

Doktori értekezés

**KATIONOS POLIELEKTROLITOK ÉS ANIONOS TENZIDEK
KÖZÖTTI KÖLCSÖNHATÁS**

Készítette: MEZEI AMÁLIA



Eötvös Loránd Tudományegyetem

Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Határfelületi- és Nanoszerkezetek Laboratóriuma

Témavezető: Dr. Mészáros Róbert, egyetemi adjunktus

KÉMIA DOKTORI ISKOLA

Doktori iskola vezetője: Dr. Inzelt György, egyetemi tanár

**ANALITIKAI, KOLLOID- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI, ELEKTROKÉMIAI
PROGRAM**

Doktori program vezetője: Dr. Záray Gyula, egyetemi tanár

BUDAPEST, 2008

Tartalomjegyzék

KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS.....	4
BEVEZETÉS.....	5
I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	7
I.1. Polielektrolitok és tenzidek.....	7
I.2. Polimer/tenzid kölcsönhatás.....	8
I.3. A polielektrolit/tenzid elegyek tulajdonságai.....	13
I.3.1. Fázistulajdonságok.....	13
I.3.2. Nemegyensúlyi jelleg.....	14
I.3.3. Az inert elektrolit hatása a fázistulajdonságokra.....	15
I.3.4. A kolloid diszperzió koncepciója.....	16
II. CÉLKITŰZÉSEK.....	19
III. KÍSÉRLETI RÉSZ.....	21
III.1. Felhasznált anyagok.....	21
III.2. Keverési módszerek.....	22
III.3. Mérési módszerek.....	23
III.3.1. Dinamikus fényszóródásmérés.....	23
III.3.2. Elektroforetikus mobilitás mérése.....	25
III.3.3. Felületi feszültség mérése függőcsepp módszerrel.....	25
III.3.4. Koaguláció kinetikai mérések.....	26
III.3.5. pH mérés.....	29
III.3.6. A PEI molekulához kötött tenzid mennyiségének meghatározása egyensúlyi dialízis módszerrel.....	29
IV. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK.....	31
IV.1. A kötési izoterma becslésére kidolgozott új módszer.....	31
IV.2. A keverés hatása a kationos polielektrolit és anionos tenzid rendszerek oldatbeli tulajdonságaira.....	37

<i>IV.2.1. A polielektrolit koncentrációjának hatása</i>	37
<i>IV.2.2. A polielektrolit töltésének szerepe</i>	40
<i>IV.2.3. A polielektrolit szerkezetének szerepe</i>	44
<i>IV.2.4. Az oldat ionerősségének hatása</i>	46
<i>IV.2.5. A polielektrolit/tenzid komplexképződés nemegyensúlyi jellege</i> ...	48
<i>IV.2.6. A keverés hatása a kötött tenzid mennyiségére</i>	51
<i>IV.2.7. A megállított áramlásos keverés során keletkező polielektrolit/tenzid komplexek jellemzése</i>	53
<i>IV.2.8. Koaguláció kinetikai mérések értelmezése</i>	57
<i>IV.2.9. A keverés hatásának értelmezése</i>	60
<i>IV.3. A keverés hatása a poliamin/tenzid rendszer felületi tulajdonságára</i> ...	63
<i>IV.3.1. A PVAm/NaDS rendszer felületi tulajdonságai</i>	63
<i>IV.4. A fázistulajdonságok manipulálása semleges tenzid jelenlétében</i>	67
<i>IV.4.1. Az n-dodecil-β-D-maltozid hatása a PEI/NaDS elegyek fázistulajdonságaira</i>	68
<i>IV.4.2. A tenzidek kötődésének közvetett meghatározása a PEI/NaDS/C₁₂G₂ rendszer esetén</i>	72
V. KÖVETKEZTETÉSEK	76
ÖSSZEFOGLALÁS	79
SUMMARY	80
RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK	81
PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK	82
IRODALOMJEGYZÉK	83

KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Köszönetet mondok mindazoknak, akik segítségükkel, hasznos tanácsaikkal, vagy biztatásukkal hozzájárultak ahhoz, hogy az értékezésben összefoglalt munkát elvégezhessem.

Hálásan köszönöm Dr. Mészáros Róbert témavezetőmnek a sok biztatást, bátorítást, ami döntő módon járult hozzá a dolgozat megszületéséhez. Köszönöm továbbá a sok segítséget, hasznos szakmai tanácsot, amit a munkámhoz nyújtott, illetve azt, hogy a kutatómunkámhoz lehetőséget biztosított és tudományos pályám alakulását figyelemmel kísérte.

Köszönetet szeretnék mondani Dr. Gilányi Tibornak, a sok segítségért, hasznos szakmai tanácsért, valamint, hogy az elmúlt években szigorú kritikusként sokszor nyújtott segítséget közleményeim végső alakra hozásában.

Köszönöm hallgatóinknak találékonyságukat és lelkesedésüket a kísérleti munkák során. Köszönöm a laboratóriumban dolgozó Kollegák segítségét és a kitűnő hangulatot, ami jelentősen hozzájárult munkám eredményességéhez.

Köszönet illeti meg a dolgozatban bemutatott munkák finanszírozásához hozzájáruló Európai Unió Marie-Curie Research Training alapokat (MRTN-CT-2004-512331-Project SOCON).

BEVEZETÉS

A polimer/tenzid elegyek iránti érdeklődés évszázadokra néz vissza. Történetileg a tanulmányok nagy része semleges makromolekulák és ionos tenzidek elegyeinek a vizsgálatára vonatkozik. Azonban az utóbbi évtizedben az érdeklődés homlokerébe került az ellentétesen töltött polielektrolit/tenzid rendszerek vizsgálata is. A polimer/tenzid rendszereket a technológia különböző területein, például festékek, kozmetikai anyagok, gyógyszerek gyártása során, a másodlagos és a harmadlagos olajkitermelésben, valamint a biotechnológiában használják. A biológiai rendszerekben, fehérjeoldatokban is alapvető változásokat idéznek elő a tenzidek (például vírusok és enzimek inaktiválódása, fehérje-denaturáció és precipitáció tenzid jelenlétében).^{1-5, 11, 16-18} Ezen jelenségek a makromolekulák és a tenzidek közvetlen kölcsönhatásával értelmezhetőek.

Az alkalmazás szempontjából a polielektrolit/tenzid rendszerek oldatbeli valamint felületi tulajdonságainak jelentős szerepe van, ugyanis a különböző termékek stabilitását és hatékonyságát ezek a tulajdonságok határozzák meg. Az ellentétesen töltött makromolekulák és tenzidek vizes oldatait, amint azt már régen tapasztalták, egy jól meghatározott összetételnél kétfázisú rendszert alkotnak.^{6, 22} Egy másik nagyon fontos kísérleti megfigyelés, hogy ezen elegyek megfelelő körülmények között igen hosszútávú stabilitással rendelkező nemegyensúlyi rendszereket képeznek⁵⁻⁷ (vagyis a rendszer állapota a különböző paraméterek függvényében más és más lehet).

A polielektrolit/tenzid rendszerek vizsgálatára irányuló kísérleti munkák alapján nem egyértelmű, hogy mi az oka a gyakran tapasztalt nemegyensúlyi állapotok kialakulásának, valamint az sem, hogy az inert elektrolit jelenléte hogyan befolyásolja a fázisszeparációt. Fontos megemlíteni, hogy a tapasztalt nemegyensúlyi viselkedést a polielektrolit/tenzid rendszerek fázistulajdonságaival foglalkozó elméleti és szimulációs munkák sem tudják értelmezni.

A közelmúltban egy új koncepciót dolgoztak ki (a kolloid diszperzió koncepciója) az elágazó kationos polielektrolit – poli(etilén-imin) – és az anionos tenzid – nátrium dodecilszulfát – vizes közegben történő komplexképződésének értelmezésére a polielektrolit kis töltéssűrűsége esetén.²⁵ Az új interpretáció alapján a rendszer fázistulajdonságai új megvilágításba kerülnek, és a nemegyensúlyi jelleg is érthetővé válik.

Kutatásaim során az ellentétesen töltött polielektrolit/tenzid rendszerek viselkedésének mélyebb megértésére és az irodalomban felmerülő ellentmondások feloldására törekedtem. Kísérleteim célja elsősorban a kolloid diszperzió koncepciójának tanulmányozása különböző kísérleti körülmények mellett, továbbá a polielektrolit/tenzid komplexek aggregációs folyamatainak vizsgálata.

Ugyanakkor a különböző termékek esetén a stabilitás és a felhasználási hatékonyság biztosítása érdekében fontos megérteni, hogy egy adott elegy végső állapotát hogyan lehet az oldatbeli paraméterek változtatásával, a különböző keverési módszerek alkalmazásával vagy más komponensek jelenlétével befolyásolni. Ennek megfelelően kutatásaim során különböző keverési technikákat tanulmányozok a kationos polielektrolitot és anionos tenzidet tartalmazó rendszereknél, valamint ezen rendszerek tömbfázisbeli és felületi tulajdonságainak vizsgálatával foglalkozom. Mivel az ipari termékek esetén a rendszer fázistulajdonsága kulcsfontosságú, ezért célul tűztem ki a polielektrolit/ionos tenzid rendszerek fázistulajdonságának vizsgálatát egy második (semleges) tenzidadalék jelenlétében is.

Dolgozatomban először a téma megértéséhez szükséges alapfogalmakat ismertetem, majd a polielektrolit/tenzid rendszerekhez kapcsolódó irodalmi eredményeket foglalom össze. Ezután a célkitűzéseimet és az alkalmazott anyagokat, valamint a vizsgálati módszereket ismertetem. A kísérleti eredményeim bemutatása és értelmezése után dolgozatomat az új tudományos eredmények összefoglalásával zárom.

I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

I. 1. Polielektrolitok és tenzidek

A makromolekulák általában kémiaiilag hasonló, nagyszámú ismétlődő egységből, kovalens kötésekkel felépülő, több ezer atomból álló molekulák. A makromolekulák szerkezetüket tekintve lineárisak, elágazó láncúak, globulárisak vagy térhálósak lehetnek. Azokat a makromolekulákat, amelyek disszociábilis csoportokat tartalmazó monomer egységekből is felépülnek *polielektrolitok*nak nevezzük.

A polielektrolitok oldatbeli tulajdonságait az adott közegben a molekulán levő effektív töltés nagysága és az oldat ionerőssége határozza meg. Megkülönböztetünk erős és gyenge polielektrolitokat. A gyenge polielektrolitok disszociációfoka függ az oldat pH-jától. A töltéssel rendelkező makromolekulák adszorpciója csak akkor detektálható, ha a felületi molekulák és az egyes polielektrolit szegmensek között jelentős vonzó jellegű kölcsönhatás van. Ilyen kölcsönhatás hiányában a makromolekulák adszorpciója elhanyagolhatóvá válik.¹⁴ A különböző termékekben, mint például samponok, festékek, bevonatok, kozmetikumok, élelmiszerek és kontrollált gyógyszer szállító rendszerek, a polielektrolitokat viszkozitást módosító és stabilizáló adalékként alkalmazzák.

A *tenzidek* szintetikus felületaktív anyagok, amelyek az asszociációs kolloidok csoportjába tartoznak. Jól elkülönülő hidrofil és hidrofób molekularészekből épülnek fel, ezért amfipatikus molekuláknak is nevezik őket. A felületaktív anyagokat gyakran technológiai alkalmazásuk alapján is elnevezik, például ilyen elnevezés a mosószer (detergens), a nedvesítőszer, az emulgeátor vagy a diszpergálószer.

A molekula poláros csoportja alapján különböző tenzideket különböztetünk meg:

- anionos tenzidek (a hidrofil rész negatív töltésű ion),
- kationos tenzidek (a hidrofil rész pozitív töltésű ion),
- ikerionos vagy úgynevezett amfolit tenzidek (a hidrofil részen pozitív és negatív töltés is található) és
- nemionos tenzidek (töltés nélküli hidrofil részt tartalmaz).

A kereskedelemben az áruk és hatékonyságuk következtében leginkább az anionos tenzidek terjedtek el, annak ellenére, hogy nagyon nehezen bomlanak le és az egészségre káros hatásúak (bőr irritációt okozhatnak).¹⁵

A tenzidmolekulák vizes oldatból apoláros fázisba történő átmenetének hajtóereje a hidrofób kölcsönhatás, ami a tenzidek jellegzetes oldatbeli és felületi tulajdonságának okozója. A tenzidmolekuláknak olyan környezet a legelőnyösebb, amelyben az alkállanc részben vagy teljesen kizáródik a vizes fázisból, a poláros csoport viszont a vízben marad. A hidrofób kölcsönhatás egy másik következménye olyan zárt szerkezetű molekula-asszociátumok (micellák) létrejötte a tömbfázisban, melyekben az alkállancok egymás felé fordulnak és ezzel kizáródnak a vizes fázisból. A tenzidmolekulák egy kritikusnál (kritikus micellaképződési koncentráció, *cmc*) kisebb koncentrációban egyedi molekulák (monomerek) formájában vannak az oldatban. Megfelelő hőmérsékleten és oldószerben viszont a *cmc* fölött az oldathoz adagolt tenzidfelesleg kolloid méretű micellákat képez. Mivel ezeknek a mérete a kolloid rendszerek tartományába esik (10^{-7} – 10^{-4} cm), ezért a tenzidoldat a *cmc*-nél nagyobb koncentrációknál kolloid rendszerként viselkedik. A *cmc* környékén gömb alakú micellák keletkeznek. Töményebb oldatokban azonban anizometrikus aggregátumok, a rendszertől függően például korong-, szivar-, (oblát-, prolát-) alakú részecskék, továbbá lamellák, vezikulumok keletkezhetnek és a koncentráció további növelésével ezekből sokféle másodlagos struktúra is képződhet. A micellaképződést ionos tenzid esetében a micella felületén elhelyezkedő töltéssel rendelkező csoportok közötti taszítás gátolja. A *cmc* a tenzidet jellemző gyakorlati paraméter is, annál számottevően nagyobb koncentrációban felesleges a tenzidet alkalmazni, mert hatékonysága már nem növekszik. A *cmc* érték a tenzidmolekula szerkezetétől, a poláris csoportok számától, méretétől és helyétől függ. Ugyanazon poláros csoport esetében annál kisebb a *cmc*, minél hosszabb az apoláris szénhidrogénlánc hossza.

1. 2. Polimer/tenzid kölcsönhatás

A makromolekula/tenzid kölcsönhatásokat számos modern fizikai- és kémiai módszer alkalmazásával sokoldalúan tanulmányozták. Általában az oldatok fajlagos elektromos vezetetésének, viszkozitásának és fényszórásának mérésével, illetve a polielektrolit/tenzid komplexek elektrokinetikai potenciáljának meghatározásával.^{3, 26, 30, 38, 56-58}

A makromolekula/tenzid kölcsönhatásra vonatkozó tanulmányok nagy része ionos tenzidek vizsgálatából származik. A kutatásokat fehérje/tenzid rendszereken végezték (például már a 40-50-es évektől jól ismert a fehérjemolekulák és szintetikus tenzidmolekulák között az erős elektrosztatikus kölcsönhatások következtében fellépő aggregáció).^{18, 19, 43, 45} Ekkor derítették

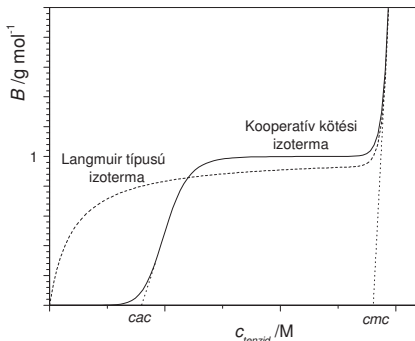
ki az elektrosztatikus vonzóerő fontosságát, illetve azt, hogy a fehérjék konformációja megváltozik a kölcsönhatás során.

A legjelentősebb hatást a területre Jones gyakorolta, ugyanis az ő munkájában²⁰ találkozunk először a polimer/tenzid kölcsönhatásra jellemző kritikus koncentráció értékekkel (T_1 -gyel és T_2 -vel). T_1 jelöli azt a koncentráció értéket, amelynél a polimer/tenzid kölcsönhatás először fellép és T_2 a micellaképződést jelenti. A T_1 és T_2 töréspont között gyakran megjelölnek egy T' koncentrációt is. Ez a köztes koncentrációérték az előző kettőnél kevésbé jól definiált és azt a tenzidkoncentrációt jelöli, amelynél a polimer az oldatfázisban telítődik a tenzid micellákkal.³⁹

A témában több száz publikáció, többek között számos összefoglaló^{10, 11} látott napvilágot. Magyarországon a nemionos polimer/tenzid kölcsönhatásokat részletesen Gilányi⁸⁻⁹ tanulmányozta, aki társaival a polimer/tenzid kölcsönhatás első kvantitatív elméletét és új mérési módszereket is kidolgozott.

A makromolekulát és tenzideket tartalmazó vizes oldatok fizikai-kémiai tulajdonságai általában nem additívek. Az ilyen oldatokban a polimerek és a tenzidek között sokféle kölcsönhatás figyelhető meg, elsősorban elektrosztatikus, dipólus-dipólus és van der Waals-féle kölcsönhatások, H-kötések létrejötte, stb.

A kölcsönhatás jellegére a tenzid adott makromolekulára vonatkozó kötési izotermájából következtethetünk. A kötési izoterma az egységnyi polimeren megkötött tenzid mennyiségét (B) adja meg az egyensúlyi tenzidkoncentráció (c_{tenzid}) függvényében. Elemzése megvilágítja a kötődés mechanizmusát (a kötött tenzid aggregációs számáról is információt ad), ugyanakkor meghatározása során sok esetben jelentős kísérleti nehézségekbe ütközünk.



1. ábra: A kötött tenzid mennyisége az egyensúlyi tenzidkoncentráció függvényében. A Langmuir-típusú (nem kooperatív) és a kooperatív kötési izoterma.

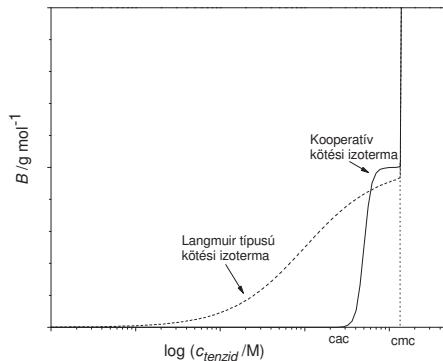
A tenzidkötődési izotermák nemionos polimer/anionos tenzid rendszer esetében nem zérus egyensúlyi koncentrációtól indulnak (Kooperatív kötési izoterma *1. ábrán*). Egy kritikus tenzidkoncentrációig (kritikus aggregációs koncentráció, cac) nincs polimer/tenzid kölcsönhatás. A cac -tól nagyobb tenzid koncentrációknál, csaknem állandó egyensúlyi tenzidkoncentráció (c_{tenzid}) mellett nő a kötött tenzid mennyisége. A tenzidmolekulák a polimerszegmensek részvételével micellaszerű asszociátumokat képeznek. A cmc -t elérve a rendszerhez adott további tenzidből micellák képződnek és a komplexben lévő tenzid mennyisége már nem nő tovább.

A polimer/tenzid kölcsönhatás a hidrofób effektus egy másik megnyilvánulása a tenzid adszorpciója illetve a micellaképződés mellett.

A kritikus aggregációs tenzidkoncentráció létezése a tenzidionok és a polimer molekula kooperatív kölcsönhatásának termodinamikai bizonyítéka. A cac -nak mindig kisebbnek kell lennie a tenzid cmc értékénél. A cac értékét elsősorban a tenzid szénhidrogénláncának hosszúsága, az oldat ionerőssége, a polimer hajlékonysága (flexibilitása), a töltéssűrűsége és a hidrofób jellege határozza meg. A kölcsönhatást az ionos tenzidek ellenionja is befolyásolja. Általános tapasztalat, hogy ha az ellenion kation, akkor nincs hatása a kölcsönhatásra. Ha anion, akkor kisebb ionoknál, pl. Cl^- illetve Br^- esetén a kölcsönhatás számottevően nem változik meg, azonban nagyobb ionok (I^- vagy SCN^-) már jelentős változást idéznek elő.

Ugyanakkor elvben a tenzidek monomer formában is kötődhetnek a makromolekulákhoz. A polimer-monomertenzid kölcsönhatási modell a fehérjék kismolekulákkal valamint szerves ionokkal való kölcsönhatásának leírásából fejlődött ki. Ezen rendszerek tenzidekkel való kölcsönhatására vonatkozó kötési izotermák legtöbbször zérus egyensúlyi tenzidkoncentrációtól indulnak, majd a polimer/tenzid kölcsönhatáshoz hasonlóan egy kritikus koncentrációtartománytól meredeken folytatódnak.^{20, 27-29} A fehérjéken való tenzidkötődés zérus koncentrációtól való indulása nem értelmezhető a micelláris formában való megkötődés alapján. A monomer formában történő tenzidkötődést az 1. ábrán a Langmuir-típusú kötési izoterma reprezentálja.

A kötött tenzid mennyiségének az irodalomban elterjedt szemilogaritmikus ábrázolása félvezető lehet, mivel megtévesztő módon a monomerkötés esetén is cac -ot jelez (2. ábra). Az ideális ábrázolási mód a lineáris vagy a log-log ábrázolás (B vs. c_{tenzid} vagy $\lg B$ vs. $\lg c_{tenzid}$ függvény).



2. ábra: A kötési izoterma szemilogaritmikus ábrázolása

A kötési izoterma analízise a tenzidkötődés mechanizmusának feltárása mellett a polimer láncon képződő aggregátumok nagyságának becslését is lehetővé teszi.^{12, 60} A kis rendszerek termodinamikáján alapuló, Gilányi által leírt modell segítségével belátható, hogy az izoterma kezdeti szakaszára nézve $B \approx c^n$ ($B \rightarrow 0$), ahol n a tenzid átlagos aggregációs száma az egyedi polimer/tenzid asszociátumban.

Nemionos polimerek és ionos tenzidek kölcsönhatása, amint már említettem jól értelmezhető egy olyan kooperatív folyamat alapján, melyben a tenzidmolekulák polimerszegmenseket is tartalmazó asszociátumokat képeznek. Ebben az esetben a tenzidmolekulák monomer formában történő kötődése a polimer lánchoz nem detektálható, mert a hidrofób effektus nem szolgáltat ehhez a folyamathoz elegendő termodinamikai hajtóerőt. Ellentétesen töltött polimerek és tenzidek elegyeinél azonban az elektrosztatikai kölcsönhatás elegendő hajtóerővel szolgálhat az egyedi tenzidionoknak az ellentétesen töltött makromolekulákhoz való kötődéséhez. Mind monomer, mind kooperatív kötés, illetve ezek kombinációja is elképzelhető (ahogy ezt a fehérje-tenzid rendszerekre vonatkozó munkák is mutatják)^{18-20, 30-32}. Érdekes módon az irodalom e kölcsönhatás mechanizmusát is a kooperatív tenzidkötődés alapján értelmezi, elsősorban lineáris polielektrolit/tenzid elegyek intenzív tanulmányozására építve.

A polimerek és tenzidek közötti kölcsönhatás erőssége nagymértékben függ a polimer és a tenzid töltésétől. A kölcsönhatás az anionos tenzid és nemionos polimer, valamint az ellentétesen töltött polielektrolit és ionos tenzid rendszerek esetén jelentős. Gyengébb a kölcsönhatás kationos tenzidek és neutrális polimerek között. Azonos töltésű polimerek és tenzidek között, illetve a nemionos tenzidek és makromolekulák között a kölcsönhatás gyakorlatilag elhanyagolható. Ellentétben a nemionos tenzidekkel, ionos tenzidek jelenlétében a polimer/tenzid komplexképződés következtében nagymértékű változás következik be a polimeroldatok tulajdonságaiban.

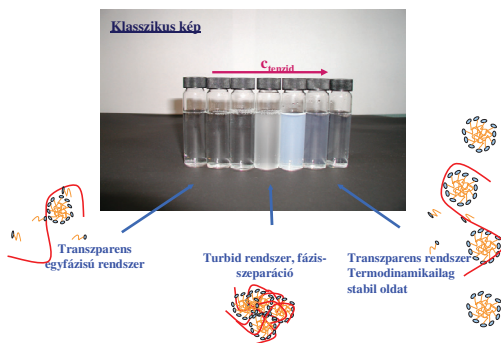
Az ellentétesen töltött polielektrolit/tenzid rendszerek esetén a kötési izoterma meghatározása nem egyszerű. Ezekben a rendszerekben a polielektrolit és az ellentétes töltésű tenzidionok között erős kölcsönhatások figyelhetők meg. Éppen ezért a tenzidkötődés már kis tenzidkoncentrációnál megindul. Ha a tenzidkoncentráció elég nagy, akkor fázisszeparáció játszódik le. Az egyik fázis a polielektrolitban és a tenzidben gazdag (csapadék), míg a másik a kationok és a polielektrolit híg oldata.

I. 3. A polielektrolit/tenzid elegyek tulajdonságai


I. 3. 1. Fázistulajdonságok

Az ellentétesen töltött polielektrolitot és tenzidet tartalmazó vizes oldatok tulajdonságai, illetve az oldatfázis belsejében kialakult szerkezetek tanulmányozása fontos gyakorlati jelentőséggel bír. Ezen rendszerek esetén az elektrosztatikus kölcsönhatásnak jelentős szerepe van. Az irodalomban általánosan elterjedt a nézet, hogy az amfipatikus molekulák micella jellegű aggregátumok formájában vannak jelen a hidrofíl polielektrolitokból és az ionos tenzidekből képződött komplexekben.

A polielektrolit/tenzid rendszerek vizes oldatainak fázistulajdonságait az alábbi klasszikus kép alapján (3. ábra) értelmezik.



3. ábra: A polielektrolit/tenzid rendszer fázistulajdonságai. A klasszikus kép.

( tenzid molekula,  polimer molekula. A rajzon a töltések nincsenek feltüntetve.)

Eszerint a polielektrolit/tenzid elegyek fázisállapota állandó polielektrolit koncentráció mellett a tenzidkoncentráció növelésével az alábbi módon változik. Kis tenzidkoncentrációnál a polielektrolit/tenzid komplex oldott állapotban van, transzparens oldat keletkezik. A polielektrolit töltéseit a kötött tenzidmicellák fokozatosan kompenzálják és ezért a komplex nettó töltése és átlagos hidrodinamikai átmérője csökken a tenzidkoncentráció növelésével. Egy kritikus tenzidkoncentráció fölött csapadék (kétfázisú rendszer) képződik, a közel semleges primer komplexek aggregálódnak. További tenzid hozzáadásával ismét transzparens

rendszer keletkezik, amit a csapadék resolubilizációjával (újrarendődéssel) és termodinamikailag stabil oldat keletkezésével értelmeznek.^{6, 13, 14, 22}

A kooperatív tenzidkötődésre épülő szimulációk és elméleti munkák azt jósolják, hogy a kötött (micella jellegű) tenzid-aggregátumok összetöltése nagy tenzidfelesleg esetén jóval meghaladja a polielektrolit töltéseinek a számát.¹³ Ennek eredményeként az egyedi polielektrolit/tenzid komplexek ebben a tenzidkoncentráció tartományban újraduzzadnak, vagyis nő a méretük a tenzidkoncentráció növelésével. Ez azt jelenti, hogy a kétfázisú tartományban képződő csapadék a tenzid feleslegében feloldódik, resolubilizáció (újrarendődés) játszódik le, és egyfázisú rendszer keletkezik.

A munkák többségében a micellákat állandó méretű töltött gömbnek tételezik fel, figyelmen kívül hagyva ezzel a tenzid asszociációs egyensúlyát és annak következményeit.

Másrészt a kísérleti eredmények ellentmondanak – különösen az ellentétesen töltött kationos polielektrolitok és anionos tenzidek esetében – a szimulációs és az elméleti jósolatoknak, mivel sok esetben a csapadék újrarendődését még szélsőségesen nagy tenzidfeleslegnél sem tapasztalták.^{4, 5, 25}

I. 3. 2. Nemegyensúlyi jelleg

A polielektrolit/tenzid elegyek gyakran nemegyensúlyi rendszereket alkotnak, vagyis egy adott összetétel esetén az előállítástól függően különböző állapotokba kerülhetnek. Ez a kísérletileg megadott polielektrolit/ionos tenzid/víz háromszögű fázisdiagramok értelmezését is megnehezíti (például azok az összetételi tartományok, melyek a kétfázisú rendszer megjelenését jelölik a fázisdiagramban, néha nem egyeznek meg a kísérletileg mért fázisösszetételekkel)^{21, 23}.

A kationos polielektrolit/anionos tenzid elegyekre azt találták, hogy csak olyan körülmények között keletkezik nagy tenzidkoncentrációnál transzparens rendszer, amikor a komponensek megfelelő sorrendben vannak elegyítve, vagyis ha a polielektrolit oldatot lassan adagolják a tenzidoldathoz. Abban az esetben, amikor az összetétel azonos és a tenzidoldatot adagolják a polielektrolit oldathoz a rendszer kicsapódik.²⁵

Naderi és munkatársai szintén megfigyelték⁶, hogy a komponensek összeöntésének sorrendje jelentős szerepet játszik a végső állapot kialakulásában a lineáris kationos polielektrolitok és nátrium dodecil-szulfát elegyek esetén. Ezen eredményeket a különböző

keveréskor fellépő lokális inhomogenitások jelenlétével magyarázták. A szerzők azt is megfigyelték, hogy ha azonos térfogatú polielektrolit és tenzid oldatot elegyítenek, akkor a keverés módja nagyon jelentősé válhat. Például széles tenzidkoncentráció tartományban csapadékos rendszert tapasztaltak, ha erőteljes mágneses keverést alkalmaztak az oldatkészítés során, ellentétben az egyszerű összeöntéses keveréssel.

Összefoglalva megállapítható, hogy a nemegyensúlyi jellege a polielektrolit/tenzid rendszernek nem értelmezhető azokkal az elméleti leírásokkal, amelyek az egyensúlyi polielektrolit/tenzid micella komplex képződésén alapulnak. (Az egyedi tenzid molekulákkal termodinamikai egyensúlyban levő szabad tenzidmicellák, valamint a nemionos polimer/tenzid aggregátum komplexek képződése például rendkívül gyors folyamat.)

1. 3. 3. Az inert elektrolit hatása a fázistulajdonságokra

Számos vizsgálat során megfigyelték, hogy az inert elektrolit hatása a rendszer fázisállapotára nem egyértelmű. Az általános tapasztalat szerint az inert elektrolit koncentrációjának növelésével a kötött tenzid mennyisége egy adott tenzidkoncentrációnál csökken. Ennek megfelelően a kétfázisú összetélteli tartomány jelentősen csökkenthető, illetve meg is szüntethető elvben inert elektrolit hozzáadásával. Thalberg és munkatársai is azt tapasztalták, hogy az inert só koncentrációjának növelésével a kétfázisú összetélteli tartomány kiterjedése bizonyos anionos polielektrolit/kationos tenzid rendszereknél csökkenthető.^{24, 52, 53}

Polikationok és anionos tenzidek elegyeinél viszont azt észlelték^{5, 6, 51}, hogy a turbid illetve a kétfázisú összetélteli tartomány jelentősen megnő növekvő ionerősségnél, s ezt az aggregációs folyamatokkal magyarázták. Ugyanakkor a szerzők rávilágítottak arra is, hogy a tanulmányozott rendszerek nemegyensúlyi állapotban vannak, amit az állapotuk időfüggése is jellemez.⁶

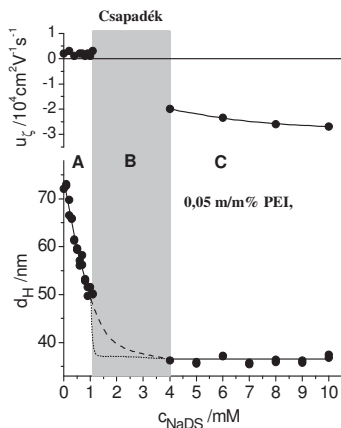
Más rendszerek esetén (cellulóz alapú kationos polielektrolit és nátrium-lauril-éter-szulfát rendszerre) azt tapasztalták, hogy a polielektrolit/tenzid komplexek aggregációjának sebessége és a kétfázisú összetélteli tartomány nagysága is növekszik egy kritikus elektrolitkoncentráció felett. Ugyanezen rendszerek esetében viszont extrém nagy ionerősségnél (1 M NaCl) a polielektrolit/tenzid komplexképződés megszűnése figyelhető meg, a kétfázisú összetélteli tartomány teljesen eltűnik.³

Az irodalomban az inert elektrolitnak a polikation/anionos tenzid, illetve a polianion/kationos tenzid rendszerek fázistulajdonságaira gyakorolt eltérő hatását azzal próbálták magyarázni, hogy a kölcsönhatás az anionos tenzid és a kationos polielektrolit között sokkal erősebb, mint a polianion és a kationos tenzid között.

I. 3. 4. A kolloid diszperzió koncepciója

A kísérleti eredmények alapján az ellentétesen töltött polielektrolit/tenzid rendszerek vizes oldatainak fázistulajdonságai nem értelmezhetőek a kooperatív tenzidkötődéssel.

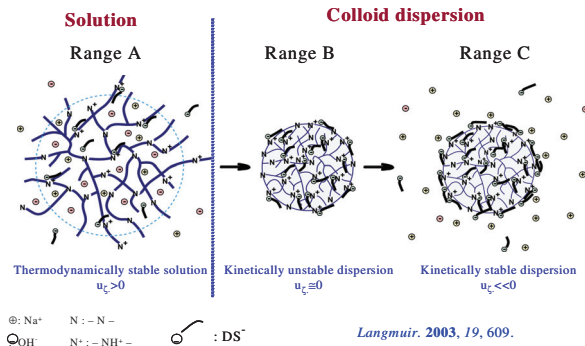
Az irodalomban előforduló ellentmondások tisztázására a poli(etilén-imin) PEI – hiperelágazó poliamin – és a nátrium dodecil-szulfát NaDS – anionos tenzid – vizes elegyeire vonatkozó vizsgálatok alapján (pH = 9,8 esetén, amikor a PEI molekula kismértékben töltött) egy új koncepciót dolgoztak ki.²⁵ A tanulmány során a tenzidionok protonált aminosoporthoz történő egyedi (nem kooperatív) kötődését figyelték meg, a polielektrolit kis kezdeti töltéssűrűségű állapotában. A vizsgálatok alapján bebizonyosodott, hogy a PEI/NaDS kölcsönhatás karakterisztikus koncentráció-tartományokkal jellemezhető, melyek szoros összefüggést mutatnak az egyedi makromolekula/tenzid komplex konformáció változásaival és a rendszer fázistulajdonságaival.



4. ábra: A PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása (u_e) és átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője (d_H) a tenzidkoncentráció (c_{NaDS}) függvényében (0,05 m/m% PEI, pH = 9,8). (Mészáros et al., *Langmuir*, 2003, 19, 609).

A 4. ábrán a képződött PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása (u_e) és átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője (d_H) látható a tenzidkoncentráció (c_{NaDS}) függvényében. A rendszer állandó polielektrolit koncentráció mellett sajátságos viselkedést mutat. Kis tenzidkoncentráció esetén (A tartomány) a komplex molekulák mérete és elektroforetikus mobilitása csökken a NaDS koncentráció növelésével, ebben az esetben transzparens oldat keletkezik. Amikor az elektroforetikus mobilitás a nulla környezetében van, azaz közel semleges komplexek képződnek (B tartomány), akkor fázisszeparáció (csapadékképződés) figyelhető meg. A tenzidkoncentráció további növelésével megfelelő keverést alkalmazva, újra transzparens rendszer keletkezik (C tartomány) és kisméretű, jelentős negatív töltéssel rendelkező PEI/NaDS komplexek képződnek. Ebben a tartományban a keletkező komplexek átmérője összemérhető az 1 M NaCl-ban mért PEI molekula átlagos méretével.

Ez a viselkedés nem magyarázható a kooperatív tenzidkötődéssel, hiszen nagy tenzidkoncentráció esetén nem tapasztalták a komplexek újraduzzadását. A kísérleti eredmények értelmezésére Mészáros és munkatársai egy új koncepciót dolgoztak ki, melyet az 5. ábrán szemléltetnek.



5. ábra: A PEI/NaDS rendszer fázisulajdonságainak értelmezése. *A-tartomány:* termodinamikailag stabil oldat, *B-tartomány:* kinetikailag instabil diszperzió, *C-tartomány:* kinetikailag stabil diszperzió. (Mészáros et al., *Langmuir*, 2003, 19, 609)

Az értelmezés szerint a rendszer kis tenzidkoncentrációnál a pozitívan töltött szolvatált komplexek termodinamikailag stabil oldata (egyfázisú transzparens rendszer – A tartomány).

Egy kritikus tenzidkoncentráció felett a PEI/NaDS részecskék méretének csökkenése valamint a kötött tenzid mennyiségének növekedése révén kisméretű, közel elektroneutrális részecskék kinetikailag instabil kolloid diszperziója keletkezik. A taszító kölcsönhatások hiánya miatt a primer PEI/NaDS részecskék aggregálódnak és kétfázisú rendszer keletkezik (csapadék, B tartomány). Tovább növelve a tenzidkoncentrációt, a dodecil-szulfát ionok (DS^-) adszorpciója révén jelentős negatív töltéssel rendelkező PEI/NaDS részecskék képződhetnek (megfelelő keverés alkalmazásával). Ez kinetikailag stabil kolloid diszperziót eredményez (transzparens rendszer) és nem termodinamikailag stabil oldatot. A keletkező kolloid diszperzió a részecskék nagy fajlagos felülete miatt egy kétfázisú rendszer nemegyensúlyi állapotának tekinthető. A kolloid diszperzió létrejöttét a PEI/NaDS részecskék különböző NaCl koncentrációknál mért koaguláció kinetikai görbéi is igazolták.

II. CÉLKITŰZÉSEK

Az irodalomban a polielektrolit/tenzid elegyekre vonatkozó ellentmondásokat a PEI/NaDS fázistulajdonságainak értelmezésére kidolgozott új koncepció – a kolloid diszperzió koncepciója – részben feloldja. Felmerült azonban a kérdés, hogy a PEI/NaDS rendszerre vonatkozó megfigyelések érvényesek-e a PEI nagy töltéssűrűsége esetén is széles pH tartományában, valamint általánosítható-e a kolloid diszperzió koncepciója más ellentétesen töltött polielektrolit/tenzid rendszerekre is. Ugyanakkor az irodalomban a tenzidkötődés mechanizmusával illetve az inert só hatásával kapcsolatos ellentmondásokat is találunk az ellentétesen töltött polielektrolit/tenzid rendszerek esetén. A doktori értekezésem célkitűzéseit ezen kérdések alapján határoztam meg és kísérleti munkám során próbáltam megvalósítani.

1. Az ellentétesen töltött polielektrolit/tenzid rendszerek kötési izotermájának meghatározása kísérletileg igen nehéz feladat, ugyanakkor nagyon fontos termodinamikai információt szolgál a tenzidkötődés mechanizmusára vonatkozóan. Ezért célom volt egy új módszer kidolgozása, amely segítségével jó becslés adható a kötött tenzid mennyiségére vonatkozóan.

2. A különböző ipari termékek esetén a stabilitás és hatékonyság biztosítása érdekében fontos megérteni, hogy hogyan lehet a nemegyensúlyi polielektrolit/tenzid rendszerek állapotát az egyes oldatbeli paraméterek változtatásával, illetve a különböző oldatkészítési technikákkal befolyásolni. Ezért az alábbi célokat tűztem ki.

a.) Az ellentétesen töltött polielektrolit/tenzid rendszerek nemegyensúlyi állapotának értelmezése. Mivel a nemegyensúlyi jelleg abban is megnyilvánulhat, hogy a rendszer komponensei milyen sorrendben, illetve milyen módon vannak összekeverve, célom volt különböző keverési technika hatásának tanulmányozása a polielektrolit/tenzid rendszerek készítésére. Ugyanakkor célul tűztem ki a nagy tenzidfeleslegnél keletkező polielektrolit/tenzid aggregátumok keletkezésének értelmezését, valamint a keverés hatásának vizsgálatát.

b.) Az ellentétesen töltött polielektrolitokat és tenzideket tartalmazó termékek esetén a stabilitás megőrzése kulcsfontosságú, ezért célom volt a kétfázisú összetételi

tartomány csökkentésére vonatkozó lehetőségeknek a vizsgálata, valamint a különböző paraméterek tanulmányozása (pl. a polielektrolit koncentrációjának, töltéssűrűségének, szerkezetének vagy az oldat ionerősségének változtatásával).

c.) A nagy tenzidfeleslegnél keletkező polielektrolit/tenzid komplexek esetén célom volt a kolloid diszperzió képződésének bizonyítása koaguláció kinetikai mérésekkel.

3. Az ellentétesen töltött polielektrolit/tenzid rendszerek esetén célom volt a keverés hatásának a tanulmányozása a rendszer felületi tulajdonságaira.

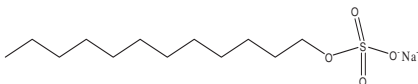
4. Mivel az ipar számára a különböző termékekben a környezetbarát tenzidek alkalmazása igen fontos célkitűzés, ezért tanulmányoztam a nemionos tenzid hatását a polielektrolit/tenzid elegyek tulajdonságaira.

III. KÍSÉRLETI RÉSZ

III. 1. Felhasznált anyagok

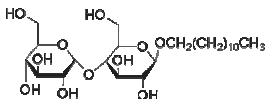
Tenzidek

a.) *Nátrium dodecil-szulfát* (NaDS): anionos tenzid, relatív molekulatömege $M_w = 288,4$ g/mol (Sigma-Aldrich termék). Használat előtt a tenzidet benzol:etanol 1:1 arányú elegyből kétszer átkristályosítottam. A NaDS *cmc* értéke a felületi feszültség mérések alapján 8,2 mM.



Nátrium dodecil-szulfát

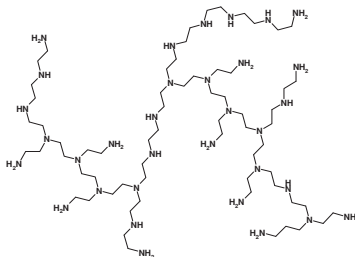
b.) *n-dodecil- β -D-maltozid* ($C_{12}G_2$): semleges tenzid, (Sigma-Aldrich termék), relatív molekulatömege $M_w = 510,62$ g/mol. A $C_{12}G_2$ *cmc* értéke a felületi feszültség mérések alapján 0,15 mM.



n-dodecil- β -D-maltozid

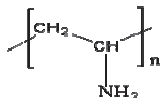
Polielektrolitok

a.) *Poli(etilén-imin)* (PEI): hiperelágazó poliamin (BASF termék, 33 m/m% vizes oldat), amely primer-, szekunder- és tercier amin-csoportokat tartalmaz 1:2:1 arányban. A PEI tömegátlag szerinti relatív molekulatömege $M_w = 750\ 000$ Da.



Poli(etilén-imin)

b.) *Poli(vinil-amin)* (PVAm): lineáris poliamin (Lupamin, BASF termék), amely primer amin-csoportokat tartalmaz. A tömegátlag szerinti relatív molekulatömege $M_w = 340\,000$ Da.



Poli(vinil-amin)

A vizsgált poliaminok vizes közegben gyenge kationos polielektrolitok, melyek töltése a pH beállításával szabályozható.

A mérések során a tenzid nélküli polielektrolit oldatok kezdeti pH beállítása 1 N HCl-val vagy 1 N NaOH-dal történt (Sigma-Aldrich termékek), annak függvényében, hogy savas vagy bázikus pH-t kellett beállítani. A koaguláció kinetikai mérések esetén az ionerősség változtatásához NaCl (99,5 % tisztaságú Sigma-Aldrich termék) oldatsorozatot használtam.

A polielektrolit/tenzid oldatok elkészítése kétszer desztillált vízzel történt és az oldatbeli illetve a felületi tulajdonságok vizsgálatára irányuló méréseket az oldatkészítés után 24 órával végeztem. Valamennyi mérés $25 \pm 0,1$ °C-on történt.

III. 2. Keverési módszerek

A polielektrolit/tenzid oldatok elkészítése esetén két keverési módszert alkalmaztam:

a.) *egyszerű összeöntés*: a megfelelő pH értékre előzetesen beállított polimer oldatot és az adott töménységű tenzid oldatot egyenlő térfogatban összeöntöttem, majd a polielektrolit/tenzid oldatot tartalmazó edényt összeráztam (kézzel történt a homogenizálás, a küvetta többszöri le- és felfelé történő mozgatásával).

b.) *megállított áramlásos keverés (stopped-flow, máshol stop-flow keverés)*: a megfelelő pH értékre előzetesen beállított polimer oldatot és az adott töménységű tenzid oldatot egyenlő térfogatban az Applied Photophysics Ltd. (Model RX. 1000) készülékkel kevertem össze. Az elegyítési módszer nagyon hatékony, az oldatok 10 ms alatt elegyednek egymással.

III. 3. Mérési módszerek

III. 3. 1. Dinamikus fényszórásmérés (DLS)

A sztatikus és a dinamikus fényszórás elterjedten alkalmazott módszer a makromolekulát tartalmazó oldatok szerkezetének és a makromolekulák méretének meghatározására.

A DLS méréseket egy Brookhaven készülékkel végeztem, ami egy BI-200SM goniométert és egy BI-900AT digitális korrelátort tartalmaz. Fényforrásként egy 488 nm hullámhosszú, vertikálisan polarizált fényt kibocsátó Ar-ion lézert használtam. A vizsgált polielektrolit/tenzid rendszereket a fényszórás mérések során 0,2–0,8 μm pórusméretű szűrőmembránon átszűrve tisztítottam. A mérések az esetek többségében 35° és 145° közötti szög-tartományban történtek. Abban az esetben, amikor a méréseket csak 90° szögnél végeztem az ábrák alatti jegyzetben feltüntettem.

A dinamikus fényszórás esetén a diszperziós közegben a részecskékről szórt fény intenzitásának fluktuációját mérjük, amiből az intenzitás-intenzitás autokorrelációs függvényét számoljuk. A korrelátor ún. normalizált intenzitás korrelációs függvényt, $g^{(2)}(\tau)$, számol.

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + |g^{(1)}(\tau)| = 1 + \exp(-2D_0q^2t), \quad (1)$$

ahol $g^{(1)}(\tau)$ a normalizált térerő autokorrelációs függvény, D_0 a translációs diffúziós együttható, t idő, q a szórási vektor

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

ahol λ_0 a megvilágító fény hullámhossza vákuumban, n a közeg törésmutatója és Θ a szórási szög.

Az ideálistól eltérő esetekben, például nem monodiszperz (kisméretű részecskéket tartalmazó polidiszperz) rendszerek vizsgálatánál, a korrelációs függvény $C(t)$, amelyből a diffúziós együtthatók (D_i) az inverz Fourier transzformációval (IFT) számíthatók:

$$C(t) = \left[\sum_i A_i \exp(-D_i q^2 t) \right]^2 + B \quad (3)$$

A rendszerben lejátszódó dinamikus folyamatok által létrehozott fluktuáló jel, amelyből a korrelációs függvényt a korrelátor számolja, származhat a részecskék hőmozgásából (transzlációs) és belső (rotációs, vibrációs) mozgásból.

Az átlagos látszólagos diffúziós állandó (D_{app}) az átlagos relaxációs időből származtatható (első kumuláns). D_{app} a rotációs és a translációs mozgásokat is magába foglalja. A translációs kollektív diffúziós állandó (D_{coll}) a látszólagos diffúziós állandó 0 szórási vektorra való extrapolációjával kapható meg.

$$D_{coll} = D_{app}(q \rightarrow 0) \quad (4)$$

A különböző méretű részecskék (poliion és kis ionok) korrelált mozgásából származó hozzájárulást azonban nem hanyagolható el. A kölcsönhatás-mentes translációs diffúziós állandó (D_0) értéke a polielektrolit végtelen híg oldatára extrapolálva határozható meg.³⁶

$$D_{coll} = D_0(1 + k_D c + \dots), \quad (5)$$

ahol k_D konstans és c a polielektrolit koncentráció.

Ha a részecske kisméretű gömb ($Rq \ll 1$, R a primer részecske sugara), a hidrodinamikai átmérő d_H az Einstein-Stokes egyenlet alapján számítható:

$$D_0 = \frac{kT}{3\pi\eta d_H}, \quad (6)$$

ahol k Boltzmann állandó, T a hőmérséklet és η a közeg viszkozitása.

A polielektrolit/tenzid rendszerek esetén az (5) egyenletben c a polielektrolit/tenzid komplex koncentrációját jelenti egy adott kötött tenzid mennyiségnél, azaz állandó komplex összetételnél. A c változtatása állandó komplex-összetételnél a gyakorlatban nagyon nehezen valósítható meg. A kísérletek során, ahhoz hogy a mérések a lehető legjobb közelítést adják a poliamin/tenzid komplexek valós méretére, a lehető legkisebb polielektrolit koncentrációt alkalmaztam. Feltételezve, hogy ebben az esetben az (5) egyenletben a második tag elhanyagolható és a polimer/tenzid komplexek gömb alakúak, a d_H az Einstein-Stokes összefüggés alapján megadható. A mérések alapján d_H relatív standard hibája kis tenzidkoncentrációknál 10-15 %-nak, tenzidfeleslegben pedig 2-4 %-nak bizonyult.

Az adatfeldolgozás során a „CONTIN” és a kumuláns analízist – amely a relaxációs idő szűk eloszlását tételezi fel – használtam. A „CONTIN” analízis alapján a vizsgált polielektrolitok és polielektrolit/tenzid komplexek széles unimodális eloszlással jellemezhetőek. A vizsgált polielektrolitok jelentős polidiszperzitással (P_D) jellemezhetőek (pH = 10 esetén 0,05 m/m%-os 0,1 M NaCl közegű PEI oldatra a polidiszperzítás értéke 0,26 és $P_D = 0,30$ a PVAm oldatra). A $P_D = \left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1\right) \left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}\right)$ (ahol \bar{M}_w a polimer tömegátlag

szerinti relatív molekulatömege és \overline{M}_n a polimer számátlag szerinti relatív molekula tömege) a polidiszperzitás fokának a mértéke.^{63, 64}

III. 3. 2. Elektroforetikus mobilitás mérése

Az elektroforetikus mobilitás (u_E) a töltött részecskék egységnyi elektromos térerőre (E) vonatkoztatott sebességét (v) jelenti:

$$u_E = \frac{v}{E} \quad (7)$$

A polielektrolit/tenzid részecskék elektroforetikus mobilitásának meghatározására Malvern Zetasizer NanoZ típusú készüléket használtam. A mérések előtt a műszert és a mérőcellát Malvern Zeta potenciál standard oldattal ellenőriztem.

A részecskék elektroforetikus mobilitásának meghatározása az alkalmazott mérési módszer esetében a Doppler effektuson alapszik. Külső elektromos térben a mozgó részecskékről szórt fény frekvenciája a referencia fénynyaláb frekvenciájához képest eltolódik. A frekvencia eltolódását interferometrikus technikával tudjuk mérni. A frekvencia eltolódás két koherens lézer sugárnyaláb segítségével kapható meg. Ez a gyakorlatban úgy történik, hogy egy forrásból származó koherens lézerpár nyalábot alkalmaznak. Az egyik nyaláb áthalad a mérendő rendszeren (szóródó fénynyaláb), a másik a mintatartó cella körül van elvezetve (referencia fénynyaláb). A cellában levő mintáról szórt fény és a referencia fény frekvenciájának különbségéből a részecskék átlagos sebessége meghatározható. Az elektroforetikus mobilitásból az elektrokinetikai potenciál (zéta-potenciál) is számolható.

A mért elektroforetikus mobilitás értékek relatív hibája 5-10 % körülinek bizonyult.

III. 3. 3. Felületi feszültség mérése függőcsepp módszerrel

A függőcsepp módszer a cseppgeometria alapján történő felületi, illetve határfelületi feszültség mérési módszerek közül a legelterjedtebb. A mérés alapja az, hogy egy tengelyszimmetrikus kapillárfelszín alakja egy másodfokú differenciálegyenlettel írható le, amelynek megoldása függ a felületi feszültségtől és a két fázis közötti nyomáskülönbségtől, illetve a csepp-profiltól (a lokális görbült határfelület miatt). A differenciálegyenlet megoldásának ismeretében a felületi feszültség meghatározható. Ennek alapja a Laplace-egyenlet:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (8)$$

ahol σ a felületi feszültség, R_1 és R_2 a fő görbületi sugarak, és Δp a nyomáskülönbség a levegő és az oldat között.

A módszer alkalmas a felületi feszültség időbeli változásának nyomonkövetésére. Egy függő csepp fényképezése több napig is folytatható, így nemcsak a tenzidek, de a hosszú időfüggést mutató polimerek határfelületi viselkedése is tanulmányozható a módszerrel.

A vizsgálatok során a felületi feszültség méréseket egy „házi építésű” függőcsepp-profil készülék segítségével végeztem. A mérések két beépített ablakkal ellátott, zárt, termosztált kamrában történtek. A vizsgálandó oldatból egy $2,425 \pm 0,005$ mm külső átmérőjű, rozsdamentes acéلبól készült Hamilton fecskendővel egybekapcsolt tühegyen cseppet készítettem. A felületi feszültséget a videokamerával leképezett csepp profiljának számítógépes analízisével számoltam a Laplace egyenlet alapján a DataPhysics Software program segítségével. Az „egyensúlyi” felületi feszültség értékeket a $\sigma - \log(t)$ függvények extrapolációjából határoztam meg ($t \rightarrow \infty$).

A mérések előtt a rendszer tisztaságát a kétszer desztilláltvíz felületi feszültségének mérésével ellenőriztem ($\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72 \pm 0,2$ mN/m). Az egyes mérések között a Hamilton fecskendő és a tű tisztítása etanollal, majd kétszer desztillált vízzel történt. A mért felületi feszültség értékek relatív hibája $\pm 0,2$ mN/m.

III. 3. 4. Koaguláció kinetikai mérések

A kolloid diszperzió részecskéi hőmozgást végeznek, melynek során ütköznek egymással. A közöttük lévő kölcsönhatásoktól függően koagulálnak (irreverzibilisen részecskepárt képeznek), vagy egyedi részecskékként mozognak tovább. Az ütköző részecskék között háromféle kölcsönhatás különböztethető meg: a diszperziós-, az elektrostatikus- és a szerkezeti (sztérikus) kölcsönhatás (az adszorbeált rétegek jelenléte miatt).

A koaguláció sebessége függ a részecskék ütközésének gyakoriságától és attól, hogy milyen valószínűséggel haladja meg az ütköző részecskék termikus energiája a koaguláció gátló tasztási potenciális energiáját. A koaguláció kezdeti szakasza monodiszperz, gömb alakú részecskék esetében másodrendű kinetikával közelíthető, az alábbi egyenlet alapján:

$$-\frac{dn}{dt} = kn^2, \quad (9)$$

ahol n a térfogategységben levő részecskék száma k pedig a sebességi állandó.

A stabilitási elméletek kísérleti ellenőrzésekor a kutatók rendszerint a koaguláció kezdeti szakaszára vonatkozó mérésekre szorítkoznak, amikor a részecskepár-képződés meghatározó és a (9) egyenlet érvényes.

A részecske-koncentrációt a koaguláció kezdeti szakaszában közvetlenül (vizuális részecskeszámlázással) vagy közvetve (spektrofotometriás úton vagy fényszórással meghatározott turbiditás-méréssel) lehet meghatározni.

Az inert elektrolit bevitelével megnő a diszperzióközegben az ionerősség, aminek hatására az elektrosztatikus taszítási potenciál-részecske távolság görbék lefutása meredekebbé válik, s ez a potenciálgát csökkenését, majd eltűnését eredményezi. A potenciális energia nullára való csökkenése következtében a részecskék között végbemenő minden egyes ütközés a részecskék összetapadását eredményezi. Azt az elektrolit-töménységet, amelynél a potenciálgát megszűnik, kritikus koaguláló koncentrációnak (*ccc*) nevezzük.

A diszperzió kinetikai stabilitásának kvantitatív jellemzésére a Fuchs által bevezetett stabilitási tényezőt (*W*) használják, ami a gyors koagulálás (elektromos potenciálgát nélküli) – k_{gyors} – és a lassú koagulálás (elektromos potenciálgát jelenlétében) – $k_{lassú}$ – sebességi állandójának aránya.

$$W = \frac{k_{gyors}}{k_{lassú}} \quad (10)$$

A lassú koagulálást úgy értelmezhetjük, hogy a részecskék közeledésekor a közöttük fellépő potenciálgát miatt nem minden ütközés eredményes. A koagulálás sebessége szempontjából az energiagátnak a részecskék átlagos kinetikai energiájához viszonyított nagysága mérvadó. A részecskék aktuális kinetikai energiájának eloszlása miatt azonban nagy potenciálgát esetén is eredményes az ütközések bizonyos százaléka, vagyis a koagulálás sebessége elvileg nem lehet nulla.

A stabilitási tényező kapcsolatot teremt a koaguláció sebessége és az eredő kölcsönhatási potenciál-függvény között. A Fuchs-elmélet szerint a stabilitási tényező az alábbi egyenlet alapján értelmezhető:

$$W = \int_{2a}^{\infty} \exp[V(r)kT] \frac{dr}{r^2} \quad (11)$$

Az összefüggésben a a részecskesugár, r a két részecske tömegközéppontja közötti távolság, $V(r)$ az egymástól r távolságra levő részecskék eredő kölcsönhatási energiája.

A stabilitási arány és az elektrolitkoncentráció között fennálló elméleti összefüggést Reerink és Overbeek írta le: ⁶²

$$\log W = \text{állandó} - 2,06 \cdot 10^9 \frac{a\gamma^2}{z^2} \log c_{el}, \quad (12)$$

ahol a a részecskék sugara, z az elektrolit ionjainak a töltése, c_{el} az elektrolit koncentrációja és γ a töltött részecskék Stern-potenciáljától (ψ_d) függő érték:

$$\gamma = \frac{\exp\left[z \cdot e \cdot \frac{\Psi_d}{2kT}\right] - 1}{\exp\left[z \cdot e \cdot \frac{\Psi_d}{2kT}\right] + 1}, \quad (13)$$

ahol e az elemi töltést és T az abszolút hőmérséklet értékét jelöli.

A ccc mérésének kvalitatív becslése, ha azonos mennyiségű szolhoz azonos térfogatú, különböző koncentrációjú elektrolit oldatot öntünk. Adott anyagú, gömb alakú részecskére vonatkozó ccc értékek a dielektromos állandóval arányosak és függetlenek a részecske méretétől. A stabilitás-elméletek részletesebb ellenőrzésére jobb lehetőséget nyújt a koaguláció kinetikájának tanulmányozása.

A koaguláció kinetikai méréseket egy stop-flow keverő-berendezés (Model RX. 1000 Applied Photophysics Ltd.) valamint egy Perkin-Elmer (Lambda 2) spektrofotométer segítségével követtem nyomon 480 nm-en különböző NaCl koncentráció mellett.

Feltételezve, hogy a részecskék mérete a szórt fény hullámhosszához képest elhanyagolható, a Rayleigh-egyenlet alapján a koagulálás kezdeti szakaszára az alábbi összefüggést írhatjuk fel:

$$\left(\frac{dAb}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} = Cn_0^2V_0^2k = k^x, \quad (14)$$

ahol C egy a cellától függő optikai állandó, n_0 a részecskék szám szerinti koncentrációja, V_0 a részecske térfogata, k^x pedig a kísérletileg meghatározható sebességi állandó. A nulla index minden esetben a kezdeti ($t \rightarrow 0$) állapotra utal.

Az Ab vs. t görbékéből - a (14) egyenlet alapján - a koaguláció kezdeti sebességének együtthatójával arányos konstans kapunk (k^x). A k^x állandó értéke a tényleges sebességi állandótól (k - lásd (9) egyenlet \rightarrow) egy konstans szorzófaktorban különbözik állandó részecske koncentráció és térfogat esetén.^{3,25}

A kísérleti vizsgálatok során a megfelelő polimerkoncentráció kiválasztása fontos szerepet játszott. Olyan koncentrációt kellett találni, amelynél a különböző pH értékeken és tenzidkoncentrációknál végzett mérések összehasonlítása lehetséges. Kis polielektrolit koncentrációknál nem lehetett reprodukálható méréseket végezni, mivel a szórt fény kis

intenzitása miatt az abszorbancia időbeli változása a koaguláció során a mérési hiba nagyságrendjébe esett. Nagy polimerkoncentrációnál viszont a minták nagymértékű turbiditása miatt nem volt detektálható kellő pontossággal a primer részecskék aggregációja által okozott abszorbancia növekedés. Az optimális polimerkoncentráció a PEI esetén 0,025 m/m%, a PVAm-t tartalmazó elegyeknél pedig 0,05 m/m% körülinek adódott.

Ahhoz, hogy a NaDS kiválását nagy NaCl koncentráció értékenél elkerüljem megvizsgáltam, hogy mi az a legkisebb elektrolit-koncentráció, melynél a tenzid oldatából kicsapódik. A kísérlet célja az volt, hogy olyan NaCl koncentrációkat alkalmazzak, amelyeknél a tenzid kiválása okozta abszorbancia növekedés a polielektrolit/tenzid részecskék koagulációs kinetikai mérése során elhanyagolható. A vizsgált tenzidkoncentráció tartomány esetén 0,55 M NaCl koncentráció alatt a NaDS oldatok abszorbanciája a kísérleti hibán belül nem változott.

III. 3. 5. pH mérés

A pH méréseket illetve a különböző polielektrolit oldatok pH-jának beállítását a kombinált üvegelektrod és a RADELKIS pH-mérő segítségével végeztem.

III. 3. 6. A PEI molekulához kötött tenzid mennyiségének meghatározása egyensúlyi dialízis módszerrel

Az egyensúlyi dialízis az a módszer, amellyel egy oldatban a nagy molekulák és a kis molekulák elválaszthatók egy féligáteresztő hártya segítségével.

A dialízis kísérletek során használt cellák két darab 6 cm³-es térfogatú félcéllából álltak, amelyeket egymástól celofán membránnal választottam el (amelynek 12 cm² volt az átmérője). Az egyik félcéllát a polimer (PEI) oldattal, míg a másik félcéllát különböző koncentrációjú tenzid (NaDS) oldattal töltöttem meg. Az összerakott cellákat három héten keresztül szobahőmérsékleten ráztam, majd a polimermentes térfélben meghatároztam a NaDS koncentrációt.

A celofán-membrán PEI-re vonatkozó permeabilitását előzőleg dialízissel tisztított PEI/víz rendszeren vizsgáltam. A vizsgálatok során a PEI molekula áttörése a membránon elhanyagolható volt (< 0,1 %). A PEI koncentrációját réz-komplexének spektrofotometriás vizsgálatával ellenőriztem.⁶¹

A NaDS koncentráció meghatározása kétfázisú titrálással történt (víz/kloroform) cetil-trimetil-ammóniumbrómiddal brómfenolkék indikátor jelenlétében. A tenzidkoncentráció meghatározása során fellépő standard deviáció értéke $\pm 0,097$ mM volt.

IV. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

A kísérleti eredményeimet négy fő részben mutatom be. Először a kötött tenzid becslésére kidolgozott módszert ismertetem, majd a polielektrolit/tenzid rendszerek oldatbeli tulajdonságainak vizsgálatával foglalkozom. Ezen belül tárgyalom a keverés hatását a rendszer tulajdonságaira, valamint a nagy tenzidfeleslegnél keletkező kolloid diszperzió koaguláció kinetikai mérésével is foglalkozom. Az eredményeim bemutatásának harmadik részében a keverés hatását tárgyalom a poliamin/tenzid rendszer felületi tulajdonságaira. A negyedik részben a polielektrolit/tenzid rendszerek fázistulajdonságainak lehetséges manipulálását vizsgálom egy semleges tenzid jelenlétében.

IV. 1. A kötési izoterma becslésére kidolgozott új módszer

A kötési izoterma a polielektroliton történő tenzidkötődés mechanizmusáról ad információt. Az ipar számára is fontos a polielektroliton megkötött tenzid mennyiségének ismerete, mivel a különböző termékek hatékonyságát nagymértékben befolyásolhatja. Ugyanakkor az ellentétesen töltött polielektrolit/tenzid rendszerek esetén a kötési izoterma pontos meghatározása nehézkes.

A kötött tenzid mennyiségének meghatározása az eddig ismert módszerek alapján a tenzid anyagmértélegén alapszik, vagyis az egyensúlyi tenzidkoncentráció mérésével meghatározható a kötött tenzid mennyisége. Ha az egyensúlyi tenzidkoncentráció kisebb, mint a cmc , a kötött tenzid mennyisége (B) megadható, mint:¹²

$$B = \frac{c_{NaDS} - \langle e^y \rangle c_e}{c_{pol}} \quad (15)$$

Az egyenletben a c_{NaDS} az összes NaDS koncentráció, c_e az egyensúlyi tenzid koncentráció (egy polimer nélküli referencia rendszerben) és c_{pol} a polimer koncentráció. $\langle e^y \rangle$ egy korrekciós faktor, amelyben $y(=e\psi/kT)$ a redukált elektromos potenciál és a zárójel térátlagértéket jelöl. Ez a korrekciós faktor a töltött makroionok (polielektrolit/tenzid komplexek) körüli kis ionok inhomogén eloszlásának következménye. $\langle e^y \rangle$ értéke közelítőleg egy, ha a közeg ionerőssége nagy, vagy ha a polielektrolit töltéssűrűsége illetve

koncentrációja nem túl nagy. Ha ezek a feltételek érvényesülnek, akkor a kötött tenzid mennyiségét az alábbi egyszerűsített képlettel határozhatjuk meg:

$$B = \frac{c_{NaDS} - c_e}{c_{pol}} \quad (16)$$

Itt jegyezzük meg, hogy bár az irodalomban a (16) egyenlet használata terjedt el, a kötött tenzid mennyiségének meghatározására szigorúan véve a (15) egyenlet a mérvadó töltött makromolekulák és ionos tenzidek elegyei esetén.

Az egyensúlyi tenzid aktivitását direkt vagy indirekt módszerekkel határozzák meg. Az indirekt módszerek közé sorolható az ultracentrifugálás, ultraszűrés, valamint az egyensúlyi dialízis módszerén alapuló meghatározások. A direkt módszerek közé tartóznak a tenzidszelektív membrán elektróddal történő mérések. Ezek során nehézségekbe ütközhetünk, mivel a tenzidszelektív elektródok elkészítése időigényes és stabilitásuk a poliiionok jelenlétében megkérdőjelezhető. (A legújabb kísérleti eredmények alapján a polielektrolit adszorpcióját tapasztalták a membránon, ami az elektród normálpotenciál változását okozza³⁷).

Az említett módszerek mellett azonban a kutatómunkám során egy új módszert dolgoztam ki a kötött tenzid mennyiségének a becslésére egy olyan fizikai-kémiai tulajdonság (X) mérése alapján, amely a kötött tenzid mennyiségének monoton függvénye. A módszer lényege, hogy ezen X mennyiséget két különböző polimer koncentrációnál ($c_{p,1}$, $c_{p,2}$) megmérve, annak értéke azonos kötött tenzidmennyiség esetén, de két különböző össztenzidkoncentráció értékénél ($c_{NaDS,1}$, $c_{NaDS,2}$) lesz egyenlő:

$$X_{c_{p,1}}^{c_{NaDS,1}}(B(c_e)) = X_{c_{p,2}}^{c_{NaDS,2}}(B(c_e)) \quad (17)$$

A B és a c_e meghatározása a (16) és (17) egyenletek alapján az alábbi összefüggéssel történhet:

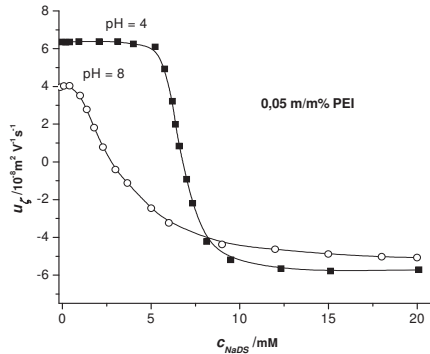
$$B = \frac{c_{NaDS,1} - c_e}{c_{p,1}} = \frac{c_{NaDS,2} - c_e}{c_{p,2}}, \quad (18)$$

ahol B és c_e ismeretlenek.

A (17) és (18) egyenletek akkor alkalmazhatók, ha az alábbi feltételek teljesülnek:

- a kötött tenzid mennyisége és a mért fizikai-kémiai tulajdonság (X) értéke nem függ a polielektrolit koncentrációjától.
- $\langle e^{\nu} \rangle \approx 1$.
- a rendszer egyensúlyban van (a tenzid kötődésére nézve).

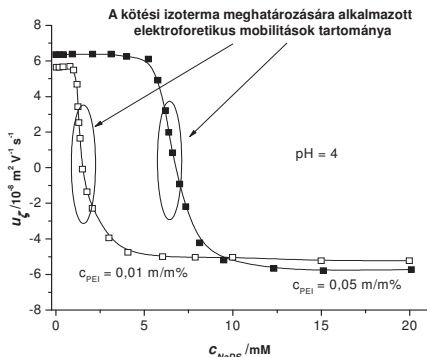
Mivel a polielektrolit/tenzid komplexek töltése a kötött tenzid mennyiségével monotonon növekszik, az elektroforetikus mobilitás, mint fizikai-kémiai tulajdonság mérése alkalmas lehet a kötött tenzid mennyiségének meghatározására. A vizsgálatok során a PEI/NaDS rendszert alkalmaztam a polielektrolit/tenzid komplexek elektroforetikus mobilitásának a tanulmányozására.



6. ábra: A PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitás értékeinek változása a NaDS koncentráció függvényében két pH-n, pH = 4 (■) és pH = 8 (○). ($c_{PEI} = 0,05$ m/m%, hozzáadott só nélkül)

A 6. ábrán a PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitását (u_e) a NaDS koncentráció függvényében tüntettem fel pH = 4 és pH = 8-on hozzáadott NaCl nélkül. Amint az ábrán is láthatjuk a PEI molekula elektroforetikus mobilitás értékei pH = 4 esetén nagyobbak, mint pH = 8-on. Ez azzal magyarázható, hogy a PEI disszociációs foka (α) pH függő (10^{-3} M NaCl jelenlétében pH = 4-en $\alpha_{PEI} = 0,60$ és pH = 8-on pedig $\alpha_{PEI} = 0,14$).³⁵

pH = 8 esetén a PEI töltéseit a protonált amin-csoportokhoz kötődő tenzid mennyisége egy széles NaDS koncentráció tartományban kikompenzálja, míg pH = 4-en a PEI/NaDS komplexek előjelének megváltozása egy sokkal kisebb tenzidkoncentráció tartományban észlelhető. Ez a megfigyelés azt sugallja, hogy a tenzid kötési izotermája pH = 4-en meredekebb, mint pH = 8-on.

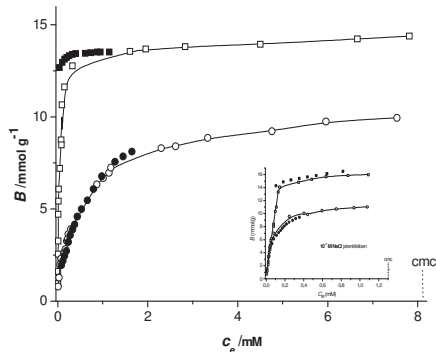


7. ábra: A PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitás értékeinek változása a NaDS koncentráció függvényében pH = 4-en két különböző PEI koncentrációnál $c_{\text{PEI}} = 0,05 \text{ m/m\%}$ (■) és $c_{\text{PEI}} = 0,01 \text{ m/m\%}$ (□).

A 7. ábra u_e vs. c_{NaDS} görbékét ábrázol pH = 4-en két különböző PEI koncentrációnál. Az azonos mobilitáshoz tartozó c_{NaDS} értékek extrapolációjával lehetővé válik a kötési izoterma meghatározása. Az ábrán a körökkel kiemelt mobilitás-tartományban történhet az extrapoláció, ugyanis itt teljesülhetnek a (18) egyenletre vonatkozó feltételek. Ennek megfelelően a kötési izoterma csak egy korlátozott egyensúlyi tenzidkoncentráció tartományban határozható meg.

A kidolgozott módszerrel meghatározott kötött tenzid mennyiségek és a kapott kötési izotermák helyességének illetve pontosságának ellenőrzésére az eredményeket független mérés módszerekkel meghatározott kötési izotermákkal hasonlítottam össze.

A 8. ábrán a PEI molekulán megkötött DS⁻-ionok kötési izotermáit láthatjuk pH = 4 és 8 esetén. Az ábrán az egyensúlyi dialízis módszerével és az elektroforetikus mobilitás mérésekkel meghatározott kötési izotermákat láthatjuk hozzáadott elektrolit nélkül, illetve 10^{-1} M NaCl jelenlétében (kis ábra). A két módszer hibáját figyelembe véve, a kétféleképpen meghatározott kötési izotermák jó egyezést mutatnak. Nagyobb eltérést pH = 4 esetén észleltem a kis tenzidkoncentrációk tartományában.



8. ábra: A tenzid kötési izotermája a PEI molekulákon hozzáadott só nélkül és 10^{-1} M NaCl jelenlétében. A (\square) és (\circ) szimbólumok az egyensúlyi dialízis módszerrel meghatározott kötési izotermákat jelölik pH = 4 illetve pH = 8 értéken. Az elektroforetikus mobilitás mérésekből becsült kötési izotermákat a (\blacksquare) és (\bullet) szimbólumok jelölik pH = 4 és pH = 8 esetén. A grafikon jobb alsó sarkában a 10^{-1} M NaCl jelenlétében hasonló pH-kon és azonos kísérleti körülmények között megmért kötési izotermákat ábrázolja. A mérési pontokat a jobb áttekinthetőség céljából kötöttem össze. Fontos megjegyezni, hogy az izotermák az origóból indulnak.

A bemutatott ábrák alapján a kötési izotermák az origóból indulnak, a kötött tenzid mennyisége a tenzidkoncentráció függvényében nő, majd a növekedést követően teltféle jellegbe mennek át. Ez az izoterma-alak nem kooperatív kötődésre utal.

A kidolgozott új módszer ellenőrzése a zero elektroforetikus mobilitásnál meghatározott kötött tenzid mennyiségének egy független mérési módszerrel történő összehasonlításával is megvalósítható. Elvben zero mobilitásnál a kötött tenzid mennyisége a PEI molekulák disszociációjából becsülhető, feltételezve, hogy minden töltést egy DS⁻-ion kompenzálja.

Az 1. táblázatban az elektroneutrális PEI/NaDS komplexek esetén az elektroforetikus mobilitás módszere alapján meghatározott kötött tenzid mennyiségeket és a PEI átlagos disszociációfoka alapján becsült $B(c_e)$ mennyiségeket láthatjuk három különböző ionerősségnél pH = 4-en és 8-on.

A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a kötött tenzid mennyisége nő a pH csökkenésével és az ionerősség növelésével. A két módszerrel meghatározott kötött tenzid mennyiségek jó egyezést mutatnak, és ez egyben a kidolgozott új módszer helyességét megerősíti.

1. táblázat: A kötött tenzid mennyisége az elektroneutrális PEI/NaDS komplexben.

c_{NaCl}	pH = 4		pH = 8	
	B_{tit}^* (mmol/g)	B_{el} (mmol/g)	B_{tit}^* (mmol/g)	B_{el} (mmol/g)
10^{-3} M	13,9	13,3	3,3	4,1
10^{-2} M	15,1	14,6	5,7	5,4
10^{-1} M	16,0	15,4	8,4	8,1

B_{tit}^* – a PEI potenciometrikus titrálása során meghatározott kötött tenzid mennyisége zero mobilitásnál²⁵

B_{el} – az elektroforetikus mobilitás mérések alapján zero mobilitásnál számolt kötött tenzid mennyisége

Összefoglalva elmondható, hogy a kidolgozott új módszer alapján becslés adható a kötött tenzid mennyiségére. A meghatározott kötési izotermák jó egyezést mutatnak a független módszerrel meghatározott kötési izotermákkal.

A módszer elvben kiterjeszhető úgy a tenzidek, mint a kis ligandumok kötődésének a meghatározására különböző polielektrolitokon illetve biomakromolekulákon.

IV. 2. A keverés hatása a kationos polielektrolit és anionos tenzid rendszerek oldatbeli tulajdonságaira

Ahogy azt már a korábbiakban kiemeltem, az ellentétes töltésű polielektrolit/tenzid rendszerek nemegyensúlyi állapotokban lehetnek. Ez azt is jelenti, hogy a kísérleti körülményektől és az oldatkészítés módjától függően különböző tulajdonsággal rendelkező, azonos összetételű elegyek keletkezhetnek. Ezért az oldatkészítés hatása kulcsfontosságú lehet a különböző ellentétes töltésű makromolekulákat és tenzideket tartalmazó termékek gyártása, illetve stabilitása szempontjából.

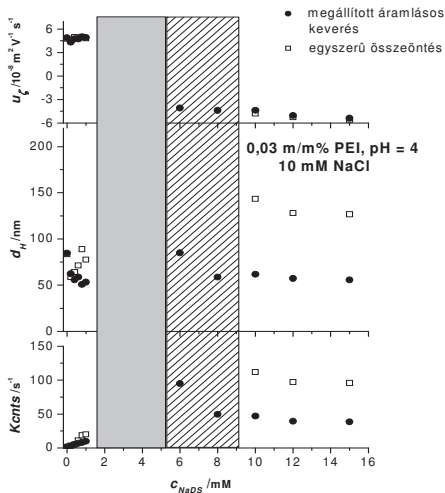
Ennek megfelelően, a vizsgálatok során egyik fő motivációm, hogy olyan kísérleti körülményeket és oldatkészítési eljárásokat találjak, amellyel a csapadékos koncentrációtartomány csökkenthető. Ugyanakkor mivel manapság még nem ismert, hogy a különböző paraméterek (mint pl. a polielektrolit koncentrációja, töltéssűrűsége valamint a közeg ionerőssége) hogyan befolyásolják – a keverés módjától függően – a rendszer végső állapotát, ezek tanulmányozásával is foglalkozom.

A vizsgálatok során egy hatékony oldatkészítési technikát, az úgynevezett megállított áramlásos keverést alkalmaztam elsőként az irodalomban. (Az azonos térfogatú polielektrolit és tenzid oldatokat a stop-flow berendezéssel kevertem össze körülbelül 10 ms alatt.) Ez a gyakran alkalmazott mágneses kevertetéssel szemben egy sokkal hatékonyabb és gyorsabb keverést biztosít. Az így elkészített polielektrolit/tenzid elegyeket egy kevésbé hatékony keveréssel, az úgynevezett egyszerű összeöntés módszerével előállított polielektrolit/tenzid rendszerekkel hasonlítottam össze. A következő alfejezetekben a két alkalmazott keverési módszerrel elkészített polielektrolit/tenzid elegyek néhány jellegzetes oldatbeli tulajdonságát mutatom be különböző kísérleti körülmények mellett.

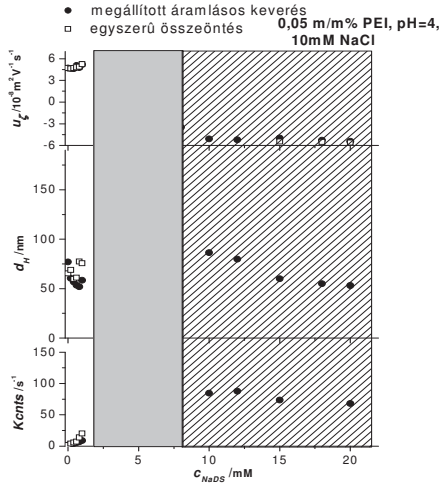
IV. 2. 1. A polielektrolit koncentrációjának hatása

A 9. és a 10. ábrán a PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása (u_c), átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője (d_H) és a szórt fény intenzitása látható az össztenzid koncentráció (c_{NaDS}) függvényében. Az ábrákon a két keverési módszerrel előállított PEI/NaDS elegyeket hasonlítom össze két különböző polimer koncentrációnál (0,03 m/m% és 0,05 m/m% PEI) pH = 4-en, 10 mM NaCl jelenlétében. A PEI/NaDS komplexek u_c értéke a tenzidkoncentráció függvényében az alábbi módon változik. Kis NaDS koncentrációnál u_c

értéke pozitív. A NaDS koncentráció növelésével a dodecil-szulfát ionok (DS^-) monomer formában kapcsolódnak a polimer protonált amin-csoportjaihoz, melynek eredményeként a PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása csökken, majd áttöltődés következik be és nagy tenzidfeleslegben negatív u_c értékeket kapunk. Érdekes módon a tanulmányozott polielektrolit koncentráció értékeken a két keverési módszernek nincs jelentős hatása az elektroforetikus mobilitás értékekre. Ezzel szemben a szórt fény intenzitása és a PEI/NaDS komplexek d_H értéke különböző a két keverés esetén. A PEI/NaDS komplexek mérete a tenzidkötődés következtében fokozatosan csökken, majd egy kritikus koncentráció tartományban csapadék keletkezik. A NaDS koncentráció további növelésével a hatékony keverés során (megállított áramlásos keverés) a PEI/NaDS komplexek jelentős mértékben összezsugorodnak, míg az egyszerű összeöntéssel elkészített elegyek esetén jóval nagyobb d_H értékeket detektálunk.



9. ábra: A PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása, átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője és a szórt fény intenzitásának változása a tenzidkoncentráció függvényében a két oldatkészítési eljárás esetén. A megállított áramlásos keveréssel elkészített oldatok adatait a teli szimbólumok, míg az egyszerű összeöntéssel elkészített oldatok adatait az üres szimbólumok jelölik. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek. A szürke téglalap a csapadékos illetve a nagyon turbid tartományt jelöli a megállított áramlásos keverés esetén, míg a szürke és a sátrózott téglalap együttesen az egyszerű összeöntés esetén jelöli a csapadékos és a turbid tartományt (pH = 4, 0,03 m/m% PEI, 10 mM NaCl).



10. ábra: A PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása, átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője és a szórt fény intenzitásának változása a tenzidkoncentráció függvényében a két oldatkészítési eljárás esetén. A megállított áramlásos keveréssel elkészített oldatok adatait a teli szimbólumok, míg az egyszerű összeöntéssel elkészített oldatok adatait az üres szimbólumok jelölik. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek. A szürke téglalap a csapadékos illetve a nagyon turbid tartományt jelöli a megállított áramlásos keverés esetén, míg a szürke és a sátrózott téglalap együttesen az egyszerű összeöntés esetén jelöli a csapadékos és a turbid tartományt (pH = 4, 0,05 m/m% PEI, 10 mM NaCl).

Az eredmények alapján a két különböző keverési módszer nem befolyásolja a képződött PEI/NaDS aggregátumok elektroforetikus mobilitás értékeit egyik PEI koncentráció értéken sem. Ez az eredmény arra utal, hogy a PEI/NaDS komplexek töltésjellegét a különböző oldatkészítési eljárással nem tudjuk változtatni. Azonban a szórt fény intenzitásában, a PEI/NaDS komplexek átlagos méretében és a csapadékos összetételi tartomány nagyságában a különböző keverések esetén különbséget tapasztalunk. A keverés okozta különbségek nagy tenzidkoncentrációnál annál jelentősebb minél nagyobb a polimer koncentráció. Ebben a koncentráció tartományban az egyszerű összeöntés eredményeként csapadékos illetve nagyon turbid rendszerek keletkeznek egy széles összetételi tartományban.

Ugyanakkor a megállított áramlásos keverés alkalmazása esetén kisebb turbiditást PEI/NaDS rendszerek állíthatók elő a nagy tenzidkoncentráció tartományban. Ez utóbbi

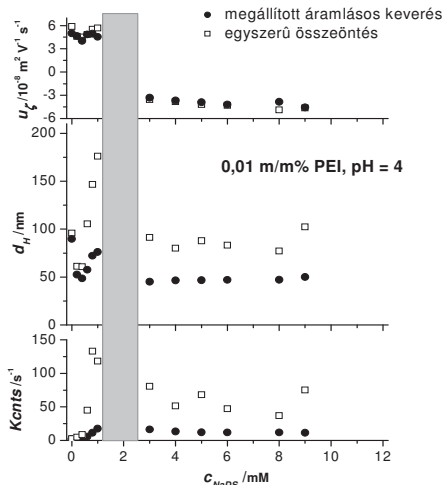
esetben a csapadékos összetételi tartomány is jóval kisebb. A keverés okozta eltérések különösen a 0,05 m/m% -os PEI koncentráció értéknél jelentősek (lásd 10. ábra).

Összefoglalva elmondható, hogy az említett oldatkészítés okozta eltérések annál jelentősebbek, minél nagyobb a polimer koncentráció. Hasonló következtetést vonhatunk le a PEI koncentráció hatására széles pH-tartományban a NaCl nélküli rendszerek esetén is.

IV. 2. 2. A polielektrolit töltésének szerepe

A 11.-13. ábrák a PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitását, átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérőjét és a szórt fény intenzitását ábrázolják az össztenzid koncentráció függvényében, pH = 4, 8 és 10 esetén só nélkül. (Az alkalmazott polimer koncentráció pH = 4 esetén 0,01 m/m% és 0,05 m/m% pH = 8-on és 10-en.) A PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása mindhárom pH értéken a tenzidkoncentráció növekedésével pozitívról negatívra vált át. A u_{c-NaDS} görbék jellege hasonló és nem függenek a keverés módjától. Ezzel szemben, a szórt fény intenzitása és a PEI/NaDS komplexek d_H értéke a tenzid koncentráció függvényében különbözőképpen változik a két keverés esetén a PEI oldat pH-jától függően.

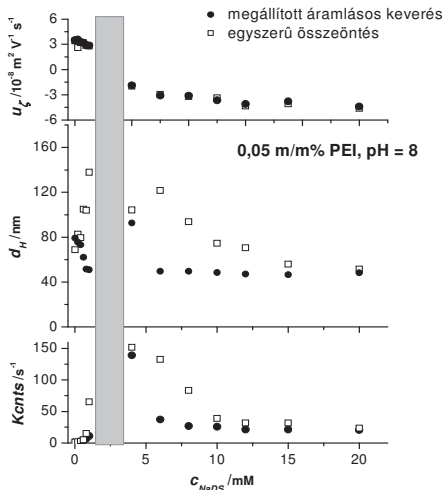
pH = 4 esetén (11. ábra), ahol a PEI molekula amin-csoportjainak körülbelül a 60 % töltött³⁵, úgy a komplexek átlagos hidrodinamikai átmérője, mint a szórt fény intenzitása is az egyszerű összeöntés esetén sokkal nagyobb értékű, mint a megállított áramlásos keverés alkalmazásakor. Nagy tenzidkoncentráció tartományban a hatékony keveréssel keletkező PEI/NaDS komplexek jelentősen összezsugorodott állapotban vannak, méretük 49 ± 2 nm, ami a NaDS nélküli PEI molekula méreténél ($d_H = 94 \pm 2$ nm, pH = 4) jóval kisebb. Másrészt a PEI/NaDS komplexek átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője, valamint a szórt fény intenzitása közel kétszer nagyobb értékű a kevésbé hatékony, egyszerű összeöntés esetén a megállított áramlásos keveréshez képest.



11. ábra: A PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása, átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője és a szórt fény intenzitásának változása a tenzidkoncentráció függvényében a két oldatkészítési eljárás esetén. A megállított áramlásos keveréssel elkészített oldatok adatait a teli szimbólumok, míg az egyszerű összeöntéssel elkészített oldatok adatait az üres szimbólumok jelölik. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek. A szürke téglalap a csapadékos illetve a nagyon turbid tartományt jelöli mindkét keverés esetén (pH = 4, 0,01 m/m% PEI).

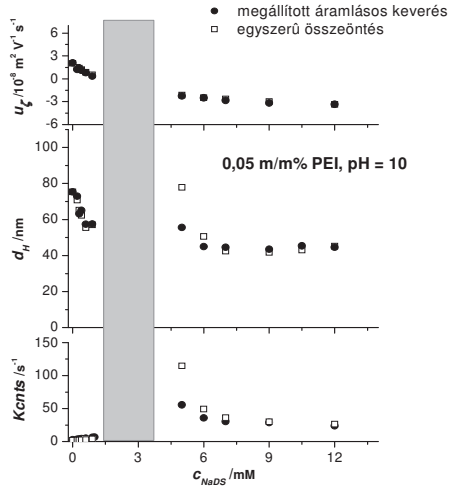
A 12. ábra alapján pH = 8-on (ahol a PEI amin-csoportjainak körülbelül 15 % töltött³⁵) a keverésnek még jelentős hatása van. A PEI/NaDS komplexek átlagos mérete és a szórt fény intenzitása is nagyobb az egyszerű összeöntés esetén, habár a két keverés közötti különbség csökken a tenzidkoncentráció növelésével.

A kis pH értéknél észlelt eredményekhez hasonlóan, pH = 8 esetén is csak a megállított áramlásos keverés alkalmazásával keletkeznek kisméretű PEI/NaDS komplexek a nagy tenzidkoncentráció tartományban (pH = 8 esetén $d_H = 47 \pm 2$ nm, míg a PEI molekula mérete NaDS nélkül $d_H = 88 \pm 2$ nm).



12. ábra: A PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása, átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője és a szórt fény intenzitásának változása a tenzidkoncentráció függvényében a két oldatkészítési eljárás esetén. A megállított áramlásos keveréssel elkészített oldatok adatait a teli szimbólumok, míg az egyszerű összeöntéssel elkészített oldatok adatait az üres szimbólumok jelölik. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek. A sötét téglalap a csapadékos illetve a nagyon turbid tartományt jelöli mindkét keverés esetén. (pH = 8, 0,05 m/m% PEI).

Amint azt a 13. ábra is szemlélteti pH = 10 esetén, ahol a PEI molekulán levő aminosocsoportok csupán 5 % töltött³⁵, a két keverés közötti különbség minimális. A u_{c-NaDS} , d_{H-NaDS} és $Kcnts-NaDS$ görbék jellegükben hasonlóak a 11.-12. ábrán bemutatott görbékkel. A PEI/NaDS komplexek kis tenzidkoncentrációknál pozitív töltésűek, majd a tenzidkoncentráció növelésével áttöltődnek és nagy tenzidfeleslegnél negatív töltésű kisméretű polielektrolit/tenzid komplexek keletkeznek (pH = 10 esetén $d_H = 45 \pm 2$ nm, míg a NaDS nélküli PEI molekula mérete $d_H = 84 \pm 2$ nm).



13. ábra: A PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása, átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője és a szórt fény intenzitásának változása a tenzidkoncentráció függvényében a két oldatkészítési eljárás esetén. A megállított áramlásos keveréssel elkészített oldatok adatait a teli szimbólumok, míg az egyszerű összeöntéssel elkészített oldatok adatait az üres szimbólumok jelölik. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek. A szürke téglalap a csapadékos illetve a nagyon turbid tartományt jelöli mindkét keverés esetén (pH = 10, 0,05 m/m% PEI).

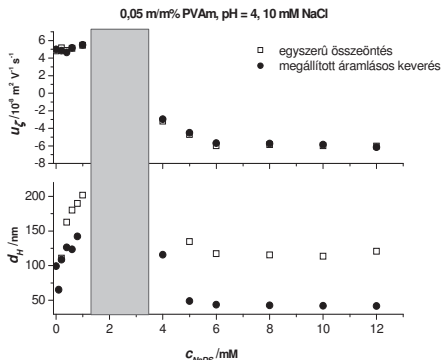
Következtetésként elmondható, hogy a tanulmányozott pH értékeken a két keverési módszernek nincs jelentős hatása a komplexek elektroforetikus mobilitás értékeire. Ez az eredmény arra utal, hogy a PEI/NaDS komplexek töltésjellege a különböző keverési módszerekre nem érzékeny. De ezzel szemben a keverésnek jelentős hatása van a polielektrolit/tenzid részecskék átlagos méretére, valamint a szórt fény intenzitására. Minél nagyobb az elektrosztatikus kölcsönhatás mértéke (minél nagyobb a polielektrolit töltéssűrűsége), annál nagyobb hatása van az oldatkészítés módjának a rendszer végső állapotára.

IV. 2. 3. A polielektrolit szerkezetének szerepe

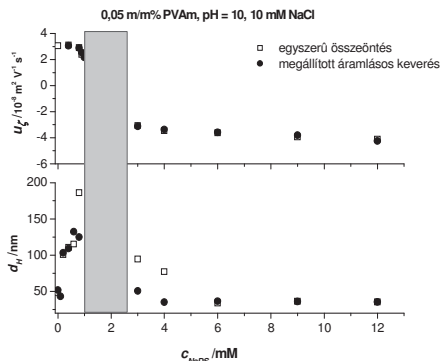
A tanulmányaim során felmerült a kérdés, hogy a poli(etilén-imin) és nátrium dodecilszulfát rendszerénél tapasztaltak a polielektrolit hiperelágazó szerkezetének következményei vagy általánosan megfigyelhetőek az ellentétesen töltött polielektrolit/tenzid rendszerekre. E célból tanulmányoztam a lineáris poli(vinil-amin)t és nátrium dodecilszulfátot tartalmazó vizes elegyeket is a PEI/NaDS rendszerhez hasonló kísérleti körülmények mellett.

A 14. és a 15. ábrán a PVAm/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitását és átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérőjét ábrázoltam a tenzidkoncentráció függvényében pH = 4 és pH = 10 esetén 10 mM NaCl jelenlétében. A PVAm/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitás értékeinek változása a NaDS koncentráció függvényében a PEI/NaDS rendszerhez hasonló. Kis tenzidkoncentrációknál a komplexek elektroforetikus mobilitás értéke pozitív, majd a NaDS koncentráció növelésével a tenzidionok kötődésével értéke csökken és egy kritikus összetételnél áttöltődés következik be. Tovább növelve a tenzidkoncentrációt negatív töltéssel rendelkező PVAm/NaDS komplexek keletkeznek. Érdekes módon a keverésnek ebben az esetben sincs hatása a u_{c-NaDS} függvényekre a kísérleti hibán belül.

A PVAm/NaDS komplexek átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője a turbid, kétfázisú összetételi tartomány után csökken a tenzid koncentrációjának további növelésével. Ez utóbbi összetételi tartományban pH = 4 esetén (ahol a PVAm molekulán levő amin-csoportok ~90 % töltött⁵¹) a két keverés között jelentős különbség tapasztalható, ugyanis a megállított áramlásos keveréssel kisméretű, közel állandó átmérőjű PVAm/NaDS komplexek keletkeznek a nagy tenzidkoncentráció tartományban. Az egyszerű összeöntés során nagyobb átlagos átmérőjű PVAm/NaDS komplexek keletkeznek. A két keverés közötti különbség a pH növelésével csökken. Nagy tenzidfeleslegnél pH = 10 esetén (ahol a PVAm molekulán levő amin-csoportok ~10 % töltött⁵¹) már nem tapasztalható jelentős különbség a két oldatkészítési eljárással elkészített rendszerek között.



14. ábra: A PVAm/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása és átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője a tenzidkoncentráció függvényében a két oldatkészítési eljárás esetén. A megállított áramlással elkészített elegyek eredményeit a teli szimbólumok, míg az egyszerű összeöntéssel elkészített elegyek eredményeit az üres szimbólumok jelölik. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek. A szürke téglalap a csapadékos illetve a nagyon turbid tartományt jelöli mindkét keverés esetén (pH = 4, 0,05 m/m% PVAm, 10 mM NaCl).



15. ábra: A PVAm/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása és átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője a tenzidkoncentráció függvényében a két oldatkészítési eljárás esetén. A megállított áramlással elkészített elegyek eredményeit a teli szimbólumok, míg az egyszerű összeöntéssel elkészített elegyek eredményeit az üres szimbólumok jelölik. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek. A szürke téglalap a csapadékos illetve a nagyon turbid tartományt jelöli mindkét keverés esetén (pH = 10, 0,05 m/m% PVAm, 10 mM NaCl).

A PVAm/NaDS rendszer esetén is a PEI/NaDS rendszerhez hasonlóan azt tapasztaltam, hogy a polielektrolit koncentrációjának illetve töltéssűrűségének növelésével jelentősen megnő a keverés hatása a két módszerrel előállított elegyeknél. Ez a különbség a komplexek átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérőjében és a csapadékos összetételi tartomány kiterjedésében figyelhető meg.

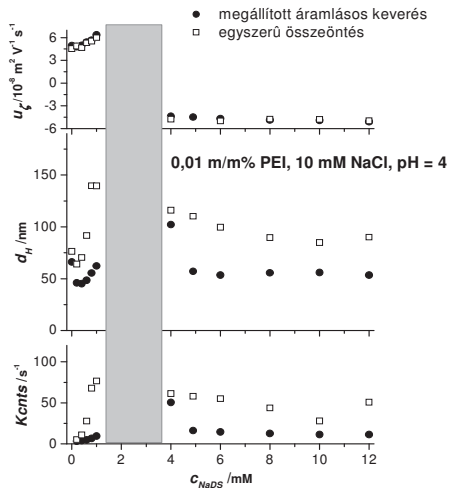
Hasonlóan a PEI/NaDS rendszerhez a lineáris PVAm/NaDS rendszer esetén is a kevésbé hatékony keverés során nagyobb átlagos átmérőjű részecskék keletkeznek. A hatékony megállított áramlásos keverési módszerrel nagy tenzidfeleslegnél (a kísérleti hibán belül) közel állandó méretű, összeszűrt PVAm/NaDS részecskék keletkeznek. A csapadékos összetételi tartomány az egyszerű összeöntés során nagyobb, mint a hatékony keverés alkalmazásakor.

IV. 2. 4. Az oldat ionerősségének hatása

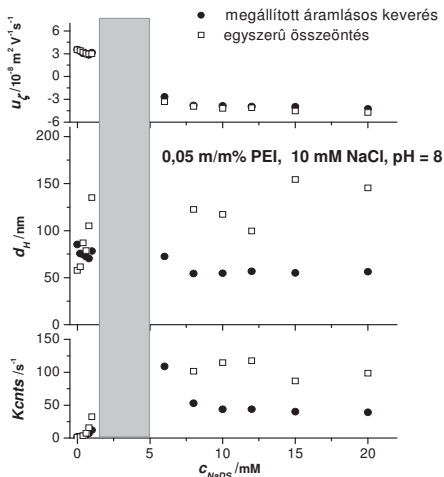
A 16. és a 17. ábrán az elektroforetikus mobilitás és a dinamikus fényszórás mérések eredményét hasonlítom össze a két keverés esetén közel azonos kísérleti körülmények között, mint a 11. és a 12. ábrán. pH = 4 esetén 0,01 m/m% PEI és 0,05 m/m% PEI pH = 8-on, azzal a különbséggel, hogy a rendszerben kismennyiségű elektrolitadalék van (10 mM NaCl).

A mobilitás vs. c_{NaDS} görbék általános jellege hasonló a só nélküli eredményekhez. A d_H vs. c_{NaDS} görbék alakja pH = 4 és pH = 8 esetén is hasonló só nélkül és 10 mM NaCl jelenlétében. Ugyanakkor, nagy tenzidfeleslegnél a kismennyiségű NaCl jelenléte a két keverés között nagyobb mértékű különbséget eredményez pH = 8-on a hozzáadott só nélküli eredményekhez képest. Ez az eredmény a pH = 8 esetén alkalmazott nagyobb PEI koncentrációval magyarázható, amint azt az előző alfejezetben is tárgyaltam.

A 16. és a 17. ábra adataiból megállapítható, hogy nagy tenzidkoncentrációnál kisméretű polielektrolit/tenzid komplexek képződnek a megállított áramlásos keverést alkalmazva, ami a só nélküli pH = 4-en és 8-on tapasztalt eredményekhez hasonló. Mind a szórt fény intenzitása, mind a PEI/NaDS aggregátumok átlagos látszólagos mérete jelentősen nagyobb azon oldatok esetén, amelyeket egyszerű összeöntéssel kevertem össze a megállított áramlásos keveréssel előállított elegyekhez képest.



16. ábra: A PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása, átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője és a szórt fény intenzitásának változása a tenzidkoncentráció függvényében a két oldatkészítési eljárás esetén. A megállított áramlásos keveréssel elkészített elegyek adatait a teli szimbólumok, míg az egyszerű összeöntéssel elkészített elegyek adatait az üres szimbólumok jelölik. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek. A szürke téglalap a csapadékot illetve a nagyon turbid tartományt jelöli mindkét keverés esetén (pH = 4, 0,01 m/m% PEI, 10 mM NaCl).



17. ábra: A PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása, átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője és a szórt fény intenzitásának változása a tenzidkoncentráció függvényében a két oldatkészítési eljárás esetén. A megállított áramlásos keveréssel elkészített elegyek adatait a teli szimbólumok, míg az egyszerű összeöntéssel elkészített elegyek adatait az üres szimbólumok jelölik. A mérések az oldatkészítés után 24 órával történtek. A szürke téglalap a csapadékos illetve a nagyon turbid tartományt jelöli mindkét keverés esetén (pH = 8, 0,05 m/m% PEI, 10 mM NaCl).

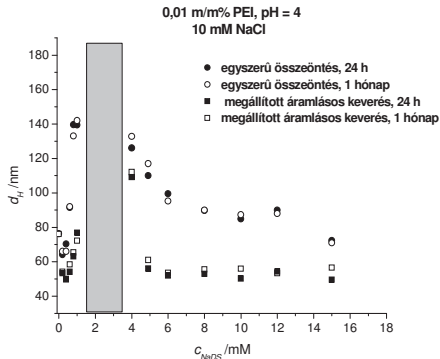
Az inert elektrolit jelenlétének egy további fontos szerepe az, hogy az a tenzidkoncentráció tartomány, ahol nagy turbiditású vagy csapadékos rendszer képződik nagyobb, mint a só nélküli rendszerek esetén.

Ugyanakkor az inert elektrolitnak jelentős szerepe van az aggregációs folyamatokban is, ami a polielektrolit/tenzid rendszerek fázistolajdonságait is befolyásolja. Erre a következőkben még visszatérünk.

IV. 2. 5. A polielektrolit/tenzid komplexképződés nemegyensúlyi jellege

A 18. ábrán a PEI/NaDS komplexek átlagos hidrodinamikai átmérőjét láthatjuk a tenzidkoncentráció függvényében a két keverés esetén pH = 4-en két időpontban megmérve (24 óra és 1 hónap után - 0,01 m/m% PEI, 10 mM NaCl). Amint az eredmények is mutatják, a

polielektrolit/tenzid aggregátumok mérete hosszú ideig nem változik jelentősen a megállított áramlással elkészített elegyek esetén a transzparens összetételi tartományban. Hasonlóan, az elektroforetikus mobilitás értékeinél (nincsenek a grafikonon szemléltetve) sem tapasztalunk a mérési hibán belül időben változást. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy a PEI/NaDS aggregátumok különböző állapotokban konzerválódnak a különböző keverések alkalmazása során. Hasonló eredményeket figyeltem meg a hozzáadott só nélküli rendszerekre is széles pH-tartományban.

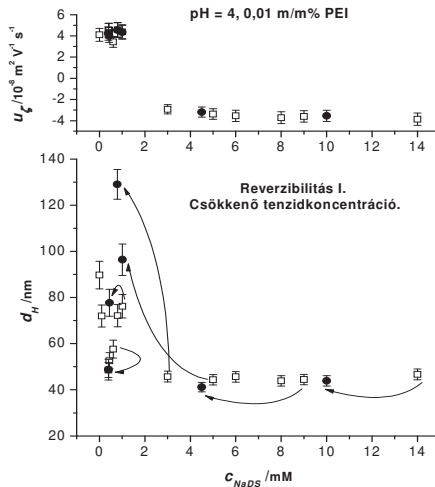


18. ábra: A PEI/NaDS komplexek átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője a tenzidkoncentráció függvényében. A komplexek d_H értéke az oldatkészítés után 24 órával és egy hónappal. A szürke téglalap a csapadékos illetve a nagyon turbid tartományt jelöli mindkét keverés esetén (0,01 m/m% PEI, pH = 4, 10 mM NaCl).

A poliamin/NaDS rendszerek nemegyensúlyi jellegének és állapotának a vizsgálata céljából a polielektrolit/tenzid komplexképződés reverzibilitását ellenőriztem a megállított áramlással elkészített elegyek esetén. A 19. és 20. ábrán a $u_C \cdot C_{NaDS}$ illetve a $d_H \cdot C_{NaDS}$ görbéket hasonlítom össze olyan esetekben, amikor a végső tenzidkoncentrációt különbözőképpen értem el (pH = 4 esetén 0,01 m/m% PEI). A PEI/NaDS elegyek elkészítése két lépésben történt: először egy PEI/NaDS oldatot készítettem megállított áramlással keveréssel, amelyet 24 óráig állni hagytam. Ezután az oldatot a stop-flow berendezéssel egy PEI oldattal (azonos polimer koncentrációjú NaDS nélküli oldattal – 19. ábra –) vagy egy PEI/NaDS oldattal (azonos PEI koncentráció, de nagyobb NaDS tartalmú oldat – 20. ábra –)

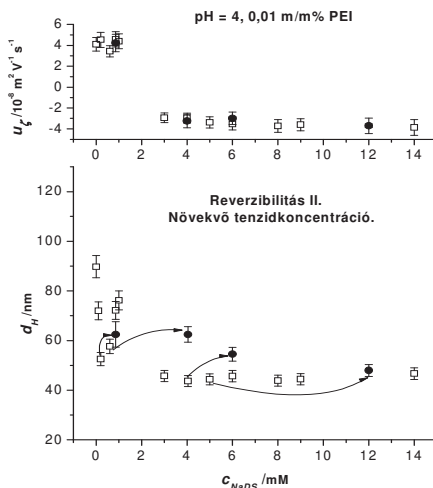
kevertem össze, majd egy hónapos állás után az elegyek elektroforetikus mobilitását illetve átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérőjét határoztam meg. Ezeket az elegyeket a megállított áramlásos keveréssel egy lépésben elkészített PEI/NaDS rendszerekkel hasonlítottam össze.

Amint a 19. és a 20. ábrák is mutatják, a u_z értékeket nem befolyásolja, hogy milyen módon jutunk el a rendszer végső állapotába. Ezzel szemben a keletkező aggregátumok d_H értéke függ az oldatkészítés módjától. Nagyobb eltérések akkor tapasztalhatók, ha az oldatkészítés utolsó lépésében a rendszer a csapadékos NaDS koncentráció-tartományon megy át.



19. ábra: A PEI/NaDS komplexképződés reverzibilitása: I. Csökkenő tenzidkoncentráció.

A (\square) szimbólumok a megállított áramlásos keveréssel egy lépésben elkészített oldatok elektroforetikus mobilitását illetve átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérőjét jelölik egy hónapos állás után. A (\bullet) szimbólumok azokat a mérési adatokat jelölik, amelyek esetén a végső tenzidkoncentrációt két lépésben értem el. Először egy PEI/NaDS oldatot készítettem megállított áramlásos keveréssel, amelyet 24 h után azonos koncentrációjú PEI oldattal kevertem össze (ebben az esetben a PEI oldat nem tartalmazott NaDS-t). Az így elkészített oldatokat szobahőmérsékleten egy hónapig tároltam. Az átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérőt $\Theta = 90^\circ$ szögűnél mért DLS mérésekből határoztam meg (pH = 4, 0,01 m/m% PEI).



20. ábra: A PEI/NaDS komplexképződés reverzibilitása: II. Növekvő tenzidkoncentráció.

A (\square) szimbólumok a megállított áramlásos keveréssel egylépésben elkészített oldatok elektroforetikus mobilitását illetve átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérőjét jelölik egy hónapos állás után. A (\bullet) szimbólumok azokat a mérési adatokat jelölik, amelyek esetén a végső tenzidkoncentrációt két lépésben értem el. Először egy PEI/NaDS oldatot készítettem megállított áramlásos keveréssel, amelyet 24 h után egy PEI/NaDS oldattal kevertem össze (ebben az oldatban a PEI koncentráció azonos, míg a NaDS koncentrációja nagyobb volt). Az így elkészített oldatokat szobahőmérsékleten egy hónapig tároltam. Az átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérőt $\Theta = 90^\circ$ szögénél mért DLS mérésekből határoztam meg (pH = 4, 0,01 m/m% PEI).

A 19. és a 20. ábrák alapján egyértelmű, hogy a megállított áramlásos keveréssel előállított rendszerek is nemegyensúlyi állapotban vannak. Hasonló következtetés vonható le széles pH- és koncentráció-tartományban a hozzáadott só nélküli rendszerekre, valamint az egyszerű összeöntéssel előállított elegyekre is.

IV. 2. 6. A keverés hatása a kötött tenzid mennyiségére

A különböző keveréssel előállított oldatok esetében jelentős különbségeket a polielektrolit nagy töltéssűrűségénél (kis pH-n) és koncentrációjánál tapasztaltam. A kevésbé hatékony keverés (egyszerű összeöntés) alkalmazásakor keletkező polielektrolit/tenzid komplexek

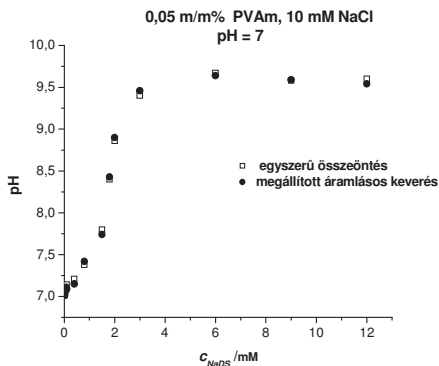
átlagos mérete nagyobbak bizonyult, illetve a csapadékos, azaz a kétfázisú összetételi tartomány is szélesebb volt, mint a megállított áramlásos keverés esetében. Minél nagyobb volt a polielektrolit koncentrációja és töltése, annál nagyobb különbségeket tapasztaltam a két különböző módszerrel készült polielektrolit/tenzid komplexek méretében és a kétfázisú tartomány kiterjedésében. A különbségek nagy tenzidkoncentrációnál még jelentősebbnek bizonyultak.

Érdekes módon a bemutatott eredmények alapján a keverés módjának nem volt hatása a komplexek elektroforetikus mobilitás értékeire (a töltött jellegre). Ezen tapasztalat alapján felmerült a kérdés, hogy ha a keverés módja nem befolyásolja a komplexek töltött jellegét, akkor a különböző oldatkészítési technika alkalmazása során változik-e a kötött tenzid mennyisége.

A kötött tenzid mennyiségének egyik közvetett meghatározási módja a pH-mérésen alapszik, mivel a poliamin/anionos tenzid elegyek pH-ja jelentősen nő a tenzidkoncentráció növelésével. A pH növekedést a PEI/NaDS rendszerre az alábbi egyensúlyi folyamatokkal értelmezték²⁵:



ahol EI és EIH⁺ a semleges és a töltött amin-csoportokat jelölik a PEI molekulán, az EIH⁺DS⁻ a kötött tenzidet tartalmazó protonált amin-csoportokat jelöli (monomer formában kötött tenzid). Ez a modell általánosan érvényes a poliamin/tenzid rendszerekre, ha feltételezzük, hogy a tenzidkötődés mechanizmusa megegyezik. Ez az egyszerű megközelítés azt sugallja, hogy a protonált amin-csoportokhoz való tenzidion kötődéssel a protonált csoportok koncentrációja csökken és így a sav-bázis egyensúly is eltolódik. Ahhoz, hogy az egyensúly helyreálljon újabb amin-csoportoknak kell protonálódni és így az oldatok pH-ja növekszik. A (19) és a (20) egyenletek alapján a pH a poliaminhoz kötődött tenzidmennyiség monoton növekvő függvénye.



21. ábra: A keverés módjának hatása a pH- c_{NaDS} függvényre, $c_{PVAm} = 0,05$ m/m%, kezdeti pH = 7, 10 mM NaCl. (A szimbólumok mérete összemérhető a pH mérés hibájával.)

A 21. ábra a PVAm/NaDS elegyek pH változását mutatja a tenzidkoncentráció függvényében a kétféle keverés esetén (a 0,05 m/m% PVAm oldat kezdeti pH-ja 7, 10 mM NaCl közegben). A különböző keveréssel előállított elegy pH- c_{NaDS} görbéje a mérési hibán belül megegyezik, azaz a kötött tenzid mennyisége független a keverés módjától. Hasonló viselkedést tapasztaltam a vizsgált poliamin/tenzid rendszerek esetében széles kezdeti pH-tartományban.

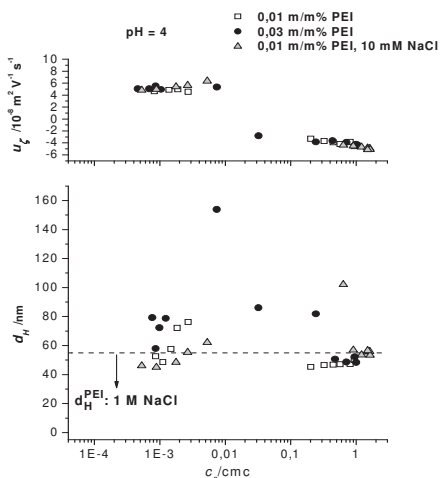
Az a tény, hogy a kötött tenzid mennyisége független az oldatkészítés módjától arra utal, hogy mindkét keverés esetén azonos primer polielektrolit/tenzid komplexből felépülő rendszert állítunk elő.

IV. 2. 7. A megállított áramlásos keverés során keletkező polielektrolit/tenzid komplexek jellemzése

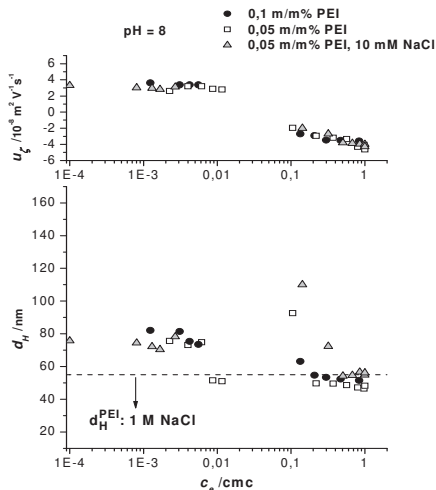
Annak függvényében, hogy a megállított áramlásos keverés hatékonyságát kiemeljem, a pH = 4 és 8 esetén keletkező PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitás értékeit és átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérőjét ábrázoltam a 22. és a 23. ábrán az egyensúlyi tenzidkoncentráció függvényében.

A 11.-16. ábrák az irodalomban elterjedt ábrázolást mutatják, abban az értelemben, hogy a polielektrolit/tenzid rendszer különböző mérési adatai az össztenzidkoncentráció

függvényében vannak ábrázolva. Ugyanakkor a mérési adatoknak ez az ábrázolási módja nem teszi lehetővé, hogy a különböző kísérleti körülmények mellett mért adatokat összehasonlítsuk. Ezért az elektroforetikus mobilitás és a fényszórás mérések adatait különböző polielektrolit koncentráció és ionerősség mellett az egyensúlyi tenzidkoncentráció függvényében ábrázoltam (amely a tenzid kémiai potenciáljával egyértelmű összefüggésben van) a 22. és a 23. ábrán. A IV. 1. fejezetben bemutatott módszerrel meghatározott anionos tenzid kötési izotermáját felhasználva az össztenzidkoncentrációt az „egyensúlyi” tenzidkoncentrációra konvertáltam (c_e). (Ebben az esetben feltételeztem, hogy azonos összetételnél a kötött tenzid mennyisége azonos a keverési módszerektől függetlenül a PEI/NaDS oldatok esetén).



22. ábra: A megállított áramlásos keverés során keletkező PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása és átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője az egyensúlyi tenzidkoncentráció függvényében, pH = 4. A (□) és a (●) szimbólumok a 0,03 m/m%-os és a 0,01 m/m%-os hozzáadott só nélküli PEI elegyeket jelölik. A (▲) szimbólum a 0,01 m/m%-os PEI oldatsorozatokat jelöli, 10 mM NaCl jelenlétében. A NaDS egyensúlyi koncentrációját az elektroforetikus mobilitás módszerével meghatározott kötési izotermák alapján számoltam ki. A koncentrációk relatív c_e/cmc egységben vannak megadva.



23. ábra: A megállított áramlásos keverés során keletkező PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása és átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője az egyensúlyi tenzidkoncentráció függvényében, pH = 8. A (□) és a (●) szimbólumok a 0,1 m/m%-os és a 0,05 m/m%-os hozzáadott só nélküli PEI oldatokat jelölik. A (▲) szimbólum a 0,05 m/m%-os PEI oldatsorozatát jelöli, 10 mM NaCl jelenlétében. A NaDS egyensúlyi koncentrációját az elektroforetikus mobilitás módszerével meghatározott kötési izotermák alapján számoltam ki. A koncentrációk relatív c_e/c_{mc} egységben vannak megadva.

Amint a 22. és a 23. *ábrák* mutatják az elektroforetikus mobilitás vs. c_e görbék az adott pH esetén hasonlóan viselkednek az alkalmazott polielektrolit koncentrációtól vagy ionerősségtől függetlenül és nagy tenzidfeleslegnél a PEI/NaDS komplexek áttöltését mutatják. Másrészt a PEI/NaDS komplexeknek átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője az egyensúlyi tenzidkoncentráció függvényében kisebb-nagyobb különbséget mutat a polielektrolit koncentráció és az ionerősség függvényében a csapadékos tartomány közelében lévő tenzid koncentrációknál. Ugyanakkor nagy tenzidkoncentrációk esetén (de még a cmc alatti egyensúlyi tenzidkoncentrációknál), a komplexek átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője minden PEI koncentrációnál és ionerősségnél közel azonos a kísérleti hibán belül. A nagy tenzidkoncentrációknál mért PEI/NaDS részecskék mérete PEI molekula 1 M NaCl-ban (NaDS nélkül) mért átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérőjéhez közeli értékek. Ugyanakkor a PEI molekulához egy jelentős mennyiségű NaDS is kötődik (pl. pH = 4-en 1 g

PEI-n ~5 g NaDS kötődik). Így a kisméretű PEI/NaDS komplexekbe sok dodecil-szénlánc van bezárva, ami arra utal, hogy a kisméretű és hidrofób PEI/NaDS részecskék kolloid diszperziója keletkezik nagy tenzidkoncentrációknál és nem termodinamikailag stabil oldat.

Ez azt is jelenti, hogy a nagy tenzidfeleslegnél jelentkező komplexek áttöltődése nem a tenzidmolekulák micelláris kötődésével, hanem az anionos tenzidmolekula adszorpciójával magyarázható a hidrofób PEI/NaDS nanorészecskék felületén. A fent említett magyarázattal egybevágóan Claesson és kutatótársai SAXS és SANS kísérleti eredményei³³ is, akik a poli(2-(propionoxi)etil)trimetilammónium-klorid és NaDS elegyére azt tapasztalták, hogy az áttöltött komplexek negatív töltését okozó többlet-tenzidionok a polielektrolit/tenzid aggregátumok felületén kötődnek, míg az aggregátum belső része közel semleges.

Ezek a tapasztalatok viszont ellentmondanak a polielektrolit/tenzid komplexképződésre vonatkozó elméleti jóslatoknak, amelyek az áttöltődés eredetét nagy tenzidkoncentrációknál a polimerhez kötődött nagyszámú micelláknak tulajdonítják. Ez utóbbi esetben a komplexek jelentős újraduzzadását jósolják (amelyet a micellák közötti taszításnak tulajdonítanak), amely egyfázisú oldatot eredményez. Ezzel a csapadék újraoldódását is feltételezik. Ugyanakkor a kísérletek során azt tapasztaltam, hogy lehetetlen volt feloldani a köztes tenzidkoncentrációnál keletkező csapadékot egy nagyobb tenzidkoncentrációjú oldattal az alkalmazott kísérleti körülmények mellett. Ez azt jelenti, hogy az újraoldódás illetve az egyfázisú rendszer keletkezése nem érvényes a vizsgált poliamin/NaDS oldatokra még nagyon nagy tenzidfelesleg esetén sem.

Kísérleti eredményeimmel ugyanakkor egybevágó az a néhány munka is, amely az ellentétes töltésű polielektrolit gél/tenzid kölcsönhatásra utal. Kokofuta és kutatótársai⁵⁰ a keresztkötött poli(etilén-imin) gél kollapszusát figyelték meg anionos tenzid jelenlétében. Nagy tenzidfelesleg esetén sem tapasztaltak újraduzzadást, illetve a gél felületi rétegében halmozódott fel az anionos tenzid ebben a koncentráció tartományban. Sjöström és munkatársai⁵⁹ a nátrium poliakrilát gél kollapszusát figyelték meg a kationos tenzid jelenlétében és ők sem észleltek újraduzzadást nagy tenzidkoncentrációknál. Ugyanakkor egyes kationos tenzidek kötődése olyan gélek újraduzzadását eredményezte, amelyek keresztkötött kopolimerekből épültek fel és semleges (alkil akrilamidot) valamint töltött monomereket (nátrium akrilátot) is tartalmaztak.^{32, 54}

Az a tény, hogy csak a hidrofób kötődési helyekkel is rendelkező töltött csoportokat tartalmazó kopolimer gélek mutatnak újraduzzadást az ellentétes töltésű tenzid jelenlétében arra utal, hogy a polielektrolit/tenzid komplexek újraduzzadása nagy tenzidfeleslegnél csak speciális esetekben jöhet létre. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy a hidrofíl

polielektrolitot és ellentétes töltésű tenzidet tartalmazó elegyek a polielektrolit/tenzid nanorészecskék kinetikailag stabil kolloid diszperziójának tekinthetők nagy tenzidkoncentráció tartományban és nem egyfázisú rendszerek.

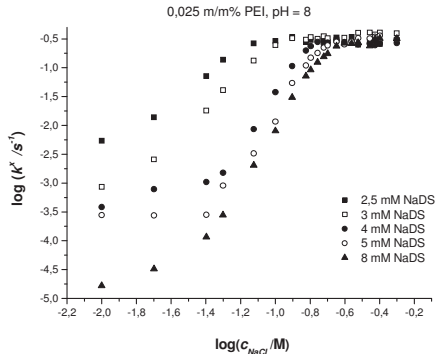
IV. 2. 8. Koaguláció kinetikai mérések értelmezése

A PEI/NaDS rendszer fázistulajdonságaira kidolgozott új koncepció (pH~9,8-on, ahol a polimer csak kismértékben töltött) alapján a nagy tenzidkoncentrációnál keletkező közel transzparens rendszer, a hidrofób jellegű PEI/NaDS nanorészecskék elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperziójának tekinthető.

A polielektrolit/tenzid elegyek koagulációjának vizsgálatára a koaguláció kinetikai mérések a legalkalmasabbak. Éppen ezért a kísérleteim során a megállított áramlásos keveréssel elkészített poliamin/tenzid elegyek esetén koaguláció kinetikai méréseket is végeztem.

A 24. ábrán a PEI/NaDS rendszer esetén ábrázoltam a koaguláció kezdeti sebességi állandójának (k^s) logaritmusát a NaCl koncentráció logaritmusának függvényében ($c_{PEI} = 0,025$ m/m%, pH = 8).

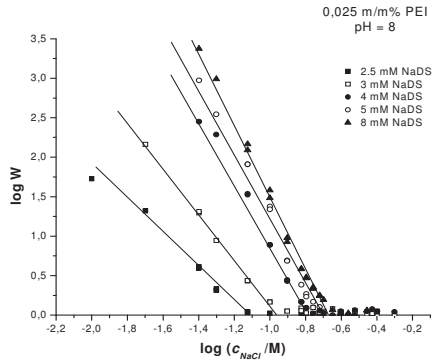
A koaguláció sebessége vs. só koncentráció görbék a DLVO elméletnek megfelelően változnak, azaz a $\log k^s$ a $\log c_{NaCl}$ függvényében növekszik, majd a kritikus koaguláltató koncentráció (c_{cc}) értékét elérve értéke állandó lesz.



24. ábra: A koaguláció kezdeti sebességi állandójának logaritmusa a NaCl koncentráció logaritmusa függvényében a PEI/NaDS rendszer esetén, $c_{PEI} = 0,025$ m/m%, pH = 8.

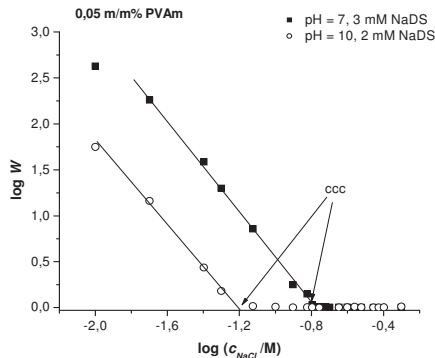
Ugyanakkor azt is megfigyeltem, hogy a tenzidkoncentráció növelésével a ccc értéke nő, azaz a kolloid diszperzió stabilabb lesz. Hasonló viselkedést tapasztaltam a PVAm/NaDS rendszerek esetén is.

A polielektrolit/tenzid diszperziók stabilitását a stabilitási tényezővel (W) is jellemezhetjük. A $\log W - \log c_{NaCl}$ függvényeket a PEI/NaDS (25. ábra) és a PVAm/NaDS (26. ábra) rendszerek esetén ábrázoltam különböző c_{NaDS} illetve pH értékek esetén. Az ábrák alapján a stabilitási tényező logaritmusa lineárisan változik az elektrolitkoncentráció logaritmusával egészen a ccc értékig. Ez a viselkedés megegyezik a Reerink és Overbeek által, az elektrosztatikusan stabilizált szolokra elméletileg leírt $\log W - \log c_{elektrolit}$ összefüggéssel.



25. ábra: A stabilitási tényező logaritmusa a NaCl koncentrációjának logaritmusa függvényében a PEI/NaDS rendszer esetén különböző tenzidkoncentrációknál (pH = 8, 0,025 m/m% PEI).

A stabilitási tényező logaritmusának lineáris változását $\log c_{NaCl}$ függvényében széles tenzidkoncentráció- és pH-tartományban tapasztaltam. A W értéke a ccc -nál és az ennél nagyobb tenzidkoncentrációknál egy, azaz $\log W = 0$.



26. ábra: A stabilitási tényező logaritmusának változása a NaCl koncentrációjának logaritmusa függvényében a PVAm/NaDS rendszer esetén két különböző pH és c_{NaDS} értéken (pH = 7 és 10, $c_{PVAm} = 0,05$ m/m%).

A 25. és a 26. ábrához hasonló koaguláció kinetikai viselkedést tapasztaltam a vizsgált poliamin/tenzid rendszerek széles pH- és tenzidkoncentráció tartományában.

A mért $\log W - \log c_{NaCl}$ görbék egyértelműen bizonyítják, hogy úgy a PEI/NaDS, mint a PVAm/NaDS elegyek kolloid diszperziót képeznek és nem termodinamikailag stabil oldatot a nagy tenzidkoncentráció tartományban. A kinetikailag stabil poliamin/NaDS kolloid diszperzió képződése a közel semleges kisméretű poliamin/tenzid részecskéken a hidrofób kölcsönhatás következtében adszorbeálódott tenzidionokkal értelmezhető.

IV. 2. 9. A keverés hatásának értelmezése

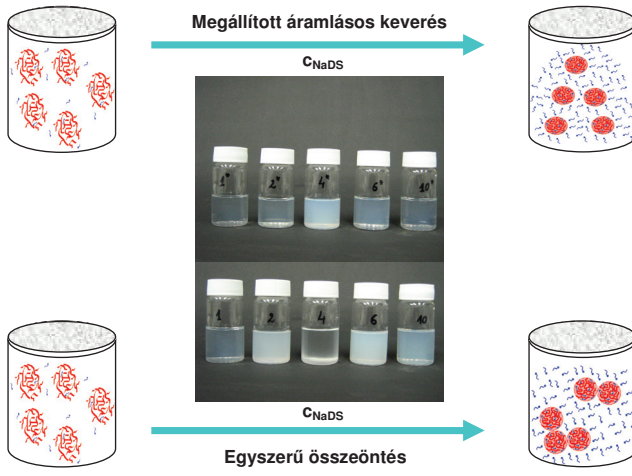
A vizsgálataim során egy sokszor felmerülő alapvető kérdés, hogy hogyan értelmezhető az oldatkészítés hatása, vagyis a polielektrolit/tenzid komplexek képződése a különböző keverés esetén.

A kevésbé hatékony keverés (egyszerű összeöntés), a polimer és tenzid komponensek elegyítésekor a relatíve hosszú ideig fennálló nagy koncentrációgradiensnek köszönhetően, fokozhatja a komplexek lokális koagulációjának sebességét. Ennek következtében csökkenhet a polielektrolit/tenzid részecskék diszperziójának kinetikailag stabil összetételi tartománya (nő a csapadékos összetételi tartomány). Ha a primer polielektrolit/tenzid részecskék nettó töltése elég nagy, akkor az egyszerű összeöntéses keverési módszer – a komplexek lokális aggregációja révén – az egyedi polielektrolit/tenzid komplexek nagyobb aggregátumait tartalmazó kinetikailag stabil rendszert eredményezhet.

Például a $c_{NaDS} = 10$ mM végső koncentrációjú PEI/NaDS elegy esetén a rendszer átmegy a 4 mM NaDS koncentráció értéken is (mert a NaDS koncentráció $0 \rightarrow 10$ mM között változik) amikor $u_c \approx 0$ és a rendszer koagulál. Minél tovább tartózkodik a rendszer ebben a koncentráció tartományban, annál több irreverzibilis koagulum lesz benne, ami ha egyszer keletkezett már nem esik szét (irreverzibilis). Ezzel egyben értelmezhető a különböző keveréssel előállított PEI/NaDS részecskék d_H értéke is, ugyanis az egyszerű összeöntéskor a rendszer hosszabb ideig tartózkodik a csapadékos koncentráció-tartományban és így nagyobb aggregátumok keletkeznek.

A nagyobb aggregátumok keletkezése és a turbid tartomány jelenléte annál valószínűbb, minél nagyobb a polielektrolit töltése, illetve minél nagyobb a primer részecskék koncentrációja. Az ionerősség növelése az inert elektrolit árnyékoló hatása következtében szintén fokozza a keverés okozta különbségeket.

A keverés hatását a 27. ábrán szemléltetem, ahol a PEI/NaDS oldatok fényképét és a részecskék sematikus ábrázolását láthatjuk. A képen látható oldatokat a két (már említett) keverési technikával állítottam elő (pH = 4 esetén és 0,03 m/m% PEI koncentrációnál). Ugyanakkor fontos megjegyezni, hogy az ábrán látható rajzok a PEI/NaDS nanorészecskék sematikus illusztrációi, mivel a PEI/NaDS aggregátumok méreteloszlását a PEI polidiszperzitása miatt nem tudjuk pontosan meghatározni.



27. ábra: A keverés hatása a fázisulajdonosságokra. A PEI/NaDS oldatok fényképe és a nanorészecskék sematikus illusztrációja. (A rajzon a töltések nincsenek feltüntetve. A mérőcellákon levő számok a c_{NaDS} értékek mM-ban.)

Összefoglalásként elmondható, hogy a koaguláció kinetikai mérések során sikerült az irodalomban az ineresség tanulmányozása során előforduló ellentmondásokat feloldani. A vizsgált poliamin/tenzid rendszerek esetén az inert elektrolitkoncentrációval a részecskék aggregációjának sebessége nő és ezáltal nem a kétfázisú tartomány növekszik, hanem a kinetikailag stabil összetételi tartomány csökken.

Másrészt a keverés során lokális ionhomogenítások alakulnak ki, mivel a rendszer a keverés folyamán instabil állapotokon megy keresztül. A rendszer végső állapotát a polielektrolit/tenzid komplexek lokális aggregációja nagymértékben befolyásolja, s ez függ a tenzidkötődés folyamatától, a makromolekula konformációjától, stb.

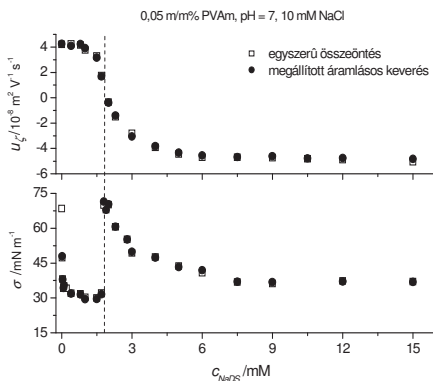
A két oldatkészítési technika alkalmazásával a tapasztalt különbségek annál nagyobbak, minél nagyobb az elektrosztatikus kölcsönhatás mértéke, illetve minél nagyobb a primer polielektrolit/tenzid részecskék koncentrációja. Az ionerősség növelése az inert elektrolit árnyékoló hatása következtében szintén fokozza a keverés okozta különbségeket.

IV. 3. A keverés hatása a poliamin/tenzid rendszer felületi tulajdonságára

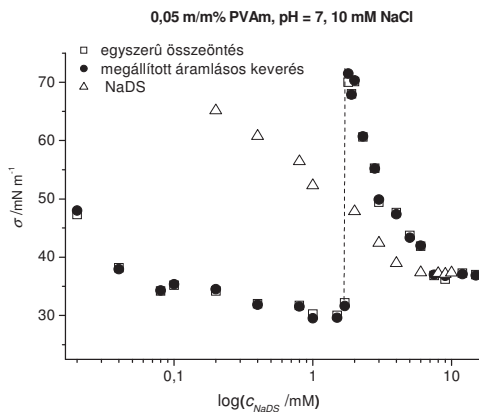
IV. 3. 1. A PVAm/NaDS rendszer felületi tulajdonságai

A lineáris poli(vinil-amin) és nátrium dodecil-szulfát rendszer esetében tanulmányoztam a keverés hatását a rendszer felületi tulajdonságaira. Az irodalomból ismert, hogy a PVAm a 4–10 pH-tartományban nem felületaktív.⁶⁶

A 28. ábrán a PVAm/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitását, valamint az elegyek felületi feszültségét ábrázoltam a NaDS koncentráció függvényében pH = 7 esetén ($c_{PVAm} = 0,05$ m/m%, 10 mM NaCl közeg) a kétféle keveréssel elkészített elegyek esetén.



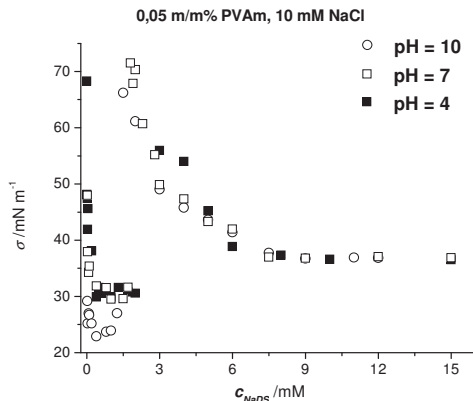
28. ábra: Az elektroforetikus mobilitás és a felületi feszültség értékek a tenzidkoncentráció függvényében a kétféle keveréssel elkészített PVAm/NaDS elegyek esetén ($c_{PVAm} = 0,05$ m/m%, pH = 7, 10 mM NaCl). (Az elektroforetikus mobilitás értékek relatív standard hibája ~10 %, a felületi feszültség értékek hibája $\pm 0,2$ mN/m.)



29. ábra: A PVAm/NaDS elegyek és a NaDS oldatok felületi feszültség értékei a tenzidkoncentráció függvényében ($c_{PVAm} = 0,05$ m/m%, pH = 7, 10 mM NaCl). (A felületi feszültség értékek hibája $\pm 0,2$ mN/m.)

A PVAm/NaDS elegyek felületi feszültsége már nagyon kis tenzidkoncentrációnál jelentősen csökken. Ez a PVAm/NaDS komplexek jelentős felületaktív jellegére utal ebben a tenzidkoncentráció tartományban. Ezt a 29. ábrán mutatom be, ahol a PVAm/NaDS elegyekre és a NaDS oldatokra is ábrázolom a $\sigma - \log c_{NaDS}$ görbéket. A tenzidkoncentráció további növelésével a felületi feszültség érték közel állandó, majd az elektroneutrális (közel semleges) komplexek képződésénél – szaggatott vonal – a felületi feszültség a tiszta víz közeli értékére nő, ami azt jelzi, hogy sem a polielektrolit, sem a tenzid nem adszorbeálódik a felületen. A tenzidkoncentráció további növelésével a felületi feszültség ismét csökken, és ez a csökkenés a szabad micellák megjelenésének megfelelő tenzidkoncentrációig tart, majd állandó értéket vesz fel. Jól látható, hogy az oldatkészítés módja nem befolyásolja a $\sigma - c_{NaDS}$ görbéket.

A 28. ábrán megfigyelt viselkedéshez hasonló tapasztaltam széles pH-tartományban és különböző polielektrolit koncentrációk esetén.



30. ábra: A PVAm/NaDS rendszerek felületi feszültség értékei a tenzidkoncentráció függvényében a megállított áramlásos keveréssel elkészített elegyekre pH = 4, 7 és 10 esetén ($c_{PVAm} = 0,05$ m/m%, 10 mM NaCl). (A felületi feszültség értékek hibája $\pm 0,2$ mN/m.)

A 30. ábrán a $\sigma - c_{NaDS}$ görbékét láthatjuk pH = 4, 7 és 10 esetén. Az ábra alapján a σ vs. c_{NaDS} görbék a tanulmányozott három pH értéken hasonlóak. Kis tenzidkoncentrációnál a PVAm/NaDS komplexek pH = 10 esetén a legfelületaktívabbak (ekkor a PVAm molekulán levő töltések száma ~ 10 %) ⁵¹. Erre egy lehetséges magyarázat lehet az, hogy a PVAm molekula szegmensei között a taszító kölcsönhatás pH = 10 esetén a legkisebb a levegő/víz határfelületen.

Hasonló viselkedést tapasztaltak a hiperelágazó PEI/NaDS elegyekre is ⁴⁰. A PEI/NaDS rendszerek nagymértékű felületaktivitását nagy pH értéken a hidrofób kölcsönhatással magyarázták.

A 30. ábrán látható $\sigma - c_{NaDS}$ függvényekhez hasonló más kationos polielektrolitot és anionos tenzidet tartalmazó rendszer esetén is mértek ⁴⁴ és a felületi feszültség hirtelen növekedését a polielektrolitban és tenzidben elszegényedő felülettel magyarázták, amit neutronreflektívási mérésekkel ^{47, 49} is bizonyítottak. Taylor és munkatársai szerint ³⁹ az ilyen típusú felületi viselkedés a számos ellentétesen töltött polielektrolit/tenzid elegyeknél tapasztalt úgynevezett 2 típusú (Type 2) felületi feszültség izotermának felel meg. A σ vs. c_{tenzid} görbék jellegzetes alakját a polielektrolitok és a tenzidek tömbfázisbeli és felületi komplexképződése közötti versengésnek tulajdonítják. ^{31, 39, 44, 46}

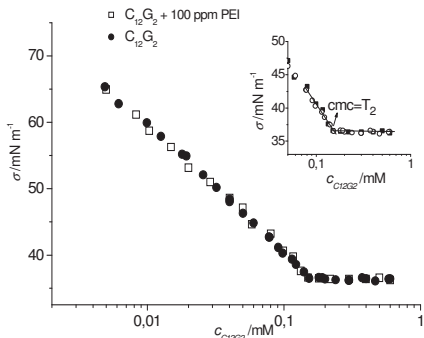
Felületi feszültség méréseimnek az volt az elsődleges célja, hogy tanulmányozzam a keverés hatását a rendszer felületi tulajdonságaira. Amint az a 28. és a 29. *ábrák* alapján is látható, az oldatkészítés módjának nincs hatása a PVAm/NaDS elegyek felületi feszültség izotermáira. Ennek a tapasztalatnak egyik lehetséges magyarázata az, hogy a kevésbé hatékony keverés során keletkező nagyobb poliamin/tenzid aggregátumok adszorpciója a felületen nem jelentős, illetve azoknak nincs a kísérleti hibán belül mérhető hatása a felületi feszültségre.

IV. 4. A fázistulajdonságok manipulálása semleges tenzid jelenlétében

A kinetikailag stabil összetételi tartomány a polielektrolit/tenzid rendszerek esetén számos úton módosítható (oldatkészítés módja, polielektrolit koncentráció, pH, ionerősség). Mivel az ipar számára az a cél, hogy környezetbarát tenzideket használjon a különböző termékek elkészítésekor, a vizsgálatok során célul tűztem ki a PEI/NaDS rendszer esetén a környezetbarát *n*-dodecil- β -D-maltozid ($C_{12}G_2$) tenzid hatásának tanulmányozását a rendszer fázistulajdonságaira.

Ebben az esetben, mivel többkomponensű rendszer keletkezik, először a komponensek között fellépő kölcsönhatásokat vizsgáltam.

A PEI és a NaDS között jelentős kölcsönhatás van, ugyanis ellentétesen töltött polielektrolitról és tenzidről van szó. A 31. ábrán a PEI/ $C_{12}G_2$ elegyek felületi feszültség értékeit ábrázoltam $c_{C_{12}G_2}$ függvényében ($c_{PEI} = 100$ ppm). Az ábrán a $C_{12}G_2$ felületi feszültség izotermáját is feltüntettem. A grafikon jobb felső sarkában a jobb áttekintés céljából a cmc és T_2 körüli felületi feszültség értékeket láthatjuk kinagyítva. A T_2 koncentráció a szabad micellák képződésének megfelelő tenzidkoncentráció PEI molekula jelenlétében.



31. ábra: A felületi feszültség az *n*-dodecil- β -D-maltozid koncentrációjának függvényében. $c_{PEI} = 0$ (●) és 100 ppm (□), pH = 6. A kis ábra a grafikonon ugyanezeket a görbékét mutatja a cmc és T_2 közelében.

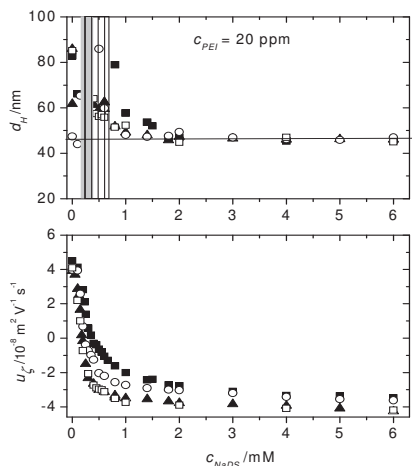
A PEI/C₁₂G₂ elegyek esetén a felületi feszültség értékek (σ) változása a C₁₂G₂ koncentráció függvényében a kísérleti hibán belül megegyezik a polielektrolit nélküli tenzidoldat felületi feszültség izotermájával ($T_2 = cmc$). Ez a PEI és az *n-dodecil- β -D-maltozid* közötti elhanyagolható mértékű kölcsönhatásra utal. Ugyanakkor ez a megfigyelés jól egybevágh az általános tapasztalattal, mely szerint a semleges tenzidek a tenzidkötődés kis hajtóereje miatt nem hatnak kölcsön a hidrofíl homopolimerekkel (vagy polielektrolitokkal).

A két tenzid-komponens között is jelentős mértékű kölcsönhatás léphet fel egy bizonyos összetételi tartománynál, ami NaDS/C₁₂G₂ vegyes micellák keletkezésében nyilvánul meg.⁷³ Fontos megjegyezni, hogy az általam tanulmányozott tenzidkoncentráció tartományban a vegyes micellák mennyisége elhanyagolható.

IV. 4. 1. Az *n-dodecil- β -D-maltozid* hatása a PEI/NaDS elegyek fázistulajdonságaira

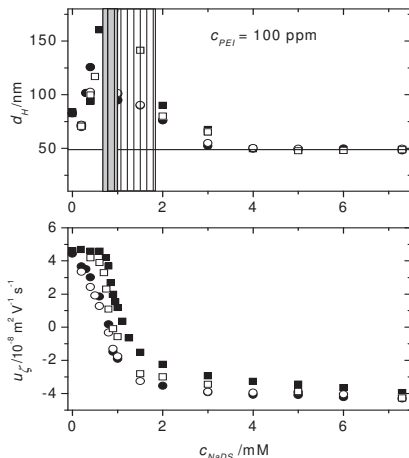
A PEI molekulát és az anionos- illetve a semleges tenzidet tartalmazó rendszerek fázistulajdonságainak tanulmányozása során a PEI/NaDS/C₁₂G₂ elegyek oldatbeli tulajdonságait a PEI/NaDS rendszerek tömbfázisbeli viselkedésével hasonlítom össze.

A 32. és a 33. ábrákon a PEI/NaDS/C₁₂G₂ komplexek átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérőjét és elektroforetikus mobilitását ábrázoltam a NaDS koncentráció függvényében különböző állandó C₁₂G₂ koncentráció értékeken pH = 6 esetén ($c_{PEI} = 20$ ppm 32. ábra, valamint $c_{PEI} = 100$ ppm 33. ábra).



32. ábra: A PEI, NaDS és $C_{12}G_2$ tartalmú komplexek átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője (d_H) és elektroforetikus mobilitás (u_E) értékei a NaDS koncentráció függvényében. A különböző szimbólumok a különböző $C_{12}G_2$ tenzidkoncentrációnál keletkező komplexekre vonatkoznak: 0 mM (■), 0,08 mM (○), 0,3 mM (▲) és 0,7 mM (□) $C_{12}G_2$. (pH = 6, $c_{PEI} = 20$ ppm). A szürke téglalap a csapadékos illetve a nagyon turbid tartományt jelöli a PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$ rendszer esetén, míg a sátrózott téglalap a PEI/NaDS rendszer esetén jelöli a csapadékos és a turbid tartományt.

Az ábrák alapján a PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$ komplexek a PEI és a NaDS vizes elegyénél széles pH-tartományban tapasztalt fizikai képet mutatják. Nevezetesen, a PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$ komplexek kis NaDS koncentrációknál először összezsugorodnak és az anionos tenzid kötődése során a nettó pozitív töltésük csökken. A NaDS koncentráció emelésével a polielektrolit/tenzid komplexek nagy aggregátumokat vagy csapadékot képeznek, mivel a primer komplexek között a diszperziós erők megnövekednek. Ha a NaDS koncentrációt tovább növeljük, akkor jelentős negatív töltéssel rendelkező, kisméretű polielektrolit/tenzid komplexek keletkeznek.



33. ábra: A PEI, NaDS és $C_{12}G_2$ tartalmú komplexek átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérője (d_H) és elektroforetikus mobilitás (u_e) értékei a NaDS koncentráció függvényében. A különböző szimbólumok a különböző $C_{12}G_2$ tenzidkoncentrációnál keletkező komplexekre vonatkoznak: 0 mM (■), 0,3 mM (□), 1 mM (●) és 2 mM (○) $C_{12}G_2$ (pH = 6, $c_{PEI} = 100$ ppm). A szürke téglalap a csapadékos illetve a nagyon turbid tartományt jelöli a PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$ rendszer esetén, míg a sátrózott téglalap a PEI/NaDS rendszer esetén jelöli a csapadékos és a turbid tartományt.

Fontos megjegyezni, hogy a nagy NaDS koncentrációknál mért PEI/NaDS vagy PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$ komplexek mérete közel azonos: $c_{PEI} = 20$ ppm-nél (47 ± 2 nm) és 100 ppm-nél (49 ± 2 nm). A nagy tenzidkoncentrációknál jelentősen összeszuszorodott komplexek képződése a kompakt PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$ nanorészecskék jelenlétére és kolloid diszperzió képződésére utalnak.

A PEI/NaDS rendszerhez hasonlóan a komplexek töltésének pozitív értékről negatív értékre való áttöltődését a polielektrolit/tenzid részecskék felületén adszorbeálódott DS^- ionokkal magyarázhatjuk, ami a PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$ részecskék elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperziójának képződéséhez vezet.

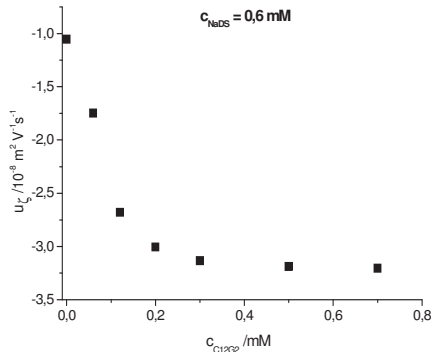
A poliamin/NaDS rendszerek esetén a kolloid diszperzió keletkezését koaguláció kinetikai mérésekkel is igazoltam. A PEI/NaDS elegyekhez hasonló koagulációs folyamatokat

figyeltem meg a negatívan töltött PEI/NaDS/C₁₂G₂ nanokomplexek diszperziójánál NaCl hozzáadásával.

A PEI/NaDS/C₁₂G₂ rendszer viselkedése hasonlóságot mutat a PEI/NaDS rendszerrel, azonban a C₁₂G₂ tenzid jelenléte nagymértékben befolyásolja a kolloid diszperzió kinetikailag stabil tartományát. C₁₂G₂ jelenlétében a komplexek áttöltődése kisebb NaDS koncentrációnál észlelhető, mint a PEI/NaDS rendszerek esetén. Ennek eredményeként a kinetikailag stabil PEI/NaDS/C₁₂G₂ elegyek a PEI/NaDS rendszerhez képest nagyobb NaDS koncentráció tartományban keletkeznek, vagyis a csapadékos tartomány C₁₂G₂ hozzáadásával jelentősen szűkíthető.

A kísérleti megfigyeléseimmel egybevágnak Somasundaran és kutatótársai⁷¹ eredményei is, akik azt figyelték meg, hogy a NaDS adszorpciós izotermájának kezdeti szakasza ellentétesen töltött szilárd felületen meredekebbé válik *n-dodecil-β-D-maltozid* jelenlétében. Más ionos és semleges tenzidek elegyeinél is a tenzidek szinergikus kötődését figyelték meg ellentétesen töltött felületeken. Ezt a szinergikus hatást az alkilláncok közötti hidrofób kölcsönhatással magyarázzák.^{35, 71, 72} Ezek alapján a PEI/NaDS/C₁₂G₂ elegyek a PEI/NaDS rendszerénél nagyobb kinetikai stabilitásukat a NaDS és a C₁₂G₂ szinergikus kötődésével magyarázhatjuk a polielektrolit/tenzid nanorészecskék felületén. A kötődés mechanizmusának megértéséhez viszont további vizsgálatok szükségesek.

A kísérleti eredményeim alapján az is megállapítható, hogy a kinetikailag stabil összetételi tartomány nem növelhető korlátlanul a semleges tenzid koncentrációjának növelésével. A semleges tenzid hatása a komplexek elektroforetikus mobilitás értékeire és a kinetikailag stabil összetételi tartományra ~0,3 mM ($c_{PEI} = 20$ ppm) illetve ~1 mM C₁₂G₂ ($c_{PEI} = 100$ ppm) töménységnél éri el a maximumot. Ezt szemléltetem a 34. ábrán, ahol állandó NaDS koncentrációnál ($c_{NaDS} = 0,6$ mM és $c_{PEI} = 20$ ppm)) a komplexek elektroforetikus mobilitását ábrázolom a C₁₂G₂ koncentráció függvényében. A PEI/NaDS/C₁₂G₂ komplexek u_{ζ} értéke a c_{C12G2} növelésével csökken, majd közel állandó értékűvé válik.



34. ábra: A PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$ komplexek elektroforetikus mobilitása a $C_{12}G_2$ koncentráció függvényében állandó NaDS koncentráció mellett ($c_{NaDS} = 0,6 \text{ mM}$, $c_{PEI} = 20 \text{ ppm}$).

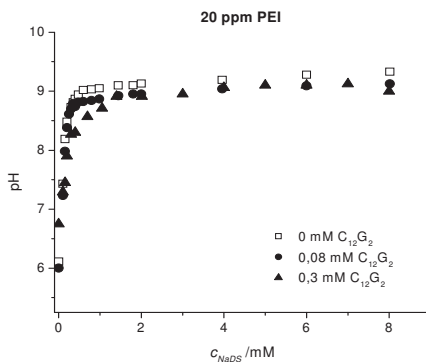
Az a tény, hogy nagyobb nemionos tenzidkoncentrációknál a fázisulajdonságokra kifejtett hatás nem változik tovább, a vegyes micellák megjelenésével magyarázható. A NaDS és $C_{12}G_2$ 0,08 mM $C_{12}G_2$ koncentráció alatt nem képez vegyes micellákat⁷⁴, de az említett $C_{12}G_2$ koncentráció felett, különböző $C_{12}G_2$ /NaDS koncentráció aránynál, vegyes micellák is képződhetnek. Mivel a $C_{12}G_2$ tenzid *cmc* értéke jóval kisebb a NaDS *cmc* értékénél, ezért a $C_{12}G_2$ /NaDS arányt növelve a semleges tenzid molekulák aktivitása a $C_{12}G_2$ *cmc*-jének megfelelő értéket közelíti (0,15 mM). Ezért a kötött tenzid mennyisége sem változik a koncentráció további növelésével.

IV. 4. 2. A tenzidek kötődésének közvetett meghatározása a PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$ rendszer esetén

A IV. 2. 6. fejezetben a gyenge polielektrolitok egy sajátos tulajdonságát (azt, hogy ellentétesen töltött tenzid kötődésével saját töltésüket is változtatják) részletesen tárgyaltam. A PEI/NaDS elegyek esetén a tenzidkoncentráció növelésével a pH növekedését figyelték meg⁷. Az ellentétesen töltött kötött tenzid mennyiségének növekedése a protonált amin-csoportok koncentrációjának csökkenését eredményezi. Ahhoz, hogy a (19) egyenletben

szereplő sav-bázis egyensúly fennálljon újabb amin-csoportoknak kell protonálódni. A (19) és a (20) egyenletek alapján a pH a protonált amin-csoportok monoton növekvő függvénye.

A 35. ábra a pH változását mutatja a NaDS koncentráció függvényében a PEI/NaDS, illetve a PEI/NaDS/C₁₂G₂ rendszerekre. A PEI/NaDS rendszerek esetén jelentős pH növekedést tapasztaltam a NaDS koncentráció növekedésével. Ugyancsak nagymértékű változás észlelhető a C₁₂G₂ tenzidet tartalmazó rendszerek esetén is, de amint a grafikonon is látható, minél nagyobb a semleges tenzid koncentrációja, annál kisebb mértékű pH változás tapasztalható a NaDS koncentráció növekedésével. Ez a (19) és a (20) egyenletek alapján azt sugallja, hogy C₁₂G₂ jelenlétében a protonált amin-csoportokhoz kötött anionos tenzid (DS⁻) mennyisége csökken. Ugyanakkor a 32. és 33. ábrán látható $u_c - c_{NaDS}$ görbék arra utalnak, hogy ugyanazon c_{NaDS} esetén nagyobb mennyiségű DS⁻-ion kötődik C₁₂G₂ jelenlétében, mint annak hiányában. Ez a látszólagos diszkrépancia azzal magyarázható, hogy a tenzidmolekulák (NaDS és C₁₂G₂) valószínűleg nemcsak a protonált amin-csoportokhoz, hanem a semleges amin-csoportokhoz is kötődnek. Az ilyen típusú tenzidkötődés csökkenteni fogja a semleges amin-csoportok koncentrációját, ami a pH csökkenését eredményezi. A PEI/NaDS/C₁₂G₂ elegyek esetén tehát egy újabb kötési egyensúllyal kell számolnunk – a (20) egyenlet mellett – ami a NaDS és/vagy a semleges tenzid kötődését jelenti a semleges amin-csoportokhoz.

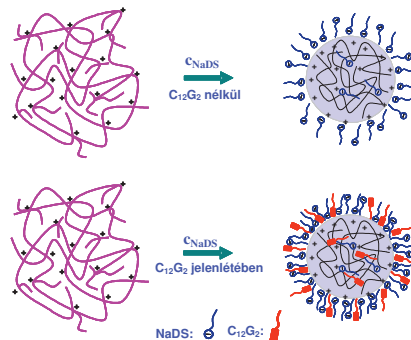


35. ábra: A PEI/NaDS/C₁₂G₂ elegyek pH-ja a NaDS koncentráció függvényében. 0 mM (□), 0,08 mM (●) és 0,3 mM (▲) C₁₂G₂ (pH = 6, c_{PEI} = 20 ppm). (A szimbólumok mérete összemérhető a pH mérés hibájával.)

Összefoglalva elmondhatjuk, hogy a $C_{12}G_2$ tenzid jelenlétében a polielektrolit/tenzid komplexek töltése és átlagos látszólagos mérete, valamint a PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$ elegyek pH-ja a NaDS koncentráció növelésével a PEI/NaDS rendszerhez hasonlóan változik. Kis NaDS koncentrációknál az anionos tenzid kötődése a protonált amin-csoportokhoz a PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$ komplexek elektroforetikus mobilitás értékeinek és átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérőjének a csökkenését eredményezi, valamint ezen oldatok pH-ját növeli. Egy köztes NaDS koncentráció tartományban a PEI, NaDS és a $C_{12}G_2$ összetételű komplexek aggregátumokat vagy csapadékot képeznek. A NaDS koncentráció további növekedésével negatív töltésű PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$ részecskék kinetikailag stabil kolloid diszperziója keletkezik.

Másrészt fontos különbségek is tapasztalhatóak a semleges tenzid jelenlétében, annak ellenére, hogy a $C_{12}G_2$ önmagában nem hat kölcsön a PEI molekulával. A semleges tenzid jelenlétében a PEI molekula áttöltődése kisebb NaDS koncentrációnál történik a PEI/NaDS rendszerhez képest. Azonos kísérleti körülmények mellett a kinetikailag stabil összetelti tartomány a PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$ elegyek esetén nagyobb a PEI/NaDS rendszerhez képest. A pH változása a NaDS koncentrációval arra utal, hogy a PEI/NaDS rendszerrel ellentétben a tenzidek a töltött és a semleges amin-csoportokhoz is kötődhetnek. Ez a tapasztalat az anionos és a semleges tenzidmolekulák PEI-hez történő szinergikus kötődésével magyarázható.

A 36. ábrán egy szemiatikus illusztrációját láthatjuk a tenzidkötődésnek $C_{12}G_2$ nélkül és $C_{12}G_2$ jelenlétében. (Az ábrán a polielektrolit/tenzid részecskék felületén kettősrétegű tenzid-adszorpciót tételtem fel. Ez viszont még további kutatást igényel.)



36. ábra: A PEI molekula áttöltődésének szemiatikus ábrázolása $C_{12}G_2$ nélkül és annak jelenlétében.

A szinergikus hatás a PEI molekulához kötődött anionos és semleges tenzidek alkil-láncai között fellépő kölcsönhatásnak tulajdonítható. Ez a kölcsönhatás elősegítheti a tenzidmolekulák semleges amin-csoportokon történő kötődését is. A szinergikus tenzidkötődés egy másik következménye a PEI/NaDS/C₁₂G₂ elegyek esetén megfigyelt nagyobb kinetikailag stabil összetételi tartomány a PEI/NaDS rendszerhez képest.

Végül elmondhatjuk, hogy az ellentétesen töltött polielektrolit/tenzid rendszerekben a kinetikailag stabil összetételi tartomány szélessége változtatható, ha a rendszerhez a polielektrolit és az ionos tenzid mellett egy semleges tenzidet is adunk.

V. KÖVETKEZTETÉSEK

Az ionos tenzideknek ellentétesen töltött polielektrolitokon történő kötődésének meghatározására egy új és egyszerű módszert dolgoztam ki. A meghatározott kötési izotermák a más független mérési módszerrel kapott izotermákkal jó egyezést mutatnak.

A kidolgozott módszer az elektroforetikus mobilitás mérésén alapszik és széleskörben alkalmazható más ionos tenzidek vagy kis ligandumok polielektrolitokhoz vagy biomakromolekulákhoz történő kötődésének kimutatásához.

Az alkalmazott keverési technikák összehasonlítása alapján megállapítható, hogy az előállítástól függően az egyedi polielektrolit/tenzid nanorészecskék kolloid diszperziója vagy ezen primer részecskék nagyobb aggregátumai is képződhetnek. A polielektrolit/tenzid kölcsönhatáshoz rendelhető jellegzetes koncentráció-tartományok szoros összefüggést mutatnak az egyedi polielektrolit/tenzid komplex konformáció változásaival és a rendszer fázistulajdonságaival. A kis tenzidkoncentráció tartományban a rendszer termodinamikailag stabil, szolvatált makromolekulát tartalmazó oldatnak tekinthető. Egy kritikus tenzidkoncentráció felett viszont a szolvatált makromolekulát tartalmazó oldat kolloid méretű, polielektrolit/tenzid részecskék diszperziójává alakul. Nagy tenzidfelesleg esetén a tanulmányozott poliamin/tenzid rendszerek elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperziót és nem termodinamikailag stabil oldatot képeznek.

A kolloid diszperzió kinetikai stabilitásának vizsgálatára végzett koagulációs mérések alapján megállapítható, hogy a vizsgált komplexek koagulációjának kezdeti sebességi állandója illetve a Fuchs-féle stabilitási tényező a DLVO – elméletnek megfelelően változik az elektrolit (NaCl) koncentráció függvényében. Ez egyértelmű bizonyítékot jelent arra, hogy a poliamin/tenzid részecskék elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperziót képeznek. A tenzidkoncentráció növelésével a poliamin/NaDS részecskék növekvő felületi töltése miatt a diszperzió kinetikai stabilitása növekszik.

A koaguláció kinetikai mérések alapján tisztáztam az irodalomban az inert elektrolit hatásával kapcsolatos ellentmondásokat. Megállapítottam, hogy az ionerősség növelése a polielektrolit/tenzid részecskék aggregációja révén a kinetikailag stabil tartományt csökkenti és nem az egyensúlyi kétfázisú összetételi tartományt növeli az ellentétesen töltött

polielektrolit/tenzid rendszerek esetén. A sókoncentráció túlzott növelése viszont a tenzid só kiválását vagy – nagyobb oldhatóságú tenzidek esetén – az egyensúlyi kétfázisú összetételi tartomány csökkenését eredményezi.

A kinetikailag stabil diszperzió nagy tenzidfeleslegnél csak akkor képződik, ha megfelelő keverési technikát alkalmazunk, melynek során a tenzidionoknak van lehetőségük adszorbeálódni a primer poliamin/NaDS részecskék felületén. Ez a megfigyelés mutatja, hogy a polielektrolit/tenzid komplexek a kooperatív tenzidkötődés hatására bekövetkező újraduzzadásáról a nagy tenzidkoncentráció tartományban nem beszélhetünk. Ez azt jelenti, hogy annak ellenére, hogy a rendszer nagy tenzidfeleslegben gyakran teljesen transzparens, mégsem tekinthető egyfázisúnak. A kolloid diszperzió ugyanis a részecskék nagy fajlagos felülete miatt egy kétfázisú rendszer nemegyensúlyi állapotának tekinthető.

Az a tapasztalat, hogy a keverés módja nem befolyásolja a kötött tenzid mennyiségét, arra utal, hogy a poliamin/tenzid rendszer mindkét oldatkészítési módszer esetén azonos primer polielektrolit/tenzid komplexekből áll. Az oldatkészítés során fellépő lokális inhomogenitások miatt a rendszer a keverés során különböző instabil állapotokon megy keresztül. A poliamin/tenzid elegyek végső állapotát jelentősen befolyásolja a polielektrolit/tenzid komplexek lokális aggregációjának sebessége, s ez jelentősen függ az alkalmazott keverés hatékonyságától. Az egyszerű összeöntés esetén a polielektrolit és a tenzid komponensek keveredésekor a hosszabb ideig fennálló nagy koncentráció-gradiensnek köszönhetően a komplexek lokális koagulációjának sebessége nő. Ez aggregátumok keletkezéséhez illetve a kinetikailag stabil tartomány csökkenéséhez vezet a hatékony keverés esetén. Az alkalmazott oldatkészítési eljárások esetén a keverésnek jelentős hatása van nagy töltéssűrűségnél és nagy polielektrolit koncentrációnál.

A felületi vizsgálatok alapján azt tapasztaltam, hogy a keverésnek nincs hatása a rendszer felületi feszültség izotermákra. Ennek egy lehetséges magyarázata az, hogy a kevésbé hatékony keverés (egyszerű összeöntés) során keletkező nagy aggregátumoknak nincs számottevő szerepe a szabadfelszíni adszorpcióban.

Számos ipari folyamatban és alkalmazásban nagyon fontos, hogy csökkentsük azt a koncentráció-tartományt, ahol az ellentétes töltésű makromolekula és tenzid rendszerek csapadékot képeznek. A munkám során bebizonyítottam, hogy az ionos tenzidek és az

ellentétes töltésű polielektrolitok rendszereinél a csapadékos összetételi tartomány csökkenthető, ha kinetikailag stabil diszperziót állítunk elő a polielektrolit/tenzid nanorészecskékből. Tanulmányaim arra is utalnak, hogy a hatékony keverést alkalmazva (megállított áramlásos keverés) nagyobb tenzidkoncentráció tartományban állíthatunk elő kinetikailag stabil kolloid diszperziót, mint más módszerekkel.

A kinetikailag stabil koncentráció tartomány szűkítése a különböző oldatkészítési eljárás mellett semleges tenzidadalék alkalmazásával is megvalósítható. A PEI/NaDS elegyek esetén azt tapasztaltam, hogy $C_{12}G_2$ jelenlétében nemcsak a protonált amin-csoportokhoz, hanem a semleges amin-csoportokhoz is kötődhetnek a tenzidek. Ugyanakkor ebben az esetben is megfigyeltem, hogy nagy tenzidfeleslegnél a PEI/NaDS rendszerhez hasonlóan a PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$ nanokomplexek kolloid diszperziója keletkezik. Az anionos és a nemionos tenzid szinergikus kötődése miatt a kétfázisú tartomány a PEI/NaDS rendszerhez képest egy kisebb összetételi tartományban keletkezik.

Összefoglalva kutatómunkám eredményei egyrészt bővítik az ellentétesen töltött polielektrolit/tenzid rendszerek ismeretanyagát, másrészt pedig hozzájárulnak az irodalomban előforduló egyes ellentmondások tisztázásához és megértéséhez. A vizsgált polielektrolit/tenzid rendszerek a kolloid diszperzió képződés alapján a későbbi vizsgálatok számára viszonyítási alapként szolgálhatnak és felhasználhatók a gyakorlati alkalmazások megvalósítása során is.

A kolloid diszperzió koncepciójának fényében a polielektrolit/tenzid elegyek egyensúlyi felületi feszültségének kérdése, valamint a vizsgált poliamin/tenzid komplexek aggregációs folyamatainak pH-tól való függése további vizsgálatokat igényel. A továbbiakban fontos kísérlet lehet az elkészített rendszerek ultraszűréssel vagy nagy teljesítményű ultracentrifugával történő szétválasztása és az így kapott oldatok felületi tulajdonságainak tanulmányozása is.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az ellentétesen töltött polielektrolit/tenzid rendszerek tanulmányozása során az elektroforetikus mobilitás vizsgálatok alapján kidolgoztam egy új módszert a kötött tenzid mennyiségének a becslésére. Ezen kívül két oldatkészítési technikát (az egyszerű összeöntés és a megállított áramlásos keverést) tanulmányoztam a lineáris poli(vinil-amin) (PVAm) és a hiprelágázó poli(etilén-imin) (PEI) nátrium dodecil-szulfáttal (NaDS) képződő vizes elegyek tulajdonságainak vizsgálatára, eltérő kísérleti körülmények mellett. Végül, de nem utolsósorban vizsgáltam a fázistulajdonságok manipulálását a PEI/NaDS rendszer esetén nemionos n-dodecil- β -D-maltozid tenzid ($C_{12}G_2$) jelenlétében.

Kísérleteimben jelentős szerepet töltött be a kolloid diszperzió koncepciójának vizsgálata is. A poliamin/NaDS elegyek oldatbeli viselkedését elektroforetikus mobilitás, dinamikus fényszóródás és koaguláció kinetikai mérések segítségével tanulmányoztam. A keverés hatását a felületi tulajdonságokra felületi feszültség mérésekkel követtem.

Az oldatkészítési technikák tanulmányozása során tapasztalt különbségek annál nagyobbak, minél nagyobb a polielektrolit koncentrációja és töltése illetve a közeg ionerőssége. Egyszerű összeöntés alkalmazásakor a primer polielektrolit/tenzid komplexek nagyobb aggregátumai keletkeznek és a csapadékos tartomány is kiterjedtebb, mint a megállított áramlásos keveréssel elkészített elegyek esetében. A kísérletek során a keverés módjának nem volt figyelemreméltó hatása a polielektrolit/tenzid komplexek elektroforetikus mobilitás értékeire, a kötött tenzid mennyiségére, valamint a felületi feszültség – tenzidkoncentráció függvényekre sem. Ez utóbbi tapasztalat azzal magyarázható, hogy a kevésbé hatékony keveréskor képződő nagy aggregátumok adszorpciója a szabadfelszíni felületen gátolt.

A poliamin/NaDS komplexek koagulációjának kezdeti sebességi állandója és a Fuchs-féle stabilitási tényező a DLVO-elméletnek megfelelően változik az elektrolitkoncentráció függvényében. Ez egyértelmű bizonyítékot jelent arra, hogy a poliamin/NaDS nanorészecskék elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperziója képződik és nem termodinamikailag stabil oldat a nagy tenzidkoncentráció tartományban.

Semleges tenzid ($C_{12}G_2$) jelenlétében a PEI/NaDS rendszer fázistulajdonságai manipulálhatóak. $C_{12}G_2$ jelenlétébe a kinetikailag stabil összetételei tartomány nagyobb, azaz a poliamin/NaDS nanorészecskék diszperziója egy szélesebb tenzidkoncentráció tartományban keletkezik a PEI/NaDS rendszerhez képest.

SUMMARY

In my thesis the aqueous mixtures of oppositely charged polyelectrolytes and ionic surfactants were investigated by electrophoretic mobility, dynamic light scattering, coagulation kinetics and surface tension measurements.

A novel method for the estimation of the binding isotherms of ionic surfactants on oppositely charged polyelectrolytes based on electrophoretic mobility measurements has been presented. Furthermore, the effect of two different mixing protocols on the bulk and surface properties of the aqueous mixtures of the hyperbranched poly(ethyleneimine) (PEI)- and the linear poly(vinylamine) (PVAm) and sodium dodecyl sulfate (SDS) system has been investigated. In the experiments two kinds of mixing protocol were used, the so-called “stop-flow mixing” which enables a very rapid mixing of the components and the gentle mixing, which is less efficient.

The mixing protocol significantly affects the average hydrodynamic size of the polyelectrolyte/surfactant complexes as well as the kinetically stable composition range of the colloid dispersion of PEI/SDS and PVAm/SDS particles. The study revealed that the larger the concentration and the charge density of the polyelectrolyte as well as the ionic strengths, the more pronounced the effect of mixing becomes. It was found that at large excess of the surfactant a kinetically stable colloid dispersion of the compact and negatively charged PEI/SDS and PVAm/SDS particles was formed via the rapid mixing method. The variation of the initial coagulation rate of these complexes as well as the stability ratio with the electrolyte concentration was found to be consistent with the predictions of the DLVO theory. These results provide an unambiguous evidence for the formation of an electrostatically stabilized colloid dispersion of the polyamine/SDS nanoparticles at high SDS concentrations.

Furthermore, in order to explore the effect of solution preparation methods on the surface properties surface tension measurements were carried out on the PVAm/SDS mixtures. The different mixing protocols have no major impact on the surface tension vs. surfactant concentration curves. This observation might be explained by the hindered adsorption of the larger aggregates, formed via the application of the gentle mixing at the air/water interface.

In the presence of $C_{12}G_2$, which itself does not interact with PEI, the charge reversal of the PEI occurs at much lower SDS concentrations. Another important consequence of the synergistic surfactant binding is the considerably increased composition range with kinetically stable colloid dispersion of PEI/SDS/ $C_{12}G_2$ nanoparticles compared to the PEI/SDS system.

RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK

B	polimerhez kötött tenzid mennyisége
cac	kritikus aggregációs koncentráció (critical aggregation concentration)
ccc	kritikus koagulátató koncentráció (critical coagulation concentration)
c_e	egyensúlyi tenzid koncentráció
cmc	kritikus micellaképződési koncentráció (critical micelle formation concentration)
C₁₂G₂	n-dodecil-β-D-maltozid
Da	dalton (atomi tömegegység)
d_H	átlagos látszólagos hidrodinamikai átmérő
DLS	dinamikus fényzoródásmérés (dynamic light scattering)
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
HCl	hidrogén klorid
k^x	sebességi állandó
Kcnts	kilo counts per second (intenzitás)
NaCl	nátrium klorid
NaDS, SDS	nátrium dodecil-szulfát, sodium dodecyl-sulfate
NaOH	nátrium hidroxid
PEI	poli(etilén-imin)
ppm	part per million (mg/kg illetve mg/dm ³ mértékegységnek felel meg)
PVAm	poli(vinil-amin)
u_ζ	elektroforetikus mobilitás
σ	felületi feszültség
W	stabilitási tényező

PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK

1. Amália Mezei and Róbert Mészáros

“Novel Method for the Estimation of the Binding Isotherms of Ionic Surfactants on Oppositely Charged Polyelectrolytes”

Langmuir **2006**, *22*, 7148-7151

2. Amália Mezei, Róbert Mészáros, Imre Varga and Tibor Gilányi

“Effect of Mixing on the Formation of Complexes of Hyperbranched Cationic Polyelectrolytes and Anionic Surfactants”

Langmuir **2007**, *23*, 4237-4247

3. Amália Mezei and Róbert Mészáros

“Novel nanocomplexes of hyperbranched poly(ethyleneimine), sodium dodecyl sulfate and dodecyl maltoside”

Soft Matter **2008**, *4*, 586-592

4. Amália Mezei, Katalin Pojják and Róbert Mészáros

“Nonequilibrium Features of the Association between Poly(vinylamine) and Sodium Dodecyl Sulfate: The Validity of the Colloid Dispersion Concept”

Journal of Physical Chemistry B **2008**, *112*, 9693-9699

5. Amália Mezei, Ágnes Ábrahám, Róbert Mészáros and Tibor Gilányi

“Aggregation of the Poly(ethyleneimine) and Sodium Dodecyl Sulfate in the presence of coagulating electrolyte”

(előkészületben)

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] E. D. Goddard, in *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*, ed. E. D. Goddard and K. P. Ananthapadmanabhan, CRS Press, Boca Raton, FL, **1993**
- [2] R. Zana, J. Lang, P. Lianos, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **23**, **1982**, 39
- [3] D. Voisin, B. Vincent, *Adv. Colloid and Interface Sci* **2003**, *106*, 1-22
- [4] G. Petzold, M. Mende, N. Kochurova, *Colloids and Surfaces A.: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *298* (1-2), 139-144
- [5] R. S. Dias, B. Lindman, M. G. Miguel, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12608-12612
- [6] A. Naderi, P. M. Claesson, *J. Dispersion Sci. Technol.* **2005**, *26*, 329-340; A. Naderi, P. M. Claesson, M. Bergström, A. Dedinaite, *Colloids and Surfaces A* **2005**, *253*, 83-93
- [7] R. Mészáros, I. Varga, T. Gilányi, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13538-13544
- [8] T. Gilányi, E. Wolfram, *Colloid Surfaces*, *3*, 181, **1981**
- [9] T. Gilányi, *Colloids Surfaces*, *125*, 641, **1988**
- [10] S. Bárány, *Macromolecular Symposia*, *166*, 71, **2001**
- [11] E. D. Goddard, *Colloids and Surfaces*, *19*, **1986**, 255-300
- [12] T. Gilányi, *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 2085-2090
- [13] T. T. Nguyen, B. I. Shklovski, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5905-5916
- [14] T. Gilányi, *Kolloidkémia: Nanorendszerek és határfelületek* (interneten elérhető jegyzet), *27*, 34-36, 65-67, 74-75, **2005**
- [15] D. J. Shaw, *Bevezetés a kolloid- és felületi kémiába*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, *67-70*, **1986**
- [16] K. Hayakawa, A. L. Ayub, J. T. C. Kwak, *Colloids Surfaces*, *4*, 389, **1982**
- [17] P. Somasundaran, *J. Colloid Interface Sci.*, *31*, **1969**, 557
- [18] K. Shirahama, K. Tsujii, T. Takagi, *J. Biochem. (Tokyo)*, *75*, **1974**, 309
- [19] D. G. Derciclian, *Lipo-proteins, Discurs. Faraday Soc.*, *6*, **1949**
- [20] M. N. Jones, *J. Colloid Interface Sci.*, *23*, **1967**, 36
- [21] J. Penfold, I. Tucker, R. K. Thomas, D. J. F. Taylor, J. Zhang, X. L. Zhang, *Langmuir* **2007**, *23*, 3690-3698
- [22] P. Linse, M. Skepö, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 508
- [23] S. Ranganathan, J. C. T. Kwak, *Langmuir* **1996**, *12*, 1381-1390
- [24] K. Thalberg, B. Lindman, K. Bergfeldt, *Langmuir* **1991**, *7*, 2893-2898

- [25] R. Mészáros, L. Thompson, M. Bos, I. Varga, T. Gilányi, *Langmuir* **19**, 609-615, **2003**
- [26] R. Nagarajan, B. Kalpakci, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **23**, **1982**, 41
- [27] S. Saito, *Colloid Polym. Sci.*, **257**, **1979**, 266
- [28] M. J. Schwuger, *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, **1973**, 491
- [29] H. Lange, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **243**, **1971**, 101
- [30] Y. C. Wei, S. M. Hudson, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, C35 (1), 15-45, **1995**
- [31] J. Penfold, I. Tucker, R. K. Thomas, D. J. F. Taylor, J. Zhang, C. Bell, *Langmuir* **2006**, **22**, 8840-8849
- [32] S. Y. Yu, M. Hirata, L. Chen, S. Matsumoto, M. Matsukata, J. P. Gong, Y. Osada, *Macromolecules*, **1996**, **29**, 8021-8023
- [33] P. M. Claesson, M. Bergström, A. Dedinaite, M. Kjellin, J. F. Legrand, I. Grillo, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**, 11689-11694
- [34] I. Varga, T. Keszthelyi, R. Mészáros, O. Hakkel, T. Gilányi, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109** (2), 872-878
- [35] R. Mészáros, L. Thompson, M. Bos, P. de Groot, *Langmuir* **2002**, **18**, 6164-6169
- [36] M. Sedláč, in *Surfactant Science Series*, ed. T. Radeva, Marcell Dekker Inc., New York, **2001**, vol. 99, ch. 1, pp. 1-58
- [37] M. A. Winnik, S. M. Bystryak, C. Chassenieux, V. Strashko, P. M. Macdonald, J. Siddiqui, *Langmuir* **2000**, **16**, 4495-4510
- [38] S. M. Bystryak, M. A. Winnik, J. Siddiqui, *Langmuir* **1999**, **15**, 3748-3751
- [39] D. J. F. Taylor, R. K. Thomas, J. Penfold, *Adv. in Colloid and Interface Sci.* **2007**, **132**, 69-110
- [40] J. Penfold, I. Tucker, R. K. Thomas, *Langmuir* **2005**, **21**, 11757-11764
- [41] A. Dedinaite, R. Mészáros, P. M. Claesson, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 11645-11653, **2004**
- [42] P. M. Claesson, A. Dedinaite, I. Varga, R. Mészáros, in *Colloid Stability and Application in Pharmacy*, Tharwat Tadros, Wiley, Vol 3 (**2007**)
- [43] E. D. Goddard, R. B. Hannan, *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, **73**, **1976**
- [44] C. G. Bell, C. J. W. Breward, P. D. Howell, J. Penfold, R. K. Thomas, *Langmuir* **2007**, **23**, 6042-6052
- [45] E. D. Goddard, *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, **256**, 228-235
- [46] D. J. F. Taylor, R. K. Thomas, *Langmuir* **2002**, **18**, 4748-4757

- [47] E. Staples, I. Tucker, J. Penfold, N. Warren, R. K. Thomas, D. J. F. Taylor, *Langmuir* **2002**, *18*, 5147-5153
- [48] J. Penfold, I. Tucker, R. K. Thomas, D. J. F. Taylor, X. L. Zhang, C. Bell, C. Breward, P. Howell, *Langmuir* **2007**, *23*, 3128-3136
- [49] E. Staples, I. Tucker, J. Penfold, N. Warren, R. K. Thomas, *Langmuir* **2002**, *18*, 5139-5146
- [50] E. Kokofuta, H. Suzuki, R. Yoshida, F. Kaneko, K. Yamada, M. Hirata, *Colloids Surf., A* **1999**, *147*, 179-187
- [51] W. L. Yu, F. Bouyer, M. Borkovec, *Journal of Colloid and Interface Science*, **241**, **2001**, 392-399
- [52] Y. Pi, Y. Shang, H. Liu, Y. Hu, J. Jiang, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, *306*, 405-410
- [53] J. A. Molina-Bolívar, F. Galisteo-González, R. Hidalgo-Álvarez, *Physical Review E*, *4*, **55**, **1997**
- [54] J. Sjöström, L. Picullel, *Colloids Surf., A* **2001**, 183-185, 429
- [55] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, 2. ed., **2002**
- [56] T. Gilányi, I. Varga, M. Gilányi, R. Mészáros, *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *301*, 428-435
- [57] P. Chandar, P. Somasundarand, N. J. Turro, *Macromolecules* **1988**, *21*, 950-953
- [58] M. A. Winnik, S. M. Bystryak, J. Siddiqui, *Macromolecules* **1999**, *32*, 624-632
- [59] I. Lynch, J. Sjöström, L. Picullel, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4258-4262
- [60] T. Gilányi, I. Varga, R. Mészáros, G. Filipcsei, M. Zrínyi, *Langmuir* **2001**, *17*, 4764-4769
- [61] W. A. Kindler, J. W. Swanson, *Journal of Polymer Science* **1971**, *A2*, 853
- [62] H. Reerink, J. Th. G. Overbeek, *Discuss. Faraday Soc.* **1999**, *147*, 179-187
- [63] C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods*, Springer, Berlin, **1990**
- [64] T. A. King, M. F. Treadaway, *Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1977**, *73*, 1616
- [65] D. Grolimund, M. Elimelech, M. Borkovec, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, *191*, 179-188
- [66] X. Chen, Y. Wang, R. Pelton, *Langmuir* **2005**, *21*, 11673-11677
- [67] T. López-León, J. L. Ortega-Vinuesa, D. Bastos-González, A. Elaissari, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 4629-4636
- [68] C. Tao, J. G. Huang, J. B. Li, *Chinese Chemical Letters* **2003**, *14* (11), 1175-1178

- [69] A. L. Margolin, S. F. Sherstyuk, V. A. Izumrudov, A. B. Zezin, V. A. Kabanov, *Eur. J. Biochem.* 146, 625, **1985**
- [70] P. H. von Hippel, D. G. Bear, W. D. Morgan, J. A. McSwiggen, *Annu. Rev. Biochem.*, 53, 389, **1984**
- [71] L. Zhang, P. Somasundaran, *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 302, 20-24
- [72] M. K. Matsson, B. Kronberg, P. M. Claesson, *Langmuir*, **2005**, 21, 2766-2772
- [73] C. Stubenrauch, R. Cohen, D. Exerowa, *Langmuir*, **2007**, 23, 1684-1693
- [74] J. D. Hines, R. K. Thomas, P. R. Garrett, G. K. Rennie, J. Penfold, *Journal of Physical Chemistry B*, **1997**, 101, 9215-9223