

Doktori értekezés

**Nemegyensúlyi polielektrolit/tenzid asszociáció és
alkalmazása hibrid arany nanorészecskék előállítására**

BALI KRISZTINA

Témavezető: Dr. Mészáros Róbert, egyetemi tanár

Hevesy György Kémia Doktori Iskola

Iskolavezető: Dr. Császár Attila, egyetemi tanár

Anyagtudományi, analitikai, kolloid- és környezetkémiai, elektrokémiai program

Programvezető: Dr. Kiss Éva, egyetemi tanár



Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar

Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Határfelületi- és Nanoszerkezetek Laboratóriuma

Budapest, 2019

Köszönetnyilvánítás

Az Emberi Erőforrások Minisztériuma „Új Nemzeti Kiválóság Program” (ÚNKP) ösztöndíjai révén számos értékes eredménnyel bővíthettem doktori munkám, amiért rendkívül hálás vagyok.

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek Dr. Mészáros Róbertnek iránymutatásáért, segítségéért és támogatásáért. Köszönöm a Határfelületi és Nanoszerkezetek Laboratórium vezetőinek Dr. Gilányi Tibornak és Dr. Kiss Évának a lehetőséget, hogy kutatócsoportjukban dolgozhattam.

Szeretném megköszönni Mihály Judith segítségét az ATR-IR mérések kivitelezésében, Dr. Bóta Attila és Dr. Wacha András együttműködését a SAXS mérések megvalósításánál. Hálás vagyok Dr. Domján Attilának a kötési izotermák meghatározásánál nyújtott segítségéért. A TEM mérések kivitelezéséért köszönet illeti Dr. Pécz Bélát, Dr. Sáfrán Györgyöt és Szász Noémit.

Hálával tartozom minden Munkatársamnak, akik napi szinten támogattak és segítettek a munkámat.

Végül köszönöm a Családomnak, hogy az elmúlt évek során lehetővé tették számomra a doktori disszertációm elkészítését és mindig mellettem álltak, nélkülük nem tarthatnék most itt.

Rövidítésjegyzék

ATR-IR: csillapított teljes visszaverődéses infravörös spektroszkópia

AuNP: arany nanorészecske

Au-PEI: arany-PEI hibrid részecske

CTAB: cetil-trimetil-ammónium-bromid

DLS: dinamikus fényszórás

DTAB: dodecil-trimetil-ammónium-bromid

NTA: „Nanoparticle Tracking Analysis”

P/T: polielektrolit/tenzid

PDADMAC: poli(diállil-dimetil-ammónium-klorid)

PEI: poli(etilén-imin)

PSS: poli(nátrium-4-sztirolszulfonát)

SAXS: kisszögű röntgenszórás

SDS: nátrium-dodecil-szulfát

SPR: felületi plazmon rezonancia

STDS: nátrium-tetradecil-szulfát

TEM: transzmissziós elektronmikroszkópia

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	6
2	Irodalmi áttekintés	7
2.1	Polielektrolit/tenzid asszociáció	7
2.2	A vizsgált P/T rendszerek bemutatása	11
2.3	Arany nanorészecskék előállítása és alkalmazási lehetőségei	12
2.4	Arany nanorészecskék felületmódosítása és jellemzése	14
2.5	A PEI/SDS kölcsönhatás jellemzése	16
3	Célkitűzés	18
4	Kísérleti módszerek	19
4.1	Felhasznált anyagok	19
4.2	Mintaelőállítási módszerek	20
4.2.1	A hígítás hatásának vizsgálata	20
4.2.2	A komponensek koncentráció gradiensének hatása	20
4.2.3	Arany nanorészecskék előállítása és módosítása	21
4.2.4	Arany redukció tenzid jelenlétében	22
4.3	Vizsgálati módszerek	22
4.3.1	Turbiditásmérés	22
4.3.2	Elektroforetikus mobilitásmérés	23
4.3.3	Dinamikus fényszórásmérés (DLS)	23
4.3.4	NTA technika	23
4.3.5	Spektrofotometria	24
4.3.6	A PSS/DTAB elegyek felülúszóinak analízise (sűrűség, Na ⁺ -tartalom) ...	24
4.3.7	Infravörös spektroszkópia (ATR-FTIR)	25
4.3.8	Kisszögű röntgenszórás mérés (SAXS)	25
4.3.9	Kötési izoterma meghatározása	26
4.3.10	Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)	26
5	Eredmények és értékelésük	27
5.1	A hígítás hatása a P/T asszociációra	27
5.2	A polielektrolit és a NaCl lokális koncentráció gradiensének hatása	35
5.3	Arany nanorészecskék előállítása és módosítása P/T asszociációval	44

5.4	Arany(III)-ionok redukciója tenzid jelenlétében	51
5.5	A komponensek adagolási idejének hatása H ₂ AuCl ₄ /PEI/SDS elegyek esetén.	58
6	Összefoglalás	70
7	Summary	71
8	Irodalomjegyzék	72
9	Publikációs lista	78

1 Bevezetés

Az ellentétes töltésű polielektrolit/tenzid (P/T) rendszerek ipari és hétköznapi szempontból is nagyon fontosak, életünk szinte minden területén előfordulnak. Vizes oldatukban széles koncentráció tartományban csapadékképződés figyelhető meg. A polielektrolit feleslegében azonban stabil oldat, míg tenzidfeleslegben kinetikailag stabil diszperzió képződhet [1, 2]. A csapadékképződést még ma is gyakran az egyensúlyi fázisdiagramokkal értelmezik, azonban sok esetben (főleg kis ionerősség mellett) nemegyensúlyi hatások is fellépnek [3, 4]. Az elmúlt években számos publikáció foglalkozott a P/T elegyek leírásával különböző körülmények mellett, vizsgálták többek között a keverési módszer [4, 5], az inert elektrolit [5, 6], illetve nemionos tenzid adalék [7,8] hatását. Egy, a hétköznapi életünk során is előforduló folyamat, nevezetesen a nagymértékű hígítás hatásának leírása azonban még nem teljes, pedig jelentős szerepe lehet például a samponok leöblítésekor is. A hígítás során felléphetnek olyan nemegyensúlyi hatások, melyek csapadékképződéshez vezethetnek akár az egyensúlyi egyfázisú tartományban is. Szintén nem tisztázott és fontos kérdés, hogy a lokális inhomogenitások, különös tekintettel a komponensek kezdeti koncentráció gradiensére, milyen hatással vannak a kialakuló rendszerek fázistulajdonságaira.

A nemegyensúlyi polimer/tenzid asszociáció jellemzésén túl másik fő célkitűzésem módosított arany nanorészecskék (AuNP) előállítása volt.

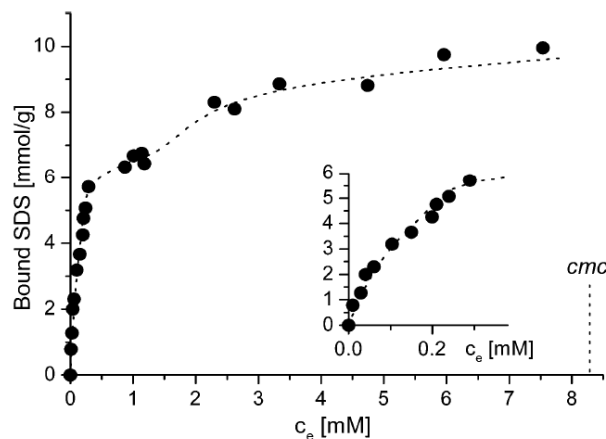
Az arany nanorészecskék alkalmazása igen sokrétű, optikai, elektronikai, spektroszkópiái [9-12], valamint orvosi biológiai [13-16] alkalmazásra is bőven találhatunk példát. Egyes polielektrolitok nem csak stabilizáló, hanem redukáló szerepet is képesek betölteni nemesfém nanorészecskék előállítása során [17-19]. A poli(etilén-imin) (PEI) képes redukálni az arany(III)-ionokat és a képződő nanorészecskék diszperziójának elektrosztatikus stabilitást biztosít [19]. A részecskék felületi töltése, illetve hidrofób jellege számos felhasználási terület esetén döntő fontosságú [20, 21]. A PEI alkalmazásával előállított arany szolok tulajdonságai a nemegyensúlyi P/T asszociáció segítségével szabályozhatók lehetnek. Ezt a folyamatot eddig még nem alkalmazták arany nanorészecskék funkcionálására. Az előre előállított Au-PEI nanorészecskék módosításán túl az is fontos kérdés, hogy a PEI/tenzid asszociáció hogyan befolyásolja az Au(III)-ionok redukációs folyamatát.

2 Irodalmi áttekintés

2.1 Polielektrolit/tenzid asszociáció

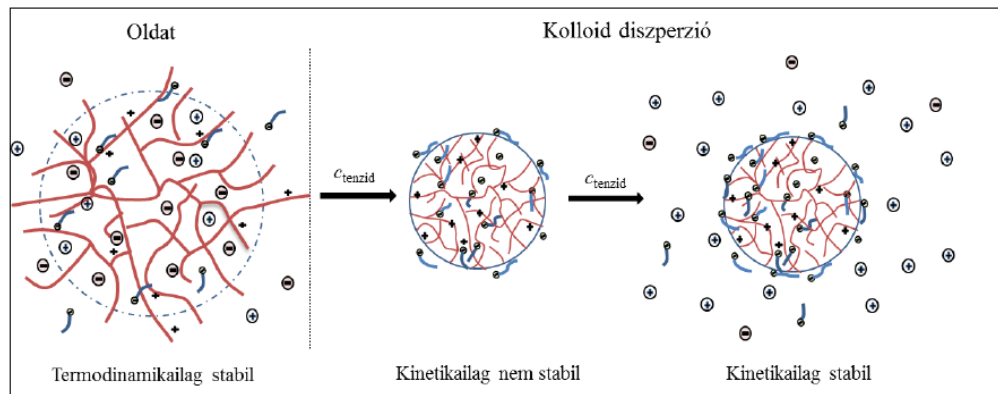
Az ellentétes töltésű polielektrolit/tenzid (P/T) elegyek tömbfázisbeli és felületi tulajdonságainak jellemzése széleskörű alkalmazásuknak köszönhetően kiemelkedő fontosságú [1, 22, 23]. Számos háztartási és szépségápolási termék tartalmaz P/T rendszereket [24-27], de jelentős a felhasználásuk a festékipar, illetve a szennyvíztisztítás területén is [28]. Napjainkban további érdekes alkalmazási lehetőségeik is felmerültek, mint az olajkinyerés [29], mezopórusos anyagok szintézise [30], folyadékkristályos belső szerkezetű nanorészecskék [31] vagy akár hatóanyagszállító rendszerek előállítása [32]. Az ellentétes töltésű makromolekulák és tenzidek szabályozott határfelületi reakciója révén intelligens habok [33], polielektrolit nanokapszulák [34], valamint új típusú mikroemulziók [35] előállítására is lehetőség nyílt. Szinte az összes felhasználási területen fontos a fázistulajdonságok jellemzése. Ezek leírására régebben az egyensúlyi fázisdiagramokat alkalmazták, de számos esetben rámutattak, hogy nemegyensúlyi jelenségek is kialakulhatnak [3, 4, 7, 8, 36, 37].

A tenzidkötődés mértékét kötési izotermával jellemezhetjük (1. ábra). Az izotermán állandó polimerkoncentráció mellett az egyensúlyi tenzidkoncentráció függvényében ábrázoljuk a kötött tenzid mennyiségét (a polimer monomer egységre vonatkoztatva). A semleges polimer-tenzid kölcsönhatástól eltérően töltéssel rendelkező polimer esetén már kis egyensúlyi tenzidkoncentrációnál is kölcsönhatás tapasztalható. Nagy a tenzidkötődés hajtóereje, a kooperatív kölcsönhatás mellett elektrosztatikus kölcsönhatás is fellép.



1. ábra: Ellentétes töltésű polielektrolit/tenzid rendszer reprezentatív kötési izotermája, ahol „bound SDS” a kötött tenzid mennyisége a polimer monomeregységre vonatkoztatva, „ c_e ” pedig az egyensúlyi tenzidkoncentráció [2].

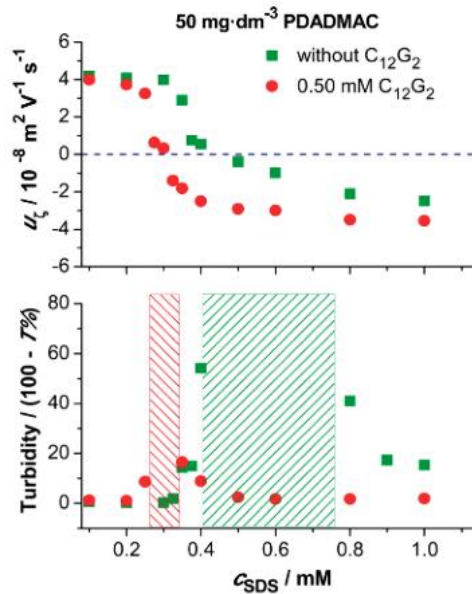
Ellentétes töltésű polielektrolit/tenzid elegyekben kis tenzidkoncentráció esetén a makromolekula kompenzálatlan töltései révén az egyedi P/T asszociátumok termodinamikailag stabil oldata képződhet (2. ábra). Növelve a tenzid mennyiségét csökken a részecskék össztöltése és bizonyos tenzidkoncentráció mellett asszociatív fázisszeparáció figyelhető meg. Azaz képződik egy P/T asszociátumokban gazdag szilárd fázis és azzal egyensúlyban egy híg vizes oldat.



2. ábra: A P/T rendszerek állapotainak sematikus ábrázolása növekvő tenzidkoncentrációk mellett.

Tenzidfeleslegben, amikor a tenzidionok mennyisége jóval meghaladja a polimer töltött csoportjainak mennyiségét, megfelelő elegykészítési módszer esetén kinetikailag stabil diszperzió képződhet [2, 3, 35, 36]. Ebben az esetben a P/T aggregátumok a felületükön adszorbeálódó tenzidmolekulák révén jelentős töltésre tesznek szert, ez biztosítja kinetikai stabilitásukat. A kétfázisú tartomány kiterjedése számos módszerrel befolyásolható. Több publikációban is rámutattak, hogy a kísérleti körülmények határozzák meg a polielektrolit/tenzid rendszerek esetén, hogy adott összetétel mellett kinetikailag stabil kolloid diszperzió képződik vagy fázisszeparáció következik be [2-4, 36, 38-40]. Az előállított diszperziók stabilitása és a diszpergált részecskék mérete pedig az előállítási módszertől függ [3, 4, 36, 38-40].

Nemionos tenzidek alkalmazásával a P/T elegyek csapadékos koncentráció tartománya csökkenthető, mivel a két tenzid szinergikus adszorpciója miatt az elektrosztatikusan stabilizált P/T diszperzióhoz tartozó koncentráció tartomány megnövekszik [7, 8, 41].

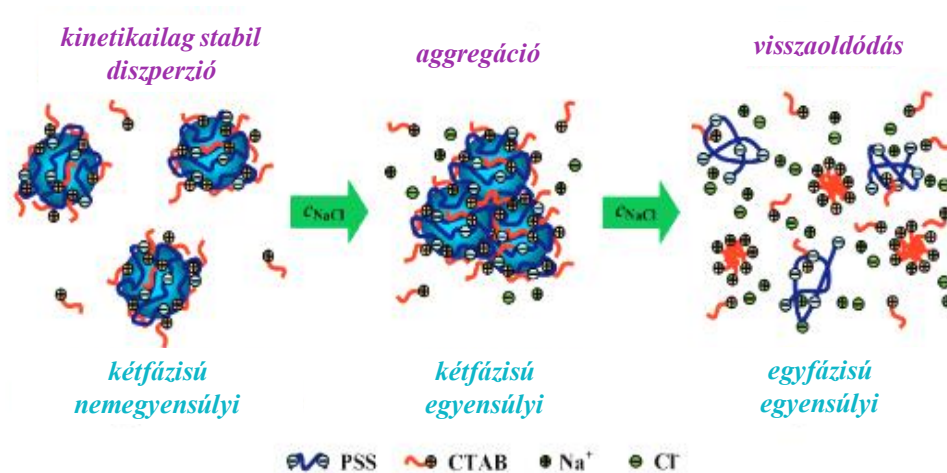


3. ábra: Stopped-flow keveréssel készített PDADMAC/SDS asszociátumok elektroforetikus mobilitása (fent) és turbiditása (lent) a tenzidkoncentráció függvényében, nemionos tenzid (C₁₂G₂) jelenlétében (piros) vagy nélküle (zöld). A satírozott terület a csapadékos tartományt jelzi nemionos tenzid jelenlétében (piros) vagy nélküle (zöld) [7].

A 3. ábrán látható, hogy a vizsgált rendszerben nemionos tenzid hozzáadásakor lecsökken a csapadékos tartomány és kisebb tenzidkoncentráció mellett érjük el a töltésneutralitást. Ez arra utal, hogy a nemionos tenzid megnöveli a kötött ionos tenzid mennyiségét. Megfelelő keverési módszer alkalmazásával széles tenzidkoncentráció tartományban állítható elő stabil diszperzió nemionos tenzid adalék jelenlétében [7].

Semleges polimer adalékok esetében a polikation/anionos tenzid rendszerek kinetikailag stabil koncentráció tartománya szintén nagymértékben növelhető az adszorbeált polimerréteg által biztosított sztérikus stabilizálás révén [42-44]. Fontos hangsúlyozni, hogy az oldatkomponensek összekeverésének módja különösen jelentőssé válik a makromolekula töltésének és koncentrációjának növelésével [5].

Az inert elektrolit hatását illetően nincs egységes vélekedés az irodalomban [45, 46], kis és közepes koncentrációban koagulációhoz vezet, csökkenti a kinetikailag stabil tartomány kiterjedését, destabilizálja a kolloid diszperziót. Nagy elektrolitkoncentráció esetén azonban termodinamikailag stabil oldat képződhet (4. ábra), mert lecsökken a polielektrolithoz kötődő tenzid mennyisége [3, 4, 6].



4. ábra: A növekvő elektrolitkoncentráció P/T asszociációra gyakorolt hatásának sematikus ábrája tenzidfelesleg esetén [3].

A kialakuló P/T asszociátumok tulajdonságait gyakran egyensúlyi megközelítéssel írják le, azonban a termodinamikai stabilitás nem mindig teljesül. A lokális inhomogenitások hatására nemegyensúlyi állapotok alakulhatnak ki [3, 4].

A kolloidális méretű aggregátumok adszorpciója jelentősen befolyásolhatja a víz/levegő határfelület rugalmasságát, összetételét, dinamikai tulajdonságait [2, 37, 47-51]. Több kutatás is rámutatott, hogy a samponok leöblítésekor fellépő hígulás révén P/T aggregátumok rakódnak a hajszálakra, amiknek jelentős szerepe van a kívánt hatás (puhaság, fény, kifésülhetőség) elérésében [25-27]. A hígítás hatására történő csapadékképződés majd felületi lerakódás folyamatának (dilution-deposition) magyarázatát először Goddard írta le. A hígítást egyszerű koncentrációváltózásként értelmezték, ami asszociatív fázisszeparációhoz vezet, a rendszer átlép az egyensúlyi kétfázisú tartományba [24, 52]. Ezt az elképzelést Piculell és munkatársai tovább finomították, nátrium-poliakrilát és hexadecil-trimetil-ammónium-bromid tömény oldatát vízzel hígítva egy híg vizes fázis és a P, T komponenseket tartalmazó szilárd fázis képződését figyelték meg. További víz hozzáadásakor a csapadék még koncentráltabb lett a P/T asszociátumokra nézve [53]. Számos kutatócsoport vizsgálta a hígítás során képződő csapadék lerakódását különböző felületeken [53-58]. Lindman és munkatársai kationos cellulóz-származék/nátrium-dodecil-szulfát csapadékot vizsgált különböző szilika felületeken [54, 59]. Piculell és munkatársai jelentős összefüggést tapasztaltak a tömbfázisbeli fázisszeparáció és az aggregátumok felületi megkötődése (lerakódása) között. Szintén rámutattak a kezdeti oldatösszetétel és az alkalmazott polimer hidrofób jellegének fontosságára [55, 56]. Szilikonolaj tartalmú mintákban hasonló hígítás-

lerakódás jelenségeket figyeltek meg [57]. Az adszorbeált P/T réteg viszkoelaszticitását szintén jelentősen befolyásolja a hígítás Dhopatkar és munkatársai szerint [58]. Tekintve, hogy a szépségápolási termékek általában valamilyen elektrolitot is tartalmaznak Miyake és munkatársai P/T/só rendszerekben vizsgálták a hígítás hatására kiváló csapadék felületi lerakódását. Tanulmányuk alapján a lerakódott precipitátumok kompaktabb, rendezettebb szerkezetűek kis sókoncentráció esetén, míg nagy sókoncentráció mellett inkább amorf, laza szerkezetet tapasztaltak [60, 61]. Az említett munkákban közös, hogy az eredményeket a P/T rendszerek egyensúlyi fázistulajdonságai alapján értelmezték, azonban már több esetben bemutatták, hogy főleg kis ionerősség mellett a P/T rendszerek nemegyensúlyi állapotokban rekedhetnek [2, 39, 40, 42, 48, 50, 62, 63]. Feltételezhető, hogy a hígítás hatására bekövetkező csapadékképződés során nemegyensúlyi jelenségek is szerepet játszanak.

2.2 A vizsgált P/T rendszerek bemutatása

A hígítás hatását poli(nátrium-4-sztirolszulfonát) (PSS)/ dodecil-trimetil-ammónium-bromid (DTAB)/ nátrium-klorid (NaCl) elegyeken tanulmányoztam. A PSS egy vízben jól oldódó, lineáris polianion, a DTAB pedig kationos tenzid. A PSS/DTAB asszociáció részletesen jellemzett az irodalomban [41, 64-71] A kölcsönhatás jellege egyedi, egy extra hidrofób kölcsönhatás is kialakul a komponensek között a PSS aromás csoportjai révén. A kötési izoterma alakja sem tipikus, a kooperatív kötődést egy nem-kooperatív kölcsönhatási szakasz követi, ahol a kötött tenzid mennyisége igen lassan növekszik [66]. Nagy sókoncentráció mellett tömény PSS/DTAB/NaCl oldat állítható elő. Tenzidfeleslegben viszont nem alakul ki kinetikailag stabil diszperzió, mert a DTAB csak kis mértékben adszorbeálódik a PSS/DTAB aggregátumok felületén, a komplex töltése nem lesz elég nagy [41].

A kezdeti koncentráció gradiensek hatását poli(diállil-dimetil-ammónium-klorid) (PDADMAC)/ nátrium-dodecil-szulfát (SDS)/ NaCl rendszereken tanulmányoztam. A PDADMAC egy vízben jól oldódó lineáris polikation, az SDS pedig egy anionos tenzid. A PDADMAC és az SDS közti elektrosztatikus kölcsönhatásnak köszönhetően már nagyon kis tenzidkoncentrációknál is P/T részecskék képződnek [44, 72]. Az elektrosztatikus vonzás mellett jelentős a hidrofób kölcsönhatás is. Tenzidfeleslegben megfelelő előállítási módszert alkalmazva kolloid diszperziók állíthatók elő, mivel az SDS adszorbeálódik az asszociátumok felületén elektrosztatikus stabilitást biztosítva [44,

47, 72]. A PDADMAC/SDS/NaCl elegyek esetén nagy sókoncentráció mellett csapadék képződik a tenzid sóban való kis oldhatósága miatt.

2.3 Arany nanorészecskék előállítása és alkalmazási lehetőségei

A tudomány és az ipar számos területén alkalmaznak arany nanorészecskéket (AuNP), különféle spektroszkópai, optikai, katalitikus és orvosi alkalmazások is ismertek [9-16, 73-76].



5. ábra: Különböző részecskeméretű arany szolok képei.

Az arany nanorészecskéket alapvetően két csoportra oszthatjuk aszerint, hogy apoláros vagy poláros fázisban diszpergálhatók, ennek megfelelően előállítási módszerük is jelentősen eltér. Az apoláris részecskék előállítása során jellemzően nátrium-borohidrides redukciót alkalmaznak kétfázisú reakcióelegyben tiol vegyület és valamilyen fázistranszfer katalizátor jelenlétében [77]. A reakció módosításával és megfelelő tiol alkalmazásával akár nanoklaszterek is előállíthatók ily módon [78].

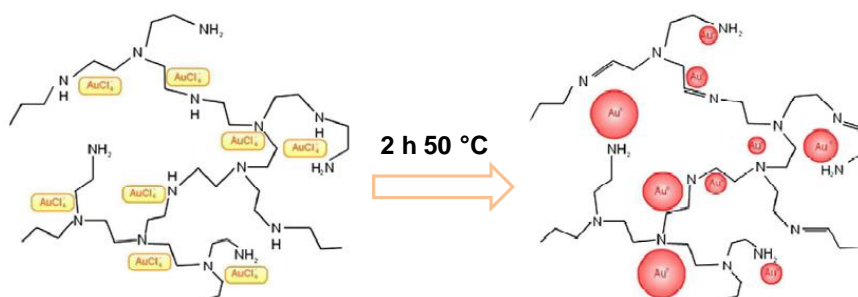
Poláris médiumban gyakran alkalmaznak töltéssel rendelkező redukálószerket (pl. citromsav, oxálsav, aszkorbinsav és sóik) a kialakuló diszperziók stabilizálása végett. Még ma is közkedvelt a Turkevich és kutatócsoportja által kifejlesztett citrátos szintézis [79] és különböző változatainak alkalmazása [80].

A megfelelő stabilitású nanorészecskék előállítása rendszerint az Au(III)-ionok redukálását követően valamilyen további stabilizálószer hozzáadását is megköveteli, ellenkező esetben a részecskék aggregációja tapasztalható [81, 82]. Ez a stabilizáló ágens akár polimer is lehet, ami a részecskék felületén adszorbeálódva sztérikus stabilitást biztosíthat. Gyakori a poli(vinil-pirrolidon), a poli(etilén-glikol) (PEG) és kopolimerjeinek alkalmazása [83], de találhatunk példát amfifil blokk kopolimerek felhasználására is [84].

Számos makromolekula alkalmazható nemesfém nanorészecskék funkcionalizálására [85-89], így a töltés és a hidrofobicitás is szabályozható lehet [73] és a makromolekulák (elektro)sztérikus stabilitást biztosíthatnak a nanorészecskék diszperziójának. Az újabb kutatások alapján egyes polimerek, például a Pluronic triblokk kopolimerek [17, 18]

illetve a poliaminok [19, 90], a stabilizáláson túl redukáló szerepet is képesek betölteni arany nanorészecskék előállításánál. Így külön redukálószer hozzáadása nélkül állíthatók elő stabil kolloid diszperziók, ahol a nemesfém nanorészecskék a polimer mátrixban helyezkednek el, ezt jól szemlélteti a 6. ábra.

A poli(etilén-imin) (PEI) alkalmazása igen elterjedt, köszönhetően a könnyű hozzáférhetőségének, biokompatibilitásának és dendrimer-szerű szerkezetének. [19, 90-101]. A lineáris PEI primer és szekunder, míg az elágazó PEI primer, szekunder és tercier amin-csoportokat is tartalmaz, utóbbi 1:2:1 arányban [2].



6. ábra: Az Au-PEI hibrid nanorészecskék kialakulásának sematikus rajza [97].

Sun és munkatársai lineáris PEI-t alkalmaztak HAuCl_4 redukálására 60°C -on és megállapították, hogy csak 3,5-6-szoros etilén-imin monomer/Au mólárány esetén képződik stabil AuNP diszperzió. Túl nagy illetve túl kicsi mólárány aggregátumok vagy szürke csapadék képződését okozza [19]. Elágazó láncú PEI alkalmazásával magas aranykoncentráció (0,16 M) mellett szobahőmérsékleten is állítottak elő arany nanorészecske diszperziót. Rámutattak arra, hogy a PEI teljes mértékben képes az Au(III)-ionok redukációjára, mert nátrium-borohidrid hozzáadása nem okozott további spektrális változást. Ugyanakkor ez a szobahőmérsékletű redukció még ilyen nagy Au(III) koncentráció mellett is néhány óráig tartott, a termális folyamat viszont 30-35 perc alatt lejátszódott [91]. Javaslatot tettek egy lehetséges reakciómechanizmusra is [98]. Közismert, hogy a poliaminok semleges közegben is részben protonáltak, a reakciók összekeverésekor pedig a protonált amin és a szomszédos metilencsoport dehidrogéneződése révén egy kettős kötésű intermedier ($-\text{C}=\text{N}-$) jöhet létre, ami magas hőmérsékleten amiddá alakul. Arról nem tettek említést, hogy szobahőmérsékleten történő redukció esetén is helytálló lehet-e ez a mechanizmus. Megfigyelték továbbá,

hogy különböző poliaminok alkalmazása során (lineáris, elágazó illetve funkcionizált PEI, poli(allil-amin-hidroklorid)) eltérő a nukleációs és gócnövekedési kinetika [98].

Wang és munkatársai dimer és trimer részecskék képződését tapasztalták a HAuCl_4 -PEI reakció során, az alkalmazott körülmények között ugyanis egyes AuNP-k csak részben voltak polimerrel fedettek, így a polimerlánc révén összekapcsolódhattak. Valószínűsítették, hogy legnagyobb mértékben a szekunder amin csoportok felelősek a polimer redukáló hatásáért [95]. Köth és munkatársai demonstrálták, hogy a tercier amin-csoportok nem képesek az Au(III)-ionok redukálására, ugyanakkor állításuk szerint az elágazó PEI molekulák is csak emelt hőmérsékleten redukálják az arany-ionokat [99], ami ellentmond a többi tanulmánynak.

A redukációs, nukleációs és gócnövekedési folyamatok együtteseként tehát PEI alkalmazásával egyedi nanorészecskék [90, 91] illetve a polimer mátrixba zárt szuprarészecskék [93-95] kialakulása is megfigyelhető. A közelmúltban többféle alkalmazási területen került előtérbe az Au-PEI nanorészecskék felhasználása [102-107]. Philip és munkatársai Raman mérések során alkalmaztak Au-PEI részecskéket, melyek mérete és polidiszperzitása a PEI és a nukleációs magok arányától függően változott [106]. PEI segítségével előállított arany nanorészecskék alkalmazhatók heparin kolorimetriás detektálására [107] illetve egyéb gyógyászati [103, 104] valamint teranosztikai [105] célokra is. Kim és munkatársai megfigyelték, hogy az Au-PEI nanorészecskék alkohol tartalmú alkán-tiolok jelenlétében alkalmasak speciális felületi rétegek kialakítására víz-hexán határfelületen [108].

Funkcionizált PEI molekulákat is alkalmaztak redukálószerként ígéretes későbbi felhasználási lehetőségekkel. Például PEGilált PEI segítségével előállított arany nanorészecskék alkalmazhatók komputertomográfias (CT) képalkotás során vagy polimeráz láncreakciókban [109, 110]. Az előállított Au-PEI nanorészecskék morfológiája szintén befolyásolható az amin-csoportok alkiláncokkal vagy maltóz-csoportokkal történő funkcionizálásával, így anizometrikus nanohibridek állíthatók elő [100, 101].

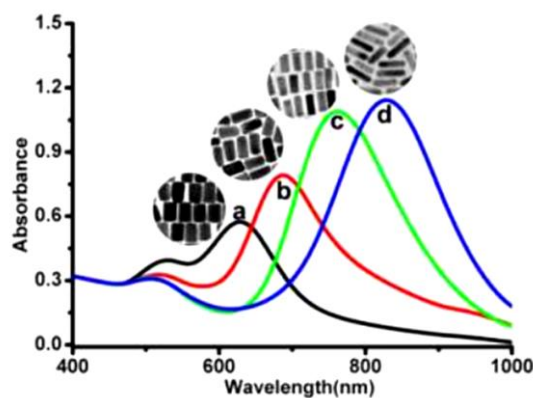
2.4 Arany nanorészecskék felületmódosítása és jellemzése

Szinte minden alkalmazási területen kiemelkedő fontosságú a részecskék felületi töltése és hidrofobicitása. A felületi töltés nagy mértékben befolyásolja ezen részecskék biológiai folyamatokban betöltött szerepét, illetve a sejtek általi felvételét [20, 21]. A felületi réteg hidrofobicitása például az egyedi részecskék töltésátviteli folyamataiban

jelentős [111]. A részecskék közti kölcsönhatásra és így önrendeződésükre vagy irányított rendeződésükre pedig mind a felületi töltés, mind pedig a hidrofobicitás nagy hatással lehet [112-115].

Mitamura és kutatócsoportja cetil-terimetil-ammonium-bromiddal (CTAB) felületmódosított arany nanorészecskék önrendeződését vizsgálta egyéb adalékok jelenlétében, azonban a hidrofób héj kialakításához egy három lépéses reakcióra volt szükség, szilánok és szerves oldószerek alkalmazásával [116]. A polielektrolit/tenzid kölcsönhatást gyakran alkalmazzák felületmódosítás és funkcionálás céljával. Fizikailag [87], illetve kémiai [89] kötött tenzid rétegekkel alternáló polielektrolit rétegek alakíthatók ki.

Azonban a kellő mértékben töltött részecskék előállításához többlépéses szintézisekre és gyakran az arany nanorészecskék kémiai funkcionálására van szükség. Ezek a multirétegek érdekes felhasználási lehetőségeket vetnek fel, mint például az üreges nanorészecske kapszulák, illetve bizonyos felületekre kötött részecskék. Ugyanakkor nem feltétlenül alkalmasak szabályozható töltésű és hidrofobicitású arany nanorészecskék előállítására.



7. ábra: Különböző méretarányú arany nanorudak abszorpciós spektruma és transzmissziós elektronmikroszkópos képei [115].

Az arany nanorészecskék jellemző tulajdonsága a felületi plazmon rezonancia (surface plasmon resonance, SPR). A nanorészecskét alkotó atomok vezetési elektronjai a látható fény fotonjaival kölcsönhatásba lépve oszcillálnak. Ha az oszcilláció frekvenciája megegyezik a besugárzó elektromágneses tér frekvenciájával, rezonancia lép fel. Ez a jelenség az optikai alkalmazási lehetőségeken túl a részecskék jellemzésére is alkalmas, mert a plazmon rezonancia csúcs pozíciója, félértékszélessége és intenzitása is függ a részecskék méretétől és környezetétől. Míg a 10-20 nm-es, kvázi-szférikus részecskék

esetén a SPR csúcs maximuma 510-520 nm körül van, nagyobb méretű részecskéknél jelentős vöröseltolódás tapasztalható [117, 118]. Haiss és munkatársai egy képletet is kidolgoztak, mellyel a spektrum alapján megbecsülhető a gömb alakú részecskék mérete. Számításukat néhány kísérleti példával is alátámasztották [119]. Anizometrikus részecskék esetén (pl. arany nanorudak) a szerkezetükből adódóan transzverzális és longitudinális oszcillációk is fellépnek, ami két abszorpciós csúcs megjelenését eredményezi (7. ábra). A második csúcs maximuma jellemzően 700-800 nm-es hullámhossznál vagy a közeli infravörös (NIR) tartományban van. A két csúcs intenzitásaránya a rudak méretarányával (hossz/szélesség) változtatható [120]. A felületi plazmon rezonancia a kémiai környezettől (közeg, pH) illetve a részecskék orientációjától és aggregációjától is jelentősen függhet [107, 111, 115].

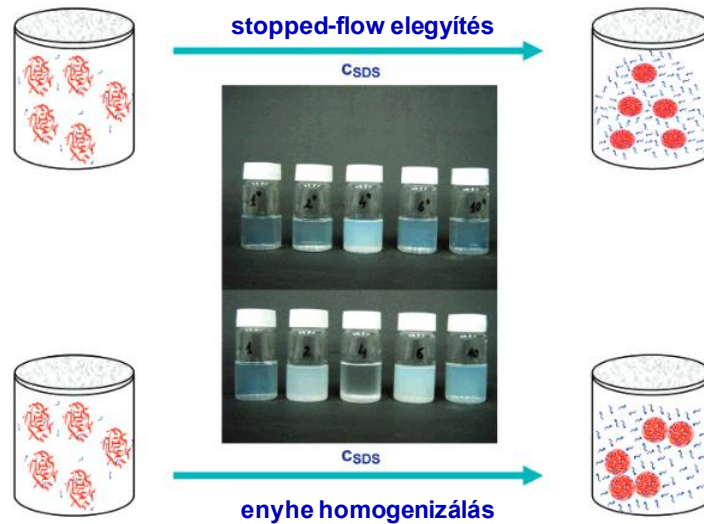
2.5 A PEI/SDS kölcsönhatás jellemzése

Szabályozott P/T asszociáció segítségével stabil poliamin/anionos tenzid nanofázisok [2, 5, 36] vagy nanorétegek [120, 122] állíthatók elő, melyek mérete, töltése, szerkezete és hidrofobicitása is sikeresen változtatható. A PEI/SDS kölcsönhatást sok szempontból jellemezték az elmúlt évek során [35, 42, 43, 117]. A PEI/SDS asszociátumok töltése, szerkezete és hidrofobicitása jelentősen függ a PEI molekulák protonáltsági fokától és a kötött SDS mennyiségétől [2, 5, 122-125].

A kísérletileg meghatározott kötési izoterma alapján az SDS kétféle módon kötődik a PEI molekulákhoz, az első lépésben tenzidionok kötődnek a töltött amin-csoportokhoz, amit a pH megnövekedése kísér. Bizonyos mennyiségű kötött tenzid esetén a PEI/SDS részecskék kollapszálnak, és csapadék képződik. Növelve az SDS mennyiségét a tenzidionok adszorbeálódnak a semleges asszociátumok felületén, így azok áttöltődnek és az előállítási módszertől függően kinetikailag stabil diszperzió képződhet [2]. A PEI ionizációfoka és így a közeg pH-ja jelentősen befolyásolja a termodinamikai stabilitást. Alacsony illetve közepes pH esetén kinetikailag stabil kolloid diszperzió képződik még kis (a töltéskompensációnál kisebb) tenzidkoncentrációk esetén is, illetve nagyobb aggregátumok is kialakulhatnak. Ezzel szemben magasabb pH-n, ahol a polimer töltése csekély a P/T komplexek termodinamikailag stabil oldata képződik egy szélesebb tartományban [35]. Kiszögű neutronsórási mérésekkel megmutatták, hogy alacsony pH-n, kis SDS koncentráció esetén kompakt aggregátumok keletkeznek, melyek szerkezete növekvő tenzidkoncentráció mellett megváltozik, komplikáltabb, 3D-s

struktúra alakul ki. A töltéskompenzációs tartományban pedig rendezett, lamelláris a csapadék szerkezete, amit röntgendiffrakciós mérésekkel is alátámasztottak [124].

A PEI/SDS kétfázisú tartomány kiterjedését már többféle módszerrel is befolyásolták, polimer [42, 43] illetve tenzid adalékokkal [123], valamint az alkalmazott előállítási módszerrel [5].



8. ábra: A keverési módszer hatása PEI/SDS asszociátumok képződésére [5].

Mezei és munkatársai megállapították, hogy tenzidfeleslegben csak abban az esetben lehet előállítani egyedi PEI/SDS nanorészecskék stabil, transzparens diszperzióját, ha extrém gyors elegyítést (megállított áramlás, stopped-flow) alkalmazunk. Kisebb hatékonyságú elegyítési módszer, enyhe homogenizálás a fázisszeparációs tartomány kiszélesedését és nagyméretű asszociátumok keletkezését okozza még jelentős tenzidfeleslegben is [5].

3 Célkitűzés

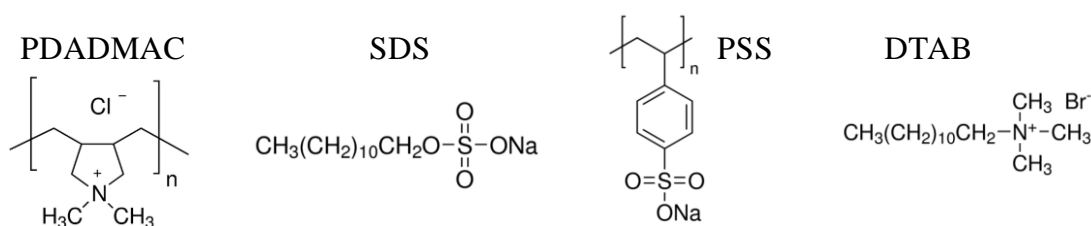
Munkám során egyik célom a P/T tenzid rendszerek eddig fel nem tárt jellemzőinek megismerése volt. Bár sok szempontból jellemezték már ezeket a rendszereket, a nagymértékű hígítás hatását szisztematikusan eddig nem vizsgálták. Ez a folyamat hétköznapi szempontból is jelentős, a samponok kiöblítésekor is lejátszódik. Így célul tűztem ki a hígítás hatásának vizsgálatát P/T/elektrolit rendszerek esetén. A lokális inhomogenitások jelentősége sem teljesen tisztázott, az egyes komponensek koncentráció gradiensének szerepét eddig nem nagyon vizsgálták. Ezért további célom volt a polielektrolit és az inert elektrolit koncentráció gradiens hatására lejátszódó folyamatok leírása, figyelembe véve az esetleges nemegyensúlyi hatások szerepét is.

Munkám másik fő motivációja módosított arany nanorészecskék előállítása volt. A nemegyensúlyi polielektrolit/tenzid asszociáció révén lehetőség nyílhat ezen arany nanorészecskék tulajdonságainak szabályozására. Mivel egyes polielektrolitok önmagukban képesek nemesfémionok redukálására, terveim közt szerepelt arany szolok előállítása poliaminok segítségével és a képződő hibrid részecskék utólagos felületmódosítása tenzidek alkalmazásával. Felmerül a kérdés, hogy a P/T asszociáció befolyásolhatja-e az Au(III)-ionok redukációs folyamatát. Ezért szándékomban állt arany nanorészecskék előállítása poliaminok alkalmazásával tenzid jelenlétében és a komponensek adagolási sorrendjének valamint idejének szisztematikus változtatása.

4 Kísérleti módszerek

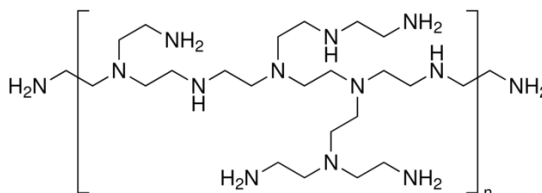
4.1 Felhasznált anyagok

A doktori munkám során használt polimerek és tenzidek a Sigma-Aldrich Kft. termékei voltak. A nagy molekulatömegű (1 MDa) poli(nátrium-4-sztirolszulfonát)-ot (PSS) további tisztítás nélkül alkalmaztam. A dodecil-trimetil-ammónium-bromid (DTAB) tenzidet kétszer átkristályosítottam 80% aceton/20% etanol elegyből. Ezt követően a DTAB kritikus micellaképződési koncentrációja (cmc) vízben 15,2 mM volt 25 °C-on konduktometriás mérésekkel meghatározva.



9. ábra: Az alkalmazott polimerek és tenzidek szerkezeti képlete.

A 400-500 kDa molekulatömegű poli(diállil-dimetil-ammónium-klorid) (PDADMAC) ~2%-os törzsoldatát Sartorius Stedim Vivaflow 50 szűrő (regenerált cellulóz membrán, 100 kDa szűrési határ) segítségével tisztítottam. A pontos koncentrációt szárazanyagtartalom méréssel határoztam meg. A nátrium-dodecil-szulfátot (SDS) és a nátrium-tetradecil-szulfátot (STDS) kétszer kristályosítottam át etanolból, ezután cmc-jük 8,0 mM-nak és 1,9 mM-nak adódott vízben 25 °C-on konduktivitás mérések alapján.



10. ábra: Az elágazó láncú PEI szerkezetének sematikus ábrája.

Az általam alkalmazott elágazó láncú poli(etilén-imin) (PEI, Sigma-Aldrich) 25 kDa tömeg szerinti átlag molekulatömegű volt. A molekulákban a primer, szekunder és terciér amin-csoportok aránya kb. 1:2:1. [2]. Arany prekursoraként analitikai tisztaságú hidrogén-

tetrakloro-aurát trihidrátot ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) alkalmaztam, melyet fénytől és nedvességtől védve hűvös helyen tároltam.

A nátrium-klorid (NaCl) szintén Sigma-Aldrich termék, melyet további tisztítás nélkül használtam. Az oldatkészítéshez ultratiszta vizet (Milli-Q) alkalmaztam.

4.2 Mintaelőállítási módszerek

4.2.1 A hígítás hatásának vizsgálata

A hígítás hatásának vizsgálatát PSS/DTAB/NaCl rendszereken végeztem, ahol a végső, analitikai PSS és NaCl koncentráció állandó értéken ($c_{\text{PSS}} = 2,4 \text{ mM}$ (monomer koncentráció) és $c_{\text{NaCl}} = 6 \text{ mM}$) tartása mellett változtattam a DTAB koncentrációt.

A mintákat az alábbi két módszerrel állítottam elő:

„**1:1 keverés**”: Elsőként 6 mM NaCl jelenlétében PSS és DTAB törzsoldatokat készítettem. Majd azonos térfogatarányban, gyorsan elegyítettem a DTAB/NaCl (5 ml) és a PSS/NaCl (5 ml) oldatokat (a kívánt végső koncentráció kétszeresét alkalmazva) mágneses kevertetés mellett (1800 rpm).

„**100x hígítás**”: Először a tömény PSS/DTAB/NaCl oldatok elkészítéséhez a számított mennyiségű szilárd komponenseket (PSS és DTAB) összekevertem és folyamatos kevertetés mellett 600 mM NaCl oldatban feloldottam.

$100 \mu\text{l}$ tömény PSS/DTAB/NaCl oldatot adtam egyetlen gyors mozdulattal $9,9 \text{ ml}$ vízhez folyamatos kevertetés (1800 rpm) mellett. A komponensek végső koncentrációja megegyezett az 1:1 keverés esetén alkalmazott koncentrációkkal.

4.2.2 A komponensek koncentráció gradiensek hatása

A lokális koncentráció gradiensek hatását PDADMAC/SDS/NaCl mintákon vizsgáltam, melyek főként az alábbi 4 módszer valamelyikével készültek. A végső PDADMAC koncentráció 250 ppm ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), a NaCl koncentráció pedig 2 mM volt (néhány esetben 200 mM), az SDS koncentrációt $0,3$ és 9 mM között változtattam. Minden keverési módszer során egy gyors mozdulattal adtam a polielektrolit oldatot a tenzidhez.

„**1. keverés**” (*minimális gradiensek*)

Azonos térfogatú (5 ml) híg PDADMAC/NaCl és SDS/NaCl oldatot elegyítettem egymással gyors keverési módszert alkalmazva 1800 rpm mágneses kevertetés mellett.

„**2. keverés**” (*jelentős NaCl koncentráció gradiens*)

Egyszerre adtam 100 μ l 0,2 M NaCl oldatot és 4,95 ml híg PDADMAC oldatot 4,95 ml SDS oldathoz mágneses kevertetés mellett (1800 rpm).

„**3. keverés**” (*jelentős PDADMAC koncentráció gradiens*)

100 μ l tömény polielektrolit oldatot (25 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ PDADMAC, 2 mM NaCl) adtam 9,9 ml SDS oldathoz (ami szintén 2 mM NaCl-ot tartalmazott) a már említett gyors keverés mellett.

„**4. keverés**” (*jelentős PDADMAC és jelentős NaCl koncentráció gradiens*)

100 μ l tömény polielektrolit/só oldatot (25 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ PDADMAC, 0,2 M NaCl) kevertem 9,9 ml különböző koncentrációjú, sőt nem tartalmazó SDS oldatokhoz.

„**Két-lépéses mintakészítés**” (0,1 \rightarrow 1 mM; 0,5 \rightarrow 1 mM és 7 \rightarrow 1 mM)

Néhány esetben a végső SDS koncentrációt (1 mM) két lépésben értem el, miközben a PDADMAC és a NaCl koncentrációt állandó értéken (250 ppm és 2 mM) tartottam.

Első lépésben 0,1 mM, 0,5 mM és 7 mM SDS koncentrációjú mintákat készítettem az 1. keverési módszerrel, majd 24 órán át állni hagytam őket 25 °C-on. A második lépésben ezekhez a mintákhoz vagy kis mennyiségű tömény SDS oldatot (0,1 mM és 0,5 mM tenzid) vagy PDADMAC/NaCl oldatot adtam (7 mM tenzid), hogy 1 mM végső SDS koncentrációt érjek el.

4.2.3 Arany nanorészecskék előállítása és módosítása

Folyamatos kevertetés közben adtam a HAuCl_4 vizes oldatát a PEI oldathoz hogy 20 ml premix elegyet kapjak, melyben az etilén-imin monomer koncentrációja 1,2 mM, az arany(III) koncentráció pedig 0,2 mM volt. Ezekkel a koncentrációkkal az elegy pH-ja 4 lett, amit ProLab 1000 pH-mérő és kombinált üvegelektrod segítségével mértem meg.

Ezt követően az elegyet 2 óráig 80 °C-on hőkezelttem, melynek hatására arany szol keletkezett. Néhány esetben 25 °C-os termosztálást alkalmaztam hőkezelés helyett, de a lassú reakció miatt a további vizsgálatokat a hőkezelt Au-PEI szolokkal végeztem.

A hőkezeléssel készített diszperziókat szobahőmérsékleten tároltam és egy napon belül felhasználtam. Az Au-PEI nanorészecskék tenzidekkel történő módosítása során két keverési módszert alkalmaztam, amit korábban a P/T elegyek reprodukálható előállítására fejlesztettek ki [5, 40, 41].

Az ún. gyors elegyítés [40, 41] folyamán azonos térfogatú tenzidoldatot (SDS, illetve STDS) adtam az Au-PEI diszperzióhoz állandó kevertetés közben (1800 rpm). Ezzel a módszerrel a megállított áramlásos (stopped-flow) elegyítéshez hasonlóan, jól reprodukálható minták állíthatók elő.

Az ún. lassú elegyítés [40, 41] folyamán a tenzidoldatot cseppenként adtam az Au-PEI diszperzióhoz, szintén kevertetés közben (1800 rpm).

4.2.4 Arany redukció tenzid jelenlétében

Többféle mintakészítési módszert alkalmaztam melyek során az SDS-t még azelőtt adtam a többi komponenshez, hogy az Au(III) redukciója lejártsódott volna. Változtattam a komponensek adagolási sorrendjét, az adagolás idejét és az alkalmazott hőmérsékletet is.

I. módszer: HAuCl₄+PEI→ SDS adagolás

Az I. módszer során először készítettem 20 ml HAuCl₄-PEI premix elegyet a 4.2.3. fejezetben leírt módon. Ezután ennek 1,5 ml-éhez 1 percen belül 1,5 ml SDS oldatot adtam gyors elegyítési módszerrel, mágneses kevertetést (1800 rpm) alkalmazva.

II. módszer: SDS+PEI→ HAuCl₄ adagolás:

A II. módszer folyamán 1,44 ml PEI és 1,44 ml SDS oldatot kevertem össze gyors elegyítési módszerrel, majd 1 percen belül 120 µl koncentrált HAuCl₄ oldatot adtam hozzá mágneses kevertetés mellett (1800 rpm).

A komponensek végső koncentrációja a két módszer esetén megegyezett: 0,1 mM HAuCl₄; 0,6 mM PEI (monomer koncentráció) és 0-10 mM SDS.

A legtöbb esetben az elkészült mintákat hőkezelés nélkül, 25 °C-on termosztáltam a különböző mérések előtt egy napig vagy egy hétig. Kontroll kísérletként mindkét előállítási módszer esetén néhány mintát 2 óráig 80 °C-on hőkezelttem.

III. módszer: HAuCl₄+PEI→ késleltetett SDS adagolás:

A III. előállítási módszer nagyban hasonlít az I. módszerhez, azonban ebben az esetben a HAuCl₄-PEI premix elkészítését követően az SDS oldatot egy jól definiált várakozási idő után adtam a mintához. Ez a várakozási idő jellemzően 1-90 perc volt, illetve néhány esetben 1 nap. A III. módszer alkalmazásakor egyáltalán nem alkalmaztam hőkezelést, minden mintát 25 °C-on termosztáltam az analízisüket megelőzően (jellemzően egy napig vagy egy hétig).

4.3 Vizsgálati módszerek

4.3.1 Turbiditásmérés

A minták turbiditását a 400 nm-es hullámhosszon mért transzmittanciából (T) határoztam meg Perkin Elmer Lambda 1050 típusú spektrofotométer segítségével. A turbiditást (100-T%) formában adtam meg. A méréseket 25,0±0,1 °C-on végeztem

közvetlenül a mintakészítést követően valamint néhány esetben egy nap vagy egy hét elteltével is.

4.3.2 Elektroforetikus mobilitásmérés

A részecskék elektroforetikus mobilitását (u_ζ) Malvern Zetasizer Nano ZSP készülék segítségével mértem meg $25,0 \pm 0,1$ °C-on közvetlenül a mintakészítést követően. A készülék az M3-PALS technika alkalmazásával határozza meg a részecskék átlagos sebességét (v_E) adott elektromos térerő (E) esetén a mozgó részecskéken szórt fény és a referencia fénynyaláb frekvenciakülönbségéből. A mobilitás az $u_\zeta = v_E/E$ egyenlet alapján számítható. Általában az átlagos mobilitás értékekkel dolgoztam és ezt is ábrázoltam, de néhány esetben mobilitáseloszlást is mértem.

A transzparens minták esetén a mérést egy nap vagy egy hét elteltével megismételtem, de nem tapasztaltam számottevő eltérést az azonnal mért értékekhez képest.

4.3.3 Dinamikus fényszórásmérés (DLS)

A nanorészecskék átlagos, látszólagos hidrodinamikai átmérőjét (d_H) dinamikus fényszórásméréssel határoztam meg. A mérőállomás (Brookhaven Instruments) egy BI-200SM típusú goniométerből, egy BI-9000 AT típusú korrelátorból és egy Genesis MX488-1000 OPS lézerekből (1W) áll. A méréseket $\lambda=488$ nm hullámhosszú fényvel, $\theta = 90^\circ$ szórási szögnél, $25,0 \pm 0,1$ °C hőmérsékleten végeztem egy nappal és egy héttel a mintakészítést követően.

A részecskék látszólagos diffúziós együtthatóját (D_{app}) az intenzitás-intenzitás autokorrelációs függvény másodrendű kumuláns analízisével kapjuk meg. A részecskeméret pedig a Stokes-Einstein egyenlet alapján számítható: $D_{app} = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_H}$, ahol

T a hőmérséklet, k_B a Boltzmann állandó, η pedig a közeg viszkozitása.

Néhány esetben a részecskeméretet $\theta = 173^\circ$ szórási szögnél is meghatároztam a már említett Malvern Zetasizer Nano ZSP készülékkel, 10 mW He-Ne lézer alkalmazásával $\lambda=633$ nm hullámhosszon a visszaszóródást mérve (back-scattering). A vizsgált rendszerek esetén a részecskeméret nem függött az alkalmazott DLS technikától.

4.3.4 NTA technika

Az arany nanokompozitok részecskeméretének meghatározásához ún. „Nanoparticle Tracking Analysis” (NTA) módszert is alkalmaztam Nanosight LM10 készülékkel.

A mikroszkóp lézerrel (40 mW, $\lambda = 642$ nm) megvilágított mérőcellájában a részecskék mozgását egy CCD kamera segítségével követhetjük nyomon. A készített videókat NTA 3.1 szoftver segítségével dolgoztam fel és az egyedi részecskék látszólagos diffúziós együtthatóját a $D_{app} = \frac{\overline{(x,y)^2}}{4t}$ egyenletből határoztam meg, ahol x és y a két dimenziós koordináták, $\overline{(x,y)^2}$ az átlagos két dimenziós elmozdulás négyzete, t pedig a mozgás ideje. A részecskeméret szintén a Stokes-Einstein egyenlet alapján számítható. A technika nagy előnye, hogy az intenzitás és a részecskeméret független módon meghatározható, így az eltérő törésmutatójú nanorészecskék megkülönböztethetők.

A részecskék mozgásának megfelelő nyomon követéséhez azonban nagyon híg mintákra van szükség, tipikusan néhány száz részecske egy cm^3 mintában.

Ennek megfelelően az Au-PEI/tenzid diszperziókat százszorosra hígítottam a tenzid analitikai koncentrációjával megegyező koncentrációjú tenzidoldattal, majd ezt követően $0,22 \mu\text{m}$ pórusméretű szűrőn megsűríttem. A mintaadagolás előtt a mérőcellát izopropil-alkohollal tisztítottam és nagy tisztaságú nitrogént vezettem át rajta.

4.3.5 Spektrofotometria

A vízdoldható PSS/DTAB asszociátumok UV spektrumát Perkin Elmer Lambda 1050 UV/Vis/NIR típusú spektrofotométerrel detektáltam 25°C -on. A spektrumfelvételt $250\text{--}280$ nm hullámhossztartományban, $1,00$ cm úthosszú kvarcküvetében végeztem közvetlenül a mintakészítést követően és 24 óra múlva.

Az arany nanorészecskék analízisekor szintén Perkin Elmer Lambda 1050 UV/Vis/NIR típusú spektrofotométert alkalmaztam és a küvette is megegyezett, de a $320\text{--}1000$ nm hullámhossztartományt vizsgáltam. A mintától függően azonnal, néhány óra múlva, egy nap, illetve egy hét elteltével készítettem spektrumokat.

4.3.6 A PSS/DTAB elegyek felülúszóinak analízise (sűrűség, Na^+ -tartalom)

Egyes PSS/DTAB/NaCl rendszereket lecentrifugáltam közvetlenül a mintakészítés után Beckman Coulter Optima XPN-100 ultracentrifuga segítségével. A centrifugálást 25°C -on 2 órán keresztül $362\,000$ g alkalmazásával végeztem.

A felülúszók sűrűségét Anton Paar DMA 60 típusú rezgőcsöves sűrűségmérővel határoztam meg DMA 602 típusú mérőcellában mérve $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$ hőmérsékleten. A minták sűrűségét a $\rho_1 - \rho_2 = k(T_1^2 - T_2^2)$ összefüggés alapján számítottam, ahol ρ_1 és

ρ_2 a minta és a referencia sűrűsége, T_1 és T_2 a periódusidő. A k konstans egy ismert sűrűségű referenciarendszer (víz és levegő) mérésével határozható meg. Az abszolút sűrűség helyett a vízre vonatkoztatott relatív sűrűség értékeket ábrázoltam.

A nátriumtartalmat Jenway PFP7 típusú lángfotométerrel mértem NaCl oldatokra végzett kalibráció alkalmazásával. A centrifugált diszperziók felülúszójának PSS tartalma UV spektrofotometriás mérésekkel nem volt detektálható.

4.3.7 Infravörös spektroszkópia (ATR-FTIR)

A spektrumokat MCT (higany-kadmium-tellurid) detektorral és 'Golden Gate' gyémánt ATR mérőfejjel felszerelt Varian 2000 (Scimitar Series) típusú FTIR készülékkel (Varian Inc, US) rögzítettük. A csillapított teljes reflexiós (ATR) mérés előnye, hogy a minta külső rétege vizsgálható például infravörös spektroszkópiával minimális mintaelőkészítéssel. A frissen leválasztott PSS/DTAB/NaCl csapadékokat az ATR kristályra helyeztük, majd egy zafír szerszámmal nyomást gyakoroltunk rá, hogy tökéletes legyen az érintkezés a minta és a mérőfej között. Az Au/PEI/SDS diszperziók és az SDS oldat 3 μ l-es részletét levegőn szárítottuk az ATR kristályra a mérést megelőzően. A spektrumfelvétel során 64 ciklust rögzítettünk, 2 cm^{-1} felbontással.

4.3.8 Kiszögű röntgenszórás mérés (SAXS)

A kiszögű röntgenszórás méréseket a CREDO berendezéssel mértük [126]. A frissen leválasztott nedves csapadékokat kb. 1,5 mm külső átmérőjű és 0,01 mm falvastagságú boroszilikát mintatartó kapillárisba helyeztük. A kapillárisokat egy üveg dugóval kétkomponensű epoxi ragasztó segítségével zártuk le mielőtt a vákuum kamrába tettük. A Cu K_λ röntgensugarait GeniX^{3D} Cu ULD röntgenágyúval állítottuk elő, mely FOX^{3D} parabolikus tükröket (Xenocs SA) tartalmaz. A sugárzást három rés (pinhole) segítségével fókuszáltuk a mintára. A szórt sugarakat Pilatus-300k CMOS hibrid pixel detektorral (Dectris Ltd.) detektáltuk 408 mm távolságra a mintától. Ilyen módon a 0,26 és 6,6 nm^{-1} szórési változó (q) tartományt tudtuk detektálni. A szórési változó az alábbi egyenlettel definiálható: $q=4\pi\sin\theta/\lambda$, ahol 2θ a szórési szög és $\lambda=0,154$ nm a röntgen sugárzás hullámhossza. A szórési mintázatot több rövid expozíció alkalmazásával rögzítettük, így lehetőség nyílt a szisztematikus hibák (pl. háttérsugárzás) kiszűrésére. A szórési mintázatokot a berendezéshez tartozó szoftver segítségével korrigáltuk és kalibráltuk. Az egy dimenziós szórési görbéket pedig a szórési mintázat azimutális átlagolásával kaptuk meg.

4.3.9 Kötési izoterma meghatározása

A kötési izotermákat mágneses magrezonancia (NMR) spektroszkópiai mérésekkel határoztuk meg. Ehhez állandó 2,4 mM PSS koncentráció mellett különböző tenzidkoncentrációjú PSS/DTAB elegyeket készítettünk 1:1 keverés alkalmazásával 100 mM, illetve 600 mM NaCl jelenlétében. Oldószerként D₂O-t használtunk. Az elegyeket 24 óra elteltével Beckman Coulter Optima XPN-100 Ultracentrifuga segítségével 362 000 g alkalmazásával 2 órán át centrifugáltuk 25 °C-on. A felülúszókat 0,1 μm pórusméretű szűrőn szűrtük az NMR mérések előtt. A spektrumfelvételt 400 MHz ¹H frekvenciájú Varian NMR készülékkel végeztük. A mintákat 4 s mérési és 20 s ismétlési idővel vizsgáltuk miután 25 °C-on 30 percig termosztáltuk. Az egyensúlyi DTAB koncentrációt az alkilánc CH₂-csoportjai proton jelének integrálásával kaptuk meg glicin belső standard alkalmazásával. A PSS molekulákon kötött DTAB mennyiségét a $\beta = (C_{DTAB} - c_{e,DTAB}) / c_{PSS}$ egyenlettel határoztuk meg, ahol c_{DTAB} az analitikai és $c_{e,DTAB}$ az egyensúlyi tenzidkoncentrációt, míg c_{PSS} a PSS monomer koncentrációját jelöli.

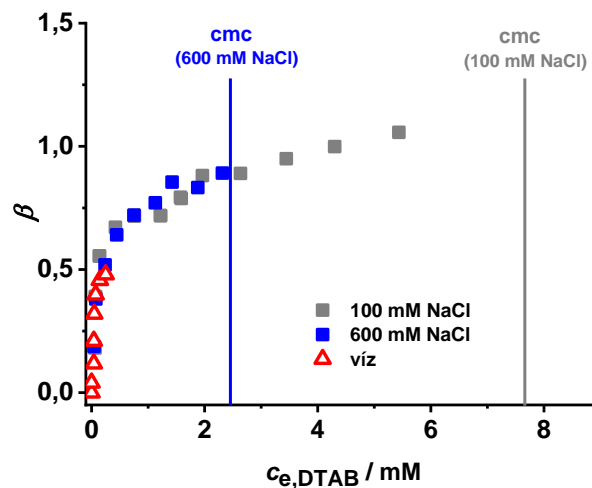
4.3.10 Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A TEM mérésekhez az arany diszperziókat szén bevonatú mikrogridekre cseppentettük fel. Az egyszerű analízist Philips CM 20 (200kV) típusú mikroszkóppal végeztük, míg a nagyfelbontású képek készítéséhez JEOL 3010 (300kV, felbontás: 0,17 nm) valamint FEI THEMIS 200 mikroszkópot (0,09 nm felbontás) használtunk.

5 Eredmények és értékelésük

5.1 A hígítás hatása a P/T asszociációra

A nagymértékű hígítás hatását a PSS/DTAB/NaCl rendszeren tanulmányoztam. A 11. ábrán láthatók a PSS/DTAB kötési izotermái különböző sókoncentrációk mellett. A vízben mért adatok az irodalomból származnak [66] és tenzidion-szelektív elektróddal készültek, így csak $\beta \sim 0,6$ -ig tudták jellemezni a kötődést, mert felette a komponensek kölcsönhatásba léptek az elektródmembránnal. A NaCl jelenlétében mért izotermákat ezzel szemben NMR méréssel határoztuk meg a PSS/DTAB asszociátumok centrifugálással történő elválasztását követően.

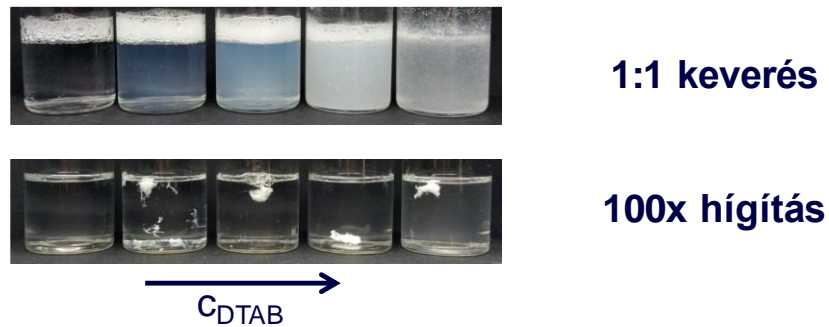


11. ábra. A kötött DTAB mennyisége (normalizálva a PSS monomerek számára, β) az egyensúlyi tenzidkoncentráció függvényében különböző NaCl koncentrációk mellett. A vízben mért adatok a 66. hivatkozásból származnak.

A három izoterma kezdeti szakasza egy görbére esik, tehát a kötődés jellege mindhárom közegben hasonló. A PSS esetén az aromás gyűrűk miatt kooperatív tenzidkötődés alakul ki. A NaCl koncentrációjának növelésével egyre csökken a DTAB kritikus micellaképződési koncentrációja (cmc), ezért egyre kevesebb a maximális kötött DTAB mennyisége. A kötési izotermán látszik, hogy 600 mM NaCl esetén már nem tud annyi DTAB kötődni a polimerhez, hogy annak töltéseit teljesen kompenzálja és elérjük a fázisszeparációs tartományt ($\beta > 1$). Így ebben az esetben egyensúlyi egyfázisú rendszer, homogén P/T oldat állítható elő.

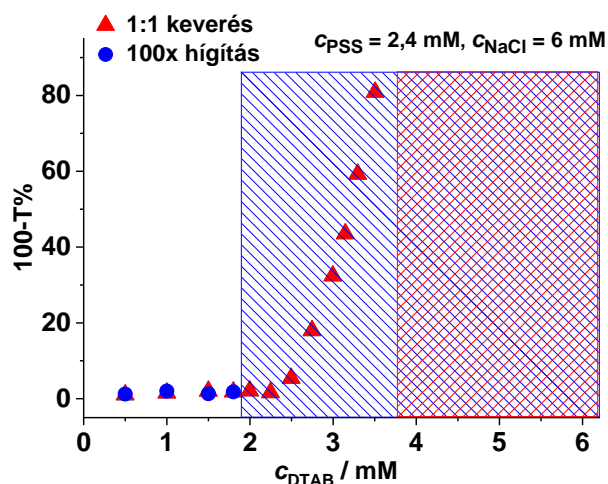
A 600 mM NaCl-ban előállított tömény PSS/DTAB oldat százszoros hígítását vizsgáltam és összehasonlítottam az azonos végkoncentrációjú híg PSS/NaCl és DTAB/NaCl oldatok 1:1 térfogatarányú elegyítésével készített mintákkal.

A 12. ábrán látható a különböző módszerrel előállított PSS/DTAB/NaCl elegyek képe. Százszoros hígítás esetén gumyszerű csapadék megjelenését tapasztaltam, míg az 1:1 keverés enyhén turbid diszperzió vagy pelyhes csapadék képződését eredményezte.



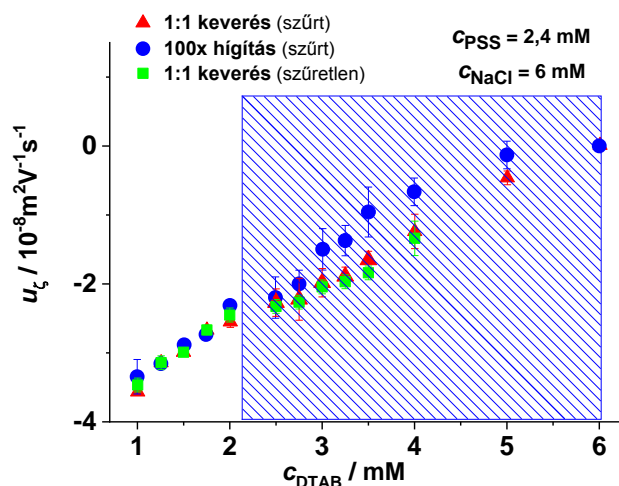
12. ábra: A különböző módszerrel előállított PSS/DTAB/NaCl minták fényképe a tenzidkoncentráció függvényében. ($C_{DTAB}=1; 2; 3; 4; 6$ mM; $C_{NaCl}=6$ mM, $C_{PSS}=2,4$ mM)

Az eltérő vizuális megjelenésen túl, a 100x hígítás szélesebb tenzidkoncentráció tartományban okozta csapadék képződését, mint a másik előállítási módszer. Ezek a csapadékok néhány esetben (1,5-2 mM DTAB) egy napon belül feloldódtak, de $C_{DTAB} \geq 2,25$ mM tenzidkoncentráció esetén oldódásuk egy hét elteltével sem tapasztalható. A turbiditást vizsgálva a tenzidkoncentráció függvényében (13. ábra) szintén azt láthatjuk, hogy százszoros hígítás esetén 2 mM-nál nagyobb tenzidkoncentráció kétfázisú rendszert eredményez, míg az 1:1 keverés alkalmazásakor csak a turbiditás kezd nőni és a csapadék csak 4 mM DTAB koncentrációnál jelenik meg.



13. ábra: A különböző módszerrel előállított minták turbiditása a tenzidkoncentráció függvényében. A satírozott területek a kétfázisú tartományt jelzik a kétféle előállítási módszer esetén.

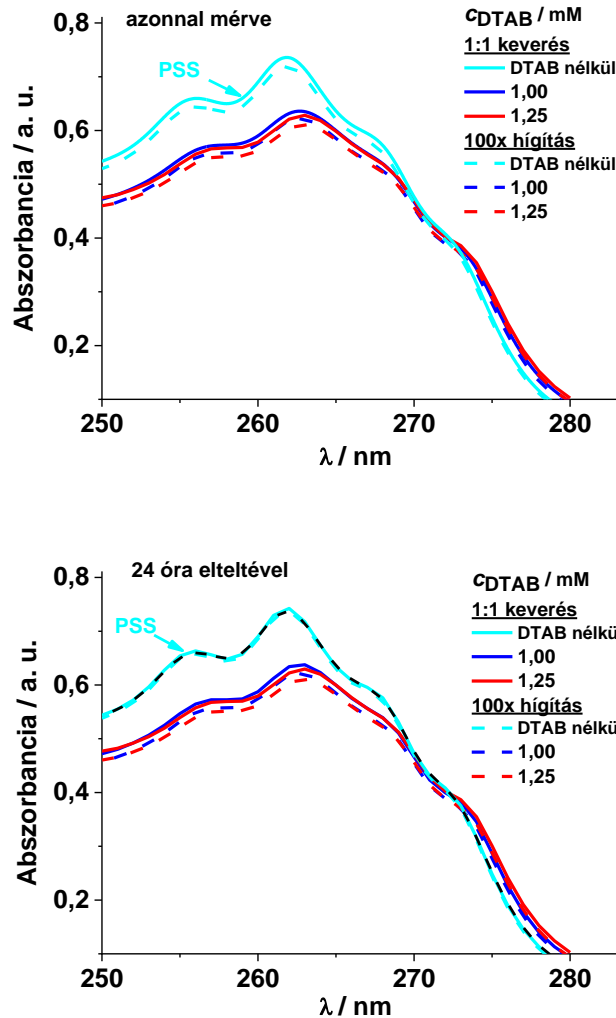
Mivel csapadék jelenlétében nem megbízható a mobilitásmérés így a mintákat $0,45 \mu\text{m}$ pórusméretű cellulóz-acetát szűrőn szűrtem a mérés előtt. Az összehasonlíthatóság miatt a szűrést az egyfázisú minták esetén is elvégeztem. Az elektroforetikus mobilitás kis és nagy DTAB koncentrációknál a kísérleti hibán belül azonos a különböző módszerek esetén (14. ábra). Azonban 2,5-4 mM között a 100x hígítással készült minták mobilitásának abszolút értéke valamivel kisebbnek bizonyult a másik módszerrel előállított rendszerekéhez képest. Az 1:1 keveréssel előállított, csapadékot nem tartalmazó elegyek mobilitását szűrés nélkül is meghatároztam, ami jól egyezett a szűrt minták esetén mért értékekkel.



14. ábra: A különböző módszerrel előállított minták elektroforetikus mobilitása a tenzidkoncentráció függvényében. A sátrózott terület a kétfázisú tartományt jelzi 100x hígítás esetén.

A kétféle előállítási módszer közt tapasztalt különbségek oka lehet az elegyítés kezdetén fellépő jelentős különbség a lokális koncentráció gradiensekben, különös tekintettel az elektrolit gradiensére. Az irodalomban leírtak szerint a PSS molekulák UV spektruma érzékeny a konformáció megváltozására [70]. A két keverési módszer esetén elképzelhető, hogy a PSS molekula eltérő konformációjú. Ez az eltérés már az egyfázisú rendszerekben is kialakulhat, amikor vizuális különbség még nincs a két előállítási módszer közt. Az UV spektrumok felvételét csak kismértékű tenzidkötődés mellett végeztem el, amikor mindkét keverési módszer esetén a PSS/DTAB asszociátumok transzparens oldata képződött ($c_{DTAB} < 1,5 \text{ mM}$). A 15. ábrán látható, hogy DTAB jelenlétében a polimer abszorpciós maximuma nagyobb hullámhosszak felé tolódik és az intenzitása is csökken. Az irodalomban PSS/TTAB rendszeren végzett vizsgálatokkal megmutatták, hogy a csúcsmaximum eltolódása a polimer konformációváltozásához (aromás gyűrűk kölcsönhatása) rendelhető [70]. A 100x hígítás hatását önmagában a polimerre is megvizsgáltam. Azonnali spektrumfelvétel esetén a tömény PSS/NaCl oldat 100x hígításával készült minta spektruma is eltér a híg PSS és NaCl oldat elegyítésével előállított mintáétól (15. ábra fent). Azonban ez az eltérés 24 óra elteltével (15. ábra lent) már nem látszik. A polimer tömény sós környezetben zsugorodottabb, gombolyagszerű szerkezetű, perzisztenciahossza rövidebb. Kis ionerősség mellett viszont a PSS molekulák megnyúltabb konformációt vesznek fel. A 100x hígítás folyamán lokálisan nagyobb maradhat a sókoncentráció, kezdetben ezért látunk különbséget, de egy nap alatt

a polimerlánc relaxál és eléri (kvázi)egyensúlyi állapotát. Amennyiben tenzid is van a rendszerben szintén kicsi, de jól reprodukálható eltérés látható a kétféle módon előállított minták spektrumában, ez az eltérés viszont egy nap múltán is megmarad.

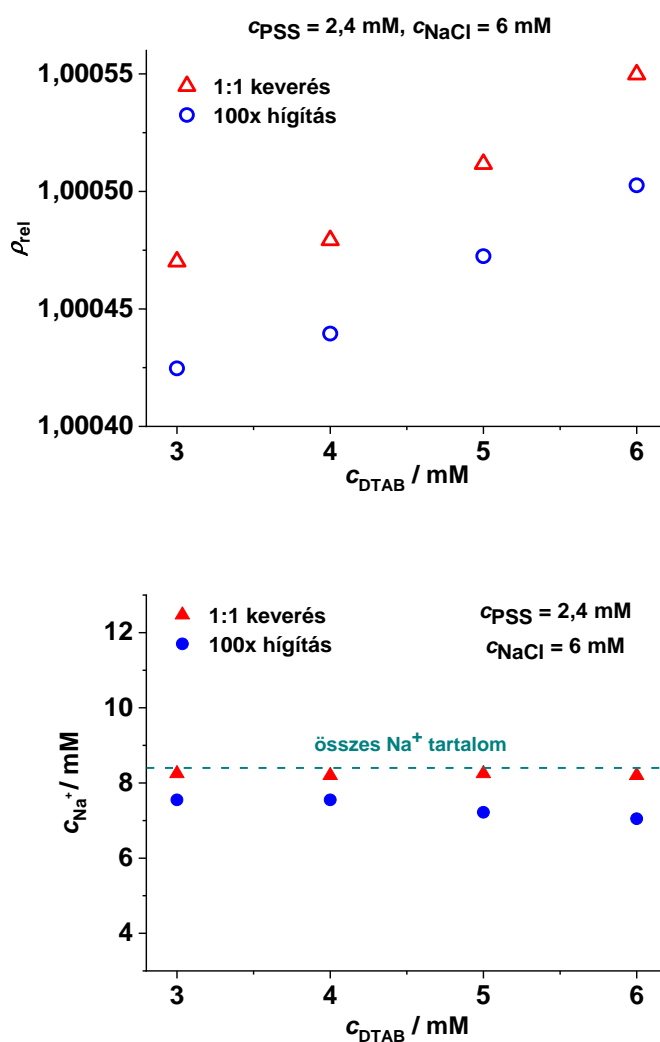


15. ábra: A különböző módszerrel előállított egyfázisú minták UV spektrumai előállításuk után azonnal (fent) és 24 óra elteltével (lent) mérve ($c_{\text{PSS}} = 2,4 \text{ mM}$, $c_{\text{NaCl}} = 6 \text{ mM}$).

A tenzidkötődés hatására kisebb lesz a polimerlánc mozgékonyága így tenzid jelenlétében már nem tud olyan gyorsan relaxálni, az egyensúlyi konformáció kialakulása kinetikailag gátolt. Ezek alapján valószínűleg a nagyobb DTAB koncentrációnál megjelenő csapadékok különbözősége is a polimer konformációváltozásának köszönhető.

Ha az eltérő lokális sókoncentráció gradiensek miatt képződnek eltérő jellegű csapadékok és kinetikailag gátolt konformációk, akkor a felülúszók ioneloszlása is különböző lehet. Ennek felderítése érdekében a turbid, illetve csapadékos minták

centrifugálását követően analizáltam a felülúszókat. (A felülúszóknak már nem volt UV spektrofotometriásan detektálható PSS tartalma.) A százszoros hígítással előállított minták felülúszóinak relatív sűrűsége valamint nátrium-ion tartalma kisebb, mint az 1:1 keveréssel készültké (16. ábra). Ez azt támasztja alá, hogy a 100x hígítás során keletkező ragacsos csapadék több elleniont zár magába, mint 1:1 keverés esetén, és a tapasztalt különbségeket az elektrolit kezdeti, jelentősen eltérő koncentrációgradiense okozza.

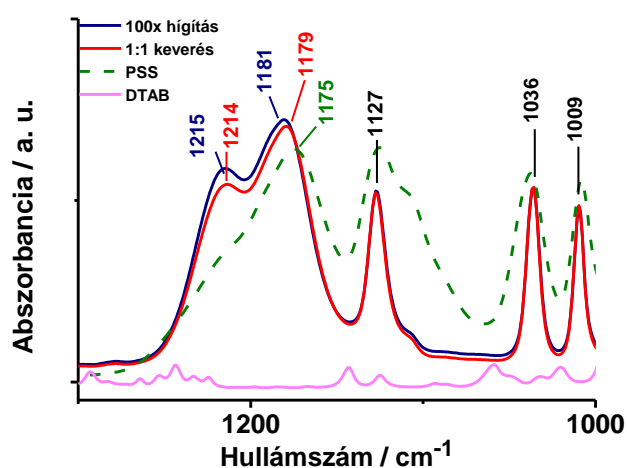


16. ábra: A különböző módszerrel előállított minták felülúszóinak relatív sűrűsége (fent) és Na^+ tartalma (lent) a tenzidkoncentráció függvényében.

Annak szemléltetésére, hogy nem a polimer vagy a tenzid koncentrációgradiense okozza a tapasztalt jelenségeket hasznos lenne a 100x hígítás elvégzése 6 mM-os NaCl oldatban. Ilyen körülmények között azonban nem készíthető tömény PSS/DTAB oldat a szükséges koncentráció tartományban. Ekkor ugyanis csapadék vagy gél képződik, amely százszoros mennyiségű 6 mM-os NaCl oldat hozzáadásakor nem oldódik fel még egy hét

elteltével sem. Az oldatképződés ilyen körülmények között kinetikailag gátolt, valószínűleg az irreverzibilis tenzidkötődés miatt.

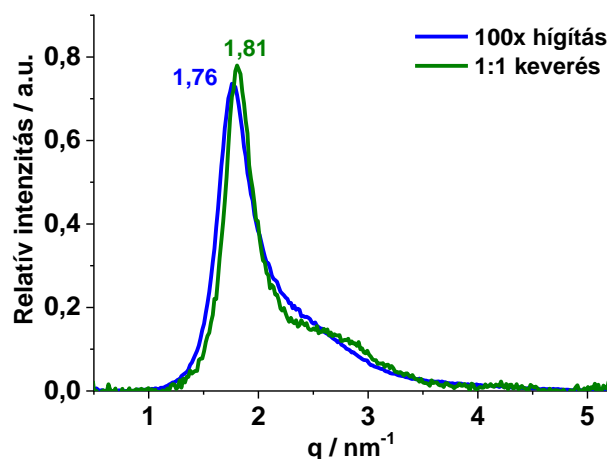
A kétféle módszerrel előállított csapadékok szerkezetét csillapított teljes reflexiós infravörös spektroszkópiával (ATR-FTIR) és kisszögű röntgenszórás (SAXS) mérésekkel jellemeztük. Az ún. ujjlenyomat tartományban a PSS sávjainak kicsi, de jól reprodukálható változását láthatjuk (17. ábra), ami a S-O vegyértékrezgéshez rendelhető [127]. A százszoros hígítással előállított csapadék esetén a csúcsok szélesebbek, illetve a csúcspozíció nagyobb hullámszámok felé tolódik, mint a másik esetben, ami lazább, rendezetlenebb szerkezetre utal.



17. ábra: A szilárd PSS és DTAB, valamint a különböző módszerekkel előállított PSS/DTAB/NaCl precipitátumok ATR-FTIR spektrumai.

($c_{\text{DTAB}} = 5 \text{ mM}$, $c_{\text{PSS}} = 2,4 \text{ mM}$, $c_{\text{NaCl}} = 6 \text{ mM}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

A PSS/DTAB csapadékok kisszögű röntgenszórás görbéi igen összetettek, széles csúcsokkal, ami nem-lamelláris struktúrára utal. Ez a megfigyelés összhangban áll Sitar és munkatársai közleményével [69], akik megállapították, hogy a PSS/DTAB komplex szerkezete sokkal rendezetlenebb, mint a jellemzően hexagonális PSS/CTAB komplexé. Ennek ellenére láthatók kis különbségek a kétféle módon kialakult csapadékok között. A SAXS mérések szintén azt mutatják, hogy 100x hígítás esetén a csapadék amorfabb szerkezetű (kisebb a csúcspozíció és nagyobb a periodicitás).



18. ábra: A különböző módon előállított PSS/DTAB/NaCl csapadékok egydimenziós röntgenszórási képei ($c_{\text{DTAB}} = 5 \text{ mM}$, $c_{\text{PSS}} = 2,4 \text{ mM}$, $c_{\text{NaCl}} = 6 \text{ mM}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

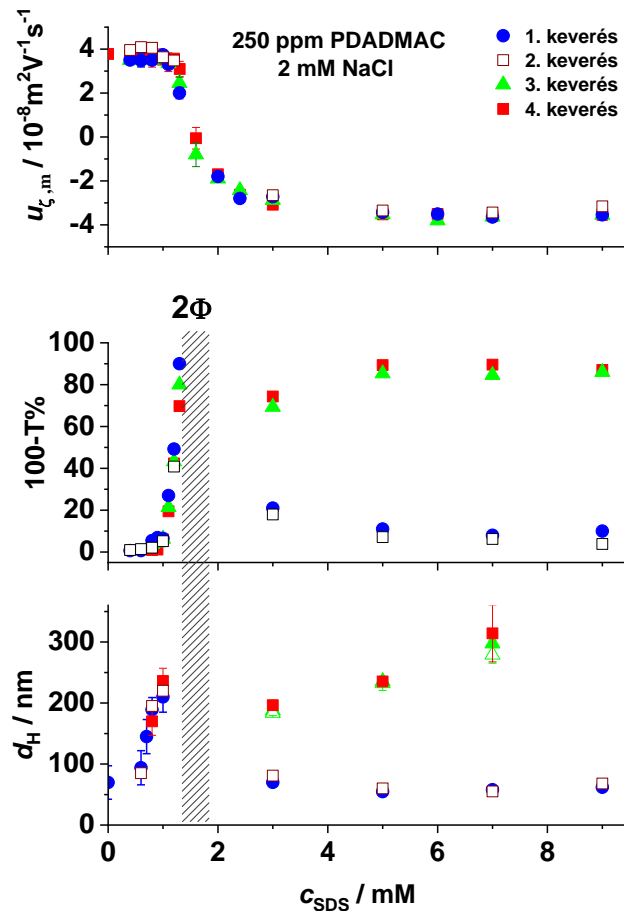
Összefoglalva az eddigi eredményeket, a százszoros hígítás során keletkező csapadék tehát lazább, amorfabb, és több elektrolitot zár magába. A hígítás hatását úgy értelmezhetjük, hogy a pillanatszerűen bekövetkező nagy lokális ionerősségváltozás hatására hirtelen megnő a kötött tenzid maximális mennyisége, csökken a PSS/DTAB részecskék oldhatósága így fázisszeparáció történik. Ebben az esetben a polimerláncok nem tudnak olyan szorosan rendeződni, mint az 1:1 keverés esetén, mert konformációjuk zsugorodottabb. Mivel a P/T asszociátumok kezdeti lokális koncentrációja is nagy, így abban a koncentrációtartományban is fázisszeparáció tapasztalható, ahol 1:1 keverés esetén nem. Kis ionerősség mellett nagyobb a taszítás az egyes polimerláncok közt, a láncok megnyúltabbak (nagyobb perzisztenciahossz), jobban egymás mellé tudnak rendeződni, ezáltal kompaktabb szerkezetű csapadék alakulhat ki.

A hígítás nem magyarázható egyszerű összetételváltozással és az ehhez tartozó fázisdiagramokkal, a lokális koncentráció gradiensek miatt nemegyensúlyi hatások is érvényesülnek.

A samponok leöblítésekor a hígulás hatására kicsapódó, majd a hajszálakra rakódó vegyületek felelősek a kozmetikum előnyös tulajdonságaiért így a hígítás hatásának részletes leírása ipari szempontból is jelentős.

5.2 A polielektrolit és a NaCl lokális koncentráció gradiensének hatása

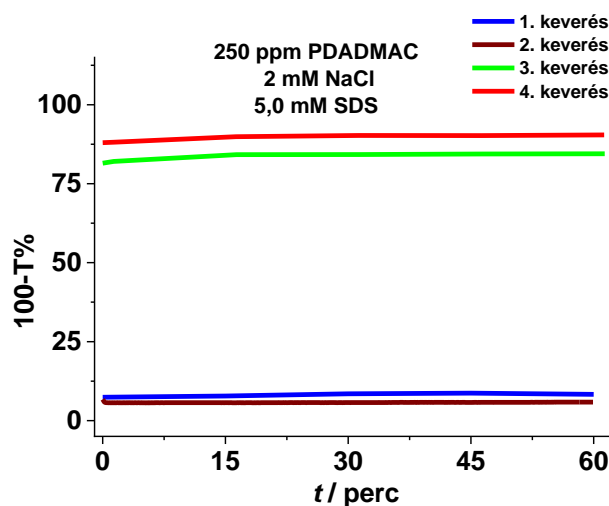
Az elegyítés során kialakuló lokális inhomogenitások nagyban befolyásolhatják a rendszer tulajdonságait, amit a hígítás hatására vonatkozóan már bemutattam. Az inhomogenitások szerepének pontosabb megértéséhez az egyes komponensek koncentráció gradiensének független és szisztematikus vizsgálatára van szükség. Ennek érdekében a polielektrolit és az elektrolit gradiensének hatását vizsgáltam. Négyféle keverési módszert alkalmaztam a PDADMAC/SDS/NaCl elegyek esetén. Az első keverés (*minimális gradiensek*) során minimálisak voltak a koncentrációgradiensek, híg PDADMAC/NaCl oldatot elegyítettem híg SDS/NaCl oldattal. A második keverési módszer (*jelentős NaCl koncentráció gradiens*) során tömény NaCl oldatot és híg polimert adtam szimultán a híg tenzid oldathoz. A harmadik módszernél (*jelentős PDADMAC koncentráció gradiens*) tömény polimert adtam híg tenzidoldathoz, miközben mindkét komponens tartalmazott NaCl-ot. A negyedik módszer (*jelentős PDADMAC és jelentős NaCl koncentráció gradiens*) során pedig tömény polimer/ NaCl oldatot adtam a sót nem tartalmazó tenzid oldathoz.



19. ábra: A különböző módon előállított PDADMAC/SDS/NaCl minták elektroforetikus mobilitása, turbiditása és hidrodinamikai átmérője a tenzidkoncentráció függvényében. A sátirozott terület a fázisszeparációs tartományt jelöli, mely független a keverési módszertől.

A 19. ábrán látható, hogy a tenzidkoncentráció növelésével a minták mobilitása csökken, turbiditásuk és részecskeméretük pedig nő, míg elérjük a fázisszeparációs tartományt. A fázisszeparáció előtt, polielektrolit feleslegben a keverési módszer nem befolyásolta számottevően a 19. ábrán feltüntetett tulajdonságokat. A fázisszeparációs tartománynál nagyobb tenzidkoncentrációk esetén (tenzidfelesleg) azonban a tömény polimer oldat (3. és 4. keverés) alkalmazásával készült elegyek turbiditása és részecskemérete jelentősen eltér a híg polimeroldat (1. és 2. keverés) felhasználásával készült elegyekétől. A kísérleti eredményekből látszik, hogy elegendően nagy tenzidkoncentráció esetén áttöltött P/T aggregátumok kinetikailag stabil diszperziója képződik. Tömény polimeroldat alkalmazása sokkal nagyobb méretű részecskék keletkezéséhez vezet, mint az 1. és 2. keverés.

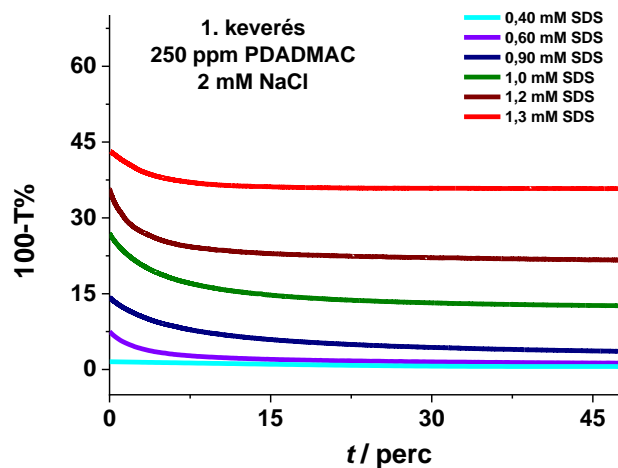
A keletkező részecskék mérete a keverés kezdetén kialakuló PDADMAC/SDS nanofázisok lokális koagulációjának sebességétől függ. A mérések alapján a vizsgált koncentráció tartományban ezt, és így a részecskeméretet elsődlegesen a polimer koncentráció gradiense határozza meg, míg az elektrolit gradiensek számottevő hatása nincs.



20. ábra: A különböző módon előállított PDADMAC/SDS/NaCl minták turbiditásának időfüggése tenzidfeleslegben.

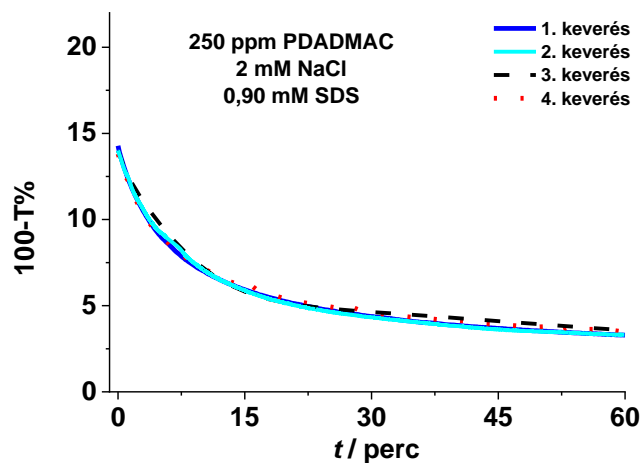
A tenzidfeleslegben képződő diszperziók kinetikai stabilitását a 20. ábra is szemlélteti. A minták turbiditása időben nem változik, az 1. és 2. keverési módszer esetén állandó kis turbiditást mértem, míg a 3. és 4. módszernél a nagyobb turbiditás is állandó maradt. A 3. és 4. módszer közt csak kis eltérés tapasztalható, ez alapján a nagyméretű részecskék keletkezése egyértelműen a nagy kezdeti polimer koncentráció gradienssel magyarázható. A keverést követően azonnal kialakul az áttöltött P/T részecskék diszperziója.

A tenzidfeleslegben tapasztaltaktól eltérően polielektrolit feleslegben a P/T elegyek turbiditása időben nem mindig állandó. Nagyon kis SDS koncentrációk esetén (<0,6 mM) a turbiditás nem változik, ekkor a P/T asszociátumok termodinamikailag stabil oldata képződik. Nagyobb SDS koncentráció (0,6-1,3 mM) mellett viszont a kezdeti turbiditás értékek meredeken csökkenni kezdenek (21. ábra).



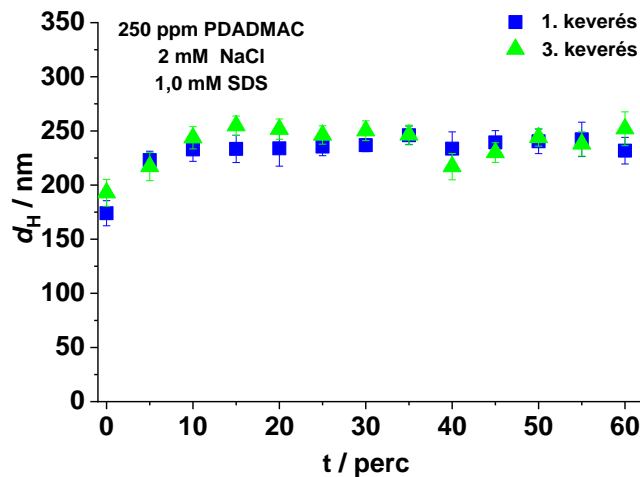
21. ábra: Az 1. keveréssel előállított PDADMAC/SDS/NaCl minták turbiditásának időfüggése polielektrolit feleslegben különböző tenzidkoncentrációk mellett.

A turbiditás csökkenése keverési módszertől függetlenül tapasztalható a 0,6-1,3 mM tenzidet tartalmazó minták esetén, amit egy esetben a 22. ábra szemléltet.



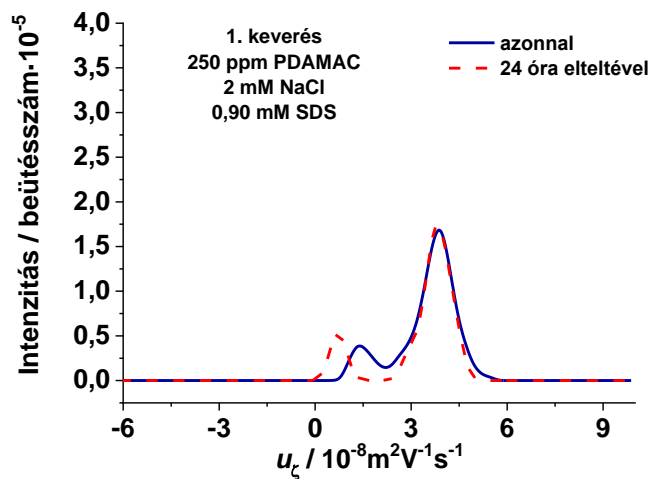
22. ábra: A különböző módon előállított PDADMAC/SDS/NaCl minták turbiditásának időfüggése polielektrolit feleslegben.

A tapasztalt jelenség elvben magyarázható a kezdetben képződő nagyobb aggregátumok kiüledésével (szedimentáció) és/vagy szétesésével (dezaggregáció). Ebben az esetben viszont idővel a részecskeméret csökkenését kellene tapasztalnunk. A 23. ábra alapján azonban a részecskeméret egy kis kezdeti növekedést követően időben gyakorlatilag nem változik.



23. ábra: A különböző módon előállított PDADMAC/SDS/NaCl asszociátumok hidrodinamikai átmérőjének időfüggése polielektrolit feleslegben.

Egy másik érdekes jelenség, hogy egyes minták polielektrolit feleslegben bimodális bimodális elektroforetikus mobilitás eloszlással jellemezhetők (24. ábra). Ebből azt láthatjuk, hogy a jelentős töltésű részecskék mellett közel semleges asszociátumok is jelen vannak.

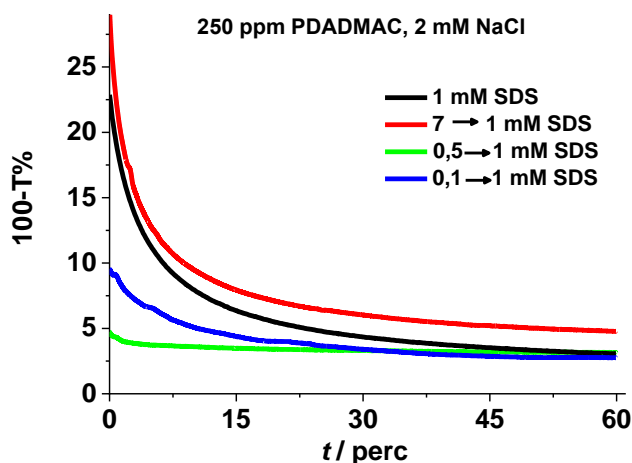


24. ábra: Az 1. módszerrel előállított PDADMAC/SDS/NaCl minta bimodális elektroforetikus mobilitás eloszlás függvényei polielektrolit feleslegben.

A tapasztalt jelenség egyik magyarázata lehet, hogy a tenzidionok specifikus kölcsönhatást alakítanak ki a polimer töltött csoportjaival, de a kevés tenzid rendkívül inhomogén módon oszlik el a különböző méretű polimerláncok közt. Mivel a nagyobb láncok esetén jóval nagyobb a tenzidkötődés hajtóereje így kialakulnak sok kötött

tenzidet tartalmazó, nagyméretű, közel semleges asszociátumok, illetve lesznek kevés tenzidet tartalmazó pozitív ösztöltésű részecskék is. A tenzidionok polimerláncok közti újraeloszlása figyelhető meg a turbiditás csökkenésén keresztül. Ez azonban egy nagyon lassú cserefolyamat, mert kicsi az egyensúlyi SDS koncentráció és a polimerhez kötött SDS mozgékonyasága lecsökken. Ezen felül a PDADMAC/SDS asszociátumok kompakt szerkezete is indokolja a lassú cserét [128-131].

Ezt a hipotézist igazolandó kidolgoztam egy kétlépéses mintaelőállítási módszert is, melynek során a végső 1 mM-os tenzidkoncentrációt két jól elkülönülő lépésben értem el konstans polimer és elektrolitkoncentráció mellett. Két minta esetén kezdetben 0,1 mM és 0,5 mM SDS koncentrációt állítottam be majd egy nap elteltével tömény SDS oldat adagolásával megnöveltem azt. Ezekben az esetekben a turbiditás kisebb mértékben változott (25. ábra), mint az egy lépéses előállításnál (25. ábra fekete). 0,5 mM kiindulási tenzidkoncentráció mellett kisebb a részecskék ösztöltése, mint a polielektrolit molekuláké, így a második lépésben adagolt tenzid sokkal homogénebb módon oszlik el a polimerláncokon. Amikor 0,1 mM a kiindulási tenzidkoncentráció, az asszociátum töltése jóval nagyobb, a tenzidionok kezdeti eloszlása is heterogénebb. Így jelentősebb turbiditáscsökkenés tapasztalható mint a 0,5 mM kiindulási tenzidkoncentráció esetén, de kisebb mértékű, mint az egy lépéses keverésnél.

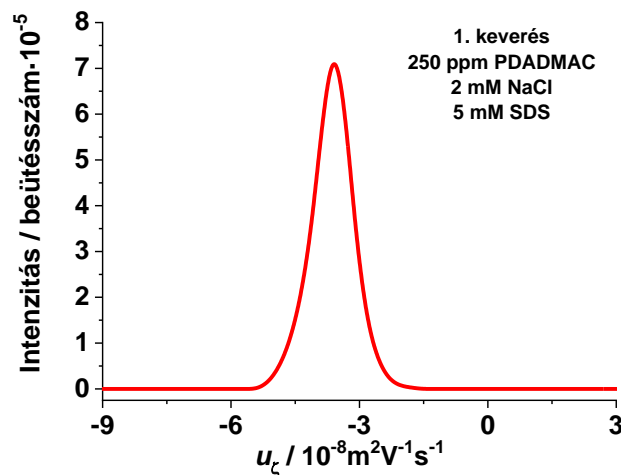


25. ábra: Két lépésben előállított, azonos végső tenzidkoncentrációjú PDADMAC/SDS/NaCl minták turbiditásának időfüggése.

7 mM-os kiindulási SDS koncentráció mellett a hígítást 250 ppm-es PDADMAC (NaCl) oldattal végeztem. Ebben az esetben hasonló volt a turbiditás kezdeti értéke és a turbiditáscsökkenés, mint az egy lépéses módszer esetén. A kiindulási mintában (7 mM

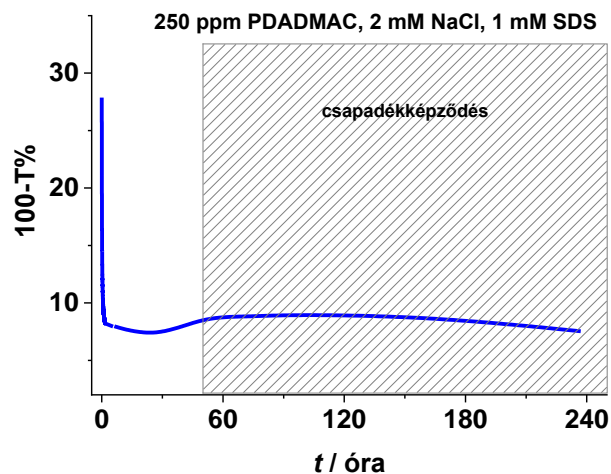
SDS) a sok tenzid homogén módon tudott kötődni a kevés polimerhez (a polimerláncok telítettek), azonban a polimeroldat hozzáadása nagyon inhomogén tenzideloszlást eredményezett. Az SDS molekulák cseréje a P/T asszociátumok között nagymértékű turbiditáscsökkenést eredményezett.

Fontos megjegyezni, hogy tenzidfeleslegben nem várható a tenzidionok hasonló cseréje, hiszen a polielektrolit összes töltése gyorsan kompenzálódik, erre utal a monomodális mobilitás eloszlás (26. ábra), és a turbiditás időbeli állandósága.



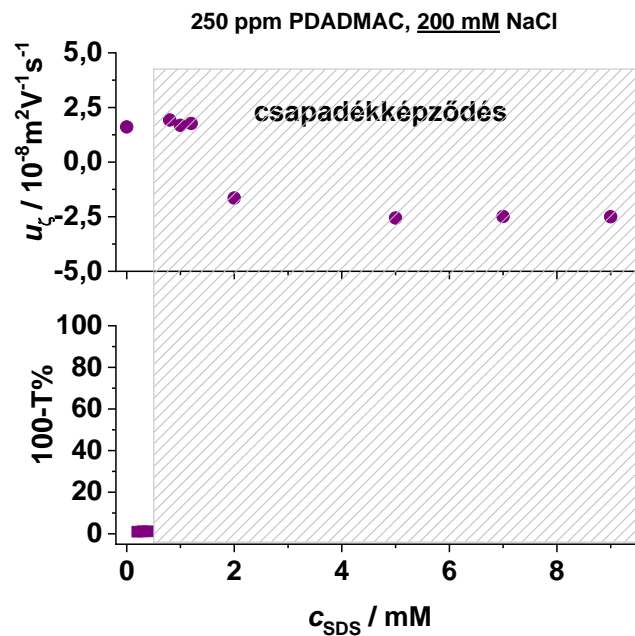
26. ábra: Az 1. keveréssel előállított PDADMAC/SDS/NaCl minta monomodális elektroforetikus mobilitás eloszlás függvénye tenzidfeleslegben.

A turbiditásmérések alapján tehát polielektrolit feleslegben a tenzid kezdeti inhomogén eloszlása, majd a tenzidmolekulák lassú cserefolyamata figyelhető meg. A folyamat azonban nem vezet egyensúlyra, mert a tenzidmolekulák mozgékonyasága a P/T részecskékben lecsökken [128-131], a tenzid kioldódása kinetikailag gátolt. A 27. ábrán látható, hogy néhány nap elteltével a turbiditás nőni kezd és kevés, apró szemcsés csapadék képződik. A nagyméretű, sok kötött tenzidet tartalmazó asszociátumok lassú aggregációja figyelhető meg. Ez a PDADMAC egyfajta frakcionálódásának tekinthető, a tényleges egyensúlyi állapot és összetétel kialakulása viszont nem bizonyítható.



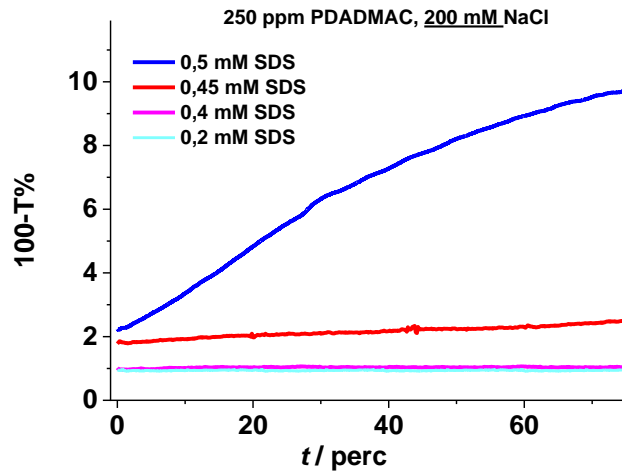
27. ábra: Egy PDADMAC/SDS/NaCl minta turbiditásának hosszú távú időfüggése polielektrolit felesleg esetén

Amennyiben a végső NaCl koncentrációt megnöveljük 2 mM-ről 200 mM-ra úgy a kétfázisú tartomány kiszélesedik (28. ábra). Ekkor jelentős tenzidfeleslegben is csapadék képződik, nem állítható elő kinetikailag stabil diszperzió, mert tömény NaCl oldatban az SDS oldhatósága rossz.



28. ábra: A PDADMAC/SDS/NaCl minták elektroforetikus mobilitása és turbiditása a tenzidkoncentráció függvényében 200 mM NaCl jelenlétében az előállítást követően.

Polielektrolit feleslegben pedig nem tapasztalható a turbiditás csökkenése (29. ábra), mert a jelentős ionerősség leárnyékolja a polimer töltéseit, így az SDS eloszlása már kezdetben is sokkal homogénebb.

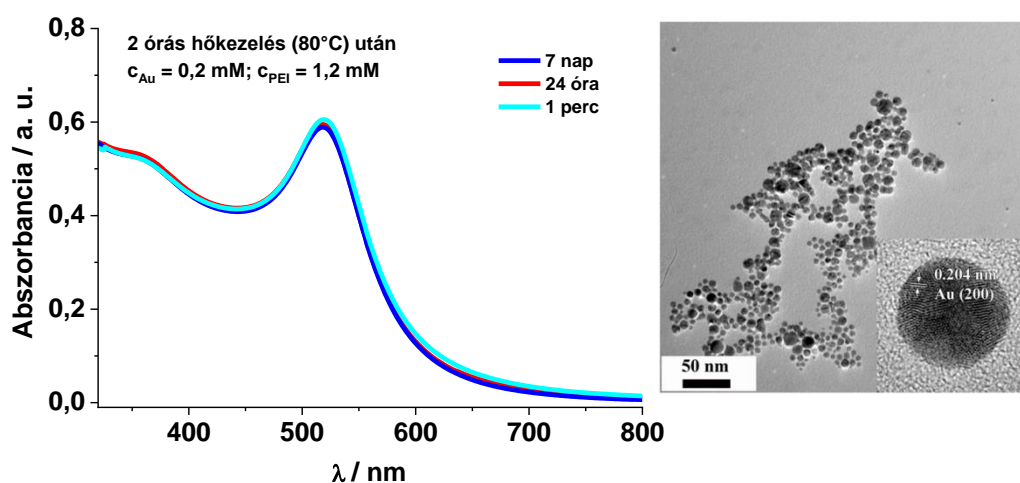


29. ábra: Különböző tenzidkoncentrációjú minták turbiditásának időfüggése 200 mM NaCl jelenlétében tenzidfeleslegben.

Megállapíthatjuk, hogy a lokális koncentrációgradiensek jelentős mértékben képesek befolyásolni a képződő polimer/tenzid rendszerek tulajdonságait. Kétféle nemegyensúlyi jelenség figyelhető meg a PDADMAC/SDS/NaCl elegyekben. Tenzidfeleslegben pillanatok alatt kolloid diszperzió képződik, a diszpergált részecskék méretét elsődlegesen a polielektrolit koncentráció gradiense határozza meg. Ezzel szemben polielektrolit feleslegben egy másik nemegyensúlyi jelenség figyelhető meg, az egyensúlyi állapot extrém lassú közelítése. Ennek oka a kezdeti inhomogén eloszlású tenzidionok lassú cseréje a polimer molekulák között.

5.3 Arany nanorészecskék előállítása és módosítása P/T asszociációval

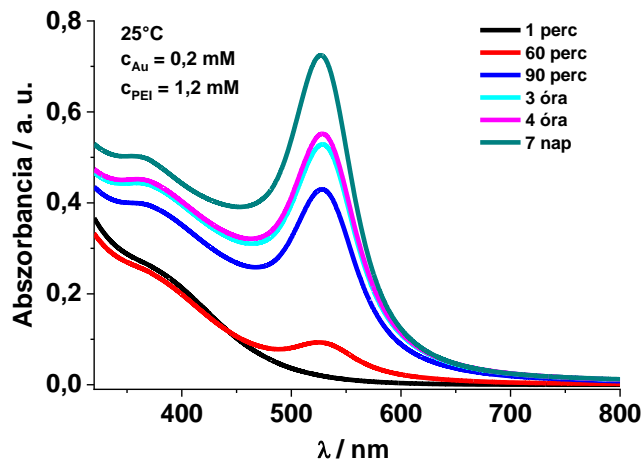
A poli(etilén-imin) (PEI) alkalmazása arany nanorészecskék előállítására több szempontból is előnyös. Egyrészt redukálja az arany(III)-ionokat, valamint stabilizálja is a polimer mátrixba ágyazott arany részecskék diszperzióját. Az irodalomban gyakran emelt hőmérsékleten alkalmazzák ezt a reakciót, mert szobahőmérsékleten lassú folyamat. Ennek megfelelően az arany nanorészecskék előállítása során a HAuCl_4 -PEI mintákat 2 órán keresztül $80\text{ }^\circ\text{C}$ -on hőkezelttem. A képződött Au-PEI diszperzió nagy kinetikai stabilitású, kb. 20 nm-es részecskéket tartalmaz, plazmon rezonancia maximuma 520 nm körül van.



30. ábra: $80\text{ }^\circ\text{C}$ -on hőkezelt Au-PEI minta UV-Vis spektrumának időbeli változása a hőkezelés után (balra) és transzmissziós elektronmikroszkópos képe (jobbra).

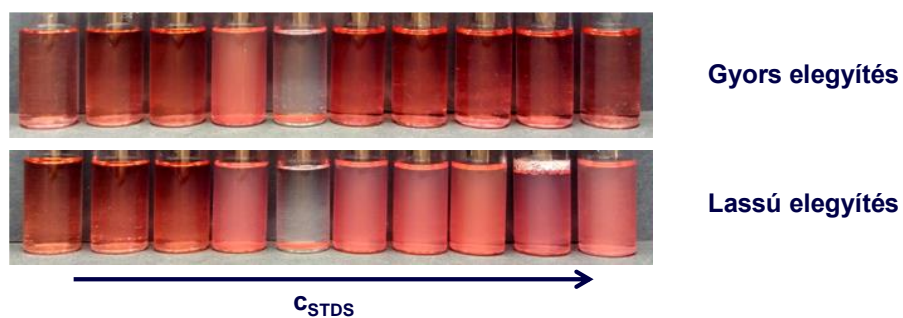
Az előállított minták spektruma nem változott a vizsgált időszak alatt (30. ábra), szedimentációt vagy csapadékképződést hónapok elteltével sem tapasztaltam. A spektrum alakja kvázi-szférikus részecskékre utal, amit a TEM képek is alátámasztanak (30. ábra). A TEM képen látható aggregáció a negatív töltésű karbon-grid hatására a mintaelőkészítés folyamán történt.

Az arany nanorészecskék képződése $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on is lejátszódik, ekkor azonban nagyon lassú folyamatról beszélhetünk, a plazmon rezonancia csúcs csak kb. 1 óra elteltével lesz detektálható, és a spektrális intenzitás még napok múltán is változik (31. ábra). Ugyanakkor $25\text{ }^\circ\text{C}$ -os előállítás esetén is kinetikailag stabil diszperzió képződik kb. 25 nm-es átlagos részecskeátmérővel.



31. ábra: 25 °C-on előállított Au-PEI minta UV-Vis spektrumának időbeli változása.

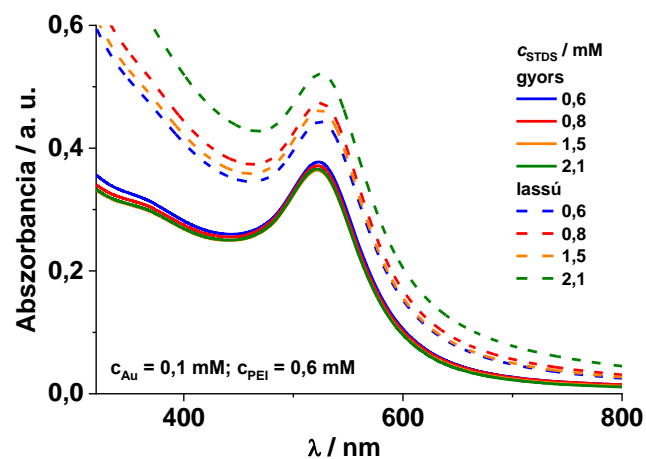
A redukciónak részt nem vevő amin-csoportok a stabilizáláson túl lehetőséget nyújtanak a részecskék tulajdonságainak módosítására negatív töltésű tenzidek alkalmazásával. Vizsgálataim során nátrium-dodecil-szulfátot (SDS) valamint nátrium-tetradecil-szulfátot (STDS) alkalmaztam a 80 °C-on előállított Au-PEI nanorészecskék felületmódosítására. Ez a 25 °C-on előállított nanorészecskék esetén is kivitelezhető (pl. 1 napos reakcióidő alkalmazásával), de a lassú redukciónak miatt szisztematikus vizsgálataimhoz a 80 °C-os hőkezeléssel előállított Au-PEI diszperziót választottam.



32. ábra: Gyors, illetve lassú elegyítési módszerrel készült Au-PEI(80°C)/STDS minták fényképe balról jobbra növekvő tenzidkoncentráció mellett.

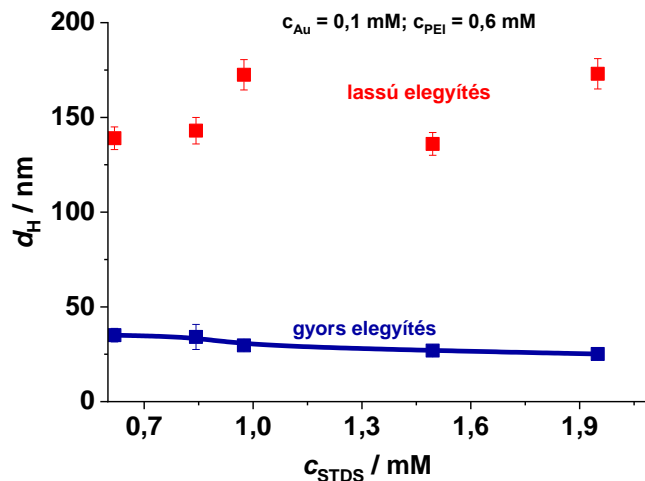
A felületmódosítás során kétféle elegyítési módszert alkalmaztam, mindkettő folyamán egy-egy térfogatarányban kevertem össze a tenzidoldatot az Au-PEI diszperzióval. A gyors elegyítés [40, 41] a stopped-flow módszerhez hasonló pillanatszerű elegyítést jelent. A lassú elegyítés [40, 41] folyamán a tenzidet csepegtetve adagoltam az Au-PEI diszperzióhoz. A 32. ábra alapján kis tenzidkoncentrációk mellett

keverési módszertől függetlenül transzparens minták keletkeznek. A tenzidkoncentráció növelésével elérjük a fázisszeparációs tartományt, ahol a tenzid és a polimer töltései kiegyenlítik egymást és fázisszeparáció tapasztalható. Ennél nagyobb tenzidkoncentrációk esetén (tenzidfeleslegben) azonban jelentős különbség van a kétféle előállítási mód között. A gyors elegyítési módszer alkalmazásával transzparens, kinetikailag stabil diszperziók állíthatók elő, míg a lassú elegyítés opálos minták keletkezését eredményezi, nagy részecskeaggregátumokkal.



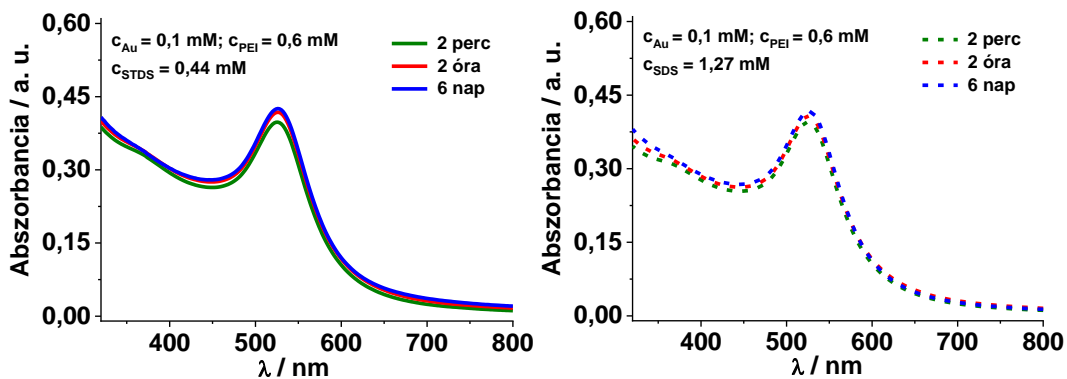
33. ábra: A kétféle módon elegyített, különböző tenzidkoncentrációjú Au-PEI(80°C)/STDS minták UV-Vis spektrumai tenzidfeleslegben.

Elemelve a minták abszorpciós spektrumait (33. ábra) szintén azt láthatjuk, hogy a lassú keverési módszer alkalmazása esetén az alapvonal megemelkedik és a csúcspozíció is nagyobb hullámhosszak felé tolódik (vöröseltolódás), ami nagy részecskék jelenlétére utal. A DLS mérések eredményeit bemutató 34. ábra alapján ezekben a mintákban jellemzően 100-200 nm-es részecskék vannak, míg a gyors keverés 25-40 nm-es részecskék keletkezését eredményezte a tenzidfelesleg tartományában.



34. ábra: A kétféle módon elegyített Au-PEI(80°C)/STDS mintákban a részecskék (DLS mérésből meghatározott) átlagos hidrodinamikai átmérője a tenzidkoncentráció függvényében tenzidfelesleg esetén.

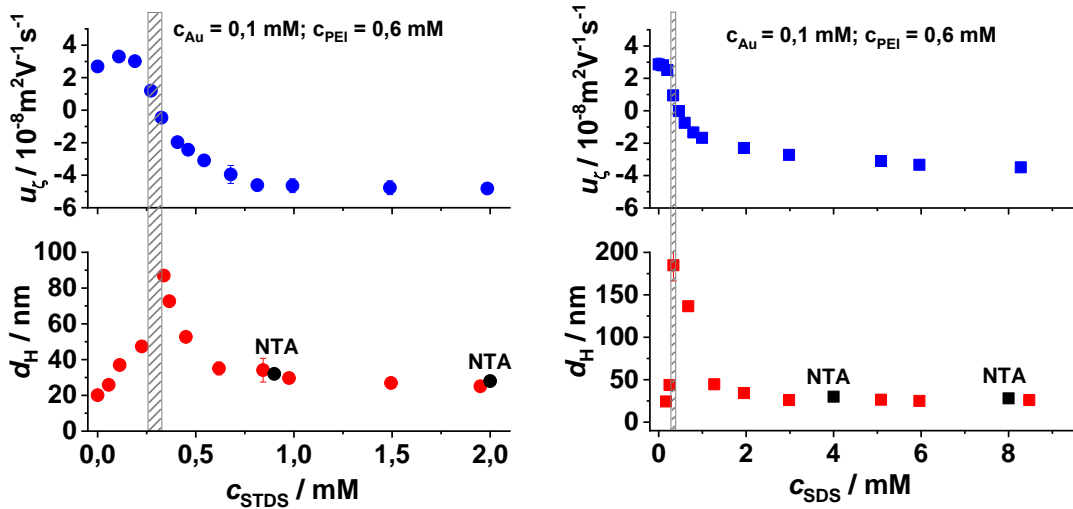
Az eddigi eredmények alapján tehát csak a gyors keverési módszer alkalmazható reprodukálhatóan Au-PEI/tenzid nanokompozitok előállítására, ezért a további vizsgálatok során minden esetben ezt a keverési módszert használtam. Az Au-PEI részecskék és a tenzid ionok asszociációja gyorsan lejátszódik, 2 óra elteltével már egyáltalán nem tapasztalható változás a minták spektrumában (35. ábra).



35. ábra: Gyors elegyítéssel készített Au-PEI(80°C)/tenzid minták UV-Vis spektrumainak időbeli változása.

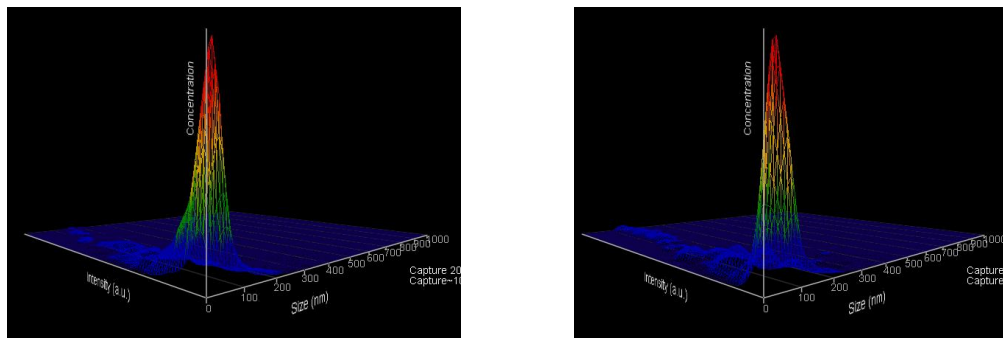
A 36. ábra alapján a tenzid hozzáadásakor kis koncentrációk mellett csökken a részecskék össztlötése és nő a mérete, majd növelve a tenzidkoncentrációt csapadék keletkezik. Még nagyobb tenzidkoncentráció esetén a méret csökkenni kezd, az eredetileg pozitív Au-PEI részecskék jelentős negatív töltésre tesznek szert. Ennek az az oka, hogy

tenzid ionok adszorbeálódnak a semleges, hidrofób részecskéken így ezek stabil kolloid diszperziója keletkezik.



36. ábra: Gyors elegyítéssel készített Au-PEI(80°C)/tenzid részecskék elektroforetikus mobilitása (fent) és átlagos hidrodinamikai átmérője (lent) a tenzidkoncentráció függvényében.

STDS alkalmazása esetén a fázisszeparáció kisebb tenzidkoncentrációnál következik be, mint SDS esetén, aminek az az oka, hogy az előbbi, hosszabb szénláncú tenzid nagyobb affinitással kötődik a PEI-hez. A DLS mérések szerint tenzidfeleslegben 25-30 nm-es részecskék képződnek, amit az ún. NTA mérések is alátámasztanak.

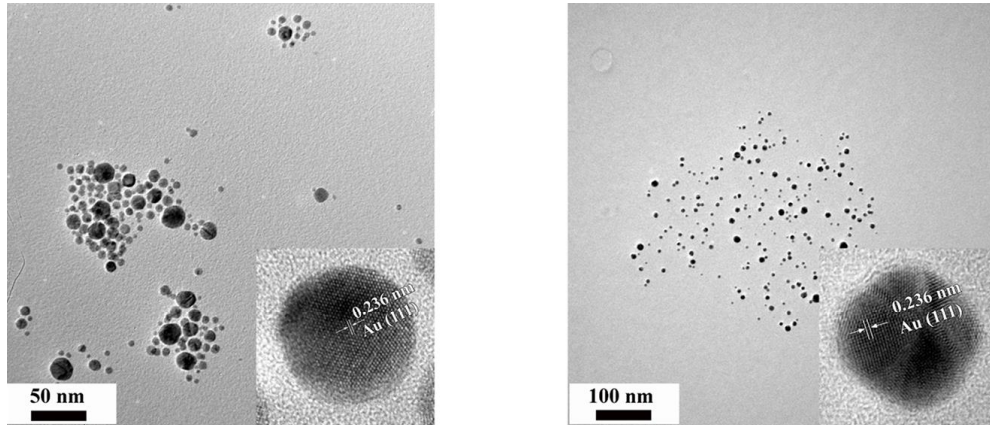


37. ábra: Az Au-PEI(80°C)/tenzid nanorészecskék koncentrációja a mért intenzitás és a részecskeméret függvényében (NTA mérések).

($c_{\text{Au}} = 0,1 \text{ mM}$; $c_{\text{PEI}} = 0,6 \text{ mM}$; $c_{\text{STDS}} = 0,89 \text{ mM}$ (balra); $c_{\text{SDS}} = 4 \text{ mM}$ (jobbra))

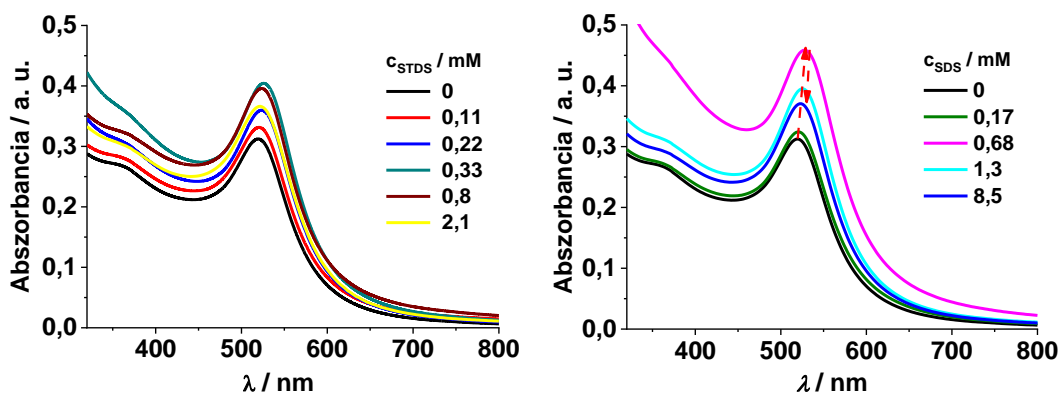
Az NTA mérések során az egyedi részecskék mozgását (2D útvonalát) követhetjük nyomon és abból egyetlen részecske diffúziós állandóját, majd átmérőjét határozhatjuk meg, ellentétben a DLS mérésekkel, ahol átlagos diffúziós koefficiens tudunk csak

meghatározni. A 37. ábrán bemutatott (a részecskeméretre és a szórt fény intenzitásra vonatkozó) eloszlásdiagramm szerint számottevő mennyiségben csak egyetlen részecskepopuláció detektálható, ami az Au-PEI/tenzid asszociátum. Tehát nincs jele annak, hogy esetleg különálló PEI/tenzid asszociátumok is képződnének.



38. ábra: Gyors elegyítéssel készített Au-PEI(80°C)/STDS minták TEM képei. ($c_{\text{Au}} = 0,1 \text{ mM}$; $c_{\text{PEI}} = 0,6 \text{ mM}$; $c_{\text{STDS}} = 0,4 \text{ mM}$ (balra) és 2 mM (jobbra))

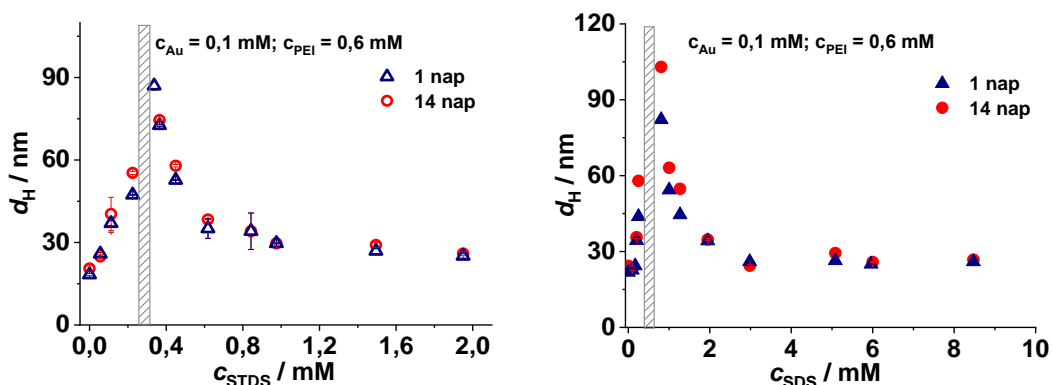
TEM képeket készítettük kétféle STDS-koncentráció mellett. Az első képen (38. ábra balra) kis tenzidfelesleg mellett képződő nagyméretű, szférikus részecskéket látunk, jellemzően több részecskéből álló aggregátumok formájában. Nagy STDS felesleg mellett (38. ábra jobbra) ezzel szemben kisebb, egyedi részecskék láthatók, melyek szintén szférikusak.



39. ábra: Gyors elegyítéssel készített különböző tenzidkoncentrációjú Au-PEI(80°C)/tenzid minták UV-Vis spektrumai. ($c_{\text{Au}} = 0,1 \text{ mM}$; $c_{\text{PEI}} = 0,6 \text{ mM}$)

A plazmon rezonancia csúcs pozíciója és félértékszélessége kis mértékben megváltozik a tenzid hozzáadásakor (39. ábra), de a fázisszeparációs tartományon kívül

drasztikus kiszélesedés, illetve a maximum nagymértékű eltolódása nem tapasztalható. Mindkét alkalmazott tenzid hozzáadása vöröseltolódást okoz a tenzidkoncentráció növelésével, majd tenzidfeleslegben a vöröseltolódás mértéke csökken a tenzidet nem tartalmazó Au-PEI mintához képest. A közeli infravörös tartományban (NIR) nem mérhető számottevő abszorpció, ami szintén kvázi-szférikus részecskék jelenlétére utal (a spektrumokat a jobb áttekinthetőség érdekében a 39. ábrán csak 800 nm-ig ábrázoltam).



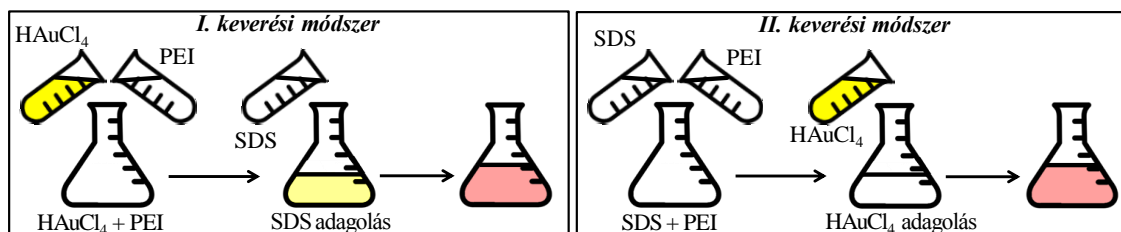
40. ábra: Gyors elegyítéssel készített Au-PEI(80°C)/tenzid minták hidrodinamikai átmérője a tenzidkoncentráció függvényében.

Az Au-PEI/tenzid diszperziók részecskemérete a kis, illetve nagy tenzidkoncentrációknál gyakorlatilag két hét elteltével sem változott (40. ábra), valamint spektrális változást sem tapasztaltam a vizsgált 6 napos időintervallumban (35. ábra). Szedimentáció vagy csapadékképződés a későbbiekben sem volt tapasztalható, tehát az előállított diszperziók nagy kinetikai stabilitással rendelkeznek.

Az eredményeim alapján a PEI molekulákba ágyazott arany nanorészecskék reprodukálhatóan módosíthatók negatív töltésű tenzidek segítségével az egyszerű, gyors elegyítési módszert alkalmazva. Így negatív össztöltésű hibrid nanorészecskék stabil kolloid diszperziója állítható elő, melyek hidrofobicitása a tenzid mennyiségével és alkiláncának hosszával szabályozható.

5.4 Arany(III)-ionok redukciója tenzid jelenlétében

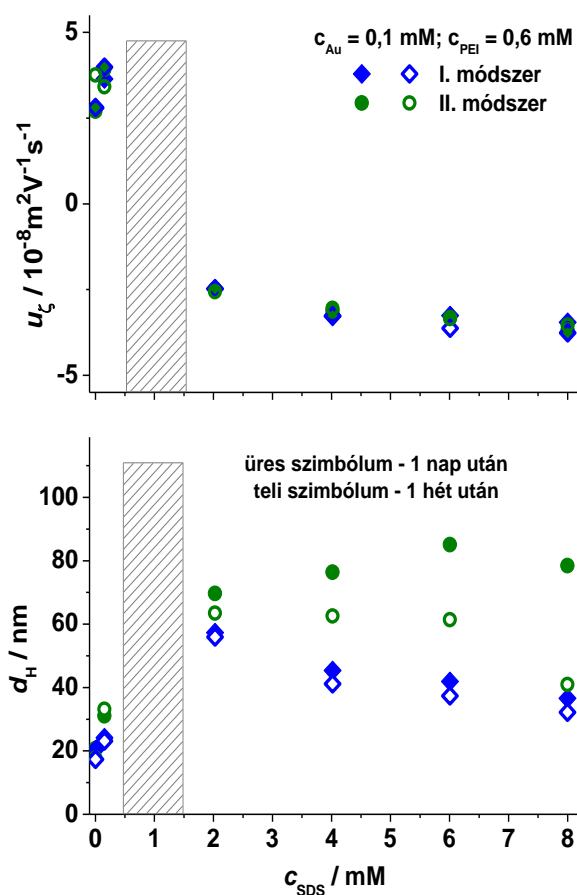
Az eddigi vizsgálatok során első lépésben pozitív töltésű Au-PEI részecskéket állítottam elő 80 °C-on, majd ezt követően adtam tenzidet a mintákhoz. Ebben a fejezetben viszont a tenzidet a redukción megelőzően elegyítettem a többi komponenssel. Így a tenzidionok kötődése a poliamin molekulákhoz az arany részecskék képződésével párhuzamosan történhet, az alábbi két módszerrel (41. ábra).



41. ábra: Az alkalmazott keverési módszerek sematikus ábrái SDS jelenlétében lejátszódó Au(III)-PEI reakció esetén.

Az I. keverési módszer ($HAuCl_4 + PEI \rightarrow SDS$ adagolás) során elegyítettem a $HAuCl_4$ és a PEI oldatokat, így készítve egy ún. premixet és ezt követően adtam 1:1 térfogatarányban gyors keverés alkalmazásával az SDS oldathoz. A II. keverési módszer ($SDS + PEI \rightarrow HAuCl_4$ adagolás) folyamán elsőként a PEI és SDS oldatokat elegyítettem 1:1 térfogatarányban gyors keveréssel, és a $HAuCl_4$ oldatot csak ezt követően adagoltam a mintákhoz. A kísérleteket főként 25 °C-os termosztálás mellett végeztem és legalább 24 órát vártam a mérések előtt. Néhány kontroll kísérlet során a korábbiaknak megfelelően 2 órás 80 °C-os hőkezelést alkalmaztam, ennek eredményeit később mutatom be.

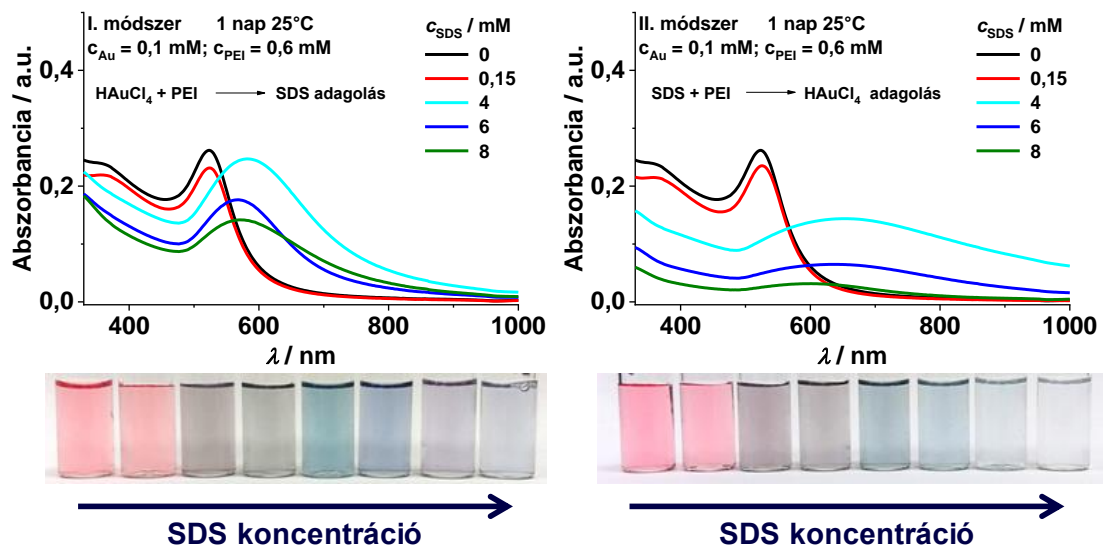
Amennyiben nem alkalmaztam hőkezelést, hanem 25 °C-on termosztáltam a két keverési módszerrel előállított mintákat, a tenzidfeleslegben keletkező részecskék mérete jelentősen függ a keverési módszertől (42. ábra). A II. keverési módszer nagyméretű részecskék keletkezését eredményezte, melyek mérete egy hét elteltével tovább nőtt. Az I. módszer esetén viszont kisebb részecskék képződtek, melyek mérete egy hét alatt számottevően nem változott. A méretbeli különbségek ellenére a nanorészecskék elektroforetikus mobilitása a kísérleti hibán belül megegyezik a két módszer alkalmazása esetén, tehát hasonló felületi töltésű asszociátumok képződnek.



42. ábra: Kétféle keverési módszerrel 25°C-on előállított Au/PEI/SDS minták elektroforetikus mobilitása (fent) és átlagos hidrodinamikai átmérője (lent) a tenzidkoncentráció függvényében. A sátrózott terület a kétfázisú tartományt jelöli (amely a keverési módszertől megközelítőleg független).

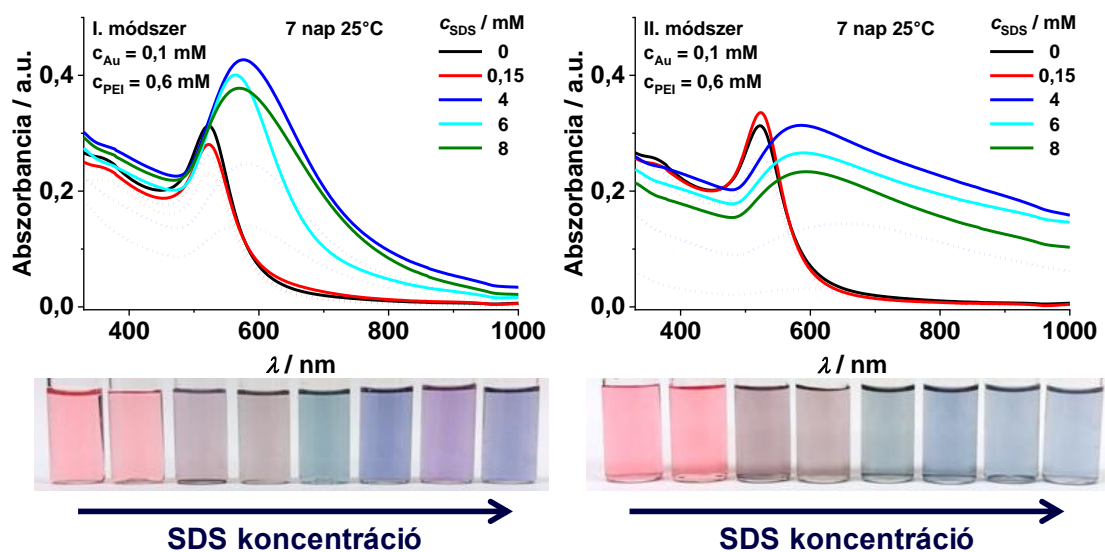
Úgy tűnik, hogy a PEI-SDS asszociátumok kialakulása befolyásolja az arany(III)-ionok redukciós folyamatát. Valószínűleg az P/T asszociátumok hidrofób jellege miatt a kötött tenzidiont tartalmazó amin-csoportok kevésbé hozzáférhetőek az arany(III)-ionok számára. Erre utal az is, hogy az I. módszer során ki tud alakulni egy Au(III)-amin komplex, melyet a premix mélyebb sárga színe is jelez. A II. módszer alkalmazása esetén azonban tenzidfeleslegben egyáltalán nem tapasztalható sárga szín megjelenése az Au(III)-ionok hozzáadásakor.

A kétféle keverési módszerrel 25°C-on készített minták spektrumai a 43. (1 nap elteltével) és a 44. ábrán (7 nap elteltével) láthatók.



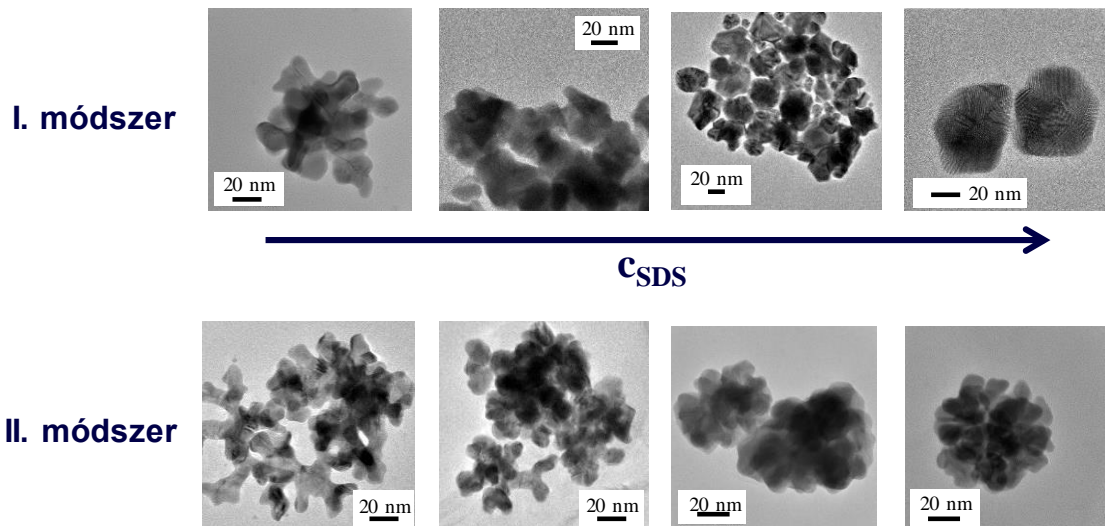
43. ábra: Kétféle keverési módszerrel 25 °C-on készített, különböző tenzidkoncentrációjú Au/PEI/SDS minták UV-Vis-NIR spektrumai és fényképei 1 nap elteltével.

Polielektrolit feleslegben nincs számottevő változás, a minták rózsaszínűek, az abszorpciós intenzitás kicsit kisebb, mint a tenzidet nem tartalmazó minta esetén. Tenzidfeleslegben az I. módszer alkalmazása mellett lilás-kékes diszperziók keletkeznek, spektrális csúcsszélesedés és vöröseltolódás tapasztalható. A II. módszer esetén azonban a minták halványkékek, nincs jól definiált plazmon rezonancia csúcs, csak elnyúlt, aggregátumok jelenlétére utaló spektrum detektálható. Sőt, a legnagyobb vizsgált SDS koncentrációnál egy nap elteltével még színváltozás is alig van. Úgy tűnik, hogy a kötött tenzidmolekulák gátolják az arany redukcióját.



44. ábra: Kétféle keverési módszerrel 25°C-on készített, különböző tenzidkoncentrációjú Au/PEI/SDS minták UV-Vis-NIR spektrumai és fényképei 7 nap elteltével.
Pontozott vonallal az 1 napos spektrumokat ábrázoltam.

Egy hét elteltével a minták színe mélyül, a spektrumok intenzitása megnő. Az összehasonlíthatóság érdekében a 44. ábrán pontozott vonallal feltüntettem az egy nap után mért spektrumokat is. Polielektrolit feleslegben a spektrumalak és a csúcspozíció továbbra sem különbözik, sem a két módszer esetén, sem a tenzidet nem tartalmazó mintához viszonyítva, csak az intenzitás tér el kis mértékben. Tenzidfeleslegben jóval szélesebbek a csúcsok, mint a tenzidet nem tartalmazó mintánál és vöröseltolődés is tapasztalható. A II. módszer alkalmazása esetén ellaposodó csúcsok és alapvonalemelkedés is megfigyelhető, ami nagyméretű aggregátumok jelenlétére és csapadékképződésre utal.

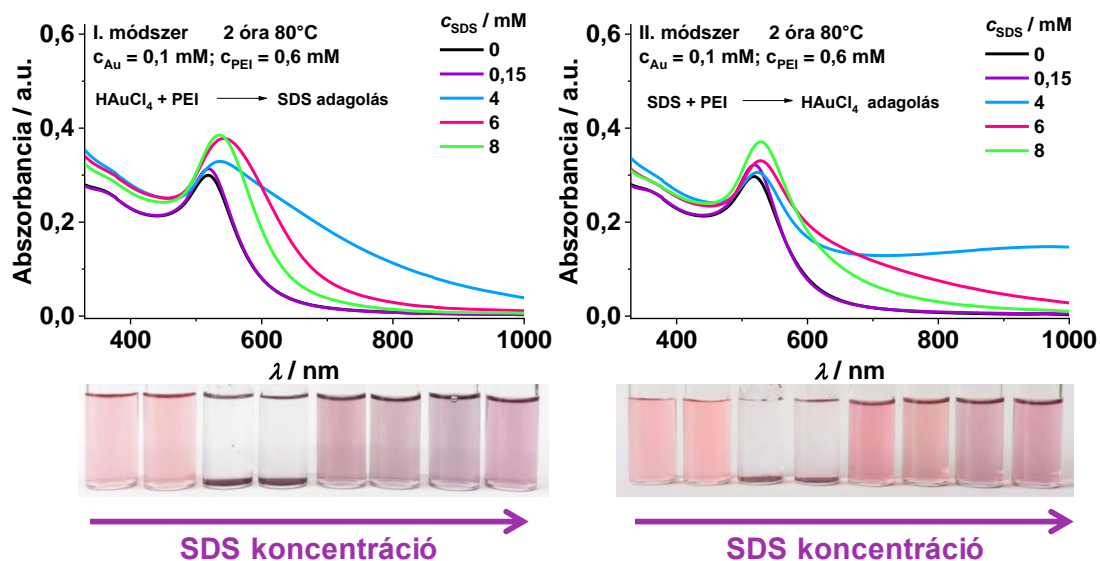


45. ábra: Kétféle keverési módszerrel 25°C-on készített, különböző tenzidkoncentrációjú (2-8 mM) Au/PEI/SDS minták transzmissziós elektronmikroszkópos képei 7 nap elteltével.

($c_{\text{Au}}=0,1 \text{ mM}$; $c_{\text{PEI}}=0,6 \text{ mM}$; $t=25^\circ\text{C}$)

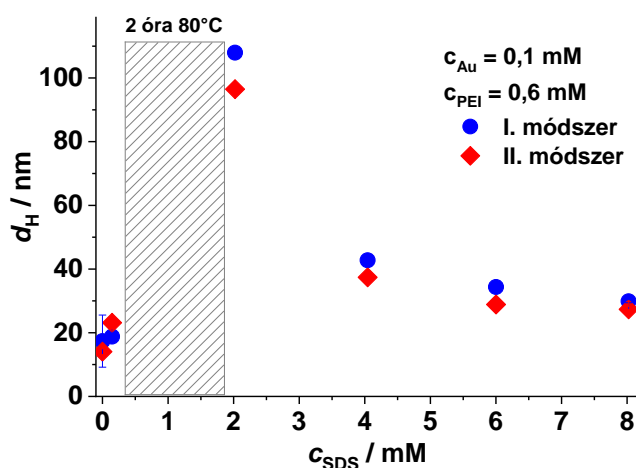
Tenzidfelesleg mellett TEM képeket is készítettük a kétféle módszer alkalmazása esetén. Az összes képen (45. ábra) részecskeagglomerátumok láthatók, de morfológiájuk eltérő. Az I. módszer alkalmazásakor néhány szemcsse összetapadása figyelhető meg 1-1 jól körülhatárolható részecske esetén, majd ezek a részecskék alkotnak kisebb-nagyobb halmazokat. A II. módszer sok összetapadt szemcséből álló, nagy egyedi részecskék képződését eredményezte. A morfológiai különbségek abból adódhatnak, hogy a II. módszer során az Au(III)-amin komplex kialakulása gátolt a tenzidkötődés miatt. Az amin-csoportok korlátozott hozzáférhetősége pedig a redukción kívül a nukleációs és gócnövekedési folyamatokat is befolyásolja.

A kétféle módszerrel előállított diszperziók tulajdonságai közt tapasztalt eltérés mértéke biztosan függ az arany nanorészecskék képződésének sebességétől. 25 °C-on az arany(III)-ionok redukciója lassú folyamat, míg a tenzidkötődés gyorsan lejátsszódik. Amennyiben hőkezelést alkalmazunk, jelentősen felgyorsítjuk az arany nanorészecskék képződését, így az adagolási módszerek hatása már nem olyan jelentős (46. és 47. ábra).



46. ábra: Kétféle keverési módszerrel készített, különböző tenzidkoncentrációjú, hőkezelt Au/PEI/SDS minták UV-Vis-NIR spektrumai.

Polielektrolit feleslegben a hőkezelt minták spektruma igen hasonló a tenzidet nem tartalmazó mintához, tenzidfeleslegben pedig mindkét előállítási módszer esetén vöröseltolódást és csúc szélesedést tapasztalhatunk (46. ábra), ami nagyobb méretű részecskék jelenlétére utal. A két előállítási módszer közt az UV-Vis-NIR spektrumok alapján nincs számottevő különbség.



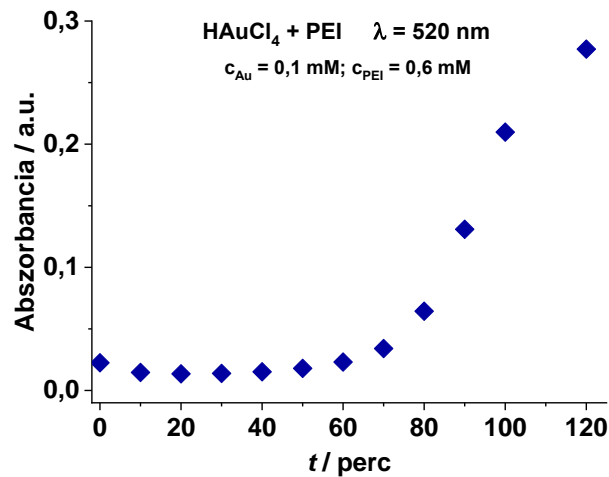
47. ábra: Kétféle keverési módszerrel készített, hőkezelt Au/PEI/SDS minták átlagos hidrodinamikai átmérői a tenzidkoncentráció függvényében. A sátirozott terület a csapadékképződést jelöli (amely a keverési módszertől megközelítőleg független).

A 47. ábrán látható részecskeméretetek szintén azt mutatják, hogy a két módszer nem okoz nagy különbséget a részecskék tulajdonságait illetően. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy hőkezelés esetén a komponensek adagolási sorrendje nincs nagy hatással a képződő diszperziók tulajdonságaira. 80 °C-on az arany(III)-ionok redukciója 2 óra alatt attól függetlenül lejátszódik, hogy a reakcióelegy tartalmaz-e tenzidet vagy sem. A tenzidfeleslegben képződött részecskék mérete nagyobb, stabilitásuk pedig kisebb az utólagosan módosított Au-PEI(80°C)/tenzid diszperziókhöz viszonyítva.

A komponensek adagolási sorrendje 25 °C-on viszont jelentős hatással van a kialakuló részecskék méretére, morfológiájára valamint diszperziójuk stabilitására.

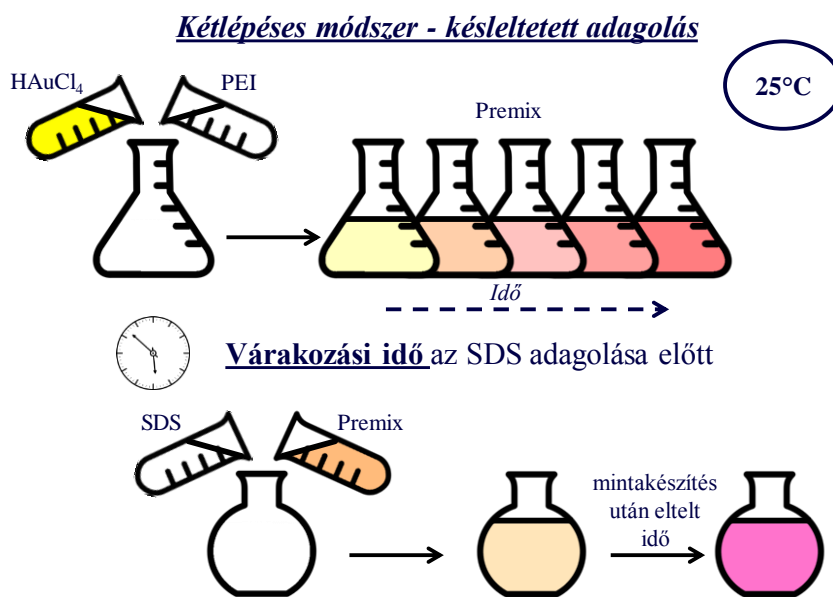
5.5 A komponensek adagolási idejének hatása H_{AuCl}₄/PEI/SDS elegyek esetén

Az előállított Au-PEI nanorészecskék plazmon rezonancia csúcsmaximuma kb. 520 nm-nél van, így ezen a hullámhosszon mérve a H_{AuCl}₄-PEI premixet, nyomon követhető, hogy az elegyítés pillanatától kezdve hogyan változik a nanorészecskék mennyisége 25 °C-on (48. ábra).



48. ábra: A H_{AuCl}₄-PEI elegy 520 nm-en mért abszorbancia értékei az összeöntés után eltelt idő függvényében 25 °C-on.

Az első kb. 50 percben nem változik az abszorbancia, arany nanorészecske képződés nem detektálható. Ezután először lassan, 80 perctől kezdve pedig meredeken nőni kezd a mért intenzitás. Az előző fejezetekben jellemeztem a már kialakult nanorészecskék utólagos módosítását, valamint az Au(III)-ionok redukciójának kezdetén jelen lévő tenzid hatását. Ugyanakkor felmerül a kérdés, hogy az elegyítést követően egy adott időpontban, amikor a nanorészecske-képződés még nem detektálható, illetve igen kis mértékű, milyen hatása lehet a tenzidkötődésnek.



49. ábra: A késleltetett SDS adagolás sematikus ábrája.

Ennek felderítése érdekében egy kétlépes előállítási módszert is kidolgoztam (III. módszer), amely során egy jól definiált várakozási időt alkalmaztam a HAuCl₄-PEI premix elkészítését követően az SDS adagolás előtt (49. ábra). Az elkészített mintákat ezután 25°C-on termosztáltam 1 napig, illetve 1 hétig, mielőtt analizáltam őket. Mivel hőkezelés esetén már a komponensek eltérő adagolási sorrendje sem okoz számottevő változást, így a komponensek adagolási idejének hatását csak 25 °C-on vizsgáltam.

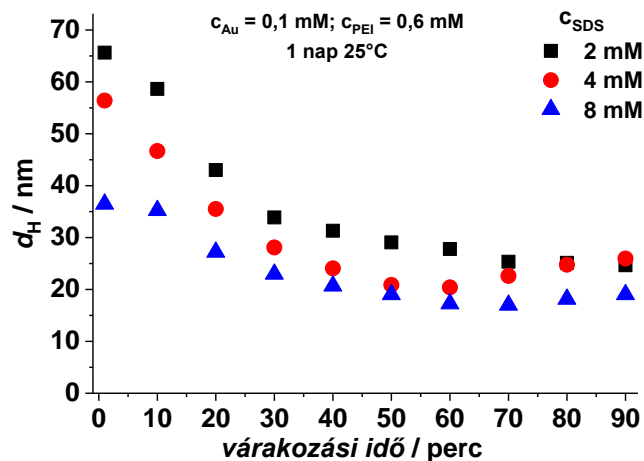


50. ábra: Különböző SDS koncentrációjú Au/PEI/SDS minták fényképei, ahol az SDS hozzáadás előtti várakozási idő balról jobbra 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60,70, 80, 90 perc.

($c_{\text{Au}}=0,1 \text{ mM}$; $c_{\text{PEI}}=0,6 \text{ mM}$; $t=25^\circ\text{C}$)

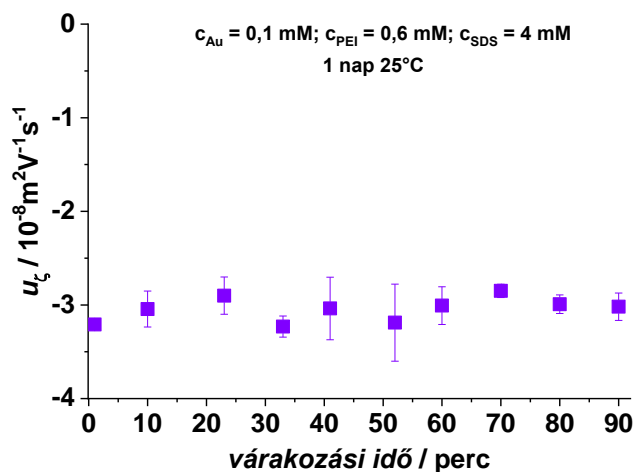
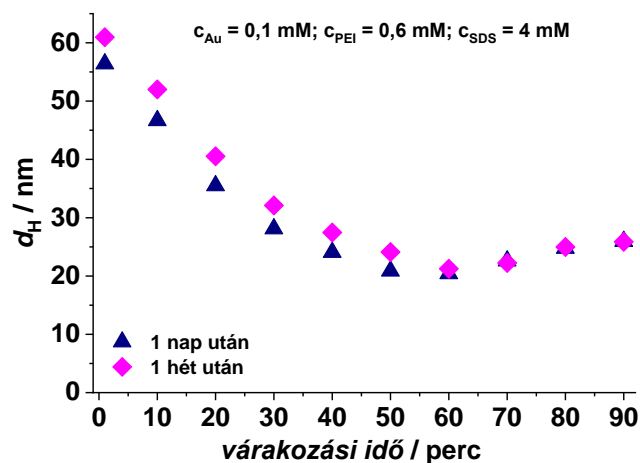
A 50. ábrán látható, hogy az SDS adagolás előtti várakozási idő jelentősen befolyásolja a minták vizuális megjelenését. Kis tenzidfelesleg esetén (2 mM) kis és közepes várakozási idők mellett kék minták képződtek, de 80-90 perces várakozás mellett már ezek a minták is rózsaszínűek. Nagyobb tenzidfelesleg esetén (4 mM) már csak az első néhány minta kékes (1-20 perces várakozás), majd növelve a várakozási időt lilás illetve rózsaszínes mintákat kaptam. Még magasabb SDS koncentráció mellett (8 mM) már csak az első minta kékes, 30 percnél hosszabb várakozás esetén a minták már rózsaszínűek.

Az eltérés a minták hidrodinamikai átmérőit vizsgálva is jól látható (51. ábra). Minél nagyobb az SDS koncentráció, és minél hosszabb az SDS adagolás előtti várakozási idő, annál kisebb a képződő nanorészecskék mérete. Továbbá a 4 mM-os minta esetén 50-60 percnél minimális a részecskeméret.



51. ábra: Különböző SDS koncentrációjú Au/PEI/SDS minták hidrodinamikai átmérői az SDS adagolás előtti várakozási idő függvényében 25 °C-on.

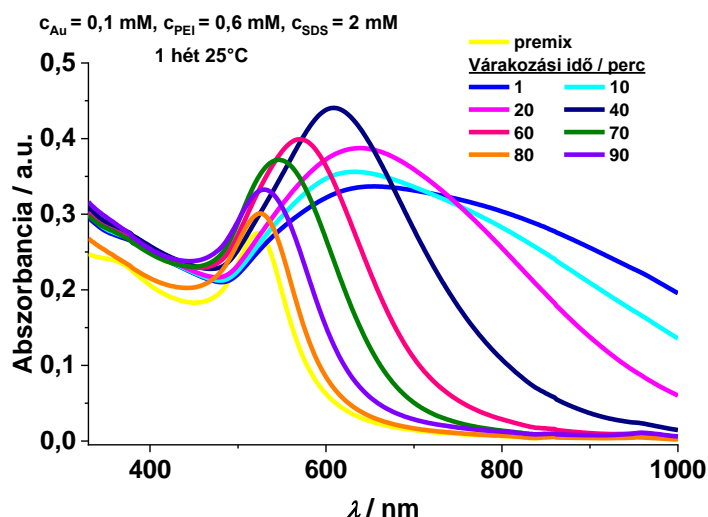
A 4 mM SDS-t tartalmazó elegyek részecskeméretei egy hét elteltével (52. ábra fent) csak kis mértékben változtak, szemmel látható szedimentációt nem tapasztaltam, stabil diszperziók képződtek. Annak ellenére, hogy a vizuális megjelenés és a részecskeméret is igen különböző az SDS adagolás előtti várakozási időtől függően, a részecskék mobilitása (52. ábra lent) a hibahatáron belül megegyezik. Tehát az elektrosztatikus stabilizálás mértéke nem különbözik, hasonló felületi töltésű aggregátumok jönnek létre, a tapasztalt eltérések nem ebből adódnak.



52. ábra: Au/PEI/SDS minták hidrodinamikai átmérője (fent) és elektroforetikus mobilitása (lent) az SDS adagolás előtti várakozási idő függvényében 25 °C-on.

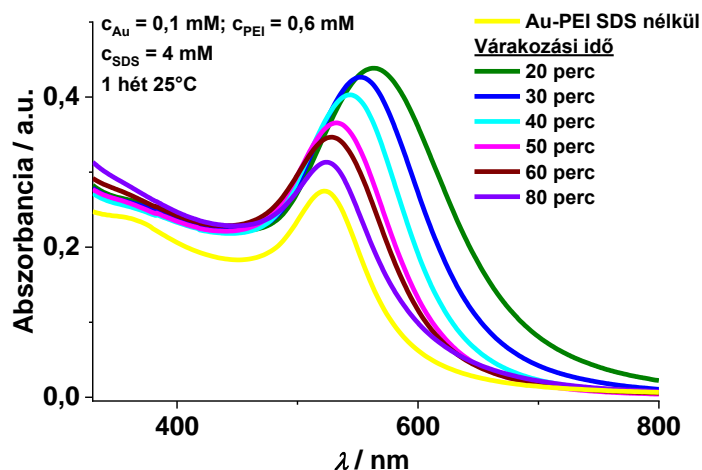
Az 51. ábrán bemutatott SDS koncentrációk (2; 4; 8 mM) mellett készített, eltérő SDS adagolási idejű rendszerek spektrumai az 53., 54. és 55. ábrán láthatók.

2 mM SDS jelenlétében (53. ábra) kis várakozási időknél jelentős csúcshélesedés tapasztalható, 1 és 10 perc várakozás mellett kifejezetten széles, ellaposodó a minták spektruma. A tenzid nélküli diszperzió spektrumához képes számottevő vöröseltolódás látható az alkalmazott várakozási idők mellett.

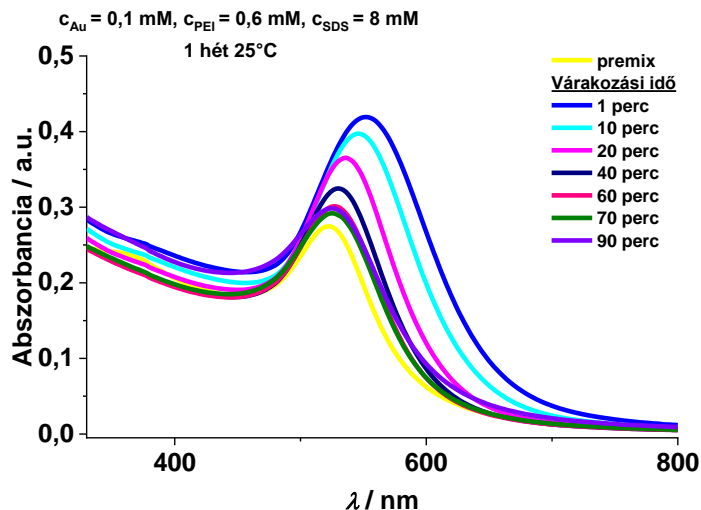


53. ábra: Különböző SDS adagolás előtti várakozási idő alkalmazásával 25 °C-on előállított Au/PEI/2 mM SDS minták UV-Vis-NIR spektrumai.

A 4 illetve 8 mM SDS-t tartalmazó diszperziók spektrumai hasonló lefutásúak (54. és 55. ábra). A tenzidet nem tartalmazó Au-PEI mintához képest minden esetben a csúcshésszesedését és vöröselölődést tapasztalhatunk, de az effektusok kisebb mértékűek, mint 2 mM SDS esetén. A vöröselölődést mértéke, a spektrális intenzitás és a csúcshésszesedés annál nagyobb, minél kevesebbet vártam az SDS adagolása előtt.



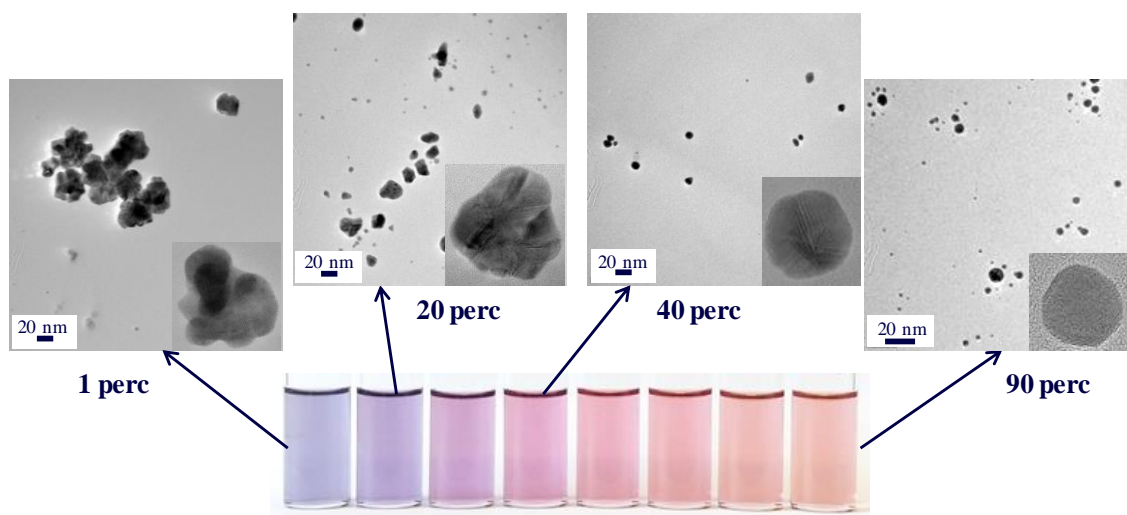
54. ábra: Különböző SDS adagolás előtti várakozási idő alkalmazásával 25 °C-on előállított Au/PEI/4 mM SDS minták UV-Vis spektrumai.



55. ábra: Különböző SDS adagolás előtti várakozási idő alkalmazásával 25°C-on előállított Au/PEI/8 mM SDS minták UV-Vis spektrumai.

A részecskeméreten túl a képződött részecskék morfológiája is eltérő a várakozási időtől függően, amit a 4 mM SDS jelenlétében készített TEM képekkel szemléltetnek (56. ábra).

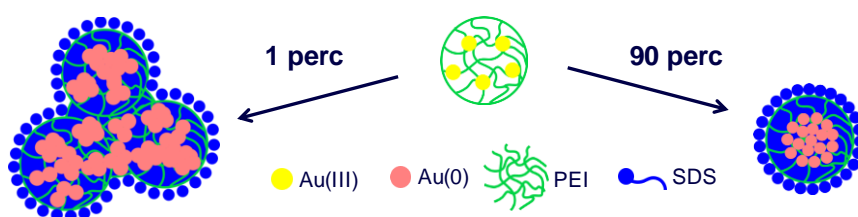
Rövid várakozás mellett (1, 20 perc) jellemzően több szemcséből álló részecskéket, valamint ezek aggregációját láthatjuk a TEM képeken. Hosszabb várakozási idő (40, 90 perc) viszont egyedi, 1-2 szemcséből álló, kvázi-szférikus részecskék keletkezését eredményezte.



56. ábra: Különböző SDS adagolás előtti várakozási idő alkalmazásával 25°C-on előállított Au/PEI/SDS minták TEM képei és fényképei.

($c_{Au}=0,1 \text{ mM}$; $c_{PEI}=0,6 \text{ mM}$; $c_{SDS}=4 \text{ mM}$; $t=25^\circ\text{C}$)

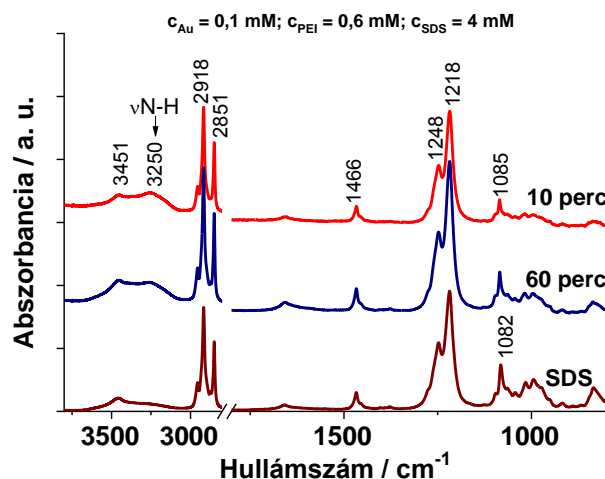
Eredményeim alapján arra következtethetünk, hogy az Au(III)-amin komplex kialakulása után néhány perccel adagolt tenzid olyan hatással van a nukleációs és a gócnövekedési folyamatokra, ami a szemcsék/gócok összetapadását okozza 1-1 jól körülhatárolt részecskén belül is. Ezzel szemben, ha elegendő időt hagyunk a nukleációs és gócnövekedési folyamatok lejátszódására, úgy kvázi-szférikus egyedi részecskék keletkeznek, melyek további aggregációja nem jellemző. Ezt a hipotézist az 57. ábrán szemléltettem.



57. ábra: Az SDS adagolás előtti várakozási idő hatásának sematikus ábrázolása 25 °C-on előállított Au/PEI/SDS minták esetén.

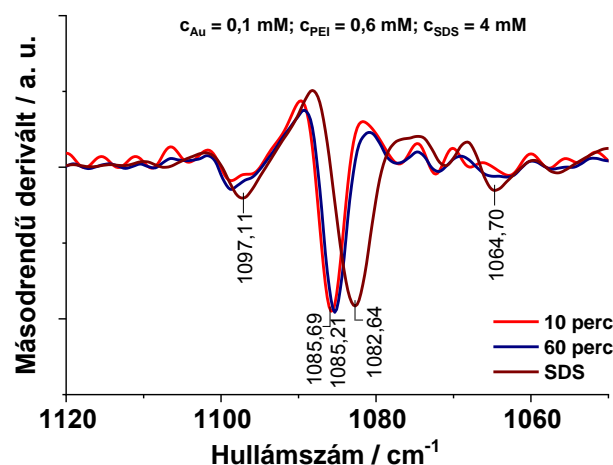
Hasznos lenne az arany részecskék képződési mechanizmusának pontosabb felderítése, ez azonban még jelenleg is folyamatban van. Egyrészt fontos tényező, hogy a PEI-SDS kölcsönhatás során kialakuló asszociátumok nagyon hidrofób belső maggal rendelkeznek ami befolyásolhatja a fent említett folyamatokat. Egy másik aspektus szerint akár a pH lokális megnövekedése is elképzelhető, mert az aranyat nem tartalmazó PEI-SDS komplexek esetén megfigyelhető egy ilyen folyamat. A pH lokális megnövekedése pedig az arany(III)-amin komplex stabilitását is befolyásolja, egyes koordinációs helyekre kötődhet hidroxid-ion, ami a koordinációs szféra és így a komplex redukciós folyamatainak megváltozásához vezethet.

Az infravörös spektroszkópiai mérések információkat nyújthatnak a részecskék szerkezetéről, a különböző funkciós csoportok jelenlétéről.



58. ábra: SDS oldat, valamint különböző SDS adagolás előtti várakozási időkkel (10 perc és 60 perc) előállított Au/PEI/SDS minták ATR-FTIR spektrumai.

Az ATR kristályra szárított Au/PEI/SDS minták IR spektrumaiban (58. ábra) az SDS jellegzetes sávjai dominálnak. 2918 és 2851 cm^{-1} -nél az alkilánc CH_2 -csoportjainak aszimmetrikus és szimmetrikus vegyértékrezgései jelennek meg. Az 1218 cm^{-1} -nél jelentkező intenzív sáv az 1248 cm^{-1} vállal együtt az SO_2 -csoport aszimmetrikus S-O vegyértékrezgéséhez rendelhető. A PEI-SDS kölcsönhatás az 1082 cm^{-1} -nél jelentkező szimmetrikus SO_2 rezgés eltolódásával érhető tetten: a $\nu_s(\text{SO}_2)$ 1082 cm^{-1} -ről 1085 cm^{-1} -re tolódik el. Viana és munkatársai szerint [132] ez a sáv a legérzékenyebb az SDS fejcsoportja és az ellenion közötti kölcsönhatásokra. A tapasztalt spektrális eltolódás a PEI-SDS közötti kölcsönhatás elektrosztatikus jellegére enged következtetni. A PEI-t is tartalmazó spektrumok esetében a 3370 (átlapol az SDS sávjával) és a 3250 cm^{-1} -nél megfigyelt sáv primer és szekunder amincsoportokhoz tartozó N-H vegyértékrezgésekhez rendelhető.



59. ábra: Az 58. ábrán bemutatott ATR-IR spektrumok másodrendű deriváltjai.

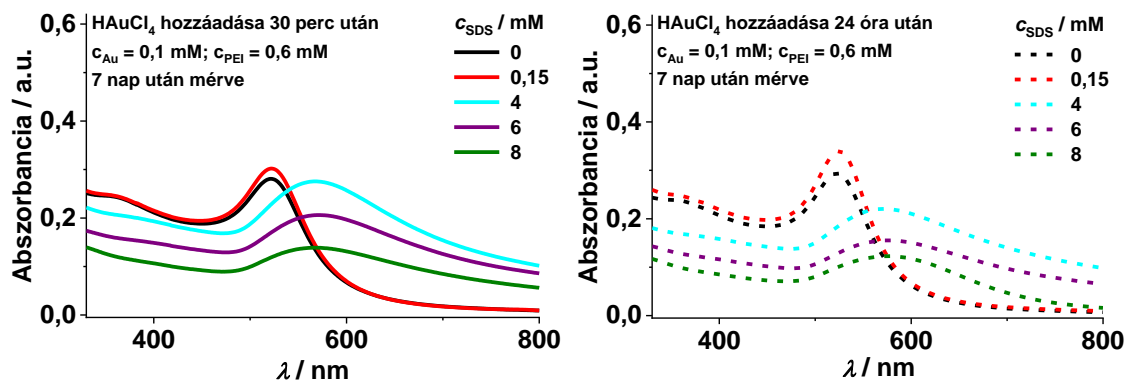
A 10 perces, illetve 60 perces SDS adagolás előtti várakozási idővel készült minták közötti különbségek részletes elemzésére a spektrumok másodrendű deriváltjait használtuk. Az elektrosztatikus kölcsönhatásra jellemző $\nu_s(\text{SO}_2)$ sávban nagyon kismértékű eltolódás ($0,5 \text{ cm}^{-1}$) figyelhető meg. Ez alapján az elektrosztatikus kölcsönhatás kicsit gyengébb 10 perces várakozási idő esetén, mint 60 percesnél.

Sajnos az IR mérésekből nem kaptunk új információkat a mechanizmusra vonatkozóan, az SDS adagolás előtti várakozási idő pedig számottevően nem befolyásolta a spektrumokat. Érdekes tapasztalat ugyanakkor, hogy az alkalmazott kísérleti körülmények között nem látható amid-kötésre utaló sáv a spektrumban. Sun és munkatársai $80 \text{ }^\circ\text{C}$ -on az 1600 cm^{-1} körüli hullámszám tartományban megjelenő sáv alapján amid kialakulását feltételezték [98]. Hőkezelés hiányában tehát valószínűleg nem az általuk javasolt mechanizmus szerint játszódik le az arany redukció.

Azt már láttuk, hogy a tenzid adagolási ideje jelentős hatással van a képződő részecskék tulajdonságaira, de a másik két komponens adagolási idejét még nem vizsgáltam. Ezért definiáltam további két előállítási módszert (IV. és V. módszer), hogy a másik két komponens adagolási idejének hatását is felderíthessem.

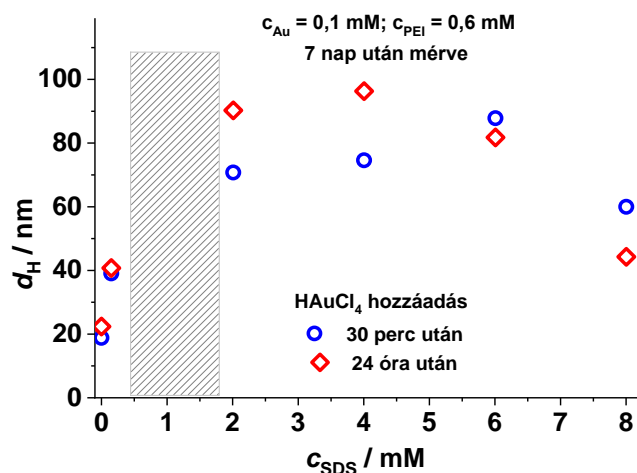
A IV. módszer során első lépésben a PEI és SDS oldatokat elegyítettem és valamennyi várakozás után adtam HAuCl_4 -oldatot a mintákhoz (60. és 61. ábra). Az V. módszer folyamán pedig első lépésben a HAuCl_4 -oldatot elegyítettem SDS-oldattal, majd várakozás után adtam hozzá a PEI-oldatot (62. és 63. ábra).

A IV. módszer esetén a 30 perces és 24 órás várakozási idő hatását, míg az V. módszernél csak a 30 perces várakozási idő hatását mutatom be reprezentatív példaként.



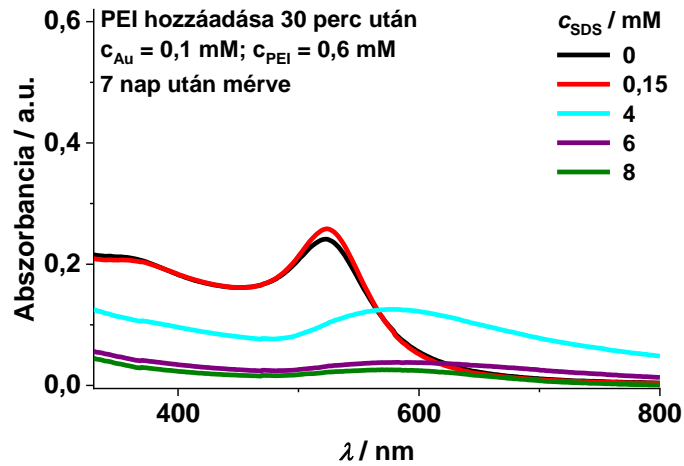
60. ábra: H_{Au}Cl₄ adagolás előtti 30 perces (balra), illetve 24 órás (jobbra) várakozási idő alkalmazásával 25°C-on előállított Au/PEI/SDS minták UV-Vis spektrumai különböző tenzidkoncentrációk mellett.

Polielektrolit feleslegben ismét nem tapasztalható számottevő eltérés a tenzidet nem tartalmazó mintához képest, tenzidfeleslegben viszont nagyobb méretű részecskeaggregátumok (61. ábra) keletkeznek. Vöröseltolódás és lapos, elnyúlt spektrális csúcs jellemzi a mintákat (60. ábra). A csúcsok intenzitása kisebb, mint a többi adagolási módszer esetén hét nap elteltével. Annak azonban nincs számottevő hatása, hogy mennyi ideig vártam a H_{Au}Cl₄ adagolása előtt.



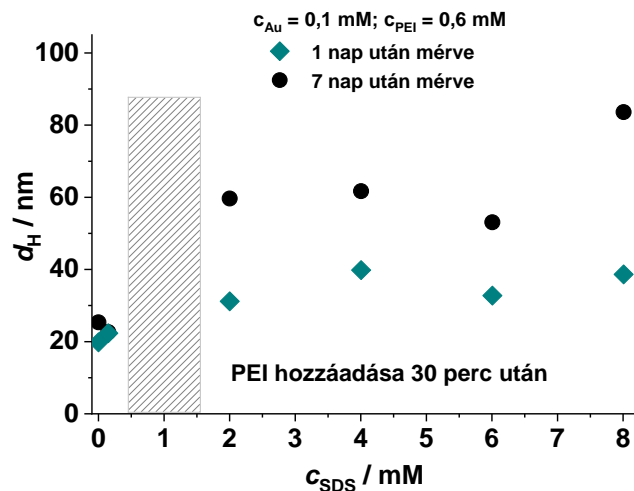
61. ábra: H_{Au}Cl₄ adagolás előtti 30 perces (balra), illetve 24 órás (jobbra) várakozási idő alkalmazásával 25°C-on előállított Au/PEI/SDS minták átlagos hidrodinamikai átmérői a tenzidkoncentráció függvényében. A sátozott terület a csapadékképződést jelöli.

A PEI késleltetett adagolása esetén szintén csak tenzidfeleslegben tapasztalhatók különbségek az Au-PEI diszperzióhoz képest. Nagyobb tenzidkoncentrációk mellett már egyáltalán nem detektálható arany nanorészecskék képződése még egy hét elteltével sem (62. ábra).



62. ábra: PEI adagolás előtti 30 perces várakozási idő alkalmazásával 25°C-on előállított Au/PEI/SDS minták UV-Vis spektrumai különböző tenzidkoncentrációk mellett.

A képződő részecskék mérete időben nem állandó, egy hét alatt jelentős részecskeméret növekedés, aggregáció figyelhető meg (63. ábra).



63. ábra: PEI adagolás előtti 30 perces várakozási idő alkalmazásával 25°C-on előállított Au/PEI/SDS minták átlagos hidrodinamikai átmérői a tenzidkoncentráció függvényében. A sátrózott terület a csapadékképződést jelöli.

Összefoglalva eredményeimet, megállapíthatjuk, hogy a komponensek adagolási ideje nagyban befolyásolhatja a képződő arany nanorészecskék méretét, morfológiáját és stabilitását is. A PEI és a HAuCl_4 késleltetett adagolása aggregációhoz vezet függetlenül attól, hogy pontosan milyen várakozási időt alkalmaztunk. Az SDS késleltetett adagolása kis várakozási idők mellett amorf, nagyobb méretű részecskék, illetve részecskeaggregátumok keletkezését okozza, hosszabb várakozási időt alkalmazva viszont ugyanazon összetétel mellett kvázi-szférikus, kisméretű arany nanorészecskék stabil kolloid diszperziója állítható elő.

6 Összefoglalás

Munkám során egyrészt ellentétes töltésű polielektrolit/tenzid (P/T) asszociáció leírásával foglalkoztam, különös tekintettel a lokális inhomogenitások okozta nemegyensúlyi hatásokra. Másrészt arany nanorészecskék P/T asszociációval történő előállítását és módosítását is vizsgáltam.

A nagymértékű vizes hígítás széles koncentráció tartományban csapadékképződést okozott még az egyensúlyi egyfázisú tartományban is poli(nátrium-4-sztirolszulfonát) (PSS)/ dodecil-trimetil-ammónium-bromid (DTAB)/ NaCl elegyek esetén. A hígítással előállított csapadékok szerkezete amorfabb volt az azonos végkoncentrációjú, híg PSS/NaCl és DTAB/NaCl oldatok keverésével előállított csapadékokénál és több elleniont is zártak magukba. A hígítás során lokálisan nagy sókoncentráció befagyott állapotok képződését eredményezte.

A jelentős polimer koncentrációgradiens a poli(diállil-dimetil-ammónium-klorid) (PDADMAC)/ nátrium-dodecil-szulfát (SDS)/ NaCl rendszer esetén számottevően befolyásolta a tenzidfeleslegben keletkező, kinetikailag stabil diszperziók részecskeméretét. Polielektrolit felesleg esetén a tenzidionok inhomogén eloszlása, illetve lassú cseréje figyelhető meg a polimerláncok között, függetlenül az előállítás módjától. Ez a cserefolyamat azonban nem vezetett el az egyensúlyi állapothoz, lassú aggregációt és csapadékképződést eredményez.

Poli(etilén-imin) (PEI) segítségével 80 °C-on redukáltam az Au(III)-ionokat és egy lépésben stabilizáltam is a képződő nanorészecskék kolloid diszperzióját. A PEI megmaradt amin-csoportjainak alkil-szulfáttal történő asszociációja révén ezek az előzetesen előállított arany nanorészecskék egyszerűen módosíthatók, így töltésük és hidrofobicitásuk szabályozhatóvá válik. Ugyanakkor a hőkezelés nélkül lassú redukációs folyamatnak köszönhetően az arany részecskék nukleációs és gócnövekedési folyamatainak különböző fázisaiban is adhatjuk a tenzidet a HAuCl_4 -PEI elegyhez. Mivel a kötött tenzid csökkenti az amin-csoportok hozzáférhetőségét így szobahőmérsékleten jelentősen befolyásolja az Au(III)-ionok redukációs folyamatát. A redukció tenzid jelenlétében a tenzidfelesleg tartományában gátolt. Így a komponensek adagolási sorrendjétől és idejétől függően különböző méretű, morfológiájú és stabilitású rendszerek állíthatók elő. Dolgozatomban megmutattam, hogy azonos összetétel mellett az Au/PEI/SDS részecskék mérete és morfológiája befolyásolható azzal, hogy a tenzidet mennyi várakozási idő után adjuk a HAuCl_4 -PEI elegyhez.

7 Summary

One of my objectives was to understand better the effect of local inhomogeneities on the oppositely charged polyelectrolyte/surfactant (P/S) association. The impact of dilution and initial concentration gradients are not clarified yet. My other motivation was the application of nonequilibrium P/S association for gold nanoparticle preparation and modification.

The hundredfold dilution of concentrated poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS)/ dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB)/ NaCl solutions in water resulted precipitates in wider concentration range than the mixing of dilute PSS/NaCl and DTAB/NaCl solutions. These precipitates had more amorphous structure and contained more electrolytes than the others. The high local ionic strength resulted in kinetically trapped nonequilibrium states.

The significant polyelectrolyte concentration gradient in poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC)/ sodium dodecyl sulfate (SDS)/ NaCl systems considerably affected the particle size of kinetically stable dispersions which formed at surfactant excess. At polyelectrolyte excess the slow repartitioning process of the surfactant ions was observed due to their heterogeneous initial distribution. However the equilibrium state could not be achieved, precipitation occurs.

At 80 °C stable gold nanoparticle dispersion could be prepared via the application of poly(ethyleneimine) (PEI). The as prepared gold particles could be modified by P/S association thanks to the remaining amine groups of the PEI. In this way the charge and hydrophobicity of the particles could be tuned. While the Au(III) reduction is slow at room temperature, the nanoparticle formation could be manipulated with the order of surfactant addition. The bound surfactant reduces the accessibility of amine groups, so at surfactant excess a competition could be evolved between the Au(III) ions and surfactants for the amine groups. Gold nanoparticles with tunable size, morphology and hydrophobicity could be produced even at one composition via the manipulation of order and timing of surfactant addition.

8 Irodalomjegyzék

- [1] Piculell, L. *Langmuir* **2013**, *29*, 10313–10329.
- [2] Mészáros, R.; Thompson, L.; Bos, M.; Varga, I.; Gilányi, T. *Langmuir* **2003**, *19*, 609–615.
- [3] Pojják, K.; Bertalanits, E.; Mészáros, R. *Langmuir* **2011**, *27*, 9139–9147.
- [4] Naderi, A.; Claesson, P. M.; Bergström, M.; Dédinaité, A. *Colloids Surf., A* **2005**, *253*, 83–93.
- [5] Mezei, A.; Mészáros, R.; Varga, I.; Gilányi, T. *Langmuir* **2007**, *23*, 4237–4247.
- [6] Ábrahám, Á.; Mezei, A.; Mészáros, R. *Soft Matter* **2009**, *5*, 3718–3726.
- [7] Fegyver, E.; Mészáros, R. *Soft Matter* **2014**, *10*, 1953–1962.
- [8] Fegyver, E.; Mészáros, R. *Langmuir*, **2014**, *30*, 15114–15126.
- [9] Schlather, A. E.; Manjavacas, A.; Lauchner, A.; Marangoni, V. S.; DeSantis, C. J.; Nordlander, P.; Halas, N. J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2060–2067.
- [10] Paterson, S.; Thompson, S. A.; Gracie, J.; Wark, A. W.; de la Rica, R. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6232–6237.
- [11] Csapó, E.; Ungor, D.; Juhász, Á.; Tóth, G. K.; Dékány, I. *Coll. Surf. A.* **2016**, *511*, 264–271.
- [12] Yang, G.; Nanda, J.; Wang, B.; Chen, G.; Jr. Hallinan, D. T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 13457–13470.
- [13] Dreaden, E. C.; Alkilany, A. M.; Huang, X.; Murphy, C. J.; El-Sayed, M. A. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 2740–2779.
- [14] Abadeer, N. S.; Murphy, C. J. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 4691–4716.
- [15] Yeh, Yi.-Ch.; Crerana, B.; Rotello, V. M. *Nanoscale*, **2012**, *4*, 1871–1880.
- [16] Li, J.; Liu, J.; Chen, C. *ACS Nano* **2017**, *11*, 2403–2409.
- [17] Sakai, T.; Alexandridis, P. *Langmuir* **2004**, *20*, 8426–8430.
- [18] Khullar, P.; Singh, V.; Mahal, A.; Kaur, H.; Singh, V.; Banipal, T. S.; Kaur, G.; Bakshi M. S. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10442–10454.
- [19] Sun, X.; Dong, S.; Wang, E. *Polymer* **2004**, *45*, 2181–2184.
- [20] Jiang, Y.; Huo, S.; Mizuhara, T.; Das, R.; Lee, Y.; Hou, S.; Moyano, D. F.; Duncan, B.; Liang, X.; Rotello, V. M. *ACS Nano* **2015**, *9*, 9986–9993.
- [21] Elci, S. G.; Jiang, Y.; Yan, B.; Kim, S. T.; Saha, K.; Moyano D. F.; Tonga, G. Y.; Jackson, L. C.; Rotello, V. M.; Vachet, R. W. *ACS Nano* **2016**, *10*, 5536–5542.
- [22] Chiappisi, L.; Hoffmann, I.; Gradzielski, M. *Soft Matter* **2013**, *9*, 3896–3909.

- [23] Ferreira, G. A.; Loh, W. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2017**, *32*, 11–22.
- [24] Goddard, E. D.; Hannan, R. B. *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, *55*, 73–79.
- [25] Somasundaran, P.; Chakraborty, S.; Qiang, Q.; Deo, P.; Wang, J.; Zhang, R. *Int. J. Cosmet. Sci.* **2005**, *27*, 135–136.
- [26] André, V.; Nörenberg, R.; Hössel, P.; Pfau A. *Macromol. Symp.* **1999**, *145*, 169–179.
- [27] Lochhead, R. Y.; Huisinga, L. R.; Waller, T. *Cosmet. Toiletries* **2006**, *121*, 75–82.
- [28] Shulevich, Y.V.; Nguyen, T. H.; Tutaev, D. S.; Navrotskii, A. V.; Novakov I. A. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *113*, 18–23.
- [29] Budhathoki, M.; Barnee, S. H. R.; Shiau, B-J.; Harwell, J. H. *Colloids Surf. A* **2016**, *498*, 66–73.
- [30] Liu, J. Y.; Wang, J. G.; Li, N.; Zhao, H.; Zhou, H. J.; Sun, P. C.; Chen, T. H. *Langmuir* **2012**, *28*, 8600–8607.
- [31] Benkő, M.; Varga, N.; Sebők, D.; Bohus, G.; Juhász, Á.; Dékány, I. *Colloids Surf. B* **2015**, *130*, 126–132.
- [32] Lencina M. M. S.; Fernández Miconi, E.; Fernández Leyes, M. D.; Domínguez, C.; Cuenca, E.; Ritacco, H. A. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *512*, 455–465.
- [33] Duan G.; Haase M. F.; Stebe K. J.; Lee D. *Langmuir* **2018**, *34*, 847–853.
- [34] Simon, M.; Krause, P.; Chiappisi, L.; Noirezc L.; Gradzielski, M. *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 385–397.
- [35] Mészáros, R. *J. Coll. Int. Sci.* **2009**, *338*, 444–449.
- [36] Mezei, A.; Pojják, K.; Mészáros, R. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 9693–9699.
- [37] Campbell, R. A.; Arteta, M. Y.; Angus-Smyth, A.; Nylander, T.; Noskov, B. A.; Varga, I. *Langmuir* **2014**, *30*, 8664–8674.
- [38] Kun, R.; Kis, L.; Dékány, I. *Colloids Surf. B* **2010**, *79*, 61–68.
- [39] Štěpánek, M.; Hajduová, J.; Procházka, K.; Šlouf, M.; Nebesářová J.; Mountrichas, G.; Mantzaridis, C.; Pispas S. *Langmuir* **2012**, *28*, 307–313.
- [40] Bodnár, K.; Fegyver, E.; Nagy, M.; Mészáros, R. *Langmuir* **2016**, *32*, 1259–1268.
- [41] Fegyver, E.; Mészáros, R. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 5336–5346.
- [42] Pojják, K.; Mészáros, R. *Langmuir* **2011**, *27*, 14797–14806.
- [43] Pojják, K.; Mészáros R. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *355*, 410–416.
- [44] Pojják, K.; Fegyver, E.; Mészáros, R. *Langmuir* **2013**, *29*, 10077–10086.
- [45] Thalberg, K.; Lindman, B.; Bergfeldt, K., *Langmuir*, **1991**, *7*, 2893–2898.

- [46] Thalberg, K.; Lindman, B.; Karlström, G., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 6004–6011.
- [47] Campbell, R. A.; Arteta, M. Y.; Angus-Smyth, A.; Nylander, T.; Varga, I. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 15202–15213.
- [48] Llamas, S.; Guzmán, E.; Akanno, A.; Fernández-Peña, L.; Ortega, F.; Campbell, R. A.; Miller, R.; Rubio, R. G. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 4419–4427.
- [49] Akanno, A.; Guzmán, E.; Fernández-Peña, L.; Llamas, S.; Ortega, F.; Rubio, R. G. *Langmuir* **2018**, *34*, 7455–7464.
- [50] Tummino, A.; Toscano, J.; Sebastiani, F.; Noskov, B. A.; Varga, I.; Campbell, R. A. *Langmuir*, **2018**, *34*, 2312–2323.
- [51] Dunér, G.; Kim, M.; Tilton, R. D.; Garoff, S.; Przybycien, T. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *467*, 105–114.
- [52] Goddard, E. D.; Hannan, R. B. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1977**, *54*, 561–566.
- [53] Ilekli, P.; Piculell, L.; Tournilhac, F.; Cabane, B. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 344–351.
- [54] Terada, E.; Samoshina, Y.; Nylander, T.; Lindman, B. *Langmuir* **2004**, *20*, 6692–6701.
- [55] Svensson, A. V.; Huang, L.; Johnson, E. S.; Nylander, T.; Piculell, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2431–2442.
- [56] Santos, O.; Johnson, E. S.; Nylander, T.; Panandiker, R. K.; Sivik, M. R.; Piculell, L. *Langmuir* **2010**, *26*, 9357–9367.
- [57] Clauzel, M.; Johnson, E. S.; Nylander, T.; Panandiker, R. K.; Sivik, M. R.; Piculell, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 2451–2462.
- [58] Dhopatkar, N.; Park, J. H.; Chari, K.; Dhinojwala, A. *Langmuir* **2015**, *31*, 1026–1037.
- [59] Terada, E.; Samoshina, Y.; Nylander, T.; Lindman, B. *Langmuir* **2004**, *20*, 1753–1762.
- [60] Miyake, M.; Kakizawa, Y. *J. Cosmet. Sci.* **2010**, *61*, 289–301.
- [61] Miyake, M. *Adv. Colloid Interfac.* **2017**, *239*, 146–157.
- [62] Ferreira, G. A.; Piculell, L.; Loh, W. *ACS Omega*, **2016**, *1*, 1104–1113.
- [63] Varga, I.; Campbell, R. A. *Langmuir* **2017**, *33*, 5915–5924.
- [64] Hayakawa, K.; Kwak, J. C. T. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3866–3870.
- [65] Hayakawa, K.; Shinohara, S.; Sasawaki, S.; Satake, I.; Kwak, J. C. T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2179–2185.

- [66] Almgren, M.; Hansson, P.; Mukhtar, E.; van Stam, J. *Langmuir* **1992**, *8*, 2405–2412.
- [67] Hansson, P.; Almgren, M. *Langmuir* **1994**, *10*, 2115–2124.
- [68] Prelesnik, S.; Larin, S.; Aseyev, V.; Tenhu, H.; Kogej, K. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 3793–3803.
- [69] Sitar, S.; Goderis, B.; Hansson, P.; Kogej, K. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 4634–4645.
- [70] Popov, A.; Zakharova, J.; Wasserman, A.; Motyakin, M.; Kasaikin, V. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 12332–12340.
- [71] Kogej, K. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *158*, 68–83.
- [72] Plazzotta, B.; Fegyver, E.; Mészáros, R.; Pedersen, J. S. *Langmuir* **2015**, *31*, 7242–7250.
- [73] Daniel, M-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- [74] Yang, P.; Zheng, J.; Xu, Y.; Zhang, Q.; Jiang, L. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 10508–10517.
- [75] Sengania, M.; Grumezescub, A. M.; Rajeswaria, V. D. *OpenNano* **2017**, *2*, 37–46.
- [76] Boyaciyan, D.; Krause, P.; von Klitzing, R. *Soft Matter* **2018**, *14*, 4029–4039.
- [77] Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801-802
- [78] Martin, M. N.; Li, D.; Dass A.; Eah, S. K. *Nanoscale* **2012**, *4*, 4091-4094
- [79] Turkevich, J.; Stevenson, P.C.; Hiller, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55-57.
- [80] Xia, H.; Xiahou, Y.; Zhang, P.; Ding, W.; Wang, D. *Langmuir* **2016**, *32*, 5870–5880.
- [81] Grzelczak, M.; Pérez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1783–1791.
- [82] Alex, S.; Tiwari, A. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *15*, 1869–1894.
- [83] Filali, M.; Meier, M. A. R.; Schubert, U. S.; Gohy, J. F. *Langmuir* **2005**, *21*, 7995–8000.
- [84] Mayer, A. B. R.; Mark, J. E.; *Colloid Polym. Sci.* **1997**, *275*, 333-340.
- [85] Mayya, K. S.; Schoeler, B.; Caruso, F. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 183–188.
- [86] Harris, C. M.; Miller, S. G.; Andresen, K.; Thompson, L. B. *J. Coll. Interface Sci.* **2018**, *510*, 39–44.
- [87] Gole, A.; Murphy, C. J. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1325–1330.
- [88] Fuller, M.; Köper, I. *Polymers* **2018**, *10*, 1336.

- [89] Gittins, D. I.; Caruso, F. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6846–6852.
- [90] Sun, X.; Dong, S.; Wang, E. *Langmuir* **2005**, *21*, 4710–4712.
- [91] Sun, X.; Dong, S.; Wang, E. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *288*, 301–303.
- [92] Sun, X.; Dong, S.; Wang, E. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *96*, 29–33.
- [93] Mikami, T.; Takayasu, Y.; Hirasawa, I. *Chem. Eng. Res. Des.* **2010**, *88*, 1248–1251.
- [94] Kretschmer, F.; Mansfeld, U.; Hoepfener, S.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 88–90.
- [95] Wang, S. T.; Yan, J. C.; Chen, L. *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 1383–1386.
- [96] Yuan, Z.; Du, Y.; He, Y. *Methods Appl. Fluoresc.* **2017**, *5*, 014011.
- [97] Kim, R.; Park, H. S.; Yu, T.; Yi, J.; Kim, W-S. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *575*, 71–75.
- [98] Sun, X.; Dong, S.; Wang, E. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *96*, 29–33.
- [99] Köth, A.; Koetz, J.; Appelhans, D.; Voit, B. *Colloid Polym Sci* **2008**, *286*, 1317–1327.
- [100] Chen, C-C. Hsu, C-H.; Kuo, P-L. *Langmuir* **2007**, *23*, 6801–6806.
- [101] Köth, A.; Appelhans, D.; Prietzel, C.; Koetz, J. *Colloids Surf. A* **2012**, *414*, 50–56.
- [102] Mikami, T.; Takayasu, Y.; Watanabe, J.; Hirasawa, I. *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 583–586.
- [103] Lazarus, G. G.; Singh, M. *Colloids Surf., B* **2016**, *145*, 906–911.
- [104] Yi, M.; Kim, W-S.; Park, B-J.; Lee, B.; Bhang, S. H.; Yu, T. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16*, 7043–7048.
- [105] Mulens-Arias, V.; Nicolás-Boluda, A.; Gehanno, A.; Balfourier, A.; Carn, F.; Gazeau, F. *Nanoscale* **2019**, *11*, 3344–3359.
- [106] Philip, A.; Ankudze, B.; Pakkanen, T. T. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *444*, 243–252.
- [107] Wen, S.; Zheng, F.; Shen, M.; Shi, X. *Colloids Surf., A* **2013**, *419*, 80–86.
- [108] Kim, I-H.; Hoon Kim, J.; Choi, J-Y.; Ho Shin, C.; Kim, J-H.; Bae, G-T.; Soo Shin, K. *Chem. Phys. Lett.* **2019**, *715*, 91–99.
- [109] Zhou, B.; Zheng, L.; Peng, C.; Li, D.; Li, J.; Wen, S.; Shen, M.; Zhang, G.; Shi, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 17190–17199.
- [110] Li, A.; Zhou, B.; Alves, C. S.; Xu, B.; Guo, R.; Shi, X.; Cao, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 25808–25817.
- [111] Goldmann, C.; Lazzari, R.; Paquez, X.; Boissière, C.; Ribot, F.; Sanchez, C.; Chanéac, C.; Portehault, D. *ACS Nano* **2015**, *9*, 7572–7582.
- [112] Stolarczyk, J. K.; Deák, A.; Brougham, D. F. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5400–5424.

- [113] Sánchez-Iglesias, A.; Grzelczak, M.; Altantzis, T.; Goris, B.; Pérez-Juste, J.; Bals, S.; Van Tendeloo, G.; Jr. Donaldson, S. H.; Chmelka, B. F.; Israelachvili, J. N.; Liz-Marzán, L. M. *ACS Nano* **2012**, *6*, 11059–11065.
- [114] Grzelczak, M.; Liz-Marzán, L. M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2455–2463.
- [115] Xi, C.; Marina, P. F.; Xia, H.; Wang, D. *Soft Matter* **2015**, *11*, 4562–4571.
- [116] Mitamura, K.; Imae, T.; Saito, N.; Takai, O. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8891–8898.
- [117] Abdelhalim, M.A.K.; Mady, M.M.; Ghannam M.M. *J Nanomed. Nanotechol.* **2012**, *3*:133.
- [118] Link S.; El-Sayed M. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4212–4217
- [119] Haiss, W.; Thanh, N. T. K.; Aveyard, J.; Fernig D. G. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4215–4221
- [120] Xu, X.; Zhao, Y.; Xue, X.; Huo, S.; Chen, F.; Zou, G.; Liang, X.-J. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 3528–3535
- [121] Dedinaite, A.; Mészáros, R.; Claesson, P. M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11645–11653.
- [122] Varga, I.; Mezei, A.; Mészáros R.; Claesson, P. M. *Soft Matter* **2011**, *7*, 10701–10712.
- [123] Mezei, A.; Mészáros, R. *Soft Matter*, **2008**, *4*, 586–592.
- [124] Bastardo, L.; Garamus, V. M.; Bergström, M.; Claesson, P. M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 167–174.
- [125] Zhou, S.; Burger, C.; Chu, B. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10819–10824.
- [126] Wacha, A.; Varga, Z.; Bóta, A. *J. Appl. Cryst.* **2014**, *47*, 1749–1754.
- [127] Decius, J. C.; Coker, E. H.; Benna, G. L. *Spectrochim. Acta* **1963**, *10*, 1281–1289.
- [128] Hoffmann, I.; Simon, M.; Farago, B.; Schweins, R.; Falus, P.; Holderer, O.; Gradzielski, M. *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 124901.
- [129] Goswami, M.; Borreguero, J. M.; Pincus, P. A.; Sumpter, B. G.. *Macromolecules* **2015**, *48*, 9050–9059.
- [130] Borreguero, J. M.; Pincus, P. A.; Sumpter, B. G.; Goswami, M. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 6958–6968.
- [131] Totland, C.; Martinez-Santiago, J.; Ananthapadmanabhan, K. P.; Somasundaran, P. *Langmuir* **2015**, *31*, 1623–1631.
- [132] Viana, R. B; da Silva, A. B. F.; Pimentel, A. S. *Adv. Phys. Chem.* **2012**, Article ID 903272.

9 Publikációs lista

Az értekezés alapját képező közlemények

- [1] **Krisztina Bali**, György Sáfrán, Béla Pécz, Róbert Mészáros
Preparation of Gold Nanocomposites with Tunable Charge and Hydrophobicity via the Application of Polymer/Surfactant Complexation
ACS OMEGA 2 (2017) 8709–8716.
- [2] **Krisztina Bali**, Zsófia Varga, Attila Kardos, Imre Varga, Tibor Gilányi, Attila Domján, András Wacha, Attila Bóta, Judith Mihály, Róbert Mészáros.
Effect of Dilution on the Nonequilibrium Polyelectrolyte/Surfactant Association
LANGMUIR 34 (2018) 14652–14660.
Új Nemzeti Kiválósági Program (ÚNKP) támogatásával
- [3] **Krisztina Bali**, Zsófia Varga, Attila Kardos, Róbert Mészáros
Impact of Local Inhomogeneities on the Complexation Between Poly(Diallyldimethylammoniumchloride) and Sodium Dodecyl Sulfate
COLLOIDS AND SURFACES A 574 (2019) 21–28.
- [4] **Krisztina Bali**, György Sáfrán, Béla Pécz, Róbert Mészáros
Effect of Added Surfactant on the Poly(Ethyleneimine)-Assisted Gold Nanoparticle Formation
Közlésre elküldve (Langmuir)

Az értekezés témájához kapcsolódó előadások:

1. **Róbert Mészáros, Krisztina Bali**

Application of polymer/surfactant complexation for the preparation of gold nanoparticle assemblies with tunable hydrophobicity

7th International Colloids Conference, 2017.06.18-21., Sitges (Barcelona), Spanyolország

2. **Krisztina Bali**, Róbert Mészáros

Surface modification of polyamine-capped gold nanoparticles: Competition between Au(III) reduction and surfactant binding

16th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS), 2018.05.21-25., Rotterdam, Hollandia

3. **Krisztina Bali**, Zsófia Varga, Attila Kardos, Imre Varga, Attila Domján, Judith Mihály, András Wacha, Attila Bóta, Róbert Mészáros

Effect of dilution on the nonequilibrium properties of poly(styrenesulfonate)/dodecyltrimethylammonium bromide system (ÚNKP támogatásával)

16th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS), 2018.05.21-25., Rotterdam, Hollandia

4. **Krisztina Bali**, Zsófia Varga, Attila Kardos, Imre Varga, Róbert Mészáros

Nonequilibrium phase properties of oppositely charged polyelectrolyte/surfactant systems: the effect of concentration gradients

11th Conference on Colloid Chemistry, 2018.05.28-30., Eger, Magyarország

5. **Krisztina Bali**, **Róbert Mészáros**

Effect of Added Surfactant on the Poly(Ethyleneimine)-Assisted Gold Nanoparticle Formation

Chemistry Physics and Biology of Colloids and Interfaces (CPBCI 2019), 2019.06.02-06., Eger, Magyarország

Az értekezés témájához kapcsolódó poszterek:

1. **Krisztina Bali**, Róbert Mészáros

Preparation of polyamine/anionic surfactant/gold nanocomposites: Effect of temperature, pH and preparation method

7th International Colloids Conference, 2017.06.18-21., Sitges (Barcelona), Spanyolország

2. **Krisztina Bali**, Zsófia Varga, Attila Kardos, Imre Varga, Róbert Mészáros

Effect of electrolyte concentration gradient on the phase properties of oppositely charged polyelectrolyte/surfactant mixtures (ÚNKP támogatásával)

7th International Colloids Conference, 2017.06.18-21., Sitges (Barcelona), Spanyolország

3. **Krisztina Bali**, Róbert Mészáros

Influence of added anionic surfactant on the polyamine induced reduction process of gold(III) ions

11th Conference on Colloid Chemistry, 2018.05.28-30., Eger, Magyarország

4. **Krisztina Bali**, Róbert Mészáros

Preparation and surface modification of polyethyleneimine-capped gold nanoparticles

18th International Symposium and Summer School on Bioanalysis, 2018.06.25-30., Komárno, Szlovákia

További közlemények:

1. O. Dömötör, E. Varga, **K. Bali**, C. G. Hartinger, B. K. Keppler, T. Kiss, É. A. Enyedy

Solution studies on antitumor gallium(III) complexes and their interactions with human serum proteins (poszter)

International Symposium on Metal Complexes (ISMEC2012), 2012.06.18-22. Lisszabon, Portugália

2. Dömötör O., **Bali K.**, Hetényi A., Enyedy É. A.

Rákellenes Ga(III)-komplexek kölcsönhatása vérszérum fehérjékkel (előadás)

47. Komplexkémia Kollokvium, Mátraháza, 2013.05.29-31.

3. Dömötör O., **Bali K.**, Hetényi A., Enyedy É. A.

Rákellenes gallium(III)komplexek oldategyensúlyi jellemzése és szérumfehérjékkel való kölcsönhatásuk vizsgálata

MAGYAR KÉMIAI FOLYÓIRAT 120 (2014) 127-131. (ISSN: 0025-0155)

4. D. Nesztor, **K. Bali**, I. Y Tóth, M. Szekeres, E. Tombác

Controlled clustering of carboxylated SPIONs through polyethylenimine

JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS 380 (2015) 144-149.

5. É. A. Enyedy, O. Dömötör, **K. Bali**, A. Hetényi, T. Tuccinardi, B. K. Keppler

Interaction of the anticancer gallium(III) complexes of 8-hydroxyquinoline and maltol with human serum proteins

JOURNAL OF BIOLOGICAL INORGANIC CHEMISTRY 20 (2015) 77-88.

6. O. Dömötör, **K. Bali**, Á. Sztítás, C.M. Hackl, W. Kandioller, B.K. Keppler, É.A. Enyedy

Solution equilibrium study on Rh(III)(η^5 -C₅Me₅) complexes formed with (N,O) donor bidentate ligands (poszter)

13th European Biological Inorganic Chemistry Conference; 2016.08.28-09.01., Budapest, Magyarország

7. O. Dömötör, C. M. Hackl, **K. Bali**, A. Roller, M. Hejl, M. A. Jakupc, B. K. Keppler, W. Kandioller, É. A. Enyedy

Comparative equilibrium and structural studies of new pentamethylcyclopentadienyl rhodium complexes bearing (O,N) donor bidentate ligands

JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY 846 (2017) 287-295.

8. **K. Bali**, Z. Varga, R. Mészáros

Oppositely charged polyelectrolyte/surfactant assemblies as emulsion stabilizing agents (poszter)

Chemistry Physics and Biology of Colloids and Interfaces (CPBCI 2019), 2019.06.02-06., Eger, Magyarország

9. **K. Bali**, Z. Varga, R. Mészáros

Application of polyelectrolyte/surfactant nanoassemblies and solid particles for emulsion

stabilization (poszter)

9th International Colloids Conference, 2019.06.16-19., Sitges (Barcelona), Spanyolország

ADATLAP

a doktori értekezés nyilvánosságra hozatalához*

I. A doktori értekezés adatai

A szerző neve: Bali Krisztina

MTMT-azonosító: 10062310

A doktori értekezés címe és alcíme: Nemgyensúlyi polielektrolit/tenzid asszociáció és alkalmazása hibrid arany nanorészecskék előállítására

DOI-azonosító⁴⁶: 10.15476/ELTE.2019.170

A doktori iskola neve: Hevesy György Kémia Doktori Iskola

A doktori iskolán belüli doktori program neve: Analitikai kémia, anyagtudomány, elektrokémia, kolloidkémia és környezetkémia

A témavezető neve és tudományos fokozata: Dr. Mészáros Róbert, DSc

A témavezető munkahelye: ELTE TTK Fizikai Kémiai Tanszék, Határfelületi és Nanoszerkezetek Laboratóriuma

II. Nyilatkozatok

1. A doktori értekezés szerzőjeként

a) hozzájárulok, hogy a doktori fokozat megszerzését követően a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban. Felhatalmazom a Természettudományi kar Dékáni Hivatal Doktori, Habilitációs és Nemzetközi Ügyek Csoportjának ügyintézőjét, hogy az értekezést és a téziseket feltöltse az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba, és ennek során kitöltse a feltöltéshez szükséges nyilatkozatokat.

b) kérem, hogy a mellékelt kérelemben részletezett szabadalmi, illetőleg oltalmi bejelentés közzétételéig a doktori értekezést ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;

c) kérem, hogy a nemzetbiztonsági okból minősített adatot tartalmazó doktori értekezést a minősítés (*dátum*)-ig tartó időtartama alatt ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;

d) kérem, hogy a mű kiadására vonatkozó mellékelt kiadó szerződésre tekintettel a doktori értekezést a könyv megjelenéséig ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban, és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban csak a könyv bibliográfiai adatait tegyék közzé. Ha a könyv a fokozatszerzést követően egy évig nem jelenik meg, hozzájárulok, hogy a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban.

2. A doktori értekezés szerzőjeként kijelentem, hogy

a) az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba feltöltendő doktori értekezés és a tézisek saját eredeti, önálló szellemi munkám és legjobb tudomásom szerint nem sértem vele senki szerzői jogait;

b) a doktori értekezés és a tézisek nyomtatott változatai és az elektronikus adathordozón benyújtott tartalmak (szöveg és ábrák) mindenben megegyeznek.

3. A doktori értekezés szerzőjeként hozzájárulok a doktori értekezés és a tézisek szövegének plágiumkereső adatbázisba helyezéséhez és plágiumellenőrző vizsgálatok lefuttatásához.

Kelt: Budapest, 2019.06.28.

Bali Krisztina

a doktori értekezés szerzőjének aláírása

*ELTE SZMSZ SZMR 12. sz. melléklet