

Kutatásaink távlati célja -az ipar növekvő érdeklődését kísérő- több tenzidet, tenzidet és polimert vagy polielektrolitot is tartalmazó vizes oldatok határfelületi tulajdonságainak tanulmányozása. A határfelületi tulajdonságok értelmezése e komplex rendszerek esetében csak a komponensek közötti tömbfázisbeli kölcsönhatások ismeretében adható meg, ezért ezek vizsgálata sem kerülhető meg. Vizsgálatainkat az egy tenzidet vagy polimert tartalmazó oldatok vizsgálatával kezdtük, azok eredményeire alapozva az összetettebb rendszerek elemzését. Tenzidmodellként anionos alkilszulfátokat, kationos alkil-trimetilammónium homológokat, polimerként poli-etilénoxidokat (PEO), polielektrolitként pedig poli-etilénimint (PEI) használtunk.

Kutatási stratégiánkat háromféle vizsgálati módszer alkalmazására alapoztuk, egymint kísérletes és elméleti (termodinamikai modellezés és MC szimuláció). A beszámoló ennek megfelelően kísérleti és elméleti részre tagoljuk.

I. Kísérleti eredmények

A levegő/oldat határfelületen történő **adszorpciót** felületi feszültség mérésekből számoltuk a Gibbs elmélet alapján. A felületi feszültség vs. koncentráció függvényeket Wilhelmy lemez módszerrel határoztuk meg. A vizsgált tenzidoldatok „felületi tisztaságúak” voltak, amit egy általunk kidolgozott tisztítási módszerrel (gázdiszperziós módszer) értünk el. Az alkánok szabadfelszíni adszorpciójának vizsgálatához egy új készüléket építettünk, melynek segítségével az alkán kémiai potenciálját a gőztéren át tudjuk beállítani (az extrém kis oldhatóság miatt az alkánkoncentráció mérése az oldatban ugyanis nem kivitelezhető). A gőznyomás beállítása azon az elven történt, hogy a mérési hőmérsékletnél kisebb különböző hőmérsékleteken a folyékony alkánt a gőzterével egyensúlyba hoztuk, majd ezt (a hőmérséklet vs gőznyomás összefüggéséből) ismert parciális nyomású gőzt vezettük egy kapillárison függő vízcsepp köré. A felületi feszültséget a videokamerával leképezett csepp kontúrjának számítógépes analízisével számoltuk a Laplace egyenlet alapján.

A PEI-NaDS oldatokból szilika felszínen történő adszorpciót ellipszometriás módszerrel határoztuk meg.

A **tömbfázisbeli** kölcsönhatásokat ionszelektív tenzidelektrodokkal potenciometrikus módszerrel követtük. A tenzidanionra szelektív membránelektrod előállítására egy új, olcsó és egyszerű módszert dolgoztunk ki.

a/ Meghatároztuk a Li, Na, K, Rb és Cs decilszulfát sók adszorpciók izotermáit. Az ellenion kémiai minősége számottevő befolyással van a tenzid adszorpciójára, amit a jelenlegi elméletek nem tudnak értelmezni. Az izotermák alakja is anomáliát mutat (az ideális adszorpcióhoz viszonyítva), az izotermák meredeksége a tenzidkoncentráció függvényében ugyanis kezdetben nő, majd a növekedést követően meggyát telítési jellegű (lásd az alábbi ábrát).

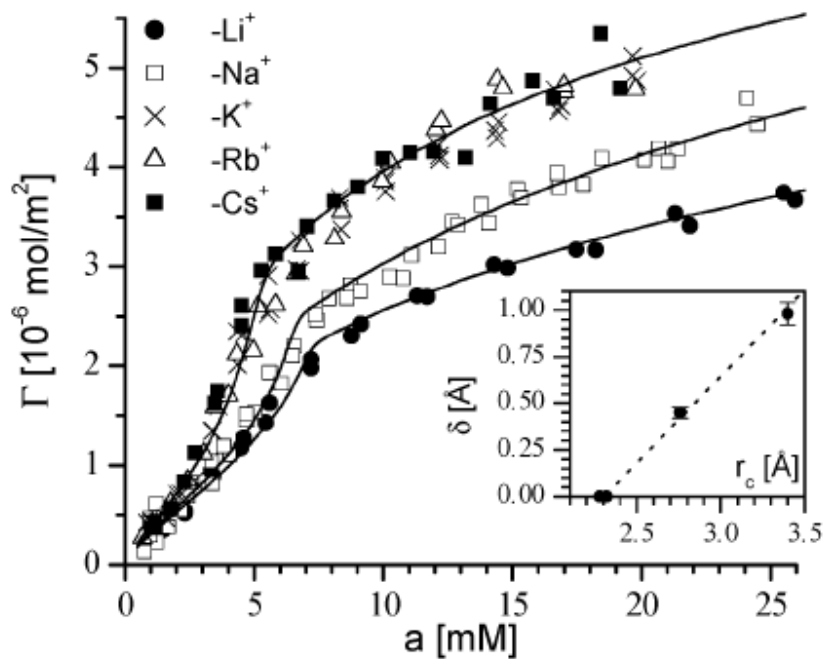
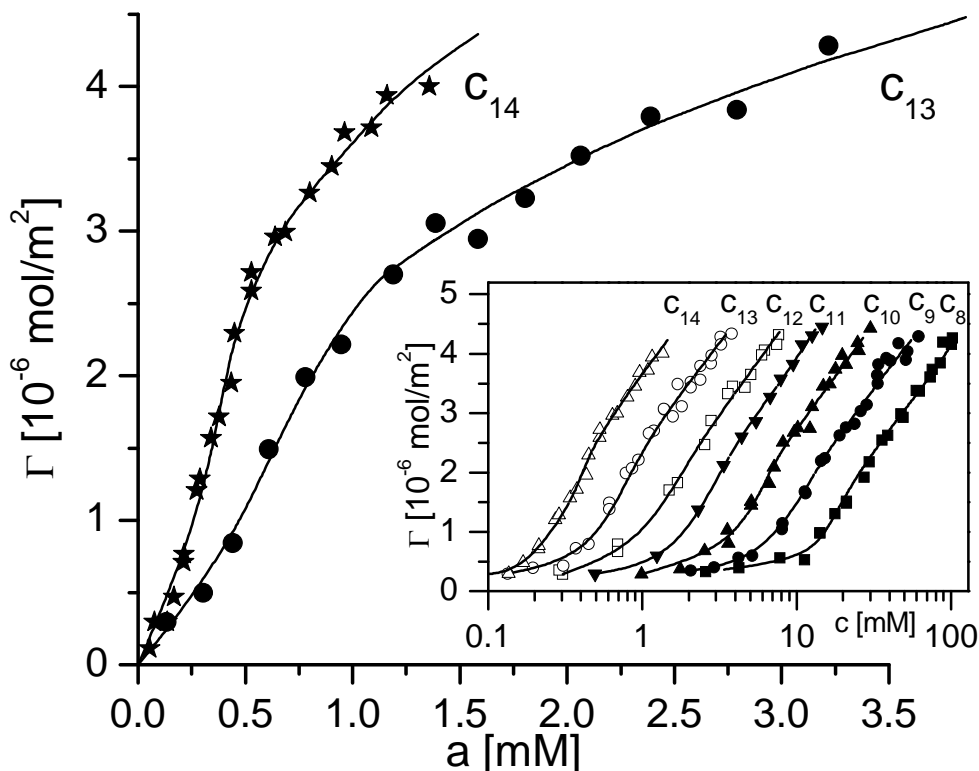


Fig. 3 Experimental adsorption isotherms of alkali decyl sulfates. The solid lines represent fits of the theoretical model to the experimental data. The inset of the figure shows the thickness of the Stern-layer as a function of the hydrated counterion size.

b/ Meghatároztuk a nátrium alkilszulfát homológok ($n_c = 8, 9, 10, 11, 12, 13$ és 14) adszorpciós izotermáit. Az izotermák alakja minden esetben az előbb említett anomáliát mutatja. Ellentétben viszont a korábbi irodalmi eredményekkel, nem tapasztunk anomáliát a páros és páratlan alkiláncú tenzidek között, az izotermák szabályosan csúsznak a kisebb egyensúlyi koncentrációk felé az alkilánc hosszának növekedtével (lásd az alábbi ábrát).



The adsorption isotherms of the sodium tetradecyl and tridecyl sulfate. In the inset of the figure the adsorption isotherms of the sodium alkyl sulfate homologues are plotted on logarithmic scale. (The lines are only guides to the eyes.)

c/ A kationos PEI adszorpciós rétegét tanulmányoztuk anionos NaDS jelenlétében szilika felszínén ellipszometriás módszerrel. Azt tapasztaltuk, hogy különböző tulajdonságú (pl. vastagságú) adszorpciós réteg keletkezik attól függően, hogy a PEI-t előzetesen adszorbeáltattuk és aztán adtuk a tenzidet a rendszerhez, vagy a csupasz felszínen a két komponens egyszerre adszorbeálódott oldatából. Ez arra utal, hogy az adszorpciós réteg nincs termodinamikai egyensúlyban és az irodalomban megjelent egyensúlyon alapuló magyarázatok felülvizsgálatra szorulnak. E kísérleteket későbbi munkáinkhoz előkísérletként végeztük.

d/ A PEO adszorpcióját 11 különböző mólsúlyú mintán ($M_{PEO} = 200$ -tól 10^6 -ig tartományban) oldatának felszínén vizsgáltuk. A kisebb mólsúlyú PEO minták a tenzidekhez hasonlóképpen viselkednek. A mólsúly növekedésével azonban az egyensúlyi felületi feszültség kialakulásához egy bizonyos koncentráció-tartomány alatt extrém hosszú idő szükséges (lásd az alábbi ábrákat). Megmutattuk, hogy az irodalomban közölt anomális felületi feszültség vs. koncentráció függvények ezzel a nem-egyensúlyi jelleggel magyarázhatók és az ezekből számolt adszorpciós izotermák hibásak. Gyakorlati kritériumot adtunk az egyensúlyi idő számolásához. Meghatároztuk az adszorpció hajtóerejét az $M_{PEO} < 1000$ tartományban és módszert

adtunk a valódi polimerek adszorpciós szabadenergia-változásának beclésére.

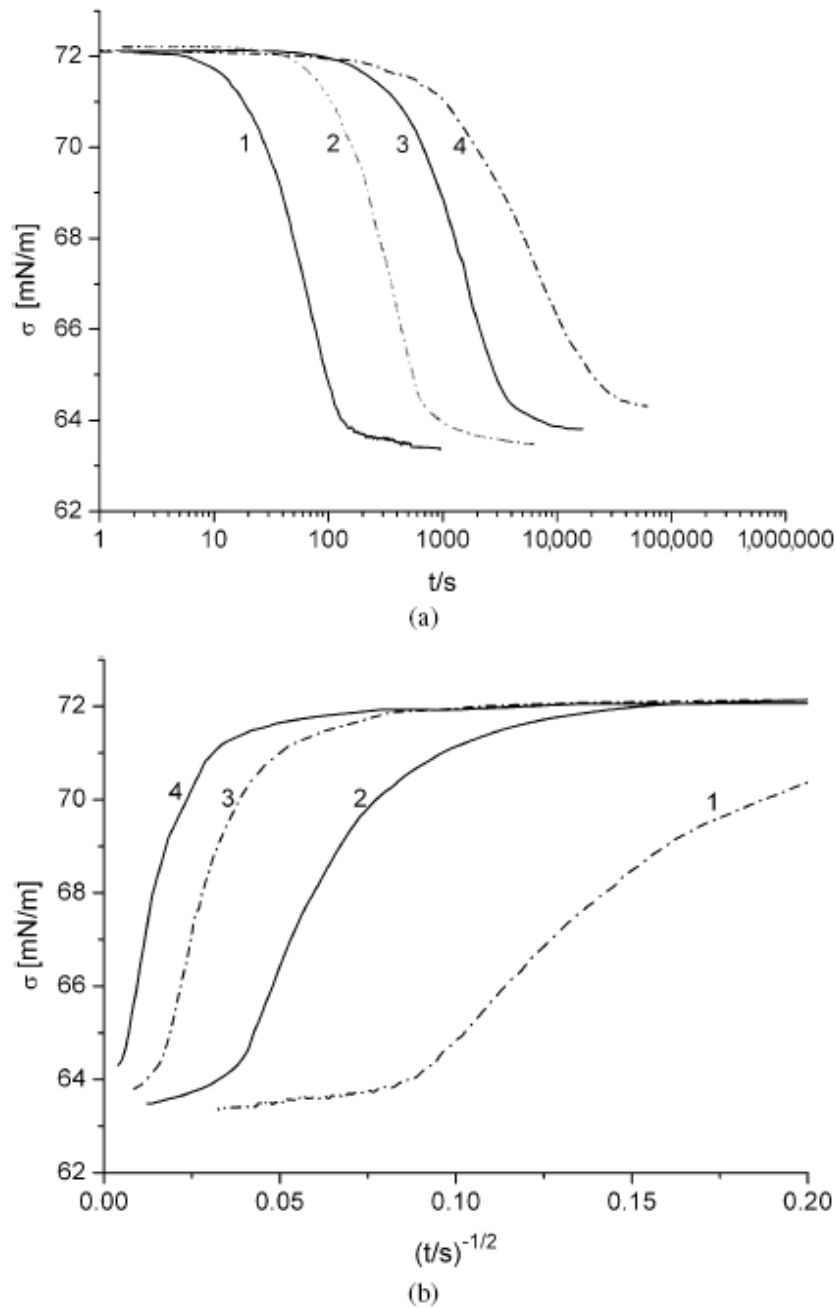


Fig. 1. Surface tension as a function of (a) time t and (b) $t^{-1/2}$. The data were collected by dynamic surface tension measurements. The experimental curves 1–4 belong to 4×10^{-3} , 2×10^{-3} , 10^{-3} , and 5×10^{-4} g/L concentration of PEO ($M_{\text{PEO}} = 8000$). The line representation is chosen because of the huge number of experimental data.

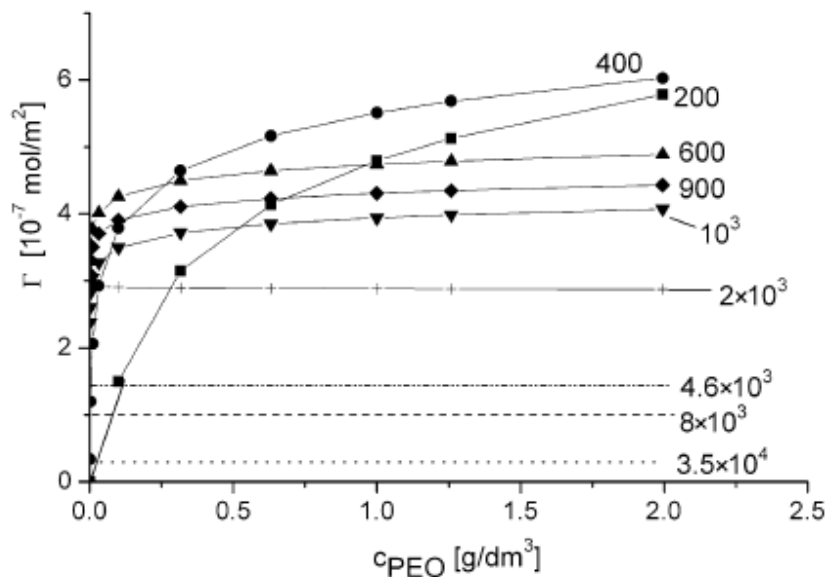


Fig. 3. Adsorption isotherms of different molecular weight PEOs at the air/water interface.

Megmutattuk, hogy semmilyen mérési módszerrel nem mérhető ki a valódi polimerek adszorpciós izotermáinak kezdeti szakasza, mert a kísérletezés szempontjából kezelhetetlenül kis egyensúlyi polimer koncentrációknál kellene mérni. A már reálisan mérhető koncentráció tartományban a telítési tartományhoz van közel az adszorbeált mennyiség, ami viszont csak a polimer felületigényétől függ és nem tartalmaz információt a hajtóerőről.

e/ A PEO-NaDS oldatok adszorpciós rétegének összetételét felületi feszültség mérésekből határoztuk meg. Megmutattuk, hogyan kell a háromkomponensű rendszer esetében a Gibbs-elméletet korrekten alkalmazni. Állandó polimerkoncentrációnál (szokásos eljárás) a tenzid koncentrációja függvényében mért felületi feszültség adatokból csak akkor lehet a tenzid adszorpcióját számolni, ha a polimer és tenzid között nincs a tömbfázisban kölcsönhatás, mert ebben az esetben állandó koncentráció esetén is változik a polimer kémiai potenciálja. A tömbfázisbeli kölcsönhatásokat független mérésből kell meghatározni (lásd az f/ paragrafust), ha az értékelést a kölcsönható rendszerekre is ki kívánjuk terjeszteni.

A PEO-NaDS adszorpció analízisét két tartományra bontottuk, a kritikus tenzidaggregációs (c_{ac}) tartomány alatti és az annál nagyobb tartományra, amikor a tenzid a polimerrel komplexet képez az oldatban. Azt a meglepő eredményt kaptuk, hogy a tenzid a c_{ac} elérése előtt kiszorítja az adszorpciós rétegből a polimert, amit neutronszórásos kísérlet is megerősít. Jelenleg nincs elméleti magyarázat vagy modell arra, hogyan szoríthatja ki a tenzid a lényegesen nagyobb energiával adszorbeálódó polimert az adszorpciós rétegből.

Módszert adtunk a cac fölötti koncentrációknál a tenzid polimeren való kötődésének felületi feszültség mérésekből való számolására és az így számolt kötési izotermák korrektségét független mérési módszerrel is bizonyítottuk.

f/ Megvizsgáltuk a polimer mólsúlyának szerepét a polimer-tenzid kölcsönhatásban PEO-NaDS rendszerek esetében potenciometrikus tenzidaktivitás mérésekkel. Meghatároztuk a tenzidkötődési izotermákat és komplex analízisnek vetettük alá. A kölcsönhatás kollektív, a tenzid aggregátumok formájában kötődik a polimerhez. A kötés a kritikus aggregáció-koncentrációnál (cac) kezdődik. A kölcsönhatás a PEO mólsúlyának függvényében három tartományra bontható (A-B-C, lásd az alábbi ábrákat).

(A) Az $M_{\text{PEO}} < 1000$ tartományban nincs kölcsönhatás a komponensek között. Ha a tenzidkoncentráció eléri a cmc-t, micellák kezdenek a rendszerben képződni.

(B) Az $10^4 < M_{\text{PEO}} < 1000$ tartományban a tenzid a cmc elérése előtt kötődik a polimerhez, a mólsúly növekedtével csökken a cac (nő a komplexképződés hajtóereje). A telítési kötött mennyiség a polimer számkoncentrációjával arányos.

(C) Ha M_{PEO} nagyobb 10^4 -nél a cac függetlenné válik a mólsúlytól, a maximálisan kötött tenzid a polimer tömegkoncentrációjával arányos.

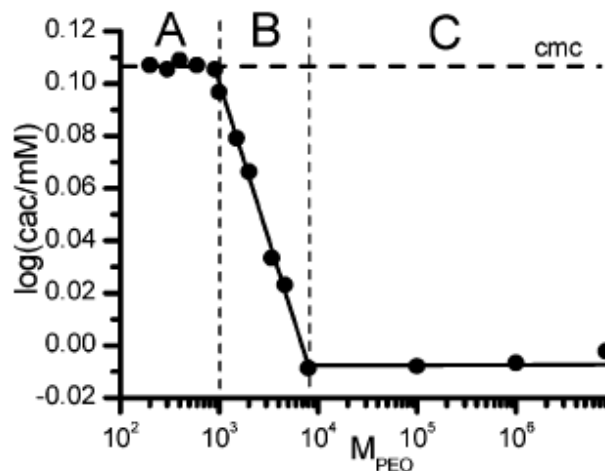


Figure 2. Critical aggregation concentration (cac) as a function of PEO molecular weight.

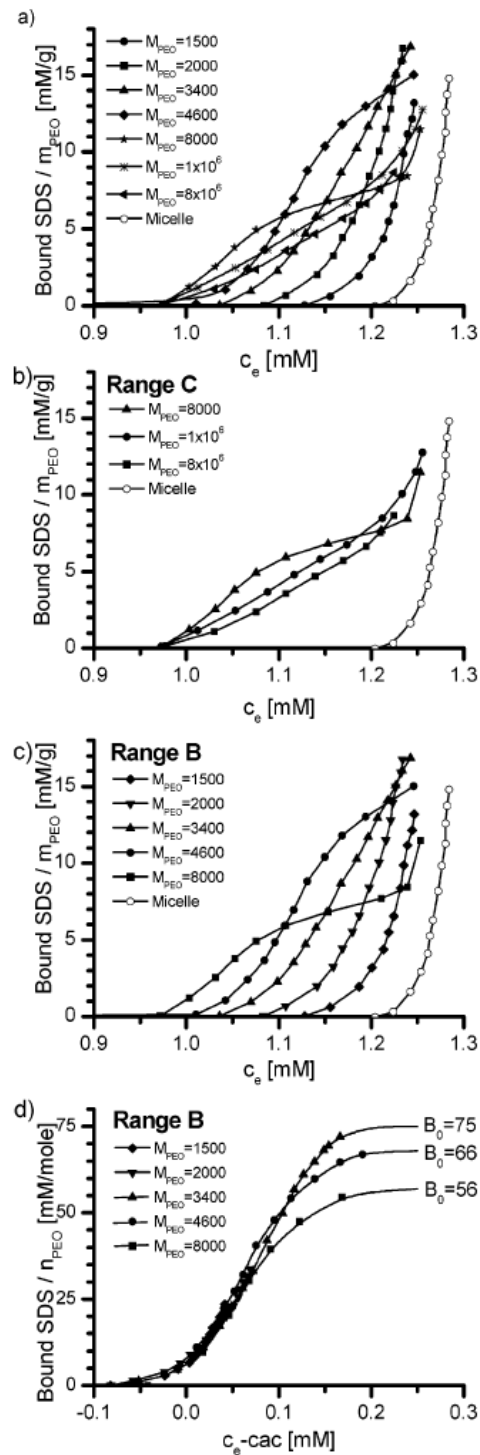


Figure 4. (a) The binding isotherm of SDS on PEO at different molecular weights of the polymer. (b) The binding isotherm of SDS on PEO in molecular weight range C (see Figure 2). (c) The binding isotherm of SDS on PEO in molecular weight range B. (d) The binding isotherm of SDS on PEO given in mmol SDS/mol PEO unit and plotted as a function of $c_e - cac$ in molecular weight range B. (The lines in the figures are guides to the eye.)

Magyarázatot adtunk a kölcsönhatásnak a polimer mólsúlyától való sajátos függésére. Megmutattuk, hogy csak egy polimermolekula kapcsolódik egy aggregátumhoz, akkor is, ha a polimer az aggregátum méretéhez képest nagyon kicsi. Eltérően az elméleti modellek alapfeltevésével, a tenzid aggregációs száma a polimer komplexben nem konstans, hanem jelentős mértékben nő a kötött mennyiség növekedtével (lásd az ábrát)

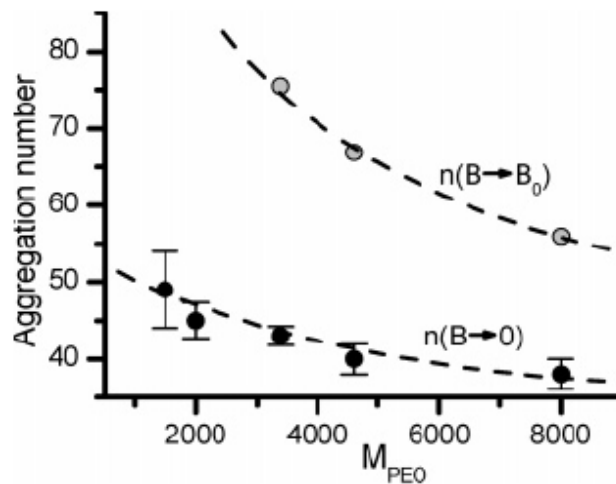


Figure 5. Aggregation number of surfactant aggregates in the function of PEO molecular weight at the cac and at saturation in the molecular weight range B.

II. Elméleti és szimulációs eredmények

a/ Alkánok adszorpciója vízfelszínen

Meghatároztuk a víz/levegő határfelületi feszültséget a hexán és oktán gőznyomásának függvényében. Előzetes várakozásainknak megfelelően a szénhidrogének számottevő mértékben adszorbeálódnak a víz felszínén. A Gibbs elméletből számolt adszorbeált mennyiség maximális mennyisége hexán esetében $2,5 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$, amely érték nagyságrendjében összehasonlítható a lineáris láncú felületaktív anyagok adszorbeált mennyiségével. Az adszorpció hajtóereje növekszik a szénhidrogén metilén csoportjainak számával, de a (a telítési gőznyomáshoz tartozó) maximális adszorbeált mennyiség csökken, ellentétben a tenzid-homológokkal, melyek esetében független az alkilánc hosszától. Ez azzal magyarázható, hogy az alkánmolekulák a felszínen fekvő orientációban vannak, amit MC szimulációs kísérleteink alátámasztanak.

Elvégeztük az oktán víz/gőz határfelületen történő adszorpciójának Monte Carlo szimulációját. Az eredmények világosan mutatják, hogy –amint azt elméletileg feltételeztük és előzetes felületi feszültség méréseink is utaltak rá – a szénhidrogén számottevő mértékben adszorbeálódik a víz felszínén. Az adszorpció a víz- és oktánmolekulák metilén- és etilén csoportjai között ható gyenge diszperziós erők következménye, amely azonban az egy oktánmolekulában lévő metilén csoportok nagy száma miatt felerősödik. A vízfelszín közelében lévő oktánmolekulák a határfelülettel

párhuzamosan all-transz konfigurációban orientálódnak. Növekvő oktán-adszorpcióval az adszorpciós réteg vastagodik.

b/ Oktanol adszorpciója vízfelszínen

A tenzidek poláros csoportjának az adszorpciójukban játszott szerepét oktanolon vizsgáltuk 6 különböző felületi borítottságnál MC szimulációval. Megállapítottuk, hogy a határfelületi vízmolekulák és az oktanol OH csoportja közötti H-híd képződésének kulcsszerepe van az adszorbeált réteg tulajdonságaiban. Kis oktanol borítottságnál az O...H hidak orientációja a határfelületi sík felé preferált (30 fok) függetlenül attól, hogy az alkohol molekula H-donor vagy akceptor. Az oktanolmolekulák közötti kölcsönhatás nem számottevő. Növekvő oktán borítottsággal a felszín a hidrogén-híddal kötött oktanol molekulákkal telítődik (kb. $1,7 \times 10^{-10}$ mol/cm²-nél) és a további adszorbeált molekulák már kondenzálódnak az adszorpciós rétegen.

c/ Polimer-tenzid komplexképződés modellezése

Molekuláris kölcsönhatási modellt dolgoztunk ki a kis rendszerek termodinamikájának alkalmazásával a polimer – nemionos tenzid kölcsön leírására. A modelltől levonható fontosabb megállapítások az alábbiak. A polimerszegmensek és tenzidmolekulák között versengés van az aggregátum felépítésében. A tenzid aggregációs száma a komplexben kisebb, mint a szabad micellákban. Minél nagyobb a kölcsönható polimerszegmens mérete, annál kisebb az aggregátum. Nemionos tenzidek csak akkor képeznek komplexet a polimerekkel, ha legalább három metilén csoport van a monomerben.

d/ Az ionos tenzidek adszorpciójának új modellje.

A tenzidadszorpció anomális izotermáinak, valamint az ionos tenzid ellenionja szerepének értelmezésére új adszorpciós elméletet dolgoztunk ki, melyben az adszorpció elektrosztatikus szabadenergiáját és a hidrofób hajtóerőt is az eddigiektől eltérően írjuk le.

A tenzidadszorpció hajtóereje az ún. "hidrofób kölcsönhatás", mely a tenzid alkilcsoportjának a vizes fázisból az apoláris fázisba való átmenetével kapcsolatos energiaváltozást jelenti. Az elméletekben a hajtóerőt konstansnak (Langmuir izoterma) vagy a felület borítottságával lineárisan növekvőnek (Frumkin izoterma) tekintik. Frumkin párkölcönhatási koncepcióját használtuk azzal a lényeges eltéréssel, hogy a kölcsönhatás csak egy bizonyos borítottságig növekszik, a fölött konstans. Amint azt a számítógépes szimulációink is megerősítették, kis adszorpciós borítottságnál az adszorbeált tenzid alkilcsoportjai a fekvő pozíció jellemző és egy tartomány fölött már átfedik egymást. Az oldalsó kölcsönhatások nem növekednek tovább, az adszorpciós rétegbe belépő újabb tenzid alkilcsoport már egy alkilrétegbe lép be, melynek csak a vastagsága növekszik a további adszorpció során. Az elképzelést neutronszórás és SFG vizsgálatok is alátámasztják.

Az adszorpciós réteg elektromos szerkezetének leírását minden elmélet a Gouy-Chapman modellre alapozza (a különböző variációkban kombinálva egy Helmholtz réteggel és esetleg kémiai specifikus ellenion kötődéssel). A Gouy-Chapman elmélet egy ideális fémfelszín leírására született, amely esetben az ellenionok nem léphetnek be a felszínen

lévő töltések rétegébe (mely megfelel annak a hipotetikus síknak, melyben az adszorbeált tenzid ionos csoportjainak tömegközéppontja van). A tenzidek adszorpciója esetén azonban az ionos csoportok a vizes fázisban vannak, amelyek síkjába, a hidratált ellenionok behatolhatnak, ha méretük elegendően kicsiny, illetve a hidratált méretüknek megfelelően közelíthetik meg a vízfelszínt. MC szimulációval is megmutattuk, hogy az alkilsulfát adszorpciós rétegének elektromos szerkezete az ellenion méretétől függ. Az elektromos modell sémáját az alábbi ábra szemlélteti.

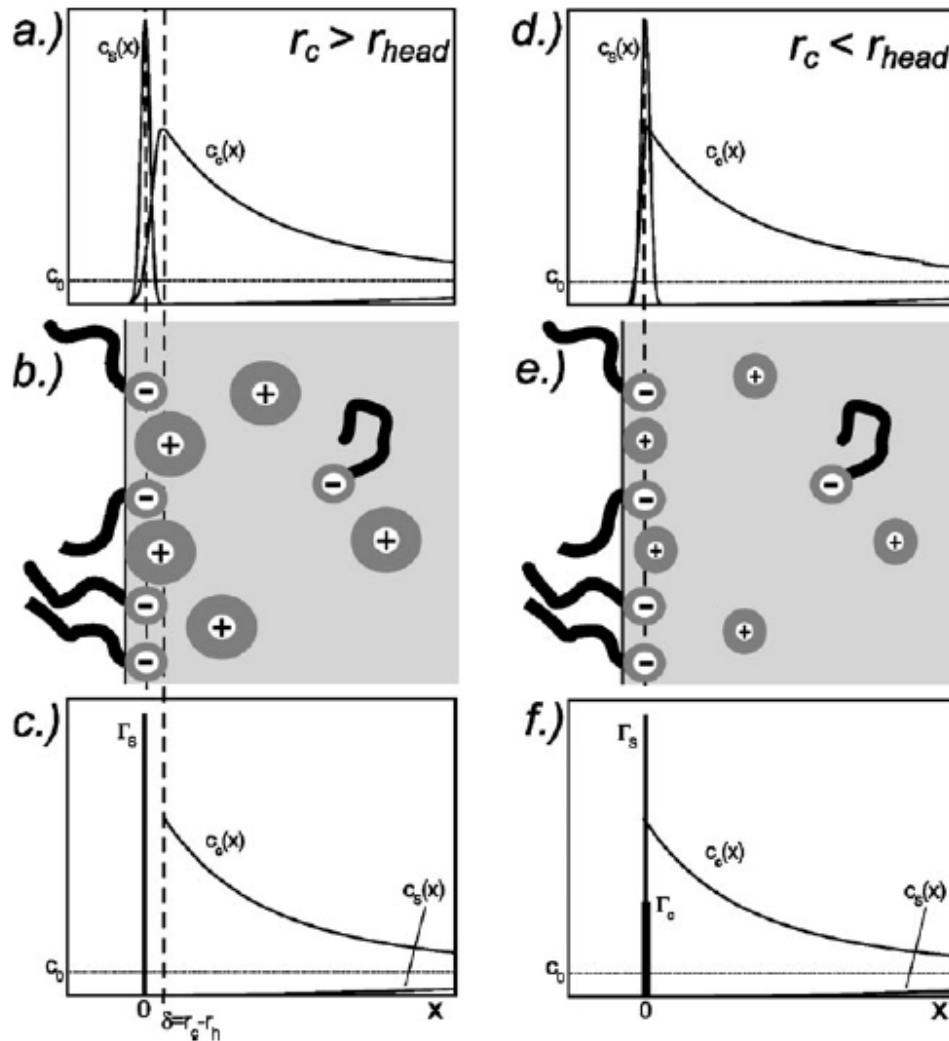


Fig. 4 A schematic representation of the “real” charge distribution of the double layer when $r_c > r_{head}$ (a) and $r_c \leq r_{head}$ (d). The models of the Stern-layer are depicted in panels (b) ($r_c > r_{head}$) and (e) ($r_c \leq r_{head}$), while the corresponding Gouy–Chapman–Stern ion distributions of the double layer are given in panels (c) and (f). The dashed lines denote the plane of the surfactant headgroups and the plane of the closest approach in the model. When $r_c \leq r_{head}$ the two planes coincide with each other.

Az elmélet kiválóan egyezik a kísérleti eredményekkel, leírja az ellenionok koncentrációjának és kémiai minőségének hatását, továbbá az anomális alakú adszorpciós izotermákat.

Az adszorpciós szabadenergia számolására bemutattunk továbbá egy olyan értékelési módszert, melyhez nem kell az adszorpciós izoterma konkrét matematikai alakját ismerni és alkalmaztuk az alkilszulfát homológok analízisére. Az adszorpciós mérésekből az új elmélettel számolt standard szabadenergia változás (oldalsó kölcsönhatások nélkül ΔG^o_{gas} ill. a kondenzált alkánrétegbe történő adszorpció esetén ΔG^o_{liq}) jól egyezik az alkánok oldhatóságából származó adatokkal, ami az elméletet alátámasztja (lásd az alábbi ábrát).

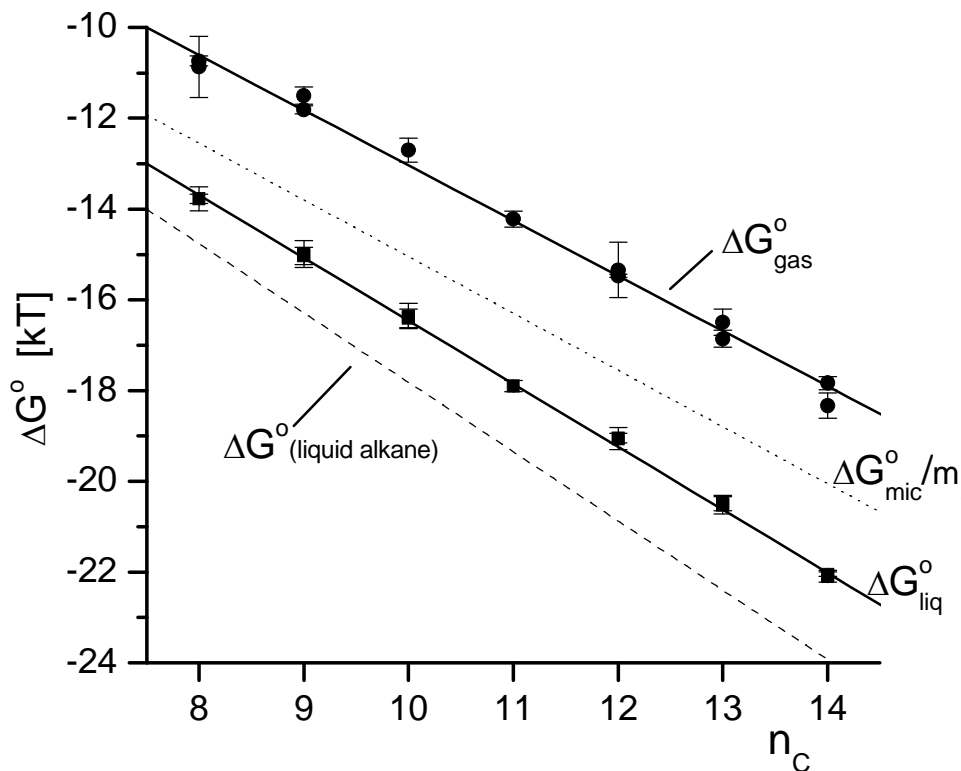


Figure 5 The free energy change as a function of the alkyl chain length n_C . ΔG^o_{gas} and ΔG^o_{liq} from the adsorption measurements, dashed line $\Delta G^o_{(liquid\ alkane)}$ from the solubility of liquid alkanes, dotted line $\Delta G^o_{mic}/m$ the hydrophobic contribution for the micelle formation.

Az új elméletet együttműködés keretében kationos tenzidek homológ sorára is alkalmaztuk. A mérési adatokat a külföldi partnertől kaptuk (University College Dublin, School of Chemical and Bioprocess Engineering, Belfield, Dublin 4, Ireland), melyek analízisét mi végeztük el.