

POVZETEK

V tem delu smo z različnimi tehnikami proučevali vpliv valence dodanega protiiona ter ionske jakosti raztopine (I) na asociacijske pojave v vodnih raztopinah poli(α -alkilkarboksilnih kislin) pri sobni temperaturi in med segrevanjem ter ohlajanjem.

Z dinamičnim (DLS) in statičnim sipanjem svetlobe (SLS) smo v vodnih raztopinah dveh stereoizomerov poli(metakrilne kisline) (PMA); ataktične (aPMA) in izotaktične (iPMA) v prisotnosti anorganskih kovinskih večvalentnih (NaCl, MgCl₂, CaCl₂ in LaCl₃) ter organskih hidrofobnih enovalentnih (tetrametilamonijevega (TMACl), tetraetilamonijevega (TEACl) in tetrapropilamonijevega (TPACl)) kloridov raziskovali tvorbo nanodelcev. Asociati iPMA so stabilni pri višji stopnji nevtralizacije (α_N) karboksilnih kislin ($\alpha_N \approx 0,20$) kot asociati aPMA ($\alpha_N = 0$), kar kaže na močnejšo medmolekulsko asociacijo med verigami iPMA. Nastali asociati PMA v prisotnosti anorganskih kovinskih protiionov imajo značilnosti mikrogelskih delcev z gostejšim jedrom in nabreklo korono. Glede na izračunani parameter oblike (ρ) ($\rho \approx 0,90$), se oba izomera v prisotnosti Mg²⁺ obnašata drugače kot v prisotnosti Na⁺, Ca²⁺ in La³⁺, za katere so značilne nižje vrednosti ($\rho \approx 0,70-0,80$). Asociati, ki nastanejo v prisotnosti Mg²⁺, imajo enakomernejšo porazdelitev mase (brez jasno izoblikovane strukture jedro-korona) v primerjavi z asociati v prisotnosti Na⁺, Ca²⁺ in La³⁺. To smo pripisali močni hidrataciji Mg²⁺ ionov, zaradi česar Mg²⁺ ioni favorizirajo monodentatno vezavo s karboksilnimi (COOH)/karboksilatnimi (COO⁻) skupinami. Ca²⁺ in La³⁺ ioni pa se vežejo nanje na bidentatni način, ki je močnejši od monodentatnega. Na razlike v strukturi asociatov v prisotnosti različno valentnih kationov kažejo tudi izrazito različne odvisnosti ionizacijskih entalpij (ΔH_{ion}) od α_N in rezultati fluorimetričnih ter pH meritev. Strukturo, podobno mikrogelskim delcem, tvorita tudi oba izomera v prisotnosti TMA⁺, ki s COOH/COO⁻ skupinami interagira direktno preko elektrostatskih interakcij, medtem ko pri vezavi večjih in bolj hidrofobnih TEA⁺ in TPA⁺ na verige aPMA prevladujejo interakcije hidrofobnega značaja, zato so ti delci bolj nabrekli in zrahljani ($\rho \approx 0,90$). Asociati iPMA pa imajo bolj iztegnjeno strukturo, ker TEA⁺ in TPA⁺, ki sta sterično bolj zahtevna, ločita izotaktične verige v raztopini, zato se lahko slednje med sabo povezujejo s H-vezmi preko COOH in COO⁻ skupin.

Z več eksperimentalnimi tehnikami (vizualni eksperiment, UV-Vis spektroskopija, DLS in SLS, kalorimetrija, fluorimetrija, NMR) smo v nadaljevanju jasno dokazali nasproten vpliv temperature na medmolekulsko asociacijo v razredčenih vodnih raztopinah a- in iPMA v prisotnosti vseh proučevanih anorganskih kovinskih večvalentnih in organskih hidrofobnih enovalentnih protiionov. Med segrevanjem pride v primeru raztopin aPMA do asociacije verig aPMA in posledično do obarjanja ter ločitve faz (LCST obnašanje; angl. *lower critical solution temperature*). Nastala oborina aPMA se v prisotnosti Na⁺, Mg²⁺ in Ca²⁺ med ohlajanjem raztopi, v

prisotnosti La^{3+} pa je agregacija ireverzibilna. Nasprotno od aPMA pa se med segrevanjem asociati iPMA popolnoma ali delno razgradijo (UCST obnašanje; angl. *upper critical solution temperature*) brez makroskopske ločitve faz. De-asociacija je popolnoma reverzibilna. Višanje valence kationa znižuje LCST za raztopine aPMA in zvišuje UCST za raztopine iPMA. Ugotovili smo tudi, da višanje I raztopin NaCl , MgCl_2 in CaCl_2 vodi do znižanja temperature, pri kateri pride do ločitve faz, medtem ko v primeru LaCl_3 višanje I nima bistvenega vpliva na LCST. Tudi raztopine aPMA v prisotnosti hidrofobnih kationov se obnašajo kot LCST polimerne mešanice. V primeru prisotnosti TMA^+ se med segrevanjem nastala oborina med ohlajanjem raztopi, medtem ko oborine v raztopinah TEACl in TPACl ostanejo prisotne. S povečevanjem dolžine na dušik vezanih alkilnih verig in s tem naršajočo hidrofobnostjo kationa, vrednosti LCST za raztopine aPMA padajo. Asociati iPMA tudi v raztopinah soli organskih kationov med višanjem temperature razpadejo, vendar se med ohlajanjem ne tvorijo več nazaj, kot je to značilno za asociate izotaktične oblike v prisotnosti anorganskih protionov.

Hidrofobnejša analoga poli(α -alkilkarboksilnih kislin), poli(etakrilna kislina) (PEA) in poli(propilakrilna kislina) (PPA), tvorita v prisotnosti anorganskih kovinskih večvalentnih kationov Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} in La^{3+} asociate z bolj nabreklo strukturo in enakomerno porazdeljeno maso po celotnem delcu kot jih tvorita a- in iPMA zaradi daljših in sterično zahtevnejših hidrofobnih etilnih in propilnih stranskih skupin, ki se nahajajo v notranjosti delcev. Tem ugotovitvam v prid govorijo DLS in SLS rezultati ($\rho \approx 1,0$) in fluorimetrične meritve. Tako kot aPMA tudi PEA in PPA sodita med LCST polimerne mešanice. Asociacija PEA in PPA v prisotnosti anorganskih kationov Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} in La^{3+} je ireverzibilna. Do ločitve faz pride tako na makroskopskem nivoju (v prisotnosti dvovalentnih Mg^{2+} in Ca^{2+}) v obliki oborine podobne gelu, kot tudi na mezoskopskem nivoju (v prisotnosti Na^+ in La^{3+}), ko raztopine postanejo zgolj motne ali pa izpade fina oborina. To je posledica tvorbe močnih vodikovih vezi $\text{COOH}\cdots\text{COO}^-$ med polimernimi verigami, ki postajajo med segrevanjem čedalje bolj favorizirane zaradi slabšanja kakovosti topila in se med ohlajanjem še ojačijo.

Daljšanje hidrofobne stranske skupine preiskovanih aPMA, PEA in PPA močno vpliva na njihovo obnašanje v vodnih raztopinah. Daljša in bolj hidrofobna kot je stranska skupina (metilna < etilna < propilna), šibkejša je polikislina in tvori močnejše vodikove vezi $\text{COOH}\cdots\text{COO}^-$ zaradi izrazitejšega pozitivnega induktivnega efekta. H-vezi v kombinaciji $\text{COOH}\cdots\text{COO}^-$, ki se tvorijo v raztopinah PEA in PPA, so močnejše kot H-vezi v kombinaciji $\text{COOH}\cdots\text{COOH}$ v raztopinah aPMA, in zagotavljajo stabilnost asociatov, ki se tvorijo med segrevanjem.