

——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

FEHÉR BENCE

**Polielektrolit/tenzid rendszerekben
lejátszódó fázisszeparáció hatása az
oldat/levegő határfelületi
tulajdonságokra**

Dr. Varga Imre, Fizikai Kémiai Tanszék



———— Eötvös Loránd Tudományegyetem ————
—— Természettudományi Kar ——
— Budapest, 2014 —

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném megköszönni Dr. Varga Imre adjunktusnak sok munkáját és segítségét illetve Dr. Gilányi Tibor egyetemi tanárnak, hogy az általa vezetett laboratóriumokban dolgozhattam! Köszönet György Farkas Krisztina technikusnak, aki minden problémámban segített gyakorlati munkám során! Köszönöm szüleimnek, hogy szellemileg és anyagilag támogatták továbbtanulásomat! Köszönöm Istennek!

TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS	6
1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	
1.1. Polielektrolit-tenzid rendszerek tömbfázisbeli tulajdonságai	8
1.2 Polielektrolit/tenzid rendszerek szabadfelszíni adszorpciója	10
2. CÉLKITÚZÉSEK	19
3. MÉRÉSEK MENETE	
3.1. Felhasznált anyagok	20
3.2. Minta előállítása	20
3.3. Mérési módszerek	
3.3.1. Turbiditás mérések	21
3.3.2. Elektroforetikus mobilitás mérés	21
3.3.3. Aggregációs kinetika mérés	22
3.3.4. Felületi feszültség mérése	24
4. MÉRÉSI EREDMÉNYEK	
4.1. Tömbfázis tulajdonságainak vizsgálata.....	26
4.1.1. Komplex töltésének vizsgálata	26
4.1.2. Fázisszeparációs régió meghatározása.....	27
4.1.3. Tömbfázis nemegyensúlyi jellegének vizsgálata	29
4.1.4. Az aggregáció sebességének kvalitatív jellemzése	31

4.1.5. A polielektrolit molekulatömegének hatása a polielektrolit/tenzid rendszerek felületi tulajdonságaira.....	34
4.1.6. Polielektrolit/tenzid rendszerek nemegyensúlyi jellegének vizsgálata az oldat/levegő határfelületen	37
ABSZTRAKT.....	39
ABSTRACT.....	40
IRODALOMJEGYZÉK	41

BEVEZETÉS

Az elmúlt évtizedekben sok erőfeszítést tettek a polielektrolitot és felületaktív anyagokat, más néven tenzideket, tartalmazó oldatok oldat/levegő határfelületi tulajdonságainak feltérképezésére. A kísérletek során két féle felületi feszültség izotermát tudtak felvenni, ezért a polielektrolit/tenzid rendszereket két csoportba sorolták^[1]. A feltevések szerint, az egyik csoportba tartozó rendszerek, amelyek izotermájában egy plató található és vastag felületi réteget alakítanak ki, a másik csoport tagjai pedig azok, amelyek felületi feszültség izotermájában csúcs található, a felületen egy monoréteget hoznak létre^[2]. A tapasztalatok magyarázatára kidolgoztak egy termodinamikai egyensúlyi modellt, amely egy felületaktív és egy felületinaktív komplex egyensúlyával magyarázza az izotermákat^[3]. Azonban az utóbbi évek eredményei azt mutatják, hogy szó sincs két fajta egyensúlyi komplex jelenlétéről a tömbfázisban^[4], hanem a rendszerek tulajdonságait a részecskék aggregációja és a fázisszeparációja határozza meg, és mivel nem beszélhetünk termodinamikai egyensúlyról, a rendszer tulajdonságai időfüggéssel bírnak^{[1][5][6]}. A későbbiekben a kísérletek abba az irányba haladtak, hogy kapcsolatot teremtsenek a tömbfázis nemegyensúlyi tulajdonságai és a felületi viselkedés között. Poli(diallildimetilammónium klorid) (Pdadmac) kationos polielektrolit és nátrium dodecilszulfát (NaDS, $C_{12}H_{25}SO_4Na$) anionos tenzid kölcsönhatásait vizsgálták^[7]. Rájöttek, hogy a csúcs a felületi feszültség izotermában eltűnhet, ha a csapadékot csak kis mechanikai feszültségnek is kiteszik, amely azt mutatja, hogy a felületi tulajdonságok befolyásolhatóak a minta előállításának és keverésének segítségével, amely bizonyítja a rendszerek nemegyensúlyi jellegét a kísérletek időskáláján.

Ezen rendszerek megértésének nagy ipari jelentősége van, hiszen számos mosóporban, háztartási mosószerben, festékekben és élelmiszeripari cikkekben is található polielektrolit és ellentétes töltésű tenzid^{[3][8]}. Emellett nem szabad megfeledkezni arról sem, hogy a DNS is negatívan töltött polielektrolit a fiziológiás pH-n, és jelentős próbálkozások vannak a DNS/kationos tenzid rendszerek génterápiás alkalmazására.^{[5][6]}

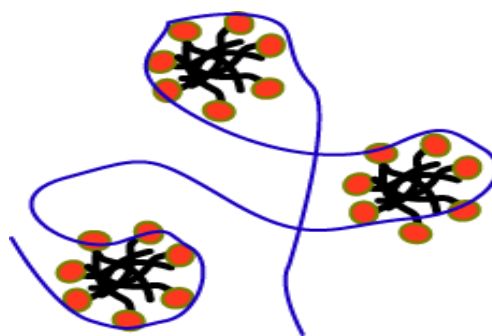
Dolgozatomban poli(nátrium 4-sztirolszulfonát) (NaPSS) és dodecil-trimetilammónium bromid (DTAB, $C_{15}H_{34}BrN$) oldatok kölcsönhatásain keresztül vizsgálom a polielektrolitot és ellentétes töltésű tenzidet tartalmazó oldatok tulajdonságait, és a polimer

molekulatömegének hatását a rendszer tömbfázisbeli és oldat/ levegő határfelületi tulajdonságaira.

1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1.1. Polielektrolit-tenzid rendszerek tömbfázisbeli tulajdonságai

Mielőtt a polielektrolit-tenzid rendszerek felületi viselkedését tanulmányoznánk, érdemes áttekintenünk azok tömbfázisbeli tulajdonságait. A tenzidek olyan szintetikus molekulák, amelyek egy apoláris alkiláncból és egy poláris fejrészből állnak (pl. szulfonát, terc-ammónium) csoport. Amint az jól ismert, a vízben oldott apoláris molekulák a vízmolekulák rendeződését idézik elő az apoláris csoportok körül. Ha az alkilánc a vízből távozik (adszorbeálódik a határrétegben vagy egy asszociátumot hoz létre a tömbfázisban), akkor a vízmolekulák rendezettsége megszűnik, így nő az entrópia. Ezt nevezzük hidrofób hajtóerőnek. Ezzel magyarázható, hogy a tenzidek felületaktívak, azaz a határfelületi rétegben halmozódnak fel. Az adszorpció során „irányított monorétegek” jönnek létre, azaz a tenzidek úgy orientálódnak, hogy a hidofil fejrész a víz felé, míg az apoláris lánc az apoláris közeg felé irányul (oldat/levegő határfelület esetén a gázfázis felé)^[1]. A tömbfázisban a tenzidmolekulák olyan asszociátumok képzésére képesek, amelyekben a tenzidmolekulák poláris fejrésze érintkezik a vízzel, míg az apoláris láncok nem. Ilyen asszociátumok például a micellák, amelyek tipikusan 50-100 egyedi tenzidmolekulából állnak. Ebből következik, hogy a tenzidkoncentráció növelésével egy ideig nincs micellaképződés, míg egy adott koncentrációnál a micellák koncentrációja jelentősen megnő. Innentől kezdve az egyedi tenzidmolekulák egyensúlyi koncentrációja nem változik, csak a micelláké. Az a koncentráció, ahol ez bekövetkezik, kritikus micellaképződési koncentrációnak nevezzük (cmc). Ha polielektrolit is van a rendszerben, akkor olyan asszociátumok alakulnak ki, amelyekben a polielektrolit szegmenseire a micellákhoz hasonló asszociátumok kapcsolódnak. Ezen asszociátumok képződése sokkal kedvezőbb, mint tiszta oldatban a micellaképződés, hiszen a polielektrolit töltése kompenzálja a tenzidmolekulák töltését, így nincs



1. ábra: A töltött fejrészsel rendelkező tenzid molekulákat a polielektrolit "körülöleli", így polielektrolit/tenzid komplexek keletkeznek^[9].

elektrosztatikus kölcsönhatás, amely az asszociátumok létrejöttét hátráltatná. Emellett ha a tenzid és polielektrolit töltései kölcsönhatásba lépnek, akkor nincs szükség az ellenionokra, azok az oldatban „szétszéledhetnek”, jelentős entrópia növekedést okozva. Azt a

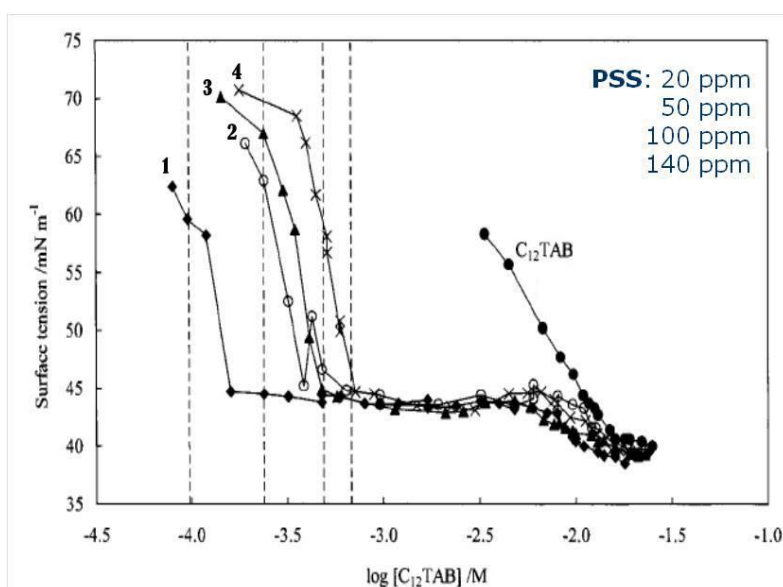
koncentrációt, ahol a polielektrolit/tenzid asszociátumok kialakulása elkezdődik, kritikus aggregációs koncentrációnak nevezzük (cac). A polielektrolit/tenzid rendszereket általában állandó polimer- és változó tenzidkoncentrációnál szokás vizsgálni. Már régóta ismert, hogy bizonyos tenzidkoncentrációknál két fázis jelenik meg. Ezt a koncentrációtartományt nevezzük fázisszeparációs régióknak^[1]. Azt figyelték meg, hogy híg tenzidkoncentrációknál a minta transzparens. Növelve a tenzidkoncentrációt a minta turbiddá válik a fázisszeparációs régióban. A tenzidkoncentrációt tovább növelve a minta kitisztul. A jelenség magyarázata, hogy kis tenzidkoncentrációknál nincs polielektrolit/tenzid kötés, hiszen az csak a cac után következik be. A tenzidkoncentrációt növelve elkezdi a tenzid a polielektrolithoz kötni. Ekkor szinte az összes tenzidmolekula a polielektrolittal való kötődésre fordítódik. Ahogy egyre több tenzid kötődik a polielektrolithoz, az asszociátum egyre kompaktabb lesz, hiszen a szegmensek töltetlenek lesznek, így eltűnik a szegmensek közti taszító hatás. Amikor a tenzidkoncentráció növelésével elérjük azt a pontot, ahol a vonzó kölcsönhatást (amely a részecskék kompaktságának növekedésével növekszik) nem tudja az egyre csökkenő elektrosztatikus taszítópotenciál kompenzálni, a részecskék aggregálódni kezdenek. Itt kezdődik a fázisszeparációs régió. A tenzidkoncentrációt tovább növelve a tenzid a kompakt asszociátumok felületén adszorbeálódik, azaz az elektrosztatikus taszító potenciál elkezdi nőni, így elektrosztatikusan stabil kolloid diszperzió jön létre^{[10][11][12][13]}. Ezek alapján a tenzidkoncentráció függvényében három különböző viselkedésű szakaszra bonthatjuk a rendszert. Az első az az egyensúlyi állapot, ahol a tenzid nem kötődik a polielektrolithoz, így a minta egyfázisú. A második a fázisszeparációs régió, ahol az egyensúly beállásával két fázist láthatunk, egy szilárd csapadékot, illetve egy tiszta felülúszót, a harmadik pedig az elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperzió.

Fontos megjegyezni, hogy polielektrolit/tenzid rendszerek esetén kétfajta nemegyensúlyi viselkedést kell megkülönböztetnünk egymástól. Az első esetben a rendszer nemegyensúlyi jellegét a fázisszeparáció tartományában lassan lejátszódó aggregáció és ülepedés okozza. Mivel a vizsgált rendszerek általában rendkívül hígak, az egyensúly eléréséhez szükséges idő több nap, akár több hét is lehet. A másik esetben a nemegyensúlyi jelleg a képződő aggregátumok metastabil állapotából fakad. Ebben az esetben a minta előállításakor kialakuló aggregátumok akkor sem oldódnak fel, ha a homogén mintában a tenzidkoncentráció az egyfázisú tartományba esik, hanem egy metastabil állapotban

maradnak. Mi az első nemegyensúlyi rendszeren vizsgáljuk, hogy a lassú aggregáció hogyan befolyásolja a rendszer tulajdonságait.

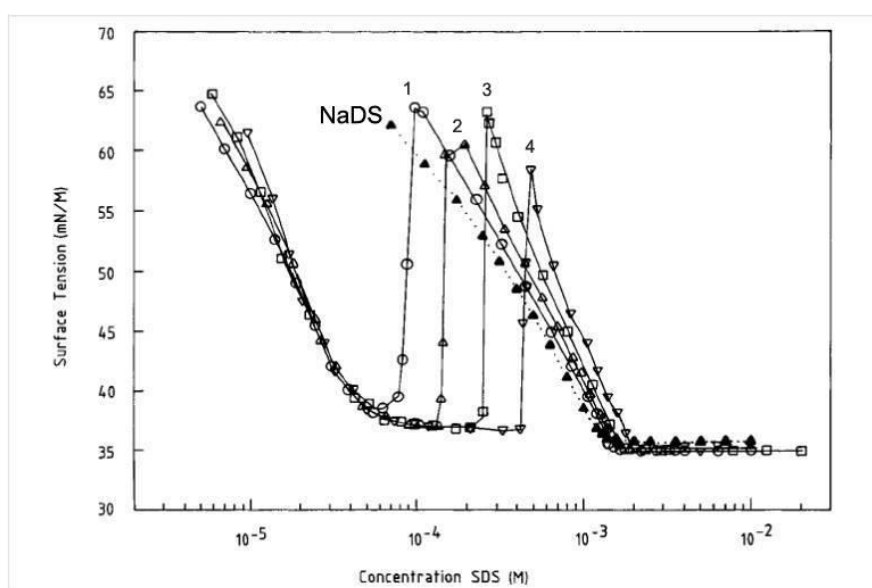
1.2. Polielektrolit/tenzid rendszerek szabadfelszíni adszorpciója

Már egy évtizede ismert, hogy bizonyos polielektrolit/tenzid rendszerek felületi feszültség izotermájában egy csúcs található, amely a fázisszeperációs tartományban van. A '90-es évek elején kezdte el Thomas és Penfold^[14] a polielektrolit/tenzid rendszerek határfelületi tulajdonságainak szisztematikus vizsgálatát. Az ő elméletük szerint a határfelületen önszerveződő rendszer jön létre, amely hatására mono-, tri-, penta- és multirétegek alakulhatnak ki^{[15][16][17][18]}. A keletkező polielektrolit/tenzid rendszereket két egymástól eltérő viselkedésű csoportba sorolták. A „1. típusba” sorolták azokat, amelyek felületi feszültsége a sztöchiometrikus keverési arányhoz közeledve meredeken csökken, majd egy plató található a felületi feszültség izotermában, amit a felületi feszültség további kismértékű csökkenése követ a cmc-hez közeledve. Ezen típus jól reprezentálható a C₁₂TAB kationos tenzid és NaPSS anionos polielektrolit elegyével. A 2. ábrán, a felületi feszültség van ábrázolva a C₁₂TAB koncentrációja függvényében állandó NaPSS koncentrációknál. Mivel a NaPSS nem felületaktív, tenzid jelenléte nélkül a felületi feszültség a víz felületi feszültségének felel meg. Ezen kívül az is látható, hogy a polielektrolit koncentráció növekedésével a felületi feszültség a nagyobb tenzid koncentrációnál éri el a platót.



2. ábra: 1. típusú polielektrolit/tenzid rendszerek felületi izotermája. A görbék a következő NaPSS koncentrációhoz tartoznak: 1: 20 ppm; 2: 50 ppm; 3: 100ppm; 4: 140 ppm. Az ábrán szerepel a tiszta C₁₂TAB-ot tartalmazó oldat felületi feszültség izotermája is^[15].

A „2. típusba” sorolták azokat a polielektrolit/tenzid rendszereket, amelyek izotermájában a felületi feszültség kezdeti csökkenését egy plató követi, majd egy nagy felületi feszültség csúcs látható. Ez a csúcs növekvő polielektrolit koncentráció hatására egyre tolódik a nagyobb tenzid koncentrációk felé. Mint azt már Staples^[17] is megállapította, ez a csúcs a fázisszeparációs régióban található. Ugyanakkor ők azt állították, hogy a felületi feszültség csúcs megjelenése nem hozható összefüggésbe a mintában lejátszódó aggregációval és a fázisszeparációval.



3. ábra: 1. típusú polielektrolit/tenzid rendszerek felületi izotermája. A görbék a következő NaPSS koncentrációhoz tartoznak: 1: 20 ppm; 2: 50 ppm; 3: 100ppm; 4: 140 ppm. Az ábrán szerepel a tiszta NaDS felületi feszültség izotermája is^[15].

Az izotermák magyarázatára egy termodinamikai modellt dolgoztak ki. A modell a következő:

A rendszerben jelenlévő komponensek: szabad felületaktív anyagok (S), szabad polielektrolit (P), micellák (S_n) illetve a két különböző polielektrolit/tenzid komplex, melyek közül az egyik felületaktív (PS_s) a másik viszont nem (PS_m). A rendszert három egyensúlyi folyamat határozza meg^[1]:

1. micellák kialakulása: $nS \leftrightarrow PS_n$

A folyamatot leíró egyensúlyi állandóból: $[S_n] = K_0[S]^n$

2. tömbfázisbeli polielektrolit/tenzid komplexek kialakulása: $P + mS \leftrightarrow PS_m$

A folyamatot leíró egyensúlyi állandóból: $[PS_m] = K_m[P][S]^n$

3. felületaktív polielektrolit/tenzid komplexek kialakulása: $P + sS \leftrightarrow PS_s$

A folyamatot leíró egyensúlyi állandóból: $[PS_n] = K_s[P][S]^s$

A tenzidmolekulák és a felületaktív polielektrolit/tenzid komplexek adszorpciójának leírására a Langmuir izotermát használták:

$$\Gamma_s = \frac{K_s[S]}{1 + K_s[S] + K_{Ps}[PS_s]} \Gamma_0$$

és

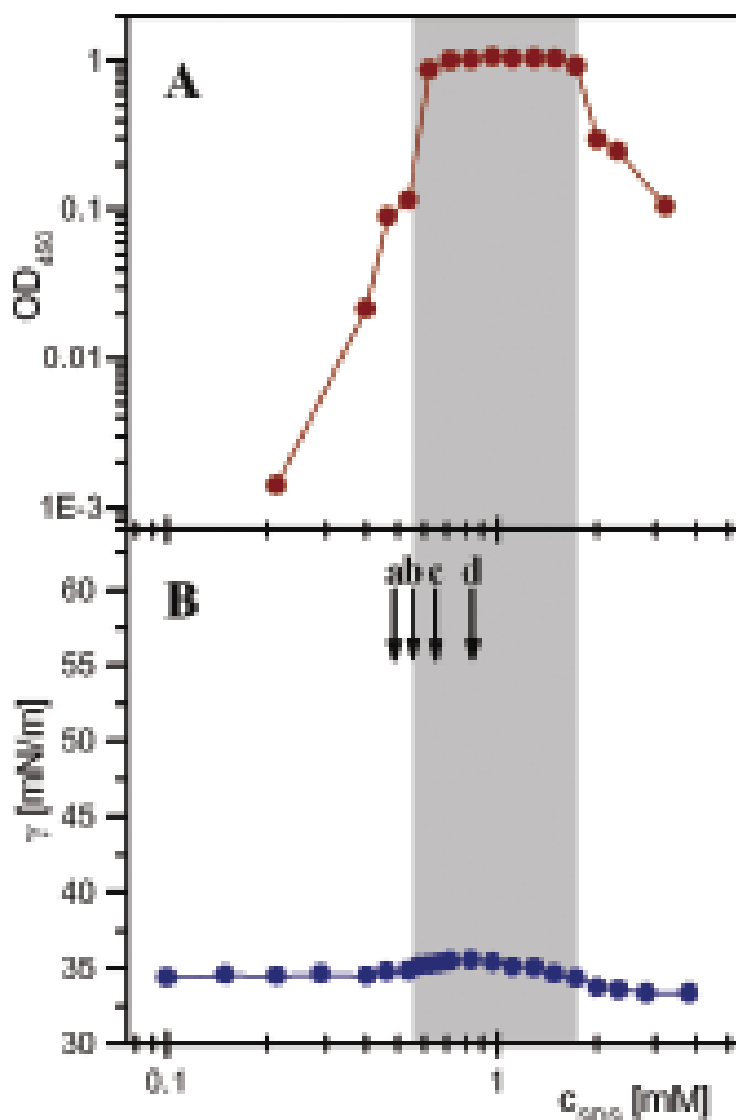
$$\Gamma_{Ps} = \frac{K_{Ps}[PS_s]}{1 + K_s[S] + K_{Ps}[PS_s]} \Gamma_0$$

A modell legnagyobb hibája, hogy nem veszi figyelembe a tömbfázisban lejátszódó fázisszeparációt, másrészt a felületi tulajdonságok magyarázatában két olyan komplex képződését feltételezi, amelyeket semmilyen tömbfázisbeli vizsgálattal nem támasztottak alá. Ezen kívül a Langmuir izotermát úgy alkalmazták, mintha az egyedi tenzidmolekulának illetve a kialakult polielektrolit/tenzid asszociátumnak ugyanakkora lenne a térigénye, amely nyilvánvalóan nem korrekt.

Ezzel ellentétben Varga és Campbell^[19] egy új szempontból vizsgálták a felületi feszültség csúcs megjelenését a felületi feszültség izotermában. Az általuk vizsgált kérdés az volt, hogy befolyásolja-e a tömbfázis nemegyensúlyi jellege a határfelületi tulajdonságokat. Ezen kérdés megválaszolására jól definiált nemegyensúlyi állapotokat vizsgáltak. Ezeket a különböző nemegyensúlyi állapotokat a rendszer különböző elkészítésével illetve kezelésével hozták létre^[20]. Három különböző előállítási protokollt követtek^[1]. Első esetben a rendszer elkészítése után azonnal mérték a mintákat. Második esetben a rendszert állni hagyták. Ez idő alatt végbement a fázisszeparáció, majd utána végezték a méréseket a folyadék fázisból vett mintával. A harmadik esetben ugyancsak hagyták a fázisszeparációt végbemenni, de utána mechanikai feszültségnek tették ki a rendszert (óvatosan megkeverték).

A frissen készített rendszerek esetén a következő eredményeket kapták. A komponensek összekeverését követően a sztöchiometrikusan kötődő tenzidkoncentrációk tartományában a rendszer erősen turbid volt (4. ábra). Azonban az is látható, hogy bizonyos tenzidkoncentráció alatt és fölött az optikai sűrűség kisebb, mivel ekkor a komplexek

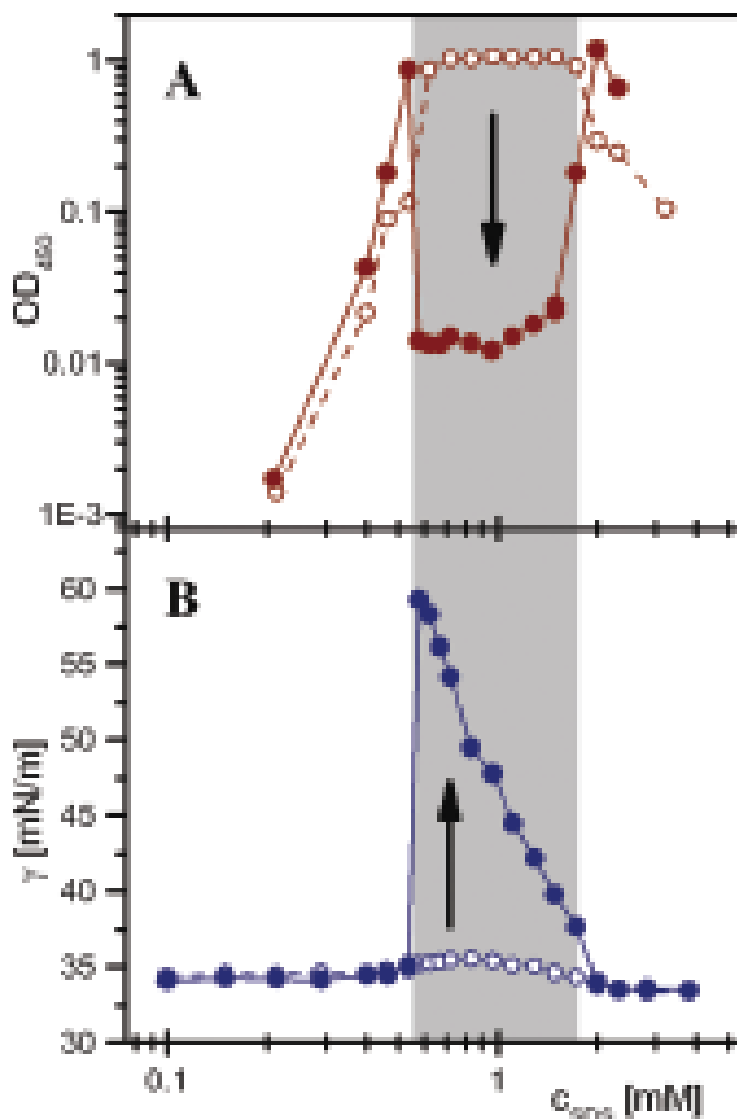
töltéssel rendelkeznek, amely hatására a polielektrolit/tenzid asszociátumok között elektrosztatikus taszítás lép fel, amely a komplexek aggregációjának sebességét csökkenti illetve elegendően nagy felületi töltés esetén a komplex kinetikai stabilitásához vezet. A frissen előállított polielektrolit/tenzid rendszereken mért felületi feszültség izotermájában a felületi feszültség csúcs nem jelenik meg. Ebből az következik, hogy a tenzid teljes koncentráció-tartományában van elég felületaktív komplex, amely lehetővé teszi a határfelületen az adszorpciót, így csökkentve a rendszer szabadenergiáját^[20].



4. ábra: (A): Az optikai sűrűséget 450 nm hullámhosszon mérték a NaDS koncentrációja függvényében. (B): Pdamac/NaDS rendszer felületi feszültség izotermája frissen elkészített rendszerrel. A Pdamac koncentrációja 100 ppm. A rendszer 0,1 M NaCl-ot tartalmaz^[1].

Az előállítást követően öregített minták esetén a méréseket a csapadékképződés leállásáig követően a felülészoból vett mintán végezték. Az 5. ábrán látható, hogy az öregített minták optikai sűrűsége nagymértékben csökkent, hiszen megtörtént a

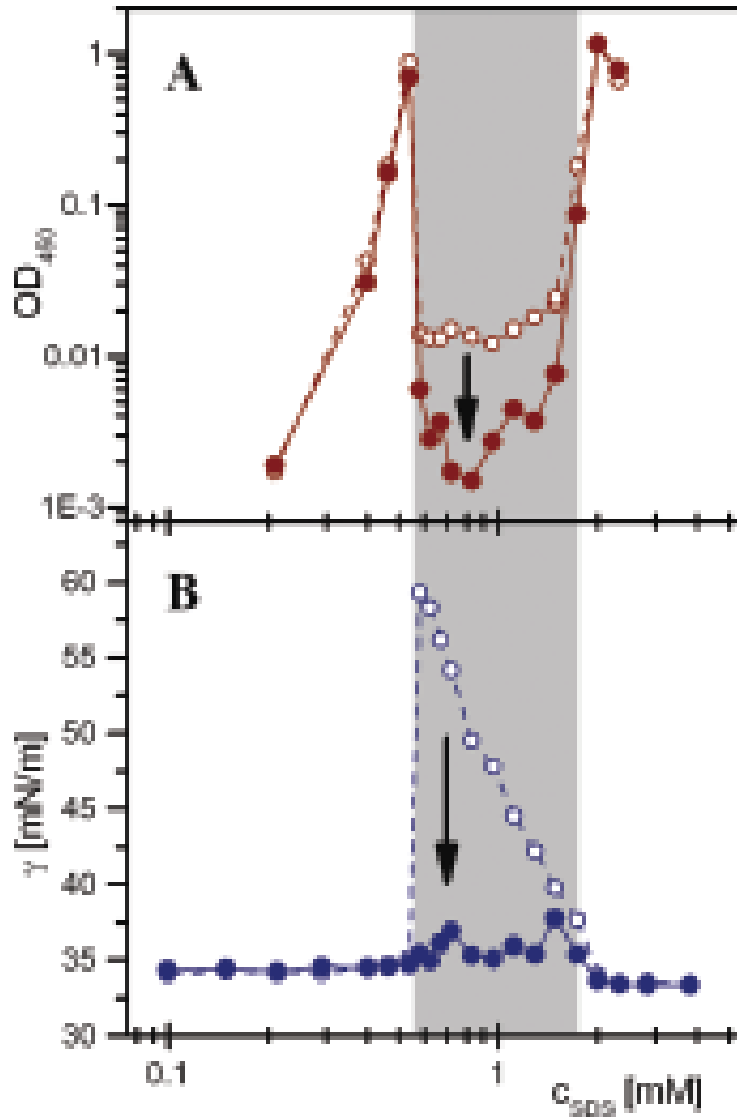
szedimentáció, így transzparens oldatot kaptunk a fázisszeparációs tartományban (5. ábra). Azonban a fázisszeparációs tartomány két szélén a minták turbiditása akár napokon, heteken át is megmaradhat, hiszen kinetikailag stabilis diszperzió jön létre a komplexek növekvő felületi-töltéssűrűsége miatt. Az öregített minták felületi feszültség izotermájában egy jelentős csúcs jelenik meg. Megállapították, hogy a felületi feszültség izoterma maximuma egybeesik a fázisszeparációs régió kis tenzidkoncentrációkhoz tartozó szélével^[21].



5. ábra: (A): Az optikai sűrűséget 450 nm hullámhosszon mérték a NaDS koncentrációja függvényében. (B): Pdamac/NaDS rendszer felületi feszültség izotermája. Az üres szimbólumok a frissen készült, a teli szimbólumok az öregített mintákat jelentik, míg a nyilak a két állapot közti átmenetet. A Pdamac koncentrációja 100 ppm. A rendszer 0,1 M NaCl-ot tartalmaz^[1].

A harmadik esetben az állni hagyott mintákat enyhe mechanikai feszültségnek tették ki (óvatosan megkeverték), így visszadiszpergálva a rendszert. A vizsgálat lényege, hogy ekkor kerül-e annyi felületaktív anyag vissza a folyadék fázisba, amely hatással van a felületi

tulajdonságokra. Az eredmények azt mutatják (6. ábra), hogy az optikai sűrűségben nem történik számottevő változás, azonban a felületi feszültség izotermájában a csúcs eltűnik. Ez azt mutatja, hogy a keverés hatására elegendő mennyiségű polielektrolit/tenzid aggregátum jut vissza a tömbfázisba ahhoz, hogy a határfelületre jutva a felületi feszültség csökkenését okozza^[20].



6. ábra: (A): Az optikai sűrűséget 450 nm hullámhosszon mérték a NaDS koncentrációja függvényében. (B): Pdadmac/NaDS rendszer felületi feszültség izotermája. Az üres szimbólumok az öregített mintákat, a teli szimbólumok az öregített, majd visszadiszpergált mintákat jelentik, míg a nyilak a két állapot közti átmenetet. A Pdadmac koncentrációja 100 ppm. A rendszer 0,1 M NaCl-ot tartalmaz^[1].

A határfelületi adszorpció a Gibbs féle adszorpciós izotermával jellemezhető^{[1][21]}, miszerint

$$d\sigma(\mu_2, \mu_3 \dots \mu_n) = - \sum_{i=2}^n \Gamma_i(\mu_2, \mu_3 \dots \mu_n) d\mu_i$$

ahol σ a felületi feszültség, Γ_i az i-edik komponens felületi többletkoncentrációja, μ_n az n-edik anyag kémiai potenciálja, ahol $n=1$ vonatkozik az oldószerre. A rendszer két egyensúlyi állapota közti felületi feszültség különbség a következőképpen adható meg^[3]:

$$\Delta\sigma(\mu_2, \mu_3 \dots \mu_n)_{A \rightarrow B} = - \sum_2^n \int_A^B \Gamma_i(\mu_2, \mu_3 \dots \mu_n) d\mu_i$$

Mivel a rendszer csak felületaktív ($\Gamma > 0$) illetve felületinaktív ($\Gamma = 0$) anyagokat tartalmaz, amíg a kémiai potenciálok nem csökkennek, a fenti integrál nem lehet negatív, vagyis állandó hőmérsékleten a felületi feszültség növekedése nem lehetséges. A felületi feszültség izoterma mérése állandó polielektrolit koncentráció és növekvő tenzidkoncentráció mellett történt. Mivel a felületi feszültség izotermában a csúcs megjelenése a felületi feszültség ugrásszerű növekedését jelenti, a felületaktív komponensek kémiai potenciáljának kell csökkennie a rendszerben. Bell és munkatársai^{[4][22]} ezt azzal magyarázták, hogy a felületaktív komplex a növekvő tenzidkoncentráció hatására felületinaktív komplexé alakul át. Ezzel szemben Varga és Campbell^[19] arra a következtetésre jutottak, hogy a felületi feszültség növekedése az összes polielektrolit és tenzid nagy részének kiüledése után következik be, így polielektrolit hiányában nem játszódhat le a polielektrolit és a tenzid szinergikus ko-adszorpciója. A rendszer nemegyensúlyi jellege azon alapul, hogy az asszociatív fázisszeparáció, azaz a neutrális komplexek aggregációja során kialakult nagyméretű aggregátumok szedimentációja lassú folyamat, ami akár napokat, heteket is igénybe vehet. A nemegyensúlyi jelleg könnyen bizonyítható, hiszen amellett, hogy egyensúlyban nem számít, hogy milyen körülmények között állítottuk elő a rendszert, a termodinamikai egyensúlyban a felületi feszültségnek időben konstansnak kell lennie. Azaz, ha mérhető, hogy a felületi feszültség a kísérlet időskáláján időfüggéssel bír, akkor nem beszélhetünk termodinamikai egyensúlyról.

Varga és Campbell^[19] vizsgálatai a Pdadm/NaDS rendszerre vonatkoztak, amelyet eddig a 2. típusba soroltak. A fentiek alapján ezek a vizsgálatok azt mutatták, hogy a frissen elkészült minták 1. típusúként, míg öregített minták 2. típusúként viselkedtek. Ezért ezeket a kísérleteket később elvégezték az 1. típusba besorolt DTAB/NaPSS illetve DNS/DTAB rendszereken is. Ezek a vizsgálatok szintén a Pdadm/NaDS rendszer esetén tapasztalt eredményekhez vezettek, azaz a friss minták 1. típusúként, míg az öregített minták 2.

típusúként viselkedtek. Ezek alapján a típusokba sorolás oka fogyottá vált, és megállapítható hogy, valójában a határfelületi tulajdonságokat a rendszer tömbfázisbeli tulajdonságai határozzák meg, és a lassú fázisszeparációs folyamat előrehaladásától függenek.

A fentiek alapján nem csak a felületi feszültség izotermák magyarázhatóak, hanem a folyadék fázis felületi feszültsége is megjósolható a fázisszeparációs tartományban, a csapadékképződés lejátszódását követően. Ennek az adja a jelentőségét, hogy a felületi feszültségnek rendkívül sok, polielektrolitokkal és felületaktív anyagokkal lejátszódó folyamatban van kulcsszerepe, például meghatározza az aeroszol részecskék stabilitását a felhőkben vagy éppen a biológiai hatásait a tüdőben található felületaktív anyagoknak. Éppen ezért jelentős erőfeszítések történtek egy a polielektrolit/tenzid rendszerek felületi feszültségének kvantitatív jóslására alkalmas modell kidolgozására az irodalomban. Varga és Campbell^[19] az alábbi összefüggést javasolták a polielektrolit/tenzid rendszerek felületi feszültségének jóslására a fázisszeparációs tartományban a csapadékképződését követően:

$$\sigma_{P/S}(c_{surf}) = \sigma_{surf}(c_{surf} - kc_{poly})$$

ha $c_{surf} < c_{neut}$, akkor $k = 0,6 + 0,4 \frac{(c_{surf} - c_{left})}{(c_{neut} - c_{left})}$

ha $c_{surf} \geq c_{neut}$, akkor $k = 1$, ahol

ahol $\sigma_{P/S}(c_{surf})$: a polielektrolit/tenzid rendszer felületi feszültsége a tömbi tenzidkoncentráció függvényében

σ_{surf} : a tenzidoldat felületi feszültsége

c_{poly} : a polielektrolit tömbi koncentrációja

c_{neut} : a tenzid tömbi koncentrációja töltéssemlegességnél

c_{left} : a tömbi tenzidkoncentráció a fázisszeparációs tartomány alacsonyabb tenzidkoncentrációnál található határánál

A képlet érdekessége, hogy nincs szükség a polielektrolit/tenzid rendszer semmilyen felületi tulajdonságának ismeretére. Ezt az összefüggést három különböző rendszeren is ellenőrizték és az eredmények kiváló egyezést mutattak a kísérleti adatokkal. Ez a három rendszer a NaPSS/DTAB rendszer elektrolit hozzáadása nélkül illetve 100 mM NaCl és 100 mM NaBr-

ban, Pdadmec/NaDS 100 mM NaCl, és DNS/DTAB 10 mM NaBr jelenlétében ^[4]. Ezek alapján megállapítható, hogy a modell segítségével az ionerősségnek a felületi feszültség csúcsra kifejtett hatása is kvantitatívan jósolható.

2. CÉLKITŰZÉSEK

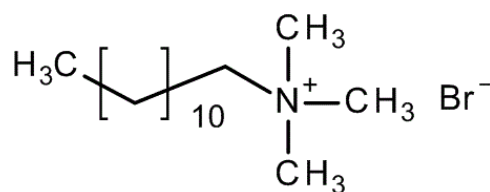
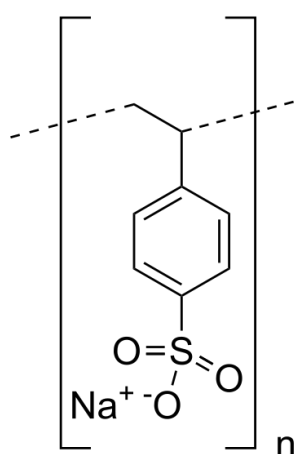
Varga és Campbell^[19] vizsgálatai szerint a rendszer a szedimentáció megtörténte után, egy tiszta tenzidoldatként viselkedik. Ugyanakkor ezeket a vizsgálatokat nagy molekulatömegű polimerek felhasználásával végezték, ezért Thomas és Penfold azzal érvelnek, hogy eredményeik nem általánosak és az egyensúlyi hipotézis elsősorban a kis molekulatömegű polimerek és híg oldatok esetén érvényesek. Ezért a célom a PSS/DTAB rendszer tulajdonságainak molekulatömeg függését mérni és értelmezni. Tekintve, hogy a határfelületi tulajdonságokat a rendszer tömbfázisbeli tulajdonságai befolyásolják, a vizsgálataim fő célja annak megállapítása volt, hogy a különböző molekulatömegű polielektrolitok és különböző koncentrációjú polielektrolitok esetén, milyen időskálán és a tenzidkoncentráció milyen tartományában játszódik le a tömbfázisban az asszociatív fázisszeparáció. Ezért tömbfázisbeli méréseket végeztem (turbiditás időfüggésének felvétele, elektroforetikus mobilitás), amelyek lehetővé teszik a polielektrolit/tenzid kölcsönhatás jellemzését, valamint az asszociatív fázisszeparáció tartományában a csapadékképződés lejátszódásához szükséges idő meghatározását. A tömbfázis vizsgálata után azt vizsgáltam, hogy a tömbfázisban lejátszódó lassú fázisszeparáció milyen hatással van az oldat/levegő határfelületi tulajdonságokra.

3. MÉRÉSEK MENETE

3.1. Felhasznált anyagok

Poli(nátrium 4-sztirolszulfonát) (NaPSS): lineáris, anionos polielektrolit.
A használt NaPSS-ek molekulatömege: 1000 kDa
illetve 17 kDa.

Dodeciltrimetilammónium bromid (DTAB, $C_{15}H_{34}BrN$): kationos tenzid,
molekulatömege: 308,4 g/mol



7. ábra: NaPSS szerkezeti képlete

8. ábra: DTAB szerkezeti képlete

3.2. Minta előállítása

Mivel vizsgálataim során nemegyensúlyi rendszerekkel foglalkoztam, ezért tulajdonságai függenek az előállítás körülményeitől és a kezelés módjától. Ezért a mérések reprodukálhatóságának biztosítására az ún. standard keverési protokollt^[10] használtam. Ennek lényege, hogy 2 mL dupla koncentrációjú polielektrolithoz 2 mL duplakoncentrációjú tenzidet pipettáztam 300 rpm (percenkénti fordulatszám) keverés mellett. Ezt követően a kapott elegyet kb. 5 másodpercig kevertettem, majd azonnali mérések esetén a kapott mintát a mintatartóba öntöttem, és elvégeztem a kívánt méréseket. Öregített minták előállítása esetén a mintákat 4 mL-es üvegedényben tároltam, ügyelve arra, hogy semmilyen mechanikai hatásnak ne legyenek kitéve, majd a mérés előtt óvatosan kipipettáztam 2 mL felülúszót az edényből a további mérésekhez.

3.3. Mérési módszerek

3.3.1. Turbiditás mérések

Egy minta turbiditását a mintán áthaladó fénynek a minta által tartalmazott részecskéken történő szóródása okozza. Vizsgálataim során a turbiditás mérése spektrofotométerrel történik 400 nm hullámhosszon. Mivel a fényszóródás mértéke elsősorban a minta által tartalmazott részecskék mennyiségétől és méretétől illetve a részecskék és a közeg törésmutatójának különbségétől függ, a minta turbiditását is ezek a tényezők határozzák meg. A mérés elvi háttérét a következő összefüggés szolgálja:

$$\tau \sim N V_p^2 \Delta n$$

ha $V_p \ll \lambda$

ahol τ : a turbiditás

V_p : a részecskék térfogata

Δn : a részecske és a közeg törésmutatója közti különbség

λ : a fény hullámhossza

A részecskék méretének növekedésével a turbiditás négyzetesen nő, egy mintában a részecskék aggregációja a turbiditás növekedéséhez vezet. Ezért a turbiditás mérések egy egyszerű és érzékeny módszert adnak a mintákban lejátszódó aggregáció nyomon követésére.

Két módon végeztem a mérést. Az egyik esetben állandó polielektrolitkoncentráció mellett a tenzidkoncentráció függvényében mértem a turbiditást az oldatok elkészítése után két perccel. A másik mérésnél állandó polimer és állandó tenzidkoncentráció mellett vizsgáltam a turbiditás időfüggését háromnapos időskálán.

3.3.2. Elektroforetikus mobilitás mérés

Töltött részecskék körül elektromos kettősréteg alakulhat ki. Ha az elektromos kettősréteggel rendelkező részecskék külső elektromos térbe kerülnek az egyenfeszültségű elektromos tér hatására a töltésükkel ellenkező előjelű pólus irányába vándorolnak. Ez a

folyamat az elektroforézis. Ilyenkor a kettősréteg egy hasadási sík mentén egy mozdulatlan illetve a részecskével együttmozgó részre szakad. A hasadási sík és az oldat belseje közötti potenciál különbség a zeta potenciál (ξ)^[23]. Az elektroforetikus mobilitás és a zeta potenciál közötti összefüggést megadó Henry-egyenlet (gömb alakú kompakt részecskék esetén):

$$u_e = \frac{v_e}{E} = \frac{\varepsilon * \xi}{1,5\eta} f(\kappa a)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$$

ahol u_e : az elektroforetikus mobilitás

v_e : a részecske sebessége

ε : a permittivitás

ε_0 : a vákuum permittivitása

ε_r : a közeg relatív permittivitása

ξ : a zeta-potenciál

η : a közeg viszkozitása

κ : a Debye-Hückel paraméter

a : a részecske sugara

A mérést állandó polielektrolit és változó tenzidkoncentráció mellett végeztem. Ezen módszer segítségével az elektroforetikus mobilitás értékekből megállapítható, hogy hol van a polielektrolit és a tenzidrészecskék sztöchiometrikus kölcsönhatása, hiszen ott az elektroforetikus mobilitás 0, mivel ekkor a polielektrolit minden töltött szegmenséhez kapcsolódik egy tenzidmolekula, azaz a komplexnek nincsen töltése.

3.3.3. Aggregációs kinetika mérés

A részecskék kezdeti aggregációja másodrendű kinetika szerint zajlik, azaz a reakció sebessége a következő összefüggéssel írható le:

$$-\frac{dn}{dt} = kn^2$$

ahol n : a részecskék száma

t : az idő

k : a sebességi együttható

Azonban ez a közelítés csak az aggregáció kezdeti szakaszában igaz, azaz az egyenletet korrektül a következőképpen kell felírni^[24]:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \left(-\frac{dn}{dt} \right) = kn^2$$

Ennek az az oka, hogy az aggregáció folyamán különböző aggregátumok jönnek létre. Az aggregáció következtében változik a részecskék között fellépő vonzó és taszító kölcsönhatások nagysága, így az aggregáció aktiválási energiája is. A reakciósebességi együttható a következő összefüggéssel írható le:

$$k \sim \exp \left(-\frac{\Delta G^\#}{RT} \right)$$

ahol $\Delta G^\#$: az aktivációs szabadentalpia

R : a Rydberg állandó, értéke $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

T : a termodinamikai hőmérséklet

Ezek alapján az aktivációs szabadentalpia változásával változik a reakciósebességi együttható értéke. Ezért a vizsgálatok során a kezdeti aggregációsebességet szokás vizsgálni. Mivel a részecskék adott térfogati törtje esetén a rendszer turbiditása a rendszerben található részecskék térfogatának négyzetével arányos, megmutatható, hogy a részecskék aggregációjának időfüggését leíró görbe kezdeti meredeksége az aggregáció reakciósebességi együtthatójával arányos.

Az aggregációs kinetikai méréseket a turbiditás mérésének segítségével végeztem. Ekkor egy olyan készüléket (stop-flow berendezés) használtam, ahol a polielektrolit és a tenzid két úton, de egy időben történő beinjektálásával az oldat közvetlen a mérőküvetében fog összekeveredni, így az aggregációt közvetlen az oldat keletkezésétől lehet mérni, a turbiditás mérésén keresztül. Ha a kapott turbiditás-idő görbe első lineáris szakaszára (amely csak

néhány pontot tartalmaz) egyenest illesztünk, az időszerinti első derivált képzésével megkapjuk az aggregáció sebességét.

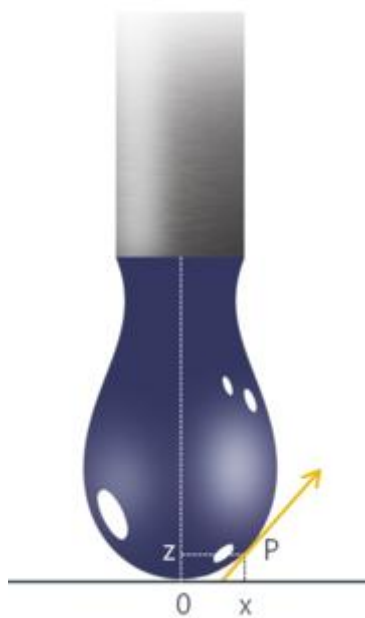
3.3.4. Felületi feszültség mérése

A felületi feszültséget függő csepp módszerrel mértem. A módszer alapja, hogy egy tengelyszimmetrikus kapillárfelszín, mint amilyen a csepp szimmetriatengelyét is magában foglaló metszet, egy másodfokú differenciálegyenlettel írható le, amelynek megoldása függ a felületi feszültségtől és a két fázis sűrűségkülönbségétől^[24]. A függő csepp módszernél a felületi feszültséget a csepp keresztmetszetéből számoljuk a csepp formájának analízisével. A módszer alapjául szolgáló összefüggés a Young-Laplace egyenlet:

$$\Delta P_{kap} = \sigma * \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

ahol ΔP_{kap} a kapillárisnyomás

r_1 és r_2 a fő görbületi sugarak.



9. ábra: Felületi feszültség mérése függő csepp módszerrel.

A függő csepp fő görbületi sugarai a gravitáció és a hidrosztatikai nyomás miatt deformálódnak. Mivel a hidrosztatikai nyomás a folyadékoszlop magasságának a függvénye,

a fő görbületi sugarak is változnak a cseppben felfelé haladva. A fő görbületi sugarak megváltozása a csepp tömegének és a folyadék felületi feszültségének a függvénye, tehát ha a folyadékfázis és a levegő sűrűségkülönbségét ismerjük, akkor a felületi feszültség kiszámolható a csepp alakjából^[25].

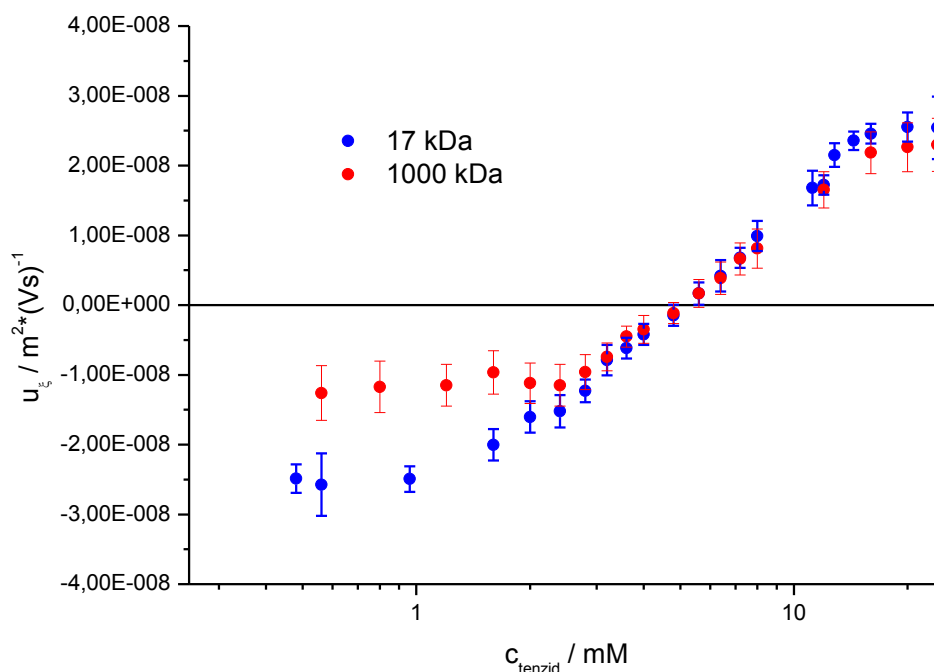
4. MÉRÉSI EREDMÉNYEK

4.1. Tömbfázis tulajdonságainak vizsgálata

A mérések első részének a tömbfázis tulajdonságainak vizsgálata volt a célja, hiszen ezek határozzák meg az oldat/levegő határfelület tulajdonságait is. Ahhoz, hogy a későbbi felületi feszültség méréseket értelmezni lehessen, előbb olyan kérdésekre kellett választ kapni, hogy milyen tenzid koncentrációnál beszélhetünk semleges részecskékről, hol található a fázisszeparációs régió, és mekkora az aggregáció sebessége, és ezek az eredmények hogyan viszonyulnak egymáshoz két fajta molekulatömegű, illetve különböző koncentrációjú polielektrolitok esetében.

4.1.1. Komplex töltésének vizsgálata

A polielektrolit/tenzid kölcsönhatás kvalitatív jellemzésére elektroforetikus mozgékonyaság méréseket végeztem. Amint az a 10. ábrán látható, a várakozásoknak megfelelően a kisebb molekula tömegű polielektrolit mozgékonyasága nagyobb, ami a részecskék kisebb méretének köszönhető. Az is látható, hogy mind a két molekulatömegű polielektrolit esetén, a tenzid koncentrációjának függvényében, azonos tenzidkoncentrációnál válik nullává az elektroforetikus mobilitás. A görbék alakjai azzal magyarázhatóak, hogy a sztöchiometrikus kötés felé haladva a komplex eredő töltése illetve felületi töltése csökken, ami a mobilitás csökkenését eredményezi. Sztöchiometrikus kötésnél az elektroforetikus mobilitás értéke 0. A tenzidkoncentrációt tovább növelve a tenzidmolekulák adszorpciója játszódik le a keletkezett polielektrolit/tenzid részecskék felszínén, így a részecskék áttöltődnek, ami az elektroforetikus mobilitás növekedését eredményezi. Ezt tükrözi a 10. ábra mindkét molekulatömeg esetén. Ezek alapján megállapítható, hogy a vizsgált molekulatömeg tartományban a polielektrolit molekulatömege nem befolyásolja számottevően a polielektrolit/tenzid kölcsönhatást.



10. ábra: 17 kDa-os és 1000 kDa-os NaPSS elektroforetikus mobilitása a tenzid koncentrációjának logaritmusában függvényében.

4.1.2. Fázisszeparációs régió meghatározása

Fázisszeparációs régió meghatározásához turbiditás mérést végeztem. Először megvizsgáltam, hogy 5 mM DTAB koncentráció mellett mennyi idő után válik a minta turbiditása 1-nél nagyobbá, és a további méréseket a keveréstől számított ennyi idő után végeztem. Ez az idő a mérések során 2 percnél bizonyult. Ezt követően megmértem a tenzidkoncentráció függvényében az oldatok turbiditását. Látható a 11. ábrán, hogy a különböző molekulatömegnél mért turbiditásgörbék alakja jó egyezést mutat. A kezdeti szakaszban nincs jelentős turbiditása a mintáknak, azonban 3,5 mM DTAB koncentrációnál hirtelen nőni kezd a turbiditás. A görbe elérve a maximumot kb. 5 mM tenzidkoncentrációnál elkezd lecsengeni, majd a turbiditás értéke újra a 0-hoz közelít. A 17 kDa-os NaPSS oldat esetében jóval nagyobb a minta turbiditása adott tenzidkoncentrációnál. Mivel egy V_p térfogatú részecskéket tartalmazó rendszer turbiditása az alábbi formában írható:

$$\tau \sim N_{P/S} V_p^2 \Delta n$$

ahol $N_{P/S}$: a polielektrolit/tenzid részecskék száma

Δn : a részecske és a közeg törésmutatójának a különbsége

és állandó polielektrolitkoncentráció esetén $N_{P/S}$ az alábbi alakban írható:

$$N_{P/S} = \frac{c_m V M_{\text{mon}}}{M_{\text{pol}}} = \frac{c_m V}{P}$$

ahol c_m : a polielektrolit monomer koncentrációja

M_{mon} : a polielektrolit monomer molekulatömege

M_{pol} : a polielektrolit molekulatömege

V : a minta térfogata

P : a polimerizációfok

míg a részecske térfogatáról tudjuk, hogy

$$V_p = V_{m,P/S} P$$

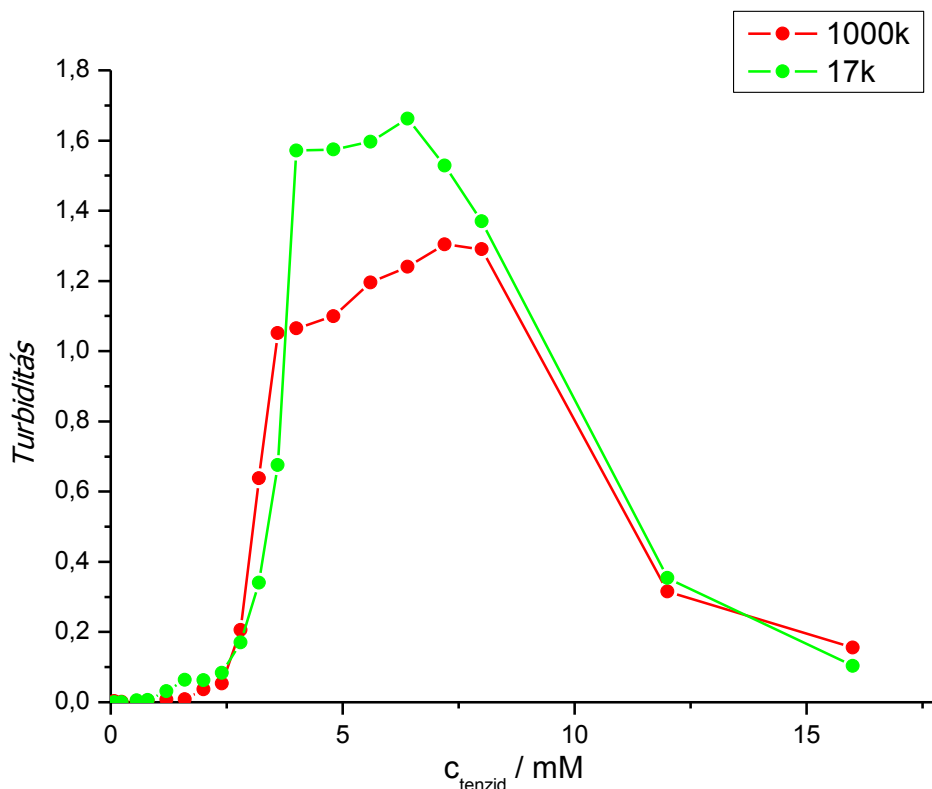
ahol $V_{m,P/S}$: a polielektrolit/tenzid monomer parciális moláris térfogata.

Így a minta turbiditása az alábbi formában írható:

$$\tau \sim c_m P \Delta n$$

Ez alapján a görbék emelkedését a sztöchiometrikus koncentrációhoz közeledve az magyarázza, hogy a polielektrolit/tenzid asszociátumok egyre kompaktabbak lesznek, azaz nő a részecskék és a közeg közötti törésmutatók különbsége, azonban a sztöchiometrikus kötésnél ez a növekedés megáll. A képlet alapján azonban azt várjuk, hogy a polimerizáció fokkal a turbiditás növekszik, azaz az 1000 kDa-os polielektrolit turbiditásának kellene nagyobbak lennie. Az, hogy mégis a 17 kDa-os polielektrolit turbiditása nagyobb, az csak akkor lehetséges, ha a látszólagos polimerizációfok (egy aggregátum által tartalmazott monomerek száma) nagyobb a 17 kDa-os polielektrolit esetén, mivel a monomerkoncentráció és a kontraszt azonos a két esetben. Ezt azt jelenti, hogy a 17 kDa-os polielektrolit esetén a mérés idején az aggregáció már előrehaladottabb állapotban van, mint az 1000 kDa-os polielektrolit esetén. Ez azzal magyarázható, hogy a 17 kDa-os polielektrolit esetén a polielektrolitláncok koncentrációja két nagyságrenddel nagyobb, ami

sokkal nagyobb aggregációsebességet eredményez. A turbiditás lecsengése annak köszönhető, hogy a tenzid feleslegében az aggregátumok felületén adszorbeálódó felületaktív anyagok újra elektrosztatikusan stabil oldatot hoznak létre. A maximumnak elvárásaink szerint az 5 mM-os sztöchiometrikus tenzidkoncentrációnál kellene lenni. A maximum csúszása a komponensek összekeverésekor bekövetkező koncentráció inhomogenitással magyarázható.

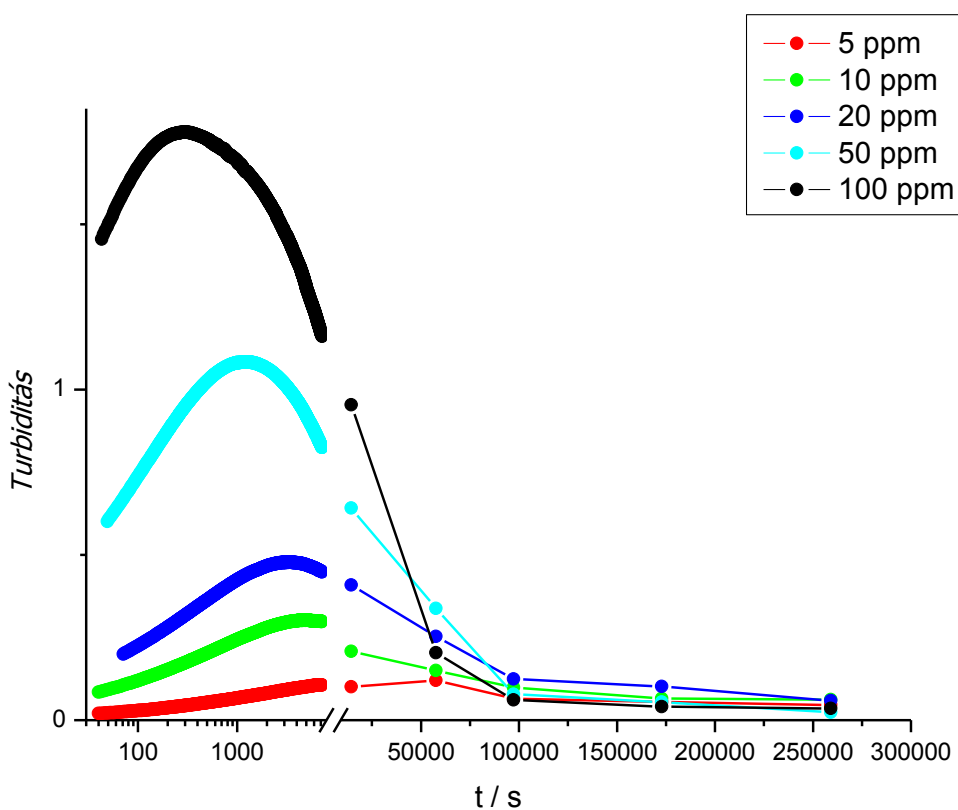


11. ábra: 17 kDa-os és 1000 kDa-os, 100 ppm NaPSS oldatok turbiditása, változó tenzidkoncentráció mellett. Az egyes pontok hibája a szimbólumok méretével összemérhető.

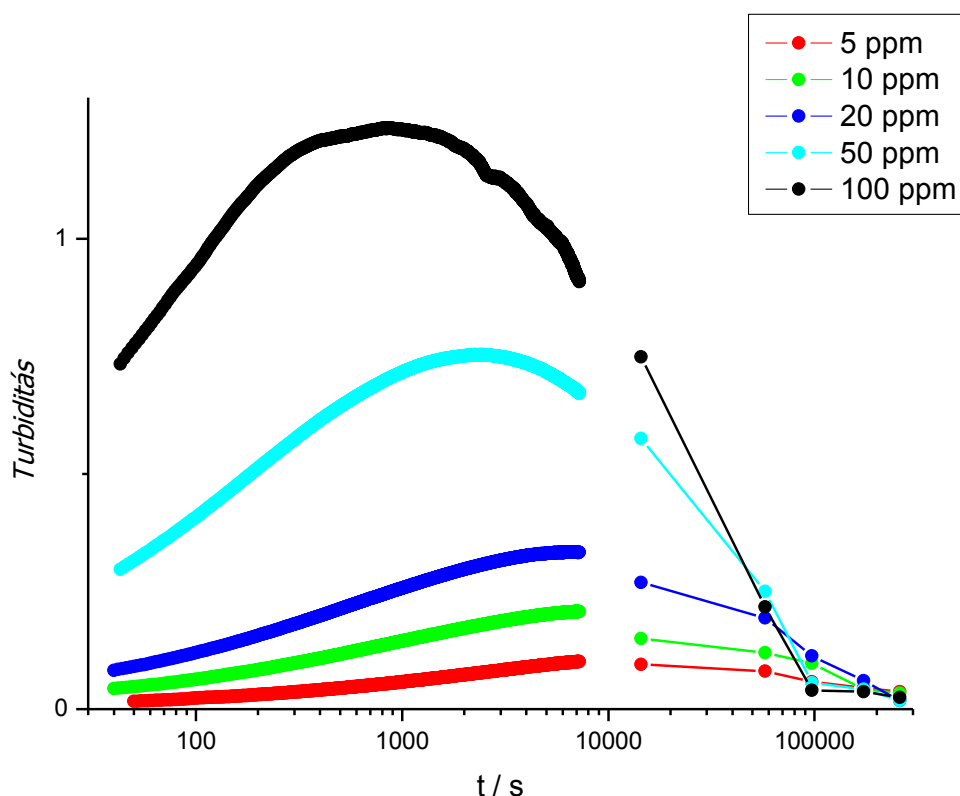
4.1.3. Tömbfázis nemegyensúlyi jellegének vizsgálata

A tömbfázis nemegyensúlyi jellegét a tömbfázisra jellemző fizikai kémiai paraméterek időfüggésének mérésével vizsgálhatjuk. Különböző NaPSS koncentrációk és a sztöchiometrikus kötésnek megfelelő 5 mM DTAB koncentráció mellett. A 12. ábra a 17 kDa-os, a 13. ábra az 1000 kDa-os polielektrolitokra mért turbiditás-idő görbét mutatja. Látható, hogy a függvények, különböző molekulatömeg esetén, jellegükben hasonlóak. A függvények maximum jellegűek, de a maximumok értéke a polielektrolit koncentrációjának

függvényében nő, illetve a maximum helye a polielektrolit koncentrációjának csökkenésével tolódik nagyobb tenzidkoncentrációk felé. Ez azzal magyarázható, hogy az aggregációnak köszönhetően a rendszer turbiditása először nő, majd mikor az aggregátumok mérete elég nagy, megkezdődik az ülepedés. Amikor a turbiditás közelíti a nullát, akkor az aggregátumok koncentrációja a folyadék fázisban nullához tart, azaz várhatóan a rendszer tiszta tenzidoldatként kezd viselkedni. Mivel az 1000 kDa-os NaPSS esetében kisebb a polielektrolit mólokban kifejezett koncentrációja, sokkal kisebb a turbiditás, valamint a turbiditásgörbe jóval hosszabb idő alatt éri el a maximumát. Nagyobb koncentrációnál pedig nagyobb a részecskék száma, amely a turbiditással arányos, ezért nagyobb a turbiditásgörbék maximumának értéke.



12. ábra: Különböző koncentrációjú 17 kDa-os NaPSS és állandó 5 mM koncentrációjú DTAB oldat turbiditásának időfüggése. Az egyes pontok hibája a szimbólumok méretével összemérhető.



13. ábra: Különböző koncentrációjú 1000 kDa-os NaPSS és állandó 5 mM koncentrációjú DTAB oldat turbiditásának időfüggése. Az egyes pontok hibája a szimbólumok méretével összemérhető.

4.1.4. Az aggregáció sebességének kvalitatív jellemzése

Annak bizonyítására, hogy a fázisszeparációs tartományban a polielektrolitoldat egy kinetikailag nem stabil kolloid diszperzióvá alakul a tenzid kötésének következtében, koagulációkinetika méréseket végeztem. Mivel a minta turbiditása a rendszer által tartalmazott részecskék turbiditásjárulékának (τ_i) összegeként írható fel ($\tau = \sum \tau_i$), ha feltételezzük, hogy az aggregáció kezdeti pillanatában csak a primer (egyetlen polielektrolitláncot tartalmazó) részecskék találhatók a rendszerben, amelyek az aggregáció következtében dimerekké alakulnak át, akkor megmutatható, hogy a turbiditás időfüggése a polielektrolitkoncentráció másodrendű függvénye lesz:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{d\tau}{dt} \right) = 2V_1 k n_1^2$$

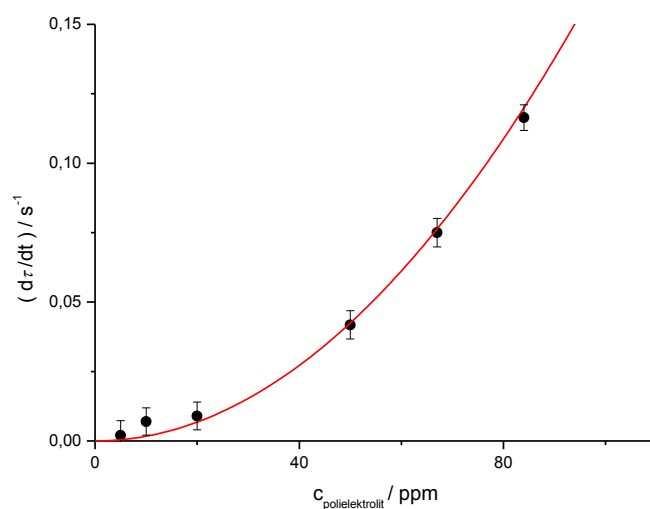
ahol τ : a turbiditás

V_1 : a monomerrészecske térfogata

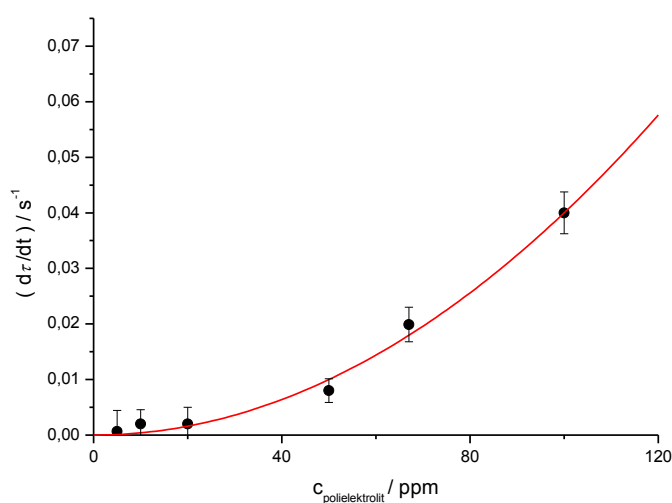
n_1 : a monomerrészecske koncentrációja

k : az aggregáció reakciósebességi együtthatójával arányos állandó

Az aggregáció sebességét úgy lehet mérni, hogy felvesszük különböző tenzidkoncentrációknál a turbiditás-idő függvényeket és a kezdeti lineáris szakaszon vesszük az első deriváltakat. Az így kapott aggregációsebességeket a 14. és 15. grafikonon ábrázoltam a 17 kDa-os és 1000 kDa-os polielektrolit esetén.



14. ábra: Aggregációsebesség 17 kDa-os polielektrolit koncentrációja függvényében, 5 mM állandó tenzidkoncentráció mellett.

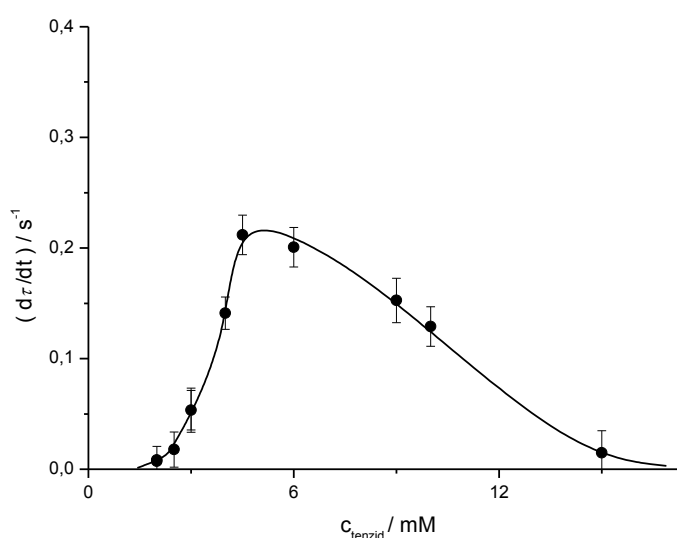


15. ábra: Aggregációsebesség 1000 kDa-os polielektrolit koncentrációja függvényében, 5 mM állandó tenzidkoncentráció mellett.

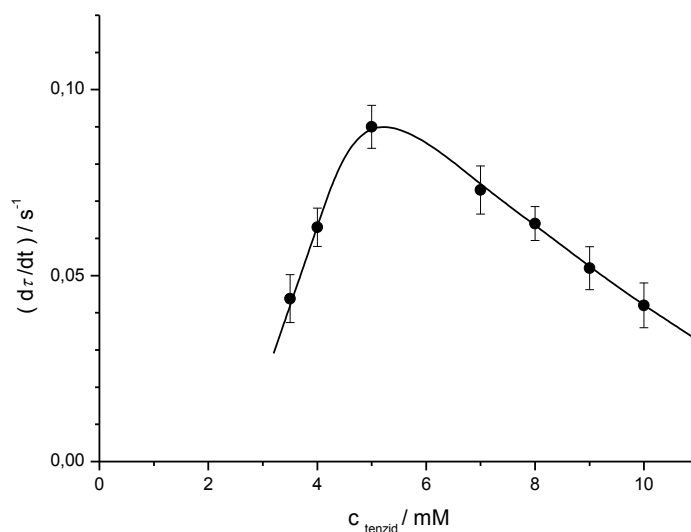
Látható az ábrán a kezdeti aggregációsebesség mind a két molekulatömeg esetén a polielektrolitkoncentráció másodrendű függvénye.

Látható, hogy a reakciósebességi együtthatók között nagyságrendi eltérés van. Ez megfelel az elvárásainknak, hiszen a 17 kDa-os NaPSS esetében két nagyságrenddel nagyobb polielektrolit koncentrációról beszélhetünk (mólokban kifejezve), amely azt jelenti, hogy ezen polielektrolit esetén nagyságrendekkel nagyobb aggregációsebességet kell kapnunk, hiszen fajlagosan jóval nagyobb a hasznos ütközések száma, mint az 1000 kDa-os polielektrolit esetében.

Annak megállapítására, hogy a tenzid hatására milyen koncentrációtartományban keletkezik kinetikailag nem stabil diszperzió, érdemes az aggregációsebességet egy másik aspektusból is megvizsgálni, nevezetesen állandó polielektrolit koncentráció mellett változtattam a tenzidkoncentrációt. Mind a 17 kDa-os, mind az 1000 kDa-os NaPSS esetén az aggregáció sebességének maximuma van a komplexneutralitás környékén (16. és 17. ábra), és az is látható, hogy a maximum eléréséig sokkal nagyobb a görbe meredeksége, mint a lecsengő szakaszban. A maximum megjelenése teljesen megfelel a DLVO elmélet alapján támasztott elvárásaimnak, ugyanis ha nincs a részecskének töltése, akkor minden ütközés aggregációhoz vezet, amelyből arra lehet következtetni, hogy az aggregáció gyorsabb folyamat, mint az aggregáció megtörténte utáni szedimentáció.



16. ábra: 17 kDa-os állandó 100 ppm-es koncentrációjú NaPSS mellett, aggregációsebesség a tenzidkoncentráció függvényében. A vonalnak fizikai jelentése nincs, csak a változás trendjét szemlélteti.



17. ábra: 1000 kDa-os állandó 100 ppm-es koncentrációjú NaPSS mellett, aggregációsebesség a tenzidkoncentráció függvényében. A vonalnak fizikai jelentése nincs, csak a változás trendjét szemlélteti.

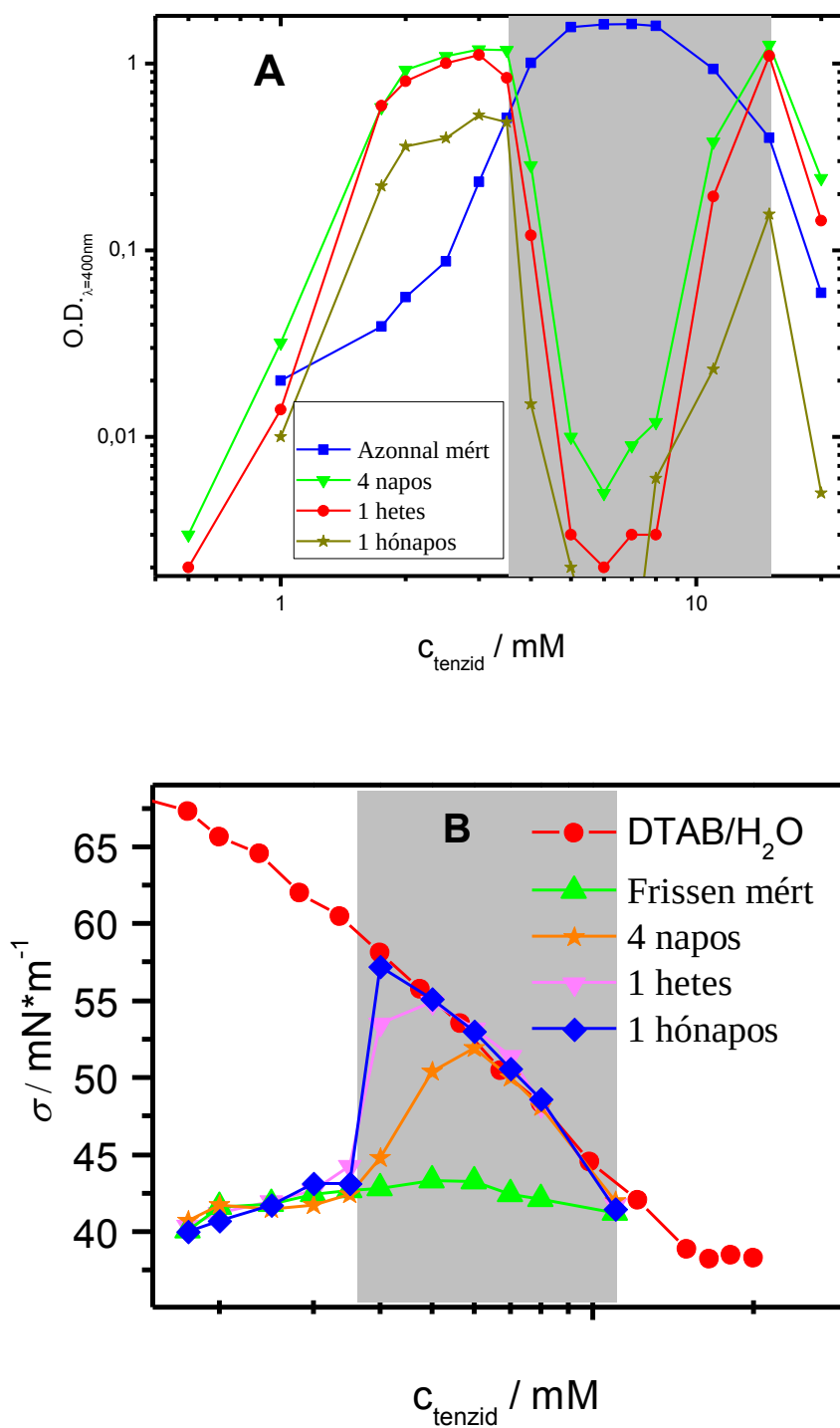
4.1.5. A polielektrolit molekulatömegének hatása a polielektrolit/tenzid rendszerek felületi tulajdonságaira

Az eddig ismertetett tömbfázisbeli vizsgálataim alapján megállapítható, hogy a NaPSS/DTAB rendszerek tömbfázisbeli viselkedése független a polimer molekulatömegétől a vizsgált tartományban, azaz az asszociatív fázisszeparáció tartományában a keletkező, kinetikailag instabil asszociátumok (kolloid részecskék) lassú aggregációja és ülepedése játszódik le. Annak eldöntésére, hogy a különböző molekulatömegű polielektrolitokból keletkező asszociátumok oldhatóságának különbsége okoz-e számottevő eltérést az oldat/levegő határfelületi tulajdonságokban, meghatároztam a 17 kDa-os NaPSS/DTAB rendszer felületi feszültség izotermáját a frissen készített, 4 napos, 1 hetes és 1 hónapos minták esetén. A különböző korú mintákban az aggregáció és ülepedés mértékének jellemzésére turbiditás méréseket is végeztem. Amint az a 18. ábrán látható a frissen készített minták esetén a sztöchiometrikus tenzidkötődés tartományban a turbiditásgörbe egy maximumot mutat, míg a 4 napos, 1 hetes és 1 hónapos minták esetén a turbiditás görbéken egy minimum figyelhető meg ebben a koncentrációtartományban. A fázisszeparációs tartomány két szélén, azonban a turbiditás az idő múlásával növekszik. A fázisszeparációs tartomány közepén, a sztöchiometrikus tenzidkötődésnek megfelelő koncentrációnál, a turbiditás csökkenése az

idő előrehaladtával azzal magyarázható, hogy a rendszer kinetikailag instabil, mivel a keletkező aggregátumoknak nincs töltésük és kiülednek. A fázisszeparációs tartomány két szélén azonban a rendszer nem stabil, de stabilabb, mint a sztöchiometrikus tenzidkötődésnek megfelelő koncentrációnál, mivel itt az asszociátumok töltéssel rendelkeznek, ezért itt az aggregáció sokkal lassabb (a mérés időskáláján nem fejeződött be), ami miatt a turbiditás nő.

A frissen készített minta esetén a felületi feszültség izotermában jó közelítéssel egy plató található. Négy napos minta esetén a fázisszeparációs régió két szélén a felületi feszültség megegyezik a frissen készített mintáéval, azonban a fázisszeparációs régióban egy csúcs jelenik meg, melynek a maximuma a neutrális komplex képződésével esik egybe. Az 1 hetes és 1 hónapos minták esetén a fázisszeparációs régió két szélén ugyanúgy megegyezik a felületi feszültség a friss mintáéval, de a fázisszeparációs tartományban a mért felületi feszültség értékek egyre nagyobbá válnak és az 1 hónapos minta esetén elérik a tiszta tenzid felületi feszültségét. Ezzel párhuzamosan a felületi feszültség csúcs meredeksége is nő a fázisszeparációs tartomány kis tenzidkoncentrációjú oldalán.

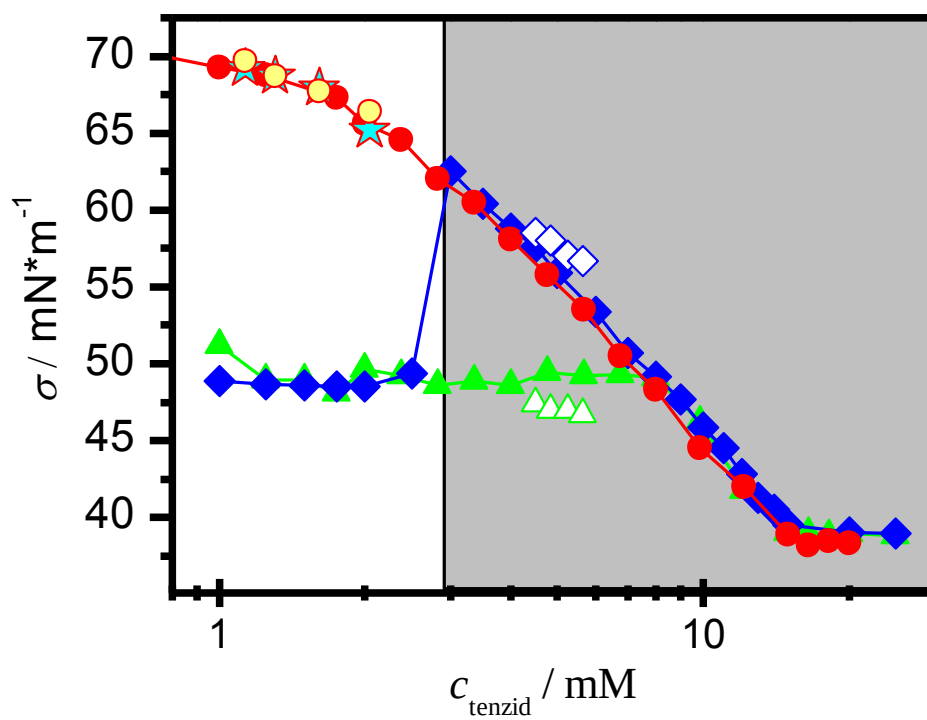
A felületi feszültség görbékből látható, hogy frissen készült minták esetén a felületi feszültség a polielektrolit/tenzid elegyre jellemző kicsi értéket vesz fel. Ez azt jelenti, hogy a tömbfázisból a határrétegbe jutó aggregátumok a határrétegben szétterülhetnek és egy polielektrolit/tenzid adszorpciós réteget hoznak létre. Az aggregáció és üledés előrehaladtával (a minta életkorának növekedésével) a határfelület szomszédságában a tömbfázis elszegényedik az aggregátumokban. 1 hónapos minta esetén a fázisszeparációs tartományban gyakorlatilag a felületaktív asszociátumok kiüledtek, ezért a felületi feszültség megegyezik a tiszta tenzidoldat felületi feszültségével. Ez alapján kijelenthető, hogy kis molekulatömegű polielektrolit esetén is igaz, hogy a határfelületi tulajdonságokat a tömbfázisban lejátszódó lassú csapadékképződés mértéke határozza meg. A frissen készített minták esetén a felületi feszültség a polielektrolit/tenzid rendszerekre jellemző kicsi értékeket vesz fel, a csapadékképződés lejátszódása után azonban az egyensúlyi tenzid oldatra jellemző felületi feszültség érték lesz a jellemző.



18. ábra: 100 ppm, 17 kDa molekulatömegű NaPSS oldat turbiditása (A) és felületi feszültség izotermája (B) frissen készült, 4 napos, 1 hetes és 1 hónapos minták esetén. Az izoterma tartalmazza a tiszta DTAB felületi feszültség izotermáját (piros). A szaggatott vonal a neutrális komplexhez tartozó koncentrációt jelöli. Az egyes pontok hibája a szimbólumok méretével összemérhető.

4.1.6. Polielektrolit/tenzid rendszerek nemegyensúlyi jellegének vizsgálata az oldat/levegő határfelületen

Polielektrolit/tenzid rendszerek esetén két nemegyensúlyi jelenséget kell megkülönböztetni egymástól. Az egyik esetben a nemegyensúlyi tulajdonságok a fázisszeparációs tartományban történő aggregációnak és lassú ülepedésnek köszönhetőek. A másik esetben a kétfázisú tartományba eső rendszereket az egyfázisú tartományba hígítva, a keletkezett aggregátumok nem oldódnak fel, hanem egy metastabil állapotba „fagynak be”. Ennek vizsgálatára több olyan, a kétfázisú tartományba eső mintát készítettem, melyben a polimer koncentráció jelentősen meghaladta a korábban vizsgált 100 ppm értéket, majd 1 hónap üleptetés után a rendszereket, úgy hígítottam, hogy a polimer koncentráció 100 ppm-re csökkenjen, és a tenzidkoncentráció az egyfázisú tartományba kerüljön. Ezt követően a mintákat először két hétig, majd további két hónapig öregítettem, majd megmértem az így kapott minták felületi feszültségét. Amint az a 19. ábrán látható, a hígítás utáni minták a tiszta tenzid felületi feszültségének megfelelő értéket vettek fel, függetlenül attól, hogy a hígítás után 2 hétig vagy 2,5 hónapig lettek öregítve. Mivel a csapadék kismértékű feloldódása, vagyis az egyensúly irányába történő kismértékű eltolódása esetén is a polielektrolit/tenzid rendszerre jellemző kicsi felületi feszültség értéket kellett volna észlelnem, megállapítható, hogy még 2-3 hónapos időskálán sem következik be a keletkezett csapadék számottevő oldódása, vagyis a rendszer egy metastabil állapotba van „befagyva”. Ebből az következik, hogy kísérletileg értelmes időskálán helytálló az a kijelentés, hogy a rendszer nincs termodinamikai egyensúlyban, így határfelületi és tömbfázisbeli tulajdonságainak megértéséhez elengedhetetlen a keletkező metastabil állapotok megértése és leírása.



19. ábra: Zölddel a friss minta, késsel az ülepített minta, pirossal a tiszta DTAB felületi feszültség izotermája látható. A fehér háromszög 220, 300, 400 és 500 ppm-es NaPSS-t tartalmazó minta frissen mérve, a fehér rombusz az 1 hónapig ülepített, míg a kék csillag a hígítás után 2 héttel, a sárga pedig a hígítás után 2,5 hónappal mért minta. Az egyes pontok hibája a szimbólumok méretével összemérhető.

Polielektrolit/tenzid rendszerekben lejátszódó fázisszeparáció hatása az oldat/levegő határfelületi tulajdonságokra

Fehér Bence, Msc I. évf. vegyész

ELTE TTK Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: **Dr. Varga Imre** egyetemi docens
ELTE TTK Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Az elmúlt évtizedekben a polielektrolitot és ellentétesen töltött tenzideket tartalmazó oldatok a kutatások figyelmének középpontjába kerültek. Ezen rendszerek megértésének nagy ipari jelentősége van, hiszen számos mosóporban, háztartási mosószerben, festékekben és élelmiszeripari cikkekben is található polielektrolit és ellentétes töltésű tenzid^[1]. Thomas és Penfold vizsgálták ezen rendszerek felületi feszültség izotermáját és arra az eredményre jutottak, hogy a polielektrolit/tenzid rendszerek két típusba sorolhatók. Úgy vélték, hogy az 1. típusba tartoznak azok a polielektrolit/tenzid rendszerek, amelyek felületi feszültsége a sztöchiometrikus keverési arányhoz közeledve meredeken csökken, majd egy plató található a felületi feszültség izotermában, amit a felületi feszültség további kismértékű csökkenése követ a cmc-hez közeledve. A 2. típusba sorolták azokat a rendszereket, amelyek izotermájában a felületi feszültség kezdeti csökkenését egy plató követi, majd egy nagy felületi feszültség csúcs látható^[2]. A tapasztalatok értelmezésére egy felületaktív és egy felületinaktív komplex képződését feltételezték a tömbfázisban és ezek relatív stabilitásával magyarázták a felületi feszültség izotermák típusait.

Ugyanakkor számos tömbfázisbeli vizsgálat azt az eredményt adta, hogy az ellentétesen töltött komponensek erős kölcsönhatása miatt a polielektrolit/tenzid rendszerek hajlamosak metastabil illetve nemegyensúlyi állapotok létrehozására. Ezért Varga és Campbell szisztematikus vizsgálatokat kezdtek annak megállapítására, hogy a tömbfázis nemegyensúlyi jellege hogyan befolyásolja az oldat/levegő határfelületi tulajdonságokat. Vizsgálataik azt mutatták, hogy ezek a rendszerek a mérések időskáláján általában nincsenek egyensúlyban és a felületi tulajdonságokat a rendszer pillanatnyi tömbfázisbeli tulajdonságai határozzák meg a fázisszeparációs tartományban. Az irodalomban azonban felvetődött, hogy a nemegyensúlyi viselkedés csak nagy molekulatömegű és nagy koncentrációjú polielektrolitok esetén jellemző. Munkám célja ennek a lehetőségnek a vizsgálata volt illetve a tömbfázisban lejátszódó folyamatok hatásának vizsgálata az oldat/levegő határfelületi tulajdonságokra. Méréseimet a NaPSS/DTAB rendszeren végeztem és a tömbfázisban lejátszódó aggregáció és csapadékképződés jellegzetességeit vizsgáltam 17 kDa-os és 1000 kDa-os NaPSS esetén. Méréseim azt mutatták, hogy a rendszer tömbfázisbeli illetve határfelületi viselkedését a vizsgálatokhoz használt polielektrolit molekulatömege és koncentrációja gyakorlatilag nem befolyásolja, azokat csak az aggregáció és fázisszeparáció előrehaladottsága határozza meg.

[1] Campbell A. R.; Arteta M. Y.; Angus-Smyth A.; Nylander T. Varga I. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 15202-15213

[2] Bell, C. G.; Breward, C. J. W.; Howell, P. D.; Penfold, J.; Thomas, R. K. *Langmuir* **2007**, 23, 6042-6052.

Effect of Bulk Phase Separation on the Interfacial properties of Strongly Interacting Polyelectrolyte-Surfactant Mixtures

Mr. Bence Fehér, MSc student in Chemistry

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

Supervisor(s): **Dr. Imre Varga**, Associate Professor

ELTE TTK, Institute of Chemistry

In the last decades significant effort has been made to develop an understanding of the interfacial properties of polyelectrolyte/surfactant mixtures. It's very important to understand these systems because they are essential components of countless products and formulations such as detergents, paints, shampoos, and conditioners and are also widely used in the food industry^[1]. Thomas and Penfold initiated a systematic research for the characterization of the polyelectrolyte/surfactant systems at the air/liquid interface at the end of the 1990s. They found that the polyelectrolyte/surfactant systems could be classified in two categories based on their surface tension isotherms. They defined *Type 1* systems where the surface tension isotherm decreases near the stoichiometric mixing then there is a plateau, which is followed by a slight decrease in the isotherm near the cmc. The surface tension isotherm of a *Type 2* system exhibits a large peak in the surface tension isotherm^[2]. The two types of systems were interpreted in terms of the relative stability of a surface active and a non-surface active bulk polyelectrolyte / surfactant complex using a mass action model.

However, it has been shown that due to the strong interaction of the oppositely charged components, the polyelectrolyte/surfactant systems are prone to form non-equilibrium states in the bulk phase. Thus, Varga and Campbell started to investigate the effect of bulk non-equilibrium states on the interfacial properties. They found that the interfacial properties are linked to the instantaneous state of the bulk phase in the phase separation region. However, it has been raised in the literature that the non-equilibrium bulk features dominate the interfacial properties only in the case of high molecular weight and high concentration polyelectrolytes/surfactant mixtures. My work aimed at investigating the effect of polymer molecular weight on the non-equilibrium features and on the interfacial properties of the NaPSS/DTAB system using a high molecular weight (1000 kDa) and a low molecular weight (17 kDa) polymer. My results demonstrate that the bulk phase behaviour and the interfacial behaviour is practically independent of the investigated polymer molecular weight, they are determined by the aggregation and extent of the slow precipitation of the formed bulk aggregates.

[1] Campbell A. R.; Arteta M. Y.; Angus-Smyth A.; Nylander T. Varga I. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 15202.

[2] Bell, C. G.; Breward, C. J. W.; Howell, P. D.; Penfold, J.; Thomas, R. K. *Langmuir* **2007**, 23, 6042–6052.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Campbell A. R.; Arteta M. Y.; Angus-Smyth A.; Nylander T. Varga I. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 15202-15213
- [2] Thalberg, K.; Lindman, B. Polymer-surfascant interactions-recent developments. In *Interactions of Surfactants with Polymers and Protein*; Goddard, E. D., Ananthapadmanabhan, K. P., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, **1993**.
- [3] Kwak, J. C. T., Ed. *Polymer-Surfactant Systems*; Marcel Dekker: New York, **1998**; Vol. 77.
- [4] Bell, C. G.; Breward, C. J. W.; Howell, P. D.; Penfold, J.; Thomas, R. K. *Langmuir* **2007**, 23, 6042–6052.
- [5] Taylor, D. J. F.; Thomas, R. K.; Hines, J. D.; Humphreys, K.; Penfold, J. *Langmuir* **2002**, 18, 9783–9791.
- [6] Dedinaite, A.; Claesson, P. M.; Bergström, M. *Langmuir* **2000**, 16, 5257-5266
- [7] Naderi, A.; Claesson, P. M. *Langmuir* **2006**, 22, 7639-7945
- [8] Goddard, E. D. *Colloids Surf.* **1986**, 19, 301–329.
- [9] Varga I. *The origin of surface tension “cliff edge” observed in polyelectrolyte/surfactant systems: Do we understand it?*
- [10] Mezei, A.; Mészáros, R.; Varga, I.; Gilanyi, T. *Langmuir* **2007**, 23, 4237–4247.
- [11] Mészáros, R.; Thompson, L.; Bos, M.; Varga, I.; Gilányi, T. *Langmuir* **2003**, 19, 609–615.
- [12] Mezei, A.; Pojjak, K.; Mészáros, R. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 9693–9699.
- [13] Mezei, A.; Mészáros, R. *Soft Matter* **2008**, 4, 586–592.
- [14] Taylor DJF, Thomas RK, Penfold J. *Langmuir* **2002**; 18:4748.
- [15] Taylor, D. J. F.; Thomas R. K.; Penfold J. *Advances in Colloid and Interface Science*, 132, **2007**, 69– 110.
- [16] Taylor, D. J. F.; Thomas, R. K.; Penfold J. *Langmuir* **2002**, 18, 4748-4757

- [17] Staples, E.; Tucker, I.; Penfold, J.; Warren, N.; Thomas, R. K. *Langmuir* **2002**, 18, 5147-5153
- [18] Vongsetskul, T.; Taylor, D. J. F.; Zhang, J.; Li, X.; Thomas, R. K.; Penfold, J. *Langmuir* **2009**, 25, 4027–4035.
- [19] Campbell A. R.; Angus-Smyth A.; Arteta M. Y.; Tonigold, K.; Nylander T. Varga I. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 1, 3021-3026
- [20] Campbell A. R.; Arteta M. Y.; Angus-Smyth A.; Nylander T. Varga I. *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 7981-7990
- [21] Hunter, R. J. *Foundations of Colloid Science*; Clarendon Press: Oxford, UK, **1995**; Vol. II.
- [22] Bell, C. G.; Breward, C. J. W.; Howell, P. D.; Penfold, J.; Thomas, R. K. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 350, 486-493
- [23] Csempeš Ferenc: Kolloidkémiai Laboratóriumi Gyakorlatok
- [24] Rohrsetzer Sándor: Kolloidkémiai Laboratóriumi Gyakorlatok
- [25] <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/pendant-drop/>