

SZAKDOLGOZAT

BERTALANITS EDIT

**KÜLÖNBÖZŐ ADALÉKOK HATÁSA AZ
ELLENTÉTES TÖLTÉSŰ POLIELEKTROLITOK ÉS
TENZIDEK ASSZOCIÁCIÓJÁRA**

Témavezető:

Dr. Mészáros Róbert
egyetemi docens



Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar

Fizikai Kémiai Tanszék

2011

Köszönetnyilvánítás

Elsőként a Mindenhatónak szeretném hálámat kifejezni, Akinek kegyelmét minden nap megtapasztalom.

Köszönetemet fejezem ki témavezetőmnek, Dr. Mészáros Róbert egyetemi docensnek, aki lehetőséget biztosított kutatásaiban való részvételre és szaktudása mellett lelkesedésével a kísérleti munkát és a dokumentáció folyamatát is elősegítette.

Köszönöm továbbá Pojják Katalin PhD hallgatónak, hogy a tanácsokon túl, tettekkkel is hozzájárult munkám eredményességéhez.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	4
2. Irodalmi áttekintés.....	5
2.1 Polimer-tenzid kölcsönhatás	5
2.2 Polielektrolit/tenzid rendszerek fázistulajdonságai	7
2.3 Az ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek asszociációjának egy új értelmezése.....	8
2.4 Elektrolit jelenlétének hatása.....	11
2.5 Polimeradalék hatása	13
3. Célkitűzések	15
4. Kísérleti rész.....	16
4.1 Felhasznált anyagok.....	16
4.2 Keverési módszerek.....	17
4.3 Mérési módszerek.....	17
4.3.1 Elektroforetikus mobilitás mérés	17
4.3.2 Dinamikus fényszóródás mérés.....	18
4.3.3 Koaguláció kinetika mérések	19
5. Eredmények és értékelés	20
5.1 Az elektrolit kettős hatása.....	20
5.1.1 A PEI-NaDS elegy tulajdonságai.....	20
5.1.2 A PSS-CTAB rendszer.....	22
5.1.3 Az elektrolit hatásának értelmezése	29
5.2 A PSS-DTAB rendszer	32
5.3 Polimeradalék hatásának vizsgálata	37
6. Összefoglalás.....	40
Summary	41
Rövidítésjegyzék	42
Irodalomjegyzék.....	43

1. Bevezetés

A makromolekulák és az amfipatikus anyagok fő komponensei a kozmetikai szereknek (hajkondicionálók, samponok), detergenszeknek és más, iparban használatos anyagoknak. A szennyvíztisztítás folyamatában is hasznosnak bizonyultak: a szennyező anyagokat a polielektrolit/tenzid komplexek szolubilizálják, majd ezeket a részecskéket ultraszűrővel távolítják el (CEUF módszer) [1]. Ezen túl fontos szerepet tölthetnek be összetett biológiai rendszerek tanulmányozásában szerkezetbeli hasonlóságuk miatt. Az ellentétesen töltött tenzid és DNS közötti komplexképződés felhasználható DNS minták tisztítására [2].

A gyakorlati alkalmazásokat nagymértékben meghatározzák a rendszer fázistulajdonságai, melyek a komponensek közötti kölcsönhatásoktól függenek. Az elmúlt 50 év során részletesen tanulmányozták különböző polielektrolitok és amfipatikus anyagok elegyeit. A tapasztaltakat az egyensúlyi polielektrolit-tenzid asszociációs modellel magyarázták. Ez a klasszikus kép azonban nem tudja értelmezni a nemegyensúlyi viselkedést. Nemrég született meg az a koncepció, miszerint bizonyos tenzid-polielektrolit arányoknál megfelelő előállítási módszer alkalmazásakor kinetikailag stabil kolloid diszperzió képződhet.

Ionos tenzid/semleges polimer és ionos tenzid/polielektrolit elegyekben az egyik fontos paraméter az ionerősség. Több tanulmány is foglalkozik az elektrolit ilyen rendszerekre gyakorolt hatásával, azonban a megfigyelések magyarázatában nem alakult ki egységes vélemény. A polielektrolit/tenzid rendszereknél például a csapadékos összetétel tartomány sókoncentrációtól való függése jelenleg nem tisztázott.

Semleges makromolekulák szintén befolyásolhatják az ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek asszociációját. Az ilyen típusú, több komponenset tartalmazó rendszerek a kevésbé kutatott területek közé tartoznak, holott sokféle alkalmazásuk ismert.

Az általunk végzett munka célja a só hatásának mélyebb megismerése a polielektrolit-tenzid asszociációra. Ennek érdekében kétféle kationos tenzid és egy polianion közötti kölcsönhatást vizsgáltuk, és összehasonlítottuk polikation/anionos tenzid rendszerekre vonatkozó eredményekkel. A fentiekén kívül foglalkoztunk semleges polimer adalék polianion/kationos tenzid rendszerek fázistulajdonságaira gyakorolt hatásával is. Dolgozatom első felében áttekintem munkám irodalmi előzményeit, illetve röviden bemutatom a vizsgálataimhoz használt kísérleti technikákat. Ezt követi a kísérleti eredmények ismertetése és értelmezése.

2. Irodalmi áttekintés

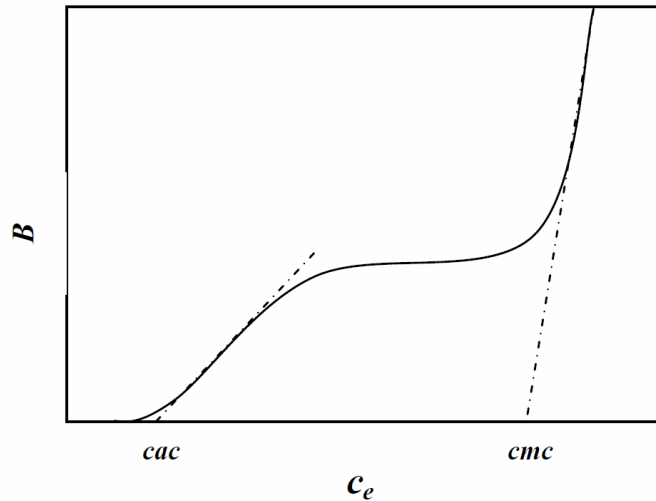
2.1 Polimer-tenzid kölcsönhatás

Az amfipatikus anyagok térben jól elkülönült poláris és apoláris részből épülnek fel. Szerkezetükből adódóan különleges tulajdonságokkal rendelkeznek. Vizes és apoláris közegek határán feldúsulnak (pozitív adszorpció), ami jelentősen befolyásolja a rendszer felületi tulajdonságait. Az adszorpció hajtóereje a hidrofób kölcsönhatás. A hidrofób kölcsönhatás a hidratált tenzidek alkil láncának vizes oldatból egy apoláris fázisba történő átmenetéhez tartozó termodinamikai hajtóerőt jelenti.

Szintén a hidrofób kölcsönhatás eredményeként a tenzidek megfelelő oldószerben, meghatározott koncentrációnál és hőmérsékleten asszociálnak, ún. micellákat alkotnak. Az oldatban jelenlévő micellák és egyedi tenzidmolekulák között egyensúly áll fenn. Azt a koncentrációt, amelynél a micellaképződés bekövetkezik kritikus micellaképződési koncentrációnak (*cmc*) nevezzük. E felett a tenzid koncentráció növekedésével a tenzid kémiai potenciálja csak nagyon kis mértékben nő, gyakorlatilag konstansnak tekinthető.

A polimerek és tenzidmolekulák közötti asszociáció is a hidrofób kölcsönhatás egy megnyilvánulása. Anionos tenzidek és semleges polimerek, illetve ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek esetében jelentős. A kölcsönhatás jellegére a tenzid adott makromolekulára vonatkozó egyensúlyi kötési izotermájából következtethetünk. A kötési izoterma az egységnyi polimeren megkötött tenzid mennyiségét (*B*) adja meg az egyensúlyi tenzidaktivitás, vagy híg oldatok esetében az egyensúlyi tenzidkoncentráció (c_e) függvényében. A kötési izotermára mutat egy példát az 1. ábra.

Gilányi Tibor egy kis rendszerek termodinamikáján alapuló modell segítségével megmutatta, hogy kis kötött tenzidmennyiségnél ($B \rightarrow 0$) $B \sim c_e^n$ (ahol *n* a tenzid átlagos aggregációs száma a polimer/tenzid asszociátumban) [3]. Semleges makromolekulák és ionos tenzidek alkotta rendszerek esetén a kötési izoterma tanulmányozásából arra következtettek, hogy a tenzidek egy bizonyos koncentráció felett (kritikus aggregációs koncentráció, *cac*) kötődnek a polimerhez. A *cac* felett az amfipatikus molekulák a polimer szegmensek részvételével micellaszerű asszociátumokat vagy aggregátumokat képeznek (kooperatív kötődés). A *cac* alatt a tenzidkötődés nem mutatható ki.



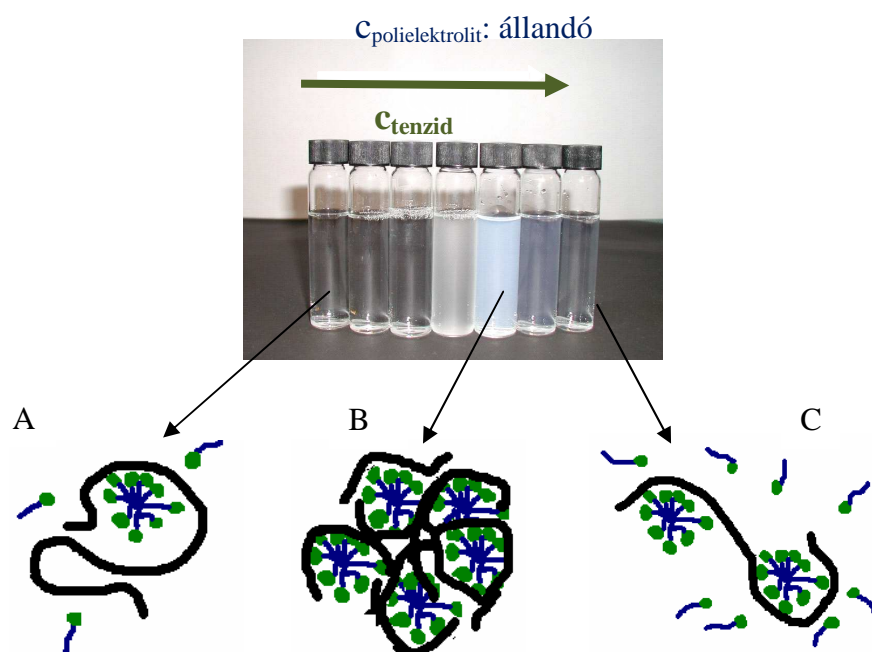
1. ábra Tenzid kötési izoterma, ahol c_e és B az egyensúlyi és egységnyi polimeren kötött tenzid mennyisége.

Mivel a kooperatív tenzidkötődést semleges makromolekulák és tenzidek kölcsönhatása esetén az utóbbi két évtizedben végzett elméleti és kísérleti tanulmányok is alátámasztják, elterjedt az a nézet, miszerint a tenzid molekulák micellák formájában kapcsolódnak a makromolekulákhoz polielektrolit-tenzid rendszerek esetén is. Bizonyos rendszerek esetén azonban a tenzid kötési izoterma tanulmányozásából kiderült, hogy monomerek formájában is megtörténhet a tenzidkötődés. Mivel a hidrofób hajtóerőhöz hozzájárul az ellentétes töltések közötti vonzás is, ezért a polielektrolit és az ionos tenzid molekulák között erős elektrosztatikus kölcsönhatás van. A jelenség így jóval összetettebb: mind monomer, mind kooperatív kötés, illetve ezek kombinációja is elképzelhető [4].

A kötési izoterma elemzése megvilágíthatná a kötődés mechanizmusát, azonban meghatározása polielektrolit-tenzid rendszereknél kísérleti nehézségekbe ütközik. A közelmúltban dolgoztak ki egy új módszert, amellyel a kötési izotermák elektroforetikus mobilitás méréseken alapuló becslésére van lehetőség [5].

2.2 Polielektrolit/tenzid rendszerek fázistulajdonságai

Az ellentétes töltésű polielektrolitból és ionos amfipatikus molekulából álló rendszerek komplex fázistulajdonságokkal rendelkeznek: állandó polielektrolit koncentráció mellett bizonyos tenzid koncentrációknál fázisszeparáció következik be, míg e tartománynál kisebb és nagyobb tenzid koncentrációknál a rendszer általában transzparens. Az irodalom a jelenséget az egyensúlyi kooperatív tenzidkötődési modell alapján értelmezi. A 2. ábrán látható a modell szemléltetése a kísérleti eredményekkel összefüggésben. A modell alapján kis polielektrolit/tenzid (P/T) aránynál a P/T asszociátum töltése a polielektrolitével azonos előjelű (A). Az oldatban levő tenzid mennyiség növekedésével a P/T asszociátumok mérete és nettó töltése csökken. Bizonyos koncentráció tartományban ezek az asszociátumok aggregálódnak, és csapadék képződik (B). További tenzid hozzáadásakor a polimer/tenzid asszociátumok töltése előjelet vált, és tenzidfeleslegben ismét transzparens rendszert kapunk (C). Az egyensúlyi polielektrolit-tenzid asszociációs kép szerint a C tartományban a tenzid koncentráció emelésével a P/T asszociátumok áttöltődnek, mivel a kötött micellák töltése jelentősen meghaladja a polielektrolit töltését, ezért az egyedi P/T asszociátumok mérete növekedni kezd a tenzid koncentráció függvényében (újraduzzadás). A modell szerint azért lesz újra transzparens a rendszer, mivel a csapadék a tenzid feleslegében reszolubilizálódik, így egy termodinamikailag stabil oldat keletkezik.

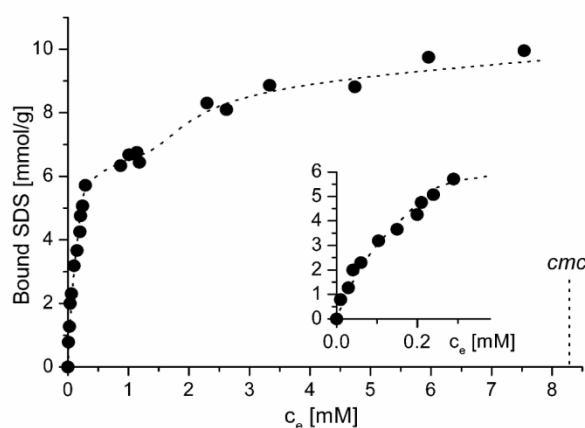


2. ábra A kooperatív tenzidkötődési modell szemléltetése (az ábrán a töltések nincsenek feltüntetve a könnyebb áttekinthetőség kedvéért).

Az egyensúlyi polielektrolit-tenzid asszociációs modell azonban sok esetben nem írja le a tapasztaltakat. Például bizonyos rendszerekben a nagy tenzid koncentrációk tartományában sem lehet transzparens rendszert előállítani, és a köztes tenzid koncentrációknál képződött csapadék nem oldódik fel további tenzid hozzáadása esetén [6]. Azt is megfigyelték, hogy az adott összetételű P/T elegy a komponensek hozzáadási sorrendjétől, illetve a keverés típusától függően különböző állapotokba kerülhet. A nemegyensúlyi viselkedés sem írható le a klasszikus - egyensúlyi tenzidkötődési - képpel [7-11]. Az egyedi polielektrolit-tenzid asszociátumok újraduzzadása tenzidfeleslegben szintén nem bizonyított kísérletileg.

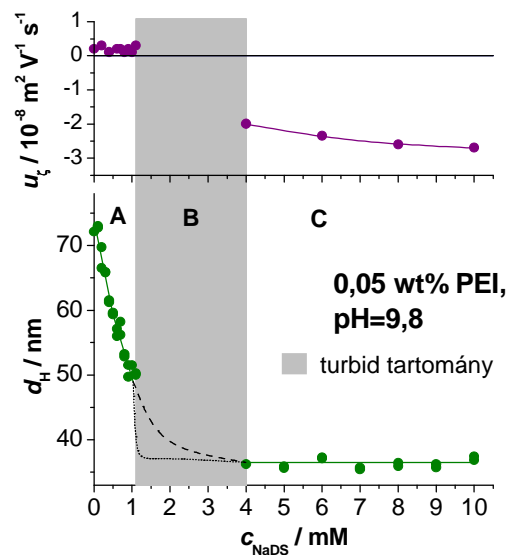
2.3 Az ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek asszociációjának egy új értelmezése

A tapasztalatok új, az irodalomtól eltérő magyarázatát a következő megfigyelésekre alapozták. Hiperelágazásos poli(etilén-imin) (PEI) és nátrium-dodecilszulfát (NaDS) elegyeiben egyensúlyi dialízis módszerrel meghatározták az egyensúlyi tenzid koncentráció (c_e) függvényében az egységnyi polimeren kötött tenzid mennyiségét (B), amit a 3. ábra mutat be. A kapott görbe, a kötési izoterma $c_e=0$ -nál kezdődik, és nem mutat kritikus aggregációs koncentrációt. Az izoterma kezdeti szakaszának analízise alapján megállapították, hogy a tenzid monomer formájában köt a polielektrolithoz ($B \sim c_e$, $n=1$). Ez azt jelenti, hogy a semleges polimer - ionos tenzid kölcsönhatással szemben, a PEI-NaDS rendszer esetén nem beszélhetünk kooperatív tenzid kötődésről.



3. ábra Tenzid kötési izoterma PEI-NaDS elegyek esetén [12].

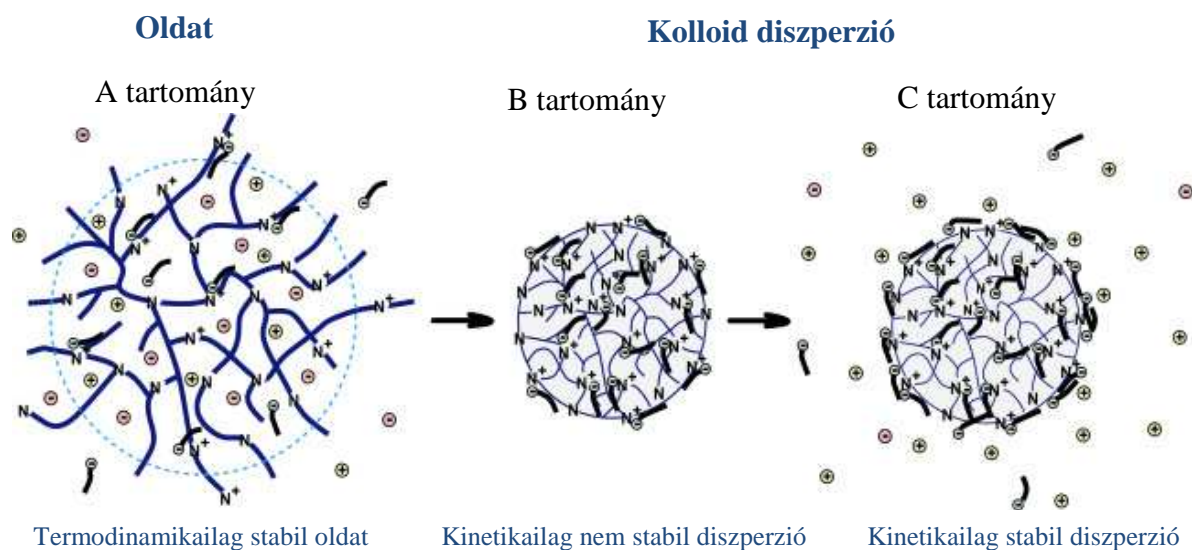
Az 4. ábrán a PEI-NaDS asszociátumok elektroforetikus mobilitása és látszólagos hidrodinamikai átmérője látható a tenzidkoncentráció függvényében. Polielektrolit feleslegben (A tartomány) a PEI-NaDS asszociátumok nettó töltése és átlagos mérete a tenzid kötődés hatására fokozatosan csökken, a rendszer transzparens. A részecskék méretének csökkenése, illetve a kötött tenzid mennyiségének növekedése révén kompakt és közel elektroneutrális PEI-NaDS nanorészecskék képződnek, melyek aggregálódnak és csapadék keletkezik (B tartomány). Tenzidfeleslegben (C tartomány) újra transzparens rendszerek keletkeznek, melyek közel egyforma méretű, zsugorodott, nagy negatív töltéssel rendelkező P/T asszociátumokat tartalmaznak. Utóbbi tapasztalat azt mutatja, hogy a részecskék nem duzzadnak újra (ahogy a micelláris tenzidkötődés képéből kiindulva várnánk), hiszen akkor méretük nőne a tenzidkoncentráció függvényében a tenzid felesleg tartományában.



4. ábra A PEI-NaDS asszociátumok elektroforetikus mobilitása (u_z) és látszólagos hidrodinamikai átmérője (d_H) a tenzid koncentráció függvényében [12].

Mészáros és munkatársai a megfigyelt fázistulajdonságokra vonatkozóan új képet alakítottak ki [12]. Eszerint alacsony tenzid koncentrációknál a rendszer termodinamikailag stabil, transzparens oldat. A tenzid monomer formájában köt a töltött amin csoportokhoz, aminek következtében a PEI-NaDS asszociátum nettó töltése és mérete csökken. A jelentősen zsugorodott P/T asszociátumok (másnéven koloid részecskék, nanorészecskék) között működő megnövekedett diszperziós erők hatására, egy bizonyos tenzid koncentráció felett a rendszer koagulál (mivel instabil koloid diszperzió keletkezik). A NaDS nagy feleslegében a hidrofób polielektrolit-tenzid nanorészecske felületére adszorbeálódik az anionos tenzid [13]. Ez viszonylag nagy felületi töltéssűrűséget eredményez, de a nanorészecskék mérete nem

változik meg jelentősen, ami lehetővé teszi kinetikailag stabil kolloid diszperzió keletkezését. Ezt az értelmezést szemlélteti az 5. ábra.



5. ábra A PEI/NaDS rendszer fázistulajdonságainak új interpretációja [12].

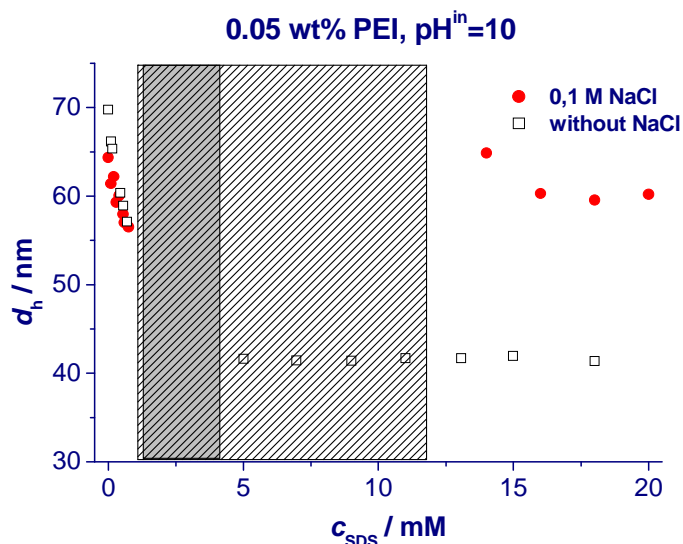
Mivel a kolloid diszperzió egy kétfázisú rendszer nemegyensúlyi állapotának tekinthető, ezért a kinetikailag stabil kolloid diszperzió képződése jól leírja a hasonló P/T elegyekben megfigyelt nemegyensúlyi állapotok létrejöttét. Például több tanulmány is megmutatta, hogy a PEI-NaDS elegy kinetikailag stabil kolloid diszperzió tartománya függ a komponensek hozzáadásának sorrendjétől, és a keverési módszerektől. Naderi és munkatársai szintén a keverési módok fázistulajdonságokra gyakorolt különböző hatását észlelték polikationok és NaDS elegyeiben [8]. Kutatások történtek arra vonatkozóan is, hogy vajon ki lehet-e terjeszteni a kolloid diszperzió koncepciót lineáris P/T rendszerekre, vagy ez csak a hiperelágazásos szerkezetű PEI-re jellemző. Mezei és munkatársai poli(vinil-amin) (PVAm) és poli(diállil-dimetil-ammonium klorid) (PDAC)- NaDS rendszereket vizsgáltak és azt tapasztalták, hogy nagy tenzid koncentrációnál negatívan töltött, kis méretű nanorészecskék keletkeznek a komponensek gyors összekeverésének hatására. Koaguláció kinetika mérések révén bizonyították, hogy a vizsgált rendszer tenzidfeleslegben kinetikailag stabil diszperzió, és nem pedig termodinamikailag stabil oldat [9,14]. Mészáros polielektrolit feleslegben is vizsgálta a PEI-NaDS rendszer termodinamikai stabilitását. Kiderült, hogy ha elég nagy a PEI molekulák töltése, akkor egy szűk összetétel tartományban polielektrolit feleslegben is képződhet elektrosztatikusan stabilizált PEI-NaDS kolloid diszperzió [15]. Ekkor a P/T nanorészecskék töltését a polielektrolit molekulák kötött tenzid által nem kompenzált töltései biztosítják.

2.4 Elektrolit jelenlétének hatása

Az inert só polielektrolit/ionos tenzid asszociátumok képződésére gyakorolt hatásának vizsgálata alapvető fontosságú, ennek következtében számos tanulmány látott napvilágot ebben a témában [6,14,16-25]. Néhány kationos tenzidet és polianiont tartalmazó rendszer esetében Thalberg és munkatársai azt tapasztalták, hogy a kétfázisú koncentráció tartomány jelentősen csökken, illetve meg is szűnik inert elektrolit hozzáadása esetén. Ez azt jelenti, hogy állandó polielektrolit koncentrációnál egy kritikus elektrolit koncentrációt elérve (*cec*) nem figyelhető meg fázisszeparáció egészen az extrém nagy sókoncentrációig, ahol maga a tenzidsó válik le (szeggregatív fázisszeparáció), nem pedig a polielektrolitot és tenzidet tartalmazó csapadék (asszociatív fázisszeparáció). A *cec* értéke függ a tenzid és a polielektrolit koncentrációjától is [6,17].

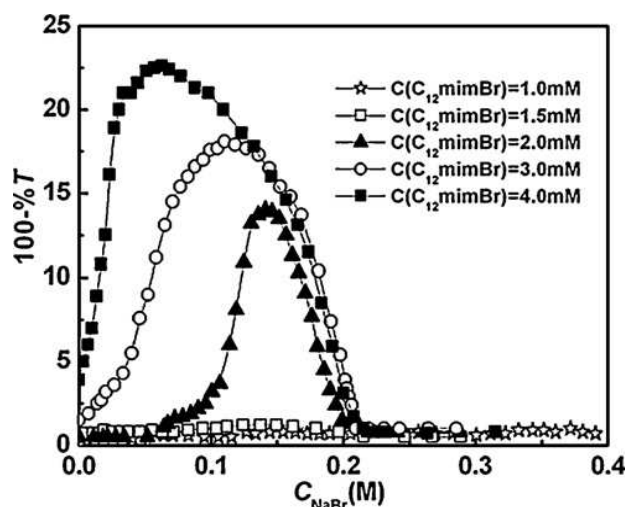
Thalberg és munkatársai polikation-anionos tenzid rendszereket vizsgálva azt észlelték, hogy PDAC (poli(diallil-dimetil-ammónium klorid))-NaDS elegyei esetén az elektrolitnak nincsen jelentős hatása a kétfázisú összetételi tartományra. Nátrium-oktil-szulfát és PDAC esetén ugyanakkor a kétfázisú összetétel tartomány kismértékű csökkenését tapasztalták elektrolit jelenlétében. A polikationok és anionos tenzidek, illetve polianionok és kationos tenzidek rendszereinek eltérő viselkedését a polielektrolit-tenzid kölcsönhatás erősségének eltéréseivel magyarázták. Eszerint a kisebb fejcsoportmérettel jellemezhető anionos tenzidek és polikationok között erősebb kölcsönhatás alakulhat ki, mint a kationos tenzidek és polianionok között (ugyanazon szénlánc hossz és a makromolekula ugyanolyan lineáris töltéssűrűsége esetén) [6].

Naderi és munkatársai különböző kationos polielektrolitok és NaDS elegyei esetében megfigyelték, hogy a kétfázisú koncentráció tartomány nő az elektrolit koncentráció növelésével. A szerzők rávilágítottak arra is, hogy a tanulmányozott rendszerek nem-egyensúlyi állapotban vannak és állapotuk időben lassan változik [8]. Hasonló eredményeket figyeltek meg Mezei és munkatársai, melyet a 6. ábra szemléltet [16]. Ezen a PEI-NaDS asszociátumok hidrodinamikai átmérője látható a tenzid koncentráció függvényében, különböző NaCl koncentráció mellett. Az elektrolit nélkül elkészített elegyekhez képest a 0.1 M NaCl–ot tartalmazók esetén megnőtt a csapadékos összetételi tartomány nagysága, valamint tenzidfeleslegben nagyobb méretű asszociátumok képződtek.



6. ábra Elektrolit hatása a PEI-NaDS asszociátumok méretére és a csapadékos koncentráció tartomány nagyságára [16]. A pHⁱⁿ a tenzidet még nem tartalmazó polielektrolit oldat pH-ját jelenti.

Voisin és Vincent érdekes megfigyeléseket tettek egy kationos polielektrolit, „Jaguar” és egy anionos tenzid (nátrium-lauril-éter-szulfonát) elegyeiben. A csapadékos tartomány növekedését tapasztalták a növekvő NaCl koncentrációval, azonban extrém nagy elektrolit tartalomnál (1 M) a kétfázisú tartomány megszűnését észlelték [18]. Az elektrolit kettős hatását figyelték meg egy kationos tenzid (1-dodecil-3-methylimidazolium bromid (C₁₂mimBr)) és nátrium-karboximetil-cellulóz (NaCMC) elegyei esetén is [21]. A rendszer turbiditásának változását mutatja be a 7. ábra a NaBr koncentráció függvényében. Jól látható, hogy a turbiditás egy maximum görbe szerint változik az elektrolit koncentráció függvényében.



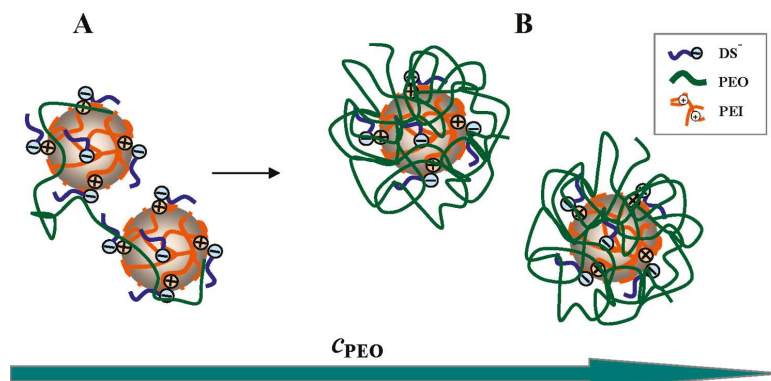
7. ábra Turbiditás (100-%T) a NaBr koncentráció függvényében 0.01 g/L NaCMC-t tartalmazó rendszerekben adott 1-dodecil-3-methylimidazolium bromid (C₁₂mimBr) koncentrációknál [21].

2.5 Polimeradalék hatása

A hétköznapi alkalmazásban álló rendszerek (sampon, tisztítószer stb.) ionos tenzideken és polielektrolitokon kívül több más komponenst pl. semleges polimereket is tartalmaznak. A multikomponensű elegyek tanulmányozása nehéz feladat az összetevők közötti különböző kölcsönhatások figyelembe vétele miatt.

Polikationok és NaDS elegyei tenzidfeleslegben elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperziót képeznek. Ez a típusú nemegyensúlyi viselkedés több lehetőséget biztosít a fázistulajdonságok szabályozására. Több tanulmány foglalkozik a keverési protokoll, elektrolit és nemionos tenzid adalék hatásával a polielektrolit-tenzid elegyek kinetikailag stabil összetétel tartományára, azonban kevés azoknak a száma, amelyek a semleges polimer jelenlétét vizsgálják.

Pojják és Mészáros különböző polimereknek PEI-NaDS nanorészecskék diszperziójára gyakorolt hatását vizsgálták [26,27]. Ha a semleges makromolekula (polietilénoxid (PEO), polivinilpirrolidon (PVP), dextrans) és a NaDS közötti kölcsönhatás tenzidfeleslegben elhanyagolható, akkor az elsődleges hatás a semleges polimer polielektrolit/tenzid nanorészecskék felszínére történő adszorpciója. Kevés mennyiségű adszorbeált polimer esetén az adszorbeálódott molekula felerősíti a kolloid P/T részecskék aggregációját a közöttük kialakuló hídkötések miatt. Azonban megfelelő mennyiségű adszorbeált polimer sztérikus stabilizálást biztosít, ami lehetővé teszi a kinetikailag stabil diszperzió megmaradását még nagy ionerősségű közegben is – ahol egyébként a PEI-NaDS nanorészecskék aggregálnának a semleges polimer nélkül. Ugyan a polimerek kolloid diszperziókra vonatkozó érzékenyítő, illetve stabilizáló hatása ismert jelenség, azonban a P/T elegyekre gyakorolt hatásuk kevésbé tanulmányozott.



8. ábra PEI-NaDS nanorészecskék PEO jelenlétében. Kevés mennyiségű adszorbeált PEO hídkötéseket hoz létre (A), a nagy felületi borítottság stabilizál (B) [27].

A polietilénoxid (PEO)-polipropilénoxid (PPO)-polietilénoxid szegmenseket tartalmazó triblokk-kopolimerek (Pluronic) a polimer felületaktív anyagok közé tartoznak. A kismolekulás analógokhoz képest előnyük, hogy a polimerek tervezhető szerkezete rendkívül sokféle megoldást tesz lehetővé. Például a hidrofób/hidrofil arány folyamatosan változtatható, illetve általában inertebbek, mint kismolekulás társaik. [28] A hidrofil PEO és hidrofób PPO szegmenseket tartalmazó polimerek amfifil szerkezetükből adódóan micellákat, illetve vezikulumokat alkothatnak. A *cmc* felett a polipropilén (PO) blokkok egy belső magot alkotnak, ezt fogja körül az etilénoxid (EO) blokkokból álló korona. Ez a szerkezet a legtöbb blokk-kopolimerre igaz, ami 30%-nál több EO-t tartalmaz híg oldatban, testhőmérsékleten. A hidrofób PO mag nem vízoldható anyagokat tud „becsomagolni”, szolubilizálni. Ezt az önasszociációs folyamatot használják ki különböző területeken. Kedvező tulajdonságaik miatt elterjedt anyagok az orvosi biológiai alkalmazásokban. Legjelentősebbek talán a gyógyszerhatóanyag eljuttatásra vonatkozó kísérletek. A hatóanyag molekulák önmagukban kevésbé oldhatóak, illetve stabilak vizes közegben, és nem kívánt hatást válthatnak ki. A hidrofil burok megvédi a hatóanyagot, illetve a nem cél sejteket és fehérjéket is. Más biológiai alkalmazásokban is szerepet játszanak: immunerősítő szerekben, égési sérülésre való krémekben, használják kemoterápiás és génterápiás kezeléseknél. [29]

A Pluronicok alkotóelemeik minősége és szerkezetük miatt érdekes és hasznos tulajdonságokkal rendelkeznek, ezért érdemes lehet megvizsgálni a Pluronicok hatását ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek asszociációjára vonatkozóan.

3. Célkitűzések

Megállapítható, hogy az irodalom nem egységes az elektrolit ellentétes töltésű polielektrolit/tenzid asszociációra gyakorolt hatását illetően. Egyes kutatócsoportok a vizsgált rendszerek csapadékos tartományának kiszélesedését, mások annak teljes megszűnését tapasztalták a növekvő ionerősség függvényében.

Kutatásaink elsődleges célja az elektrolit ellentmondásos hatásának vizsgálata, értelmezése volt. Mivel munkánk során polikation/anionos tenzid és polianion/kationos tenzid alkotta rendszerekkel is foglalkoztunk, így céljaink között szerepelt a közöttük lévő hasonlóságok és különbségek feltérképezése.

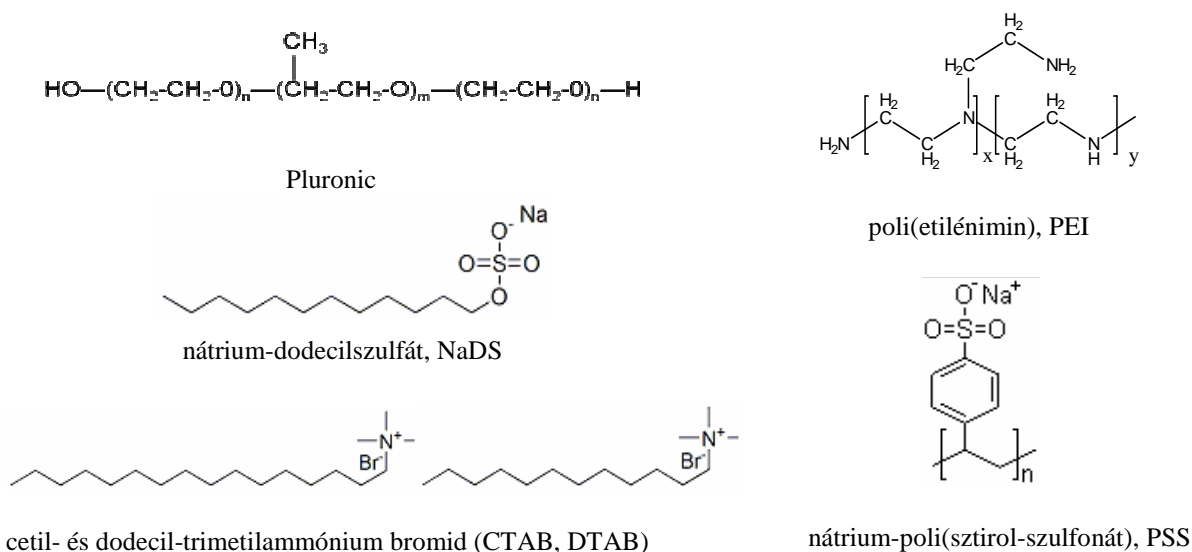
Kutatásaink másik irányvonalát a semleges polimerek polielektrolit-ionos tenzid rendszerekre gyakorolt hatása képezte. E célból egy polianion és egy kationos tenzid közötti asszociációt tanulmányoztunk egy semleges polimer jelenlétében.

4. Kísérleti rész

4.1 Felhasznált anyagok

A polielektrolitként használt nátrium-poli(sztirol-szulfonát), (PSS) egy lineáris polimer, erős polielektrolit. A mérésekhez használt PSS (Sigma Aldrich) tömeg szerinti átlagos relatív molekulatömege $1\,000\,000\text{ g mol}^{-1}$, egyes kísérleteknél $70\,000\text{ g mol}^{-1}$. A polielektrolit oldatot alkalmazása előtt dialízissel tisztítottuk. A poli(etilén-imin), azaz PEI (Sigma Aldrich termék) primer, szekunder és terciér amin csoportokat 1:2:1 arányban tartalmazó, elágazó poliamin. A dialízises tisztítás után felhasznált PEI tömeg szerinti átlagos relatív molekulatömege: $750\,000\text{ g mol}^{-1}$. Gyenge kationos polielektrolit, töltéssűrűsége legegyszerűbben a pH módosításával szabályozható. A Pluronic F-108 (Sigma Aldrich) egy polietilénoxid(PEO)-polipropilénoxid(PPO)-polietilénoxid szegmenseket tartalmazó triblokk-kopolimer (82.5% PEO), számátlag molekulatömege 14 600.

A nátrium-dodecilszulfát – NaDS, illetve SDS - (Sigma-Aldrich termék) egy anionos tenzid, cmc : 8.2 mM. A cetil (hexadecil)-, és dodecil-trimetilammónium bromid (CTAB, DTAB) szénlánc hosszukban különböző kationos tenzidek, cmc_{CTAB} : 0.92 mM, cmc_{DTAB} : 15 mM. Mindegyik típusú amfipatikus anyag felhasználás előtt benzol-etanol 1:1 arányú elegyből lett átkristályosítva. A polielektrolit-tenzid elegyek kiforralt desztillált vízzel, illetve Milli-Q vízzel készültek. A rendszerek ionerősségét NaCl hozzáadásával szabályoztam. A 9. ábrán szemléltetem a polielektrolitok és tenzidek sematikus ábráját.



9. ábra A vizsgált rendszerek alkotóelemei.

4.2 Keverési módszerek

A polielektrolit-tenzid rendszerek előállítására háromféle keverést alkalmaztam:

stop-flow keverés: Az oldatok egyenlő térfogatának összekeverését az Applied Photophysics Model RX.1000 készülékkel végeztem el. Ebben a keverési módban az oldatok 10 ms-on belül keverednek egymással.

1:1 keverés: A polielektrolit oldat és az adott koncentrációjú tenzidoldat egyenlő térfogatát egy mágneses keverőre helyezett főzőpohárba öntöttem össze, és keveréssel elegyítettem.

lassú keverés: a polielektrolit oldathoz csepegtetéssel adagoltam a vele egyező térfogatú tenzid oldatot mágneses keverés mellett.

4.3 Mérési módszerek

4.3.1 Elektroforetikus mobilitás mérés

Az elektroforetikus mobilitás meghatározására a Malvern Instruments által gyártott Malvern Zetasizer NanoZ típusú készüléket használtam. Az elektroforetikus mobilitás (u_ζ) definíciója egy E elektromos térerősségű térben mozgó v_e sebességű részecske esetén:

$$u_\zeta = \frac{v_e}{E} \quad (1)$$

A készülék az ún. M3-PALS módszert használja, a részecske sebessége a szórt fény és egy referencia fénynyaláb fáziskülönbségéből számítható.

A Henry egyenlet segítségével számítható az elektrokinetikai (vagy zeta) potenciál (ζ) értéke, melyet a cmc -nél elérhető zeta potenciál értékek (ζ_{cmc}) kiszámításához használtunk:

$$u_\zeta = \frac{\zeta \epsilon_0 \epsilon_r}{1.5 \eta f(\kappa a)}, \quad (2)$$

ahol ϵ_0 a vákuum permittivitása, ϵ_r a közeg relatív permittivitása, η a közeg viszkozitása, κ a Debye-Hückel paraméter (szimmetrikus, inert elektrolit jelenétében $\kappa^2 = 2c_{el} z^2 / (\epsilon_0 \epsilon_r kT)$, ahol c_{el} az elektrolit koncentrációja, és z az elektrolit ionjainak töltésszáma), a a részecskék sugara és $f(\kappa a)$ egy korrekciós faktor.

A méréseket $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ -on, 24 órával az elegyek elkészítése után végeztem.

4.3.2 Dinamikus fényszóródás mérés

A mérésekhez a Brookhaven dinamikus fényszóródásmérő berendezést használtam. A készülék egy BI-200SM goniométert és egy BI-9000AT (218 csatornás) digitális korrelátort tartalmaz. A használt fényforrás egy Ar-ion lézer, mely $\lambda_0=488$ nm hullámhosszon működik. A készülék az intenzitás – intenzitás-idő korrelációs függvényt méri és a Siegert összefüggés alapján konvertálja a normalizált elektromos tér autokorrelációs függvényévé. Ennek analízise a „cumulant expansion” és „CONTIN” módszerek segítségével történt. A P/T asszociátumok látszólagos diffúziós állandója (D_{app}) az átlagos relaxációs időből (első kumuláns) számítható. D_{app} rotációs és translációs mozgásokból is származhat. Abból a célból, hogy a translációs kollektív diffúziós együtthatót megkapjuk, a látszólagos diffúzió állandót extrapolálni kell a nulla szórási vektorra (q): $D_{coll}=D_{app}$ ($q \rightarrow 0$). A szórási vektor az alábbi egyenlet alapján számolható:

$$q = \frac{4n\pi}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (3)$$

ahol n az oldat törésmutatója, λ_0 az alkalmazott fény hullámhossza és θ a szórási szög. Egy polielektrolit molekula translációs diffúziós együtthatója (D_0) a polielektrolit végtelen híg oldatára extrapolálva határozható meg az alábbi egyenlet szerint:

$$D_{coll}=D_0(1+k_Dc), \quad (4)$$

ahol k_D egy konstans, c pedig a polielektrolit koncentrációja. Polielektrolit/tenzid elegyek esetében azonban c a polielektrolit-tenzid asszociátum koncentrációját jelenti egy adott kötött tenzid mennyiségnél, azaz állandó P/T részecske összetételnél. A P/T asszociátum koncentrációjának változtatása a tenzid konstans kémiai potenciáljánál azonban a gyakorlatban nagyon nehezen valósítható meg. Ahhoz, hogy a legvalószínűbb közelítést adjuk a P/T asszociátumok hidrodinamikai átmérőjének értékére, a lehető legalacsonyabb polielektrolit koncentrációt kell alkalmazni, ahol a fényszóródás mérések kiértékelése még lehetséges. Feltételezve, hogy nagyon híg rendszerben a (4) egyenletben a második tag elhanyagolható és a polielektrolit/tenzid asszociátumok gömb alakúak, a látszólagos hidrodinamikai átmérőt (d_H) az Einstein-Stokes összefüggés segítségével számítható a D_{coll} -ből:

$$D_{coll} = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_H}, \quad (5)$$

ahol k_B a Boltzmann állandó, T az abszolút hőmérséklet és η a viszkozitás.

A méréseket $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ -on végeztem. Az oldatokat mérések előtt 800 nm pórusméretű membránszűrőn szűrtem, 24 órával az elkészítésük után vizsgáltam.

4.3.3 Koaguláció kinetika mérések

A polielektrolit-tenzid asszociátumok koagulációjának sebességét Perkin Elmer Lambda 2 spektrofotométer és a hozzá szerelt stop-flow keverőegységből álló berendezés segítségével mértem. Először a polielektrolit-tenzid oldatokat készítettem el stop-flow keveréssel, majd 24 óra elteltével különböző koncentrációjú, azonos térfogatú NaCl oldatokkal elegyítettem őket szintén stop-flow keveréssel, és az abszorbancia-idő összefüggést figyeltem 480 nm-en. Monodiszperz kolloid részecskék esetén a koaguláció kezdeti szakasza másodrendű kinetikával közelíthető

$$-\frac{dn}{dt} = kn^2, \quad (6)$$

ahol k a sebességi állandó, és n a térfogategységre eső részecskék száma.

Ha az aggregálódó részecskék mérete elhanyagolható a fény hullámhosszához képest, akkor az abszorbancia (Ab) – idő (t) függvény deriválásával a koaguláció kezdeti szakaszának sebességi állandója meghatározható

$$\left[\frac{dAb}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = k^x = C \cdot k, \quad (7)$$

ahol C a primer részecskék koncentrációjától, térfogatától és optikai állandóktól függő konstans. A (7) egyenlet tehát a koaguláció kezdeti sebességének sebességi együtthatójával arányos konstans adja meg (k^x).

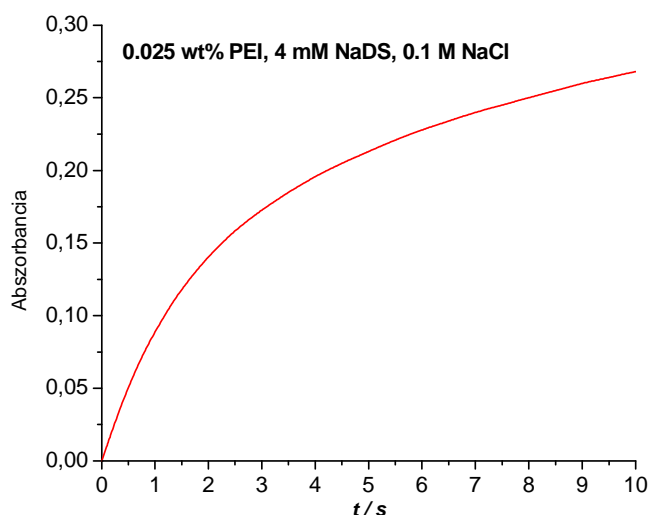
5. Eredmények és értékelés

5.1 Az elektrolit kettős hatása

5.1.1 A PEI-NaDS elegy tulajdonságai

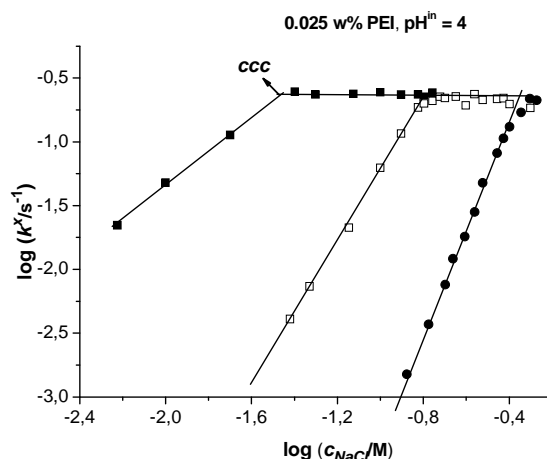
Az irodalmi áttekintésben láthattuk, hogy a PEI-NaDS asszociátumok tenzidfeleslegben kinetikailag stabil kolloid diszperziót képeznek. Elektrosztatikusan stabilizált kolloid szolok esetén az elektrolit elsődleges hatása a részecske aggregáció sebességének növelése.

Koaguláció kinetika mérések azt mutatták, hogy PEI-NaDS elegyhez adott elektrolit hatására az abszorbancia (az elegyek turbiditása) időben monoton nő. Ez látható az 10. ábrán. Az abszorbancia - idő görbékből a (7) egyenlet alapján a koaguláció kezdeti sebességének együtthatójával arányos konstanst kapunk (k^x).



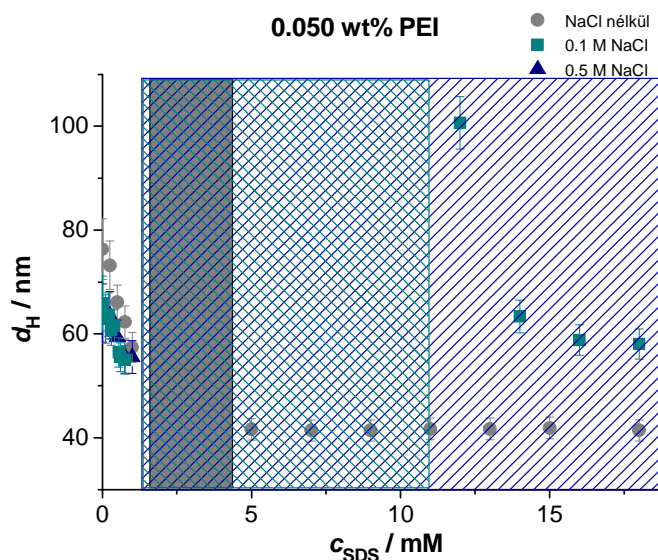
10. ábra Példa a mért abszorbancia-idő grafikonokra PEI-NaDS nanorészecskék aggregációja esetén.

A sókoncentráció logaritmusának függvényében ábrázolva a koaguláció kezdeti sebességi állandójának logaritmusát mutatja a 11. ábra. Látható, hogy az elektrolit koncentráció növekedésével a koaguláció sebessége nő, majd egy bizonyos kritikus koncentráció után konstanssá válik. Ez az eredmény jól egyezik a DLVO elmélet elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperziókra vonatkozó jóslataival [12].



11. ábra A PEI-NaDS nanorészecskék koaguláció sebességi állandójának logaritmusának függvényében különböző tenzid koncentrációknál: $c_{\text{NaDS}}=4.0$ mM (■); 5.0 mM (□) és 6.0 mM (●) [14].

Mint az a 12. ábrán látható, méréseink alapján PEI-NaDS elegyében az elektrolit mennyiségének növelésével folyamatosan nő - egészen 0.5 M sókoncentrációig - a csapadékos összetételi tartomány szélessége [16]. PVAm és PDAC NaDS-tal alkotott rendszerei esetén is só hatására szélesedik a csapadékos koncentráció tartomány [14]. Ezek alapján fontos kiemelni, hogy a csapadékos koncentráció tartomány növekedése só jelenlétében a kinetikailag stabil koncentráció tartomány csökkenésének következménye, és nem pedig az egyensúlyi fázistulajdonságokra gyakorolt hatás. Jól egyezik ezzel a tapasztalattal Thalberg megfigyelése PDAC-NaDS elegyeinél, hogy ugyanakkor, a só nem befolyásolja az egyensúlyi fázistulajdonságokat.

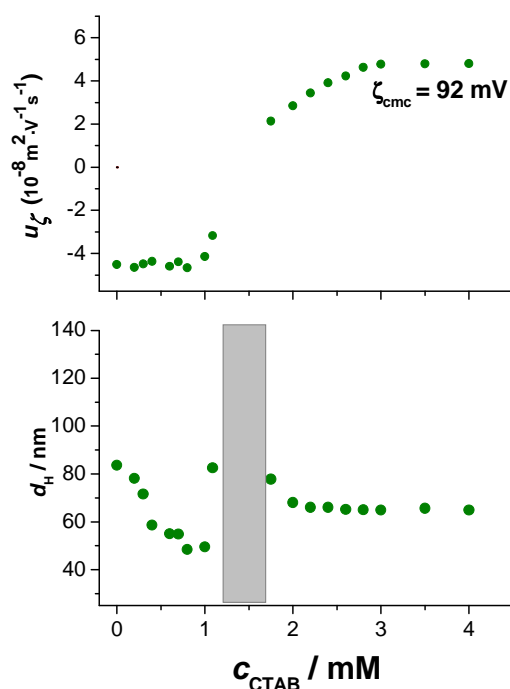


12. ábra PEI-NaDS asszociátumok hidrodinamikai átmérője (d_H) a tenzidkoncentráció függvényében NaCl nélkül, illetve 0.1 M és 0.5 M NaCl jelenlétében, $\text{pH}^{\text{in}}=10$. A szürke téglalap, illetve a sátrózott részek a csapadékos tartományt jelölik.

5.1.2 A PSS-CTAB rendszer

Az elektrolit adaléknak az előbbieken leírtakkal ellentétes hatását (vagyis a csapadékos koncentráció tartomány csökkenését, illetve megszűnését) figyelték meg Thalberg és munkatársai polianionok és kationos tenzidek elegyeinél. Ezért vizsgáltuk nátrium-poli(sztírol-szulfonát) és cetil-trimetilammónium bromid elegyeinek asszociációját, illetve az elektrolit ezekre gyakorolt hatását.

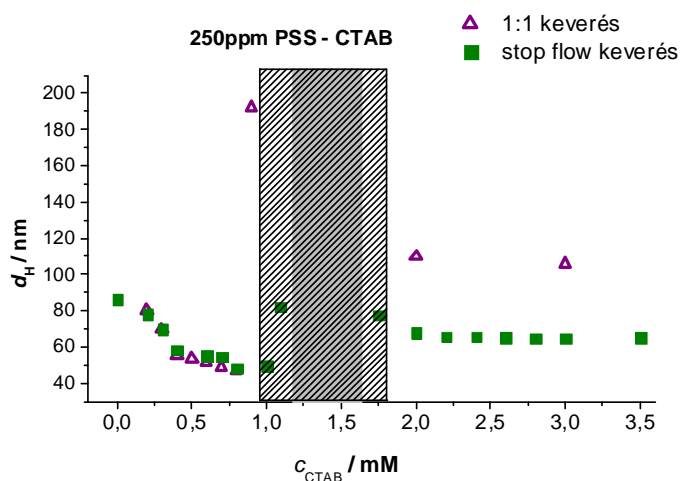
Először elektrolit nélkül készítettük el a polielektrolit-tenzid elegyeket, és vizsgáltuk elektroforetikus mobilitásukat, valamint hidrodinamikai átmérőjüket, konstans, 250 ppm PSS koncentráció mellett ($M_w=1\ 000\ 000$), az eredményeket a 13. ábrán szemléltetem. A stop-flow keverés után előállt rendszereket növekvő tenzid koncentráció szerint 3 tartományra oszthatjuk. Alacsony tenzid-polielektrolit arányoknál transzparens oldatok állíthatóak elő. Ebben a tartományban a részecskék hidrodinamikai átmérője csökken. A következő szakaszban nagyon turbid rendszereket kapunk, a tenzidmolekulák pozitív töltései kiegyenlítik a polielektrolit negatív töltéseit, az így kialakult hidrofób részecskék koagulálnak (csapadék keletkezik). Emiatt méretük nem határozható meg. A harmadik tartományba ismételen transzparens elegyek tartoznak. Ebben a koncentráció tartományban pozitív töltésű P/T asszociátumok keletkeznek, melyek töltése nő a tenzidkoncentráció növekedésével.



13. ábra A PSS-CTAB asszociátumok elektroforetikus mobilitása (u_{ζ}) és látszólagos hidrodinamikai átmérője (d_H) a tenzidkoncentráció függvényében, 250 ppm PSS. A szürke téglalap a csapadékos tartományt jelöli. A cmc -nél számított zeta potenciál értékek a Henry egyenletből adódnak. (A szimbólumok mérete összemérhető a mérés hibájával.)

Érdekes módon a részecskék átlagos mérete tenzidfeleslegben nem olyan mértékben csökken a PSS molekulák egyedi méretéhez képest, mint a polikation/NaDS elegyeinél, de újraduzzadás itt sem figyelhető meg. Az előbbi egy lehetséges magyarázata az, hogy a keverés kezdetén kialakuló lokális inhomogenitások miatt a lokális részecske aggregáció szerepe megnő, és az egyedi részecskék mellett megjelennek azok aggregátumai is. Polikation/NaDS elegyeknél azt tapasztalták, hogy a homogenizálás során megjelenő lokális részecske aggregáció hatása a polielektrolit töltésével és koncentrációjával felerősödik. Mivel a PSS egy erős polielektrolit, így várhatóan a lokális inhomogenitások hatása nagyon jelentős, ezért PSS-CTAB elegyek esetén a stop-flow keverés sem elég hatékony ahhoz, hogy egyedi (egy PSS molekulát tartalmazó) részecskék keletkezzenek [9,10].

A 13. ábra azt mutatja, hogy tenzidfeleslegben nagy a PSS-CTAB asszociátumok áttöltődésének mértéke. A jelenség hasonló a PEI-NaDS elegyeiben tapasztaltakhoz - a tenzidionok adszorbeálódnak a polielektrolit-tenzid nanorészecskék felszínén, és kinetikailag stabil diszperzió jön létre. A nemegyensúlyi viselkedés jellemzésére megnéztük a különböző keverési eljárásokkal készült elegyekben a P/T asszociátumok méretének változását a CTAB koncentráció függvényében (ld. 14. ábra).



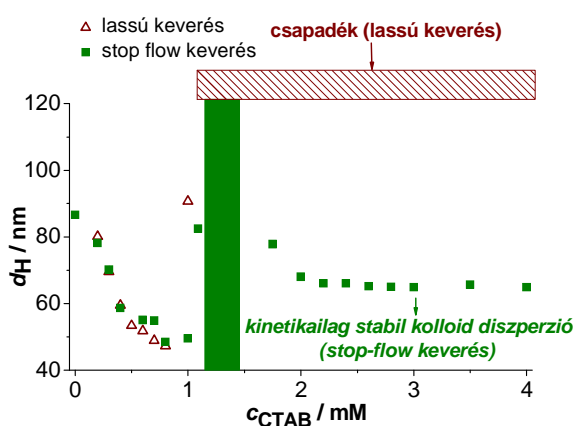
14. ábra A PSS-CTAB asszociátumok látszólagos hidrodinamikai átmérője (d_H) a tenzidkoncentráció függvényében, 250 ppm PSS. A szürke téglalap a stop-flow keveréssel készült rendszerek esetén jelzi a csapadékos tartományt, a sátrózott téglalap az 1:1 keveréssel készült rendszerekre vonatkozik. (A szimbólumok mérete összemérhető a mérés hibájával.)

Polielektrolit feleslegben egy szűk tartományban, és tenzidfeleslegben egy széles koncentráció tartományban az átlagos méretek jóval nagyobbak az 1:1 keveréssel készült elegyeknél, és a csapadékos összetételi tartomány is nagyobb. Megfigyeléseink összhangban vannak Mezei és munkatársai korábban közölt eredményeivel, melyeknél a keverés hatását

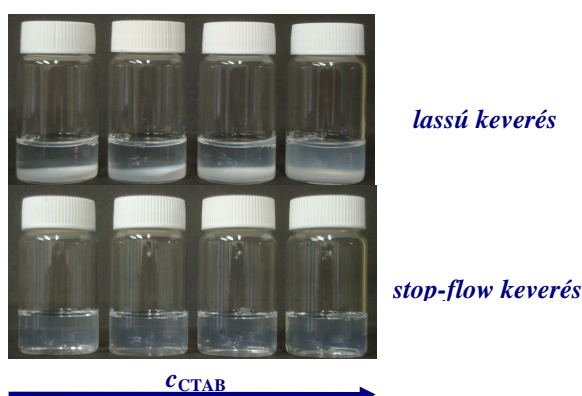
vizsgálták a PEI-NaDS asszociátum képződésre, illetve PVAm és NaDS elegyeinek tenzidfeleslegben létrejövő nemegyensúlyi állapotát vizsgálták. Mindkét esetben a kevésbé hatékony keverés alkalmazásakor a csapadékos koncentráció tartomány és a képződött P/T nanorészecskék növekedését tapasztalták [9,10].

Egy másik keverési módszer még szemléletesebb képet ad a rendszer nemegyensúlyi viselkedéséről, ez látható a 15. ábrán. Lassú keverés hatására tenzidfeleslegben csak csapadékos rendszerek keletkeznek, míg polielektrolit feleslegben a képződött asszociátumok mérete gyakorlatilag független a keverési módszertől (kivéve a turbid tartományhoz közeli koncentrációkat).

a.)



b.)

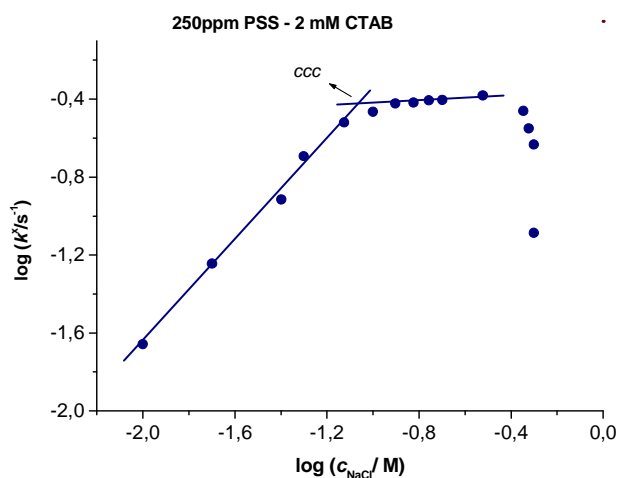


15. ábra a.) A keverés hatása a PSS-CTAB asszociátumok hidrodinamikai átmérőjére (d_H) a tenzidkoncentráció függvényében. A zöld téglalap a stop-flow keveréssel készült rendszerek esetén jelzi a csapadékos tartományt, a sátrózott téglalap a lassú keveréssel készült rendszerekre vonatkozik. (A szimbólumok mérete összemérhető a mérés hibájával.

b.) Tenzidfeleslegben készített PSS-CTAB rendszerek fotója. A felső sorban a lassú keveréssel, az alsó sorban stop-flow keveréssel készített elegyek láthatóak. A CTAB koncentráció balról jobbra nő: 2.5; 3.0; 3.5; 4.0 mM CTAB. $c_{PSS} = 0.025$ wt%

A kísérletek megerősítették feltevéseinket, hiszen egy termodinamikailag stabil rendszer állapota nem függ attól, hogy azt hogyan értük el. Itt viszont azt tapasztaltuk, hogy bizonyos tenzidkoncentráció tartományban a rendszer végső állapota függ az előállítás módjától. A vizsgálat azt is megmutatta, hogy polielektrolit feleslegben is képződik diszperzió egy szűk CTAB koncentráció tartományban.

Annak eldöntésére, hogy elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperzió képződésének tulajdonítható-e a nemegyensúlyi viselkedés elvégeztük a PSS-CTAB elegyek kinetikai stabilitásának vizsgálatát 2 mM CTAB és 250 ppm PSS koncentráció mellett 0.01-1.5 M NaCl koncentráció tartományban. A 16. ábrán a k^x állandó logaritmus szerepel a NaCl koncentráció logaritmusának függvényében. Jól látható, hogy a tenzidfeleslegben képződő PSS-CTAB nanorészecskék aggregációjának sebessége fokozatosan növekszik az elektrolit koncentráció emelésével a kritikus koagulációs elektrolit koncentrációig (lassú koaguláció). A ccc felett konstanssá válik a koagulálás sebessége (gyors koaguláció). Polikation/NaDS elegyeknél hasonló görbéket figyeltek meg, amelyek egyértelműen elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperzió képződésére utalnak a DLVO elmélet alapján [14].



16. ábra A PSS-CTAB asszociátumok koagulációjának kezdeti szakaszához tartozó sebességi együttható logaritmus a NaCl koncentráció logaritmusának függvényében.

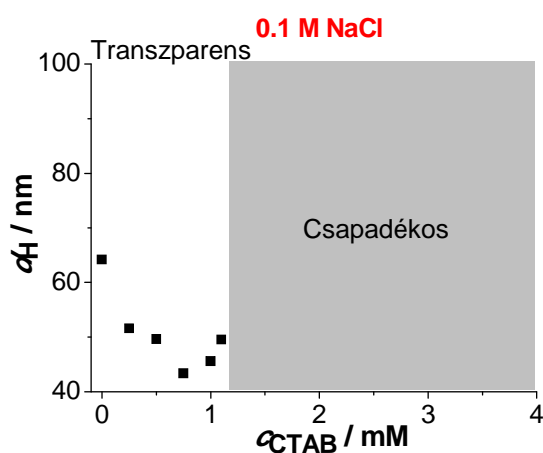
Nagyobb sókoncentrációknál az elektrolitnak az eddig tárgyaltaktól eltérő hatása érvényesül. Ebben a tartományban a koaguláció kezdeti sebessége csökken az elektrolit mennyiségének növekedésével. Ez az a tartomány, ahol elkezdi érvényesülni a só egyensúlyi fázistulajdonságokra gyakorolt hatása, a jelenség indirekt visszahat a koaguláció sebességére. Még nagyobb elektrolit koncentrációknál nem is mérhető k^x , hiszen kis turbiditású, praktikusán víztiszta PSS-CTAB elegyek keletkeznek. A jelenség azzal értelmezhető, hogy a

megnövekedett elektrolit hatására a kötött tenzid mennyisége jelentősen lecsökkenhet. A következő fejezetben visszatérünk ennek értelmezésére.

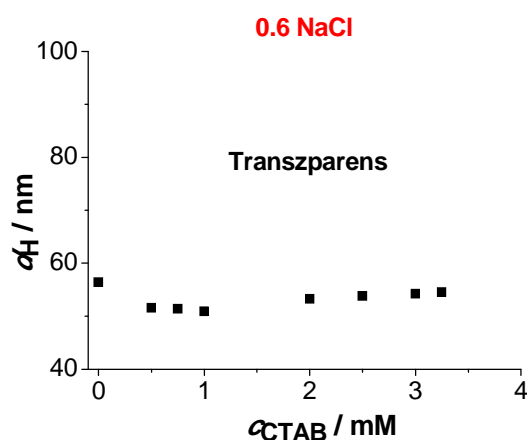
Eddig a só előre elkészített P/T elegyekre vonatkozó hatását vizsgáltuk. A következőkben azt nézzük meg, hogy az elektrolitot is tartalmazó tenzid, illetve polielektrolit oldatokat összekeverve, milyen változásokat tapasztalunk az elektrolitot nem tartalmazó rendszerekhez képest.

A PSS-CTAB rendszereket 0.1 M és 0.6 M elektrolit jelenlétében is elkészítettük. Az eredményeket a 17. ábrán szemléltetem. A NaCl-ot nem tartalmazó rendszerekhez képest a 0.1 M sót tartalmazó elegyekben nőtt a csapadékos tartomány nagysága (tenzidfeleslegben csak csapadékos rendszerek keletkeztek). A teljes tenzidkoncentráció tartományban transzparens oldatokat kapunk, amikor 0.6 M sót is tartalmaz a rendszer. Az asszociátumok mérete közel egyforma a különböző tenzid koncentrációknál. Ebben az esetben a P/T asszociátumok mérete csak kis mértékben változik a tenzidkoncentrációval.

a.)

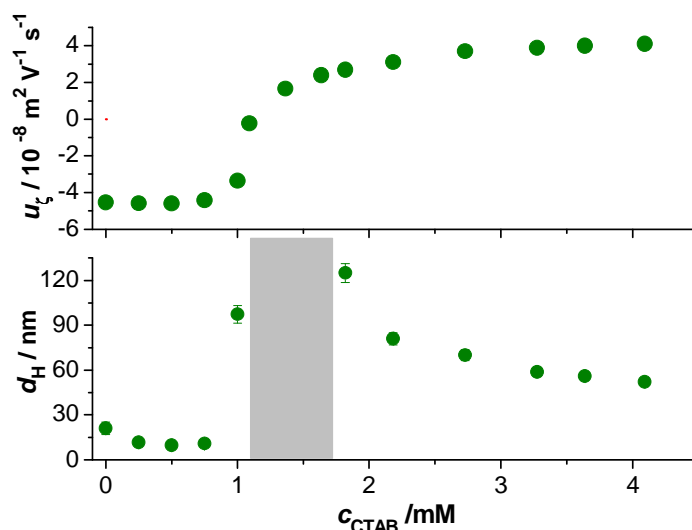


b.)



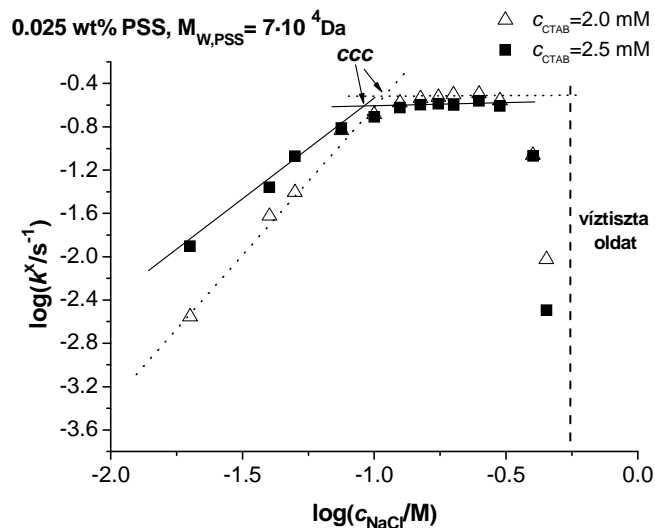
17. ábra PSS-CTAB asszociátumok átlagos mérete (d_H) a tenzidkoncentráció függvényében. A szürke téglalap a csapadékos tartományt jelöli. a.) 0.1 M NaCl esetén b.) 0.6 M NaCl esetén. (A szimbólumok mérete összemérhető a mérés hibájával.)

A PSS-CTAB elegyeket elkészítettük kisebb molekulatömegű ($M_w=70\ 000$) PSS-t alkalmazva konstans, 250 ppm koncentrációban. A 18. ábrán látható a keletkezett asszociátumok hidrodinamikai átmérője és elektroforetikus mobilitása a CTAB koncentráció függvényében. Kis tenzid koncentrációknál és tenzidfeleslegben is transzparens rendszerek keletkeztek. Az utóbbi tartományban jelentősen áttöltött, tenzid koncentrációtól függetlenül közel egyforma méretű asszociátumok képződtek, melyek mérete nagymértékben meghaladja az egyedi PSS molekulák méretét. Míg a nagyobb molekulatömegű PSS-t tartalmazó elegyekben tenzidfeleslegben képződött nanorészecskék átlagos mérete kisebb volt, mint a PSS molekulák egyedi mérete, itt ennek ellenkezőjét tapasztalhatjuk. A kisebb molekulatömegű PSS-ből készített elegyekben nagyobb koncentrációban voltak jelen az egyedi részecskék. Mivel a részecskék koncentrációjának négyzetével arányos az egyedi részecske aggregáció sebessége, így a lokális aggregáció szerepe jelentős, ennek következtében nagyobb aggregátumok keletkeznek.



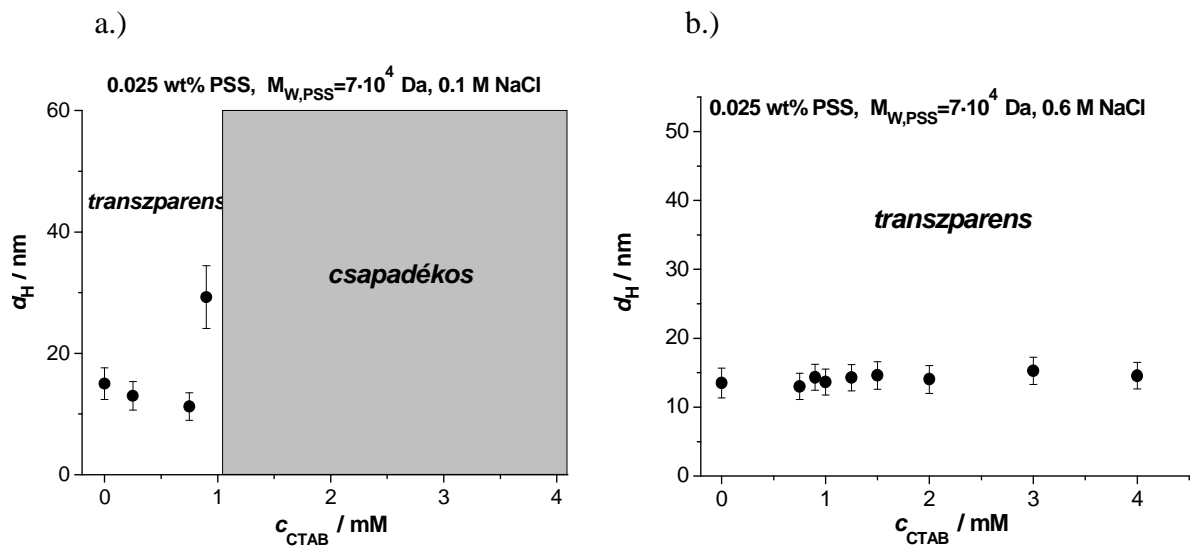
18. ábra A PSS-CTAB asszociátumok elektroforetikus mobilitása (u_e) és látszólagos hidrodinamikai átmérője (d_H) a tenzidkoncentráció függvényében, 250 ppm PSS ($M_w=70\ 000$). A szürke téglalap a csapadékos tartományt jelöli. (A szimbólumok mérete összemérhető a mérés hibájával.)

A PSS-CTAB elegyek kinetikai stabilitásának vizsgálatára koaguláció kinetikai méréseket végeztünk. Tenzidfeleslegben (2 mM és 2.5 mM CTAB koncentrációnál) készített PSS-CTAB elegyekhez kis mennyiségű elektrolitot adva a rendszer turbiditása nő. Bizonyos NaCl tartalomtól kezdődően azonban víztiszta elegyek keletkeznek. A 19. ábrán látható eredmény hasonló a fentebb ismertetettekhez: az ionerősség növekedésével a koaguláció sebessége nő, majd a ccc -t elérve közel konstanssá válik. Szintén megfigyelhető a koaguláció sebességének csökkenése még nagyobb elektrolit koncentrációknál.



19. ábra A PSS-CTAB asszociátumok koaguláció sebességi együtthatójának logaritmusának függvényében, 2 mM és 2.5 mM CTAB esetén.

Az elektrolit jelenlétének hatását vizsgálva a csapadékos koncentráció tartomány nagyságára a 20. ábrán látható eredményeket kaptuk. A só nélküli elegyekhez képest a 0.1 M és 0.6 M NaCl-ot tartalmazó rendszerek esetén rendre a kétfázisú tartomány nagyságának növekedését, majd teljes megszűnését tapasztaltuk, hasonlóan a nagyobb molekulatömegű PSS-tal készült elegyekhez.



20. ábra PSS-CTAB asszociátumok átlagos mérete (d_H) a tenzidkoncentráció függvényében. A szürke téglalap a csapadékos tartományt jelöli. a.) 0.1 M NaCl esetén b.) 0.6 M NaCl esetén.

5.1.3 Az elektrolit hatásának értelmezése

Az eddigi eredmények fényében felmerül, hogy hogyan befolyásolja az elektrolit a polielektrolit-tenzid elegyek fázistulajdonságait?

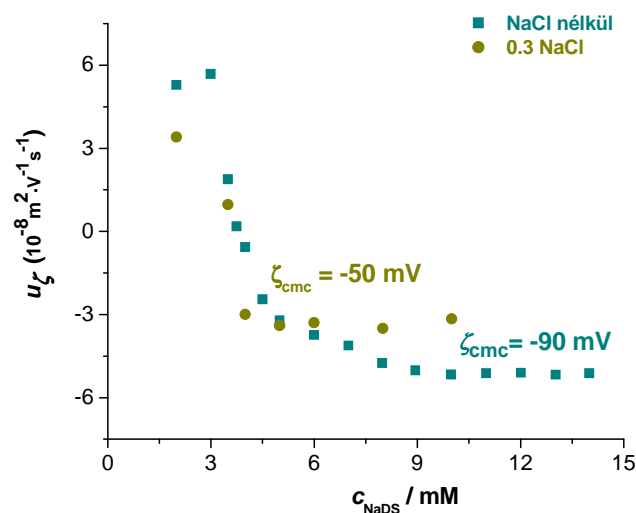
Az elektrolit befolyással van a kinetikai stabilitásra és az egyensúlyi fázistulajdonságokra:

1. Mivel az elektrolit hat a kolloid diszperziók állandóságára, ezért a P/T asszociátumokból álló kolloid diszperzió stabilitását is befolyásolja.

2. Ismert, hogy az elektrolit hat a polielektrolithoz kötött tenzid mennyiségére is. Az ionerősség növekedésével csökken a kötés hajtóereje. Ennél még fontosabb, hogy az ionos tenzidek *cmc*-je a sókoncentrációval csökken, így a *cmc*-nél elérhető maximális kötött tenzidmennyiség is csökken (mivel a tenzidkötési izoterma egy monoton növekvő függvény).

3. Másrészt tudjuk, hogy az amfipatikus anyagok oldhatóságát is jelentősen befolyásolja az oldat elektrolit tartalma. Bizonyos sókoncentráció felett a tenzid kiválik az oldatból (szegregatív fázisszeparáció), ennél nagyobb sókoncentrációknál már nem csökken tovább a kötött tenzid mennyisége.

Ahogy korábbi kutatásokból láthattuk, tenzidfeleslegben a PEI-NaDS nanorészecskék elektrolit hatására aggregálódnak. A rendszer az elektrosztatikusan stabilizált kolloid szolok sajátosságait mutatja.



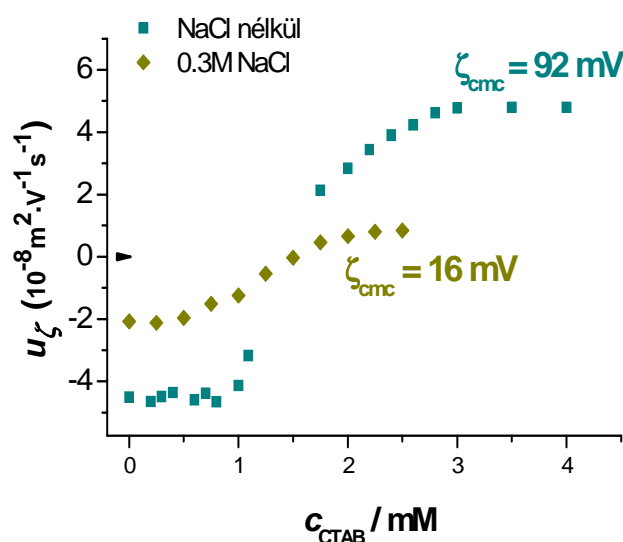
21. ábra Az elektroforetikus mobilitás (u_{ζ}) a tenzidkoncentráció függvényében, 250 ppm PEI, pH=4. A *cmc*-nél számított zeta potenciál értékek a Henry egyenletből adódnak.

PEI-NaDS elegyek só jelenlétében, illetve hiányában végzett elektroforetikus mobilitás vizsgálatából kiderült, hogy 0.3 M sókoncentráció esetén a PEI-NaDS részecskék mobilitása, így a kötött tenzid mennyisége is csak kis mértékben csökken az elektrolitot nem tartalmazó rendszerekéhez képest (ld. 21. ábra). Az összehasonlítás alapjául a micellaképződés miatt közel konstans értékre beálló mobilitásértékeket vettük. A *cmc*-hez tartozó zeta potenciál értéke -90 mV-ról -50 mV- ra változik, ami arra utal, hogy a PEI és a NaDS között erős a kölcsönhatás.

Ugyanakkor a NaDS oldhatósága is korlátozott NaCl-ban: 0.6 M elektrolit koncentráció esetén már kiválik az oldatból 4 mM NaDS koncentrációnál. Ebből az következik, hogy PEI-NaDS (és polikation/NaDS) elegyeknél a polielektrolithoz kötött tenzid mennyisége nem csökkenthető nagymértékben NaCl hozzáadásával.

Ennek bizonyítéka, hogy PEI-NaDS elegyen az ionerősség növekedésével a csapadékos koncentráció tartomány egyre szélesebb lesz, és nem lehet elektrolit hozzáadásával visszaszorítani a csapadék kiválását. Ebben az esetben tehát a sónak csak az első, a kinetikai stabilitásra gyakorolt hatása figyelhető meg.

Vizsgálatainkból kiderült, hogy a PSS-CTAB asszociátumok is kolloid diszperziót képeznek tenzidfeleslegben, mely kinetikai stabilitása csökken elektrolit hozzáadása esetén. Tehát ennél a rendszerenél is megfigyelhető a só elsődleges hatása, a kinetikailag stabil koncentráció tartomány csökkentése.

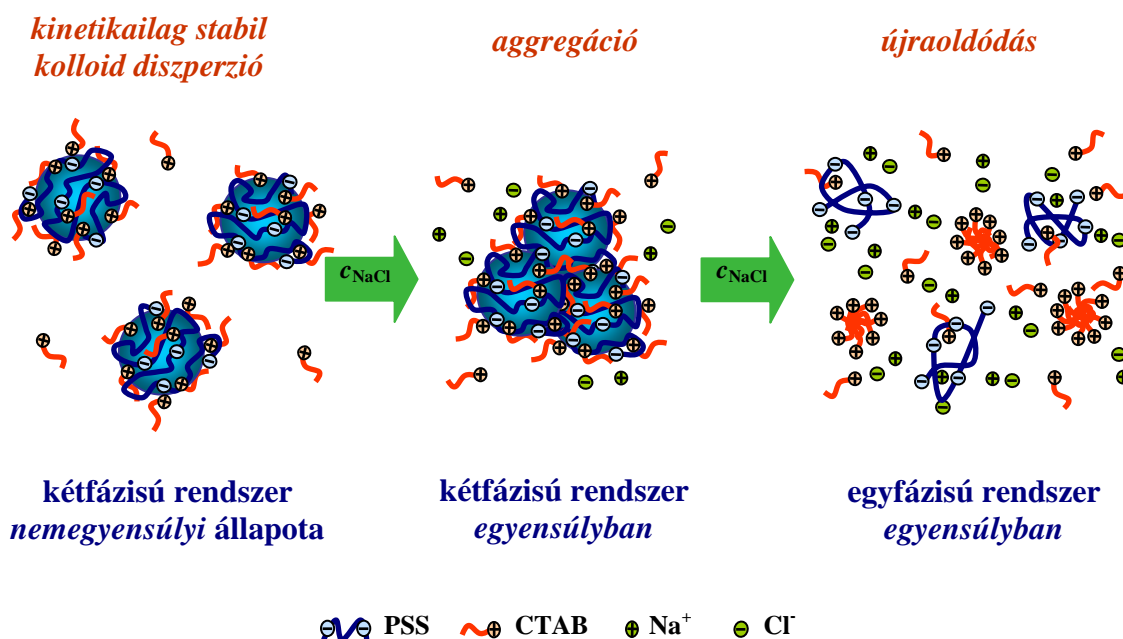


22. ábra A PSS-CTAB asszociátumok elektroforetikus mobilitása (u_{ζ}) a tenzidkoncentráció függvényében, 100 ppm PSS. A *cmc*-nél számított zeta potenciál értékek a Henry egyenletből adódnak.

A 22. ábra NaCl nélküli, illetve 0.3 M elektrolitot tartalmazó, PSS-CTAB elegyek elektroforetikus mobilitását mutatja a tenzidkoncentráció függvényében. Jól látható, hogy a *cmc*-hez tartozó zeta potenciál értéke 92 mV-ról 16 mV-ra csökkent. Ez a kötött tenzid mennyiségének jelentős csökkenését jelzi, ami arra utal, hogy a tenzid kötés hajtóereje sokkal a PEI-NaDS elegyében tapasztaltakhoz képest.

Másfelől a CTAB sokkal jobban oldható (akár 2 M-ig is) NaCl oldatban, mint a NaDS.

Ezek alapján várható, hogy egy bizonyos elektrolit koncentráció felett oly mértékben lecsökken a kötött tenzid mennyiség, hogy P/T asszociátumban gazdag csapadék kiválása nem figyelhető meg. Kísérleteink megerősítik ezt a feltevést. A 0.6 M elektrolitot tartalmazó P/T elegyek víztiszták voltak a teljes tenzidkoncentráció tartományban. Másrészt a koaguláció kinetika mérésekből adódó görbe harmadik szakasza (ahol a koaguláció kezdeti sebessége fokozatosan csökken a növekvő ionerősségnél) is jelzi a só hatását a kötött tenzid mennyiségére. E szakasz utáni részen, ahol nem mérhetünk, mert a turbiditás annyira lecsökken, egyfázisú termodinamikailag stabil oldat keletkezik. Tehát PSS-CTAB elegyeknél az elektrolit kinetikai és egyensúlyi fázistulajdonságokra gyakorolt hatása is jelentkezik. Utóbbi hatás megfigyeléséhez szükséges, hogy a P/T elegyhez hozzáadott elektrolit jelentősen csökkentse a kötött tenzid mennyiségét, ugyanakkor a tenzid oldhatósága elegendően nagy maradjon. Eredményeink összefoglalását a 23. ábra tartalmazza.

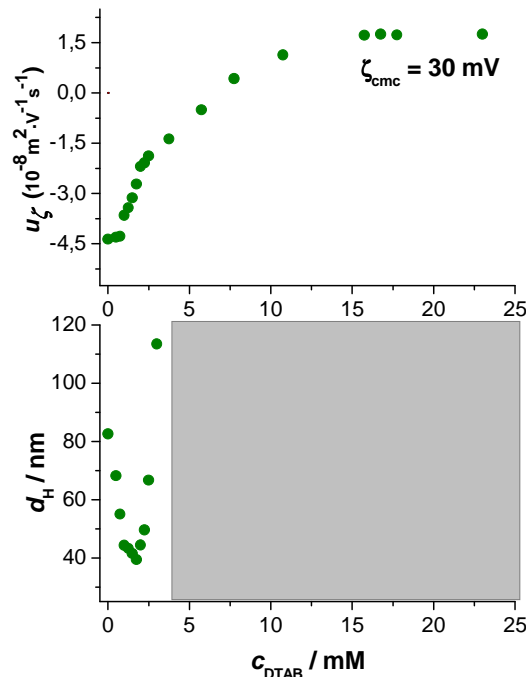


23. ábra Az elektrolit kettős hatásának szemléltetése: kis, illetve átmeneti sókoncentrációknál a kolloid diszperziók kinetikai stabilitását csökkenti, nagy elektrolit koncentrációknál az egyensúlyi fázistulajdonságokra hat.

5.2 A PSS-DTAB rendszer

Az elektrolit hatását PSS és egy kisebb szénláncosszú tenzid, a DTAB asszociációjára is vizsgáltuk. A kísérleteket először elektrolit hozzáadása nélkül végeztük, minden esetben 1 000 000 átlagos relatív molekulatömegű PSS-t használva.

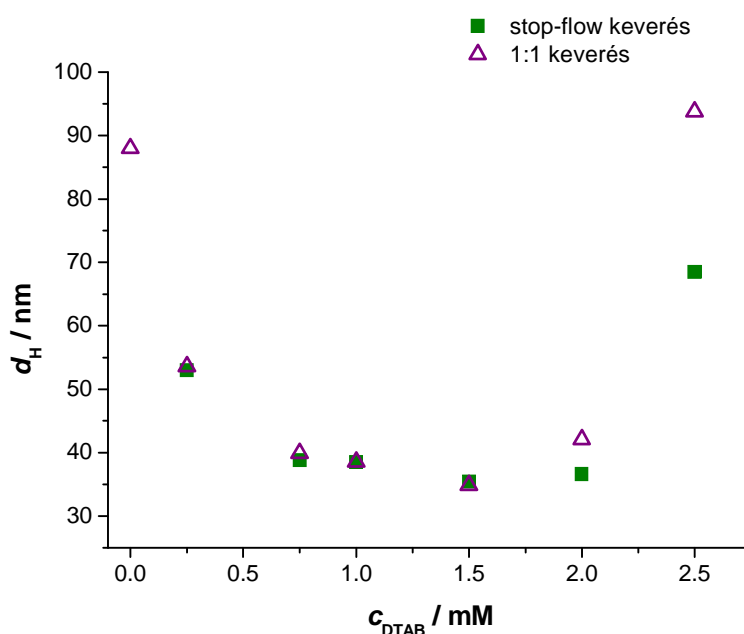
A 24. ábrán a vizsgált stop-flow keveréssel készített PSS-DTAB asszociátumok elektroforetikus mobilitását és látszólagos hidrodinamikai átmérőjét láthatjuk a tenzidkoncentráció függvényében, 250 ppm konstans PSS koncentrációnál. Alacsony tenzid-polielektrolit arányoknál transzparens oldatokat kapunk. Ebben a tartományban a részecskék elektroforetikus mobilitása negatív. Mivel a tenzid molekulák a szulfonát csoportokhoz kötnek, és ezzel csökken a polielektrolit negatív töltéseinek (a kötőhelyeknek) mennyisége, ezért az amfipatikus anyag koncentrációjának növelése következtében csökken a P/T asszociátum elektroforetikus mobilitása (abszolútértékben). A töltésátváltás 5 és 7 mM DTAB koncentráció között valósul meg, de nagy tenzidfeleslegnél is csak viszonylag kismértékű az áttöltődés a PSS-CTAB elegyekhez képest. Ennek megfelelően PSS-DTAB elegyeknél nem képződött elektrosztatikusan stabilizált koloid diszperzió.



24. ábra A PSS-DTAB asszociátumok elektroforetikus mobilitása (u_{ζ}) és látszólagos hidrodinamikai átmérője (d_H) a tenzidkoncentráció függvényében, 250 ppm PSS. A szürke téglalap a csapadékos tartományt jelöli. (A szimbólumok mérete összemérhető a mérés hibájával.) A *cmc*-nél számított zeta potenciál értékek a Henry egyenletből adódnak.

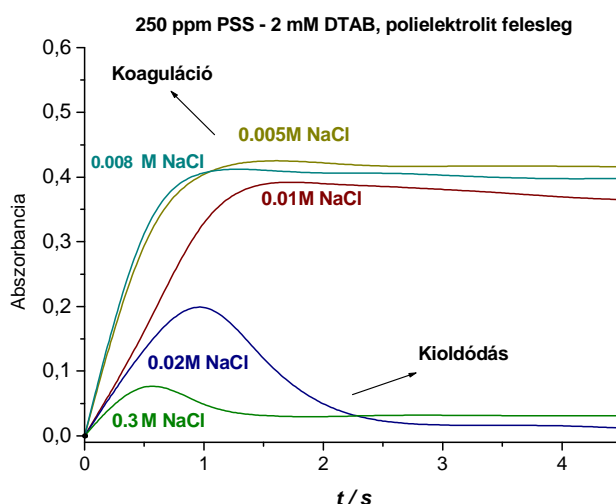
A látszólagos hidrodinamikai átmérő – tenzidkoncentráció függvényei alapján a részecskék átlagos mérete kis tenzidkoncentrációknál egy szűk koncentrációtartományban 1.75 mM-ig csökken, majd a DTAB koncentrációjának növelésével növekszik (3 mM-ig). Az ezt követő csapadékos tartományban nem lehet fényszóródás méréseket végezni.

Polikation-NaDS elegyekben polielektrolit feleslegben is létrejöhet diszperzió, ha a polielektrolit töltése és a kötött tenzid mennyisége elegendően nagy [15]. Egy egyszerű kísérlettel megvizsgálható, hogy vajon PSS-DTAB elegyek esetén is megfigyelhető-e ez. Mivel a kolloid diszperziók nemegyensúlyi rendszerek, ezért állapotuk függ az előállítás módjától. Kétféle elkészítési módot próbáltam ki, 1:1 keverést és stop-flow keverést. Ezután vizsgáltam a keletkezett részecskék méretét. A 25. ábra szerint egy szűk (>2 mM) DTAB koncentráció tartomány esetén várható elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperzió keletkezése, mivel ebben a tartományban nagyobb aggregátumok keletkeznek a kevésbé hatékony keveréssel, hasonlóan a PSS-CTAB és a PEI-NaDS elegyeknél megfigyeltékhez [10]. A 2 mM-nál kisebb tenzid koncentrációjú elegyeknél nem függ a végső állapot a keverés típusától, így azok termodinamikailag stabil rendszerek.



25. ábra A PSS-DTAB asszociátumok hidrodinamikai átmérője (d_H) a tenzidkoncentráció függvényében kétféle keverés alkalmazása esetén. (A szimbólumok mérete összemérhető a mérés hibájával.)

Annak érdekében, hogy bebizonyosodjon feltevésünk a PSS-DTAB elegyek polielektrolit feleslegben létrejött diszperzió jellegére vonatkozóan, koaguláció kinetika méréseket is végeztünk. Kevés só hatására a PSS-DTAB részecskék koagulálnak, azonban a 0.02 M elektrolit koncentrációnál töményebb rendszerek turbiditása kezdeti növekedés után rövid idő alatt közel zérusra csökken, ahogy az a 26. ábrán látható.



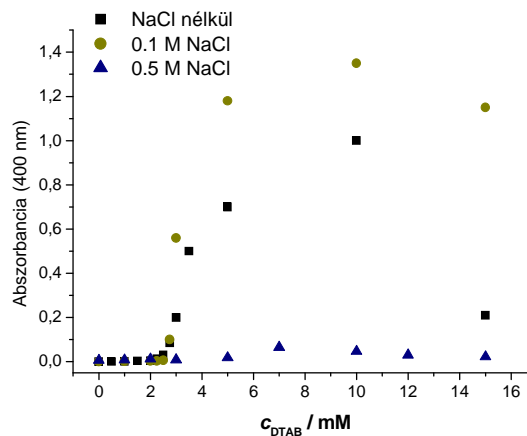
26. ábra Abszorbanancia-idő görbék PSS-DTAB rendszerre, polielektrolit feleslegben.

A PSS-DTAB elegyeket elektrolit jelenlétében elkészítve azt tapasztaltuk, hogy a 0.5 M elektrolitot tartalmazó elegyek transzparensnek a teljes tenzidkoncentráció tartományban, már termodinamikailag stabil oldatot képeznek. Ez a végső állapot az előállítás módjától független: P/T részecskékből álló csapadékot is fel lehet oldani ilyen töménységű sóoldatban. Ez azért lehetséges, mert az elektrolit ebben a koncentráció tartományban elsődlegesen az egyensúlyi fázistulajdonságokra hat. Vagyis az elektrolit kettős hatása itt is érvényesül. Kis koncentrációban csökkenti a kolloid diszperzió stabilitását, nagyobb koncentrációban a kötött tenzid mennyiségét csökkenti.

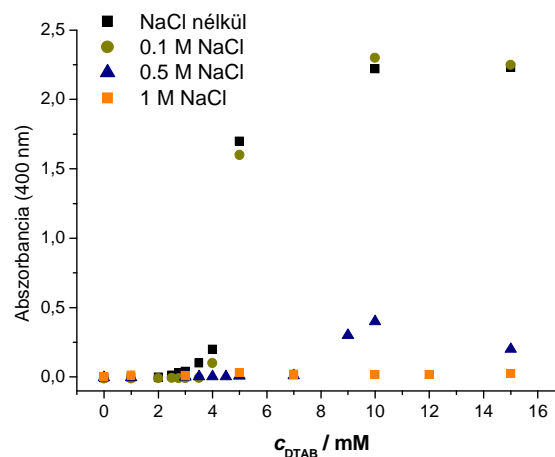
Két másik (100 ppm és 500 ppm) polielektrolit koncentráció mellett is megvizsgáltuk a kinetikailag stabil koncentráció tartomány nagyságának változását elektrolit hatására. Azt tapasztaltuk a 100 ppm PSS-t tartalmazó elegyekben alacsony polielektrolit/tenzid arányoknál, hogy kevés só (30 mM) hatására nőtt a kétfázisú tartomány nagysága, azonban több, 100 mM NaCl esetén csökken. A jelenség hasonló a PSS-CTAB elegyekben tenzidfeleslegben megfigyeltekhez. Mindkét polielektrolit koncentrációnál a só nélkül készített elegyekhez képest, a 0.1 M és 0.5 M NaCl-ot tartalmazó rendszerekben csökkent a

csapadékos tartomány nagysága polielektrolit feleslegben. Feltételezhető, hogy ezekben az esetekben az elektrolit egyensúlyi fázistulajdonságokra gyakorolt hatása érvényesül. Turbiditás méréseket is végeztünk 100 és 500 ppm PSS koncentrációknál, melyek eredményeit az 27. ábra mutatja. Látható, hogy 0.1 M elektrolit hatására az elegyek abszorbanciája hasonló tendenciát követ, mint az elektrolitot nélkülöző elegyeké: adott tenzidkoncentrációtól kezdődően jelentősen megnő, ami csapadék keletkezésére utal. Az 500 ppm PSS-t tartalmazó rendszereknél ez a „megugrás” eltolódik a nagyobb DTAB koncentrációk irányába. 0.5 M NaCl mellett a 100 ppm PSS felhasználásával készült elegyek transzparenssek. Ennél is nagyobb NaCl koncentráció (1 M) esetén az 500 ppm PSS-t tartalmazó elegyek is átlátszóak.

a.)



b.)



27. ábra Különböző mennyiségű (100 ppm (a), 500 ppm (b)) polielektrolitot tartalmazó PSS-DTAB elegyek turbiditásának változása a DTAB koncentráció függvényében, különböző NaCl koncentrációk mellett.

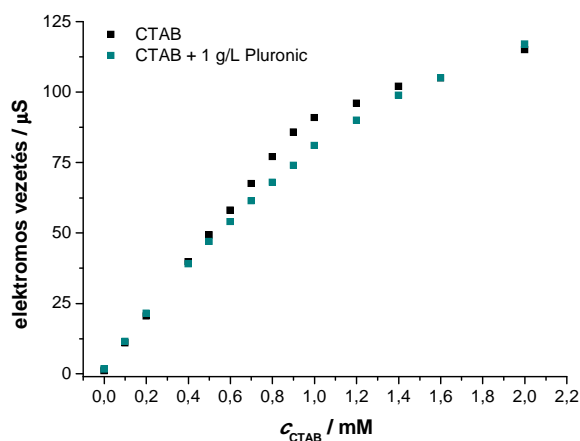
Fontos eredmény, hogy a polikation/NaDS, illetve PSS-CTAB elegyekkel szemben, PSS-DTAB rendszerek esetén nem sikerült tenzidfeleslegben diszperziót létrehozni. Ez azzal magyarázható, hogy nagy tenzidkoncentrációk esetén a P/T asszociátumok áttöltődése kismértékű. Példaként említhető, hogy a *cmc*-nél elérhető P/T nanorészecskék zeta potenciál értéke PSS-DTAB elegy esetén ~30 mV, míg PEI-NaDS elegyre ~ -90 mV, és PSS-CTAB nanorészecskék esetén ~92 mV [16]. Mindez arra utal, hogy a PSS-DTAB részecskén történő tenzidadszorpció hajtóereje kis mértékű, így a részecskék nem rendelkeznek elegendően nagy felületi töltéssűrűséggel ahhoz, hogy diszperziójuk elektrosztatikus stabilizálása megvalósulhasson.

Hasonlóság mutatkozik azonban az alkil-trimetilammónium bromidok között abban, hogy elektrolit hatására a polielektrolithoz kötődött mennyiségük jelentősen csökkenthető. Mindkét típusú tenzid még viszonylag tömény NaCl oldatban is oldható. Ezeknek a tulajdonságoknak köszönhetően, így CTAB és DTAB esetén is megfigyelhető az elektrolit egyensúlyi fázistulajdonságokra gyakorolt hatása.

5.3 Polimeradalék hatásának vizsgálata

Az irodalomban található felfedezés alapján – miszerint PEI-NaDS kolloid diszperzióját bizonyos polimerek megfelelő mennyiségben képesek stabilizálni – kísérleteket végeztünk polianion – kationos tenzid rendszerekre vonatkozóan.

A polielektrolit - ionos tenzid - semleges makromolekula tartalmú multikomponensű rendszerek vizsgálata előtt, fontos tisztázni az összetevők közötti kölcsönhatásokat. Elektroforetikus mobilitás és fényszórás mérések alapján a PSS és a Pluronic közötti kölcsönhatás elhanyagolható. Ugyanakkor számottevő lehet az ionos tenzid asszociációja semleges polimerekkel is. Utóbbi folyamat egyszerűen követhető az elektromos vezetés mérésével konstans polimer tartalommal bíró tenzidoldatoknál. (ld.: 28. ábra). Számításaink alapján a Pluronic-hoz kötődő CTAB mennyisége 0.5 mM egyensúlyi tenzid koncentráció alatt elhanyagolható.



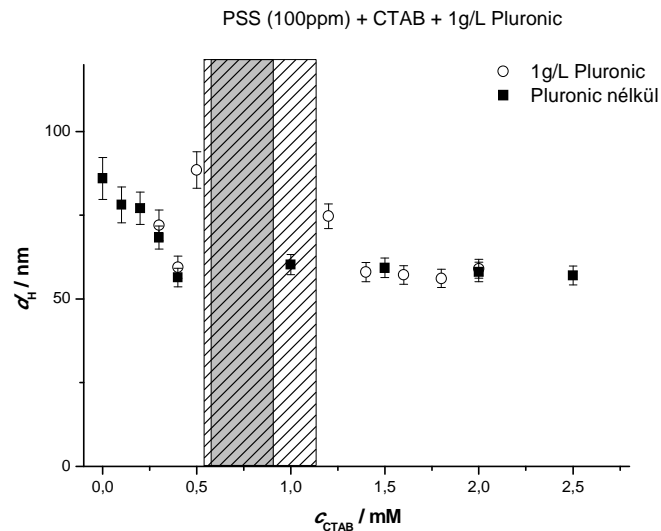
28. ábra Elektromos vezetés a tenzid koncentráció függvényében, Pluronic nélkül, illetve 1 g/L Pluronic jelenlétében.

Ezt követően a stop-flow keveréssel készített 1 g/L Pluronicot és 100 ppm PSS-t tartalmazó P/T elegyek elektroforetikus mobilitásának és hidrodinamikai átmérőjének vizsgálata következett. Az eredmények a 29. ábrán láthatók.

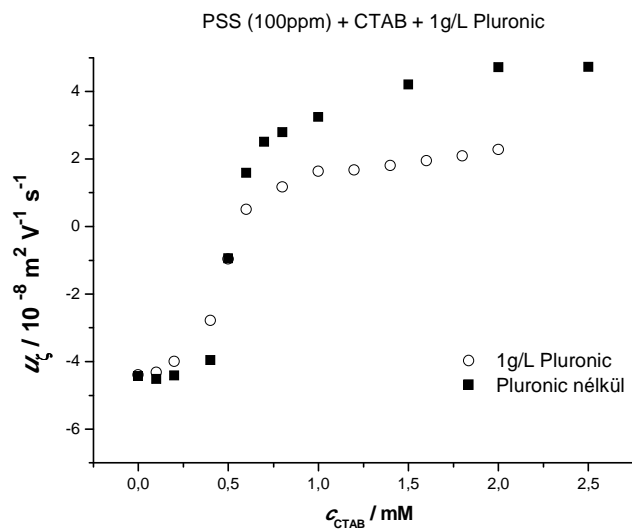
Az 1 g/L Pluronicot tartalmazó PSS-CTAB elegyek 0-0.4 mM és 1-2 mM tartományokban transzparensnek, a köztes tenzid koncentrációknál nagyon turbid és/vagy csapadékos rendszerek. Alacsony tenzid-polielektrolit arányoknál a P/T nanorészecskék mérete és mobilitásuk csökken a tenzid koncentráció függvényében. Tenzidfeleslegben ugyanakkor közel egyforma méretűek, mobilitásuk a kísérleti hibán belül állandónak tekinthető. Jelen rendszert összehasonlítva a Pluronic nélkül készített elegyekkel a

következők figyelhetők meg: a csapadékos koncentráció tartomány nagyobb, a hidrodinamikai átmérő értékekben nem látható változás, tenzidfeleslegben kisebb mobilitás értékek adódnak, mint a Pluronicot nem tartalmazó elegyekben.

a.)



b.)



29. ábra A PSS-CTAB asszociátumok a.) látszólagos hidrodinamikai átmérője (d_H) és b.) elektroforetikus mobilitása (u_ζ) a tenzidkoncentráció függvényében Pluronic nélkül és 1 g/L Pluronic jelenlétében, 100 ppm PSS. A szürke téglalap és a sátrózott terület a csapadékos és/vagy nagyon turbid tartományt jelöli Pluronic nélkül, illetve 1 g/L Pluronic jelenlétében. (A szimbólumok mérete összemérhető a mérés hibájával.)

A Pluronic jelenlétében, tenzidfeleslegben mért kisebb mobilitás értékek két okból adódhatnak. Egyrészt kevesebb tenzid adszorbeálódhat a nanorészecskék felszínére, így kisebb felületi töltéssűrűséget biztosítva. Másrészt a Pluronic is adszorbeálódhat a P/T nanorészecskék felszínére, ami a részecskék diffúz elektromos kettősrétegének hasadási síkját

a tömbfázis belseje felé tolja el hasonlóan a PEI-NaDS-PEO rendszerekhez. Utóbbi jelenséget azonban nem támasztják alá a 29. ábra a.) pontjában látható mérési eredmények- a nanorészecskék mérete nem nagyobb a Pluronicot nem tartalmazó elegyekben tapasztaltakhoz képest. Fontos tudni, hogy tenzidfeleslegben a Pluronic-CTAB kölcsönhatás nem elhanyagolható mértékű, így ebben a koncentráció tartományban a tenzid mindkét polimerhez kötődik. Ezek alapján feltételezhető, hogy tenzidfeleslegben a CTAB Pluronic-hoz való kötődése miatt kevesebb tenzid adszorbeálódik a nanorészecskék felszínére, mint Pluronic hiányában, illetve az esetlegesen adszorbeálódó Pluronic mennyisége nem jelentős.

A kísérleteket 10 g/L Pluronic tartalomnál elvégezve, a keverést követően teljesen transzparens elegyek (0-2 mM CTAB koncentráció között) néhány óra múlva csapadékos rendszerekké váltak 0.6-2 mM koncentráció tartományban. A Pluronicot nem, illetve 1 g/L koncentrációban tartalmazó rendszerekhez képest tehát jelentősen megnőtt a csapadékos összetételi tartomány nagysága.

A Pluronic mennyiségének növelésével a PSS-hoz kötött CTAB mennyisége csökken. Feltételezhető, hogy ennek következtében nem tudnak kialakulni elegendően nagy felületi töltéssűrűséggel rendelkező P/T asszociátumok, ami lehetővé tenné elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperzió létrejöttét. Fontos megjegyezni, hogy a PSS-CTAB-Pluronic rendszerről szerzett eddigi tapasztalatok nem szolgálnak elegendő információval a komponensek közötti kölcsönhatásokra, illetve a polielektrolit-tenzid asszociációra vonatkozóan, így ez a terület további vizsgálatokat igényel.

6. Összefoglalás

Munkánk elsődleges célja az elektrolit ellentmondásos hatásának vizsgálata, értelmezése volt. Kutatásaink során polikation/anionos tenzid (PEI-NaDS) és polianion/kationos tenzid (PSS-DTAB, PSS-CTAB) elegyekkel foglalkoztunk.

Az elektrolit egyik hatása akkor észlelhető, ha a polielektrolit-tenzid asszociátumok elkészítése során elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperzió képződik. Kis elektrolit koncentráció értékek esetén az elektrolit a diszperzió kinetikai stabilitását csökkenti. PEI-NaDS és PSS-CTAB elegyei esetén polielektrolit feleslegben egy szűk, és tenzidfeleslegben széles koncentráció tartományban keletkezik kinetikailag stabil kolloid diszperzió. Ugyanakkor PSS és DTAB elegyeinél nem sikerült tenzidfeleslegben kolloid diszperziót létrehozni.

Az elektrolit másik hatása akkor figyelhető meg, ha a P/T elegyhez hozzáadott elektrolit jelentősen csökkenti a kötött tenzid mennyiségét, ugyanakkor a tenzid oldhatósága elegendően nagy marad az elektrolitoldatban. Nagy NaCl koncentráció esetén az elektrolit az egyensúlyi fázistolajdonságokra hat: nem történik asszociatív fázisszeparáció. Ezt a hatást észleltük PSS és alkil-trimetilammónium bromidok (DTAB, CTAB) elegyeiben – bizonyos sókoncentráció felett a teljes tenzidkoncentráció tartományban transzparens oldatokat kaptunk.

Megállapítható, hogy az elektrolit kettős hatással bír az ellentétes töltésű polielektrolit-tenzid rendszerekre, annak minőségétől függ, hogy az elektrolit egyik, másik, vagy akár mindkét hatását látjuk.

Ezek az eredmények érdekes felhasználást nyerhetnek a jövőben. Például polielektrolit-tenzid aggregátumok elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperziója lehetőséget teremt arra, hogy a részecskék hidrofób belsejükben apoláris anyagot raktározzanak, ami az elektrolit koncentráció hirtelen megemelésével felszabadítható. Más lehetőség lehet, hogy P/T nanorészecskékből álló felületi réteg létrehozásával a felület hidrofóbicitása hangolható a közeg ionerősségének változtatásával.

A PEI-NaDS-PEO rendszerrel ellentétben a PSS-CTAB-Pluronic rendszerekben nem tapasztalható a semleges polimer oly mértékű adszorpciója a P/T nanorészecskék felszínére, ami sztérikus stabilizálást biztosítana a PSS-CTAB nanorészecskék kolloid diszperziójának. Az eddigi eredmények azonban nem nyújtanak elegendő információt a polimeradalék hatásáról a polielektrolit-tenzid asszociációra, ezért további vizsgálatok szükségesek.

Summary

We aimed at understanding the impact of electrolyte on the aqueous mixtures of oppositely charged macromolecules and surfactants. We investigated the mixtures of sodium poly(styrenesulfonate) (PSS) and hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) and dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) in comparison of the mixtures of polyethyleneimine (PEI) and sodium dodecyl sulfate (SDS).

The major impact of the added electrolyte at moderate salt concentrations is manifested in the reduction of the composition range in which the mixtures are trapped in the charged stabilized colloidal dispersion state- as we saw it in the case of PEI-SDS and PSS-CTAB mixtures. This effect of the added salt can be detected only when the experimental conditions facilitate the formation of electrostatically stabilized polyelectrolyte/surfactant dispersions in the absence of salt. We could not achieve this in the PSS-DTAB system.

At higher salt concentrations, however, the presence of electrolyte primarily affects the equilibrium phase properties by largely decreasing the surfactant binding and suppressing the associative phase separation. This latter effect of the salt is observable only when the driving force of surfactant binding is low and the amphiphile is soluble even in very concentrated electrolyte solutions. We observed this effect in the mixtures of PSS and alkyltrimethylammonium bromides (both CTAB and DTAB).

We have shown that the two distinct effects of the added salt are independent on the concentration and molecular mass of the investigated polyelectrolyte.

We studied the association of PSS and CTAB in the presence of a neutral polymer, Pluronic. In contrast to the PEI-NaDS-PEO system the absorbed amount of Pluronic on the surface of the PSS-CTAB nanoparticles was not significant, therefore it could not provide the steric stabilization of the PSS-CTAB nanoparticles.

Rövidítésjegyzék

cmc: kritikus micellaképződési koncentráció

cac: kritikus aggregációs koncentráció

cec: kritikus elektrolit koncentráció

ccc: kritikus koaguláltató koncentráció

PEI: poli(etilén-imin)

PVAm: poli(vinil-amin)

PSS: nátrium-poli(sztírol-szulfonát)

PDAC: poli(diállil-dimetil-ammónium klorid)

PEO: poli(etilénoxid)

NaDS: nátrium-dodecilszulfát

DTAB: dodecil-trimetilammónium bromid

CTAB: cetil(hexadecil)-trimetilammónium bromid

P/T: polielektrolit/tenzid

wt %: tömegszázalék

Irodalomjegyzék

- [1] Komesvarakul, N.; Scamehorn, J. F.; Gecol, H. *Separation Science and Technology* 2003, 38, 2465-2501
- [2] Dias, R. S.; Lindman, B.; Miguel, M.G. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 12608-12612
- [3] Gilányi, T. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 2085-2090
- [4] Li, Y.; Xu, R.; Couderc, S.; Bloor, D. M.; Warr, J.; Penfold, J.; Holzwarth, J. F.; Wyn-Jones, E. *Langmuir* 2001, 17, 5657
- [5] Mezei, A.; Mészáros, R. *Soft Matter* 2008, 4, 586-592
- [6] Thalberg, K.; Lindman, B.; Bergfeldt, K. *Langmuir* 1991, 7, 2893-2898
- [7] Wei, Y. C.; Hudson, S.M. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1995, C35, 15
- [8] Naderi, A.; Claesson, P.M.; Bergström, M.; Dedinaite, A. *Colloids and Surfaces A* 2005, 253, 83-93
- [9] Mezei, A.; Pojják, K.; Mészáros, R. *J. Phys. Chem. B* 2008, 112, 9693-9699
- [10] Mezei, A.; Mészáros, R.; Varga, I.; Gilányi, T. *Langmuir* 2007, 23, 4237-4247
- [11] Tonigold, K.; Varga, I.; Nylander, T.; Campbell, R. A. *Langmuir* 2009, 25, 4036-4046
- [12] Mészáros, R.; Thompson, L.; Bos, M.; Varga, I.; Gilányi, T. *Langmuir* 2003, 19, 609-615
- [13] Claesson, P. M.; Bergström, M.; Dedinaite, A.; Kjellin, M.; Legrand, J. F.; Grillo, I. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 11689-11694.
- [14] Ábrahám, Á.; Mezei, A.; Mészáros, R. *Soft Matter* 2009, 5, 3718-3726
- [15] Mészáros, R. *J. Col. Interface Sci.* 2009, 338, 444-449
- [16] Mezei, A.; Ábrahám, Á.; Pojják, K.; Mészáros, R. *Langmuir* 2009, 25, 7304-7312
- [17] Thalberg, K.; Lindman, B.; Karlström, G. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 6004-6011
- [18] Voisin, D.; Vincent, B. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003, 106, 1-22
- [19] Wang, X.; Li, Y.; Li, J.; Wang, J.; Wang, Y.; Guo, Z.; Yan, H. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 10807-10812
- [20] Pi, Y.; Shang, Y.; Liu, H.; Hu, Y.; Jiang, J. *J. Coll. Interface Sci.* 2007, 306, 405-410
- [21] Liu, J.; Zheng, L.; Sun, D.; Wei, X. *Colloids Surf. A* 2010, 358, 93-100.
- [22] Matsuda, T.; Annaka, M. *Langmuir*, 2008, 24, 5707-5713.
- [23] Pispas, S. *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 8351-8359.
- [24] Mantzaridis, C.; Mountrichas, G.; Pispas, S. *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 7064-7070.

- [25] Santos, S.; Gustavsson, C.; Gudmundsson, C.; Linse, P.; Piculell, L. *Langmuir*, 2011, 27, 592-603.
- [26] Pojják K.; Mészáros R. *J. Col. Interface Sci.* 2011, 355, 410-416
- [27] Pojják K.; Mészáros R. *Langmuir* 2009, 25, 13336-13339
- [28] Bánhegyi, Gy. *Műanyagipari Szemle* 2005 3
- [29] Kabanov, A. V.; Lemieux, P.; Vinogradov, S.; Alakhov, V. *Advanced Drug Delivery Reviews* 2002 54 223–233