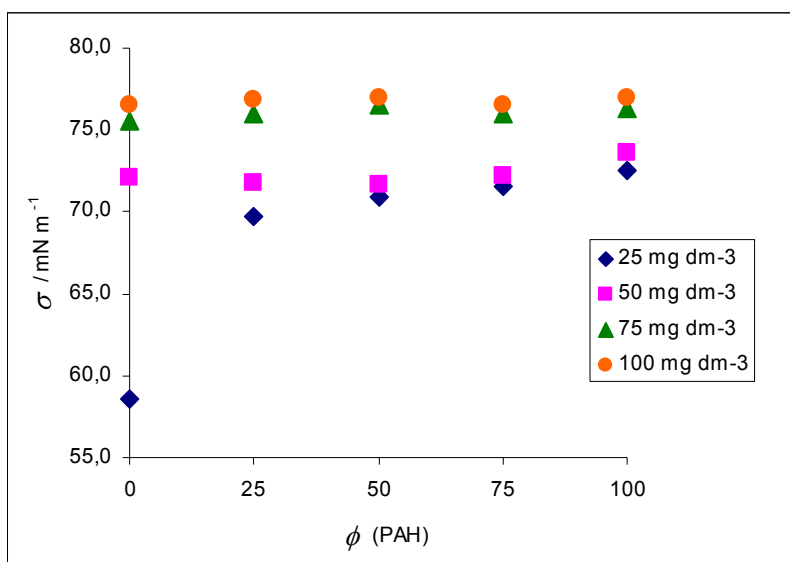
Prema drugoj pretpostavci, površinska napetost uzorka određena je ponajviše zastupljenošću pojedinog polielektrolita na njegovoj površini. Očekuje se da će brojnost adsorbiranih molekula određenog polielektrolita, a sukladno tome i njegov utjecaj na površinu biti proporcionalni volumnom udjelu pripadajuće otopine u smjesi. Ukoliko su surfaktantska svojstva PAH-a i PSS-a dovoljno različito izražena, rezultati ovih mjerenja trebali bi pokazivati postupan porast ili pad površinske napetosti s povećanjem volumnog udjela polikationa u smjesi.

Tablica 3: Priprema i površinska napetost smjesa vodenih otopina PSS-a i PAH-a.  $\gamma_{UK}$  označava ukupnu masenu koncentraciju smjese. Ukupni volumen uzorka iznosi  $50 \text{ cm}^3$ .

$\Phi(\text{PAH})$  označava volumni udio PAH-a u smjesi. Prvih deset vrijednosti površinske napetosti u tablici je pomnoženo s 1,021, a drugih deset s 1,039.  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

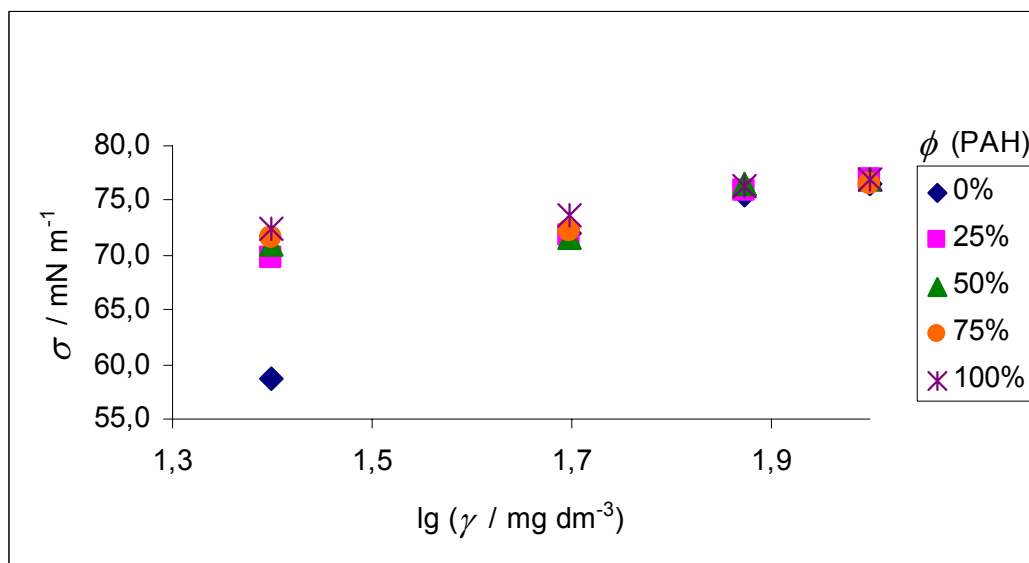
	V(PSS) / $\text{cm}^3$	V(PAH) / $\text{cm}^3$	$\Phi(\text{PAH}) / \%$	$\sigma / \text{mN m}^{-1}$
$\gamma_{\text{UK}} = 25 \text{ mg dm}^{-3}$	12,500	0,000	0	58,6
	9,375	3,125	25	69,7
	6,250	6,250	50	70,9
	3,125	9,375	75	71,6
	0,000	12,500	100	72,5
$\gamma_{\text{UK}} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$	25,000	0,000	0	72,1
	18,750	6,250	25	71,8
	12,500	12,500	50	71,7
	6,250	18,750	75	72,2
	0,000	25,000	100	73,6
$\gamma_{\text{UK}} = 75 \text{ mg dm}^{-3}$	37,500	0,000	0	75,5
	28,125	9,375	25	76,0
	18,750	18,750	50	76,6
	9,375	28,125	75	76,0
	0,000	37,500	100	76,4
$\gamma_{\text{UK}} = 100 \text{ mg dm}^{-3}$	50,000	0,000	0	76,6
	37,500	12,500	25	76,9
	25,000	25,000	50	77,0
	12,500	37,500	75	76,6
	0,000	50,000	100	77,0

Vrijednosti napetosti površine u tablici množene su s dva različita korekcijska čimbenika jer se mjerilo tijekom dva dana. Prije početka mjerenja uzoraka, svakog dana se određivala površinska napetost deionizirane vode pri temperaturi od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Rezultati tih mjerenja međusobno su se razlikovali, pa su i korekcijski faktori međusobno ponešto drugačiji.



Slika 43: Površinska napetost PAH-PSS sustava s obzirom na volumni udio vodene otopine PAH-a u smjesi i njenu ukupnu masenu koncentraciju,  $\theta = 25$  °C.

Kako bi se dobila jasnija predodžba o međusobnom odnosu pojedinih rezultata mjerenja, logaritmirale su se vrijednosti ukupnih masenih koncentracija uzoraka.



Slika 44: Površinska napetost PAH-PSS sustava kao funkcija logaritma ukupne masene koncentracije uzoraka. Prikazan je i utjecaj volumnog udjela vodene otopine PAH-a u smjesi na napetost površine,  $\theta = 25$  °C.

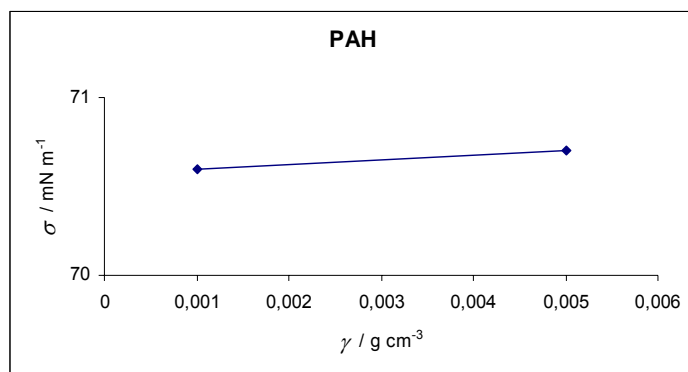
Uočen je proporcionalan odnos ukupne masene koncentracije i vrijednosti napetosti površine što nije potpuno u skladu s ranijim rezultatima. Spomenuta proporcionalnost karakteristična je

za otopine jednostavnih elektrolita u kojima je posljedica jakog odbijanja istovrsnih iona pražnjenje površine. Možda pri visokim koncentracijama otopina PAH-a i PSS-a dolazi do micelacije i pri samoj površini uzorka, te se micle odbijaju kako međusobno tako i od površine, prepuštajući ju molekulama vode. Smjesu čine i polikationi i polianioni, no postoji mogućnost da samo jedan tip uistinu adsorbira. U tom slučaju bi navedena teorija mogla vrijediti i za smjese polielektrolita.

Vrijednosti dobivene tenziometrijom uzoraka iste ukupne masene koncentracije nisu se međusobno bitno razlikovale. Jedini podatak koji odskaače od ostatka je rezultat mjerenja prvog uzorka. Budući da se odstupanje nije ponovilo pri mjerenju čistih vodenih otopina PSS-a većih masenih koncentracija, spomenuti rezultat mjerenja smatra se eksperimentalnom pogreškom. Zanimljivo je bilo otkriti kako su površinske napetosti otopina PAH i PSS gotovo jednake. Pretpostavlja se da su karakteristike tih polielektrolita kao tenzida vrlo slične, ako ne i identične.

#### 4.3.2 PAH

S ciljem potvrde ranije navedene pretpostavke i ispitivanja povećanja površinske napetosti koncentriranjem uzoraka, otopine PAH i PSS različitih masenih koncentracija podvrgnute su tenziometriji. Obrada rezultata ovih mjerenja ne uključuje množenje korekcijskim faktorom jer se radi o mjerenjima čija je primarna uloga tek usmjeriti daljnja istraživanja.



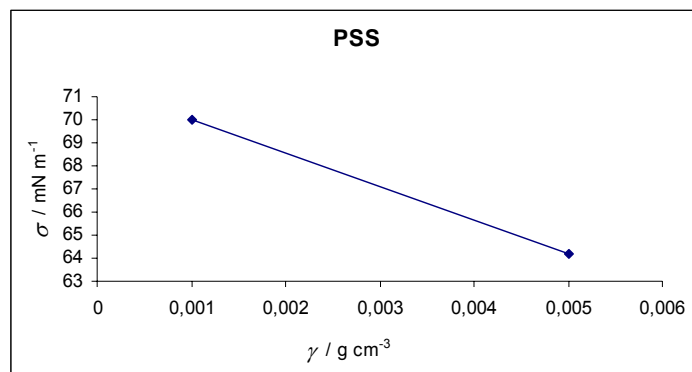
Slika 45: Površinska napetost vodene otopine PAH-a s obzirom na masenu koncentraciju uzorka.  $\theta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Napetost površine oba uzorka vodene otopine PAH-a iznosi otprilike  $70,6\text{ mN m}^{-1}$ . Njena vrijednost nije se promijenila povećanjem koncentracije, što upućuje na činjenicu da se



mjerilo iznad CMC. Može se zaključiti da dodatak ovog polielektrolita u vodu nema velik utjecaj na površinsku napetost vode.

### 4.3.3 PSS



Slika 46: Površinska napetost vodene otopine PSS-a ovisno o masenoj koncentraciji uzorka.

$$\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Ispitani uzorci vodene otopine PSS iste su masene koncentracije kao i prethodno mjereni uzorci vodene otopine PAH. Međutim, rezultati ovih mjerenja pokazali su da je površinska napetost koncentriranije otopine za  $6 \text{ mN m}^{-1}$  manja u odnosu na rjeđi uzorak. Obrnuta proporcionalnost napetosti površine i koncentracije otopine za vrijednosti niže od CMC jest karakteristika polielektrolita.

Tenziometrijska mjerenja otopina PAH i PSS koncentracija  $1 \text{ mg cm}^{-3}$  i  $5 \text{ mg cm}^{-3}$  nisu potvrdila porast površinske napetosti koncentriranjem otopine. Spomenute otopine su barem deset puta koncentriranije od onih iz prvog pokusa, a čak ni tada PSS ne premašuje cmc, pa teorija o površinskoj micelaciji ne vrijedi za ovaj sustav jer je navedena proporcionalnost uočena i kod uzoraka gdje je PSS jedina otopljena tvar.

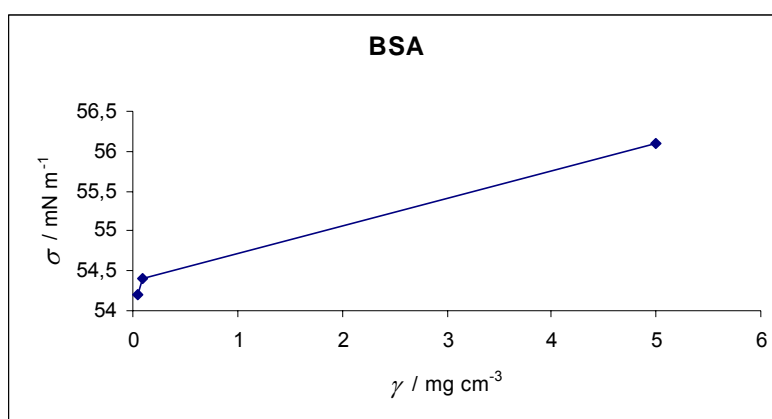
Dotična mjerenja pokazala su i da se vrijednosti napetosti površina otopina PAH i PSS sasvim malo razlikuju čak i pri najvećim ispitanim koncentracijama. Pri masenoj koncentraciji od  $5 \text{ mg cm}^{-3}$  ta razlika iznosi tek  $6 \text{ mN m}^{-1}$ .

McClellan i Franses<sup>18</sup> su za procjenu sastava površine smjese putem tenziometrije koristili otopine surfaktanata čije se površinske napetosti međusobno razlikuju za  $27 \text{ mN m}^{-1}$ . To im je

omogućilo jasno uočavanje vrijednosti koje su posljedica zastupljenosti oba surfaktanta na površini i nalazile su se najčešće između vrijednosti za napetost površine otopina tih tvari.

#### 4.3.4 BSA

Budući da se u okviru očekivanih rezultata ovog istraživanja nalaze i takvi, odlučilo se potražiti polielektrolit koji će više smanjivati površinsku napetost vode od PSS-a. Prvi kandidat bio je protein BSA koji u neutralnom pH području predstavlja polianion.



Slika 47: Površinska napetost vodenih otopina BSA-a masenih koncentracija 0,05, 0,1 i 5 mg  $\text{cm}^{-3}$ . Rezultati mjerenja nisu množeni korekcijskim faktorom.  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Iz grafičkog prikaza tenziometrije vodenih otopina BSA-a vidljiv je porast napetosti površine koncentriranjem uzoraka. Međutim, ako se potonji graf malo detaljnije pogleda, primijetit će se da je površinska napetost čak sto puta koncentriranije otopine veća za samo  $2 \text{ mN m}^{-1}$ . Zbog toga se pozitivan nagib promatranog pravca zanemaruje u ovom radu.

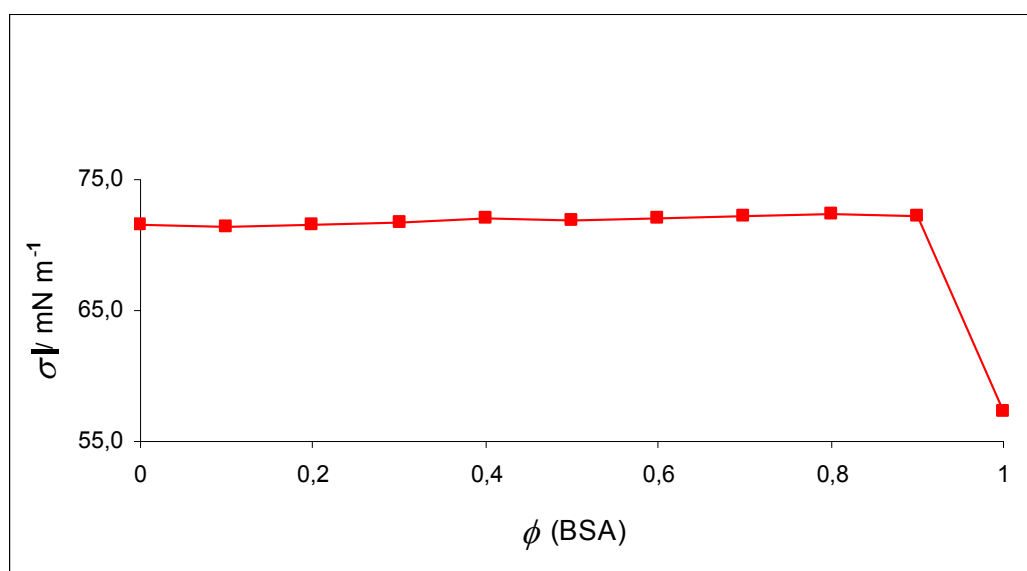
Izmjerena napetost površine otopina BSA kreće se oko  $55 \text{ mN m}^{-1}$ . Dovoljno je mala da omogući nastavak istraživanja u smjeru proučavanja *PAH-BSA sustava*.

#### 4.3.5 PAH/BSA

Mjerena je površinska napetost smjese vodenih otopina PAH i BSA. Uzorci su se međusobno razlikovali po volumnom udjelu komponenata u smjesi.

Tablica 4: Priprema i površinska napetost smjesa vodenih otopina PAH-a i BSA-a.  $\gamma_{UK} = 0,05$   $\text{mg cm}^{-3}$ . Volumen pojedinog uzorka jest  $50 \text{ cm}^3$ . Korekcijski čimbenik korišten u obradi podataka iznosi 1,023.  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

$\phi(\text{BSA})$	$\phi(\text{PAH})$	$V(\text{BSA}) / \text{cm}^3$	$V(\text{PAH}) / \text{cm}^3$	$\sigma / \text{mN m}^{-1}$
0	1	0	50	71,5
0,1	0,9	5	45	71,4
0,2	0,8	10	40	71,5
0,3	0,7	15	35	71,7
0,4	0,6	20	30	72,0
0,5	0,5	25	25	71,9
0,6	0,4	30	20	72,1
0,7	0,3	35	15	72,2
0,8	0,2	40	10	72,3
0,9	0,1	45	5	72,2
1	0	50	0	57,3



Slika 48: Površinska napetost PAH-BSA sustava s obzirom na volumni udio vodene otopine BSA-a u smjesi. Ukupna masena koncentracija pojedinog uzorka iznosi  $0,05 \text{ mg cm}^{-3}$ .  
 $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

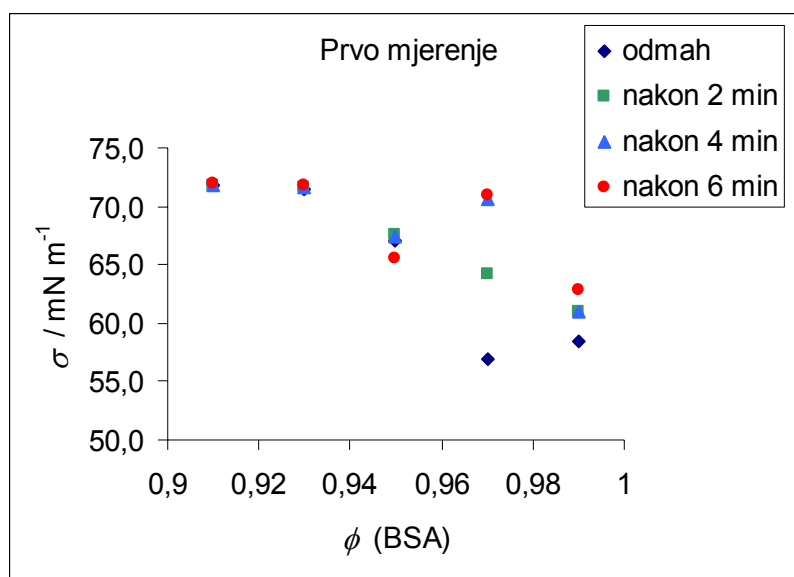
Rezultati mjerenja pokazuju da u smjesama vodenih otopina PAH i BSA navedenih volumnih udjela dominantan utjecaj na napetost površine ima isključivo PAH. Surfaktantsko djelovanje BSA bilo je vidljivo tek u odsutnosti PAH u sustavu. Otopina BSA snižuje površinsku napetost vode za  $16,2 \text{ mN m}^{-1}$ . Kada PAH ne bi djelovao na površinu, njena napetost bi vjerojatno postepeno padala povećanjem zastupljenosti proteina u sustavu.

Činjenica da je surfaktantska uloga BSA-a uočljiva samo u odsutnosti PAH-a možda je posljedica većeg adsorpcijskog afiniteta molekula polielektrolita u odnosu na proteinske molekule. Njihova jednostavnija građa i nitast oblik omogućavaju im brže i djelotvornije prijanjanje i raspoređivanje po površini ne ostavljajući dovoljno mjesta grudastim i tromijim poliamfolitima. Upravo to svojstvo iskorištava se u istraživanjima vezanim za liječenje ARDS-a.

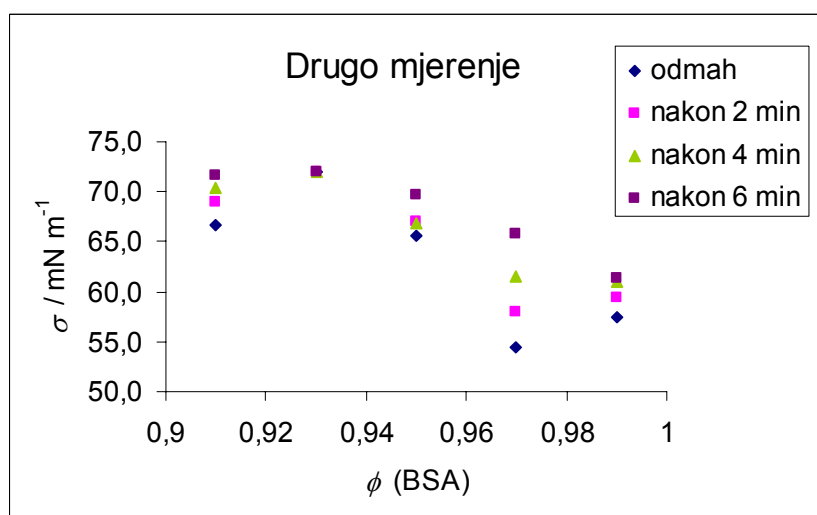
S obzirom da je u prethodnom pokusu efekt promjene napetosti površini uočen tek kod vrlo visokih volumnih udjela proteina sljedeći pokus izveden je na način da je ispitana smjesa vodenih otopina PAH i BSA u kojima je volumni udio otopine proteina uvijek veći od 90%. Već pri prvim mjerenjima uočeno je da se vrijednost napetosti površine istog uzorka mijenja s vremenom. Odlučilo se preciznije istražiti uočenu pojavu.

Tablica 5: Priprema i tenziometrija smjesa vodenih otopina BSA-a i PAH-a volumnih udjela otopine BSA-a iznad 90%. Pratila se vremenska ovisnost površinske napetosti uzoraka volumena  $25 \text{ cm}^3$  i ukupne masene koncentracije  $0,05 \text{ mg cm}^{-3}$ . Dobiveni rezultati množeni su s  $1,023$ .  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

$\Phi(\text{BSA})$	$\Phi(\text{PAH})$	$V(\text{BSA})$ / $\text{cm}^3$	$V(\text{PAH})$ / $\text{cm}^3$	Prvo mjerenje				Drugo mjerenje (1h nakon početka prvog)			
				$\sigma / \text{mN m}^{-1}$				$\sigma / \text{mN m}^{-1}$			
				odmah	nakon 2 min	nakon 4 min	nakon 6 min	odmah	nakon 2 min	nakon 4 min	nakon 6 min
0,91	0,09	22,75	2,25	71,8	71,8	71,8	71,9	66,7	68,9	70,4	71,7
0,93	0,07	23,25	1,75	71,4	71,6	71,7	71,8	71,9	71,9	71,9	71,9
0,95	0,05	23,75	1,25	67,0	67,5	67,4	65,5	65,6	67,0	66,9	69,8
0,97	0,03	24,25	0,75	57,0	64,2	70,6	71,0	54,4	58,0	61,5	65,9
0,99	0,01	24,75	0,25	58,5	61,0	61,1	62,9	57,5	59,3	61,1	61,4



Slika 49: Vremenska ovisnost površinske napetosti PAH-BSA sustava s obzirom na volumni udio vodene otopine BSA u smjesi neposredno nakon pripreve uzoraka.  $\theta = 25$  °C.



Slika 50: Vremenska ovisnost površinske napetosti PAH-BSA sustava s obzirom na volumni udio vodene otopine BSA u smjesi 1 sat nakon pripreve uzoraka.  $\theta = 25$  °C.

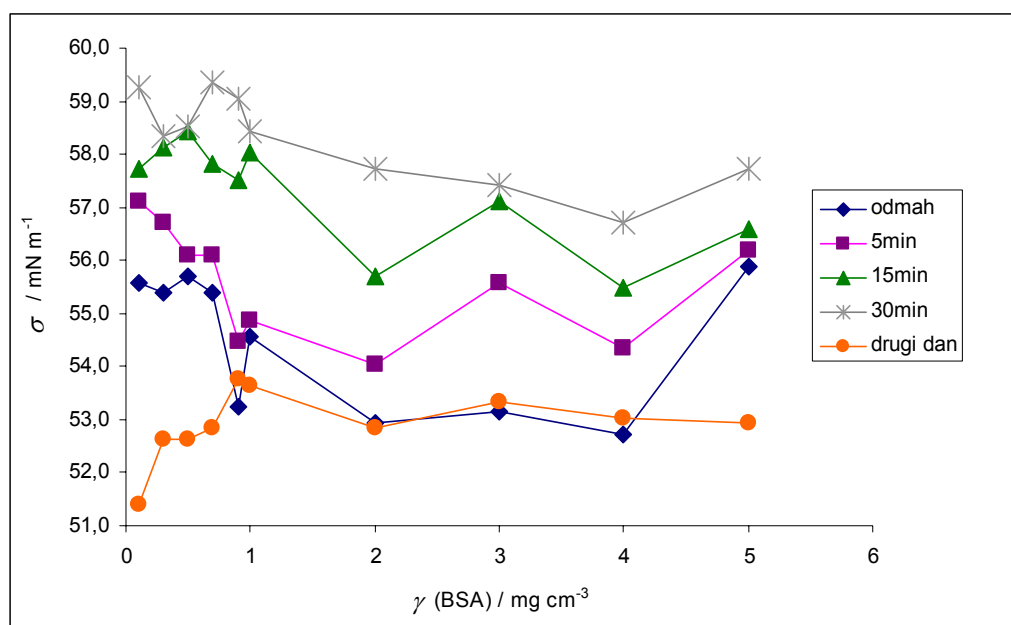
#### 4.3.6 BSA

Budući da je fenomen ovisnosti površinske napetosti o vremenu zapažen tek proučavanjem smjesa s vrlo visokim volumnim udjelom vodene otopine BSA, ispitala se vremenska ovisnost napetosti površina otopina ovog proteina različitih masenih koncentracija.

Pretpostavlja se da navedena pojava nije posljedica zajedničkog djelovanja PAH i BSA na površinu, već isključivo proteinskog.

Tablica 6: Priprema i tenziometrija otopina BSA-a različitih masenih koncentracija u pravilnim vremenskim razmacima. Ukupni volumen uzoraka iznosi  $50 \text{ cm}^3$ . Mjerilo se pri  $26 \text{ }^\circ\text{C}$ . Rezultati prvog dana množeni su s 1,018, a oni slijedećeg s 1,020.

V(BSA) / $\text{cm}^3$	$\gamma$ (BSA) / $\text{mg cm}^{-3}$	$\sigma$ / $\text{mN m}^{-1}$				
		odmah	nakon 5 min	nakon 15 min	nakon 30 min	slijedeći dan
1	0,1	55,6	57,1	57,7	59,2	51,4
3	0,3	55,4	56,7	58,1	58,3	52,6
5	0,5	55,7	56,1	58,4	58,5	52,6
7	0,7	55,4	56,1	57,8	59,3	52,8
9	0,9	53,2	54,5	57,5	59,0	53,8
10	1	54,6	54,9	58,0	58,4	53,7
20	2	52,9	54,1	55,7	57,7	52,8
30	3	53,1	55,6	57,1	57,4	53,3
40	4	52,7	54,4	55,5	56,7	53,0
50	5	55,9	56,2	56,6	57,7	52,9



Slika 51: Vremenska ovisnost površinske napetosti otopina BSA-a različitih masenih koncentracija.  $\theta = 26 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Prethodna mjerenja pokazala su da utjecaj BSA na površinsku napetost vode s vremenom slabi bilo da je protein prevladavajuća komponenta PAH-BSA sustava ili jedina otopljena tvar u otopini.

Međutim, rezultati mjerenja PAH-BSA sustava jedan sat nakon njegove pripreme su se uglavnom podudarali s prvim rezultatima mjerenja. Vrijednosti površinske napetosti uzoraka ponovno su bile niske i tijekom šest minuta postepeno su rasle.

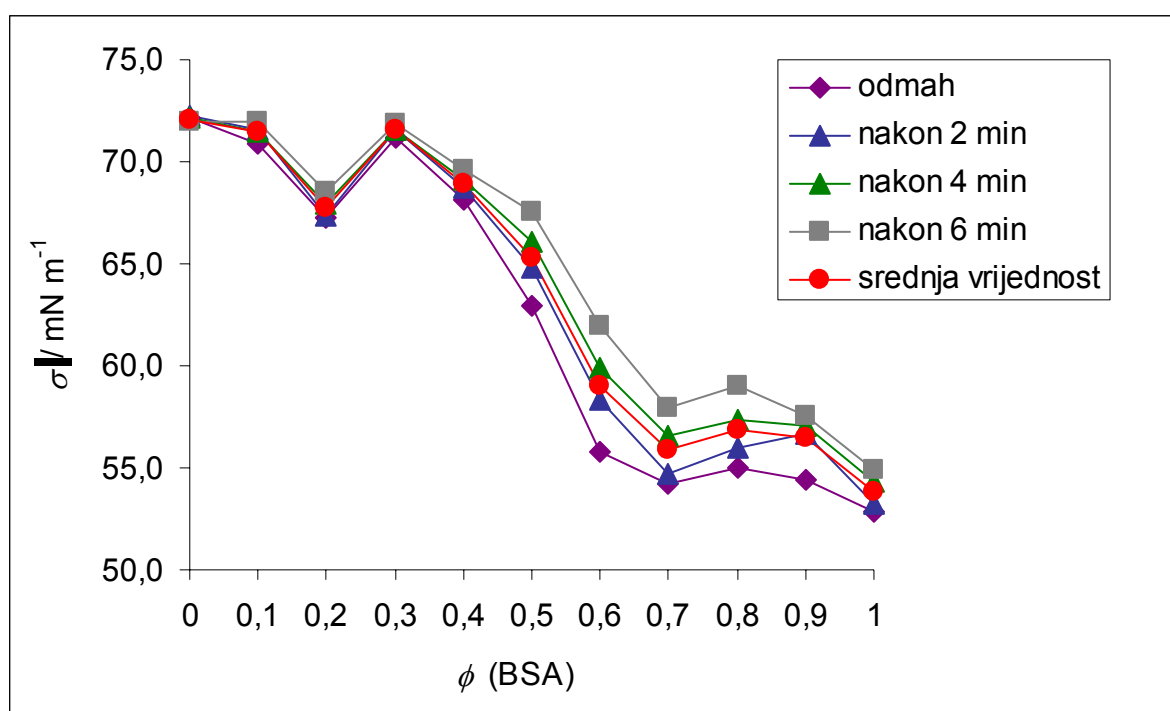
I površine otopina BSA-a ispitane prvi put nakon pripreme i dan kasnije bile su približno jednako napete.

Naime, otopine BSA-a nakon ulijevanja u posudu tenziometra isprva poprimaju niske vrijednosti površinske napetosti koje postepeno rastu mirovanjem uzoraka u posudi. Stoga je vrijeme o kojem ovisi napetost njihovih površina, u ovom slučaju, vrijeme između ulijevanja i izlivanja dotičnih otopina iz staklene posude. Pretpostavlja se da se zapravo radi o vremenu uravnotežavanja površine otopina. Zbog kompleksnosti strukture molekule BSA postizanje ravnoteže na površini otopine proteina je sporije u odnosu na isto otopine PAH. Slabljenje surfaktantske uloge proteina s vremenom možda je posljedica utjecaja površine na konformaciju molekula. Sklupčavanje proteina na način da većinu svojih istoimenih naboja izbacila na svoju površinu rezultiralo bi međusobnim odbijanjem molekula BSA, njihovom malobrojnijom adsorpcijom na površinu uzorka te većom napetosti potonje. Mogućnost da je promjena u površinskoj napetosti s vremenom uzrokovana denaturacijom proteina je odbačena s obzirom da su McClellan i Franses<sup>18</sup> primijetili da je denaturirani BSA jači surfaktant od nativnog. Osim toga, spomenuti autori tvrde da je denaturacija proteina u većoj mjeri tijekom samo par sati ili dana pri 25 °C vrlo malo vjerojatna.

Prilikom ispitivanja utjecaja vremena na površinsku napetost kod sustava PAH-BSA uočen je postupan pad napetosti s povećanjem količine BSA u smjesi ukoliko je volumni udio otopine proteina masene koncentracije 0,05 mg cm<sup>-3</sup> u smjesi veći od 90%. Napetost površine u spomenutom području sustava detaljnije se istražila. Budući da za ovaj rad nije toliko važna ukupna masena koncentracija uzorka koliko množinski omjeri pojedinih otopljenih tvari u smjesi, radi jednostavnije pripreme uzoraka koristila se ishodna otopina BSA-a deset puta koncentriranija od ishodne otopine PAH-a.

Tablica 7: Priprema i tenziometrija smjesa različitih volumnih omjera vodenih otopina BSA-a i PAH-a.  $\gamma(\text{PAH(aq)}) = 0,05 \text{ mg cm}^{-3}$ ,  $\gamma(\text{BSA(aq)}) = 0,5 \text{ mg cm}^{-3}$ . Pratila se ovisnost površinske napetosti uzoraka volumena  $50 \text{ cm}^3$  o količini proteinskih molekula u smjesi i vremenu proteklom od ulijevanja uzorka u staklenu posudu. Izmjerene vrijednosti množene su s 1,023.  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

$\phi$ (BSA)	$\phi$ (PAH)	V(BSA) / $\text{cm}^3$	V(PAH) / $\text{cm}^3$	$\sigma / \text{mN m}^{-1}$				
				odmah	nakon 2 min	nakon 4 min	nakon 6 min	srednja vrijednost
0	1	0	50	72,1	72,2	72,1	71,9	72,1
0,1	0,9	5	45	70,9	71,6	71,5	71,9	71,5
0,2	0,8	10	40	67,2	67,3	67,9	68,5	67,7
0,3	0,7	15	35	71,2	71,6	71,6	71,8	71,6
0,4	0,6	20	30	68,1	68,7	69,2	69,6	68,9
0,5	0,5	25	25	62,9	64,8	66,1	67,5	65,3
0,6	0,4	30	20	55,8	58,3	59,9	62,0	59,0
0,7	0,3	35	15	54,2	54,7	56,6	57,9	55,9
0,8	0,2	40	10	55,0	56,0	57,4	59,0	56,9
0,9	0,1	45	5	54,4	56,7	57,1	57,6	56,4
1	0	50	0	52,9	53,2	54,3	54,9	53,8



Slika 52: Povećavanjem udjela BSA u smjesi površinska napetost uzorka postupno se smanjuje.  $\gamma(\text{PAH(aq)}) = 0,05 \text{ mg cm}^{-3}$ ,  $\gamma(\text{BSA(aq)}) = 0,5 \text{ mg cm}^{-3}$ ;  $\theta = 25,^\circ\text{C}$



Surfaktantska uloga proteina u smjesi s PAH-om vidljiva je tek kada BSA čini više od 90% molekula otopljene tvari u uzorku.

Razlog tomu vjerojatno je brža adsorpcija i veći afinitet PAH prema površini u odnosu na protein. Pretpostavku mogu potkrijepiti rezultati koje su objavili Yim et al.<sup>12</sup> koji ukazuju na to da su procesi adsorpcije i uspostavljanja dinamičke ravnoteže površine brži i jednostavniji u otopinama PSS u odnosu na otopine BSA. Na temelju sličnosti u strukturi molekula PSS i PAH može se zaključiti da i štapičasti PAH brže adsorbira od navedenog proteina. Rezultati već prvog ispitivanja napetosti površine smjese vodenih otopina PAH i BSA-a mogu se protumačiti na način da je koncentracija od samo 0,005 mg cm<sup>-3</sup> PAH smjese dovoljna da polikation prekrije čitavu površinu uzorka u staklenoj posudi tenziometra. Tek pri manjoj koncentraciji PAH ima mjesta i za protein.

S obzirom da su PAH i BSA u neutralnim uvjetima suprotno nabijeni polielektroliti vjerojatno tvore polielektrolitne komplekse. Dosad nije zapaženo spontano nastajanje PEM-a u smjesi polielektrolita, pa se pretpostavlja da bi PAH i BSA eventualno mogli graditi dvoslojan film na površini uzorka. Zbog specifičnih sila koje vladaju na granici medija ni devedeset puta veća količina proteinskih molekula u otopini ne uspijeva otrgnuti PAH s površine. Potonja pojava možda je usporediva s nemogućnošću polielektrolita u suvišku da erodira slojeve PEM-a koji se nalaze uz samu čvrstu podlogu. S druge strane, negativno nabijene molekule međusobno se odbijaju, pa se možda one proteinske u otopini i ne približavaju površinskom filmu.

Postupno smanjenje napetosti površine koje se javlja postepenim povećanjem količine BSA u smjesi vidljivo na Slici 43 dokazuje da se omjer polielektrolita u smjesi može pratiti i/ili odrediti putem tenziometrije. U sustavu PAH-BSA to je moguće isključivo ukoliko je koncentracija proteina deset puta veća od koncentracije PAH-a.

Rezultati tenziometrije trećeg uzorka zadnjeg pokusa (volumni udjel BSA = 0,2) odskaču od očekivanih vrijednosti. Njegova površinska napetost je uočljivo manja od napetosti površine slijedećeg uzorka s još više proteinskih molekula u smjesi kao i površine svih uzoraka s manjom količinom BSA-a. Nagli pad površinske napetosti pri određenoj koncentraciji proteina u smjesi Braudo et al.<sup>20</sup> tumače kao posljedicu vezanja više proteinskih molekula na jednu ugljikohidratnu. Rast napetosti površine promatrane smjese uslijed daljnjeg povećanja

koncentracije proteina objašnjavaju taloženjem nastalih kompleksa. Prilikom posljednjeg pokusa ovog rada u četvrtom uzorku nije primijećen nikakav talog. Možda je omjer BSA / PAH 92:8 iznimno povoljan za stvaranje kompleksa, a možda se treba pitati zašto je pak površinska napetost četvrtog uzorka toliko velika.

## 6. Zaključci

Krüss-ovim interfacialnim tenziometrom K8 mjerena je površinska napetost vode različitog pH i vodenih otopina suprotno nabijenih polielektrolita.

Mjerenja napetosti površine vode kao funkcija pH u sustavu stalne ionske jakosti uvijek rezultiraju minimumom površinske napetosti, uglavnom pri  $3 < \text{pH} < 4$ . Navedeni minimum je određen pri dvije ionske jakosti  $I_c = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , odnosno  $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Dobiveni minimum se poklapa s izoelektričnom točkom površine vode ( $2 \leq \text{pH}_{\text{iep}} \leq 4$ ) koja je određena različitim elektrokinetičkim mjerenjima. Izmjerena je i vremenska ovisnost površinske napetosti sustava o pH pri  $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i uočeno je postupno povećavanje napetosti površine s vremenom kod uzoraka u području pH između 3,6 i 4,2 odnosno oko točke minimuma. Navedeni rezultati pridonose potpunijem razumijevanju utjecaja elektrostatskih sila na formiranje površine voda/ zrak.

Također je u ovom radu proučavana i primjena metode mjerenja površinske napetosti za proučavanje nastajanja polielektrolitnih kompleksa koje čine suprotno nabijeni polielektroliti. Ispitani su sustavi PAH/PSS (poli(alilamin hidroklorid)/poli(natrijev 4-stirensulfonat)) i PAH/BSA (poli(alilamin hidroklorid)/albumin iz goveđeg seruma). Određene su vrijednosti površinskih napetosti čistih otopina PAH i PSS i pokazano je da su vrlo slične te time nepogodne za proučavanje odgovarajućih polielektrolitnih kompleksa. Iz tog je razloga ovisnost površinske napetosti smjese polielektrolita o udjelu pojedinog polielektrolita detaljnije istražena u sustavu PAH/BSA. Dovoljno različit intenzitet djelovanja PAH i BSA na površinsku napetost otopine čini sustav PAH/BSA prikladnijim za ispitivanje ovisnosti površinske napetosti smjese o udjelu pojedinog polielektrolita u njoj. PAH brže adsorbira od proteina i sâm zauzima čitavu površinu uzorka održavajući njenu napetost nepromijenjivom dok god udio BSA-a u sustavu konstantne ukupne koncentracije ne prelazi 90%. Postupno smanjivanje površinske napetosti kod sustava PAH/BSA zbiva se kod postepenog povećanja volumnog udjela vodene otopine BSA u smjesi ukoliko je ona deseterostruko koncentriranija od vodene otopine PAH. Time je dokazano da se omjer polielektrolita u smjesi može pratiti i/ili odrediti putem tenziometrije, iako samo u određenom koncentracijskom području. Otvorena je mogućnost za proučavanje utjecaja soli i pH na površinsku napetost smjese otopine PAH-a i deset puta koncentriranije vodene otopine BSA-a. Prilikom ispitivanja sustava PAH-BSA uočeno je da površinska napetost vodene otopine

BSA raste kako vrijeme od ulijevanja uzorka u staklenu posudu prolazi. Zaključeno je kako je molekulama proteina zbog složene strukture potrebno duže vrijeme za uspostavljanje dinamičke ravnoteže na površini od ostalih korištenih polielektrolita.

## 7. Simboli

$\alpha$  – kut između površine tekućine i krutine

$\Gamma$  – površinska koncentracija

$\gamma$  – masena koncentracija

$\gamma_{UK}$  – ukupna masena koncentracija smjese

$\theta$  – Celsiusova temperatura

$\mu$  – kemijski potencijal

$\rho$  – gustoća

$\Sigma$  – oznaka za sumu odnosno zbroj

$\sigma$  – površinska napetost

$\Phi$  – volumni udio

$A$  – površina

$c$  – množinska koncentracija

$d$  – derivacija

$F$  – sila

$g$  – gravitacijska konstanta

(g) – plinovito agregatno stanje (od engl. *gas*)

$H$  – entalpija

$h$  – visina

l – tekuće agregatno stanje (od engl. *liquid*)

$M_w$  – molarna masa

$m$  – masa

$p$  – tlak

$\text{pH}_{\text{iep}}$  – izoelektrična točka

$R$  – molarna plinska konstanta, iznosi  $8,31434 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$r$  – polumjer

$S$  – entropija

(s) – čvrsto agregatno stanje (od engl. *solid*)

$T$  – termodinamička temperatura

$V$  – volumen

$w$  – rad

$X_A$  – množinski udio tvari A u smjesi

$z$  – broj kapljica koje su iscurile iz stalagmometra; naboj iona u otopini;

Želim se posebno zahvaliti svom mentoru, dr.sc. Davoru Kovačeviću,  
bez čije volje, truda, rada, strpljenja i optimizma  
ovaj Rad ne bi bio među kandidatima za Rektorovu nagradu.

Najljepša hvala i doc. dr. sc. Tajani Preočanin i na mom profesoru, dr. sc. Nikoli Kallayu,  
na idejama koje su usmjeravale ovogodišnji dio ovog istraživanja, entuzijazmu  
kojeg su dijelili sa mnom prilikom svakog pokusa, na korisnim savjetima pri  
eksperimentalnom radu i pomoći pri pisanju Rada.

Zahvaljujem se i dr.sc. Suzani Šegoti pod čijim vodstvom sam upoznala  
tenziometriju i započela ovaj Rad.

Svom osoblju Fizičko-kemijskog zavoda Kemijskog odsjeka PMF-a s kojim sam imala čast  
raditi puno hvala na ljubaznosti, susretljivosti te ugodnoj i poticajnoj radnoj atmosferi. Uvijek  
ste imali vremena za mene.

## 8. Literatura

1. P. Atkins, J. de Paula: *Atkins' Physical Chemistry*, 7<sup>th</sup> ed., Oxford University Press, Oxford, 2002.
2. D. Nöthig Hus, M. Herak: *Opća kemija 2*, udžbenik za 2. razred gimnazije, 2. izd., Školska knjiga, Zagreb, 1999.
3. SITA, *Surface Tension*, <http://www.sita-messtechnik.de/englisch/oberfl/index.html>
4. KSV, *Surface and Interfacial Tension*, [http://www.ksvinc.com/surface\\_tension1.htm](http://www.ksvinc.com/surface_tension1.htm)
5. N. Glass: *Online shop katalog*, [http://www.neubert-glas.de/laborglas/onlineshop/katalog\\_php/1\\_995727484085\\_1030342691843\\_10814036\\_16515/1005306599998/Stalagmometer+nach+Traube.html](http://www.neubert-glas.de/laborglas/onlineshop/katalog_php/1_995727484085_1030342691843_10814036_16515/1005306599998/Stalagmometer+nach+Traube.html)
6. O.E. Yildirim, Q. Xu, O.A. Basaran, *Analysis of the Drop Weight Method*, Abstract, <http://adsabs.harvard.edu/abs/2005PhFl...17f2107Y>
7. <http://www.kruss.de/en>
8. KSV, *Tensiometer*, <http://www.ksvltd.com/content/index/keytensiometer>
9. *Measuring Dynamic Surface Tension in the Lungs*, <http://ising.phys.cwru.edu/surfactants/measurement.html>
10. R. Wacha, V. Buch, A. Milet, J.P. Devlin, P. Jungwirth, *Autoionization at the surface of neat water: is the top layer pH neutral, basic, or acidic?*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 4736-4747.
11. J. Lützenkirchen, T. Preočanin, N. Kallay, *A Macrosocopic Water Structure Based Model for Describing Charging Phenomena at Inert Hydrophobic Surfaces in Aqueous Electrolyte Solutions*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 4946-4955.
12. R. Zangi, J.B.F.N. Engberts, *Physisorption of Hydroxide Ions from Aqueous Solution to a Hydrophobic Surface*, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 2272-2276.
13. A.S. Najafi, J. Drelich, A. Yeung, Z. Xu, J. Masliyah, *A Novel Method of Measuring Electrophoretic Mobility of Gas Bubbles*, *J. Colloid Interface. Sci.*, 308 (2007) 344-350.
14. P.K. Weissenborn, R.J. Pugh, *Surface Tension of Aqueous Solutions of Electrolytes: Relationship with Ion Hydration, Oxygen Solubilty, and Bubble Coalescence*, *J. Colloid Interface Sci.*, 184 (1996) 550-563.
15. Polymer Science Learning Center: „Polyelectrolytes“, <http://pslc.ws/mactest/electro.htm>
16. S. Mutka: „*Praćenje nastajanja polielektrolitno-proteinskih kompleksa elektrokinetičkim mjerenjima*“, PMF, Zagreb, 2005./2006.

17. H. Yim, M.S. Kent, A. Matheson, M.J. Stevens, R. Ivkov, S. Satija, J. Majewski, G.S. Smith, *Adsorption of Sodium Poly(styrenesulfonate) to the Air Surface of Water by Neutron and X-ray Reflectivity and Surface Tension Measurements: Polymer Concentration Dependence*, *Macromolecules*, 35 (2002) 9737-9747.
18. S.J. McClellan, E.I. Franses: *Effect of Concentration and Denaturation on Adsorption and Surface Tension of Bovine Serum Albumin*, *Colloids Surf. B*, 28 (2003) 63 – 75.
19. S.J. McClellan, E.I. Franses: *Exclusion of Bovine Serum Albumin from the Air/Water Interface by Sodium Myristate*, *Colloids Surf. B*, 30 (2003) 1 – 11.
20. E.E. Braudo, I.G. Plashchina, K.D. Schwenke: *Plant protein interactions with polysaccharides and their influence on legume protein functionality*, *Nahrung/Food*, 45 (2001) 382 – 384.
21. D. Kovačević, S. van der Burgh, A. de Keizer, M.A. Cohen Stuart: *Kinetics of Formation and Dissolution of Weak Polyelectrolyte Multilayers: Role of Salt and Free Polyions*, *Langmuir* 18 (2002) 5607-5612.
22. D. Kovačević, S. van der Burgh, A. de Keizer, M.A. Cohen Stuart: *Specific Ionic Effects on Weak Polyelectrolyte Multilayer Formation*, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 7998 – 8002.
23. D. Kovačević, S. Glavanović, N. Peran: *Application of optical reflectometry for characterization of polyelectrolyte-protein multilayers*, *Colloids Surf. A*, (2006).
24. M. Eriksson, S.M. Notley, L. Wågberg: *The influence on paper strength properties when building multilayers of weak polyelectrolytes onto wood fibres*, *J. Colloid Interface Sci.* 292 (2005) 38-45.
25. A. Coury et al. : *Hydrogels in Tissue Engineering*, [www.ifpan.edu.pl/paj/biomat/abstracts/pdf/a058\\_coury.pdf](http://www.ifpan.edu.pl/paj/biomat/abstracts/pdf/a058_coury.pdf)
26. KRÜSS GmbH: „Interfacial Tensiometer K8“, priručnik
27. N. Kallay, D. Čakara, *Reversible Charging of the Ice-Water Interface I Measurement of Surface Potential*, *J. Colloid Interface Sci.* 232 (2000) 81-85.
28. N. Kallay, A. Čop, E. Chibowski, L. Holysz, *Reversible Charging of the Ice-Water Interface II. Estimation of Equilibrium Parameters*, *J. Colloid Interface Sci.* 259 (2003) 89-96.
29. V.I. Parfenyuk, *Surface Potential at the Gas-Aqueous Solution Interface*, *Colloid Journal* 64 (2002) 651-659.



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Kemijski odsjek

**NAPETOST POVRŠINE VODENIH OTOPINA: UTJECAJ pH I SUPROTNO  
NABIJENIH POLIELEKTROLITA**

**Jelena Radošević**

Zavod za fizikalnu kemiju  
Kemijski odsjek  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Sveučilište u Zagrebu

U ovom je radu KRÜSS-ovim interfacijalnim tenziometrom K8 određena površinska napetost vode pri različitim pH vrijednostima, kao i površinska napetost vodenih otopina suprotno nabijenih polielektrolita. Ispitana je površinska napetost dvaju sustava različite ionske jakosti. Primijećen je minimum koji odgovara vrijednosti pH  $\sim 2,5$  pri ionskoj jakosti  $I_c = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  odnosno pH  $\sim 4$  pri ionskoj jakosti  $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Dobiveni minimum se poklapa s izoelektričnom točkom površine vode ( $2 \leq \text{pH}_{\text{iep}} \leq 4$ ) ustanovljenom elektrokinetičkim mjerenjima. Izmjerena je i vremenska ovisnost površinske napetosti sustava o pH pri  $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i uočeno je postupno povećavanje napetosti površine s vremenom kod uzoraka u području pH između 3,6 i 4,2 odnosno oko točke minimuma. Metodom mjerenja napetosti površine istražene su i vodene otopine suprotno nabijenih polielektrolita i to sustavi PAH/PSS (poli(alilamin hidroklorid)/poli(natrijev 4-stirensulfonat)) i PAH/BSA (poli(alilamin hidroklorid)/albumin iz goveđeg seruma). Budući da su vrijednosti površinskih napetosti čistih otopina PAH i PSS vrlo slične, ovisnost površinske napetosti smjese polielektrolita o udjelu pojedinog polielektrolita u njoj detaljnije je istražena u sustavu PAH/BSA. Čini se da u slučaju jednakih koncentracija obaju komponenti PAH brže adsorbira od proteina na površinu i sâm zauzima veći dio površine uzorka održavajući njenu napetost konstantom sve dok udjel BSA ne prelazi 90%. Postupno smanjenje površinske napetosti sustava PAH-BSA zbiva se kod postupnog povećanja volumnog udjela vodene otopine BSA ukoliko je ona deseterostruko koncentriranija od vodene otopine PAH-a.

Ključne riječi: napetost površine, pH, polielektroliti

---

## SUMMARY

---

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Chemistry

### **SURFACE TENSION OF AQUEOUS SOLUTIONS: THE EFFECT OF pH AND OF OPPOSITELY CHARGED POLYELECTROLYTES**

**Jelena Radošević**

Laboratory of Physical Chemistry  
Department of Chemistry  
Faculty of Science  
University of Zagreb

KRÜSS interfacial tensiometer K8 was used for determination of surface tension of water at different pH values, as well as for determination of surface tension of aqueous solution of oppositely charged polyelectrolytes. Surface tension of two systems at different ionic strength values was examined. A minimum at  $\text{pH} \sim 2,5$  for  $I_c = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  and a minimum at  $\text{pH} \sim 4$  for  $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  were observed. The obtained values are in accordance with the isoelectric point of water ( $2 \leq \text{pH}_{\text{iep}} \leq 4$ ) determined by electrokinetic methods. The time dependence of surface tension was also measured for  $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  and a stepwise increase in surface tension was observed with time in the pH region between 3.6 and 4.2; i.e. in the region of previously observed minimum. Surface tension measurements were also used for investigation of aqueous solutions of oppositely charged polyelectrolytes. Systems PAH/PSS (poly(allylamine hydrochloride)/poly(sodium 4-styrenesulfonate)) and PAH/BSA (poly(allylamine hydrochloride)/bovine serum albumin) were examined. Since the surface tension values of pure PAH and PSS solutions were similar, the dependence of surface tension of polyelectrolyte complex solution on the amount of used polyelectrolytes was investigated in details for the system PAH/BSA. It seems that in the case of equal concentrations of both components PAH adsorbs faster to the surface and takes large amount of surface by itself until the amount of BSA does not exceed 90%. Stepwise decrease in surface tension for the system PAH-BSA appears only if the concentration of BSA is ten times higher than PAH concentration

Keywords: surface tension, pH, polyelectrolytes