

POLIELEKTROLIT/TENZID RENDSZEREK NEM-EGYENSÚLYI VISELKEDÉSÉNEK TANULMÁNYOZÁSA

SZAKDOLGOZAT

KÉMIA ALAPSZAK

KAPÁS FANNI SZILVIA

TÉMAVEZETŐ:

DR. VARGA IMRE

docens

FIZIKAI KÉMIAI TANSZÉK



**EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM, BUDAPEST
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR**

KÉMIAI INTÉZET

VÉDÉS HELYE: FIZIKAI-KÉMIAI TANSZÉK

2015

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőmnek Dr. Varga Imrének, hogy nála írhattam a szakdolgozatomat, sok munkáját és segítségét, amit arra fordított, hogy ez a dolgozat elkészülhessen.

Köszönet illeti Sebestény Krisztát, laboratóriumi technikust, aki a szaklaboratóriumi munkám gyakorlati részét vezette az alapoktól a részletekig.

Továbbá köszönetet szeretnék mondani Dr. Gilányi Tibornak, hogy az általa vezetett laboratóriumban dolgozhattam.

Tartalom

Tartalom	2
BEVEZETÉS	3
Felhasználás.....	3
Miért fontos tanulmányozni a PE/T rendszerek nem egyensúlyi viselkedését?	3
Célkitűzések.....	4
IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	4
Tenzidek	4
Polimerek, polielektrolitok	6
Polimer/Tenzid rendszerek kölcsönhatása.....	7
Polielektrolit/tenzid kölcsönhatás.....	8
PE/T rendszerek nem-egyensúlyi viselkedése.....	9
Keverés módja, összeöntés sorrendje:.....	9
Kolloid diszperzió elmélete.....	10
Inert elektrolit hatása.....	10
PE/T rendszerek oldat/levegő határfelületi tulajdonságai.....	11
KÍSÉRLETI MÓDSZEREK	14
Felhasznált anyagok	14
Keverési módszerek.....	14
Mérési módszerek	15
Elektroforetikus mobilitás mérése	15
Turbiditás mérés.....	16
Felületi feszültség mérés	17
MÉRÉSI EREDMÉNYEK, DISZKUSSZIÓ	18
Az elegy tömbfázisbeli tulajdonságainak vizsgálata	18
Fáziszeparációs régió meghatározása.....	19
Komplex töltésének vizsgálata	20
Tömbfázis nem-egyensúlyi jellegének vizsgálata	21
Levegő-oldat határfelületi tulajdonságok	25
További vizsgálatok	27
Szakdolgozat összefoglaló	29

BEVEZETÉS

Felhasználás

Napjainkban a makromolekulás és amfipatikus anyagok elegyeit rendkívül széleskörűen és nagy mennyiségben használják számos területen. Ezek az anyagok fő komponensei a kozmetikai szereknek, tisztítószernek, festékeknek.[1,2,3,4] Szennyvíztisztításban is fontosak, mivel képesek elősegíteni a szennyező anyagok koagulációját. Más esetekben pigmentek illetve különböző hatóanyagok szolubizálására használják őket [5,6,7,8,9]. A biológiai rendszerek viselkedésének megértése szempontjából is fontos a PE/T kölcsönhatás megértése, hiszen az élő szervezetek is nagy mennyiségben tartalmaznak polielektrolitokat (DNS, RNS, enzimek, poliszacharidok) és felületaktív anyagokat (lipidek) [10]. Továbbá alternáló polielektrolit és tenzid multirétegeket felületmódosításra is használnak, melyek szerkezete rendkívül változatos és sajátos lehet [11,12,13].

Miért fontos tanulmányozni a PE/T rendszerek nem egyensúlyi viselkedését?

Széleskörű felhasználásukak köszönhetően intenzív kutatás folytatnak ezen rendszerek tulajdonságainak megismerésére és megismerésére. Fontos ismerni a fázistulajdonságaikat, mivel ezek egy adott koncentrációtartományban kétfázisú rendszert alkotnak. Alkalmazásuk során számos környezeti paraméter változásának vannak kitéve ezek a rendszerek például úgy, mint az ionerősség, vagy pH változása, amik jelentősen befolyásolhatják a fázistulajdonságokat és a stabilitást.

Felhasználásuk során nem egységesek az elvárt fázistulajdonságok. Míg sampon és tisztítószer esetén az egyfázisú rendszer preferált, addig a gyógyszerhatóanyagok, festékek és szennyezők szolubilizációja az aggregátumokban történhet, tehát kétfázisú rendszerre van szükség.

Ezek alapján láthatjuk, hogy igen fontos a témakör mélyebb és részletesebb ismerete, hogy a fázistulajdonságokat, az aggregációs mechanizmusokat megértsük, ezen túlmenően cél, hogy szabályozni is jól tudjuk a folyamatokat, illetve az alkalmazott tenzidek köre szélesedhessen, mivel jelenleg jellemzően anionosakat használnak árak és hatékonyságuk miatt, de ezek azonban nehezen bomlanak le és gyakran egészségkárosítók [14].

Célkitűzések

Az elmúlt évtizedben számos vizsgálat mutatta, hogy a PE/T rendszerek tulajdonságai nem értelmezhetőek egyensúlyi modellekkel. Jelenleg nem egyértelmű, hogy a különböző környezeti paraméterek milyen mértékben befolyásolják ezeknek a rendszereknek a nem-egyensúlyi viselkedést, továbbá a viselkedés időskálája sem tisztázott.

A dolgozat célja, hogy a PE/T rendszerek nem-egyensúlyi viselkedését tanulmányozzam annak függvényében, hogy milyen mértékű a tenzid hidrofobicitása. Ennek érdekében egy korábban alaposan vizsgált– Poli(diállil-dimetil-ammónium-klorid) / Na-dodecil-szulfát – rendszer tulajdonságaival fogom összevetni az általam tanulmányozott PDADMAC/Na-decil-szulfát rendszert. Az általam vizsgált a rendszerben a tenzid alkilláncának hossza két metilcsoporttal rövidebb, mint a már sokat tanulmányozott esetben, ennek következtében hidrofobicitása kisebb.

Céлом megfigyelni, hogy az alkillánc hosszának változtatása miként befolyásolja a nem-egyensúlyi tulajdonságokat.

Dolgozatomban először részletezem a téma irodalmi hátterét, bemutatom az általam használt mérési módszereket, majd a mérési eredményeimet értékelem, végül kitérek arra, hogy milyen egyéb módszerekkel lehetne folytatni a rendszer tulajdonságainak vizsgálatát.

Vizsgálni fogom, hogy a PDADMAC/Na-decil-szulfát rendszer stabilitását miként befolyásolja az ionerősség változtatása, az elkészítés módja és kisebb fizikai megzavarások.

IRODALMI ÁTTEKINTÉS

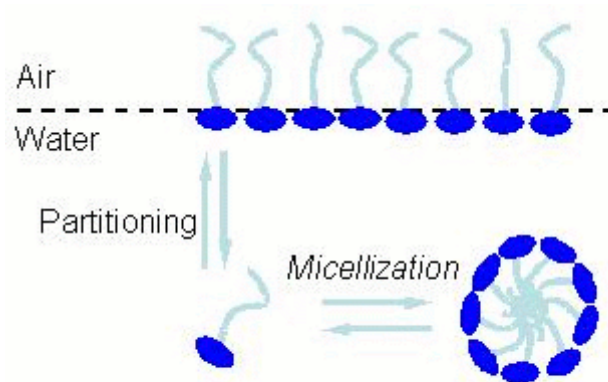
Tenzidek

A tenzidek amfipatikus molekulák, aminek jelentése, hogy térben jól elkülönült poláris és apoláris részük is van. Mivel ezek saját polaritásuknak megfelelő közegben oldódnak nagyobb mértékben, az energetikailag kedvező helyzet számukra a poláris/apoláris határfelületi orientált adszorpció. Ilyenkor a hidrophil fej a poláris közegben, a hidrofób alkillánc pedig az apoláris fázis felé orientálódik (pl.: levegő). Ebben az esetben felületi

többszöröségük a Gibbs-egyenlettel határozható meg, mely kétkomponensű oldatra (nem-ionos tenzid/polimer) a következő alakban írható fel:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a}$$

ahol Γ az adott komponens felületi többszörösége, γ a felületi feszültség, a az oldott anyag aktivitása. R az egyetemes gázállandó, T pedig az abszolút hőmérséklet. Híg oldatban, az aktivitás jól közelíthető a koncentrációval.



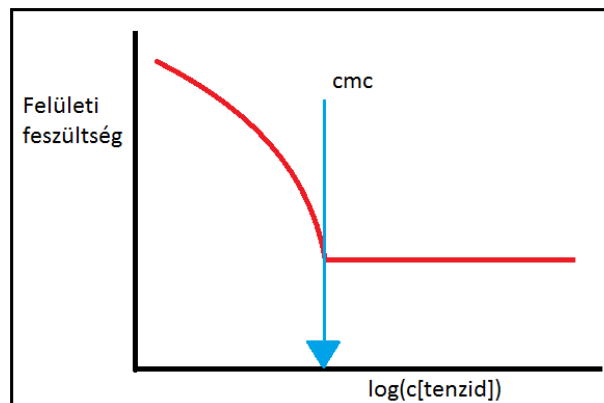
1. ábra: Tenzidek viselkedése határfelületen és tömbfázisban

A határfelületen való adszorpció hajtóereje a hidrofób kölcsönhatás, ami az apoláris alkilánc poláris fázisból apoláris fázisba való átkerülésének termodinamikai hajtóereje. Az elnevezés félrevezető, mivel nem arról van szó, hogy az alkiláncok erősebb kölcsönhatásba lépnek egymással, mint a víz molekulákkal, hanem arról, hogy a rendkívül erős víz-víz hidrogén kötések kialakulásának feltétele az alkilánc körül a víz molekulák rendeződése. Az alkilánc távozásával ez a kényszer megszűnik, így a víz többféle orientációban lehet jelen, aminek következménye jelentős entrópianyereség, ez hajtja a folyamatot.

Az alkiláncok vizes közegből való távozásának másik lehetséges módja, hogy ha a tenzid molekulák olyan asszociátumokat hoznak létre, melyekben a közegtől eltérő polaritású tenzidrészek egymás felé orientálódnak, így képezve gömböket. Ez a folyamat a micellaképződés [15].

Az oldatban jelenlevő egyedi tenzidmolekulák és micellák között egyensúly áll fenn. Ahhoz, hogy az egyedi tenzidek micellát képezzenek szükség van egy minimális tenzidkoncentrációra, ezt kritikus micellaképződési koncentrációnak (cmc) nevezzük. E felett a koncentráció felett további tenzid adagolására már nem változik számottevően az egyedi

tenzid molekulák mennyisége, mert micellákká állnak össze. Így a tenzid kémiai potenciála cmc-nél gyakorlatilag konstanssá válik, és a felületi feszültség értéke sem csökken tovább.



2. ábra: A tenzidkoncentráció és a felületi feszültség kapcsolata, cmc meghatározásának lehetősége felületi feszültség méréssel

A tenzidek mosószerek, tisztítószerek fő alkotói, szappan helyett használhatók, mivel kemény vízben könnyebben oldódnak, üzemanyag adalékként is használják az injektor dugulásának elkerülése érdekében.

Polimerek, polielektrolitok

A polimerek definíció szerint azok a vegyületek, melyek nagyszámú ismétlődő monomeregységből épülnek fel, amiket primer kémiai kötések kötnek össze.

Dolgozatomban polielektrolitokkal foglalkozom, amik töltéssel rendelkező makromolekulák, tehát elektrolitosan disszociáló csoportokat tartalmaznak. Oldatbeli tulajdonságaikat az adott közegben az effektív töltésszám határozza meg [15].

Mikor a polielektrolit töltött állapotban van, a polimer gombolyag nagyszámú elleniont tartalmaz. Ennek következtében egy jelentős ozmózisnyomás lép fel a közeg és a polimer gombolyag között, ami a polimer gombolyag jelentős duzzadását eredményezi. Ezzel szemben, ha töltésmentes állapotban van jelen, alakja leírható a statisztikus gombolyag modellel.

A polielektrolitok töltöttségét befolyásolhatja az ionerősség, pH, hőmérséklet.

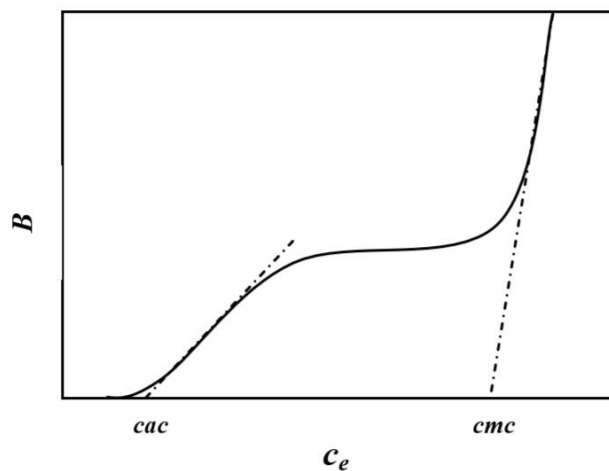
Polimereket kozmetikumokban, festékekben és élelmiszerekben viszkozitást és stabilitást szabályozó adalékként alkalmaznak.

Polimer/Tenzid rendszerek kölcsönhatása

Polimer/tenzid rendszerek vizsgálatának már több mint fél évszázados múltja van. Az első, különféle fehérje/tenzid rendszerek tanulmányozásával már az 1940-es években foglalkoztak, ez után indult be a terület intenzív kutatása.

A kölcsönhatás hátterében itt is a hidrofób kölcsönhatás áll. Eleinte – 1970-es évekig – a tenzidmolekulák egyedi adszorpcióját tekintették a tenzid kötődés mechanizmusának. A nyolcvanas évek elején azonban elfogadottá vált a kooperatív kötődés szemlélete [17]. A modell alapfeltevése, hogy a tenzidkötődés során, olyan tenzid aggregátumok keletkeznek, melyk felszínét beborítják a polimer szegmensei és így csökkentik a kedvezőtlen ”olaj/víz” határfelület nagyságát és segítik a tenzid asszociátum keletkezését.

A kooperatív kötődési modell jellegzetességét egy polimer/tenzid kötési izotermán szemléltetem. A kötési izoterma egységnyi tömegű polimeren megkötött tenzid mennyiségét adja meg (B) az egyensúlyi tenzidkoncentráció (c_e) függvényében. Jól látható, hogy kis tenzidkoncentrációnál nem alakul ki kötés, míg elérve egy adott tenzidkoncentrációt – kritikus aggregációs koncentráció – megindul a tenzidek kötése.



3. ábra: Tenzidkötődési izoterma, c_e - egyensúlyi tenzidkoncentráció, cac - kritikus aggregációs koncentráció, cmc - kritikus micellaképződési koncentráció, B – egységnyi tömegű polimeren kötött tenzid mennyisége.

A cac értéke mindig kisebb, mint a cmc – kritikus micellaképződési koncentráció –, aminek az az oka, hogy a polimer/tenzid rendszerekben az asszociáció hajtóereje nagyobb, mint a csupán tenzideket tartalmazó rendszerekben. Ez azzal magyarázható, hogy egyes polimerszegmensek beépülnek a micella jellegű tenzidaggregátumok hidofil külső héjába.

A tenzid és a polimer közötti kölcsönhatás erősségét befolyásolja az anyagi minőség és a méret. A tenzidasszociátum polimerhez való kapcsolódásának következménye, hogy a

polimer lehetséges konformációinak száma csökken. Ezért adott polimerméret alatt nem képes a polimer és a tenzid kötést létesíteni [1,3,18].

Polielektrolit/tenzid kölcsönhatás

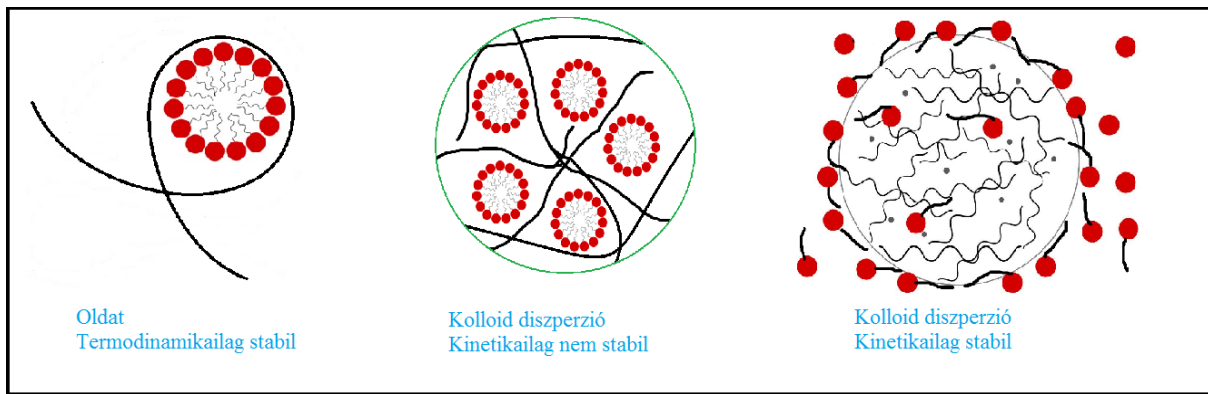
PE/T rendszerek jellemző tulajdonsága, hogy adott összetétel tartományban kétfázisú rendszert képeznek. Ebben a kétfázisú rendszerben az egyik fázist a polimer-tenzid komplexek alkotják, a másikat pedig egy híg vizes oldat[1,3].

A rendszer kétfázisú összetétel tartományát több tényező is befolyásolja. Ilyenek például a PE töltéssűrűsége, mérete és az alkilánc hossza. Ezek növekedtével a kétfázisú koncentrációtartomány is kiszélesedik [25].

A polielektrolit és ellentétes töltésű tenzid kölcsönhatásra jellemző, hogy kis tenzidkoncentrációnál a rendszer transzparens, egyfázisú. Ebben a tartományban kooperatív kötődés révén kialakulnak a PE/T asszociátumok [19]. További tenzid adagolására a kötött tenzid mennyiségének növekedésével az asszociátumok össztöltése csökken. Ennek hatására a sztöchiometrikus tenzid kötődése közelében a keletkező PE/T asszociátumok elvesztik kolloid stabilitásukat. Az asszociátumok aggregálódnak, ezáltal kialakul a kétfázisú rendszer. Mikor a töltéssemleges koncentrációtartományon túlhaladva adunk tenzidet a rendszerhez, újra eljuthatunk a transzparens állapotba. A mechanizmus régebbi értelmezése szerint ilyenkor újabb tenzidasszociátumok kapcsolódnak a rendszerhez, így az kitekeredik, újraduzzad, majd feloldódik tenzidfeleslegben. Úgy gondolták, hogy tenzidfeleslegben egyfázisú a rendszer, mert a szolvatált PE/T asszociátumok termodinamikailag stabil oldata képződött [20-24].

A fázistulajdonságoknak a tenzidek micelláris kötődésen alapuló értelmezésével több probléma van, mivel egyes megfigyelt rendszerek csak bizonyos előállítási móddal lettek transzparensen tenzidfelesleg esetén, vagy további tenzid adagolására egyáltalán nem történt meg a várt újraoldódás [25,26].

Újabb kutatások szerint a tenzidfelesleg tartományában nem történik jelentős méretváltozás további tenzid adagolására, ami arra utal, hogy a tenzidek az asszociátumok felületén adszorbeálódnak, így elektrosztatikusan stabilizálják, kolloid diszperzió keletkezik.



4. ábra: Tenzidkoncentráció alapján három zónát tudunk megkülönböztetni, ezt magyarázza a kolloid diszperzió elmélete.

PE/T rendszerek nem-egyensúlyi viselkedése

Ebben a fejezetben szeretném röviden összefoglalni azokat a jellegzetességeket, melyek arra utalnak, hogy a PE/T rendszerek nem egyensúlyi rendszerek a tenzid felesleg tartományban.

Keverés módja, összeöntés sorrendje:

Az PE/T rendszerek tulajdonságai gyakran függenek attól, hogy az összetevőket milyen sorrendben öntjük egymáshoz, illetve hogyan keverjük össze a komponenseket, ezek a tényezők más állapotokat eredményeznek [26-30].

A keverés módjától függően különböző instabil állapotokon mennek keresztül a PE/T rendszerek, az összeöntés- illetve a keverés módja is befolyásolja, hogy milyen lokális koncentrációgradiensek vannak jelen az elegyben, ezért különböző lokális aggregációs folyamatok indulnak be. Kevésbé hatékony keverés esetén nagyobb koncentrációgradiensek lehetnek jelen, így magyarázható, hogy ilyenkor nagyobb aggregátumok képződnek, mint egy hatékony (például: áramlásos) keverés esetén. Ez a folyamat nem csak a részecskék méretére van hatással, hanem azt is eredményezheti, hogy a PE/T rendszerek kinetikailag stabil összetétel tartománya csökkenhet, így nő a turbid tartomány. Mint már korábban említettük, előfordul, hogy bizonyos esetekben csak hatékony keveréssel tudjuk előállítani a tenzidfelesleg tartományában transzparens oldatot. [27]

Mezei és munkatársai vizsgálták, hogy a keverés módja miként befolyásolja az aggregátumok méretét. Ők is azt tapasztalták, hogy mágneses keverővel történő keverés esetén nagyobb aggregátumok keletkeznek, mint áramlásos keverés esetén. Az a tény, hogy a

különböző keverési módszerek más tulajdonságokkal rendelkező elegyeket eredményeznek, egyaránt mutatja a keletkező rendszerek nem-egyensúlyi (instabil) jellegét [28, 29, 31].

Kolloid diszperzió elmélete

A feltételezett termodinamikai egyensúly esetében a tenzidfelesleg tartományában a modell szerint újabb tenzidaggregátumok adszorbeálnak a polielektrolit láncre, ami töltésfelesleget okoz, minek következtében az asszociátum feloldódik. Mészáros és munkatársai PVAm/NaDS illetve PEI/NaDS elegyek vizsgálatakor nem találtak bizonyítékot az újraduzzadásra, mivel tenzidfeleslegben a vizsgált aggregátumok mérete szinte konstansnak volt mondható [32]. Ennek fényében egy elméletet dolgoztak ki, ami a tenzidfelesleg tartományában kolloid diszperziót feltételez. Állandó PE koncentrációjú és növekvő tenzidkoncentrációjú rendszert vizsgálva az elmélet azt mondja ki, hogy kis tenzidkoncentráció esetén a PE/T rendszer egy termodinamikailag stabil oldat, ami egyedi PE/T komplexeket tartalmaz. További tenzid adagolására a komplex töltése annyira lecsökken, hogy a vonzó kölcsönhatások legyőzik az elektrosztatikus taszítást, így egyre kompaktabb rendszert kapunk, egészen a töltéssemleges régióig. Ezen tartományban, mikor kompakt aggregátumok keletkeznek, már nem oldatunk van, hanem kolloid diszperzió, mely kinetikailag nem stabil. További tenzid adagolására eljuthatunk a harmadik koncentrációtartományba, mikor a tenzidfelesleg kinetikailag stabilizálja a kolloid diszperziót azzal, hogy a komplex felszínén adszorbeálódik. [33, 34]. Az elmélet bizonyítására koagulációkinetikai méréseket végeztek, mely megerősítette a feltevést, hogy a tenzid feleslegben előállított transzparens rendszerek diszperzióként viselkednek. További következménye az elméletnek, hogy mivel adott koncentrációtartományban nem-egyensúlyiak a rendszerek, állapotuk függhet az előállítás módjától, ahogy azt korábban megállapítottuk [33].

Inert elektrolit hatása

PE/T elegyek gyakorlati felhasználása során az ionerősség változhat, így fontos megérteni, hogy milyen hatása van az ionerősségnek a rendszer tulajdonságaira. Jelenleg a ez a hatás nem teljes mértékben tisztázott, de mivel az ionerősség változása igen jelentős változásokat tud okozni, nagyszámú publikációt találhatunk a témakörben.

Thalberg és munkatársai azt tapasztalták, hogy inert elektrolit hozzáadásának következtében a kétfázisú tartomány jelentősen csökken kationos tenzidek esetén, és egy adott sókoncentráció felett meg is szűnhet. Ezt a koncentrációt, melynél a kétfázisú tartomány megszűnik, kritikus elektrolit koncentrációnak (cec) nevezik [25, 36]. Ezzel szemben pozitív töltésű polielektrolit és negatív tenzid esetében azt tapasztalták, hogy az inert elektrolitnak nincs hatása a PDADMAC/NaDS rendszer kétfázisú tartományára [25,51].

Naderi és munkatársai az ellenkezőjét figyelték meg, tehát növekvő elektrolit koncentrációval a kétfázisú tartomány nőtt. Ezentúl megfigyelték azt is, hogy a rendszer nem egyensúlyi, időben változó tulajdonságokat mutat [27].

Mezei és munkatársai szintén azt tapasztalták, hogy inert elektrolit hozzáadásával a csapadékos tartomány növekedett. További megfigyelésük, hogy a tenzidfelesleg tartományában nagyon ionerősség esetén nagyobb asszociátumok képződtek, mint inert elektrolit hozzáadása nélkül.[37]

Thalberg és munkatársainak megfigyelése látszólag ellentmond az itt feltüntetett többi elektrolit koncentráció hatásának vizsgálatával foglalkozó munkának, de ezt fel lehet oldani azzal, hogy Thalbergék kísérletében az inert elektrolit következtében a cmc jelentősen lecsökkent, tehát a szabad tenzid koncentrációja túl alacsony volt ahhoz, hogy eljuthasson a rendszer a fázisszeparációs régióig [25].

Mészáros a só hatását a kolloid diszperzió képződésének koncepciójával magyarázza, miszerint az ionerősség a kinetikailag stabilizált tartományt csökkenti, és nem a kétfázisút növeli [52].

Voison és munkatársai sikeresen figyelték meg az inert elektrolit kettős hatását. Kisebb elektrolit koncentrációnál a kétfázisú tartomány növekedését észlelték – ez az előbb már magyarázott kinetikailag stabilizált tartomány csökkenésével van kapcsolatban. Nagy elektrolit koncentrációknál a komplexképződés hiányát figyelték meg – ez az egyensúlyi tenzidkötődés és az egyensúlyi kétfázisú tartomány visszaszorításával értelmezhető [2].

PE/T rendszerek oldat/levegő határfelületi tulajdonságai

A nem-ionos polimerek és ionos tenzidek elegyeinek felületi feszültség görbájén állandó polimer-, és növekvő tenzidkoncentráció esetén két töréspont látható, ezek a cac-, majd a cmc-nek felel meg. A cac alatt, mivel a szabad tenzid koncentrációja folyamatosan nő, a felületi feszültség izoterma csökken. Amint elérjük a cac-ot, a tenzid elkezd kötődni a

polimerhez, a szabad tenzid koncentráció nem változik, így a felületi feszültség csökkenését sem tapasztalhatjuk addig, míg a tenzidmonomerek, melyek az oldatba kerülnek, nem növelik tovább a monomerkoncentrációt. Mikor a tenzid kötődése a polimeren a telítéshez közeledik, a szabad tenzid molekulák koncentrációja tovább növekszik az analitikai tenzid koncentráció növekedésével, így összességében megállapítható, hogy ha a polimer nem felületaktív, akkor a polimer/tenzid rendszer a felületi feszültségét a tenzid aktivitása azaz a szabad tenzid koncentrációja egyértelműen meghatározza.

Ellentétesen töltött polielektrolitok és tenzidek között a kölcsönhatás sokkal erősebb, mint egy semleges polimer és ionos tenzid között, a itt fellépő elektrosztatikus kölcsönhatás miatt.

Buckingham és munkatársai megmutatták, hogy az adszorbeálódó komplex egy polielektrolit molekulát és annál sokkal több tenzidet tartalmaz, így a Gibbs egyenletben elhanyagolható a polielektrolit hatása, tehát elég a tenzidet figyelembe venni az oldat felületaktivitásának leírásakor [41]. Később Goddard és munkatársai megmutatták, hogy ez a megállapítás nem igaz minden polielektrolitra és számos olyan rendszert írtak le, ahol a felületi feszültséget nem lehetett a tömbfázisbeli tenzidkoncentrációval összefüggésbe hozni.

Goddard és munkatársai a rendszer erőteljes időfüggését is megfigyelték [38,39].

Staples és munkatársai 2002-ben fedezték fel, hogy a PDADMAC/NaDS felületi feszültség izotermán található egy csúcs a neutrális komplex tartománynál. A csúcsot úgy értelmezték, hogy a tömbfázisbeli felületaktív és nem felületaktív komplexek versengenek [42,43].

A PE/T rendszerek oldat/levegő határfelületi tulajdonságainak leírására eddig két egyensúlyi modellt javasoltak az irodalomban, azonban ezek a modellek sok tulajdonságát nem tudják értelmezni a PE/T rendszereknek [44,45,46].

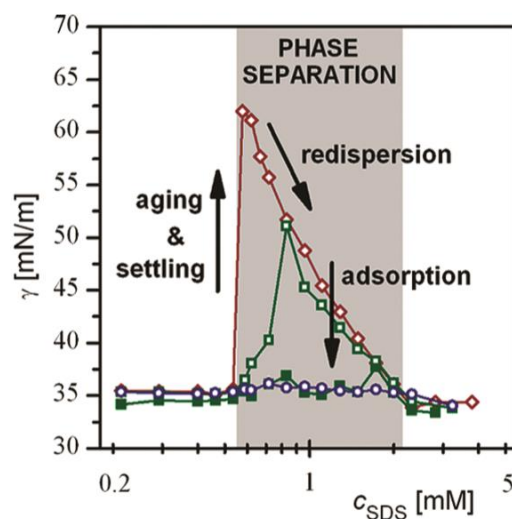
Tonigold és munkatársai vizsgálták először a PE/T rendszereket abból a szempontból, hogy a tömbfázisban megfigyelt nem-egyensúlyi folyamatok/állapotok hogyan befolyásolják a határfelületi tulajdonságokat. Ellipszometriás vizsgálatokkal arra jutottak, hogy a polielektrolit és tenzid összekeverve során a keletkező aggregátumok a felszínre jutnak, így az észlelt ellipszometriás jel fluktuál. Az aggregátumok a felületről eltávolíthatók. Más esetekben azt tapasztalták, hogy hiába tisztítják meg a felszínt, visszatér a fluktuáció, így arra következtettek, hogy a tömbfázisbeli aggregátumok a felszínre jutnak. Mikor leszűrték a rendszert, tehát az aggregátumokat eltávolították, a jel fluktuációja megszűnt. Ez a viselkedés egyértelműen bizonyítja a rendszer nem-egyensúlyi viselkedését, aminek hatása van a felületi tulajdonságokra is [30].

Noskov és munkatársai hasonló tapasztalataikat azzal magyarázták, hogy a részecskék a felületen növekszenek [47,48].

Campbell és munkatársai a PDADMAC/NaDS rendszert vizsgálták azzal a céllal, hogy megállapítsák, összefüggésbe hozható-e az felületi feszültség izotermában észlelt csúcs a tömbfázisbeli fázisszeparációval. Ennek érdekében neutron reflektivitás és felületi feszültség méréssel vizsgálták a friss, az ülepített és az ülepítés után felkevert mintákat.

A friss minták adott tenzidkoncentrációban turbidak voltak, ami azt jelzi, hogy itt nagyméretű aggregátumok keletkeztek. A felületi feszültség a friss minták esetén egy adott tenzid koncentráció felett végig alacsony maradt, platót mutatott.

Az öregített minták esetén a turbid tartományban fázisszeparáció játszódott le. A víztiszta felülúszó felületi feszültségét mérve már megjelent a csúcs a felületi feszültség izotermán. A felkevert minta esetén a friss mintához hasonló felületi feszültség platót észleltek. Gravimetriával igazolták, hogy az öregített rendszerekből az összes polimer kiülepedett, így a felületi feszültséget csak a felülúszó tenzid koncentrációja határozza meg. A rendszer megkeverésének következtében az öregedett minta felületi feszültség értéke csökkent, tehát az aggregátumok egy része diszpergálódott a tömbfázisban, ahonnan a felszínre került, így a felületi feszültség értékét csökkentette. Ezek az eredmények szintén azt mutatják, hogy a nem-egyensúlyi viselkedés hatással van a felületi tulajdonságokra is. [49,50]

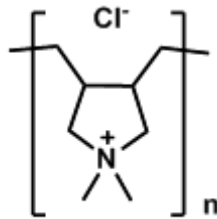


5. ábra: Felületi feszültség értéke a fázisszeparációs régióban megemelkedik, mivel a határréteg a felületaktív anyagokban elszegényedik.

KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

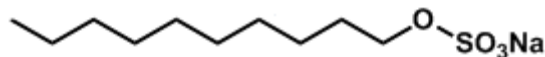
Felhasznált anyagok

Poleielektrolit: Poli(diallil-dimetil-ammónium-klorid) (PDADMAC): kationos, lineáris polielektrolit, kvaterner ammóniumcsoportokat tartalmaz, töltöttsége nem függ az ionerősségtől és a pH-tól sem.



6. ábra PDADMAC

Tenzid: Na-decil-szulfát: lineáris anionos tenzid, molekulatömege: 260,33g/mol.



7. ábra Na-decil-szulfát

A szilárd anyagokból állítottam elő a megfelelő oldatokat, amik 0,1M NaCl-ot és Milli-Q készülékkel tisztított vizet tartalmaztak.

Keverési módszerek

Mivel az ellentétesen töltött polielektrolit/tenzid rendszerek nem egyensúlyi elegyeket képeznek, tulajdonságaik függenek az előállítás módjától.

1:1 térfogatú keverést használtam minden esetben, a készítéskor a só koncentrációja 0,1M volt. Három különböző típusú keverés hatását vizsgáltam:

- gyors hozzáöntés esetében a polielektrolithoz gyors mozdulattal adtam a tenzidet és mágneses keverőt használtam az elegyítéshez
- lassú csepegtetés esetén a tenzidet lassan adagoltam a polielektrolithoz és mágneses keverést alkalmaztam
- áramlásos esetében egy speciálisan kialakított keverőeszközt használtam

Míg az első két esetben, a tenzidet adagoljuk a polielektrolithoz, vannak olyan időtartamok, míg a polielektrolit térfogat tekintetében többségben van a tenzidhez képest és a keveredés nem teljes, így koncentrációgradiensek alakulnak ki, melyek lokális aggregációhoz vezethetnek. Áramlásos keverés esetén az oldatok elegyítése igen hatékony, így kisebb és rövidebb ideig fennálló koncentrációgradiensek alakulnak ki.

Mérési módszerek

Elektroforetikus mobilitás mérése

Elektroforézisnek nevezzük azt a folyamatot, mikor töltött részecskék elektromos erőtér hatására töltöttségüknek megfelelően különböző sebességgel és irányba vándorolnak. A részecskék vándorlási sebessége (v) arányos az alkalmazott térerővel (E), ami a hosszegységre eső potenciálváltozás, és a részecske mozgékonyásával (μ_e).

$$v = \frac{\mu_e}{E} \quad (1)$$

Tehát az elektromos erőtérben különböző töltéssel és mérettel rendelkező részecskék eltérő sebességgel vándorolnak. A módszert jellemzően analitikai elválasztásra alkalmazzák.

Töltött részecskék körül elektromos kettősréteg alakulhat ki. A kettősréteg egy hasadási sík mentén egy mozdulatlan, illetve egy részecskével együtt mozgó térre szakad. A hasadási sík és az oldat belseje közötti potenciál különbség a zeta potenciál (ζ). Tehát a zeta potenciál a felületi töltéssűrűség függvénye, így segítségével meghatározhatjuk, hogy a PE/T rendszerben milyen koncentrációk összekeverésével érhetjük el a semleges komplexet, tehát azt az állapotot, mikor a polielektrolit minden töltött szegmenséhez kapcsolódik egy tenzidmolekula.

Az elektroforetikus mobilitás és a zeta potenciál közötti összefüggést a Henry-egyenlet adja meg:

$$\mu_e = \frac{v_e}{E} = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \quad (2)$$

Az előző egyenlet alapján határozza meg a gép a mobilitást, melyben az eddig nem ismertetett tagok közül a ε – a közeg dielektromos állandója, ζ – elektrokinetikai potenciál, η – közeg viszkozitása.

Elektroforetikus mobilitás meghatározására a Malvern Instrument által gyártott

Malvern Zetasizer NanoZ típusú készüléket használtam. A berendezés a lézer Doppler elv alapján működik, melynek lényege, hogy a mozgó részecskéről szórt fény frekvenciája eltolódik. A gép a referencia és a szórt lézerefény frekvenciájának arányából meg tudja határozni a részecske mobilitását.

Turbiditás mérés

Kolloid rendszeren áthaladó fény szóródása függ a rendszerben jelenlevő aggregátumok méretétől. Így a rendszeren áthaladó fény intenzitásának mérésével az aggregáció folyamatát nyomon követhetjük.

A méréseket spektrofotométerrel, 400nm-en Perkin Elmer (Lambda 2) készüléken végeztem.

A kapott turbiditás (τ) értékeket

$$\tau = \lg \frac{I_0}{I} \quad (3)$$

a részecskék mennyisége, mérete valamint a részecske- és közeg törésmutatójának különbsége határozza meg. Az elvi háttérrel a következő képlet szerint számszerűsíthetjük:

$$\tau \sim N V_p^2 \Delta n \quad (4)$$

ha $V_p \ll \lambda$

A képletben τ – turbiditás, V_p – részecskék térfogata, Δn – a részecske és a közeg törésmutatója közti különbség, λ – fény hullámhossza. N pedig a következőképp fejezhető ki:

$$N = \frac{c_m V M_{mon}}{M_{pol}} = \frac{c_m V}{P} \quad (5)$$

ahol c_m – polielektorlit monomer koncentrációja, M_{mon} – polielektorlit monomer molekulatömege, M_{pol} – polielektorlit molekulatömege, V – minta térfogata, P – polimerizációfok.

Tehát a részecskék térfogatával négyzetesen arányos a turbiditás értéke, így a módszer az aggregáció nyomon követésére kiválóan alkalmas.

A méréseket közvetlen keverés után az első és harmadik percben végeztem, majd egy, három, illetve hatnapos minták felülúszójából óvatosan kipipettáztam 1cm³-t, és azokat mértem, így a minták időfüggését is meg tudtam figyelni.

Felületi feszültség mérés

A felületi feszültség meghatározásának elterjedt változata a függőcsepp módszer. Ezen eljáráskor az oldatból cseppet képzünk, aminek az alakjából ki lehet számítani a felületi feszültséget.

A felületi feszültség meghatározása a Young-Laplace egyenlet segítségével történhet:

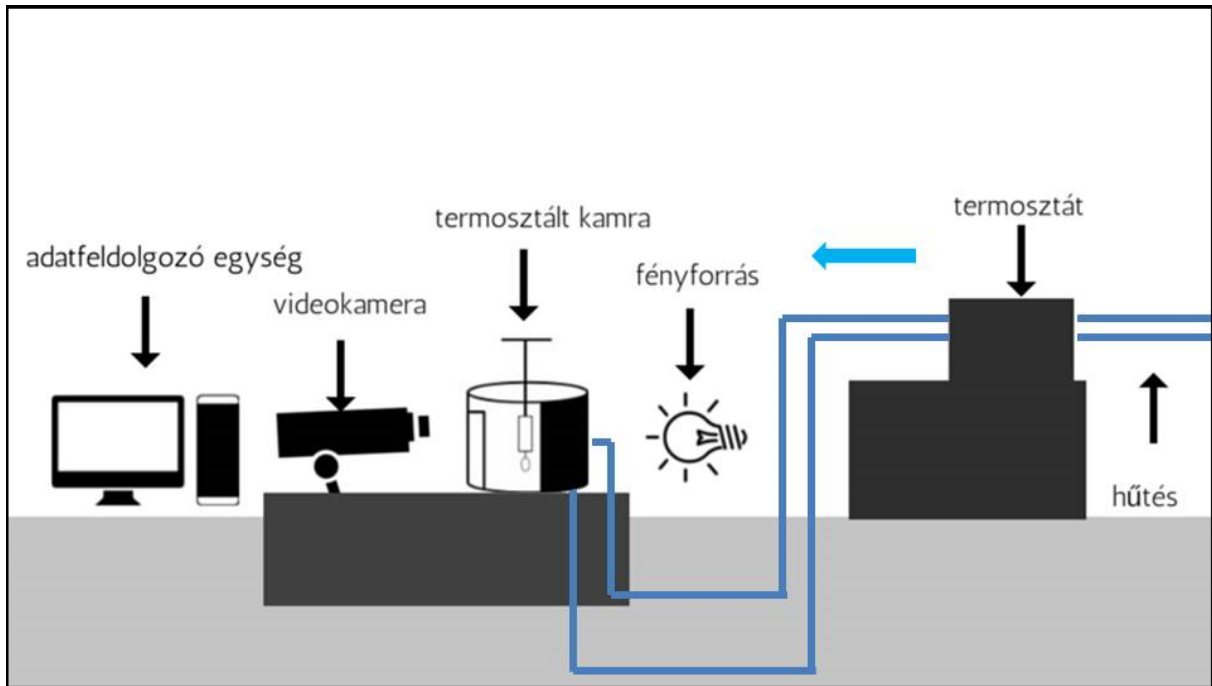
$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (6)$$

ahol ΔP – a görbült határfelület két oldalán mérhető nyomás különbsége, γ – felületi feszültség, R_1 és R_2 a csepp görbületi sugarai.

A cseppet körülvevő gáztérben a nyomás állandó, viszont a cseppben a hidrosztatikai nyomás változása miatt nem. Ezért a csepp belseje és a külseje között fellépő nyomáskülönbséget a cseppfelszín görbületi nyomása kompenzálja. Mivel a kapilláris nyomás csak a felületi feszültségtől és a felszín görbületétől függ, ezért a csepp alakjából a felületi feszültség meghatározható.

A csepp függőleges tengelyére szimmetrikus, így elég ismernünk a vetületét, amit jelen esetben egy kamera rögzít. Azért, hogy a csepp állandó hőmérsékleten és páratartalmon legyen - így a mérést egyéb folyamatok ne zavarják -, egy temperált, zárt köpenyvel van körbevéve, amibe nedvesített szűrőpapírt helyezünk.

A cseppet egy teflonkapillárisal képezzük, ami mint egy fecskendő működik, így tehát tetszőleges méretű cseppet tudunk készíteni.



8. ábra: Felületi feszültség meghatározása függőcsepp módszerrel.

A cseppet körülvevő gáztérben a nyomás állandó, viszont a cseppben nem.

Mérés előtt a rendszer tisztaságát Milli-Q vízzel ellenőriztem, és a programot úgy állítottam be, hogy a víz felületi feszültsége $72,0 \pm 0,5 \text{ mN/m}$ legyen.

MÉRÉSI EREDMÉNYEK, DISZKUSSZIÓ

Az elegy tömbfázisbeli tulajdonságainak vizsgálata

Munkám első részének a célja a PDADMAC/Na-decil-szulfát rendszer tömbfázisbeli tulajdonságainak vizsgálata volt. Ennek érdekében turbiditás mérések segítségével meghatároztam a fázisszeparációs tartományt, illetve a fázisszeparáció lejátszódásának időskáláját.

Méréseim során állandó PE koncentrációt használtam. A mintákat a PE-ot és tenzidet dupla koncentrációban tartalmazó oldatokat azonos térfogatú oldatok elegyítésével állítottam elő.

Fázisszeparációs régió meghatározása

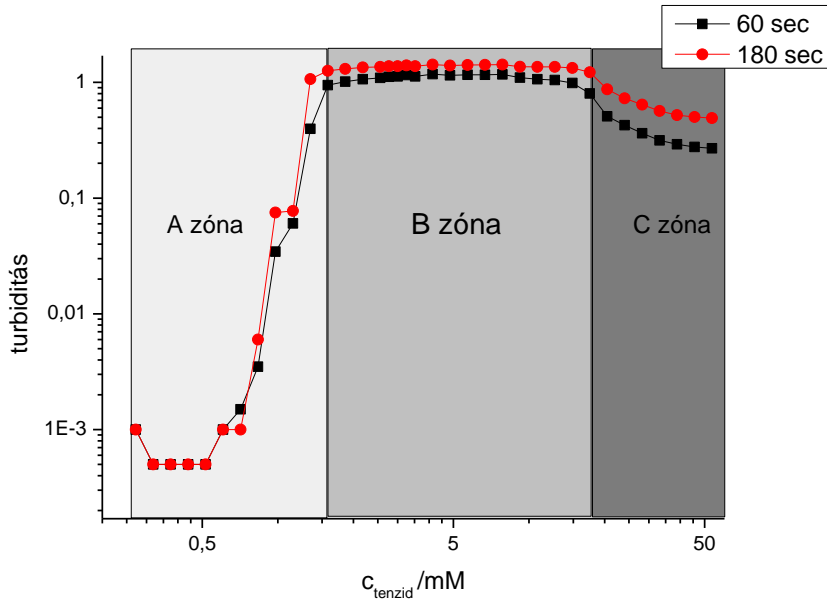
A fázisszeparációs régió meghatározására turbiditás méréseket végeztem. Kicsi tenzidkoncentrációnál az oldat transzparens, növelve a hozzáadott tenzid koncentrációját turbid rendszereket kapunk, a tenzid koncentráció további növelése esetén az elegyen turbiditása újra lecsökken.

A mérési eredmények a 9. ábrán láthatók. Abban az esetben, amikor kevés tenzid van jelen az elegyenben (A zóna), a polielektrolit pozitív töltései stabilizálják a rendszert, ekkor termodinamikailag stabil oldat keletkezik.

Ahogy növekszik a tenzid koncentrációja a rendszerben, úgy csökken a komplex eredő töltése, ezáltal a kezdeti komplexek közötti potenciál gátmagasság is, végül a vonzó kölcsönhatások válnak dominánssá, így a primer komplexek aggregálnak és kiülepednek a folyadékfázisból, csapadék keletkezik (B zóna).

Ebben az esetben a rendszerünk kétfázisú, a polielektrolit és a tenzid komplex alkotja az egyik fázist, míg a másik fázis egy híg tenzid oldat. Mivel a vizsgált rendszerben a PE koncentráció kicsi, a tömbfázisban lejátszódó koaguláció és ülepedés sebessége is kicsi, ezért a keletkező aggregátumok hosszú időn keresztül ülepednek ki a folyadék fázisból.

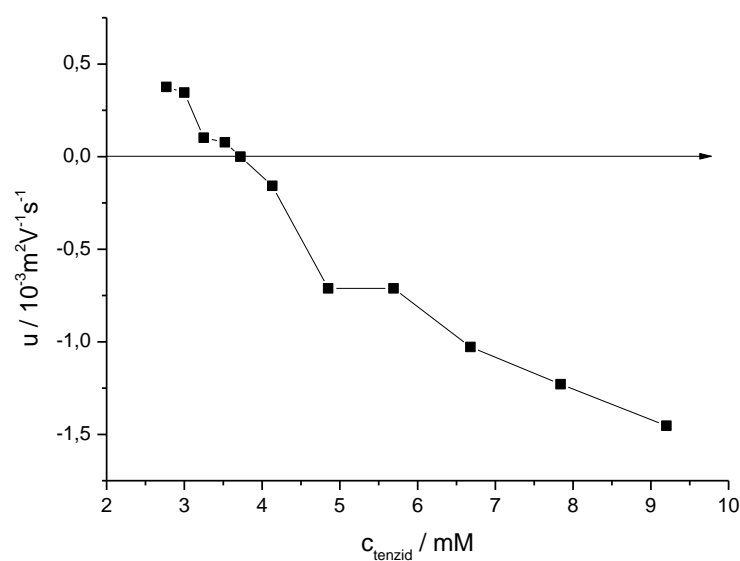
A harmadik koncentráció tartományban (C zóna) az oldat ismét kezd kitisztulni. Ez azt mutatja, hogy a keverés során keletkező aggregátumok mérete a tenzid-koncentráció növekedésével csökken. Ugyanakkor a keverést követő egy és három perc között bekövetkező jelentős turbiditás növekedés azt mutatja, hogy a keletkező komplexek felületén adszorbeálódó tenzid-molekulák nem biztosítanak elegendően nagy töltést egy elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperzió keletkezéséhez.



9. ábra: A kétfázisú tartomány turbiditásméréssel meghatározható.

Komplex töltésének vizsgálata

Elektroforetikus mobilitás méréssel igazolhatjuk (10. ábra), hogy kezdeti szakaszban az oldatban a polielektrolit pozitív töltései által stabilizált rendszer van jelen. Azt is megállapíthatjuk, hogy a kétfázisú koncentrációtartományban található az a tenzidkoncentráció, aminek hatására a neutrális komplex keletkezik, ekkor az elektroforetikus mobilitása nulla. Ennek a tenzidkoncentrációnak a környékén a komplexnek nincs elegendően nagy töltése a részecskék kolloid stabilitásának biztosításához. A harmadik koncentrációtartományban a várakozásoknak megfelelően negatív töltésű komplexek keletkeztek, mivel a tenzidmolekulák a keletkező kompakt PE/T részecskék felületén adszorbeáltak.



10. ábra: Töltéssemleges régió meghatározása elektroforetikus mobilitás mérésével.

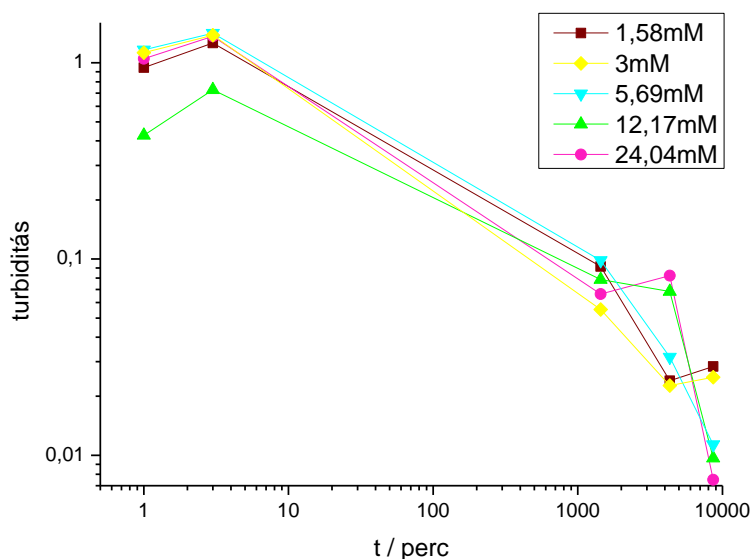
Ennek segítségével megállapíthatjuk, hogy milyen tenzidmennyiség hatására keletkezik semleges komplex. 100ppm-es PDADMAC-ot használva (1g/L), 0,62mM kötött tenzidre van szükség a töltéssemleges állapot eléréséhez. 3,72 mmol-os hozzáadott tenzidkoncentrációnál elérjük a töltéssemleges állapotot, tehát a szabad tenzidkoncentráció ekkor 3,1 mM, 0,1M-os NaCl-os közegben.

A rendszer stabilitását a részecskék felületi töltése jelentősen befolyásolja. Többnyire minél nagyobb felületi töltéssel rendelkezik egy kolloid részecske, annál tovább képes megőrizni a stabilitását. A mobilitásgörbe növekvő tenzidkoncentrációknál ellaposodik, nem ér el nagy negatív értéket. Ez jelzi, hogy a PE/T komplexeket a tenzidek nem tudják kellő mértékben stabilizálni.

Tömbfázis nem-egyensúlyi jellegének vizsgálata

Tömbfázis nem-egyensúlyi jellegét a rendszer fizikai-kémiai paramétereinek időfüggésével vizsgálhatjuk. Széles koncentrációtartományban vizsgáltam a PDADMAC/Na-decil-szulfát rendszer turbiditását és ennek időfüggését.

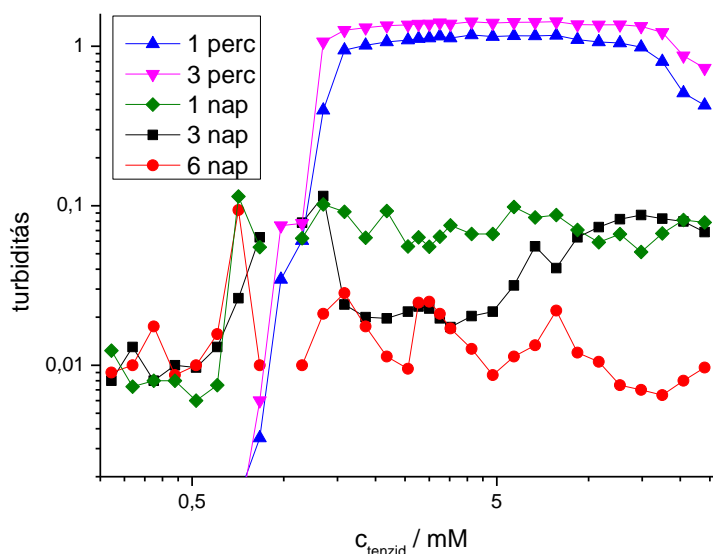
A 11. ábrán különböző tenzidkoncentrációjú minták turbiditásának időfüggését láthatjuk.



11. ábra: A turbiditás időfüggésének vizsgálatával a rendszer stabilitását vizsgálhatjuk.

A függvények maximum jellegűek: ahogy az aggregáció halad előre, a rendszer turbiditása először nő, majd mikor az aggregátumok elegendően nagyra nőnek elkezdődik az ülepedés. Mikor a rendszer turbiditása közelíti a nullát, az aggregátumok kiülepedtek, a rendszer kétfázisú lesz és a felülúszó tiszta tenzidoldatként viselkedik. Láthatjuk, hogy a harmadik nap végére még nem teljes mértékben játszódott le az ülepedés.

A 12. ábrán az látható, hogyan változik az idő előrehaladásával a minták turbiditása a tenzid koncentráció függvényében. Az ábrán jól látható, hogy a keverés után nagy turbiditással rendelkező, tehát a keverés során nagymértékben aggregált minták turbiditása a tenzid koncentrációjától függetlenül már 1 nap után is nagyságrenddel csökkent, de az aggregátumok kiülepedése még 6 nap után sem teljes. Ez jól mutatja, hogy a rendszer egyensúlyi állapotát csak több hetes állás után lehetne elérni, melyben a szilárd és folyadék fázis teljesen szétválk.



12. ábra: Turbiditásvizsgálat széles koncentrációtartományban azt mutatja, hogy a rendszerből fokozatosan ülepednek ki a komplexek.

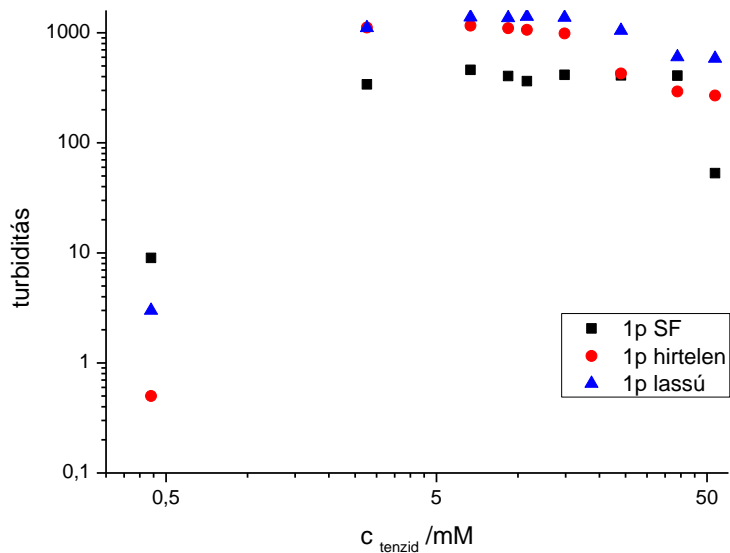
Megvizsgáltam azt is, hogy különböző keverési módszerek hogyan befolyásolják az előállított rendszer fázistulajdonságait.

Három különböző összekeverési módszer hatását vizsgáltam.

- Hirtelen összeöntés: azonos térfogatú PDADMAC 0,1M NaCl-os oldatához hirtelen mozdulattal pipettáztam hozzá a tenzidet, mely szintén 0,1M-os NaCl-os közegben volt. Ezt mágneses keverőn (~800rpm) öt másodpercig kevertetem, majd mértem a turbiditást az első és harmadik percben.
- Áramlásos keverés: az azonos térfogatú, szintén 0,1M NaCl-os oldatokat egy olyan készülékkel kevertem össze, mely a komponenseket nagyon gyors ($t < 10\text{ms}$) keveredését biztosítja kis térfogaton, és a már összekeveredett anyagok folyamatosan távoznak a kis térfogatú reakciótérből ($< 200\mu\text{l}$), így mérsékelhető a koncentrációgradiensek kialakulása, és a már kialakult komplexek nem aggregálhatnak tovább a még nem reagált anyagokkal.
- Lassú csepegtetés, mágneses keverés: a hirtelen összeöntéstől annyiban különbözött ez a módszer, hogy a tenzidet nem hirtelen mozdulattal, hanem fél perc alatt csepegtettem a polielektorlit oldathoz.

A 13. ábrán a keverés után egy perccel mérhető turbiditásértékeket tüntettem fel. Látható, hogy az áramlásos keverés esetén a turbiditás értékek jóval kisebbek, mint a másik kettő módszert alkalmazva. Ez azt jelenti, hogy az ezzel a módszerrel előállított

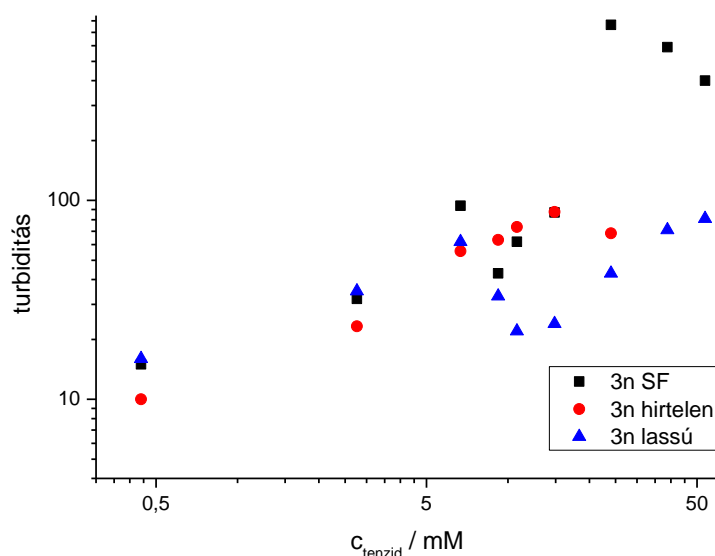
rendszerekben a friss minták sokkal kisebb aggregátumokat tartalmaznak, mint mágneses keverést alkalmazva, ahol lassú az elegyedés, így nagyobb aggregátumok keletkeznek.



13. ábra: Áramlásos (SF), hirtelen tenzidhozzáadás (hirtelen), és lassú csepegtetés (lassú) módszerekkel létrehozott rendszerek turbiditása eltérő már az első percben.

Ezek az eredmények is jól mutatják, hogy a keverés módja eltérő méretű aggregátumokat eredményez, ami a nem-egyensúlyi rendszerek sajátossága.

Három nap után a felülúszóból mintát véve a különböző keverési módszerek során keletkező rendszerek turbiditás értékei közötti különbségeket a 14. ábrán láthatjuk:



14. ábra: A három különböző keverés hatására a rendszerek időfüggése adott koncentrációtartományban eltérő.

Az áramlásos keveréssel előállított minták a nagy tenzidfelesleg tartományában három nap után jutnak oda, hogy a többihez képest kimagaslóan nagy turbiditáértékeket mutatnak, tehát nagy aggregátumokat tartalmaz a rendszer. Amint azt korábban láttuk egy minta turbiditása az idő függvényében maximum jellegű. Itt azt láthatjuk, hogy az időfüggése az áramlásos keverési módszerrel előállított mintáknak más, mint a mágneses keveréssel készítettnek, de a kolloid stabilitásra nincs hatással az előállítás módja.

Megállapíthatjuk, hogy a rendszer készítésének módja hatással van a keverés során kialakult aggregátumok méretére, de a kolloid stabilitást nem befolyásolja. Ugyanekkor a keverés módja jelentősen megváltoztatja a PE/T komplexek aggregációjához és ülepedéséhez szükséges időt, vagyis a rendszer nem egyensúlyi állapotának élettartamát.

Levegő-oldat határfelületi tulajdonságok

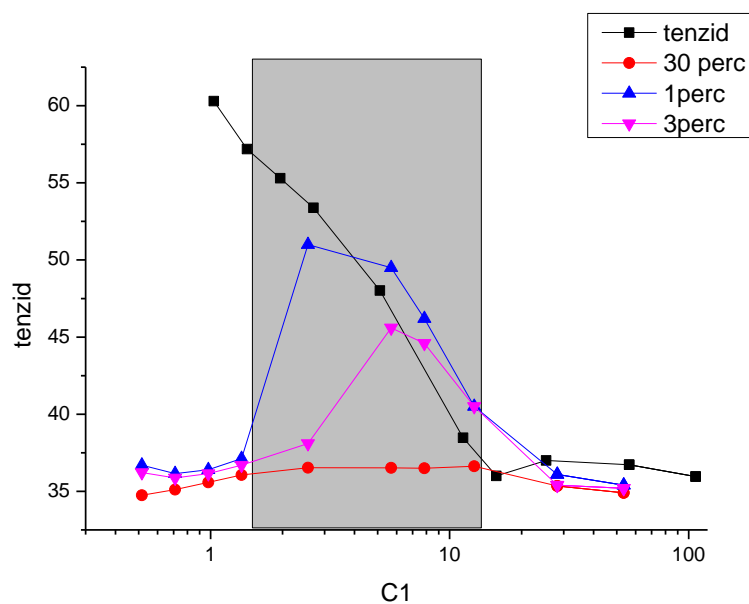
Annak vizsgálatára, hogy a tömbfázis nem-egyensúlyi jellege hogyan befolyásolja a mintának határfelületi tulajdonságokat felületi feszültség méréseket végeztem.

A felületi feszültség a polielektrolit nélküli oldatban tenzidkoncentráció növekedésével folyamatosan csökken, míg el nem éri a cmc-t, ami 17mM-nál van, utána konstanssá válik.

PDADMAC/Na-decil-szulfát rendszer esetén már igen kevés tenzid hozzáadásakor jelentősen csökken a felületi feszültség értéke, tehát a tanulmányozott polielektrolit/tenzid rendszer nagyon felületaktív. Kicsi tenzidkoncentrációk esetén a felületi feszültség értéke egy percen belül eléri az egyensúlyi értéket, ezt követően már nem tapasztalható számottevő változás.

A turbid tartományt elérve azonban a felületi feszültség időfüggése jelentősen megnő. Egy perccel a csepp kialakulás után a felületi feszültség még jóval nagyobb, mint az egyensúlyi érték, aminek eléréséhez fél óra szükséges. Így amint a 15. ábrán látható, egy átmeneti felületi feszültség csúcs jelenik meg a felületi feszültség izotermán.

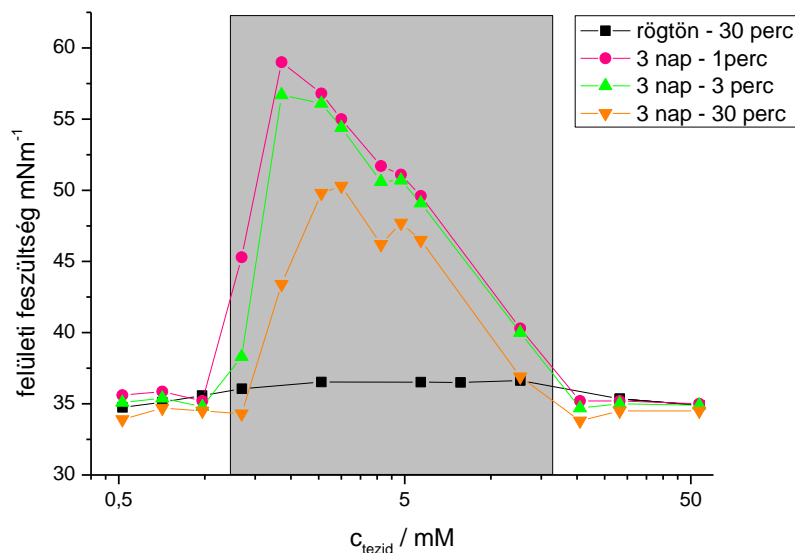
Ennek magyarázata, hogy a polielektrolit és a tenzid komplex aggregátumokat alkotnak. Mivel a keletkezett aggregátumok nagyobbak és a koncentrációjuk kicsi, így csak lassan jutnak a felületre. A felületi feszültséget az aggregált komplexek úgy tudják csökkenteni, hogy a felületen szétterülnek. Ehhez is szükség van időre, mivel konformációt kell változtatniuk.



15. ábra: Felületi feszültség mérésével igazolhatjuk, hogy a frissen készített oldatokban turbid tartományban aggregátumok keletkeznek, amik lassabban jutnak ki a felszínre.

Azt is láthatjuk, hogy a csúcs nem szimmetrikus. Ennek oka, hogy a fázisszeparációs régió elején jóval kisebb a kezdeti felületi feszültséget meghatározó szabad tenzid koncentráció a rendszerben, ami nagyobb kezdeti felületi feszültséget eredményez.

Három nap elteltével, mikor a turbiditásmérések szerint már nagyrészt kivált a csapadék a mintatartó aljára, a következő felületi feszültség adatokat mértem a felülúszóból mintát véve (16.ábra):



16. ábra: Három nap elteltével a felületi feszültségnek továbbra is van időfüggése, tehát a fázisszeparáció nem teljes.

Az öregített minták felületi feszültség izotermájában megfigyelhető, hogy míg a fázisszeparáció tartományán kívül a minták öregítése nem befolyásolta a mért felületi feszültség értékeket, addig a fázisszeparáció tartományában a mért felületi feszültség értékek jóval nagyobbak, megjelenik a felületi feszültség csúcs.

Ennek magyarázata, hogy a fázisszeparáció tartományában polielektrolit-tenzid komplexek kicsapódnak az oldatból, így lecsökken a felületaktív anyagok koncentrációja a rendszerben. Az, hogy a felületi feszültség értéke a vizsgálat során nem állandó, tehát fokozatosan csökken, azt mutatja, hogy a fázisszeparáció még nem játszódott le teljesen a harmadik napra.

További vizsgálatok

A rendelkezésemre álló idő alatt elvégzett mérések azt mutatják, hogy a pdadmac/NaDeS rendszer a várákozásoknak megfelelően nagyon hasonlóan viselkedik a pdadmac/NaDS rendszerhez. Az egyetlen számottevő különbség hogy a sztöchiometrikus tenzidkötődés és így a fázisszeparáció koncentráció-tartománya jóval nagyobb tenzid-koncentrációkhoz tolódott. Ez megfelel annak a várákozásnak, hogy a kötődés fő hajtóereje a

hidrofób hajtóerő, ami az alkillánc hosszának csökkenésével jelentősen csökkent. A kötődés nagyobb tenzid-koncentrációkhoz tolódása lehetőséget ad arra, hogy teszteljük, a fázisszeperáció tartományából az egy fázisú egyensúlyi tartományba hígítva a mintát, a pdadmac/NaDeS csapadék feloldódik-e, és ha igen akkor ez milyen időskálán játszódik le. A padadmac/NaDS rendszer esetén ilyen vizsgálatok elvégzése nem volt lehetséges, mert a sztöchiometrikus kötődés esetén a tenzid közel 70% a pdadmac-hoz kötött állapotban volt, így az egyfázisú tartományba csak nagyon nagymértékű hígítással lehetett volna eljutni. Sajnos ezeknek a kísérleteknek az elvégzésére már nem állt elegendő idő rendelkezésemre a szakdolgozat keretein belül.

Szakdolgozat összefoglaló

POLIELEKTROLIT/TENZID RENDSZEREK NEM-EGYENSÚLYI VISELKEDÉSÉNEK TANULMÁNYOZÁSA

Kapás Fanni Szilvia, 2011-es évfolyam, kémia alapszak

ELTE TTK Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: **Dr. Varga Imre** egyetemi docens

ELTE TTK Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Szakdolgozati munkám során ellentétesen töltött polielektrolit/tenzid (PE/T) rendszerek tömbfázisbeli és oldat/levegő határfelületi tulajdonságait vizsgáltam.

Napjainkban ezeket a rendszereket széles körben és nagy mennyiségben használják számos területen, például, mint tisztítószer, kozmetikumok, festékek alkotóit. Alkalmazásuk jelentős volumene miatt számos kutatás irányul ezeknek az anyagi rendszereknek a megismerésére, viselkedésük megértésére és a tulajdonságaik optimalizálására.

Az ellentétesen töltött PE/T rendszerek gyakran mutatnak nem-egyensúlyi tulajdonságokat. Adott koncentrációtartományban kétfázisú rendszert alkotnak, melyek a mérések időskáláján nincsenek egyensúlyban.

Munkám során a pdamac és a Na-decil-szulfát tömbfázisbeli komplexeinek aggregációját és fázistulajdonságait vizsgáltam turbiditás és elektroforetikus mobilitás mérésekkel. Turbiditásvizsgálatok segítségével meghatároztam a fázis-szeperációs tartományt és a fázis-szeperáció lejátszódásának időskáláját. Az elektroforetikus mobilitás mérésekkel meghatároztam a semleges komplex létrejöttéhez szükséges tenzidkoncentrációt. Az elektroforetikus mobilitás és a turbiditás mérések segítségével azt is megmutattam, hogy mivel a cmc eléréséig a komplexek felületi töltése nem éri el azt a mértéket, ami elegendő lenne a keletkező PE/T részecskék stabilizálásához a pdamac / NaDeS rendszer a tenzidfelesleg hatására nem stabilizálódik.

A határfelületi viselkedést felületi feszültség mérésekkel vizsgáltam. A pdamac/NaDeS rendszer esetén már igen kevés tenzid hozzáadásakor jelentősen csökken a felületi feszültség értéke, tehát a tanulmányozott polielektrolit/tenzid rendszer nagyon felületaktív. A fázis-szeperációs régióban egy átmeneti felületi feszültség csúcs található. Ennek magyarázata, hogy a fázis szeperáció koncentrációtartományában aggregátumok keletkeznek, amelyek nagy méretük miatt lassabban jutnak a felszínre, mint a fázis-szeperációs tartományt el nem érő tenzid-koncentrációk esetén keletkező egyedi polimer/tenzid komplexek. Öregített minták felületi feszültségének vizsgálatával megállapítottam, hogy három nap nem elegendő a keletkezett PE/T aggregátumok kiülepedéséhez, ennyi idő alatt a rendszer nem jutott el az egyensúlyi állapotba.

Thesis Summary

The non-equilibrium behavioral study of polyelectrolyte/ surface active agent systems

Fanni Szilvia Kapás, Year 2011, Bachelor in Chemistry

ELTE TTK Chemistry Institute, Physical Chemistry Department

Supervisor: **Dr. Imre Varga**

ELTE TTK Institute of Chemistry, Department of Physical Chemistry.

In my work, I investigated the bulk phase behavior and the liquid/air interfacial properties of oppositely charged polyelectrolyte/ surfactant mixtures.

These systems are widely used in numerous applications, such as detergents, cosmetics, and paints. Due to the significant volume of application and great industrial importance, there has been a large number of investigations to gain the understanding of their properties, and optimizing the features.

Oppositely charged polyelectrolyte/ surfactant systems are often show non-equilibrium characteristics. At a given concentration range they form two-phase systems that often do not reach equilibrium on the timescale of the measurements.

In the first part of my work I investigated the bulk phase behavior of poly(diallyldimethylammonium chloride) (pdadmac) and sodium decylsulphate (SDeS) mixtures by means of turbidity and electrophoretic mobility measurements. Turbidity tests determined the phase separation range and the phase separation time scale. Electrophoretic mobility measurements determined the surfactant concentration necessary to create a neutral complex. The electrophoretic mobility measurements have also confirmed that the PE/S complexes formed in surfactant excess does not develop large enough surface charge density before the cmc to gain colloid stability. Thus, the pdadmac/SDeS system does not form a kinetically stabilized colloid dispersion.

I also investigated the interfacial properties of the pdadmac/SDeS system using surface tension measurement. The addition of even a small amount of surfactant causes large the surface decrease, indicating that the studied polyelectrolyte / surfactant system is highly surface active. In the phase separation region a transient surface tension peak can be found. This is due to the formation of large aggregates on mixing in the bulk phase in the phase separation region. These aggregates can reach the interface much slower than individual PE/S complexes due to their much larger size. The investigation of the surface tension of aged pdadmac/SDeS samples clearly shows that the PE/S aggregates does not settle fully even after three days that is the system does not reach equilibrium during this time.

Irodalomjegyzék

- [1] Goddard, E. D.; Ananthapadmanabhan, K. P. *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*, 1. kiadás; CRC Press: Boca Raton, FL, **1993**; 4. fejezet
- [2] Voisin, D.; Vincent, B. *Adv Colloid Interface Sci.* **2003**, 106, 1-22
- [3] Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*; 2. kiadás; John Wiley & Sons., New York, **2002**
- [4] Lee, S.; Zurcher, S.; Dorcier, A.; Luengo, G. S.; Spencer, N. D. *ACS Appl. Mater. Int.* **2009**, 1 (9), 1938-1945
- [5] Zhou, Y.; Sanchuan, Y.; Gao, C.; Feng, X. *Separation and Purification Technology* **2009**, 66, 287- 294
- [6] Komesvarakul, N.; Scamehorn, J. F.; Gecol, H. *Separ. Sci. Technol.* **2003**, 38 (11), 2465-2501
- [7] Uchiyama, H.; Christian S. D.; Tucker E. E.; Scamehorn J. F. *AIChE Journal* **1994**, 40 (12), 1969- 1975
- [8] Mihai M.; Dablia, G.; Costache C.; Vaireanu D.-I. *Revista de Chimie* **2010**, 61 (5), 449-454
- [9] El Deeb, S.; Abu Iriban, M.; Gust, R. *Electrophoresis* **2011**, 32 (1), 166-183
- [10] Dias, R. S.; Lindman, B.; Miguel, M.G. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12608-12612
- [11] Johal, M. S.; Chiarelli, P. A. *Soft Matter*, **2007**, 3, 34–46
- [12] Taylor, D.J.F.; Thomas, R.K.; Penfold, J. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2007** 132, 69-110.
- [13] Nylander, T.; Samoshina, Y.; Lindman, B. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 123, 105.
- [14] Shaw, D.J.: Bevezetés a kolloid- és felületi kémiába, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 67- 70 (**1986**)
- [15] Gilányi Tibor: Kolloidkémia: Nanorendszerek és határfelületek (interneten elérhető jegyzet), (**2005**)
- [17] Gilányi, T.; Wolfram, E. *Colloids Surf.* **1981**, 3, 181.
- [18] Mészáros, R.; Varga, I.; Gilányi T. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 13538-13544.
- [19] Akinchina, A.; Linse, P. *Macromolecules* **2002**, 35, 5183-5193.
- [20] Skepö, M.; Linse, P. *Macromolecules*, **2003**, 36, 508
- [21] Hansson, P. *Langmuir* **2001**, 17, 4167-4180.
- [22] Allen, R. J.; Warren, P. B. *Langmuir* **2004**, 20, 1997-2009.
- [23] Nguyen, T. T.; Shklovski, B. I. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 5905-5916.
- [24] Schiessel, H.; Bruinsma, R. F.; Gelbart, W. M. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 7245-

7252.

- [25] Thalberg, K.; Lindman, B.; Bergfeldt, K. *Langmuir* **1991**, 7, 2893-2898
- [26] Wei, Y. C.; Hudson, S.M. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1995**, C35, 15
- [27] Naderi, A.; Claesson, P.M.; Bergström, M.; Dedinaite, A. *Colloids and Surfaces A* **2005**, 253, 83-93
- [28] Mezei, A.; Pojják, K.; Mészáros, R. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 9693-9699
- [29] Mezei, A.; Mészáros, R.; Varga, I.; Gilányi, T. *Langmuir* **2007**, 23, 4237-4247
- [30] Tonigold, K.; Varga, I.; Nylander, T.; Campbell, R. A. *Langmuir* **2009**, 25, 4036-4046
- [31] Ábrahám, Á.; Mezei, A.; Mészáros, R. *Soft Matter* **2009**, 5, 3718-3726
- [32] Herder, P. C. J. *Colloid Interface Sci.* **1990**, 134, 346.
- [33] Mészáros, R.; Thompson, L.; Bos, M.; Varga, I.; Gilányi, T. *Langmuir* **2003**, 19, 609-615
- [34] Claesson, P. M.; Bergström, M.; Dedinaite, A.; Kjellin, M.; Legrand, J. F.; Grillo, I. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11689-11694.
- [35] Mészáros, R. *J. Col. Interface Sci.* **2009**, 338, 444-449
- [36] Thalberg, K.; Lindman, B.; Karlström, G. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 6004-6011
- [37] Mezei, A.; Ábrahám, Á.; Pojják, K.; Mészáros, R. *Langmuir* **2009**, 25, 7304-7312
- [38] Goddard, E. D.; Phillips, T. S.; Hannan, R. B. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1975**, 26, 461-475
- [39] Goddard, E. D.; Hannan, R. B. *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, 55, 73-79
- [40] Goddard, E. D.; Hannan, R. B. "Micellization, Solubilization, and Microemulsions" (K. L. Mittal, Ed.), **1977**, 2, 835-845 Plenum, New York
- [41] Buckingham, J. H.; Lucassen, J.; Hollway, F. J. *Colloid Interface Sci.* **1978**, 67, 423-431
- [42] Staples, E.; Tucker, I.; Penfold, J.; Warren, N.; Thomas, R. K. *Langmuir* **2002**, 18, 5139-5146
- [43] Staples, E.; Tucker, I.; Penfold, J.; Warren, N.; Thomas, R. K., Taylor, D. J. F. *Langmuir* **2002**, 18, 5147-5153
- [44] Bell, C. G.; Breward, C. J. W.; Howell, P. D.; Penfold, J.; Thomas, R. K. *Langmuir* **2007**, 23, 6042-6052
- [45] Penfold, J.; Tucker, I.; Thomas, R. K.; Taylor, D. J. F.; Zhang, J.; Bell, C. *Langmuir* **2006**, 22, 8840-8849
- [46] Bell, C. G.; Breward, C. J. W.; Howell, P. D.; Penfold, J.; Thomas, R. K. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 350, 486-493
- [47] Noskov, B. A.; Loglio, G.; Miller, R. *Adv Colloid Interface Sci.* **2011**, 168 (1-2), 179-197

- [48] Noskov, B. A.; Grigoriev, D. O.; Lin, S.-Y.; Loglio, G.; Miller, R. *Langmuir* **2007**, *23*, 9641–9651
- [49] Campbell, R. A.; Angus-Smyth, A.; Arteta, M. Y.; Tonigold, K.; Nylander, T.; Varga, I. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3021-3026
- [50] Campbell, R. A.; Arteta, M. Y.; Angus-Smyth, A.; Nylander, T.; Varga, I. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (51), 15202-15213
- [51] Wang, X.; Li, Y.; Li, J.; Wang, J.; Wang, Y.; Guo Z.; Yan, H. *J Phys Chem B* **2005**, *109*, 10807- 10812
- [52] http://real-d.mtak.hu/244/4/Meszaros_Robert_5_Mu.pdf