

Katanionske smjese strukturno različitih površinski aktivnih tvari

Katalinić Paić, Iva

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:710123>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA

Iva Katalinić Paić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Iva Katalinić Paić

Predala je izrađen završni rad dana: 15. rujna 2020.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Jelena Macan, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Dr. sc. Darija Domazet Jurašin, viši znanstveni suradnik, Institut Ruđer Bošković

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 18. rujna 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA

Iva Katalinić Paić

KATANIONSKE SMJESE STRUKTURNO RAZLIČITIH POVRŠINSKI
AKTIVNIH TVARI

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Jelena Macan

Neposredni voditelj: dr. sc. Darija Domazet Jurašin, viša zn. sur.

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Jelena Macan

dr. sc. Darija Domazet Jurašin, viša zn. sur.

izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2020.

Zahvale

Zahvaljujem se svojoj mentorici na Institutu Ruđera Boškovića dr.sc. Dariji Domazet Jurašin, kao i prof. dr. sc. Jeleni Macan na iznimnom strpljenju i nesebičnoj pomoći prilikom izrade ovog rada te na svim savjetima i prenesenom znanju.

Veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci koju su mi pružali tijekom svih godina studija.

SAŽETAK

U ovom radu istražena su međudjelovanja u katanionskim smjesama površinski aktivnih tvari (PAT) koje se značajno razlikuju u svojoj strukturi i fizikalno-kemijskim svojstvima. U tu svrhu korištena je anionska PAT, natrijev bis(2-etilheksil)sulfosukcinat (AOT) koja se zbog svoje strukture lako samoorganizira u zatvorene dvosloje, tj. vezikule. Kao kationska komponenta korištena je dimerna PAT, nomenklaturnog imena bis(*N,N*-dimetil-*N*-dodecil)etilen-1,2-diamonijev dibromid (12-2-12), koja pripada skupini tzv. oligomernih PAT.

Mjerenjem površinske napetosti Du Noüyevom metodom otkidanja prstena s površine otopine istražene su otopine pojedinih PAT te njihove smjese različitih ukupnih koncentracija i množinskih udjela kationske i anionske PAT ($\alpha_{12-2-12} = 0,10; 0,25$). Iz dobivenih rezultata određene su kritične vezikularne koncentracije (cvc), maksimalne površinske koncentracije (Γ_{\max}) te minimalne površine (a_{\min}) koje zauzimaju molekule PAT na površini otopina/zrak. Dinamičkim i elektroforetskim raspršenjem svjetlosti određene su veličina i zeta potencijal vezikula, a njihova morfologija promatrana je mikroskopom.

Rezultati pokazuju da istraženi sustavi pokazuju svojstva karakteristična za katanionske smjese, tj. smanjenje površinske napetosti u odnosu na otopine pojedinačnih komponenti te asocijaciju u vezikule pri relativno niskim koncentracijama. Čak ni pri velikom suvišku jedne od PAT ne nastaju miješane micelle što je posljedica strukture i kationske i anionske PAT.

Ključne riječi: površinski aktivne tvari, katanionske smjese, vezikule

ABSTRACT

Catanionic Mixtures of Structurally Different Surfactants

The aim of this graduation thesis was to describe interactions in catanionic mixtures of surfactants that differ significantly in their structure and physicochemical properties. Anionic surfactant sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT) and cationic surfactant bis(*N,N*-dimethyl-*N*-dodecyl)ethylene-1,2-diammonium dibromide (12-2-12) were used for this purpose. Due to its structure AOT tends to self-assemble into vesicles. Dimeric surfactant (12-2-12) belongs to the group of oligomeric surfactants.

Du Noüy ring method was used to measure surface tension of individual surfactants and their mixtures ($\alpha_{12-2-12} = 0,10; 0,25$). Critical vesicle concentrations (cvc), maximum surface excess (Γ_{\max}) and minimum surface area (α_{\min}) were determined. The size and zeta potential of vesicles were determined by dynamic light scattering and electrophoresis, and their morphology was observed under a microscope.

Investigated mixtures displayed properties characteristic of catanionic mixtures; i.e. reduction of surface tension compared to the solutions of individual components and forming of vesicles at relatively low concentrations. Mixed micelles do not form even at large excess of one of the surfactants due to the structure of both cationic and anionic surfactants.

Key words: surfactants, catanionic mixtures, vesicles

Sadržaj

1	Uvod.....	1
2	Literaturni pregled	3
2.1	Površinski aktivne tvari (PAT)	3
2.1.1	Primjena PAT	5
2.2	Svojstva vodenih otopina PAT	5
2.2.1	Adsorpcija PAT na površinu otopina/zrak	6
2.2.2	Micelizacija	7
2.3	Liotropni tekući kristali	9
2.4	Oligomerne PAT.....	11
2.4.1	Dimerne PAT	11
2.5	Smjese PAT	12
2.5.1	Katanionske smjese	12
2.5.2	Katanionske smjese strukturno različitih PAT	14
2.5.2.1	Smjese AOT i kationske PAT	14
2.5.2.2	Smjese dimerne i anionske PAT	14
3	Materijali i metode	16
3.1	Materijali	16
3.2	Eksperimentalne metode.....	17
3.2.1	Priprema mjernih sustava	17
3.2.2	Površinska napetost	17
3.2.3	Dinamičko i elektroforetsko raspršenje svjetlosti.....	19
3.2.4	Optička mikroskopija	21
3.3	Obrada podataka	21
3.3.1	Vodene otopine pojedinačnih PAT i njihovih smjesa	21
4	Rezultati i rasprava	23
4.1	Fizikalno-kemijska svojstva pojedinačnih PAT	23
4.1.1	Osnovna fizikalno-kemijska svojstva natrijevog bis(2-etilheksil)sulfosukcinata (AOT).....	23
4.1.2	Osnovna fizikalno-kemijska svojstva dimerne 12-2-12 PAT.....	26
4.1.3	Adsorpcija i asocijacija u katanionskim smjesama 12-2-12/AOT.....	27
4.1.3.1	Adsorpcija PAT na površinu otopina/zrak u smjesama 12-2-12/AOT	27
4.1.3.2	Asocijacija PAT u smjesama 12-2-12/AOT.....	29
5	Zaključak.....	36
6	Literatura.....	37
7	Popis kratica i simbola	39

1 Uvod

Površinski aktivne tvari (PAT) amfifilne su molekule koje u svojoj strukturi sadrže dijelove koji se bitno razlikuju u svojim svojstvima tj. građene su od nepolarnog (lipofilnog ili hidrofobnog) i polarnog (lipofobnog ili hidrofilnog) dijela. Upravo iz amfifilne strukture molekula PAT proizlaze i njihova temeljna fizikalno-kemijska svojstva u vodenim otopinama, adsorpcija na međupovršine i površine te samoorganizacija u asocijate različitih struktura.^{1,2}

Obilje je literaturnih podataka koji opisuju svojstva PAT budući da se radi o sveprisutnim spojevima koji se koriste kao modelni sustavi u istraživanjima procesa u koloidnoj i površinskoj kemiji te za bolje razumijevanje funkcioniranja bioloških sustava. Također, PAT su osnovne komponente u mnogim proizvodima za svakodnevnu upotrebu kao što su sredstva za pranje i čišćenje, farmaceutski i kozmetički pripravci, omekšivači, boje i lakovi itd.^{1,2} U živim organizmima biološke PAT gradivni su elementi biomembrana (fosfolipidi), sudjeluju u procesu probave (žučne soli), osiguravaju izmjenu kisika i ugljikovog dioksida između pluća i krvi i dr.

U komercijalnoj uporabi PAT se uvijek koriste u smjesama zbog sinergističkog djelovanja. Sinergizam je najviše izražen u smjesama ionskih PAT suprotnog naboja (katanionske smjese) zbog privlačnih elektrostatskih međudjelovanja suprotno nabijenih hidrofilnih skupina.³ Katanionske smjese zanimljive su jer omogućuju pripreme asocijata različitih veličina promjenom množinskih udjela i ukupne koncentracije komponenata. Zbog suprotnih naboja, molekule PAT stvaraju ionske parove što dovodi do nastajanja miješanih asocijata kao što su otvoreni i zatvoreni dvosloji (vezikule) te različite mezofaze tekućih kristala.

Cilj ovog rada bio je pridonijeti boljem razumijevanju međudjelovanja u katanionskim smjesama PAT koje se značajno razlikuju u strukturi molekula i svojim fizikalno-kemijskim svojstvima. U tu svrhu korištena je anionska PAT, natrijev bis(2-etilheksil)sulfosukcinat (AOT) koji se zbog svoje dvolančane strukture lako samoorganizira u vezikule čak i pri niskim koncentracijama. Dimerna kationska PAT korištena u istraživanju, nomenklaturnog imena bis(*N,N*-dimetil-*N*-dodecil)etilen-1,2-diamonijev dibromid (12-2-12), pripada skupini tzv. oligomernih PAT. Dimerne PAT građene su od dvije hidrofilne i dvije hidrofobne skupine kovalentno povezane razmaknicom u ravnini ili vrlo blizu hidrofilnih skupina. Usporedbe

tipičnih fizikalno-kemijskih svojstava PAT pokazuju da su dimerne PAT znatno bolje od monomernih u svim svojstvima na kojima se temelji njihova upotreba.⁴

U radu su istražene smjese različitih množinskih udjela kationske i anionske PAT ($\alpha_{12-2-12} = 0,10; 0,25$) te različitih ukupnih koncentracija. Površinska napetost mjerena je Du Nouyevom metodom otkidanja prstena s površine otopine. Veličina i zeta potencijal nastalih vezikula određeni su dinamičkim i elektroforetskim raspršenjem svjetlosti, a njihova morfologija promatrana je optičkim mikroskopom.

Dobiveni rezultati odgovaraju očekivanom ponašanju katanionskih smjesa. Istražene smjese pokazuju sinergizam u smanjenju površinske napetosti te asocijaciju u vezikule već pri niskim koncentracijama.

2 Literaturni pregled

2.1 Površinski aktivne tvari (PAT)

Površinski aktivne tvari ili surfaktanti (eng. *surfactants*, *SURFace ACTive AgeNTS*) amfifilni su spojevi koji se u vodenim otopinama niskih koncentracija adsorbiraju na površine i međupovršine, čime u značajnoj mjeri mijenjaju njihovu slobodnu energiju. Kada se popune granice faza monomeri PAT asociraju se tj. samoudružuju u volumenu otopine u različite asocijate: micelle, otvorene i zatvorene dvosloje (vezikule), različite mezofaze tekućih kristala itd. Glavne pojave koje karakteriziraju PAT su adsorpcija na površinu otopina/zrak, smanjenje površinske napetosti, micelizacija, kvašenje, dispergiranje, pjenjenje i emulgiranje. Adsorpcija PAT na površinu otopina/zrak uzrokuje promjenu fizikalnih osobina otopine. Promjena je izraženija što je koncentracija PAT viša.¹⁻³

Takvo ponašanje posljedica je strukture molekula PAT koja se sastoji od polarne ili ionske skupine i hidrofobnog alkilnog lanca (Slika 1.). Hidrofilna skupina pokazuje afinitet prema vodi i usmjerava se prema vodenom mediju. Hidrofobna skupina ponaša se suprotno od hidrofilne i orijentira se tako da je što udaljenija od vode.

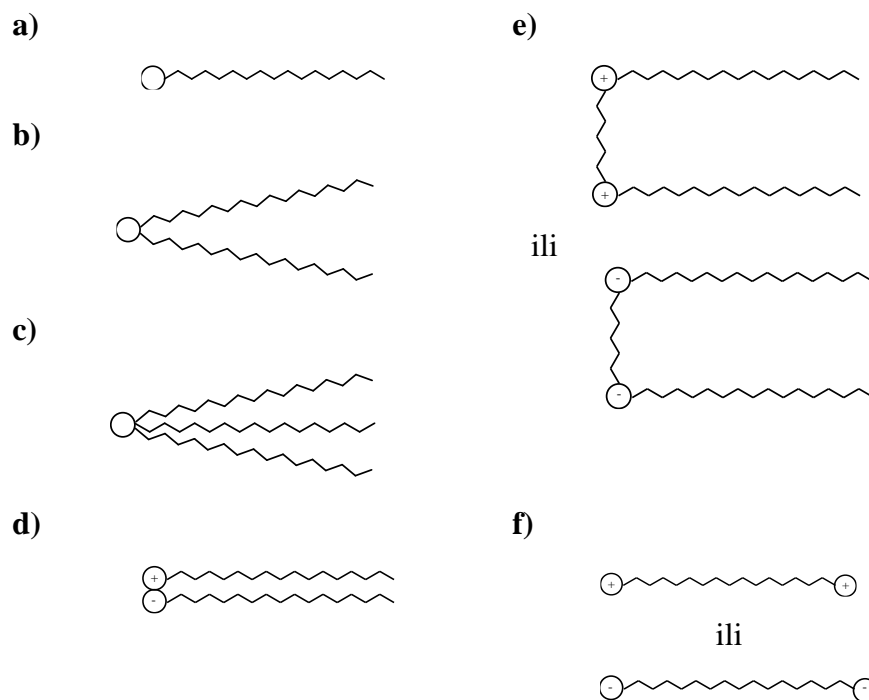


Slika 1. Shematski prikaz strukture PAT

Uobičajena klasifikacija površinski aktivnih tvari temelji se na vrsti hidrofilnog dijela molekule, a daljnja podjela u podgrupe temelji se na vrsti hidrofobnog dijela molekule. Četiri su glavne vrste PAT:

1. Anionske posjeduju hidrofilnu skupinu koja je negativno nabijena. To su najčešće sulfonati (aromatski i alifatski), sulfati, fosfatni esteri i karboksilati.
2. Kationske imaju pozitivno nabijenu hidrofilnu skupinu te ovdje ubrajamo alkilamonijeve soli i kvarterne amonijeve soli.

- Amfoterne ili zwitterionske mogu se ponašati kao anionske i kationske PAT ovisno o pH vrijednosti otopine u kojoj se nalaze. Posjeduju pozitivno i negativno nabijenu hidrofilnu skupinu. To su betaini i sulfobetaini.
- Neionske ne posjeduju nabijeni hidrofilni dio te ovdje spadaju polioeksoetileni i polioli.^{1,3}



Slika 2. Različite strukture molekula PAT (krug - ionska skupina, valovita crta - alkilni lanac): **a)** jednolančane PAT, **b)** dvolančane PAT, **c)** trolančane PAT, **d)** katanionske PAT (dvije jednolančane PAT sa suprotno nabijenim ionskim skupinama povezane elektrostatski), **e)** dimerne PAT (dvije jednolančane PAT kovalentno povezane polarnom ili nepolarnom razmaknicom), **f)** bolaformne PAT (dvije polarne skupine povezane ugljikovodičnim lancem). Konstruirano prema referenci 5.

PAT se mogu klasificirati i na temelju strukture molekule kao što je prikazano na Slici 2. Na jednu hidrofilnu skupinu u molekulama PAT mogu biti vezana jedan, dva ili tri hidrofobna lanca (Slika 2. a), b), c)). Katanionske PAT koje nastaju u ekvimolarnim smjesama suprotno nabijenih PAT građene su od dvije jednolančane molekule sa suprotno nabijenim ionskim skupinama koje su povezane elektrostatski (Slika 2. d). Dimerne PAT, kao što je kationska PAT korištena u ovom istraživanju, sastoje se od dvije jednolančane molekule PAT povezane polarnim ili nepolarnim lancem razmaknice (Slika 2. e). Bolaformne PAT imaju dvije polarne skupine povezane ugljikovodičnim lancem (Slika 2. f).⁵

2.1.1 Primjena PAT

PAT imaju važnu ulogu u svakodnevnom životu i industriji te je njihova primjena vrlo široka. Općenito, PAT mogu biti prirodne ili umjetno sintetizirane. U prvu skupinu spadaju amfifilne molekule koje se javljaju u prirodi kao što su npr. lipidi koji su ključan sastojak staničnih membrana. S druge strane, sintetske PAT danas su neophodne u brojnim industrijskim procesima i proizvodima, medicini, farmaceutici itd. (Tablica 1.). Nalazimo ih u brojnim proizvodima kao što su: sredstva za pranje i čišćenje, razni farmaceutski pripravci, kozmetički pripravci, boje, lakovi i premazi, biomaterijali itd.^{1,3}

Tablica 1. Primjena površinski aktivnih tvari u industriji. Konstruirano prema referenci 6.

Industrija	Primjena
Tekstilna industrija	Ispiranje/čišćenje, podmazivanje vlakana, bojenje i finišenje
Prehrambena industrija	Emulzija za hranu, stvaranje i stabiliziranje struktura
Naftna industrija	Kopanje/bušenje, demulzifikacija, inhibitori korozije, prijevoz, čišćenje/pranje,
Industrija agrokemikalija	Poboljšavanje emulzifikacije, dispergiranja, svojstva kvašenja
Farmaceutska industrija	Povećanje brzine otapanja
Kozmetička industrija	Uklanjanje ulja, masti, nečistoća

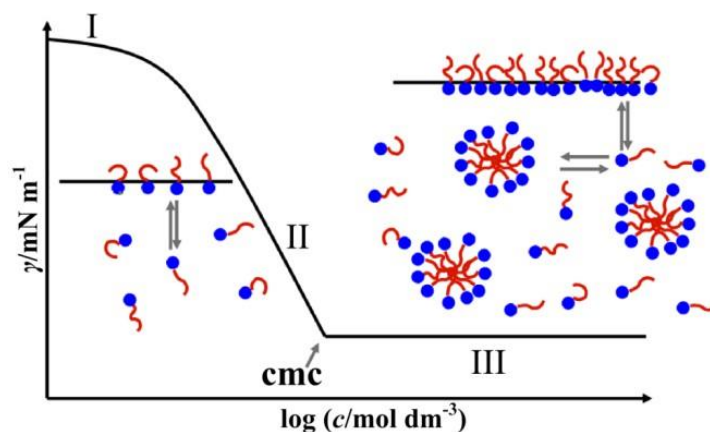
2.2 Svojstva vodenih otopina PAT

Struktura PAT koja je građena od hidrofobnog i hidrofilnog dijela odgovorna je za njihovu sklonost koncentriranju na površinama i međupovršinama, a time i za smanjenje površinske energije sustava u kojem se nalaze. Površinska energija najčešće se smanjuje adsorpcijom na dostupnim površinama ili nastajanjem molekulskih asocijata, micela, različitih dvoslojnih struktura te mezofaza tekućih kristala.² Micele su termodinamički stabilne, dispergirane čestice u otopini čija su svojstva različita od svojstva monomera. Micele nastaju iznad karakteristične koncentracije koja se naziva kritična micelizacijska koncentracija (cmc, engl. *critical micelle concentration*).¹

2.2.1 Adsorpcija PAT na površinu otopina/zrak

Veliki broj praktičnih primjena PAT temelji se na njihovoj sposobnosti adsorpcije na različite međupovršine. Pod pojmom međupovršina smatra se prostor na granici dviju faza koje se međusobno ne miješaju, a u kojem kemijska i fizikalna svojstva jedne faze naglo prelaze u svojstva druge. Pojam površina odnosi se na granice faza od kojih se jedna nalazi u plinovitom stanju (npr. otopina/zrak).⁷

Adsorpcija PAT na površinu otopina/zrak posljedica je njihovog amfifilnog karaktera. Otapanjem molekula PAT u vodi narušava se struktura vode. Hidrofoban efekt (hidrofobno privlačenje alkilnih lanaca koje rezultira asocijacijom molekula PAT) javlja se kao posljedica nastojanja molekula vode da zadrže svoju strukturu. U vodenim otopinama međudjelovanja hidrofobnog dijela molekula PAT i molekula vode su slaba. Usklađeno djelovanje disperzijskih sila i vodikovih veza rezultira istiskivanjem hidrofobnih lanca iz vode. S druge strane, međudjelovanja dipol-dipol ili ion-dipol između hidrofilnih skupina i molekula vode su jaka, što rezultira njihovom solvatacijom. Kao posljedica tih međudjelovanja dolazi do stvaranja monosloja PAT na površini otopina/zrak.¹



Slika 3. Ovisnost površinske napetosti (γ) o logaritmu koncentracije ($\log c$) za vodene otopine PAT. Preuzeto iz reference 7.

Koncentriranje molekula PAT na površini otopina/zrak uzrokuje smanjenje površinske napetosti. Što je njihova koncentracija viša to je smanjenje površinske napetosti izraženije.

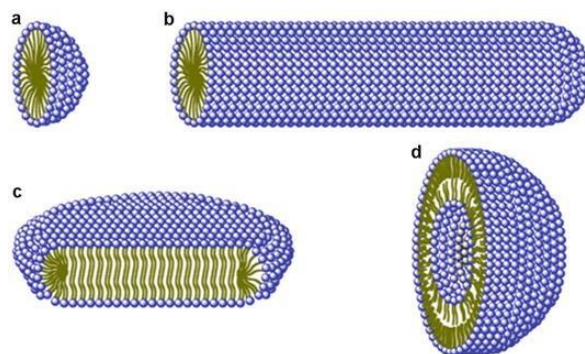
Slika 3. prikazuje ovisnost površinske napetosti (γ) o logaritmu koncentracije ($\log c$) te tri glavna koncentracijska područja:

1. U području niskih koncentracija PAT dolazi do nastajanja monoslojeva na površini otopina/zrak. Povećanjem koncentracije površinska napetost postupno se smanjuje od početne vrijednosti napetosti površine vode koja odgovara određenoj temperaturi.
2. Pri koncentracijama koje su blizu cmc vrijednost, ali su još uvijek niže, nagib krivulje je konstantan jer je površinska koncentracija dostigla maksimalnu vrijednost.
3. Površinska napetost otopina čije su koncentracije iznad cmc gotovo je konstantna jer je koncentracija u monosloju stalna.⁷

2.2.2 Micelizacija

Prisutnost hidrofilnog i hidrofobnog dijela u molekuli PAT uzrokuje spontanu asocijaciju u supramolekulske strukture – micide (Slika 4.). Hidrofobni dio molekule smješta se u unutrašnjost micide izbjegavajući energetski nepovoljni dodir ugljikovodičnih lanaca i vode, dok se hidrofilni dio molekule orijentira prema vodenoj fazi. Situacija je obrnuta u nepolarnim otapalima, kada nastaju tzv. inverzne micide.

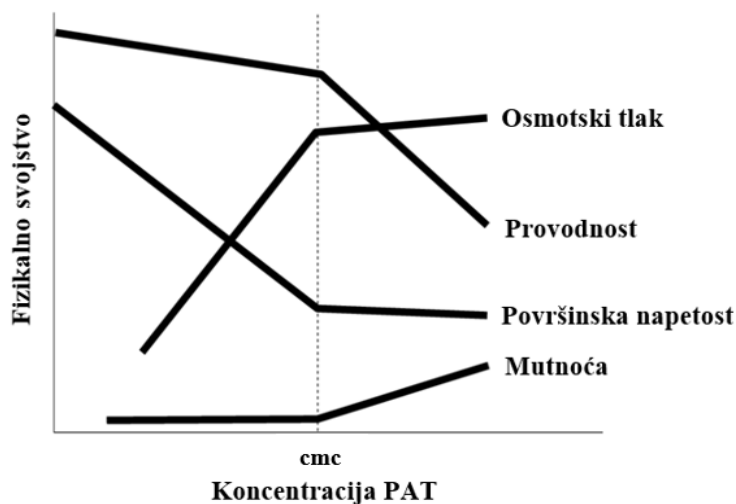
Kao što je već spomenuto micide nastaju iznad karakteristične koncentracije koja se naziva kritična micelizacijska koncentracija (cmc). cmc je minimalna koncentracija molekula PAT pri kojoj u otopini nastaju micide koje su u dinamičkoj ravnoteži sa slobodnim monomerima. Iznad cmc granice faza su popunjene te je koncentracija monomera na površinama i u unutrašnjosti otopine konstantna. Brojni čimbenici utječu na vrijednost cmc, kao što su: duljina alkilnog lanca, vrsta hidrofilne skupine, vrsta protuiona molekule PAT, ionska jakost, pH otopine i temperatura. Osim cmc, micide ionskih PAT definirane su i Krafftovom temperaturom iznad koje se formiraju.^{1,2}



Slika 4. Prikaz različitih vrsta asocijata PAT: a) sferične micide, b) cilindrične micide, c) micide u obliku diska d) vezikule. Preuzeto iz reference 8.

Micelle mogu biti raznih oblika i veličina. Mogu biti sferične, cilindrične, elipsoidne, oblika diska itd. (Slika 4.). Oblik i veličina asocijata PAT posljedica su ravnoteže između dviju suprotnih sila: hidrofobnog efekta i odbojnih međudjelovanja hidrofilnih skupina. Također, na oblik i veličinu asocijata PAT utječe i geometrija (oblik i veličina) same molekule PAT (Slika 2.).^{1,7}

Pojava micelizacije povezana je s naglom promjenom niza fizikalno-kemijskih svojstava otopine u uskom koncentracijskom području karakterističnom za svaku pojedinu PAT. Iz tog se razloga mjerenjem promjena fizikalno-kemijskih svojstava kao što su površinska napetost, provodnost, osmotski tlak, mutnoća, topljivost, viskoznost i sl., s promjenom koncentracije PAT (Slika 5.) može odrediti cmc.^{1,2}



Slika 5. Shematski prikaz ovisnosti fizikalno-kemijskih svojstava otopine površinski aktivnih tvari o koncentraciji. Konstruirano prema referenci 9.

2.3 Liotropni tekući kristali

Krutine nazivamo kristalima ukoliko su njihove elementarne građevne jedinice (atomi ili molekule) pravilno raspoređene u tri dimenzije u geometrijski dobro definiranim rešetkama. Za takav tip sredečnosti kažemo da je dugog doseg (eng. *long range order*) budući da se proteže duž cijelog makroskopskog kristala. Suprotno kristalima, tekućine posjeduju samo sredečnost kratkog doseg (eng. *short range order*) te su njihova fizikalna svojstva prostorno izotropna.

Mnogi spojevi pokazuju stanje tvari koje se po svojim svojstvima i sredečnosti nalazi između kristala i izotropnih tekućina. Takvo stanje, u kojem je stupanj molekulske sredečnosti između idealne trodimenzijske, položajne i orijentacijske sredečnosti dugog doseg kakvu nalazimo kod krutih kristala i molekulske nesredečnosti svojstvene izotropnim tekućinama, plinovima i amorfnim krutinama, nazivamo mezomorfno stanje (grčki *mesos*, između). Iako pojam „mezomorfno stanje” ima znatno općenitije značenje nego „tekuće kristalno stanje”, ti se nazivi često koriste kao sinonimi. Tekuće je kristalno stanje (eng. *liquid crystals*, LC) mezomorfno stanje orijentacijske sredečnosti dugog doseg te djelomične položajne sredečnosti, odnosno potpune položajne nesredečnosti.^{10,11}

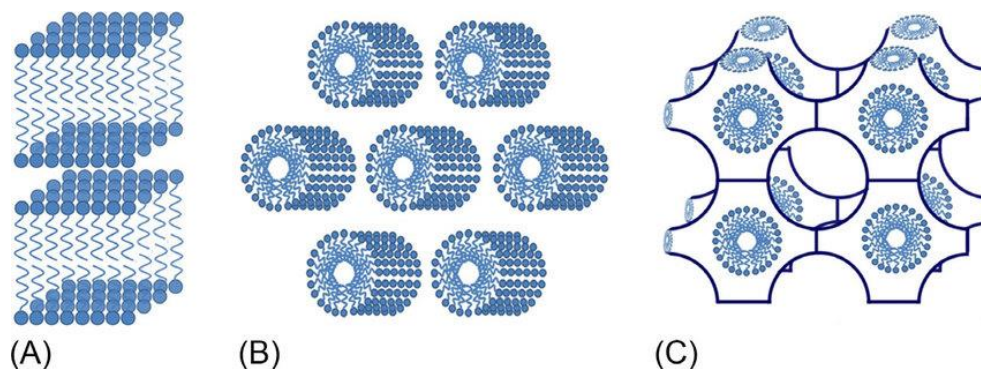
Postoje dvije općenite klasifikacije strukture tekućih kristala ili mezofaza; to su termotropni tekući kristali, čiju strukturu i karakteristike određuje temperatura sustava, te liotropni tekući kristali, čiju strukturu određuju specifična međudjelovanja molekula PAT i otapala. Drugim riječima, smanjenje sredečnosti molekula pri prijelazu iz kristala u tekućinu postiže se ili promjenom temperature materijala ili otapanjem materijala u tekućini.

Da li će nastati liotropni tekući kristali PAT i kakve strukture, ovisi o međudjelovanjima unutar i između asociiranih molekula PAT. Povećanjem koncentracije PAT jačaju međudjelovanja između asocijata, pa sustav prelazi u stanje veće sredečnosti. Povećanjem volumnog udjela PAT u micelnoj otopini jačaju odbojna međudjelovanja (elektrostatska, hidratacijska) između površina micela. Kako se broj asocijata povećava, udaljenost između micela sve se više smanjuje i jedini način da se maksimalizira njihova udaljenost je promjena veličine i oblika asocijata.²

Razlikujemo tri glavne vrste tekuće kristalnih mezofaza: lamelnu (1D periodičnost), heksagonsku (2D periodičnost) i kubičnu (3D periodičnost) (Slika 6.).

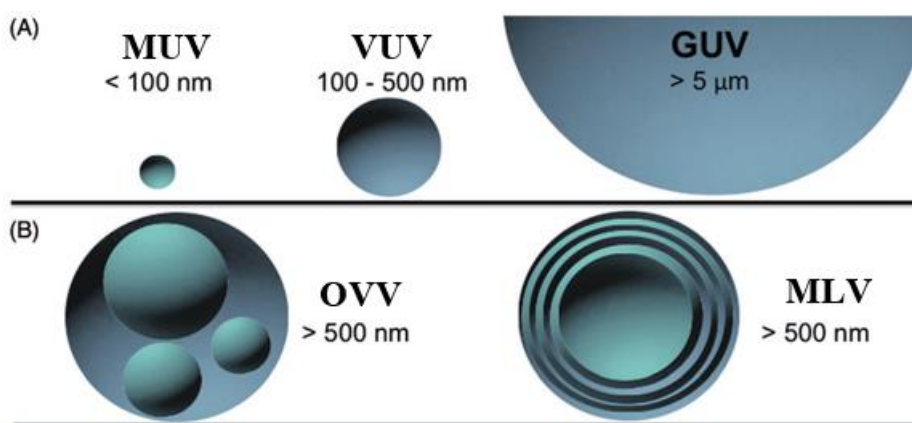
Lamelna faza koja se najčešće javlja u katanionskim smjesama sastoji se od dvosloja molekula PAT na čijoj površini se nalaze hidrofilne skupine (Slika 6.A). Dvosloji su odijeljeni slojem molekula vode. Debljina dvosloja molekula PAT je 10 – 30 % manja od dvostruke

duljine alkilnih lanaca. Debljina sloja vode ovisi o koncentraciji PAT. Hidrofobni lanci u ovim strukturama imaju značajnu pokretljivost, što je različito od kristalne faze u kojoj su svi lanci obično u trans-konfiguraciji.^{2,7}



Slika 6. Vrste tekućih kristalnih mezofaza: A) lamelna faza, B) heksagonska faza, C) kubična faza. Preuzeto iz reference 12.

Vezikule su fleksibilni sferični dvosloj molekula PAT u čijoj se unutrašnjosti nalazi otapalo (zbog čega je sličnija lamelnoj fazi nego micelama). Osim tako građenih jednostavnih, malih ili velikih unilamelnih vezikula (MUV, VUV), poznate su i višeslojne tj. multilamelne vezikule (MLV), kod kojih su dvoslojevi PAT poredani u koncentričnim krugovima između kojih se naizmjenice nalaze slojevi vode, te oligovezikularne (ili multivezikularne) vezikule (OVV), kod kojih se unutar jedne vezikule nalazi različit broj drugih vezikula (Slika 7.). Vezikule se promjenom stanja u otopini mogu transformirati u tekuće kristalne lamelne strukture.



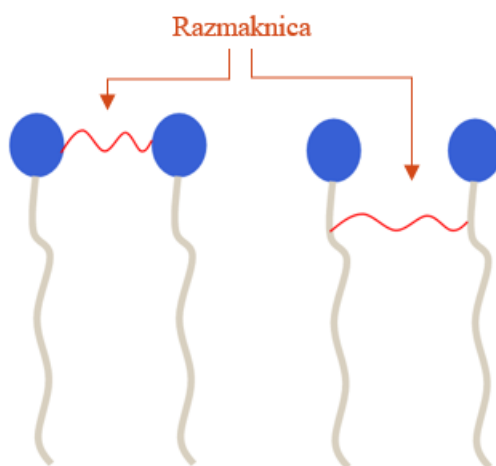
Slika 7. Prikaz različitih vrsta vezikula. MUV = male unilamelne vezikule, VUV = velike unilamelne vezikule, GUV = gigantske unilamelne vezikule, OOV = oligovezikularne vezikule, MLV = multilamelne vezikule. Konstruirano prema referenci 13.

2.4 Oligomerne PAT

Oligomerne PAT predstavljaju prijelazne spojeve između konvencionalnih monomernih i polimernih PAT. U oligomerne PAT ubrajamo dimerne, trimerne ili tetramerne molekule PAT.

2.4.1 Dimerne PAT

Dimerne PAT građene su od dvije hidrofilne i dvije hidrofobne grupe kovalentno povezane na razini ili vrlo blizu hidrofilnih grupa, bilo savitljivom hidrofilnom, bilo savitljivom ili krutom hidrofobnom razmaknicom (Slika 8).



Slika 8. Shematski prikaz strukture dimernih PAT.

Bunton i suradnici 1971. sintetizirali su prve dimerne PAT. Bili su to biskvaterni amonijevi bromidi koji su se pokazali kao bolji katalizatori nukleofilne supstitucije od odgovarajućih kvaternih amonijevih bromida.¹⁴ Od tada do danas sintetiziran je i istražen veliki broj novih molekula dimernih PAT. One i dalje privlače veliku pažnju istraživača jer se pokazalo da su superiorne monomernim u svim svojstvima na kojima se temelji upotreba PAT. Njihove cmc nekoliko su puta niže, 10 do 100 puta učinkovitije snizuju površinsku i međupovršinsku napetost, imaju bolju sposobnost kvašenja i dispergiranja itd. Također, pokazuju šaroliku morfologiju asocijata, ovisno o strukturi molekule mogu se slagati u supramolekule na različite načine. Dimerne PAT s kratkim razmaknicama kao što je 12-2-12 u vodenim otopinama

asociraju u velike, crvolike micelle, karakterističnih reoloških svojstava, za razliku od odgovarajućih monomernih PAT koje asociiraju u male, sferične micelle.^{4,7}

Zbog njihove relativno jednostavne sinteze, do danas su u najvećoj mjeri istražene kationske dimerne PAT tj. biskvaterne amonijeve soli koje sadrže dva alkilna glavna lanca i metilenske razmaknice različitih duljina. Prihvaćena oznaka za te spojeve je $m-s-m$, gdje je m broj ugljikovih atoma u glavnim lancima, a s broj ugljikovih atoma u razmaknici. $m-s-m$ PAT pokazuju bitno poboljšana svojstva u različitim područjima primjene u usporedbi s konvencionalnim PAT. Upotrebljavaju se u klasičnim tehnologijama kao deterdženti, omekšivači, emulgatori, inhibitori korozije itd. Dimerne PAT tipa $m-s-m$ korištene su za pripravu materijala kontrolirane veličine i oblika pora, posebno mezoporoznih materijala temeljenih na SiO_2 . Biskvaterne su amonijeve soli npr. korištene su za sintezu mezoporoznog SiO_2 kubične i heksagonske simetrije. Dokazano je da $m-s-m$ PAT pokazuju i bolja antibakterijska svojstva od monomernih kvaternih amonijevih soli.⁴

2.5 Smjese PAT

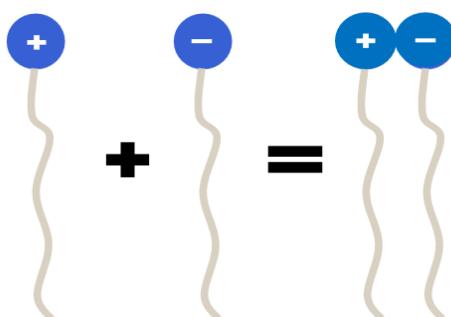
Kada se više PAT zajedno dodaju u vodu, dolazi do promjene određenih fizikalno-kemijskih svojstava u odnosu na pojedinačne komponente uslijed međudjelovanja PAT u smjesi. Većina smjesa PAT ne miješa se idealno pa, ovisno o prirodi PAT koje se miješaju, međudjelovanje može biti sinergističko (smjese ionske i neionske te smjese kationske i anionske PAT) ili antagonističko (smjesa ugljikovodične i fluorirane PAT).³ Međutim, međudjelovanja u otopinama dvije ili više PAT koja uzrokuju adsorpciju PAT na površine i međupovršine te asocijaciju u micelle, jednaka su kao i u sustavima s jednom PAT. U smjesama PAT na površini otopina/zrak nastaje miješani monosloj, a u volumenu otopine miješani asocijati.

2.5.1 Katanionske smjese

Smjese ionskih PAT suprotnog naboja nazivaju se katanionske smjese. Dodatak ionske PAT u otopinu neke druge, suprotno nabijene, ionske PAT, utječe na elektrostatska međudjelovanja hidrofilnih skupina u miješanom monosloju i na međupovršini miješani asocijat/otopina.

Osnovne karakteristike katanionskih smjesa su:

- Stvaranje ionskih parova (Slika 9.) zbog elektrostatskog privlačenja suprotno nabijenih ionskih skupina rezultira smanjenjem optimalne površine koju molekula PAT zauzima na međupovršini i asocijatima manje zakrivljenosti. Zato u katanionskim smjesama dolazi do spontanog nastajanja lamelnih struktura kao što su dvosloji i vezikule pri niskim koncentracijama PAT.
- Sinergizam dviju PAT koji uzrokuje veću površinsku aktivnost i smanjenje vrijednosti cmc.
- Nastajanje različitih faza i mezofaza kao što su miješane micelle, od sferičnih do crvolikih, vezikule te mezofaze tekućih kristala ovisi o koncentracijskom omjeru i ukupnoj koncentraciji PAT. Raznovrsnost struktura posljedica je kompeticije raznih molekulskih međudjelovanja: hidrofobnih, elektrostatskih, hidratacijskih i van der Waalsovih sila.
- U ekvivalentnim smjesama taloži nova, katanionska PAT. Molekule katanionskih PAT građene su od ekvimolarnih udjela kationske i anionske komponente, s potpuno uklonjenim anorganskim protuionima (Slika 2d).⁷



Slika 9. Shematski prikaz nastajanja ionskih parova u katanionskim smjesama.

Upravo iz navedenih razloga katanionske smjese PAT pružaju velike mogućnosti pripreve različitih nano- i mikroasocijata jednostavnim promjenama množinskog udjela i ukupne koncentracije suprotno nabijenih komponenata. Veliko smanjenje površine koju zauzima hidrofilna skupina na površini micelle, zbog stvaranja ionskih parova suprotno nabijenih PAT, izaziva spontano nastajanje vezikula.¹⁵

2.5.2 Katanionske smjese strukturno različitih PAT

Katanionske smjese strukturno različitih PAT kao što su dimerna 12-2-12 PAT i AOT, većinom pokazuju jedinstvena svojstva poput smanjenja cmc i formiranja raznolikih asocijata, zbog čega se vrlo često koriste u različitim područjima znanosti i industrije. Molekula AOT sastoji se od dva razgranata hidrofobna lanca i hidrofilne skupine, a 12-2-12 od dva hidrofobna lanca i dvije hidrofilne skupine koje su međusobno povezane razmaknicom. Katanionske smjese s AOT, odnosno dimernom PAT, gdje drugu komponentu čine suprotno nabijene tvari koje se od njih strukturno znatno razlikuju, detaljno su znanstveno istražene.

2.5.2.1 Smjese AOT i kationske PAT

Istraživanje katanionskih smjesa s AOT provedeno je za sustav s dimetildioktadecilamonijevim bromidom (DODAB). Ova smjesa pokazuje sklonost formiranju stabilnih unilamelnih vezikula jednolikih veličina. Povećanjem udjela AOT u smjesi nastaju velike i nestabilne vezikule uz istovremeno nastajanje lamelne faze. Veličina nastalih vezikula ukazuje na mogućnost njihove primjene u sustavima isporuke lijekova.¹⁶

Smjese AOT i ionske tekućine 1-dodecil-3-metilimidazolijeva bromida ($[C_{12}mim]Br$) pokazuju prisutnost vezikula i pri niskim koncentracijama komponenata. Vezikule različitih veličina (od malih do jako velikih) i različite lamelne faze (od unilamelarnih do oligovezikularnih vezikula) prisutne su u širokom rasponu koncentracija.¹⁷

Smjesa s dodecildimetilamonijevim kloridom (DDACl) pokazuju znatno smanjenje cmc i formiranje raznolikih miješanih asocijata. Vezikule su prisutne u širokom rasponu koncentracija.¹⁸

2.5.2.2 Smjese dimerne i anionske PAT

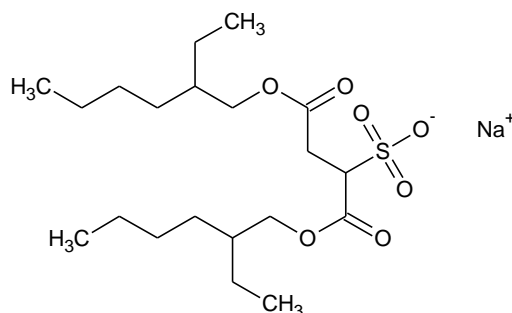
Ponašanje katanionskih smjesa s dimerom 12-2-12 istraženo je u sustavu s natrijevim dodecilsulfatom (SDS). U smjesama sa suviškom 12-2-12 prevladavaju crvolike micelle, a u onima sa suviškom SDS prevladavaju vezikule. Dodatak SDS u otopinu 12-2-12 uzrokuje povećanje cmc vrijednosti zbog prelaska crvolikih micela u manje micelle. Kod dodatka 12-2-12 u otopinu SDS, cmc se smanjuje zbog istovremenog nastajanja miješanih micela i vezikula.¹⁹

U smjesama dimerne PAT, bis(kvaternog amonijevog bromida) (12-6-12) i žučne soli natrijevog kolata (NaC) s velikim suviškom dimerne PAT prevladavaju male micelle, a povećanjem udjela NaC dolazi do nastanka dugih fleksibilnih miješanih asocijata. Rezultati mikroskopije ukazuju na prisutnost velikih, ogromnih i oligovezikularnih vezikula. Dodatkom NaC u otopinu 12-6-12 dolazi do prijelaza u manje micelle što dovodi do smanjenja cmc vrijednosti. Dodatkom 12-6-12 u otopinu NaC događa se suprotno, micelle rastu, a cmc vrijednost se smanjuje.²⁰

3 Materijali i metode

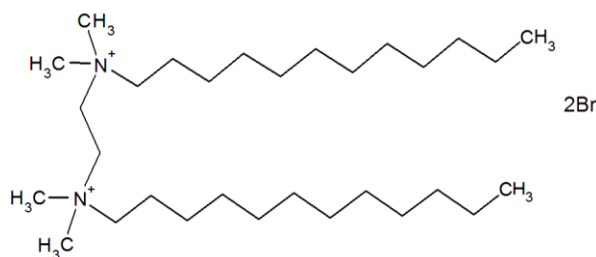
3.1 Materijali

Anionska PAT, natrijev bis(2-etilheksil)sulfosukcinat (AOT, Slika 10.), korištena u ovom radu komercijalno je dostupna. Pročišćena je prekrizacijom iz metanola i sušena u vakuumu.



Slika 10. Molekulska struktura natrijevog bis(2-etilheksil)sulfosukcinata (AOT)

Kationska dimerna PAT, nomenklaturnog imena bis(*N,N*-dimetil-*N*-dodecil)etilen-1,2-diamonijev dibromid (12-2-12, Slika 11.), sintetizirana je prema postojećem postupku iz literature uz promjenu otapala u Laboratoriju za biokoloide i međupovršinsku kemiju Instituta Ruđer Bošković.⁷



Slika 11. Molekulska struktura bis(*N,N*-dimetil-*N*-dodecil)etilen-1,2-diamonijevog dibromida (12-2-12)

3.2 Eksperimentalne metode

3.2.1 Priprema mjernih sustava

Ishodne otopine PAT pripremljene su otapanjem točnih odvaga kemikalija, prethodno osušenih u eksikatoru sa silikagelom, u redestiliranoj vodi. Kationijske smjese pripremljene su iz ishodnih otopina u odmjernim tikvicama od 50 mL na način da je množinski udio komponenata bio konstantan ($\alpha_{12-2-12} = 0,10; 0,25$).

Mjerenja su vršena 24 sata nakon priprave, a uzorci su termostimirani na radnu temperaturu od 25 °C.

3.2.2 Površinska napetost

Mjerenjem sile potrebne da se od površine otopine otkine horizontalni prsten srednjeg promjera r , može se odrediti napetost površine otopine. Sloj otopine koji prsten diže deblji je u odnosu na veličinu molekula te se može smatrati da je sastavljen od dva vrlo tanka površinska sloja i otopine između njih. Stoga na prstenu opsega $2r\pi$ djeluje površinska napetost:

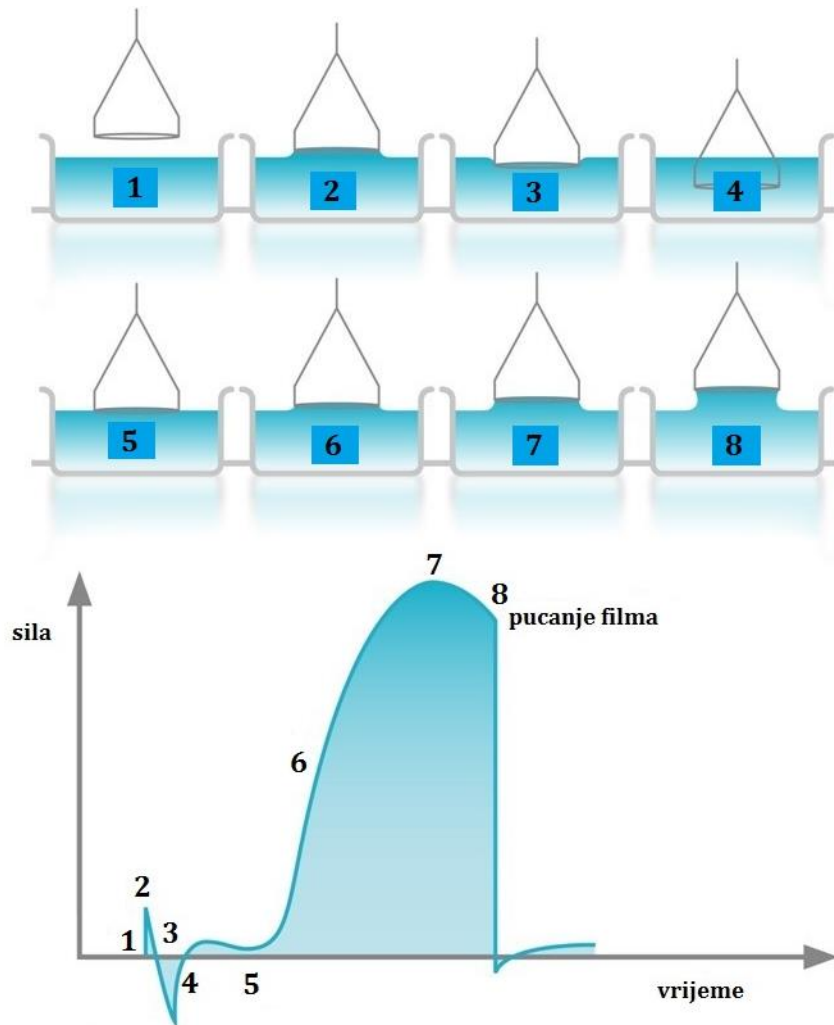
$$\gamma = \frac{F}{4r\pi} \quad (1)$$

Du Noüyeva metoda otkidanja prstena mjeri silu koja je potrebna da se horizontalni prsten polumjera r otkine od površine. Platinski prsten uroni se u uzorak i potom pažljivo podiže u početni položaj (Slika 12.). Pritom se podiže meniskus tekućine. Prsten se udaljava od uzorka i površina tekućine se povećava. Vrijednosti volumena izdignute tekućine i sile koja ga stvara sve više rastu i dostižu maksimalnu vrijednost. Zatim slijedi postupno smanjenje sile, puca površinski film, a prsten se vraća u početni položaj.²¹

Površinska napetost otopina/zrak u istraživanim 12-2-12/AOT smjesama mjerena je metodom otkidanja prstena pomoću Lecomte du Noüy torzijske vage, Model K100, Krüss. Osjetljivost instrumenta iznosi 0,001 mN m⁻¹. Izmjerene vrijednosti površinske napetosti prikazane su u ovisnosti o logaritmu ukupne koncentracije PAT. Pri svim mjerenjima površinske napetosti primijenjen je sljedeći postupak:

1. Instrument je umjeravan vaganjem standardnog utega, pri čemu su odstupanja od mjerene vrijednosti elektronički kompenzirana.

2. Laboratorijsko posuđe, pribor i prsten oprani su u krom-sumpornoj kiselini. Prsten je žaren do crvenog užarenja u reducijskom dijelu plamena Bunsenovog plamenika.
3. Čistoća redestilirane vode upotrijebljene za pripremu sustava provjeravana je mjerenjem površinske napetosti. Izmjerene vrijednosti površinske napetosti bile su u skladu s napetošću vode pri temperaturi 25 °C, $70,18 \pm 1 \text{ mN m}^{-1}$. Mjerenje je rađeno od otopine najniže koncentracije prema najvišoj.



Slika 12. Promjena sile koja djeluje na površinu uzorka tijekom mjerenja Du Noüyevom metodom otkidanja prstena. 1) Platinski prsten nalazi se iznad površine tekućine (sila je jednaka nuli); 2) Prsten se približava površini tekućine (sila je pozitivna zbog adhezivnih sila između površine i prstena); 3) Prsten se uranja u tekućinu (sila je negativna zbog međupovršinske napetosti); 4) Prsten je potpuno uronjen u tekućinu (sila je pozitivna zbog potpornih žica prstena); 5) Prsten se podiže prema površini tekućine (sila počinje rasti); 6) i 7) Sila se povećava sve dok ne dosegne maksimalni iznos; 8) Dolazi do pucanja površinskog filma i prsten se vraća u početni položaj. Preuzeto iz reference 21.

3.2.3 Dinamičko i elektroforetsko raspršenje svjetlosti

Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS) jedna je od najčešće primjenjivanih i najkorisnijih tehnika za određivanje veličine čestica u suspenziji. Temelji se na apsorpciji i raspršenju elektromagnetskog zračenja. Do raspršenja zračenja dolazi samo u heterogenim sustavima zbog razlike u optičkim svojstvima između dispergiranih čestica i medija u kojem se one nalaze.^{7,22}

Čestice suspendirane u mediju se neprestano gibaju tzv. Brownovim gibanjem odnosno nasumičnim gibanjem do kojeg dolazi zbog sudaranja čestica s molekulama otapala. Što je suspendirana čestica veća, to je njeno gibanje sporije i obrnuto. DLS mjeri brzinu Brownovog gibanja i povezuje ju s veličinom čestice u suspenziji. Brzina je definirana preko translacijskog difuzijskog koeficijenta koji se računa pomoću Stokes–Einsteinove jednadžbe:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_h} \quad (2)$$

gdje je k_B Boltzmannova konstanta, T apsolutna temperatura, η viskoznost otapala, a d_h hidrodinamički promjer čestice koji ima jednak difuzijski koeficijent kao sama čestica. Hidrodinamički promjer čestice dobiven dinamičkim raspršenjem svjetlosti odgovara promjeru sferične čestice koja bi imala jednaki translacijski difuzijski koeficijent kao promatrana čestica.^{22,23}

Stokes-Einsteinova jednadžba u potpunosti je valjana samo u slučaju beskonačnog razrjeđenja, odnosno u slučaju kada je difuzijski koeficijent neovisan o koncentraciji. Osim toga, relacija je ispravna uz pretpostavku da su čestice sferične i monodisperzne, da ne postoje međudjelovanja čestica, a u suspenziji se javlja isključivo Brownovo gibanje.⁷

Vrijednost difuzijskog koeficijenta ovisi ne samo o veličini same čestice (čestice bez solvatacijske sfere), već i o ionskoj jakosti medija (kao i o vrsti prisutnih iona), strukturi površine te o obliku čestice. Ionska jakost medija i vrsta iona utječu na brzinu difuzije čestice tako da mijenjaju debljinu električkog međupovršinskog sloja, npr. niska ionska jakost medija uzrokuje povećanje međupovršinskog sloja zbog čega se smanjuje brzina difuzije i hidrodinamički promjer je veći. Drugim riječima, bilo koja promjena površine čestice koja utječe na brzinu difuzije rezultirat će i promjenom hidrodinamičkog promjera.

Veličina miješanih asocijata u istraživanim smjesama određena je mjerenjem dinamičkog raspršenja svjetlosti na foton korelacijskom spektrofotometru, Zetasizer Nano ZS, Malvern UK, sa „zelenim“ laserom ($\lambda = 532$ nm) pri temperaturi od 25 °C. Mjerno područje instrumenta je 0,6 nm do 6,0 μ m.

Intenzitet raspršene svjetlosti mjereno je pri kutu od 173° , a dobivene korelacijske funkcije analizirane su u Zetasizer programskom paketu verzija 7.13 (Malvern Instruments). Veličina miješanih asocijata u 12-2-12/AOT smjesama određena je iz distribucije po volumenu kao srednja vrijednost od 6 mjerenja.

Elektrokinetički ili zeta potencijal (ζ) miješanih asocijata u smjesama 12-2-12/AOT mjereno je elektroforetskim raspršenjem svjetlosti (ELS) također na foton korelacijskom spektrofotometru, Zetasizer Nano ZS, Malvern pri temperaturi od 25°C .

Zeta potencijal (ζ) je potencijal difuznog sloja iona koji okružuju nabijenu koloidnu česticu, i koji je velikim dijelom odgovoran za stabilnost koloida. Također se naziva i elektrokinetički potencijal.²⁴

Izvorna veličina koju navedeni instrument mjeri je elektroforetska pokretljivost (u) koja je jednaka omjeru brzine kojom se čestica giba (v) i jakosti primijenjenog električnog polja (E):

$$u = \frac{v}{E} = \frac{q}{6\pi\eta r} \quad (3)$$

gdje je q naboj čestice u gibanju, η viskoznost otopine, a r polumjer čestice.

Zetasizer Nano ZS određuje elektroforetsku pokretljivost pomoću laser Doppler elektroforeze uz aproksimaciju Smoluchowskog. Zeta potencijal računa se iz elektroforetske pokretljivosti pomoću Henryjeve jednadžbe:

$$\zeta = \left(\frac{3\eta u}{2\varepsilon} \right) f(\kappa r) \quad (4)$$

gdje je u elektroforetska pokretljivost, η viskoznost otopine, ε dielektrična konstanta, a $f(\kappa r)$ Henryjeva funkcija koja ovisi o polumjeru čestice (r) i debljini difuznog dijela dvosloja, tj. Debyevoj duljini (κ). Debyeova duljina ovisi o ionskoj jakosti otopine, dielektričnoj konstanti otapala i temperaturi. Za Henryjevu funkciju koriste se dvije aproksimacije:

- Hückelova aproksimacija za gibanje malih koloidnih čestica velikog difuznog dijela dvosloja ($\kappa r \ll 1$) koja se koristi za čestice u nepolarnim otapalima,
- aproksimacija Smoluchowskog za gibanje velikih koloidnih čestica malog difuznog dijela dvosloja ($\kappa r \gg 1$) koja se koristi za čestice u polarnim otapalima.

Određivanje zeta potencijala najčešće se provodi u vodenim medijima i pri umjerenim koncentracijama elektrolita. $f(\kappa r)$ u tom slučaju iznosi 1,5 što se naziva i aproksimacija Smoluchowskog. Vrijedi za čestice veće od $0,2 \mu\text{m}$ i čestice suspendirane u elektrolitu čija je množina veća od 10^{-3} mola.^{21,22}

3.2.4 Optička mikroskopija

Mikroskopija je jedna od najstarijih i najizravnijih metoda određivanja veličine i oblika čestice. Uzorak je uvećan te se veličina pojedine čestice može odrediti uspoređivanjem s odgovarajućom skalom. Optičkom mikroskopijom mogu se promatrati čestice veće od 0,5 – 1,0 μm , ovisno o kvaliteti samog mikroskopa.

Za snimanje mikrografija vodenih otopina katanionskih smjesa pri sobnoj temperaturi, korišten je konvencionalni svjetlosni mikroskop Leica model DMLS, opremljen raznim objektivima, polarizatorom, faznim kontrastom i digitalnom video-kamerom. Zahvaljujući činjenici da su tekuće kristalne mezofaze optički anizotropne, njihovim promatranjem kroz optički polarizacijski mikroskop vidljive su teksture koje pomažu njihovoj identifikaciji. Pod teksturom se podrazumijeva slika uzorka tekućeg kristala pod mikroskopom s ukriženim polarizatorima. Optička tekstura posljedica je površinskih orijentacija vektora smjera na granicama uzorka kao i defekata u uzorku tekućih kristala.¹⁰

3.3 Obrada podataka

3.3.1 Vodene otopine pojedinačnih PAT i njihovih smjesa

Iz rezultata dobivenih mjerenjem površinske napetosti određeni su sljedeći parametri:

1. cmc_γ - kritična micelizacijska koncentracija te kritična vezikularna koncentracija određena je iz sjecišta pravaca dobivenih linearnom regresijom, iz padajućeg i horizontalnog dijela krivulje koja opisuje ovisnost površinske napetosti (γ) o logaritmu koncentracije PAT ($\log c$).
2. cvc_γ - kritična vezikularna koncentracija u smjesama 12-2-12/AOT određena je iz sjecišta pravaca dobivenih linearnom regresijom, iz padajućeg i horizontalnog dijela krivulje koja opisuje ovisnost površinske napetosti (γ) o logaritmu ukupne koncentracije PAT ($\log c_{\text{tot}}$) u smjesi.
3. Γ_{max} - maksimalna koncentracija PAT na površini otopina/zrak, izračunata je iz nagiba linearnog dijela krivulje ovisnosti napetosti površine o logaritmu ukupne koncentracije PAT pri koncentracijama ispod cmc i konstantnoj temperaturi prema sljedećoj jednadžbi:

$$\Gamma_{\text{max}} = -\frac{1}{2,303nRT} \left(\frac{d\gamma}{d\log c} \right)_T \quad (5)$$

gdje je R opća plinska konstanta, T termodinamička temperatura, c ukupna koncentracija PAT, a n broj čestica odnosno iona PAT i protuiona po svakoj molekuli PAT. U vodenim otopinama za monomernu PAT, AOT, $n = 2$, a za 12-2-12 $n = 3$ budući da molekula dimerne PAT disocirana na jedan dvovalentni ion PAT i dva bromidna iona.

4. a_{\min} - minimalna površina koju zauzima molekula PAT na površini otopina/zrak, izračunata je prema jednadžbi:

$$a_{\min} = \frac{1}{N_A \Gamma_{\max}} \quad (6)$$

gdje je N_A Avogadrova konstanta.

U katanionskim smjesama kationska PAT označena je kao komponenta 1, a anionska PAT kao komponenta 2. n u katanionskim smjesama izračunat je prema jednadžbi:

$$n = n_1 X_1 + n_2 X_2 \quad (7)$$

gdje su n_1 i n_2 broj čestica komponente 1 i 2, a X_1 i X_2 množinski udjeli komponente 1 i 2 u miješanom monosloju. Površinska koncentracija za smjese s konstantnim množinskim udjelom komponenata računa se iz nagiba krivulje površinske napetosti (γ) u ovisnosti o logaritmu ukupne koncentracije ($\log c_{\text{tot}}$) prema jednadžbi:³

$$(\Gamma_1 + \Gamma_2) = - \frac{\left(\frac{d\gamma}{d \log c_{\text{tot}}} \right)}{2,303(n_1 X_1 + n_2 X_2)RT} \quad (8)$$

Primjenom teorije za regularne otopine sastav miješanog monosloja na površini otopina/zrak u katanionskoj smjesi računat je prema jednadžbi (9) metodom iteracije:³

$$\frac{X_1^2 \ln \left(\frac{\alpha_1 c_{1,2}}{c_1 X_1} \right)}{(1 - X_1)^2 \ln \left[(1 - \alpha_1) c_{1,2} / (1 - X_1) c_2 \right]} = 1 \quad (9)$$

gdje su c_1 i c_2 koncentracije komponenata 1 i 2 koje daju istu vrijednost površinske napetosti, $c_{1,2}$ ukupna koncentracija PAT u smjesi koja daje istu vrijednost površinske napetosti kao c_1 i c_2 , X_1 i X_2 množinski udjeli komponenata 1 i 2 u monosloju, α_1 i α_2 množinski udjeli komponenata 1 i 2 u otopini.

4 Rezultati i rasprava

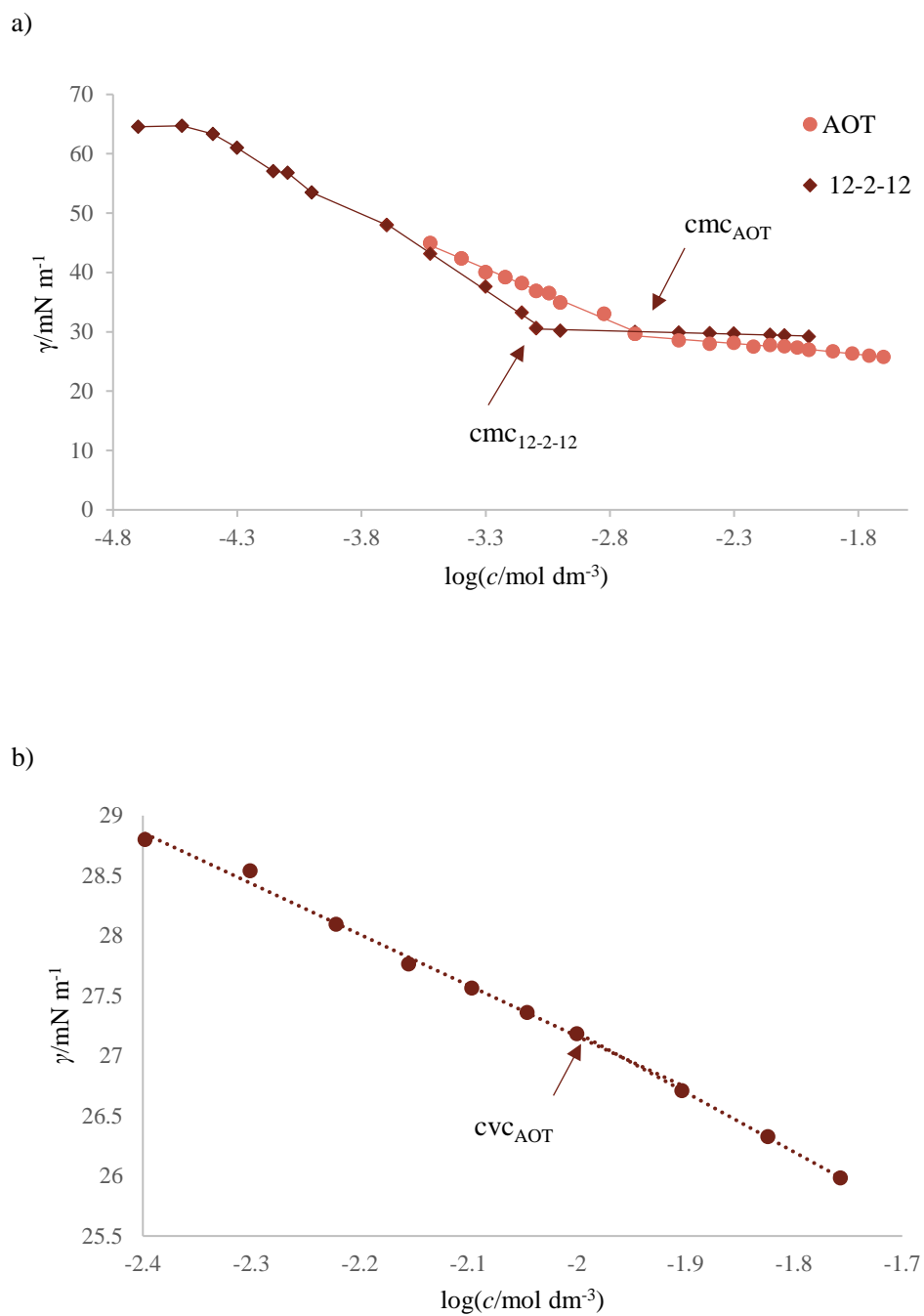
4.1 Fizikalno-kemijska svojstva pojedinačnih PAT

U odnosu na pojedinačne komponente, katanionske smjese pokazuju bitno različita svojstva. Iz tog razloga je prije istraživanja katanionskih smjesa neophodno istražiti osnovna fizikalno-kemijska svojstva pojedinačnih PAT u smjesi.

4.1.1 Osnovna fizikalno-kemijska svojstva natrijevog bis(2-etilheksil)sulfosukcinata (AOT)

Natrijev bis(2-etilheksil)sulfosukcinat ($C_{20}H_{37}NaO_7S$) ili AOT anionska je amfifilna molekula s dva kratka razgranata hidrofobna lanca. AOT je natrijeva sol diestera sukcininske kiseline u kojoj je jedna karboksilna skupina zamijenjena sulfitnom. AOT ima veliku sposobnost snižavanja površinske napetosti, formira vezikule pri relativno niskim koncentracijama te se često koristi u pripravi emulzija.²¹

Promjena površinske napetosti (γ) s logaritmom koncentracije AOT ($\log(c(\text{AOT}))$) prikazana je na Slici 13 a). Iz nagiba linearnog dijela krivulje ovisnosti γ o $\log c(\text{AOT})$, pri koncentracijama nižim od cmc, izračunata je maksimalna površinska koncentracija (Γ_{\max}) pomoću Gibbsove jednadžbe (5), uz pretpostavku potpune disocijacije molekula AOT. Vrijednosti minimalne površine koju zauzima molekula AOT na površini otopina/zrak (a_{\min}) izračunate su iz maksimalne površinske koncentracije pomoću jednadžbe (6). Dobivene vrijednosti Γ_{\max} i a_{\min} za otopine AOT prikazane su u Tablici 2. te su u dobrom slaganju s literaturnim podacima.^{25,26} Vrijednosti Γ_{\max} i a_{\min} mjera su učinkovitosti adsorpcije PAT na površinu otopina/zrak, a ovise o strukturi molekule, njezinoj orijentaciji na površini te elektrostatskim međudjelovanjima hidrofилnih skupina i protuiona. Što je učinkovitost adsorpcije veća, površina koju zauzima molekula PAT na površini otopina/zrak je manja, a maksimalna površinska koncentracija viša, budući da nastaje gušće pakirani monosloj molekula PAT.



Slika 13. a) Ovisnost površinske napetosti (γ) o logaritmu koncentracije AOT i 12-2-12 ($\log c$), pri 25°C , b) Prekid na krivulji pri koncentracijama višim od kritične micelizacijske koncentracije koji odgovara kritičnoj vezikularnoj koncentraciji AOT (cvc_{AOT}).

U literaturi se susreću različite vrijednosti a_{\min} u potpuno zasićenom AOT monosloju, ovisno o metodi određivanja. Vrijednost a_{\min} određena izravno raspršenjem neutrona pri malom kutu (SANS) iznosi oko 0,80 nm i znatno je manja od onih dobivenih iz mjerenja površinske napetosti primjenom Gibbsove jednadžbe.²⁷ Može se zaključiti da određivanje strukture AOT monosloja na površini otopina/zrak pri koncentracijama nižim od cmc nije jednoznačan problem te predstavlja veliki izazov za istraživače.

Krivulja ovisnosti γ o $\log c(\text{AOT})$ (Slika 13.a)) ne pokazuje karakterističan oblik. Površinska napetost otopina smanjuje se povećanjem koncentracije AOT do cmc, ali pri koncentracijama višim od cmc površinska napetost ne poprima konstantu vrijednost već se nastavlja smanjivati. Pri koncentracijama višim od cmc na krivulji se opaža drugi prekid koji odgovara kritičnoj vezikularnoj koncentraciji (c_{vc} , Slika 13.b)) Drugim riječima, već i mali porast koncentracije AOT iznad cmc uzrokuje prijelaz asocijata iz malih, sferičnih micela u vezikule. Takvo fazno ponašanje AOT posljedica je njegove strukture. Zbog relativno velikih i razgranatih hidrofobnih lanaca u odnosu na malu hidrofilnu skupinu molekule AOT favoriziraju samoorganizaciju u asocijate manje zakrivljenosti površine u odnosu na sferične micelle već pri relativno niskim koncentracijama.

Tablica 2. Vrijednosti maksimalne površinske koncentracije (Γ_{\max}) i minimalne površine koju zauzimaju molekule PAT na površini otopina/zrak (a_{\min}), kritične micelizacijske koncentracije i kritične vezikularne koncentracije određene iz mjerenja površinske napetosti (cmc_γ , $c_{vc,\gamma}$), za 12-2-12 i AOT pri 25°C.

	12-2-12	AOT
$\Gamma_{\max} \cdot 10^{-6} / \text{mol m}^{-2}$	1,56	1,40
a_{\min} / nm^2	1,06	1,20
$\text{cmc}_\gamma / \text{mol dm}^{-3}$	$9,10 \cdot 10^{-4}$	$2,60 \cdot 10^{-3}$
$c_{vc,\gamma} / \text{mol dm}^{-3}$	-	$9,40 \cdot 10^{-3}$

Iz krivulja ovisnosti γ o $\log c(\text{AOT})$ određene su vrijednosti cmc_γ i $c_{vc,\gamma}$ iz sjecišta pravaca različitih nagiba dobivenih linearnom regresijom pri različitim koncentracijama AOT. Dobivene vrijednosti prikazane su u Tablici 2. i u skladu su s literaturom.^{18,26}

4.1.2 Osnovna fizikalno-kemijska svojstva dimerne 12-2-12 PAT

Iz literature je poznato da pri koncentracijama bliskim cmc 12-2-12 asocira u male, sferične micelle. Ali, dodatkom elektrolita ili malim porastom koncentracije sferične micelle prelaze u štapičaste ili crvolike micelle, što je karakteristično svojstvo za dimerne PAT s kratkim razmaknicama. Vodene otopine crvolikih micela 12-2-12 pokazuju zanimljiva reološka svojstva kao što je viskoelastičnost.⁴

12-2-12, kao i većina dimernih PAT, pokazuje poboljšana svojstva u odnosu na odgovarajuće monomerne PAT, kao što su veća površinska aktivnost, znatno niža cmc, bolja solubilizacijska i antibakterijska svojstva, a koristi se u sintezi nanomaterijala i genskoj terapiji itd.^{3,4}

Pri sobnoj temperaturi 12-2-12 je potpuno kristalan spoj koji prema literaturi kristalizira u triklinskom sustavu u prostornoj skupini $P\bar{1}$. Kao i većina PAT, 12-2-12 prilikom zagrijavanja pokazuje termotropni polimorfizam.⁷

Krivulja ovisnosti površinske napetosti (γ) o logaritmu koncentracije ($\log c$) za dimernu 12-2-12 PAT prikazana je na Slici 13.a). Krivulja površinske napetosti u ovisnosti o logaritmu koncentracije PAT pokazuje karakterističan tok, smanjenje površinske napetosti povećanjem koncentracije PAT do cmc i konstantnu vrijednost pri koncentracijama višim od cmc.

Vrijednosti Γ_{\max} i a_{\min} izračunate iz krivulje ovisnosti γ o $\log(c(12-2-12))$ pomoću jednadžbi (5) i (6) prikazane su u Tablici 2. i u dobrom su slaganju s literaturom.²⁸ Neki autori u izračunu Γ_{\max} za broj čestica (iona PAT i protuiona) po svakoj molekuli dimerne PAT čija se površinska koncentracija mijenja s promjenom koncentracije PAT koriste vrijednost 2 pretpostavljajući da jedan protuion asocira s jednom ionskom skupinom, dok drugi koriste vrijednost 3, jer se molekula sastoji od dvovalentnog kationa PAT i dva protuiona.⁷ Problem se pokušalo riješiti i pomoću neutronske refleksije, metode koja omogućava izravno određivanje površinske koncentracije. Rezultati su pokazali da n ovisi o duljinama i razmaknice i alkilnog lanca. Za 12-2-12, 12-3-12 i 12-12-12 PAT $n = 3$, dok se za 12-6-12 PAT n smanjuje s 3 pri niskim koncentracijama na 2 pri višim koncentracijama, ali još uvijek manjim od cmc.⁷

Uspoređujući samo dobivene vrijednosti Γ_{\max} i a_{\min} može se zaključiti da 12-2-12 posjeduje nešto malo veću sposobnost adsorpcije, tj. veću površinsku aktivnost od AOT. Drugim riječima, otopine 12-2-12 jednakih koncentracija kao AOT učinkovitije smanjuju površinsku napetost otapala, odnosno vode. Osim nešto veće površinske aktivnosti 12-2-12 ima i manju vrijednost cmc od AOT (Tablica 2.) Dobiveni rezultati su u skladu sa strukturom odabranih PAT. U

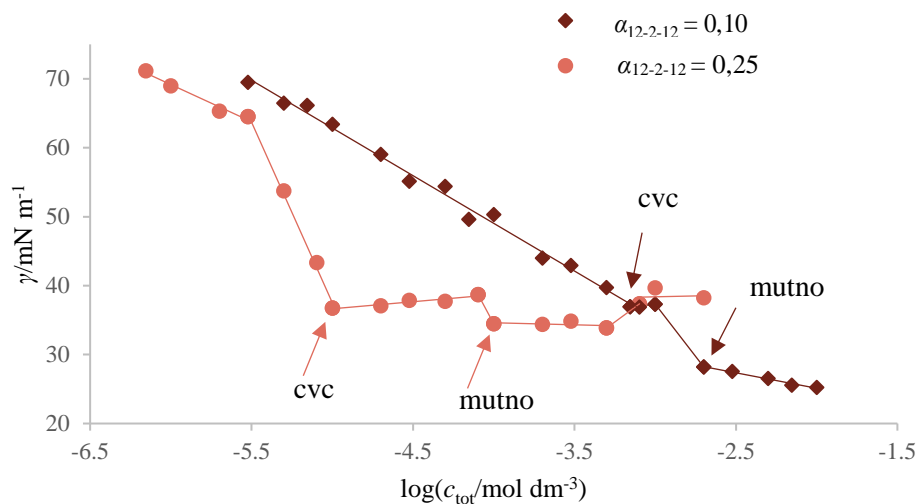
literaturi je poznato da dimerne PAT zbog svoje strukture koja sadrži dvije ionske skupine i dva hidrofobna lanca imaju manje vrijednosti cmc u usporedbi s monomernim, čak i u usporedbi s monomernom dvolančanom PAT kao što je AOT. Također, dimerna 12-2-12 PAT sadrži dva ugljikovodična lanca s 12 C-atoma dok AOT sadrži dva ugljikovodična lanca s 8 C-atoma. Općenito, veća hidrofobnost molekule PAT rezultira većom površinskom aktivnošću te manjim vrijednostima cmc uslijed jačih hidrofobnih međudjelovanja. Hidrofoban efekt je pokretačka sila asocijacije molekula PAT u otopinama. Odbojna međudjelovanja između molekula vode i hidrofobnih lanaca molekule PAT prisiljavaju hidrofobne lance na okupljanje kako bi njihov utjecaj na mrežu vodikovih veza vode bio minimalan. S druge strane između istraženih PAT ne postoji velika razlika u površinskoj aktivnosti budući da AOT, iako se radi o monomernoj molekuli, zbog svoje specifične strukture vrlo učinkovito smanjuje površinsku i međupovršinsku napetost. Iz tog se razloga često koristi u pripravi emulzija kako bi se izbjegao dodatak kosurfaktanata. U slučaju ionskih PAT, zbog elektrostatskog odbijanja ionskih skupina, adsorpcija na međupovršinama često nije dovoljna za spontano nastajanje emulzija te je potreban dodatak kosurfaktanta. AOT u tom pogledu predstavlja izuzetak.²⁹

4.1.3 Adsorpcija i asocijacija u katanionskim smjesama 12-2-12/AOT

Kako bi se dobio uvid u fizikalno-kemijska svojstva i vrstu miješanih asocijata koji nastaju u katanionskim smjesama 12-2-12/AOT izabrana su dva koncentracijska presjeka s konstantnim množinskim udjelima i promjenjivom ukupnom koncentracijom PAT. Budući da svojstva katanionskih smjesa ovise o koncentracijskom omjeru komponenata, istražene su smjese s malim ($\alpha_{12-2-12} = 0,25$) i velikim ($\alpha_{12-2-12} = 0,10$) suviškom jedne od PAT. Ukupne koncentracije priređenih smjesa u svim presjecima nalaze se u koncentracijskom području od $1 \cdot 10^{-6}$ do $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³.

4.1.3.1 Adsorpcija PAT na površinu otopina/zrak u smjesama 12-2-12/AOT

Adsorpcijom na površinu otopina/zrak, PAT uzrokuju smanjenje površinske napetosti i nastajanje površinskog monosloja. Adsorpcijom molekula PAT iz smjese na površinu otopina/zrak nastaje miješani monosloj. Na Slici 14. prikazane su krivulje ovisnosti površinske napetosti (γ) o logaritmu ukupne koncentracije PAT ($\log c_{\text{tot}}$) za istraživane smjese 12-2-12/AOT različitih množinskih udjela.



Slika 14. Ovisnost površinske napetosti (γ) o logaritmu ukupne koncentracije PAT ($\log(c_{\text{tot}})$) za katanionske smjese 12-2-12/AOT različitih množinskih udjela.

Brojni literaturni podaci koji se odnose na adsorpciju iz katanionskih smjesa ukazuju na odstupanje od idealnog miješanja i sinergizam.³ Navedena svojstva posljedica su elektrostatskog privlačenja između pozitivno i negativno nabijenih ionskih skupina PAT smještenih na površini otopina/zrak. U pravilu u katanionskim smjesama koncentracija PAT potrebna da se postigne određeno smanjenje površinske napetosti znatno je niža od one pojedinačnih komponenata. Istražene 12-2-12/AOT smjese s malim suviškom AOT ($\alpha_{12-2-12} = 0,25$) u tom pogledu ne predstavljaju izuzetak. U tim smjesama (Slika 14.) koncentracije PAT potrebne da smanje površinsku napetost na jednaku vrijednost znatno su niže u usporedbi s koncentracijama pojedinačnih PAT (Slika 13.). Navedeni efekt puno je manje izražen kod smjesa s velikim suviškom AOT ($\alpha_{12-2-12} = 0,10$), budući da je neutralizacija naboja u miješanom monosloju znatno manja. Ta opažanja su u skladu s izračunatim vrijednostima Γ_{max} i a_{min} koje su za smjese $\alpha_{12-2-12} = 0,10$ vrlo bliske onima za čiste otopine AOT (Tablica 2 i Tablica 3).

U katanionskim smjesama maksimalna površinska koncentracija (Γ_{max}) računa se iz nagiba krivulje površinske napetosti (γ) u ovisnosti o logaritmu ukupne koncentracije ($\log c_{\text{tot}}$) i sastava miješanog monosloja koji je određen primjenom teorije za regularne otopine prema jednadžbi (8). Broj čestica (iona PAT i protuiona) po svakoj molekuli PAT čija se površinska

koncentracija mijenja s promjenom koncentracije PAT u smjesi izračunata je prema jednadžbi (7). Minimalne površine koje zauzimaju molekule PAT na površini otopina/zrak (a_{\min}) izračunate su pomoću jednadžbe (6).

Tablica 3. Maksimalna površinska koncentracija (Γ_{\max}), minimalna površina koju zauzimaju molekule PAT na površini otopina/zrak (a_{\min}) te kritična vezikularna koncentracija (cvc) za katanionske smjese 12-2-12/AOT različitih množinskih udjela ($\alpha_{12-2-12}$) pri 25°C.

$\alpha_{12-2-12}$	$\Gamma_{\max} \cdot 10^{-6} / \text{mol m}^{-2}$	a_{\min} / nm^2	$\text{cvc} / \text{mol dm}^{-3}$
0,10	1,38	1,20	$7,2 \cdot 10^{-4}$
0,25	3,70	0,45	$1,0 \cdot 10^{-5}$

Budući da privlačna međudjelovanja između molekula PAT pospješuju adsorpciju, površina koju zauzima jedna molekula PAT u miješanom monosloju bit će različita od one u sustavu sa samo jednom PAT. Uslijed privlačnih elektrostatskih međudjelovanja ionskih skupina minimalna površina koju molekule PAT zauzimaju zajedno na površini otopina/zrak u miješanom monosloju u smjesama s malim suviškom AOT (Tablica 3) znatno je manja u odnosu na otopine čistih PAT (Tablica 2.).

4.1.3.2 Asocijacija PAT u smjesama 12-2-12/AOT

Morfologija asocijata u katanionskim smjesama ovisi o množinskom udjelu i ukupnoj koncentraciji molekula PAT te o njihovoj geometriji i naboju. Ovisno o navedenim čimbenicima, u katanionskim smjesama mogu nastati različite faze i mezofaze: miješane micelle, od sferičnih do crvolikih, miješane vezikule i dvosloji te mezofaze liotropnih tekućih kristala. Međutim, prijelazi iz jedne strukture asocijata u drugu u katanionskim smjesama vrlo često nisu nagli pa se javljaju koncentracijska područja u kojima koegzistiraju dvije ili više faza/mezofaza.²¹

Krivulje ovisnosti γ o $\log c_{\text{tot}}$ za obje istražene smjese (Slika 14.) ne pokazuju karakterističan tok, smanjenje površinske napetosti povećanjem koncentracije PAT do određene kritične koncentracije te konstantnu vrijednost pri većim vrijednostima. U oba slučaja nakon prvog prijeloma vidljivog na krivuljama ovisnosti γ o $\log c_{\text{tot}}$ dolazi do daljnjeg smanjenja ili povećanja površinske napetosti.

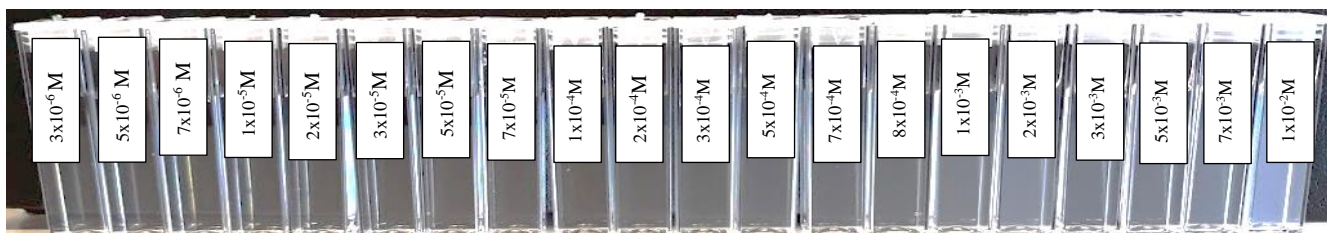
Na krivulji ovisnosti γ o $\log c_{\text{tot}}$ smjesa s velikim suviškom AOT ($\alpha_{12-2-12} = 0,10$) površinska napetost otopina smanjuje se s povećanjem c_{tot} do određene kritične koncentracije, ali pri višim koncentracijama površinska napetost ne poprima konstantu vrijednost već se nastavlja smanjivati, a otopine postaju sve mutnije (Slika 15.a)). Vizualnim ispitivanjem uočeno je da su otopine smjesa bistre do ukupne koncentracije koja odgovara pojavi drugog prijeloma na krivulji površinske napetosti. Daljnjim porastom koncentracije otopine su plavičaste i mutne što ukazuje na prisutnost vezikula.

Na krivulji smjesa $\alpha_{12-2-12} = 0,25$ vidljivo je smanjenje površinske napetosti povećanjem koncentracije PAT do određene kritične koncentracije te konstantne vrijednost pri nešto višim koncentracijama. Povećanjem ukupnih koncentracija dolazi do daljnjeg snižavanja površinske napetosti, a otopine istovremeno postaju mutne (Slika 15.b)). Pri koncentracijama višim od $7 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} vidljiv je ponovni porast površinske napetosti. U smjesama s najvišim istraženim koncentracijama opažen je bijeli talog gelaste teksture.

Na temelju rezultata dobivenih dinamičkim raspršenjem svjetlosti (Slika 16.) iz kojih je vidljivo da je izmjerena veličina miješanih asocijata bitno veća od veličine micela, zaključeno je da prvi karakterističan prijelom na krivuljama ovisnosti γ o $\log c_{\text{tot}}$ odgovara kritičnoj vezikularnoj koncentraciji (cvc), a ne kritičnoj micelizacijskoj koncentraciji (cmc). Drugim riječima, u istraženim 12-2-12/AOT smjesama ne nastaju miješane micelle čak ni u velikom suvišku jedne ili druge PAT ($\alpha_{12-2-12} = 0,10$).

Iz krivulja ovisnosti γ o $\log c_{\text{tot}}$ (Slika 14.) određene su vrijednosti kritične vezikularne koncentracije (cvc) (Tablica 3.). Vrlo male cvc ukazuju na jaki sinergizam u 12-2-12/AOT smjesama. Iako se molekule 12-2-12 i AOT bitno razlikuju u strukturi, vrlo male cvc posljedica su njihove velike površinske i međupovršinske aktivnosti te privlačnih elektrostatskih međudjelovanja suprotno nabijenih ionskih skupina. Također, manja vrijednost cvc u smjesama s $\alpha_{12-2-12} = 0,25$ posljedica je veće neutralizacije naboja u miješanom dvosloju u usporedbi sa smjesama s velikim suviškom jedne od PAT.

a) $\alpha_{12-2-12} = 0,10$



b) $\alpha_{12-2-12} = 0,25$



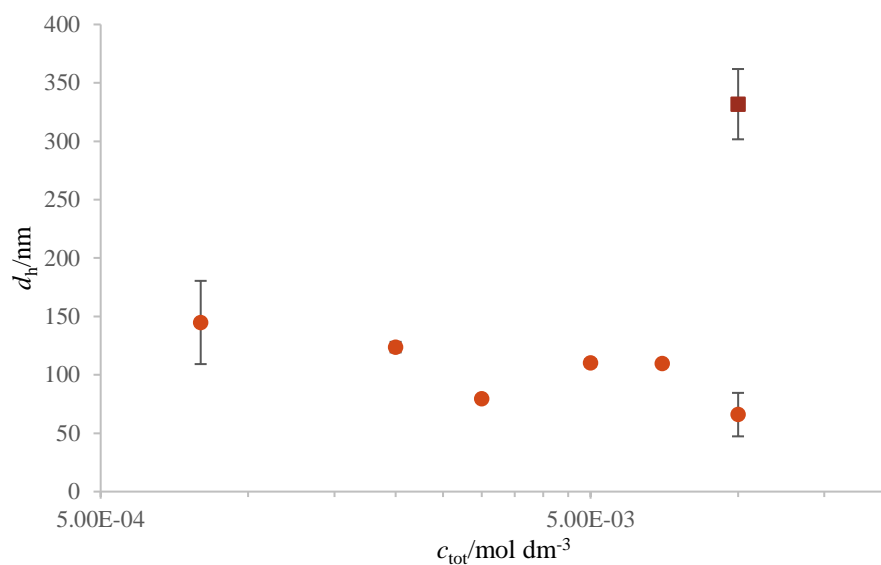
Slika 15. Fotografije smjesa 12-2-12/AOT s velikim ($\alpha_{12-2-12} = 0,10$) i malim ($\alpha_{12-2-12} = 0,25$) suviškom AOT. Uzorci su stareni 24 h pri temperaturi 25 °C.

Dinamičkim raspršenjem svjetlosti (DLS) utvrđeno je da u smjesama s velikim suviškom AOT, pri koncentracijama višim od c_{vc} , nastaju vezikule približno konstantnog prosječnog hidrodinamičkog promjera $d_h \sim 125$ nm (Slika 16.) čija se veličina porastom koncentracije pomalo smanjuje. U smjesi s najvišom ukupnom koncentracijom PAT ($c_{tot} = 1 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³) dominantnom populacijom (62 %) postaju vezikule većeg hidrodinamičkog promjera ($d_h \sim 330$ nm). Pri koncentracijama višim od c_{vc} porast mutnoće smjesa s ukupnom koncentracijom može se pripisati većem broju nastalih miješanih asocijata tj. vezikula ili porastu njihove veličine.

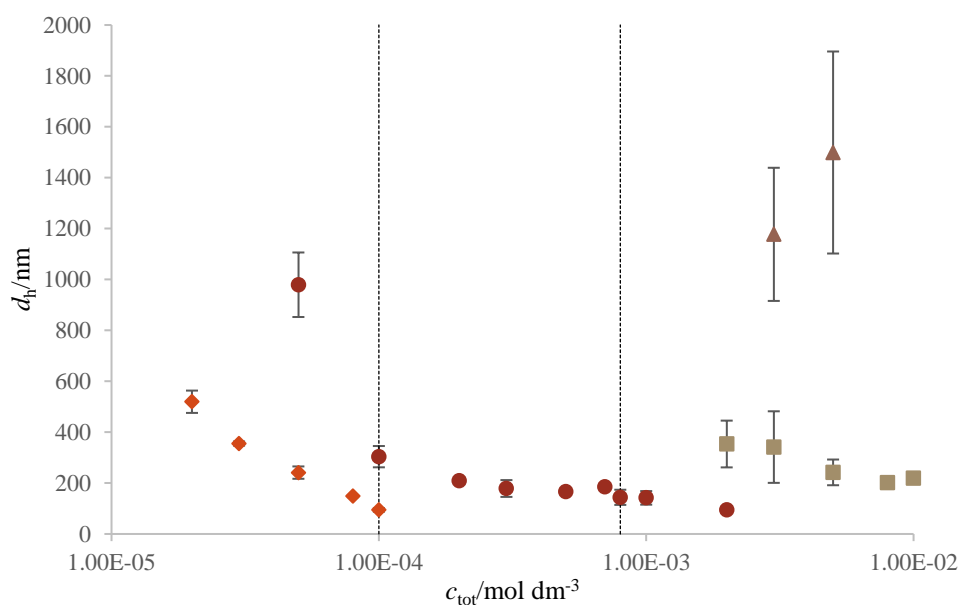
Rezultati zeta potencijala (Slika 17.) pokazuju da su sve vezikule koje nastaju u smjesama s velikim suviškom AOT ($\alpha_{12-2-12} = 0,10$) negativno nabijene, što je i razumljivo budući da se u otopinama u velikom suvišku nalazi anionska PAT. Porastom ukupne koncentracije PAT ne dolazi do značajnije promjene u zeta potencijalu vezikula te su njegove vrijednosti bliske zeta potencijalu čistih AOT vezikula.

Vezikule su koncentrični dvosloji PAT kod kojih se sastav unutrašnjeg i vanjskog monosloja, u slučaju vezikula koje nastaju u smjesama dvije ili više PAT, može razlikovati. Imajući to u vidu, iz izmjerenog zeta potencijala može se prvenstveno zaključiti o sastavu vanjskog monosloja 12-2-12/AOT vezikula. Dobiveni rezultati pokazuju da se u smjesama s velikim suviškom AOT, neovisno o dodatku kationske 12-2-12 PAT, AOT znatno više ugrađuje u vezikule. To je prvenstveno posljedica više koncentracije molekula AOT u otopini, ali i njihove slabe topljivosti u vodi.

a)

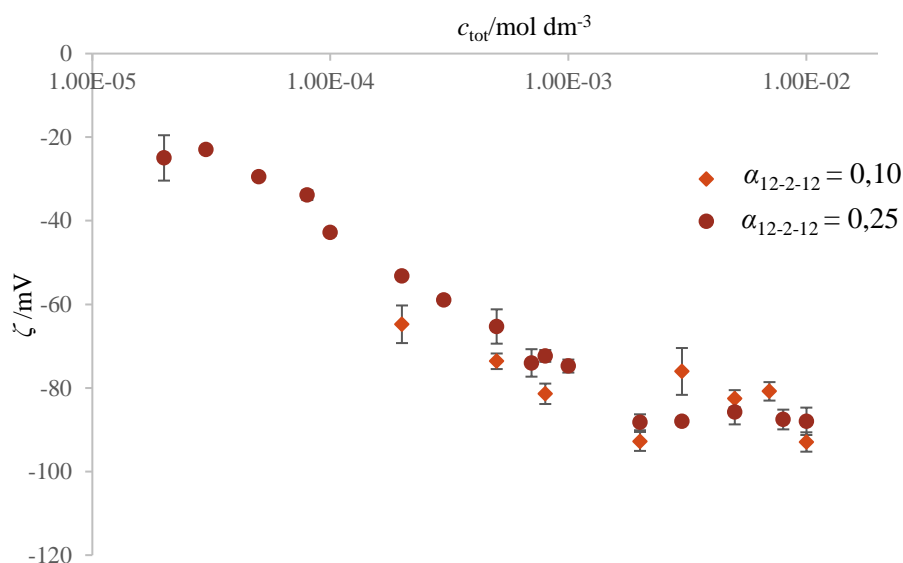


b)



Slika 16. Ovisnost prosječnog hidrodinamičkog promjera asocijata (d_h) o ukupnoj koncentraciji (c_{tot}) za kationijske smjese 12-2-12/AOT s a) velikim ($\alpha_{12-2-12} = 0,10$) i b) malim ($\alpha_{12-2-12} = 0,25$) suviškom AOT pri koncentracijama višim od kritične vezikularne koncentracije i 25 °C. Isprekidane linije naznačavaju koncentracije kod kojih su opaženi prijelomi na krivulji ovisnosti površinske napetosti o ukupnoj koncentraciji.

Na Slici 16. b) prikazana je ovisnost prosječnog hidrodinamičkog promjera asocijata (d_h) o ukupnoj koncentraciji PAT (c_{tot}) za smjese 12-2-12/AOT s malim suviškom AOT ($\alpha_{12-2-12} = 0,25$). Pri ukupnim koncentracijama višim od c_{vc} , a manjim od $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, u navedenim smjesama nastaju vezikule čija se veličina s porastom c_{tot} smanjuje od $d_h \sim 500 \text{ nm}$ do $d_h \sim 100 \text{ nm}$. Pri ukupnim koncentracijama višim od $1 \cdot 10^{-4}$, a nižim od $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ javlja se populacija vezikula približno konstantnog prosječnog hidrodinamičkog promjera $d_h \sim 200 \text{ nm}$. Pri $c_{tot} > 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ hidrodinamički promjer dominantne populacije vezikula ponovo raste, a javlja se nova populacija miješanih asocijata mikronskih dimenzija. Dobiveni DLS rezultati ukazuju da do promjene u veličini i zastupljenosti vezikula dolazi pri koncentracijama bliskim onima kod kojih su opaženi i prijelomi na krivulji ovisnosti površinske napetosti o ukupnoj koncentraciji (Slika 14.). Na mikrografijama prikazanim na Slici 18. a) i b) vidljive su vezikule različitih veličina i oblika. Područje detekcije DLS instrumenta nalazi se između $0,6 \text{ nm}$ i $6,0 \mu\text{m}$ pa se veće vezikule opažene mikroskopom nalaze se iznad njegove gornje granice detekcije.



Slika 17. Ovisnost zeta potencijala (ζ) o ukupnoj koncentraciji PAT (c_{tot}) za katanionske smjese 12-2-12/AOT s velikim ($\alpha_{12-2-12} = 0,10$) i malim ($\alpha_{12-2-12} = 0,25$) suviškom AOT pri koncentracijama višim od kritične vezikularne koncentracije i $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

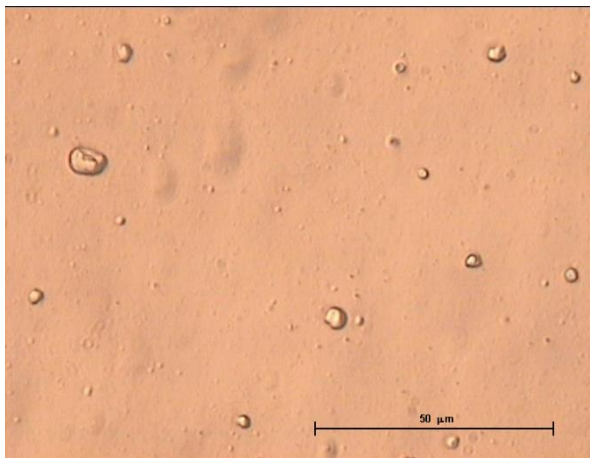
Rezultati mjerenja zeta potencijala (Slika 17.) pokazuju da su sve vezikule koje nastaju u smjesama s malim suviškom AOT negativno nabijene. Porastom ukupne koncentracije PAT, zeta potencijal vezikula postaje sve negativniji do koncentracije $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Pri koncentracijama višim od $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ izmjereni zeta potencijal vezikula poprma približno

konstantnu vrijednost ~ 85 mV.

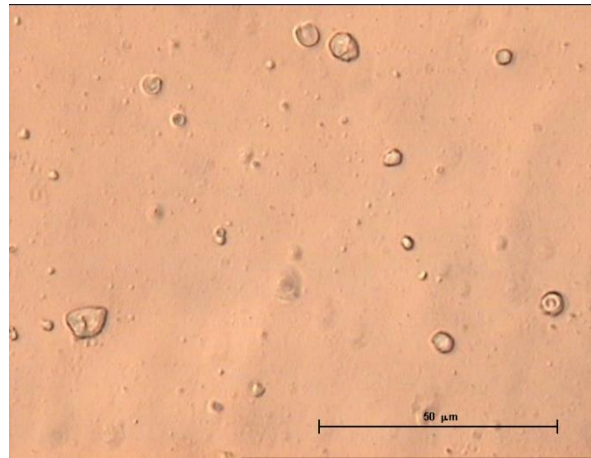
Za smjese $\alpha_{12-2-12} = 0,25$ na temelju vizualnih opažanja (pojava taloga) i DLS rezultata zaključeno je da je ponovni porast površinske napetosti pri najvišim ukupnim koncentracijama posljedica taloženja iz smjesa (Slika 14). Općenito, uslijed jakih elektrostatskih privlačenja suprotno nabijenih iona PAT te hidrofobne asocijacije alkilnih lanaca, u katanionskim smjesama, u blizini ekvivalencije, često dolazi do taloženja – taloži nova, katanionska PAT u obliku kristalnog taloga.^{3,7,21} Molekule katanionskih PAT građene su od ekvimolarnih udjela kationske i anionske komponente, s potpuno uklonjenim anorganskim protuionima. Iako do taloženja u pravilu dolazi pri koncentracijama bliskim ekvivalenciji, u katanionskim smjesama dimerne i monomerne PAT ekvivalentan sastav smjese (12-2-12 : AOT = 1 : 2) nije jednak ekvimolarnom (12-2-12 : AOT = 1 : 1). Drugim riječima, jedna ili druga PAT nalazi se u suvišku s obzirom na naboj, a ne s obzirom na množinske udjele budući da 12-2-12 disocira na dvovalentan kation i dva Br⁻ iona, a AOT na jednovalentan anion i Na⁺. Iz tog razloga, ako se uzme u obzir naboj, u smjesama s malim suviškom AOT ($\alpha_{12-2-12} = 0,25$), množinski udio kationske dimerne PAT iznosi 0,40 što je blizu ekvivalentnog sastava.

U istraživanim 12-2-12/AOT smjesama umjesto kristalnog taloga nastaje talog gelaste teksture i tekuće kristalne sredenosti. Elektrostatska i sterička međudjelovanja suprotno nabijenih PAT smanjena su uslijed asimetrije alkilnih lanaca te u istraživanim smjesama ne nastaje tipični kristalni talog. Vrlo slično fazno ponašanje opaženo je i u smjesama dodecilamonijev klorid/AOT te 1-decil-3-metilimidazolijev bromid/AOT.^{17,18} Pojava tekuće kristalne teksture u polariziranom svjetlu (Slika 18. c), d)) ukazuje na anizotropnu lamelnu ili heksagonsku tekuće kristalnu mezofazu. Za točnu identifikaciju nastale 12-2-12/AOT mezofaze bilo bi potrebno izvršiti daljnje analize.

a) $c_{\text{tot}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$



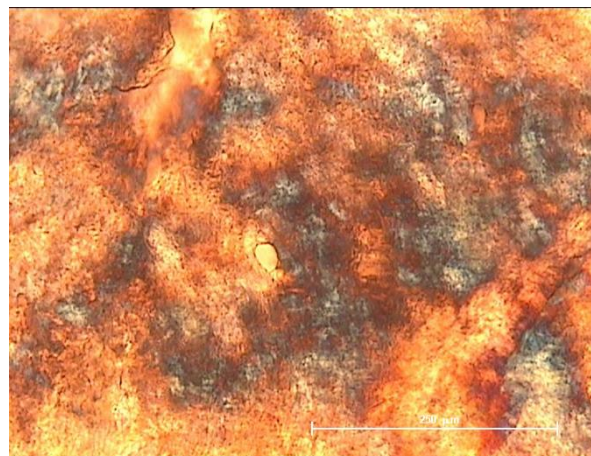
b) $c_{\text{tot}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$



c) $c_{\text{tot}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$



d) $c_{\text{tot}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$



Slika 18. Mikrografije smjesa 12-2-12/AOT s malim suviškom AOT snimljene optičkim mikroskopom uz fazni kontrast a) i b) te u polariziranom svjetlu c) i d). Ukupne koncentracije smjesa naznačene su iznad, a odgovarajuće skale na mikrografijama.

5 Zaključak

Za istraživane smjese 12-2-12/AOT različitih množinskih udjela kationske i anionske PAT ($\alpha_{12-2-12} = 0,10; 0,25$) i različitih ukupnih koncentracija vrijedi:

- Koncentracija PAT potrebna da se postigne određeno smanjenje površinske napetosti u istraživanim smjesama niža je od one u otopinama pojedinačnih smjesa.
- Određene kritične vezikularne koncentracije za sve istražene smjese niže su od onih za otopine pojedinih komponenti, a posebno smjese $\alpha_{12-2-12} = 0,25$ gdje je ona reda veličine $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- Smjese udjela $\alpha_{12-2-12} = 0,25$ pokazuju prisutnost velikih vezikula vrijednosti hidrodinamičkog promjera i do 1500 nm.
- Izmjereni zeta potencijali imaju negativnu vrijednost zbog suviška AOT.
- Pri višim vrijednostima ukupne koncentracije smjese s malim suviškom AOT dolazi do ponovnog porasta površinske napetosti zbog ulaska u područje taloženja.

6 Literatura

- [1] D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, 3. izd., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
- [2] J. Eastoe, *Surfactant Chemistry*, dostupno na:
http://www.chm.bris.ac.uk/eastoe/Surf_Chem/Surfactant.htm.
- [3] M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3. izd., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004.
- [4] R. Zana, *Adv. Coll. Interface Sci.* **97** (2002) 205–253
- [5] N. Filipović-Vinceković, V. Tomašić, *Solid-phase Transitions of Ionic Surfactants*, u: A.-T. Hubbard (urednik), *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker, Inc., Santa Barbara, 2002.
- [6] R. Farn, *Chemistry and Technology of Surfactants*, 1. izd, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.
- [7] D. Jurašin, *Odnos strukture i svojstava kationskih, oligomernih površinski aktivnih tvari i katanionskih smjesa*, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2010.
- [8] A. Hashidzume, A. Harada, *Micelles and Vesicles*, u: S. Kobayashi, K. Müllen (urednici), *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [9] S. Santos, B. Medronho, T. Santos, F. Antunes, *Amphiphilic Molecules in Drug Delivery Systems*, u: J. Coelho (urednik), *Drug Delivery Systems: Advanced Technologies Potentially Applicable in Personalised Treatment*, Springer Netherlands, Heidelberg, 2013.
- [10] R. Vuković, G. Bogdanić, A. Erceg Kuzmić, *Kem. Ind.* **54** (2005) 513–548
- [11] D. Jurašin, M. Dutour Sikirić, *Medicinski vjesnik* **42** (2010) 181-212
- [12] M. García, C. Aloisio, R. Onnainty, G. Ullio-Gamboa, *Self-assembled nanomaterials* u: *Nanobiomaterials*, Woodhead Publishing, Sawstone, Cambridge, 2017.
- [13] V. Ortega, S. Giorgio, E. de Paula, *Journal of liposome research* **27** (2017) 1-43

- [14] C.A. Bunton, L. Robinson, J. Schaak, M.F. Stam, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 2346-2350
- [15] S. B. Lioi, X. Wang, M. R. Islam, D. S. English, E. J. Danoff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 9315-9325
- [16] C. Pucci, A. Salvia, M. G. Ortore, C. La Mesa, *Soft Matter* **9** (2013) 9000-9007
- [17] S. Novak, S. Morasi Piperčić, S. Makarić, I. Primožič, M. Čurlin, Z. Štefanić, D. Domazet Jurašin, *J. Phys. Chem. B* **120** (2016) 12557-12567
- [18] D. Jurašin, M. Vinceković, A. Pustak, I. Šmit, M. Bujan, N. Filipović-Vinceković, *Soft Matter* **9** (2013) 3349-3360
- [19] D. Domazet Jurašin, I. Weber, N. Filipović-Vinceković, *Journal of Dispersion Science and Technology* **30** (2009) 622-633
- [20] M. Jendrić, M. Vinceković, I. Primožič, M. Bujan, N. Filipović-Vinceković, *Journal of Dispersion Science and Technology* **26** (2005) 39-51
- [21] S. Novak, *Međudjelovanja u smjesama natrijevog bis(2-etilheksil)sulfosukcinata i 1-dodecil-3-metilimidazolijevog bromida*, diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2015.
- [22] *Zetasizer Nano User Manual*, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, 2013.
- [23] P. A. Hassan, S. Rana, G. Verma, *Langmuir* **31** (2015) 3-12
- [24] M. Metikoš-Huković, *Elektrokinetičke pojave*, u: *Elektrokemija*, interni udžbenik, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilšta u Zagrebu, Zagreb, 2000.
- [25] J. Harkot, B. Janczuk, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 7166-7171
- [26] R. K. Mahajan, R. Sharma, *J. Colloid Interface Sci.* **363** (2011) 275-283
- [27] Z. X. Li, J. R. Lu, R. K. Thomas, *Langmuir* **13** (1997) 3681-3685
- [28] D. Jurašin, I. Habuš, N. Filipović-Vinceković, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **368** (2010) 119-128
- [29] T. Jurkin, M. Gotić, *Kem. ind.* **62** (2013) 11-12, 389-399

7 Popis kratica i simbola

[C ₁₂ mim]Br	1-dodecil-3-metilimidazolijev bromid
a_{\min}	minimalna površina koju zauzimaju molekule PAT na površini otopina/zrak, nm ²
AOT	natrijev bis(2-etilheksil)sulfosukcinat
c	koncentracija, mol dm ⁻³
cmc	kritična micelizacijska koncentracija
cvc	kritična vezikularna koncentracija
D	difuzijski koeficijent
DDACl	dodecilamonijev klorid
d_h	hidrodinamički polumjer, nm
DLS	dinamičko raspršenje svjetlosti (<i>engl.</i> Dynamic Light Scattering)
DODAB	dimetildioktadecilamonijev bromid
E	jakost električnog polja, V m ⁻²
ELS	elektroforetsko raspršenje svjetlosti (<i>engl.</i> Electrophoretic Light Scattering)
F	sila na površinu otopina/zrak, mN
k_B	Boltzmannova konstanta, J K ⁻¹
n	broj čestica
N_A	Avogadrova konstanta, mol ⁻¹
NaC	natrijev kolat
PAT	površinski aktivna tvar
q	naboj čestice, C
r	polumjer horizontalnog prstena
R	opća plinska konstanta
SANS	raspršenje neutrona pri malom kutu (<i>engl.</i> <i>Small Angle Neutron Scattering</i>)
SDS	natrijev dodecilsulfat
T	apsolutna temperatura, K
u	elektroforetska pokretljivost, m ² s ⁻¹ V ⁻¹
v	brzina čestice, m s ⁻¹

X	množinski udio u miješanom monosloju
α	množinski udio
γ	površinska napetost, mN m^{-1}
Γ_{max}	maksimalna površinska koncentracija, mol m^{-2}
ε	dielektrična konstanta, $\text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$
ζ	zeta potencijal, mV
η	viskoznost otapala, Pa s
κ	Debyjeva duljina, m