

# **Polielektrolit tenzid aggregátumok képződése elektrolit jelenlétében**

Szakdolgozat

Kémia alapszak

**Varga Zsófia Judit**

Témavezető: Dr. Mészáros Róbert

Fizikai Kémiai Tanszék



Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest

Természettudományi Kar

Kémia Intézet

A védés helye: Fizikai Kémiai Tanszék

2016

## Köszönetnyilvánítás

*Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Mészáros Róbertnek odafigyelő, lelkesítő hozzáállását, a sok munkáját, segítségét és azt az időt, amit arra fordított, hogy ez a dolgozat sikeresen elkészülhessen.*

*Köszönet illeti Dr. Gilányi Tibort a Határfelületi- és Nanoszerkezetek Laboratórium vezetőjét, hogy lehetővé tette, hogy munkámat az általa vezetett laboratóriumban végezzem.*

*Továbbá köszönöm Sebestyén Krisztina vegyésztechnikusnak, Bali Krisztina és Kardos Attila doktorandusz hallgatóknak, hogy a szaklaboratóriumi gyakorlat során mindenben segítségemre voltak, ha szükségem volt rá.*

## Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	4
2.1 Tenzidek és makromolekulás kolloidok jellemzése.....	4
2.1.1. Tenzidek.....	4
2.1.2. Makromolekulás kolloidok.....	4
2.2. A polimerek és tenzidek között fellépő kölcsönhatás.....	5
2.2.1. Polimer/tenzid kölcsönhatás.....	5
2.2.2. Ellentétes töltésű polielektrolit/tenzid asszociáció.....	6
2.3. Az oldatkészítés hatása a polielektrolit/tenzid rendszerek tulajdonságaira.....	9
2.4. Különböző adalékok hatása a polielektrolit/tenzid kölcsönhatásra.....	10
2.4.1. Elektrolit jelenléte a rendszerben.....	10
2.4.2. Nem ionos tenzidek és polimerek hatása.....	14
2.4.3. A hígítás hatása.....	14
3. Célkitűzések.....	15
4. Kísérleti módszerek.....	16
4.1. Felhasznált anyagok.....	16
4.2. Mérési módszerek elmélete.....	17
4.2.1. Elektroforetikus mobilitás mérés.....	17
4.2.2. Turbiditásmérés.....	18
4.3. Oldatkészítés.....	18
4.3.1. Elegykészítési módszerek.....	19
4.3.2. Szűrés, ülepités.....	20
5. Mérési eredmények, kiértékelés.....	20
5.1. Az első három oldatkészítési módszer összehasonlítása.....	20
5.2. A tenzid koncentráció-tartomány kiterjesztése és vizsgálata.....	27
5.3. A kis koncentrációk vizsgálatára alkalmazott módszerek és eredmények.....	30
5.4. Diskusszió és további vizsgálatok.....	32
6. Összefoglaló.....	34
7. Summary.....	35
8. Irodalomjegyzék.....	36

## 1. Bevezetés

A mindennapi élet számos területén találkozunk olyan használati cikkekkel, amik makromolekulákat, polielektrolitokat és felületaktív anyagokat, azaz tenzideket tartalmaznak. Ide sorolhatjuk a festékeket, háztartási tisztítószereket, samponokat, és sok különböző kozmetikai alkalmazásra szánt készítményt. Számos iparág is megemlíthető, ahol gyakorlatilag nélkülözhetetlennek bizonyulnak ezek a vegyületek.

Vannak olyan szennyvíztisztítási módszerek és kromatográfiás eljárások, amik polielektrolit/tenzid rendszerekre épülnek. Szennyvíztisztításnál a fő cél a szennyező anyagok szolubilizációja. Az eltávolítani kívánt részecskék a szolubilizálás után ultraszűréssel távolíthatók el (CEUF módszer) [1]. Az élelmiszeripar által kibocsátott szennyvizek magas koncentrációban tartalmaznak fehérjéket, szénhidrátokat, lipideket, ásványi sókat és más szerves eredetű anyagokat. Ezek a vizek más tisztítási folyamatokat igényelnek, mint az átlagos szennyvizek. A turbiditásmérések és a kémiai analízis megmutatta, hogy a politrimetil(metakriloil-oxietil)-ammónium-metilszulfát molekula bizonyult a leghatásosabbnak, tenzid jelenlétében akár 93%-os zsírtartalom csökkenést biztosítva, így igen jó felhasználási lehetőséget nyújt a szennyvíztisztítási folyamatokban [2].

Biológiai folyamatokban és orvosi alkalmazásokban is ismert a polielektrolit/tenzid rendszerek felhasználása. Kutatások bebizonyították, hogy az ellentétesen töltött tenzid molekula és a DNS közötti komplexképződési reakciók a DNS tisztítására is szolgálhatnak és a DNS konformációja is változtatható tenzidekkel [3] [4]. Az alternáló polielektrolit-tenzid multirétegek felületmódosításra alkalmazhatók, melyeknek felületi tulajdonságai rendkívül sajátosak lehetnek [5].

Mindezek alapján beláthatjuk, hogy a polielektrolitokat és ellentétes töltésű tenzideket tartalmazó vizes elegyek napjainkban - sokoldalú felhasználásuk miatt - egyre fontosabbá válnak. Ezért számos kutatás kiemelkedően fontos alapját képezik a polielektrolit/tenzid rendszerek fázistulajdonságainak megismerése és alkalmazásainak kiterjesztése. A Határfelületi- és Nanoszerkezetek Laboratóriumban végzett kutatások alapján a polielektrolit/tenzid elegyek sokszor nem-egyensúlyi rendszereknek bizonyultak. Ezért az előállítások módjának változtatásával a rendszer tulajdonságai is változtathatók, különböző nem-egyensúlyi állapotok érhetőek el. Különböző hatás érhető el az elegyek hígulása révén pl. a különböző háztartási tisztítószerek és samponok esetében illetve az elektrolit koncentrációjának változtatásával. Ezért dolgozatomban az elektrolit koncentráció változásának hatását illetve a hígulás hatását tanulmányozom.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1 Tenzidek és makromolekulás kolloidok jellemzése

#### 2.1.1. Tenzidek

A tenzidek más szóval amfipatikus vagy felületaktív anyagok két különböző, egymástól térben jól elkülönülő, apoláris és poláris részből épülnek fel. Egy rendszer felületi tulajdonságai megváltoznak, ha amfipatikus anyagot tartalmaznak, mivel ezek a közegek határán feldúsulnak. A pozitív adszorpció hajtóereje, a hidrofób kölcsönhatás. A hidrofób kölcsönhatás a vizes oldatban lévő tenzid molekulák alkiláncának apoláris fázisba történő átjutásához szükséges termodinamikai hajtóerő. Adott oldószerben a tenzidek jól definiált koncentrációnál (kritikus micellaképződési koncentráció, *cmc*) és hőmérsékleten asszociálnak, micellákat képeznek, ami szintén a hidrofób kölcsönhatás eredménye. Az így képződött micellák és az oldatban továbbra is jelen lévő tenzid molekulák (monomerek) között termodinamikai egyensúly áll fenn.

Az áruk és a hatékonyságuk miatt az iparban leggyakrabban anionos tenzideket alkalmaznak, de ezek gyakran toxikusak és a környezetkárosítás kockázata is fennáll a használatukkor. Továbbá sok alkalmazás esetén tilos kationos tenzidet alkalmazni (pl. élelmiszeripar) mert a szervezetbe kerülve erősen mérgező.

#### 2.1.2. Makromolekulás kolloidok

A természetes és a mesterséges környezetünkben is számos olyan anyaggal találkozhatunk, amik több ezer atomból állnak és azok kovalens kötésekkel létesítve kapcsolódnak egymáshoz. A makromolekulás kolloidokat három csoportba sorolhatjuk. Ezek a makromolekulák, a polimerek és a polielektrolitok. Ezek gyakorlatilag nem elkülönített csoportok, hanem egymáson belül lévő halmazok. A makromolekulák nagy számú atomból kovalens kötésekkel felépülő rendszerek, a polimerek ismétlődő egységekből úgynevezett monomerekből felépülő makromolekulák. A polielektrolitok pedig nagy dielektromos állandójú közegben töltéssel rendelkező, disszociálisan csoportot tartalmazó polimerek [6].

Munkám során polielektrolitokat használtam a kísérletekben. Tulajdonságaikat (pl. viszkozitás, elektroforetikus vándorlási sebesség, duzzadásképeség, stabilitás) nagymértékben befolyásolja a makromolekula effektív töltésének nagysága és az oldat ionerőssége [7].

## 2.2. A polimerek és tenzidek között fellépő kölcsönhatás

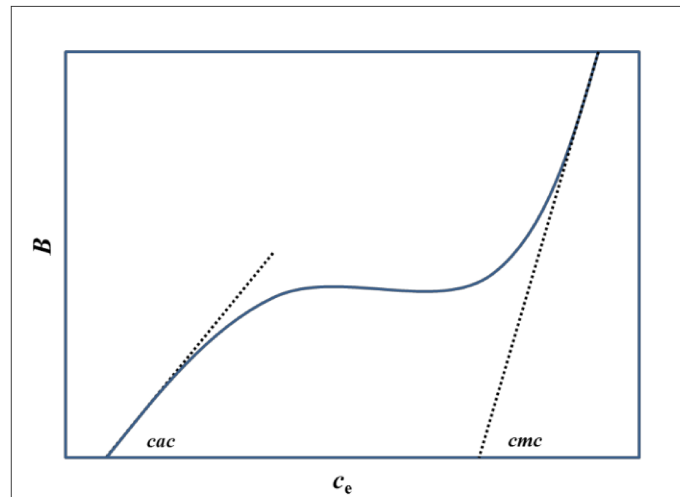
### 2.2.1. Polimer/tenzid kölcsönhatás

A polimer/tenzid rendszerek tulajdonságainak megismerésére irányuló kutatások az 1940-es években kezdődtek el. Akkoriban a természetes makromolekulák és tenzidek közötti kölcsönhatást kezdték el tanulmányozni és egyre inkább feltérképezték a kötődés lehetséges mechanizmusát. Leginkább a fehérje-ionos tenzid rendszereket vizsgálták. Az úgynevezett kötőhely modellek felhasználásával a fehérje/tenzid kölcsönhatások jól leírhatók. Ilyen például a Bragg-Zimm modell, ami egy statisztikus mechanikai modell [8].

A következő évtizedekben elkezdődtek a szintetikus polimerekkel történő kutatások is. A hidrofób kölcsönhatás egyik megnyilvánulása a polimerek és tenzid molekulák közötti asszociáció. Polimer/tenzid rendszereknél megfigyelhető egy úgynevezett kritikus aggregációs tenzid koncentráció (*cac*), ami alatt az oldatban a tenzid molekulák nem kötődnek a polimerláncokhoz. Ezt a kifejezetten makromolekulák és tenzidek rendszerére jellemző kritikus tenzid koncentráció értéket a szakirodalomban Jones 1967-ben megjelent tanulmányában említi először [9]. Ezzel a kutatási terület jelentősen elkezdett fejlődni. A kötődés mechanizmusára a kötési izoterma alapján lehet következtetni, ami az egységnyi töltésű polimerhez kötődő tenzid mennyisége, az egyensúlyi tenzidkoncentráció függvényében (1. ábra). Tanulmányozására többféle módszert is kidolgoztak, például az egyensúlyi dialízis [12], potenciometria tenzidszelektív elektróddal [13], kalorimetria [14] és egy új módszer, ami az elektroforetikus mobilitás mérésén alapul [15]. A *cac* feletti tenzid koncentrációnál az oldatban tenzid asszociátumok (micellaszerű) vagy aggregátumok keletkeznek (kooperatív kötés) a polimerláncon. A *cac* értéke mindig kisebb a *cmc* értékénél, ahogyan ez az 1. ábrán is látható. Ez azzal magyarázható, hogy a polimer/tenzid asszociáció hajtóereje nagyobb, mint a micellaképződésé. Ezt a jelenséget úgy tudjuk magyarázni, hogy a micellaszerű tenzid aggregátumok hidrofíli részébe beépülnek a polimerszegmensek.

A tenzid szénhidrogén láncának hossza és szerkezete, az ionos csoport töltése és mérete, az ellenion töltésszáma, a polimer mérete és molekulatömege mind olyan tulajdonságok, amik a *cac* értékét befolyásoló tényezők lehetnek [10].

A polimer/tenzid kölcsönhatást azzal tudjuk jellemezni, hogy annál erősebb a kölcsönhatás, hogy a tenzid a *cmc*-jéhez képes minél kisebb koncentrációértéknél kezd el kötődni a polimerhez.

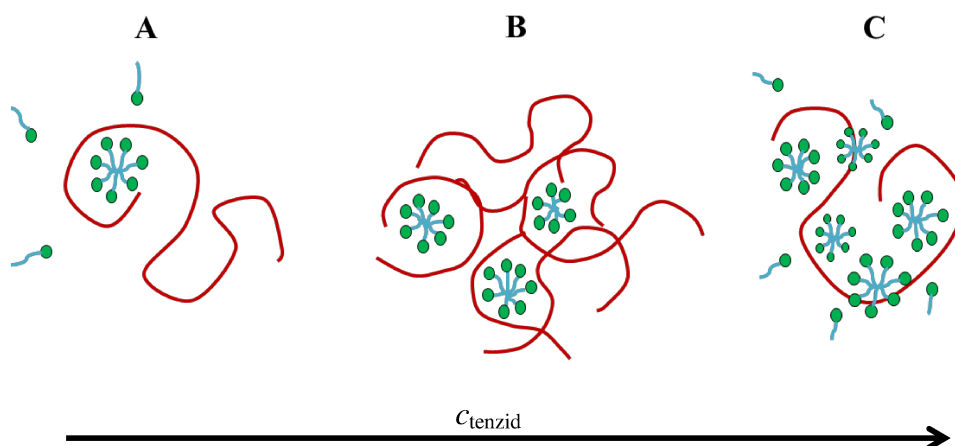


1. ábra: Az egységnyi töltésű polimerhez kötődő tenzid mennyisége ( $B$ ), az egyensúlyi tenzidkoncentráció függvényében  $c_e$ .

### 2.2.2. Ellentétes töltésű polielektrolit/tenzid asszociáció

A semleges makromolekulák és tenzidek között kialakuló kooperatív kötést az elmúlt évek kutatásai egyértelműen bebizonyítják, azonban az, hogy polielektrolitot tartalmazó oldatban milyen mechanizmus alapján történik a tenzid kötődés nem ilyen egyértelműen bizonyított [16]. Ellentétes töltésű polielektrolit és tenzid molekulák közötti kölcsönhatások között meghatározó az elektrosztatikus kölcsönhatás is. Így egy sokkal összetettebb jelenséget vizsgálhatunk, mivel mind monomer, mind kooperatív tenzid kötés is létrejöhet illetve elképzelhető, hogy ezek kombinálódnak [11].

Munkám során polielektrolit és ellentétes töltésű tenzid rendszereket vizsgáltam. Ezekre a rendszerekre jellemző, hogy jól meghatározott koncentráció tartományban két fázisú rendszer keletkezik. Ebből az egyik fázis polimer/tenzid komplexekben gazdag, a másik fázis pedig egy híg vizes oldat [16]. Kis tenzid koncentráció esetén megfigyelhető, hogy állandó polielektrolit koncentráció mellett egyfázisú, transzparens rendszerek képződnek (2. ábra A tartomány), viszont a tenzid koncentráció növelésével egy csapadékos tartományba lépünk [17]. A tenzid koncentráció növelésével a kötött tenzid mennyisége is nő emiatt a polielektrolit/tenzid asszociátumok össztöltése lecsökken. Aggregáció tapasztalható, kialakul a csapadékos, két fázisú rendszer, ezt szemléteti a 2. ábra B tartománya. Tenzidfeleslegben a polielektrolit/tenzid aggregátumok áttöltődnek azaz össztöltésük előjelet vált, így újra kialakulhat a transzparens rendszer, ahogyan a 2. ábra C tartományában látható.



**2. ábra: Egyensúlyi kooperatív tenzidkötési modell töltések nélküli szemléltetése.**

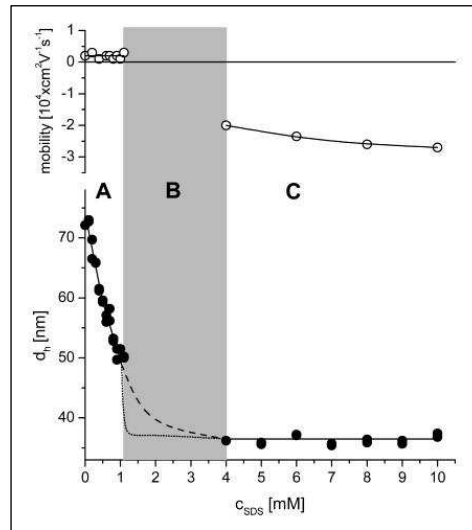
**A: transzparens oldat, B: csapadékos tartomány, C: áttöltődés utáni transzparens oldat**

Az irodalomban ezt az áttöltődést az egyensúlyi kooperatív tenzidkötéssel értelmezték régebben. Eszerint a micelláris formában kötött többlet tenzid okozza az áttöltést, amely újra duzzasztja és oldhatóvá teszi a polielektrolit/tenzid aggregátumokat. Sok esetben azonban ez a modell nem ad magyarázatot a kísérleti tapasztalatokra. Az elmélet szerint a rendszer termodinamikai egyensúlyban van - a nagy tenzid koncentrációjú tartományban is (tenzid felesleg, második ábra C tartomány) - azaz előállítástól függetlennek kell lennie a tulajdonságainak. Azonban sok polielektrolit/tenzid rendszerre ez nem helytálló, hiszen az előállítás módjának változtatásával különböző tulajdonságú rendszerek hozhatók létre és nem-egyensúlyi állapotok alakulhatnak ki. [18]

Mészáros Róbert és munkatársai a nátrium dodecil szulfát (NaDS) és a hiperelágazásos poli(etilén-imin) (PEI) kötődési izotermáját határozták meg egyensúlyi dialízises módszerrel. Dinamikus fényszóródás méréseket, elektroforetikus mobilitás méréseket és koaguláció kinetikai méréseket hajtottak végre a PEI/NaDS komplexek töltésének és méretének megfigyelése érdekében. A tapasztalatok azt mutatták, hogy állandó polielektrolit koncentráció mellett a rendszer sajátos tulajdonságokat mutatott. Ennek szemléltetésre szolgál a 3. ábra. Kis tenzid koncentrációjú tartományban az oldat transzparens (3. ábra A tartomány). A NaDS koncentráció növelésével a komplexek nettó töltése és mérete csökken. Majd ahol a mobilitás értékek közelítenek a nulla értékhez csapadék keletkezett (3. ábra B tartomány, asszociatív fázisszeparáció), további NaDS koncentráció növelés után újra transzparens lett a rendszer (3. ábra C tartomány, tenzid felesleg tartománya). A mérések által bebizonyították, hogy a komplexek újraduzzadása nem következik be, mivel ebben a koncentrációtartományban közel ál-

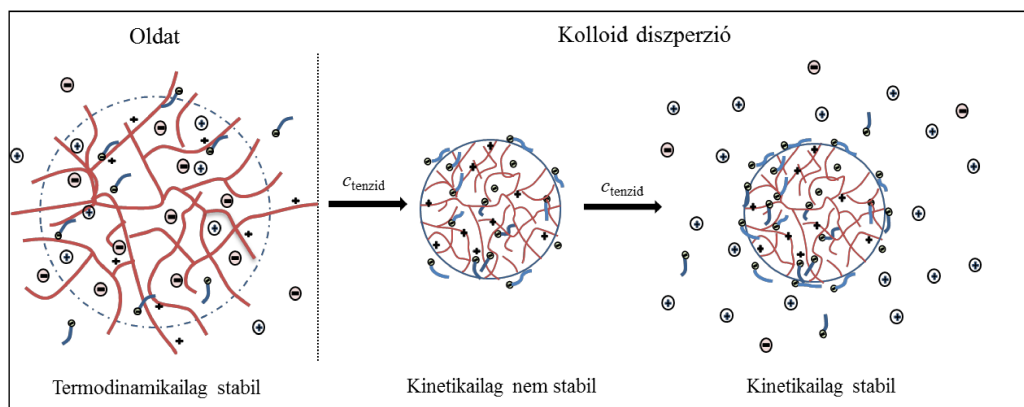


landó kisméretű, negatív töltésű komplexek keletkeznek, ami jól megfigyelhető a 3. ábra C tartományában.



**3. ábra: Az elektroforetikus mobilitás és a PEI/NaDS komplexek mérete a NaDS koncentráció függvényében, ahol A a transzparens, B a csapadékos és C az újra transzparensé vált elegy koncentráció-tartománya [18].**

A mérési eredmények fényében kidolgoztak egy új interpretációt a fázistulajdonságok értelmezésére, a kolloid diszperzió elméletét. Eszerint a kis tenzidkoncentrációjú tartományban (4. ábra A tartomány, transzparens rendszer) a rendszer pozitívan töltött szolvatált komplexek termodinamikailag stabil oldata (egyfázisú, egyensúlyi rendszer). A kötött tenzid mennyiségének növelésével a PEI/NaDS asszociátumok töltése csökken, ez a komplexek méretének csökkenéséhez és a komplexek közötti vonzó kölcsönhatások növekedéséhez vezet. Amikor a rendszer eléri azt a tenzidkoncentrációt, amikor elektroforetikus mobilitása a nullához közeli (kétfázisú, csapadékos tartomány), akkor a PEI/NaDS részecskék kinetikailag nem stabil kolloid diszperziója keletkezik (4. ábra B tartomány). A tenzidkoncentráció további növelésével a tenzid molekulák adszorbeálódnak a PEI/NaDS nanorészecskék felszínén, ami növekvő felületi töltéssűrűséghez és kinetikailag stabil kolloid diszperzió képződéséhez vezet (4. ábra C tartomány transzparens rendszer).



4. ábra: A kolloid diszperzió elmélet szemléltetése [19].

Ez az elmélet magyarázatot adhat arra, hogy különböző előállítási módszerekkel különböző tulajdonságú rendszerek keletkezhetnek ugyanakkora polielektrolit és tenzid koncentrációnál, hiszen nem-egyensúlyi állapotok alakulhatnak ki [19]. Az oldatkészítés eljárásának változtatását, a komponensek hozzáadásának sorrendjét, sebességét, a pH és az ionerősség hatását is vizsgálták.[18] Fegyver Edit különböző nem ionos tenzid és polimer adalékok hatását vizsgálta a polielektrolit/tenzid asszociáció szabályozásában [32] [33].

### 2.3. Az oldatkészítés hatása a polielektrolit/tenzid rendszerek tulajdonságaira

A polielektrolit/tenzid rendszerek nem-egyensúlyi tulajdonságaira nagy hatással van az oldat elkészítésének módja, az összekeverés megvalósítása. Naderi és munkatársai nagy hangsúlyt fektettek kutatásaikban a különböző keverések hatásának vizsgálatára. Poli(vinilamin) (PVAm)/NaDS [20] és Poli([2-(propioniloxi)etil]-trimetilammóniumklorid) (PCMA)/NaDS [21] rendszerek esetében PTS (polielektrolit hozzáadása a tenzid oldathoz) és az STP (tenzid adagolása a polielektrolithoz) módszer hatásait vizsgálták. A különböző keverési módszerekkel előállított elegyek tulajdonságai lényegesen eltértek egymástól, amik dinamikus fényszóródás méréssel és turbiditásméréssel történő elemzésekből derültek ki. Az elektrolit koncentráció növelésével és az egyszerű kézi összeöntés helyett mágneses keverést használva azt tapasztalták, hogy a kétfázisú csapadékos tartomány kiszélesedett.

Mezei és munkatársai a komponensek hozzáadásának sorrendjét, sebességét, a pH és az ionerősség hatását is vizsgálták [18]. Tanulmányukban PEI/NaDS rendszereken keresztül vizsgálták az egyszerű összeöntés és a stopped-flow keverés hatásait. A polimerkoncentráció növelésével egyre jelentősebb különbségeket tapasztaltak a két keverési eljárás során keletkezett komplexek méretében és a csapadékos tartomány kiterjedésében. A különbségek a nagy tenzidkoncentrációjú tartományokban még jelentősebbé váltak. A részecskék töltött jellegé-

ben nem okoztak szignifikáns változást a különböző keverési módszerek. A nem-egyensúlyi állapotok viszont a keveréstől függően különbözőek, de a polielektrolit/tenzid aggregátumok mérete és nettó töltése időfüggést nem mutatott [19].

## **2.4. Különböző adalékok hatása a polielektrolit/tenzid kölcsönhatásra**

### **2.4.1. Elektrolit jelenléte a rendszerben**

Az inert elektrolit jelenlétének vizsgálata polielektrolit/tenzid rendszerekben igen elterjedt, hiszen a gyakorlati alkalmazások során a vizes oldatok ionerőssége eltérő lehet. Fontos a fázistulajdonságokra és a polielektrolit/tenzid komplexekre gyakorolt hatásának vizsgálata.

Mivel a jelenlegi kutatási eredmények alapján a jelenség nem teljesen tisztázott és az ionerősség nagymértékben képes befolyásolni a rendszer tulajdonságait, az irodalomban sok erre a témára irányuló munka található.

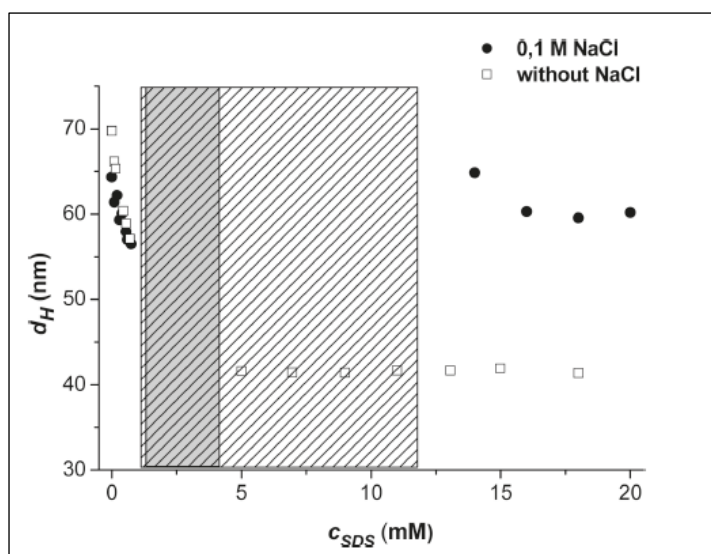
Talberg és munkatársai az 1990-es években már vizsgálták az elektrolit hatását a polielektrolit/tenzid rendszerekre. Különböző rendszerek vizsgálata alapján kidolgoztak egy tapasztalatrendszerrel, ami a kationos és az anionos polielektrolitok ellentétes töltésű tenziddel képzett rendszereinek viselkedését mutatja be elektrolit jelenlétében. Azt tapasztalták, hogy a csapadékos, kétfázisú tartomány, jól meghatározott ionerősség hatására jelentős mértékben csökken vagy akár meg is szűnhet kationos tenzidek esetén, inert elektrolit jelenlétében. Azt az elektrolit koncentrációt, amikor megszűnik a csapadékos tartomány, kritikus elektrolit koncentrációnak nevezték el (*cec*) [22] [23]. Fordított esetben, amikor a rendszer anionos tenzidet és kationos polielektrolitot tartalmazott (vizsgált rendszer: poli(dialildimetilammónium bromid) (PDADMAC)/NaDS) azt tapasztalták, hogy az inert elektrolit nem volt hatással a kétfázisú tartományra [22].

Voisin és munkatársai a NaCl hatását állandó polielektrolit koncentráció mellett vizsgálták. Egy bizonyos tenzid koncentráció felett egy kettős jelenséget figyeltek meg, miszerint a polielektrolit/tenzid aggregátumok képződésének sebessége és a kétfázisú tartomány nagysága is növekedett NaCl hozzáadására. 1 M NaCl (extrém nagy ionerősség) hatására viszont a kétfázisú tartomány eltűnését és a komplexképződés teljes hiányát tapasztalták [25].

Abban a tanulmányban, amiben Naderi és munkatársai a különböző keverési módszereket vizsgálták, azt is megfigyelték kationos tenzid és anionos polielektrolit rendszerekben, hogy az elektrolit koncentrációjának növelésével a kétfázisú tartomány növekedett. A szerzők azt is fontos tapasztalatként emelték ki, hogy a rendszerek nem-egyensúlyi állapotban vannak,

és állapotaik változásában lassú időfüggés is tapasztalható [21]. Ez ellentétben áll a korábban már említett eredményekkel.

Mezei munkatársaival a PEI/NaDS rendszerekben az elektrolit hatását és a PEI/NaDS nanorészecskék aggregációjának sebességét is vizsgálta és az a tapasztalat alakult ki, hogy az elektrolit jelentősen növeli a csapadékos tartomány nagyságát. Továbbá azt is megfigyelték - amint ez az 5. ábrán is jól látható - hogy az aggregátumok mérete is nőtt az ionerősség növelésével, így ezek hidrodinamikai átmérője jelenősen nagyobb, mint inert elektrolit hozzáadása nélkül a tenzidfelesleg tartományában [24].

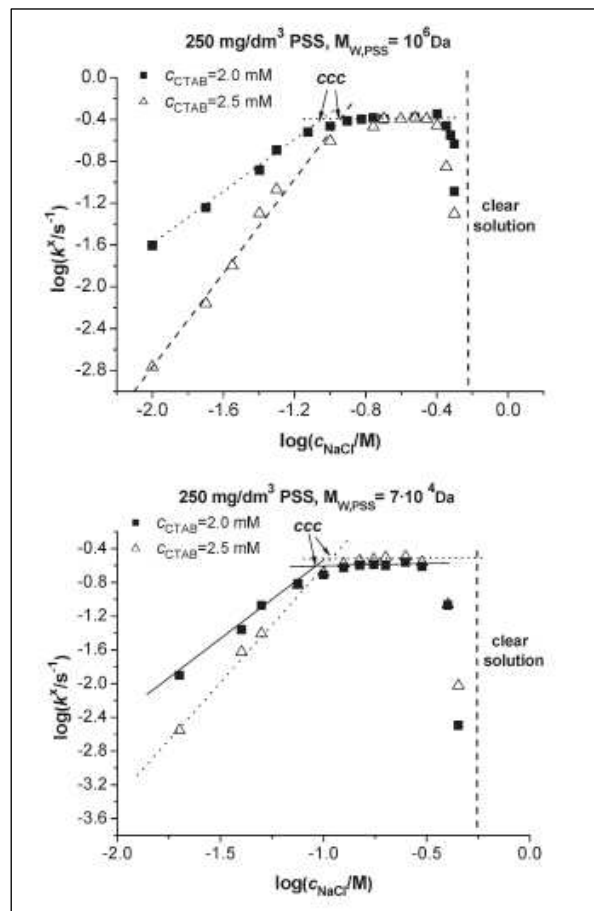


**5. ábra: A PEI/ NaDS komplexek hidrodinamikai átmérője a NaDS koncentráció függvényében elektrolit nélkül valamint elektrolit jelenlétében [24].**

Ezeknek a tapasztalatoknak az lehet az egyik értelmezése, hogy az ionerősség nem a kétfázisú tartomány méretét növeli, hanem a kinetikailag stabil koncentráció tartományt csökkenti.

A Mészáros Róbert által végzett kutatások során fény derült az elektrolit kettős hatására a polielektrolit/tenzid rendszerekben. Az az elgondolás, hogy tenzid feleslegben kolloid diszperzió alakul ki, lehetővé teszi az elektrolit, a polielektrolit/tenzid rendszerekre gyakorolt hatásának megismerését is. A 6. ábrán a stopped-flow keveréssel előállított poli(nátrium 4-sztirolszulfonát) (PSS)/CTAB (cetiltrimetilammónium bromid) nanorészecskék kísérletileg meghatározott koagulációs sebességi együtthatójának változása látható a NaCl koncentráció függvényében, logaritmikusan ábrázolva, két különböző molekulatömegű PSS minta esetén. Az elektrolit koncentrációjának növekedésével a koaguláció sebessége mindkét PSS minta esetén a kritikus koaguláló elektrolit koncentrációig ( $c_{cc} \approx 0,1$  M NaCl) növekszik, közepes sókoncentrációknál viszont konstans értéket vesz fel. Mindezek fényében az elektrolit kis és

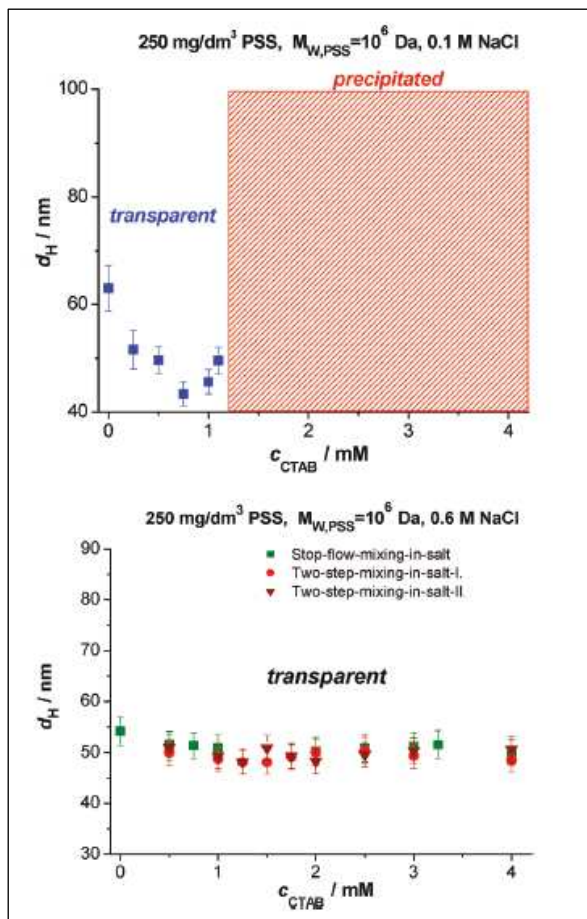
közepes koncentrációban a PSS/CTAB rendszer nem-egyensúlyi tulajdonságaira hat. A só koncentrációjának  $\sim 0,35$  M NaCl fölé növelésével azt lehet elérni, hogy a koaguláció sebessége csökken, 0,6 M NaCl koncentráció fölött aggregáció nem figyelhető meg.



**6. ábra:** Stopped-flow keveréssel készült, adott összetételű PSS/CTAB nanorészecskék kísérletileg meghatározott koagulációs kezdeti sebességi együtthatója ( $k^x$ ) a NaCl koncentrációjának függvényében, logaritmikus ábrázolással. Állandó  $250 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  PSS koncentráció mellett [26].

Egy adott elektrolit koncentráció tartományban azért csökken a koaguláció sebessége, mert só jelenlétében lecsökken a kötött tenzid mennyisége, így csökken a vonzó diszperziós kölcsönhatás. Egy bizonyos elektrolit koncentráció fölött azonban, a kötött tenzid mennyisége annyira lecsökken, hogy a kolloid diszperzióból polielektrolit/tenzid komplexek termodinamikailag stabil oldata lesz. Az elektrolit ebben az esetben az egyensúlyi fázistulajdonságokra hat. A továbbiakban fényszóródás méréssel a komplexek hidrodinamikai átmérőjének méretét vizsgálták, NaCl különböző koncentrációjú jelenlétében a PSS/CTAB rendszerekben, kiterjesztett CTAB koncentráció tartományban. A 7. ábra a stopped-flow keveréssel készült PSS/CTAB komplexek látszólagos hidrodinamikai átmérőjét ábrázolja a tenzidkoncentráció függvényében 0,1 M és 0,6 M NaCl és állandó  $250 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  PSS koncentráció mellett. Megfigyelések

alapján 0,1 M NaCl koncentrációnál a tenzidfelesleg tartományában is csapadékképződés tapasztalható, a stopped-flow keverés sem tudja megakadályozni a komplexek aggregációját. 0,6 M NaCl-ban viszont a PSS/CTAB komplexek termodinamikailag stabil oldata keletkezik és méretükben csak csekély változás tapasztalható.



7. ábra: A PSS/CTAB komplexek átlagos hidrodinamikai átmérője a tenzidkoncentráció függvényében,  $250 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  PSS és először 0,1 M majd 0,6 M NaCl jelenlétében. Az elegyek 0,1 M NaCl esetén stopped-flow keveréssel, 0,6 M NaCl esetén három különböző keveréssel készültek. A sátozott téglalap a csapadékos tartományt jelöli [26].

Tehát a NaCl kis és közepes mennyisége a PSS/CTAB rendszer nem egyensúlyi tulajdonságait befolyásolja, koagulációhoz vezet, ezáltal csökkenti a kinetikailag stabil koloid diszperzió koncentráció tartományát. Nagy koncentrációban az egyensúlyi tulajdonságokra van hatással, csökkenti a polielektrolithoz kötött tenzid mennyiségét, termodinamikailag stabil oldat jön létre [26]. Ezek alapján a tapasztalatok alapján az elektrolit kettős hatásának megfigyelésével értelmezhetővé válnak az irodalom ellentmondásos tapasztalatai.

### **2.4.2. Nem ionos tenzidek és polimerek hatása**

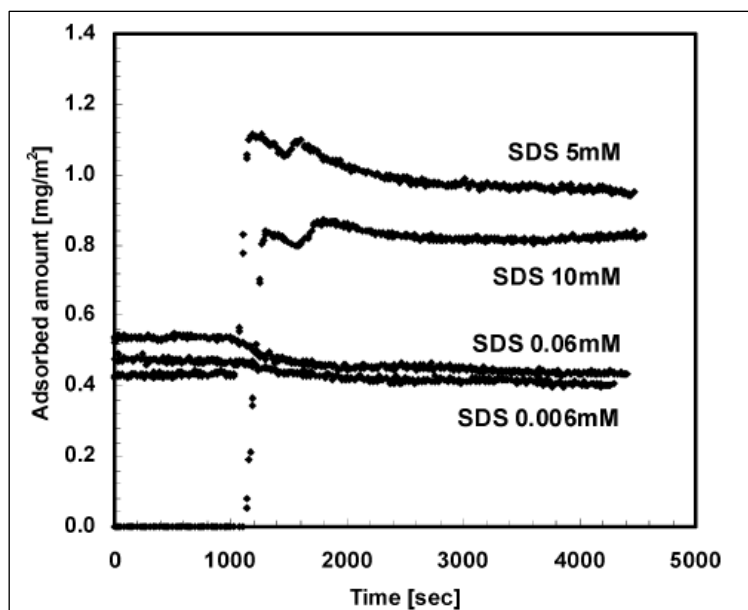
A különböző keverési, összeöntési technikákon és az ionerősség változtatásán kívül más módszerekkel is befolyásolhatók a polielektrolit/tenzid rendszerek tulajdonságai, például semleges polimerek vagy tenzidek okozhatnak változásokat.

Ha a semleges polimer nem adszorbeálódik a részecskére, az kiszorításos flokkulációt okozhat és ez a polielektrolit/tenzid diszperzió stabilitásának csökkenésével jár [33]. Pojják Katalin és munkatársai PEI/NaDS diszperziókat vizsgáltak különböző adszorbeálódó polimeradalékok jelenlétében [28] [29]. Kis mennyiségű adszorbeált polimer esetén az adszorbeált molekula felerősíti a polielektrolit/tenzid részecskék aggregációját. Ez a közöttük kialakuló hídkötések miatt lehetséges. Azonban elérhető egy olyan polimer koncentráció, ami már sztérikus stabilizálást tesz lehetővé, ami lehetőséget ad a kinetikailag stabil kolloid diszperzió létrejöttére nagy ionerősség esetén is [18] [19].

A környezetvédelem szempontjából nagyon fontos lenne, ha a különböző tenzid tartalmú készítmények (mosószeres, samponok) kevesebb ionos felületaktív anyagot tartalmaznának. Ezért a nem ionos tenzid adalékok hatásának vizsgálata is elterjedt. A nem ionos tenzid adalék hozzáadásának következtében a polielektrolit/tenzid rendszerekben vegyesmicellák alakulnak ki. Elektrolit jelenlétében a nemionos tenzid mennyiségét növelve a rendszerben megszüntethető az asszociatív fázisszeperáció. Fegyver Edit azt tapasztalta, hogy kis nem ionos tenzid jelenlétében az ionos és nem ionos tenzidek egymás hatását erősítve kötődnek a polielektrolit lánchoz. Ez csökkenti a semleges töltésű komplex kialakulásához szükséges polielektrolit/tenzid mennyiség arányát, így a kétfázisú koncentráció tartomány növekszik. Másrészt a kinetikailag stabil kolloid diszperzió tartománya is nagyobb lesz. Viszont a nem ionos tenzid koncentrációjának növelése következtében a vegyesmicellákba egyre több semleges tenzid kerül, ami csökkenti a polielektrolithoz kötött tenzid mennyiségét így a diszperzió stabilitását [30] [31].

### **2.4.3. A hígítás hatása**

A tömény polielektrolit/tenzid elegyek hígításának vizsgálata gyakorlati szempontból azért fontos, mert a mindennapok során alkalmazott tisztítószerek és samponok is ilyen körülmények között fejtik ki hatásukat. Nylander és munkatársai a kationos hidroxietil cellulóz (JR-400) és hidrofób oldalláncot kationos cellulóz (LM-200) adszorpciós viselkedését vizsgálták NaDS jelenlétében. A kutatást szilika felületen végezték 10 mM NaCl jelenlétében ellipszometriás módszerrel. A 8. ábrán az adszorbeált mennyiség időfüggése látható.



8. ábra: A 10 mM NaCl oldattal történő hígítás hatása a JR-400/NaDS adszorpciós rétegre [32].

JR-400/NaDS esetében az elegyben már kis NaDS koncentrációnál is komplexek keletkeztek, ezért a hígításnak nem volt hatása az adszorbeált mennyiségre. Nagy NaDS koncentrációnál gyors növekedést tapasztaltak az adszorbeált mennyiségben, pár perccel a hígítás megkezdése után [32].

### 3. Célkitűzések

Az irodalomban az inert elektrolit hatásának vizsgálata a polielektrolit/tenzid rendszerekben igen változatos eredményeket hozott. A téma további kutatásokat igényel a nem elegendő tapasztalati rendszer miatt.

A dolgozat motivációja, a polielektrolit/tenzid rendszerekben képződő aggregátumok tanulmányozása, abban az esetben, amikor a rendszer elektrolitot is tartalmaz. Célom megfigyelni, hogy a só hatását milyen módon befolyásolja az, hogy milyen körülmények között készül el az elegy vagy az a tényező, hogy milyen összeöntési módszereket használva alakul ki a végső elektrolit koncentráció az oldatban.

Munkám során poli(nátrium 4-sztirolszulfonát)/dodecil-trimetilammónium bromid (PSS/DTAB) és poli(dialildimetilammónium klorid)/nátrium dodecil szulfát (PDADMAC/NaDS) rendszerekben vizsgáltam - különböző oldat előállítási módszerekkel - az inert só hatását a képződött aggregátumok méretére és töltésére. A PSS/DTAB rendszerben pedig a tömény polielektrolit/tenzid/NaCl elegyek hígulásának hatását is tanulmányoztam.

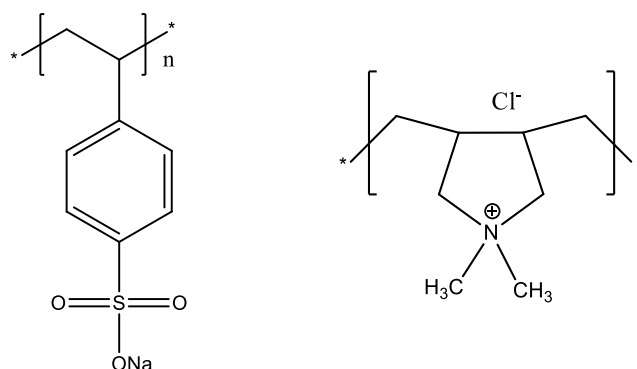


## 4. Kísérleti módszerek

### 4.1. Felhasznált anyagok

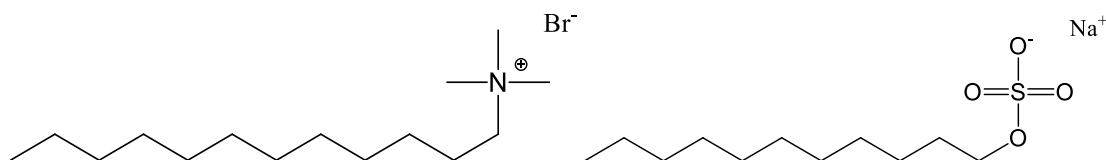
Munkám során polielektrolitként poli(nátrium-4-sztirolszulfonátot) (PSS) és poli(diallildimetilammónium kloridot) (PDADMAC) használtam.

A PSS egy lineáris, anionos polielektrolit, töltése független az oldat ionerősségétől és a pH-tól. Az általam használt PSS (Sigma-Aldrich termék) tömeg szerinti átlagos molekulatömege  $M_w=1000000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  volt. A felhasznált PDADMAC kvaterner ammónium csoportot tartalmazó, kationos, lineáris polielektrolit. ( $M_w=450000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) A gyártó (Sigma-Aldrich) által forgalmazott 20 m/m%-os oldatból hígítottam, aminek koncentrációját szárazanyagtartalom mérésével ellenőriztem.



9. ábra: A PSS és a PDADMAC szerkezeti képlete.

Tenzidként dodeciltrimetilammónium bromidot (DTAB) és nátrium-dodecilsulfátot (NaDS) használtam. A DTAB (Applichem BioChem termék), kationos tenzid, relatív molekulatömege  $308,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . A NaDS pedig anionos tenzid, amit kétszer átkristályosított formában használtam. Relatív molekulatömege  $288,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



10. ábra: A DTAB és a NaDS szerkezeti képlete.

Elektrolitként, a rendszerek ionerősségének szabályozásához NaCl-ot használtam. Relatív molekulatömege:  $58,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Molar Chemicals Kft. terméke).

Minden polielektrolit/tenzid elegy friss, ultraszűrt (Milli-Q) vízzel készült.

## 4.2. Mérési módszerek elmélete

### 4.2.1. Elektroforetikus mobilitás mérés

Méréseim során az elektroforetikus mobilitás értékek meghatározására Malvern ZetaSizer NanoZ készüléket használtam. Ez a módszer csak a polielektrolit/tenzid komplexek átlagos elektroforetikus mobilitása vizsgálható. A készülék a töltések eloszlásának meghatározására nem alkalmas.

Egy részecske elektroforetikus mobilitása ( $u_\zeta$ ) vagy elektroforetikus mozgékonyága az egységnyi elektromos térerősségre ( $E$ ) vonatkoztatott sebességét jelenti ( $v_e$ ).

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

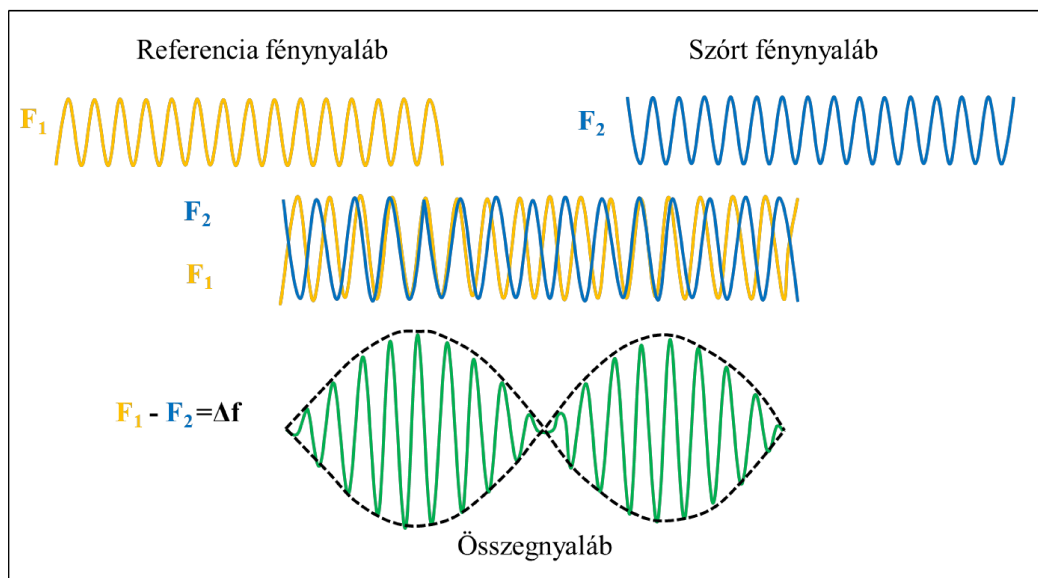
A készülék az M3-PALS módszert használja, ehhez két koherens lézer sugárnyalábra van szükség. A részecske átlagos sebessége kiszámítható a referencia fénynyaláb és a cellában lévő mozgó részecskéről szórt fény frekvenciakülönbségéből, a második egyenlet segítségével. Feltételezve, hogy a cellában az elektrooszmózis hatása elhanyagolható.

$$\Delta f = 2v_e \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) / \lambda \quad (2)$$

Ahol  $\Delta f$  a frekvenciakülönbség,  $v$  a részecske sebessége,  $\theta$  a szórási szög,  $\lambda$  a lézer hullámhossza. Az elektroforetikus mobilitásból az elektrokinetikai potenciál a Henry egyenlet alapján számítható.

$$u_\zeta = \frac{\zeta \varepsilon_0 \varepsilon_r}{1,5\eta} f(\kappa a) \quad (3)$$

Ahol  $\zeta$  az elektrokinetikai (zeta) potenciál,  $\varepsilon_0$  a vákuum permittivitása,  $\varepsilon_r$  a közeg relatív permittivitása,  $\eta$  a közeg viszkozitása, a  $\kappa$  a Debye-Hückel paraméter (az ionerősségtől függő arányossági tényező),  $a$  a részecske sugara,  $f(\kappa a)$  pedig egy korrekciós függvény [30].



11 ábra: M3-PALS módszer elvének szemléltetése.

#### 4.2.2. Turbiditásmérés

A rendszerben található részecskék mérete nagymértékben befolyásolja a kolloid részecskén szóródó fény intenzitását, így a turbiditását is. A turbiditás mérésével nyomon követhető az aggregáció.

A minták transzmittanciáját Analytical Jet spektrofotométerrel mértem 400 nm hullámhosszon. A mérésekhez minden esetben kvarcküvetát használtam.

$$A = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (4)$$

$$T = 10^{-A} \quad (5)$$

Ahol  $A$  az abszorbancia,  $I$  az átmenő fénynyaláb intenzitása,  $I_0$  a beeső fénysugár intenzitása,  $T$  pedig a transzmittancia. A kapott transzmittancia értékeket a részecskék mennyisége, mérete, illetve a részecske- és közeg törésmutatójának különbsége határozza meg. A turbiditást  $(100-T\%)$  alakban adtam meg.

#### 4.3. Oldatkészítés

Munkám során végig egyféle keverési módszerrel dolgoztam, mágneses keverőt használtam. Az oldatok összeöntéséhez az Eppendorf által gyártott automata pipettát használtam. Az oldatokat összeöntés után 30 s-ig 2000 rpm-en kevertettem majd leállítás után azonnal elkezdtem az adott mérési folyamatot.

### 4.3.1. Elegykészítési módszerek

Méréseim előkészítése során négyféle összeöntési sorrenddel értem el a végső koncentrációt az oldatokban.

#### 1. típus

1:1 keverés 5 cm<sup>3</sup> tenzid oldathoz 5 cm<sup>3</sup> polielektrolit oldatot adtam, majd 30 s kevertetés után mértem. A polielektrolit és a tenzid oldat is tartalmazott elektrolitot ugyanolyan koncentrációban. A végkoncentrációkat az 1. táblázat tartalmazza.

#### 2. típus

10 cm<sup>3</sup> tenzid oldathoz 0,1 cm<sup>3</sup> tömény (50000 mg·dm<sup>-3</sup> PSS vagy 25000 mg·dm<sup>-3</sup> PDADMAC) polielektrolitot adtam, majd 30 s kevertetés után mértem. A polielektrolit és a tenzid oldat is tartalmazott elektrolitot ugyanolyan koncentrációban. A végkoncentrációkat az 1. táblázat tartalmazza.

#### 3. típus

10 cm<sup>3</sup> tenzid oldathoz 0,1 cm<sup>3</sup> tömény (50000 mg·dm<sup>-3</sup> PSS vagy 25000 mg·dm<sup>-3</sup> PDADMAC) polielektrolitot adtam, majd 30 s kevertetés után mértem. Csak a polielektrolit oldat tartalmazott NaCl-ot (0,6 M NaCl a PSS esetén és 0,2 M NaCl a PDADMAC esetén), de a végkoncentráció az eddigi típusokkal megegyező. A végkoncentrációkat az 1. táblázat tartalmazza.

#### 4. típus

Ezt a módszert csak a PSS/DTAB rendszereken vizsgáltam. Ennél a típusnál a végkoncentráció eléréséhez egy tömény oldat százszoros hígítását használtam. Az elegyeket úgy készítettem el, hogy a bemért szilárd anyagokat együtt oldottam. Miután minden komponens feloldódott, transzparens tömény PSS/DTAB/NaCl elegyet kaptam.

Százszoros hígítás: 10 cm<sup>3</sup> vízhez 0,1 cm<sup>3</sup> oldatot adtam (50 g·dm<sup>-3</sup> PSS, 0,6 M NaCl illetve tenzidkoncentráció szempontjából két különböző sorozat (80-230 mM DTAB és 100-600 mM DTAB)), miközben a vizet 2000 rpm-es fordulatszámon kevertettem. A végkoncentrációkat az 1. táblázat tartalmazza.

PSS/DTAB rendszer	polielektrolit végkoncentráció /mg·dm <sup>-3</sup>	tenzid végkoncentráció-tartomány /mM	elektrolit végkoncentráció (NaCl) /mM
1. típus	500	0,8-2,3; 2-3,5; 1-6	6
2. típus	500	2-3,5	6
3. típus	500	2-3,5	6
4. típus	500	0,8-2,3; 1-6	6
PDADMAC/NaDS rendszer	polielektrolit végkoncentráció /mg·dm <sup>-3</sup>	tenzid végkoncentráció tartomány /mM	elektrolit végkoncentráció (NaCl) /mM
1. típus	250	0,4-7	2
2. típus	250	0,4-7	2
3. típus	250	0,4-7	2

1. táblázat: Az elegyek végkoncentráció-tartománya.

#### 4.3.2. Szűrés, ülepités

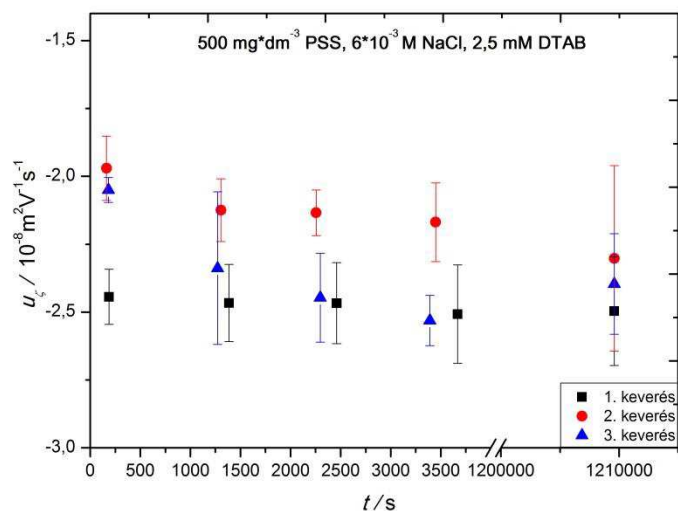
Bizonyos elegyeknél centrifugálást alkalmaztam, amit Hettich Mikro 220/R centrifugával végeztem, 18000 rpm-en 60 percen keresztül, 25 °C-on.

A szűrést 0,45 µm pórusátmérőjű cellulóz-acetát fecskendőszűrővel végeztem.

## 5. Mérési eredmények, kiértékelés

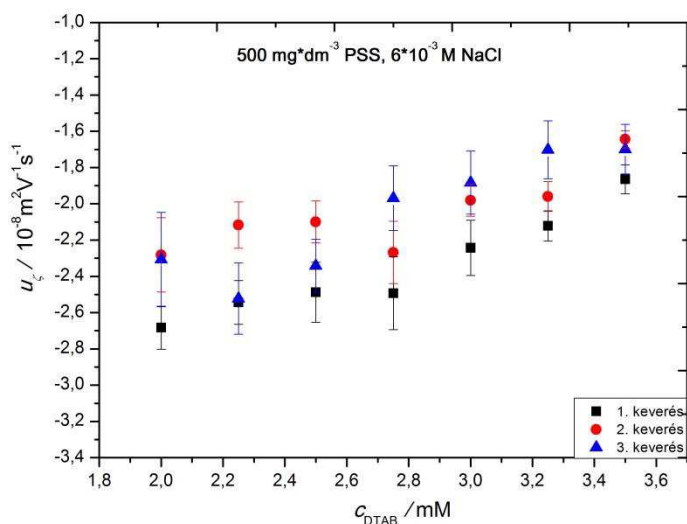
### 5.1. Az első három oldatkészítési módszer összehasonlítása

A polielektrolit/tenzid aggregátumok képződését elektrolit jelenlétében először 2-3,5 mM DTAB koncentrációtartományban vizsgáltam 500 mg·dm<sup>-3</sup> PSS koncentrációnál. Az oldatok minden esetben 6·10<sup>-3</sup> M NaCl-ot tartalmaztak. A minták 2-2,25 mM DTAB koncentrációnál transzparenssek voltak. A koncentrációtartomány felső határát az alapján határoztam meg, hogy 4 mM DTAB koncentrációnál az oldat a kevertetés közben csapadékossá vált. Ugyanabban a koncentrációtartományban, három különböző módszerrel valósítottam meg az elegyítést. Az oldatok elektroforetikus mobilitását az oldatkészítés után azonnal mértem, majd 15 percenként egy órán keresztül és két héttel később. A mobilitások esetén nem tapasztaltam szignifikáns változást, ahogy az a 12. ábrán is látható, 2,5 mM DTAB koncentráció esetén. Ezért a továbbiakban az azonnal mért mobilitás értékeket mutatom be.



**12. ábra:** Az első három keverési típussal előállított 2,5 mM DTAB koncentrációjú elegy elektroforetikus mobilitásának értékei az idő függvényében. Az ábra a mobilitások átlagát a szórással együtt tartalmazza. Állandó 500 mg·dm<sup>-3</sup> PSS és 6·10<sup>-3</sup> M NaCl koncentráció mellett.

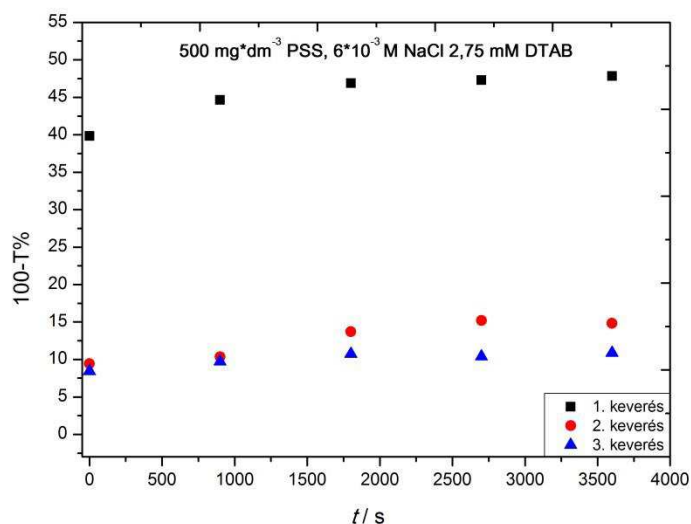
A vizsgált koncentráció tartományban a részecskék elektroforetikus mobilitása negatív érték. Mint a 13. ábrán is látható, a polielektrolit/tenzid asszociátumok elektroforetikus mobilitása abszolút értékben csökken a DTAB koncentráció növekedésével. A három különböző módon készített koncentrációsorozatnál a mobilitás értékek nem mutatnak egymáshoz képest jelentős eltérést.



**13. ábra:** A három különböző módszerrel előállított elegyek elektroforetikus mobilitása a DTAB koncentráció függvényében. Az ábra a mobilitások átlagát a szórással együtt tartalmazza. Állandó 500 mg·dm<sup>-3</sup> PSS és 6·10<sup>-3</sup> M NaCl koncentráció mellett.

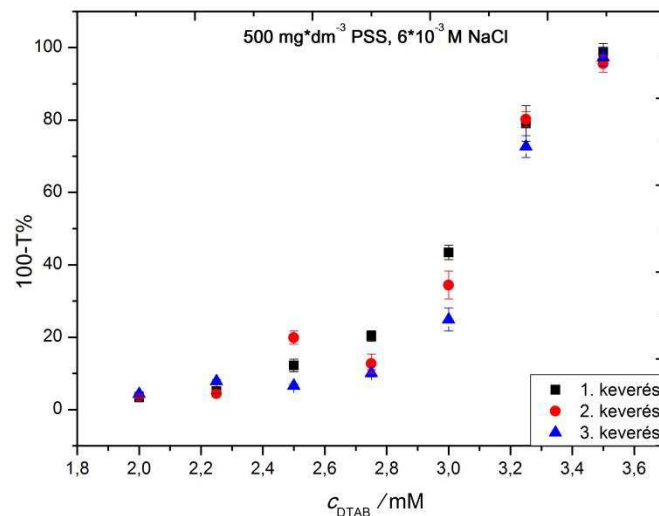
A mobilitások abszolút értékében történő csökkenése azzal magyarázható, hogy a tenzid molekulák a polielektrolit szulfonát csoportjához kötődnek és ezzel a kötőhelyek (a negatív töltések) mennyisége lecsökken. Mivel a vizsgált koncentrációtartomány nem nagy, ezért a mobilitás változása nem látványos. Észrevehető, hogy a mobilitás értékek abszolút értéke az egy-egy keverés során minden vizsgált koncentrációjú oldatnál a legalacsonyabbak voltak.

Az oldatok elegyítésénél a kevertetés közben tapasztalható volt, hogy bizonyos koncentrációknál az oldat turbiditása megnövekedett. A turbiditást a DTAB koncentráció függvényében a 15. ábrán mutatom be. A turbiditás értékeket minden oldatra külön megmértem az elkészítés utáni egy órában 15 percenként. Az értékek az első negyed óra után már nem nőttek számottevően ezért ezeknek az átlagértékét vettem az oldat turbiditásának. Ezt a 14. ábrával igazolom. A 3,25 és 3,5 mM DTAB-t tartalmazó oldatokban található lebegő aggregátumok az oldatkészítés után egy héttel teljesen leülepedtek, a felülúszó oldat transzparens volt. A 3,25 mM DTAB koncentrációnál kisebb tartományban a turbiditás egy hét alatt a mérési határon belül nem változott.



14. ábra: Az 1., 2. és 3. módszerrel készített PSS/DTAB elegyek turbiditás értékei az idő függvényében.

Állandó 500 mg·dm<sup>-3</sup> PSS és 6·10<sup>-3</sup> M NaCl és 2,75 mM DTAB koncentráció mellett.



**15. ábra:** Az 1., 2. és 3. módszerrel készített PSS/DTAB elegyek turbiditás értékei a DTAB koncentráció függvényében. Az ábra a turbiditások átlagát tartalmazza a szórásokkal együtt feltüntetve. Állandó 500 mg·dm<sup>-3</sup> PSS és 6·10<sup>-3</sup> M NaCl koncentráció mellett.

A kolloid rendszereken szóródó fény intenzitását - ez által a turbiditását is - nagymértékben befolyásolja a rendszerben található részecskék mérete. Így a turbiditás méréssel kvalitatívan nyomon tudjuk követni a rendszerben lejátszódó aggregációt.

A turbiditás értékek a koncentráció függvényében növekedtek, ebből megállapítható, hogy a tenzidkoncentráció növelésével az oldatban egyre nagyobb aggregátumok keletkeznek. Ahogy nő a rendszerben a tenzidkoncentráció, a PSS molekulák körül lokálisan felhalmozódó tenzidionok mennyisége is nő, a komplex töltése csökken így a vonzó kölcsönhatások válnak dominánssá. A PSS/DTAB asszociátumok lokális aggregációja zajlik. Az 15. ábrán jól látható, hogy a 3 mM DTAB koncentráció felett hirtelen ugrás következik be a turbiditás értékekben. Az értékek megugrása arra utal, hogy ebben a koncentráció tartományban nagyobb aggregátumok képződnek. A 16. ábrán megfigyelhető, hogy a turbiditás növekedés szabad szemmel is jól nyomon követhető. A minták öregedésével a PSS/DTAB részecskék között további aggregáció következik be abban az esetben, ha a töltéssűrűség nem megfelelően nagy a stabilitás eléréséhez ( $c_{\text{DTAB}} > 3,25 \text{ mM}$ ). Az aggregáció az aggregátumok méretének megnövekedéséhez vezet. Amikor elegendően nagy méretet érnek el, a gravitációs tér hatására leülepednek, makroszkópikus fázisszeparáció történik.

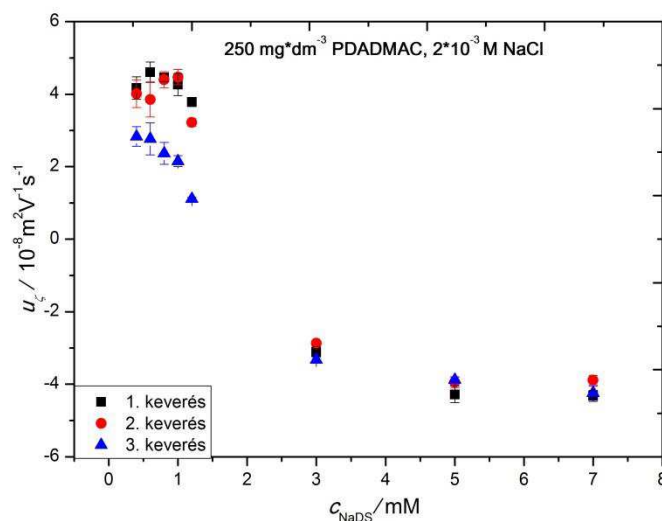




16. ábra: Az oldatok turbiditásának fényképes szemléltetése, balról jobbra haladva, 2,0 mM, 2,25 mM, 2,5 mM, 3,0 mM, 3,25 mM és 3,5 mM DTAB koncentrációnál. Állandó  $500 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  PSS és  $6\cdot 10^{-3} \text{ M}$  NaCl koncentráció mellett.

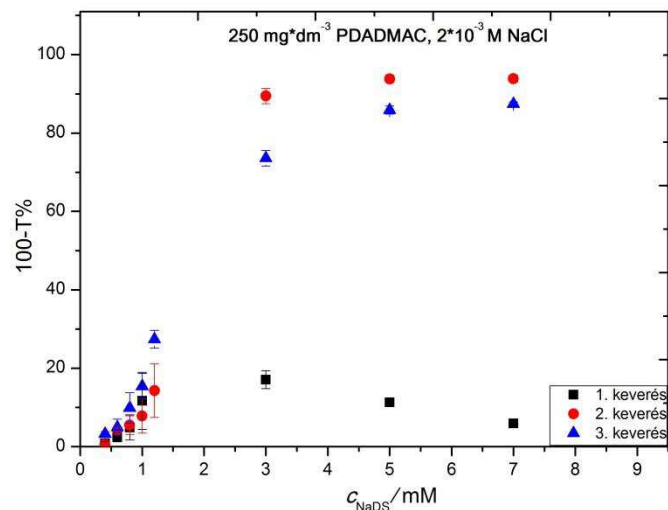
A vizsgálatok alapján kiderült, hogy jelentős változást - az eredmények szórását figyelembe véve - sem a mobilitás értékekben, sem a turbidításban nem okozott az első három oldatkészítési eljárás a 2-3,5 mM DTAB koncentráció tartományban.

Az első három elegyítési módot kationos polielektrolit/anionos tenzid rendszerekben is alkalmaztam. Az alkalmazott PDADMAC/NaDS rendszerre jellemző, hogy a tenzidfelesleg tartományában a komplexek áttöltődése megtörténik, elektrosztatikusa stabilizált diszperzió képződik. A 17. ábrán a PDADMAC/NaDS rendszer elektroforetikus mobilitását ábrázoltam  $2\cdot 10^{-3} \text{ M}$  NaCl jelenlétében mindhárom elegyítési módszer (1., 2. és 3. típus) eredményeit feltüntetve.

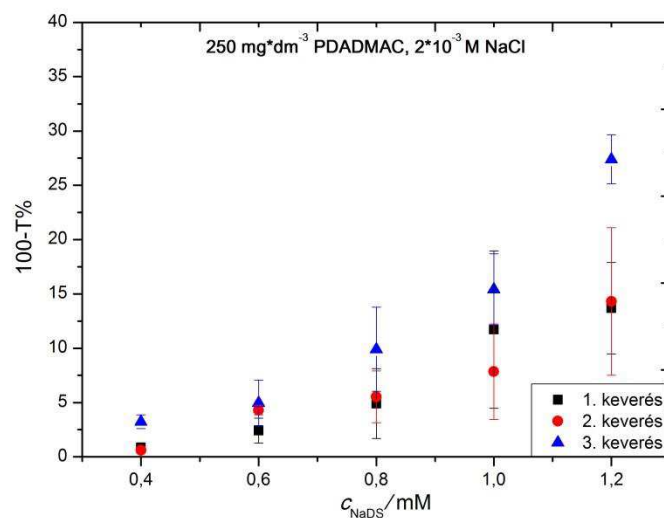


17. ábra: A három különböző módszerrel készült PDADMAC/NaDS elegyek elektroforetikus mobilitása a NaDS koncentráció függvényében. Az ábra a mobilitások átlagát a szórással együtt tartalmazza. Állandó  $250 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  PDADMAC és  $2\cdot 10^{-3} \text{ M}$  NaCl koncentráció mellett.

A 17. ábrán jól látható, hogy az elektroforetikus mobilitás a tenzidkoncentráció függvényében csökken. Kis tenzidkoncentrációknál a polielektrolit töltései vannak feleslegben. A tenzidkoncentráció növelésével az tapasztalható, hogy a dodecilszulfát ionok kötődnek a polielektrolit molekulákra, ezzel csökkentik annak pozitív töltését. Nagy tenzidkoncentrációk esetén a kétfázisú, csapadékos (közel semleges PDADMAC/NaDS komplexek) tartományt átlépve a tenzid adszorbeálódik a polielektrolit/tenzid komplexek felszínén és ez vezet a komplexek áttöltődéséhez, a mobilitás értékek jelentős csökkenéséhez. A 18. ábrán a PDADMAC/NaDS elegyek turbiditás értékei láthatók. Megfigyelhető, hogy kis tenzidkoncentráció esetén a turbiditás kis értékeket vesz fel, és a tenzidkoncentráció növekedésével növekszik. A legnagyobb turbiditás értékek a tenzidfelesleg tartományában tapasztalhatók. A 19. ábrán a turbiditás értékek láthatók kis tenzidkoncentrációk esetén.



**18. ábra:** A három különböző módszerrel készült PDADMAC/NaDS elegyek turbiditása a NaDS koncentráció függvényében. Az ábra a turbiditások átlagát a szórással együtt tartalmazza. Állandó  $250 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  PSS és  $2\cdot 10^{-3} \text{ M}$  NaCl koncentráció mellett.



**19. ábra:** A három különböző módszerrel készült PDADMAC/NaDS elegyek turbiditása a NaDS koncentráció függvényében. Kis tenzidkoncentrációnál. Az ábra a turbiditások átlagát a szórással együtt tartalmazza. Állandó  $250 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  PSS és  $2\cdot 10^{-3} \text{ M}$  NaCl koncentráció mellett.

A 18. és 19. ábrán látható turbiditás változások jól mutatják, hogy a három különböző elegyítési módszer, különböző méretű aggregátumokat eredményez. Ez a megfigyelés ellentétben áll a PSS/DTAB rendszereknél tapasztaltakkal, mert ott szinte azonos turbiditás értékeket kaptunk a különböző módszerekkel történt elegyítések után. Ez a PDADMAC/PSS merevségének különbségével magyarázható.

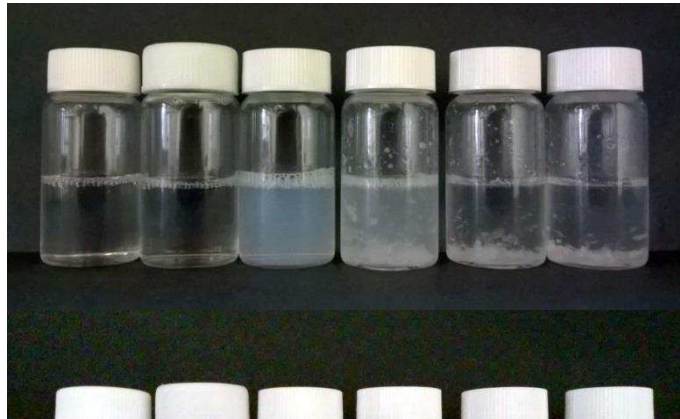
## 5.2. A tenzid koncentráció-tartomány kiterjesztése és vizsgálata

Fontos megfigyelés, hogy az irodalomban említett kationos polielektrolit/anionos tenzid rendszerekhez képest, a PSS/DTAB rendszer esetén a tenzidfeleslegben nem sikerült megszüntetni a kétfázisú csapadékos tartományt, a kismértékű áttöltődés miatt nem jött létre kinetikailag stabil kolloid diszperzió. Ahogy a 20. a) ábrán is látható, az 1-6 mM DTAB koncentrációjú tartományban az egy-egy keveréssel előállított oldatoknál 4 mM DTAB jelenlétében csapadék keletkezett és ez tapasztalható volt nagyobb tenzidkoncentrációk alkalmazása során is.

Az, hogy a PSS/DTAB rendszerénél nem állítható elő diszperzió nagy tenzidkoncentráció esetén sem, azzal magyarázható, hogy a polielektrolit/tenzid aggregátumok nagymértékű áttöltődése nem elérhető. Ez azért történhet meg, mert a DTAB adszorpciójához nem elég nagy a hidrofób hajtóerő a PSS/DTAB nanorészecskék felszínén.

Az a tény, hogy az oldatsorozat tagjainak túlnyomó részében csapadék keletkezett megnehezítette a munkát. Azért, hogy az oldatokat elektroforetikus mobilitás mérésre megfelelő állapotba hozzam, szűrést alkalmaztam. A csapadék eltávolítására 0,45  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű cellulóz-acetát fecskendőszűrőt használtam. Mivel a mintaelőkészítés egy fontos momentuma az, hogy minden mintának ugyan olyan körülmények között, ugyanazokkal a műveletekkel kell készülnie, ezért azokat az oldatokat is leszűrtem, amiben szabad szemmel látható csapadék, aggregátum nem volt. Ugyanebben a koncentráció tartományban (1-6 mM DTAB) elkészítettem az oldatokat egy negyedik előállítási módszerrel is. Mivel a PSS/DTAB rendszer transzparens 0,6 M NaCl jelenlétében, de a PDADMAC/NaDS rendszerben az elektrolit csak fázisszeparációt okoz. A százszoros mennyiségben kimért szilárd anyagokat (PSS, DTAB, NaCl) bemérve egy mérőlombikba egyszerre oldottam fel, ebben az esetben transzparens oldat jött létre. A kísérleteim nagyon fontos eredménye, hogy a 20. ábra alapján megállapítható, hogy a tömény oldatból hígított elegyek esetén már olyan tenzid koncentráció esetén is csapadék alakult ki, ahol az első keverési módszerrel készült elegyek még transzparensnek bizonyultak. A csapadék jellege viszont láthatóan teljesen más. Az első keveréssel előállított rendszerekben a pehelyszerű csapadék azonnal leülepedett. A negyedik módszerrel előállított elegyekben, a csapadék kezdetben gombolyagszerűen az oldat felszínén lebegett.

a)



b)

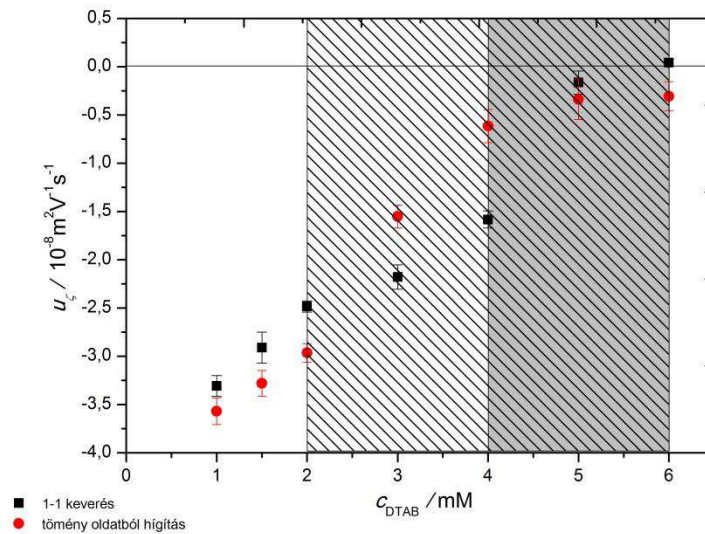


**20. ábra: a) A transzparens, turbid és csapadékos tartomány szemléltetése. Az egy-egy (1:1) elegyítési módszerrel készített rendszerek, balról jobbra haladva 1 mM, 2 mM, 3 mM, 4 mM, 5 mM és 6 mM DTAB, állandó  $500 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  PSS és  $6\cdot 10^{-3}$  M NaCl végkoncentráció mellett.**

**b) A negyedik elegyítési módszerrel készített rendszerek, balról jobbra haladva 1,5 mM, 2 mM, 3 mM, 4 mM, 5 mM és 6 mM DTAB, állandó  $500 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  PSS és  $6\cdot 10^{-3}$  M NaCl koncentráció mellett.**

A tömény oldatból történő százszoros hígítással létrehozott elegyek esetében azért alakulhatt ki kisebb DTAB koncentráció tartományban csapadék, mert a vízbe érkezéskor az oldatban hirtelen nagyon lecsökkent az ionerősség. A lokális inhomogenitások miatt a tömény sóban jelen lévő polielektrolit/tenzid komplexek azonnal koaguláltak és visszaoldódásuk kinetikailag gátolt folyamat. Ez valószínűleg azzal magyarázható, hogy a polielektrolit konformációja más, kompaktabb.

Az elektroforetikus mobilitás mérések eredményét az 1-6 mM DTAB koncentráció tartományban az első és a negyedik elegyítési módszerrel készült elegyekre a 21. ábrán tüntetem fel.



**21. ábra:** Az egy-egy (1:1) keveréssel és a tömény oldatból százszorosára hígítással készült oldatok szűrletének elektroforetikus mobilitása a DTAB koncentráció függvényében. Végkoncentrációban  $500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  PSS és  $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  NaCl koncentráció mellett. Az ábrán az értékek szórása is fel van tüntetve. A csapadékos tartományt az egy-egy keverés esetén a szürkével, a tömény oldatból százszorosára hígítás esetén a sáttírózással kiemelt rész jelöli. A behúzott vízszintes vonal a neutrális komplexek (nulla) mobilitását jelöli.

Ezzel a méréssel igazolhatóvá vált, hogy az oldatban a polielektrolit negatív töltései dominálnak. Megállapíthatjuk, hogy a sztöchiometrikus összetételű, nulla mobilitású komplexek abban a koncentrációtartományban keletkeznek, amikor a rendszer kétfázisú. Az 1:1 keverés esetén az ebben a tartományban tapasztalt összefüggésbe hozhatók az első koncentrációtartományban történő vizsgálatokkal. Az akkor tapasztalt turbid tartomány folytatásaként megjelent a csapadékos tartomány. Mindez arra utal, hogy már a komponensek összekeverése során nagyméretű aggregátumok keletkeznek. Ezek a tapasztalatok összhangban vannak a mobilitás adatokkal is, hiszen láthatjuk, hogy a tenzidkoncentráció növekedésével az értékek nullához közelítenek, ami azt jelenti, hogy csökken a felületi töltéssűrűség, ami a komplexek aggregációjához, majd csapadékképződéshez vezet. A tömény oldatból visszahígítás esetén a mobilitás értékek hasonló tendenciát mutatnak, a csapadékképződés is sokkal kisebb DTAB mennyiségnél bekövetkezik, de ez a csapadék jellegében tapasztalt eltérés számottevő. A 21. ábrán látható, hogy a két különböző keverési módszerrel előállított elegyek elektroforetikus mobilitása eltérő. Az értékelés nem egyszerű, mert a mérési módszerünkkel csak átlagértékek kaphatók, de valószínűsíthető, hogy a tenzid inhomogén eloszlásával van összefüggésben.

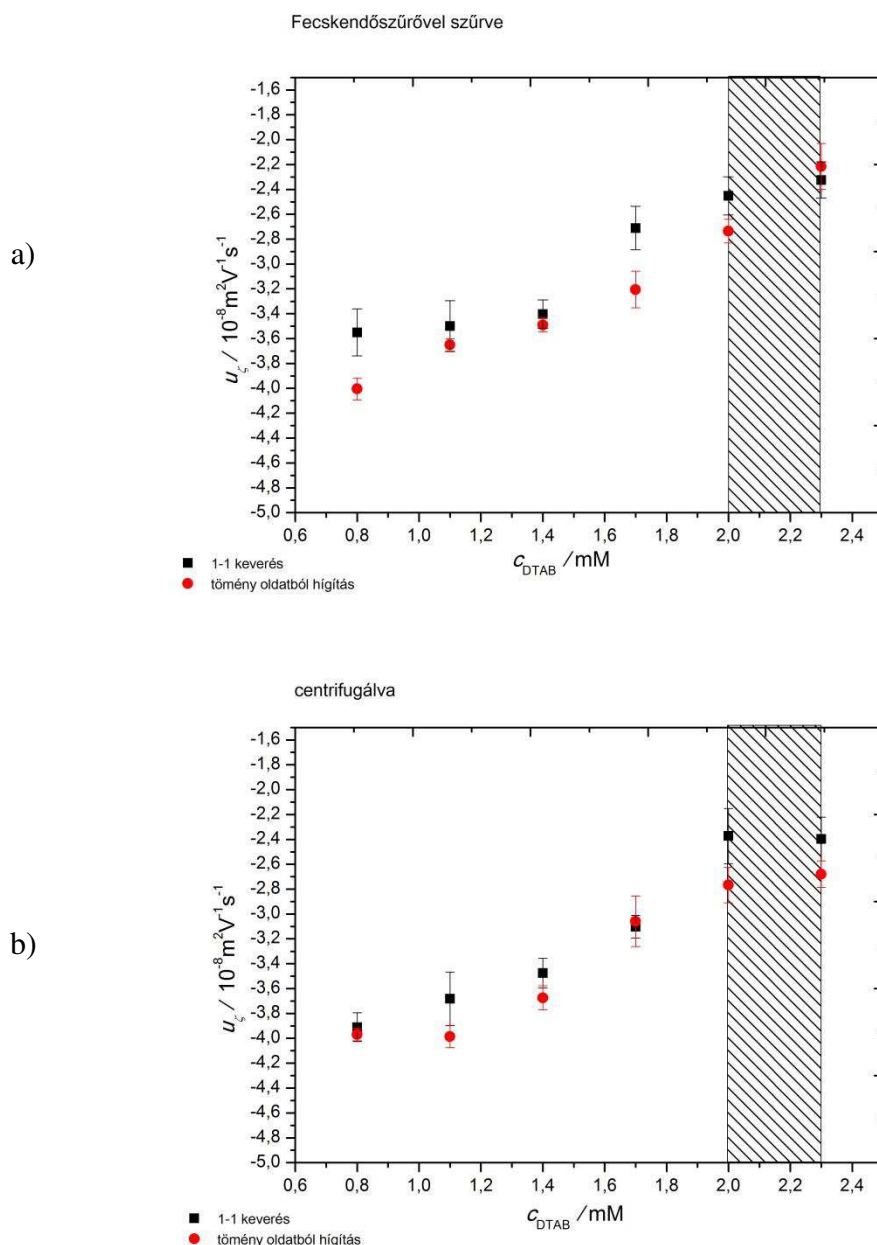
### 5.3. A kis koncentrációk vizsgálatára alkalmazott módszerek és eredmények

A kétféle összeöntési módszerrel (első és negyedik típus) előállított elegyeknél a kis koncentráció tartományban az aggregátumok eltávolítására két féle módszert használtam. A 0,8-2,3 mM DTAB koncentráció tartományban készült elegyek szemléltetése a 22. ábrán látható. A 22. a) ábra az első keverési módszerrel, a 22. b) ábra a negyedik elegyítési módszerrel készült oldatokat ábrázolja. A fényképen megfigyelhető, hogy a kétféle előállítási mód ismét eltérő eredményekkel szolgált. Egy-egy keverés során a teljes megvalósított DTAB koncentrációtartományban transzparens rendszerek keletkeztek, a tömény oldatból történő hígítás során viszont újra elérünk a csapadékos tartományig.



**22. ábra: Az egy-egy (1:1) keveréssel (a jelű ábra) és a tömény oldatból százszorosára hígítással készült (b jelű ábra) elegyek összehasonlítása DTAB koncentráció függvényében. Végkoncentrációban balról jobbra haladva 0,8 mM, 1,1 mM, 1,4 mM, 1,7 mM, 2,0 mM és 2,3 mM DTAB és mindegyik elegyben  $500 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  PSS és  $6\cdot 10^{-3} \text{ M NaCl}$ .**

A DTAB koncentráció csökkenésével a PSS-en található kötőhelyek egyre nagyobb része marad szabadon, ezt a transzparens elegyek létrejötte is bizonyítja. Hiszen a kis tenzidkoncentrációjú tartományban a mobilitás értékek abszolút értéke növekvő tendenciát mutat, ezzel együtt az aggregátumok mérete is csökken az oldatban. A fecskendőszűrővel szűrt és a centrifugált PSS/DTAB rendszerek elektroforetikus mobilitását a 23. a) és a 23. b) ábrán mutatom be. Az ábrákon feltüntettem a csapadékos tartományt.



**23. ábra:** Az egy-egy keveréssel és a tömény oldatból százszorosára hígítással készült oldatok átlagos elektroforetikus mobilitása a DTAB koncentráció függvényében. Az a) fecskendősűrővel szűrve, b) centrifugálva. Végkoncentrációban  $500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  PSS és  $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  NaCl koncentráció mellett. Az ábrán az értékek szórása is fel van tüntetve. A csapadékos tartományt a tömény oldatból százszorosára hígítás esetén a sátirozással kiemelt rész jelöli. Egy-egy keverés esetén nem keletkezett turbid illetve csapadékos rendszer.

A 23. a) és b) ábra alapján megállapítható, hogy a centrifugálás során a nagyobb (abszolút értékben kisebb mobilitású) aggregátumok eltávolítása hatásosabb volt, mint amikor fecskendősűrővel szűrtem az oldatokat. A nagyobb koncentrációknál, amikor az egy-egy keverés során még nem, de a másik módszerrel már keletkezett csapadék, centrifugálás után jobban



megmutatkozik a mobilitásbeli különbség. A kisebb mobilitás a tenzid inhomogén eloszlására utal az elegyben. A 2 mM DTAB fölötti koncentrációknál a centrifugálás hatása további vizsgálatokat igényel.

#### 5.4. Diszkusszió és további vizsgálatok

Méréseim során az irodalomban említett elektrolit hatás további vizsgálatait folytattam. Az elektrolit kettős hatásának egyik megnyilvánulását én is tapasztaltam. Miszerint a kis elektrolit koncentráció a polielektrolit/tenzid rendszerekben a nem-egyensúlyi tulajdonságokra hat, azaz hatással van a rendszerben bekövetkező aggregálódásra. A PDADMAC/NaDS rendszerekben azt tapasztaltam, hogy a só és a polielektrolit elszeparálásának következtében nagymértékben megváltoznak a rendszer tulajdonságai. Ebben az esetben a polielektrolithoz kötött tenzid mennyisége nem egyenletesen oszlik el. A PSS/DTAB rendszereknél ez a hatás kisebb mértékben volt megfigyelhető, ugyanis a PSS molekula egy kevésbé merev lánc, mint a PDADMAC. Azt is tapasztaltam, hogy a PDADMAC/NaDS rendszerrel tenzidfeleslegben visszaoldódás következik be. Ezzel ellentétben a PSS/DTAB rendszer esetén tenzid feleslegben is megmarad a kétfázisú csapadékos tartomány, mert a polielektrolit koncentráció gradiens is okoz plusz aggregációt. Ez azzal magyarázható, hogy PSS/DTAB rendszerben a pozitív töltésű tenzid ionoknak (DTAB) nem megfelelően nagy a hidrofób hajtóereje ahhoz, hogy adszorbeálódjanak a PSS/DTAB nanorészecskék felszínére. Fegyver Edit korábbi kutatási eredményeit, hogy nagy elektrolit koncentráció jelenlétében (1 M)  $500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  PSS koncentráció mellett a nagy DTAB koncentrációjú elegyek is transzparensnek. Abban az esetben, amikor tömény oldatból történik a visszahígítás és a kevertetett vízhez adjuk hozzá a transzparens, ám nagy sótartalmú polielektrolit/tenzid elegyet, lecsökken az elektrolitkoncentráció és bizonyos tenzidkoncentráció esetén a hirtelen lecsökkent lokális ionerősség miatt az oldatban lévő polielektrolit/tenzid komplexek felületi töltéssűrűsége lecsökken és a rendszer koagulálhat. Viszont a tömény rendszerek százszoros hígítása során keletkezett csapadék jellege más, feltehetően azért mert a só megváltoztatja a PSS konfigurációját az oldatban és nehezen relaxál vissza eredeti állapotába.

Az eddigi munkák alapján a különböző módszerekkel előállított rendszerek vizsgálatának sok aspektusa van. A különböző előállításokkal létrejött csapadékoknak az ugyanolyan koncentrációjú polielektrolit oldatban történő visszaoldódásának - az elektrolit koncentrációjának állandó értéken tartásával - vizsgálatát az elkövetkezendő időben fogom elvégezni. Mivel a visszahígulás hatásának tárgyalása az irodalomban nem számottevő, a csapadék összetételének vizsgálatához elemalanízis és SAXS (kisszögű röntgenszórás), elektroforetikus NMR

mérésekre lenne szükség. A töltések eloszlásának vizsgálata szintén érdekes eredményekkel járhat. Mivel a mérésekhez használt fordulatszámokon a centrifugálással nem tudtuk szétválasztani a különböző töltésű populációkat, az analitikai ultracentrifugálás célravezetőbb megoldásnak tűnhet.

## 6. Összefoglaló

### Polielektrolit/tenzid aggregátumok képződése elektrolit jelenlétében

Varga Zsófia Judit, 2012. évfolyam kémia alapszakos hallgató

ELTE TTK Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: **Dr. Mészáros Róbert** egyetemi docens

ELTE TTK Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Munkám célja annak tanulmányozása volt, hogy hogyan hat az elektrolit koncentráció változása, illetve a tömény polielektrolit/tenzid/elektrolit elegyek oldószerrel történő hígítása a polielektrolit/tenzid (P/T) aggregátumok képződésére. A szakirodalomban található erre a témára irányuló kutatásokat, azonban nem alakult ki egységes kép ebben a gyakorlati szempontból is fontos területen.

A kísérletek során poli(nátrium-4-sztirolszulfonát) (PSS)/ dodeciltrimetilammónium bromid (DTAB) és poli(diállildimetilammónium klorid) (PDADMC)/nátrium-dodecilszulát (NaDS) elegyeket készítettem, négy különböző oldatkészítési módszert alkalmazva. Az elegyek minden esetben tartalmaztak elektrolitot (NaCl). A PSS/DTAB elegyeket csak polielektrolit feleslegben vizsgáltam, mert tenzidfelesleg esetén csapadékos rendszerek képződnek. A PDADMAC/NaDS rendszereknél viszont elektrosztatikusan stabilizált polielektrolit/tenzid diszperzió készíthető tenzidfeleslegben. Így ezeket az elegyeket, mind polielektrolit, mindpedig tenzid feleslegben is tanulmányoztam. Elektroforetikus mobilitás méréssel vizsgáltam a különböző előállítási módok hatását a rendszerekben létrejövő P/T komplexek töltésére. Turbiditás mérésekkel pedig nyomon követtem a polielektrolit/tenzid nanorészecskék aggregációját.

Az első három elegykészítési módszert a PSS/DTAB és a PDADMAC/NaDS rendszereknél is alkalmaztam. Az első keverési mód (1:1) esetén a tenzid és a polielektrolit oldatát elegyítettük 1:1 térfogatarányban állandó NaCl koncentráció mellett. A többi elegykészítési módnál a híg tenzid oldathoz adtunk tömény polielektrolitot, vagy állandó NaCl koncentráció mellett (2. módszer), vagy úgy hogy csak a polielektrolit oldat tartalmazott elektrolitot (3. módszer). A PDADMAC/NaDS rendszerek mobilitása jelentősen megváltozik a harmadik típusú elegyítés során polielektrolit feleslegben, a kötött tenzid mennyiségének nem egyenletes eloszlása miatt. Ez fokozottabb aggregációval is jár a többi oldat készítési módszerhez képest. A PSS/DTAB rendszereknél nem okoz szignifikáns változást, ha a sőt elszeparálva adjuk a rendszerhez. Ennek az lehet az oka, hogy a PSS egy kevésbé merev molekula a PDADMAC-hoz képest.

A negyedik keverési típus csak a PSS/DTAB rendszerekre alkalmazható, ami során a szilárd összetevőkből készített tömény PSS/DTAB/NaCl oldatot százszorosára hígítottam. Ebben az esetben jelentős eltérést tapasztaltam az 1:1 keveréssel előállított oldatokhoz képest. A turbid tartomány helyett azonnali csapadékképződés történt, melyben teljesen más volt a csapadék jellege, mint az 1:1 keveréssel előállított oldatokban. Az egyik lehetséges interpretáció szerint a hirtelen lecsökkent lokális ionerősség miatt az oldatban lévő egyes polielektrolit/tenzid komplexek felületi töltéssűrűsége lecsökken, viszont a kötött tenzid mennyiségük jelentősen megnő, ami koagulációhoz vezet. Ez a jelenség azonban további vizsgálatokat igényel.

## 7. Summary

### Formation of polyelectrolyte /surfactant aggregates in the presence of electrolyte

**Ms. Zsófia Judit Varga**, Year 2012, Bsc student in Chemistry

Place of diploma work: Department of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, Eötvös University, Budapest

Supervisor: **Dr. Róbert Mészáros** associate professor

Department of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, Eötvös University, Budapest

The main aim of our research was related to the study of the effect of electrolyte concentration gradients as well as the impact of dilution of concentrated polyelectrolyte/surfactant/supporting electrolyte mixtures on the formation of polyelectrolyte/surfactant (P/T) aggregates. Although there have been some investigations with this respect, there is no general consensus on these effects which are crucially important from practical points of view.

In the present study, the aqueous mixtures of poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS), and dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) as well as poly(diallyldimethylammoniumchloride) (PDADMAC) and sodium dodecyl sulfate (SDS), were investigated in the presence of sodium chloride (NaCl). For the preparation of the mixtures four different mixing procedures were applied. The PSS/DTAB mixtures were investigated only in polyelectrolyte excess since at surfactant excess precipitates were formed. In contrast, for the PDADMAC/SDS system electrostatically stabilized colloidal dispersions can be prepared at surfactant excess. Thus, these mixtures were studied both in polyelectrolyte and surfactant excess. Electrophoretic mobility measurements were utilized to investigate the impact of the solution preparation protocols on the charge of the formed polyelectrolyte/surfactant complexes. Furthermore, turbidity measurements were carried out to monitor the aggregation of these P/T complexes.

The first three types of mixing protocols were applied both for the PSS/DTAB and the PDADMAC/SDS mixtures as well. During the first mixing (1:1) method, equal volumes of polyelectrolyte and surfactant solutions were mixed quickly at constant concentration of NaCl. In the cases of the second and third mixing protocols, concentrated polyelectrolyte solutions were mixed with dilute surfactant solutions, where either both solutions (second method) or only the polyelectrolyte solution (third method) contained added NaCl. The mobility of PDADMAC/SDS systems were changed largely at polyelectrolyte excess via the utilization of the third type of mixing method due to the inhomogeneous distribution of the bound surfactant ions to the polyion. This also resulted enhanced local aggregation compared to the other mixing methods. In contrast, no significant deviations were observed in the impact of the three mixing methods on the PSS/DTAB mixtures. This finding may be attributed to the difference in the stiffness of the PDADMAC and PSS chains.

The fourth type of mixing procedure can only be applied for PSS/DTAB systems where a concentrated PSS/DTAB/NaCl solution were diluted hundredfold with water. In this case, there were significant differences compared to the mixtures made by the first 1:1 mixing method. Precipitates were formed over a wide composition region where turbid or transparent mixtures were observed for the 1:1 mixing procedure. In addition, the visual appearance of the precipitates were completely different for the two mixing procedures. We hypothesize that due to the reduced local ionic strength, the net charge of some P/T complexes decreases and their bound amount of surfactant increases which could lead coagulation. However, this phenomenon needs further investigations.

## 8. Irodalomjegyzék

- [1] Komesvarakul, N.; Scamehorn, J. F.; Gecol, H., *Separ. Sci. and Technol.* **2003**, *38*, 2465-2501
- [2] Shulevich, Y. V.; Nguyen, T. H.; Tutaev, D. S.; Navrotskii, A. V.; Navakov, I. A., *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *113*, 18-23
- [3] Dias, R. S.; Lindman, B.; Miguel, M. G. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 12608-12612
- [4] Xiaofang, Z.; Yazhuo, S.; Honglai, L.; Ying, H.; Jianwen J., *Chinese J. Chem. Eng.*, **2008**, *16*, 923-928
- [5] Taylor, D. J. F.; Thomas, R. K.; Penfold, J., *Adv. Colloid Interfac.*, **2007**, *132*, 69-110
- [6] Gilányi Tibor: *Kolloidkémia: Nanorendszerek és határfelületek*, egyetemi jegyzet, **2005**, 65-67
- [7] Rohsetzer Sándor: *Kolloidkémiai laboratóriumi gyakorlatok*, 6. változatlan kiadás, **2006**, 125
- [8] Zimm, B. H.; Bragg, J. K., *J. Chem. Phys.*, **1959**, *31*, 526-531
- [9] Jones, M. N., *Colloid Interface Sci*, **1967**, *23*, 36-42
- [10] Gilányi, T.; Varga, I.; Gilányi, M.; Mészáros R., *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2006, *301* (2), 428-435
- [11] Li, Y.; Xu, R.; Couderc, S.; Bloor, D. M.; Warr, J.; Penfold, J.; Holzwarth, J. F.; Wyn-Jones, E., *Langmuir*, **2001**, *17*, 5657-5665
- [12] Fishman, M. L.; Eirich, F. R., *J. Phys. Chem.*, **1971**, *75*, 3135-3140
- [13] Jain, N.; Trabelsi, S.; Guillot, S.; McLoughlin, D.; Langevin, D.; Letellier, P.; Turmine, M., *Langmuir*, **2004**, *20*, 8496-8503
- [14] Lapitsky, Y.; Parikh, M.; Kaler, E. W., *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 8379-8387
- [15] Mezei, A.; Mészáros, R., *Langmuir*, **2006**, *22*, 7148-7151
- [16] Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*; John Wiley & Sons: 2. kiadás, **2002**
- [17] Akinchina, A.; Linse, P., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 5183-5193
- [18] Mezei, A.; Mészáros, R.; Varga, I.; Gilányi, T., *Langmuir*, **2007**, *23*, 4237-4247
- [19] Mészáros, R.; Thompson, L.; Bos, M.; Varga I.; Gilányi, T., *Langmuir*, **2003**, *19*, 609-615
- [20] Naderi, A.; Claesson, P. M., *J. Disper. Sci. Technol.*, **2005**, *26*, 329-340

- [21] Naderi, A.; Claesson, P. M.; Bergström, M.; Dedinaite, A., *Colloid. Surface. A*, **2005**, 253, 83-93
- [22] Thalberg, K.; Lindman, B.; Bergfeldt, K., *Langmuir*, **1991**, 7, 2893-2898
- [23] Thalberg, K.; Lindman, B.; Karlström, G., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 6004-6011
- [24] Mezei, A.; Ábrahám Á.; Pojják, K.; Mészáros, R., *Langmuir*, **2009**, 25, 7304-7312
- [25] Viosin, D.; Vincent, B., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2003**, 106, 1-22
- [26] Pojják, K.; Bertalanits, E.; Mészáros, R., *Langmuir*, **2011**, 27, 9139-9147.
- [27] Csempesz, F. *Kolloidkémiai Laboratóriumi Gyakorlatok* **2009**, 34-41
- [28] Pojják, K.; Mészáros, R., *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2011**, 355, 410-416
- [29] Pojják, K.; Mészáros, R., *Langmuir*, **2009**, 25, 13336-13339
- [30] Fegyver, E.; Mészáros, R., *Langmuir*, **2014**, 30, 15114-15126
- [31] Fegyver, E.; Mészáros, R., *J. Phys. Chem. B*, **2015**, 19, 5336-5346
- [32] Terada, E.; Samoshina, Y.; Nylander, T.; Lindman, B., *Langmuir*, **2003**, 20, 1753-1762
- [33] Pojják, K.; Fegyver, E.; Mészáros, R.; *Langmuir*, **2013**, 29, 10077-10086