

Zárójelentés a "A polielektrolit/tenzid elegyek tulajdonságainak szabályozása környezetbarát adalékok segítségével" című kutatási program (OTKA K 81380) során elért eredményekről

A kutatási program eredeti céljának megfelelően sikerült egy olyan tudásbázist megteremteni, mely felhasználható az ellentétes töltésű makromolekulák és amfipatikus anyagok egyensúlyi és nem-egyensúlyi asszociációjának szabályozására nem-ionos adalékok segítségével. A projekt eredményeit 8 cikk, 7 előadás (ebből 2 meghívott) és 6 poszter formájában mutattuk be. Folyamatban van két további szakcikk megírása is, melyek megjelenése szintén a közeljövőben várható. A projekt munka két fő részre tagolódott az eredeti munkatervnek megfelelően: először nem-ionos polimerek, majd pedig neutrális tenzidek polielektrolit/ionos tenzid elegyekre gyakorolt hatását tanulmányoztuk. A vizsgálatokban külön hangsúlyt kaptak a környezetbarát polimerek (dextrán) és tenzidek (alkil-poli(glükozidok)).

1. Ellentétes töltésű polielektrolit/tenzid asszociáció nem-ionos polimerek jelenlétében

1.1 Neutrális homopolimerek hatása hiperelágazó poli(etilén-imin)(PEI)/nátrium-dodecilszulfát (SDS) elegyekre.([2], E/1, E/2, P/1)

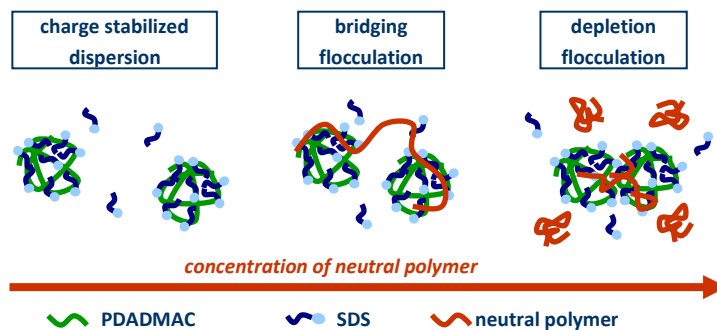
A polikationok közül először a PEI-t vizsgáltuk, annak különböző protonáltsági foka mellett. A pH mérések egyértelműen jelezték, hogy az alkalmazott polimerek (nagy relatív molekulatömegű poli(etilén-oxid) (PEO), poli(vinil-pirrolidon) (PVP) és dextrán) nem befolyásolják a PEI-hez kötött tenzid mennyiségét. Ugyanakkor a kinetikailag stabil koncentráció tartományban képződő PEI/SDS nanorészecskék elektroforetikus mobilitása jelentősen csökkent, átlagos méretük pedig megnőtt PEO és PVP jelenlétében (abban az SDS koncentráció tartományban, ahol a semleges polimer/SDS kölcsönhatás elhanyagolható). Ez egyértelműen arra utal, hogy a PEO és PVP molekulák adszorbeálódnak a polielektrolit/tenzid szolrészecskék felszínén. A klasszikus kolloid stabilitás elméletének megfelelően, kis adszorbeált polimer mennyiség a szolrészecskék aggregációjának sebességét növeli, a részecskék között kialakuló polimer hídkötések miatt. Ugyanakkor a polielektrolit/tenzid szolrészecskék koagulációjának sebessége nagymértékben csökken a telítéshez közeli PEO vagy PVP felületi borítottság esetén. Ekkor sztérikusan stabilizált diszperziók képződnek, melyek hidrofób magból (polielektrolit/tenzid asszociátum) és hidrofil héjből (adszorbeált polimerréteg) álló nanorészecskéket tartalmaznak.

A PVP hatékonyabb stabilizáló szer, mivel ugyanakkora polimer koncentráció mellett sokkal jobban mérsékli a polielektrolit/tenzid szolrészecskék koagulációjának sebességét, mint a PEO. A sztérikusan stabilizált PEI/SDS diszperziók jelentős kinetikai stabilitással rendelkeznek nagy ionerősség esetén is, ahol a semleges polimerek nélkül csapadékképződés figyelhető meg széles koncentráció tartományban. A polielektrolit molekulák töltésének csökkenésével kevésbé hidrofób és kisebb töltésű PEI/SDS nanorészecskék képződnek egy adott egyensúlyi tenzidkoncentráció mellett (tenzidfeleslegben). Ezért a PEO és PVP adszorpció hajtóereje, valamint stabilizáló hatása is csökken a pH növelésével.

Megállapítottuk, hogy a PEO molekulák méretének csökkenésével az adszorbeált polimerréteg vastagsága, valamint annak a PEI/SDS szolrészecskék koaguláció kinetikájára kifejtett hatása is jelentősen csökken. A PEO-val és a PVP-vel ellentétben a rendkívül hidrofil dextrán nem adszorbeálódik jelentős mértékben a PEI/SDS nanorészecskék felszínén, így nem befolyásolja a PEI/SDS diszperziók kinetikai stabilitását a tanulmányozott dextrán koncentráció (híg polimer oldat) tartományban.

1.2 Poli(diállil-dimetilammónium-klorid)(PDADMAC)/SDS rendszerek nem-ionos homopolimer adalékok jelenlétében ([7], E/4, E/5, P/4, P/6)

A következő lépésben a lineáris kationos polielektrolit PDADMAC és SDS elegyét vizsgáltuk. Megmutattuk, hogy ugyanazon PEO és PVP adalékok PDADMAC/SDS diszperziók stabilitására gyakorolt hatása jelentősen eltér a PEI/SDS diszperzióknál tapasztaltaktól. A vizsgálatok arra az összetétel tartományra fókuszáltak, ahol a semleges polimer/SDS kölcsönhatás elhanyagolható. Bár mindkét nem-ionos polimer adszorbeálódik a PDADMAC/SDS nanorészecskék felszínén, mégsem érhető el sztérikus stabilizálás a mérsékelten híg és híg polimer oldat tartományban sem. Ellenkezőleg, csak érzékenyítő hatás figyelhető meg, azaz a szóban forgó nem-ionos polimeradalékok felgyorsítják a PDADMAC/SDS nanorészecskék aggregációját. Ez kis polimer koncentrációknál polimer hidak kialakulásával, míg nagyobb adalék mennyiségénél úgynevezett deplíciós flokkulációval (depletion flocculation) értelmezhető (1. ábra). Ezek a megfigyelések arra utalnak, hogy a PEO és PVP adszorpciójának mértéke, hajtóereje és mechanizmusa nagyon különböző a PEI/SDS, illetve PDADMAC/SDS diszperziók esetén. Ez a polikation/SDS szolrészecskék különböző szerkezetével értelmezhető.



1. ábra: A PDADMAC/SDS diszperziók kinetikai stabilitása PEO vagy PVP adalék jelenlétében: Langmuir, közlésre elfogadva, Just Accepted Manuscript, DOI: 10.1021/la4021542.

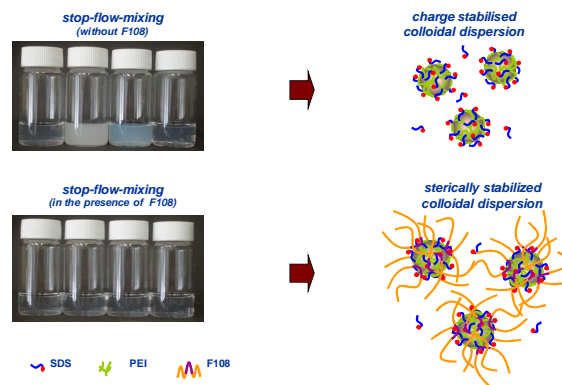
A polielektrolit/tenzid nanorészecskék aggregációjának mértéke PEO vagy PVP jelenlétében jelentősen függ a diszperziók előállításának módjától is. Ha a polielektrolit/tenzid diszperziót lassan adagoljuk a nem-ionos polimer oldatához, akkor sokkal kisebb polimer koncentrációnál megy végbe a hídkötések kialakulása és így a csapadékképződés, mint amikor egy lépésben, stop-flow keveréssel állítjuk elő a PDADMAC/SDS/nem-ionos polimer rendszereket. Végül, a PEI/SDS rendszerhez hasonlóan, a dextransz adszorpciója elhanyagolható a PDADMAC/SDS nanorészecskéken is. Így a dextransz nem befolyásolja a PDADMAC/SDS diszperziók kinetikai stabilitását kis dextransz koncentrációknál. A mérsékelten híg polimeroldatnak megfelelő dextransz koncentráció tartományban viszont deplíciós flokkuláció észlelhető.

1.3 Amfipatikus nem-ionos kopolimerek hatása a polikation/anionos tenzid rendszerekre ([4], E/4, E/5, P/2)

Az előbb említett homopolimer adalékok jelenlétében sem sikerült megakadályozni a csapadékképződést abban a koncentráció tartományban, ahol az elektroneutrális vagy kismértékben töltött polielektrolit/tenzid nanorészecskék aggregációja makroszkopikus fázisszeparációhoz vezet. Gyakorlati szempontból sok új alkalmazás számára fontos olyan polielektrolit/tenzid elegyek készítése, melyekben nincs csapadékképződés még abban a koncentráció tartományban sem, ahol elektroneutrális nanorészecskék képződnek. Ezért egy olyan új adalékot próbáltunk ki PEI/SDS rendszerek esetében, mely átmenetet képez a klasszikus nem-ionos tenzidek és a semleges polimerek között. Ez az adalék egy speciális,

Pluronic típusú poli(etilén-oxid)-poli(propilén-oxid)(PPO)-poli(etilén-oxid) triblokk-kopolimer ((PEO)₁₂₉-(PPO)₅₆-(PEO)₁₂₉: Pluronic F108).

Elektroforetikus mobilitás és dinamikus fényszórás mérések egyértelműen arra utaltak, hogy a Pluronic F108 molekulák adszorbeálódnak a PEI/SDS nanorészecskék felszínén. Egy nagyon lényeges eltérés azonban a korábban vizsgált lineáris polimerekhez képest az, hogy megfelelő Pluronic F108 koncentrációnál a csapadékképződés teljes mértékben visszaszorítható, ha a PEI/Pluronic F108 és SDS/Pluronic F108 oldatokat a stop-flow keverési protokollal elegyítjük. Ez a megfigyelés azzal értelmezhető, hogy a Pluronic F108 molekulák adszorpciójának mind a sebessége, mind pedig a hajtóereje nagyobb, mint a vizsgált PEO vagy PVP polimereké. Így ez a kopolimer nagy sztérikus stabilizáló hatást biztosító adszorpciós réteget tud kialakítani még az elektroneutrális PEI/SDS nanorészecskék felszínén is, azok aggregációja előtt (2. ábra):



2. ábra: A Pluronic F108 adalék hatása a PEI/SDS nanorészecskék aggregációjára: *Langmuir*, 27: 14797-14806, 2011.

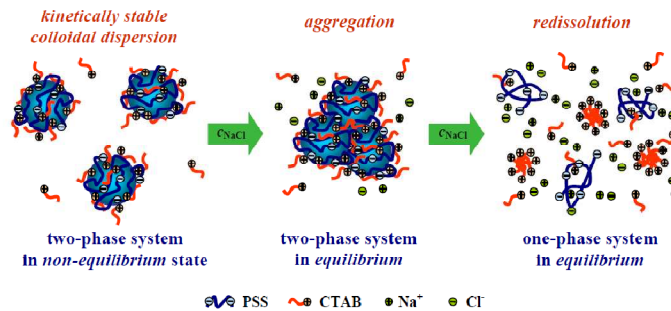
Fontos megjegyezni, hogy a keletkezett transzparens rendszerek –egy igen széles összetétel tartományban– kinetikailag stabil kolloid diszperziók. Ezt bizonyítja az is, hogyha a PEI/SDS elegyek a polielektrolit és tenzidoldatok lassú elegyítésével (slow-mixing) keletkeznek és a Pluronic adalékot ezután adjuk csak az elegyekhez, akkor a sztérikusan stabilizált diszperziók helyett csapadékos rendszerek keletkeznek ugyanannál az összetételnél. A semleges polielektrolit/tenzid nanorészecskéket tartalmazó, sztérikusan stabilizált kolloid diszperziók előállítása a projekt egyik legfontosabb eredménye, ami teljesen új kutatási perspektívákat nyit meg.

1.4 Polianion/kationos tenzid asszociáció elektrolit és semleges polimeradalékok jelenlétében ([3],[10] E/3, P/5)

Az elmúlt 10 év folyamán részletesen vizsgáltuk az elektrosztatikusan stabilizált polikation/anionos tenzid diszperziók képződését és ezek jellemzőit. Ezzel szemben a töltésstabilizált polianion/kationos tenzid diszperziók előállítását, illetve a kísérleti körülményeknek erre gyakorolt hatását mindeddig nem tanulmányozták szisztematikusan az irodalomban. Éppen ezért a nem-ionos adalékok hatásának vizsgálata előtt a nátrium-poli(sztírol-szulfonát) (PSS) és hexadecil-trimetil-ammónium-bromid (CTAB) vizes közegben történő nem-egyensúlyi asszociációját vizsgáltuk különböző elektrolit (NaCl) és PSS koncentrációknál. Megállapítottuk, hogy tenzidfeleslegben (vagyis amikor a tenzidionok feleslegben vannak a polielektrolit töltéseivel képest) pozitív töltésű PSS/CTAB nanorészecskék elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperziója képződik, ha a stop-flow keverési protokollal elegyítjük a PSS és CTAB oldatokat. Ezek a nanorészecskék a primer PSS/CTAB asszociátumok aggregátumai. Az aggregátumokban lévő egyedi asszociátumok

száma, továbbá a csapadékos koncentráció tartomány jelentősen nő a PSS koncentrációjának növelésével, vagy (azonos monomer koncentráció mellett) a polielektrolit relatív molekulatömegének csökkenésével.

További megfigyeléseink szerint a NaCl koncentrációjától függően két markánsan eltérő hatást fejt ki a PSS/CTAB asszociációra (3. ábra):



3. ábra: Az elektrolit adalék hatása a PSS/CTAB asszociációra: *Langmuir*, 27: 9139-9147, 2011.

Kis és közepes sókoncentrációnál az elektrolit jelenléte a töltésstabilizált PSS/CTAB diszperziókhoz tartozó koncentráció tartomány csökkenésében nyilvánul meg. Ugyanakkor elegendően nagy NaCl koncentrációk esetében az elektrolit elsődlegesen az egyensúlyi fázistulajdonságokat befolyásolja. Ez azt jelenti, hogy olyan nagymértékben csökken ekkor a PSS molekulákhoz kötődő tenzid maximális mennyisége, hogy az a PSS/CTAB szolrészecskék aggregációjának (és így a csapadékképződésnek) a megszűnéséhez vezet. Az elektrolit ezen utóbbi hatása nem figyelhető meg a polikation/SDS rendszerekben, az anionos tenzid NaCl oldatokban való korlátozott oldhatósága miatt.

Kis ionerősség mellett tanulmányoztuk a PEO és Pluronic F108 polimerek PSS/CTAB diszperziókra gyakorolt hatását is. A PDADMAC/SDS rendszerekhez hasonlóan, ebben az esetben is csak kizárólag érzékenyítő hatást tapasztaltunk a tanulmányozott (igen széles) nem-ionos polimer koncentráció tartományban. Ez a megfigyelés arra utal, hogy a polimeradalékok hatása nagymértékben függ a képződött polielektrolit/tenzid nanorészecskék anyagi minőségétől és szerkezetétől is.

1.5 Nem-ionos polimeradalékok hatása szilika felszínen képződő PEI/SDS határfelületi rétegekre ([5])

A projekt munkatervén felül, a Per Claesson-nal folytatott együttműködés keretén belül az SDS adszorpcióját tanulmányoztuk szilika felszínen előadszorbeált PEI rétegeken duál polarizációs interferometria (DPI) segítségével. Erre azért volt szükség, hogy a semleges polimeradalék jelenlétében fellépő, sokkal komplexebb határfelületi kölcsönhatásokat is megérthessük a későbbiekben. Az előadszorbeált PEI molekulák mennyiségét, illetve az adszorbeált réteg szerkezetét a PEI adszorpció során, illetve a felület ezt követő öblítések alkalmazzott közegek pH-jának változtatásával szabályoztuk (konstans ionerősség mellett). Az eredményeket azonos kísérleti körülmények mellett korábban végzett ellipszometriás mérésekkel is összehasonlítottuk.

Kimutattuk, hogy a szilikán adszorbeált PEI réteg vertikálisan inhomogén. Ez azt jelenti, hogy egy belső, nagy törésmutatójú kompakt rétegből és egy duzzadt, kis törésmutatójú külső rétegből áll, melyben a polielektrolit molekulák csak kevés szegmenssel kapcsolódnak a szilika felülethez. Az előadszorbeált PEI réteg szerkezete jelentősen befolyásolja az anionos tenzid és a polielektrolit határfelületi asszociációját. Kis SDS koncentrációnál egy kompakt,

közel elektroneutrális hidrofób PEI/SDS réteg alakul ki. Nagyobb SDS koncentrációknál azonban az anionos tenziddel való kölcsönhatás a PEI molekulák deszorpciójához vezethet a *cmc* közeli tenzid koncentrációknál. Ez alól kivételt csak a lúgos pH tartomány jelent, ahol az adszorbeált PEI réteg külső duzzadt része elegendően nagyszámú polielektrolit szegmenset tartalmaz, így a PEI molekulák deszorpciója nem számottevő SDS jelenlétében.

A legújabb ellipszometriás méréseink alapján a kis SDS koncentrációknál képződő, kompakt PEI/SDS rétegre nem-ionos adszorbeált polimer réteg vihető fel, mely izgalmas alkalmazási lehetőségeket rejt magában. Ezt a jelenséget intenzíven tanulmányozzuk a jövőben OTKA és más kutatási projektek keretén belül.

2. Nem-ionos tenzidek hatása ellentétes töltésű makromolekulák és tenzidek asszociációjára

2.1 Ionos és nem-ionos tenzidek adszorpciójának összehasonlítása levegő/víz határfelületen ([6])

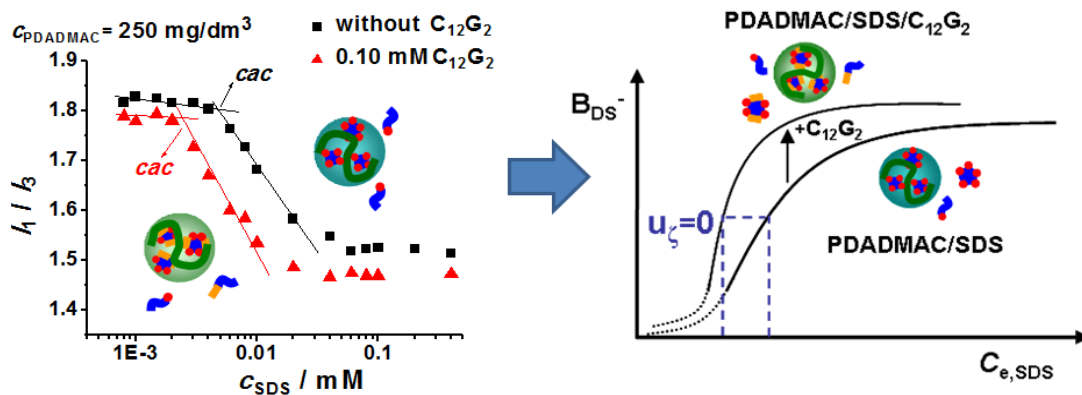
Az előzetes eredmények arra utaltak, hogy az ionos és nem-ionos tenzidek együttes kötődése a tenzidionnal ellentétes töltésű makromolekulához, illetve a két amfipatikus anyag szimultán adszorpciója egyes határfelületeken analóg jelenségek. Ezért egy előtanulmányban összehasonlítottuk az alkil-poli(glükózidok) szabadfelszíni adszorpcióját az ionos tenzidekével. Megállapítottuk, hogy az alkil-maltozidok adszorpciók hajtóerejének hidrofób járuléka megegyezik az alkil-trimetil-ammónium-bromidokéval, viszont kisebb mint a nátrium-alkil-szulfát homológoké, azonos szénlánc mellett. Ez a tenzid hidrofil fejének megkülönböztetett szerepére utal az adszorpció folyamatában.

2.2 A nem-ionos tenzidadalékok szerepe a nem-egyensúlyi PDADMAC/SDS asszociáció szabályozásában a híg tenzidoldat tartományban ([1],[8], E/5, E/6, E/7, P/3)

Az ellentétes töltésű makromolekulák és ionos tenzidek elegyeinek fázistolajdonságait régóta tanulmányozzák nem-ionos amfipatikus anyagok jelenlétében is ezen rendszerek kiemelt gyakorlati jelentősége miatt. Általánosan elfogadottá vált az a nézet, hogy ebben az esetben a rendszer fő jellemzőit a szabad vegyes (ionos és nem-ionos tenzidet egyaránt tartalmazó) micellák ellentétes töltésű polielektrolit molekulákon történő közvetlen kötődésével értelmezik, egyensúlyi asszociációt feltételezve. A fenti modell egyik legfontosabb jóslata az, hogy a nem-ionos tenzidet feleslegben alkalmazva (vagyis egy meghatározott ionos/nem-ionos tenzid arány alatt, rögzített polielektrolit koncentráció mellett) a polielektrolit/ionos tenzid asszociáció és így a csapadékképződés megszüntethető. Ezt annak tulajdonítják, hogy a képződött vegyes micellák kis töltése miatt, az ellentétes töltésű polielektrolit láncok adszorpciója a felszínükön energetikailag kedvezőtlené válik.

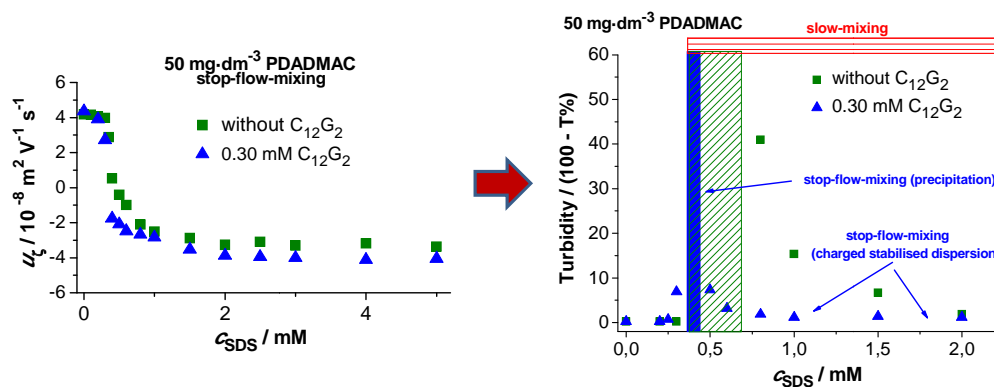
Legújabb közleményünkben kimutattuk, hogy a vizsgált nem-ionos tenzidadalékok (n-dodecil- β -D-maltozid (a továbbiakban dodecil-maltozid vagy $C_{12}G_2$) és n-dodecil-hexaetilén-glikol, ($C_{12}E_6$)) feleslege nem csökkenti, hanem ellenkezőleg, jelentősen fokozza az anionos tenzidek (SDS) kötődését a polikation (PDADMAC) molekulákhoz a híg tenzidoldat tartományban. Nevezetesen, a rendszerekben szolubilizált pirén fluoreszcencia spektrumának első és harmadik csúcsához tartó intenzitások arányának (I_1/I_3) változása az anionos és nem-ionos tenzid koncentrációjával egyértelműen jelzi, hogy az anionos tenzid kötődésének hajtóereje a PDADMAC molekulákon megnő (azaz a kritikus tenzid aggregációs koncentráció, *cac*, csökken) a vizsgált nem-ionos tenzidek koncentrációjának növelésével (4. ábra). Mivel a nem-ionos tenzidmolekulák SDS nélkül nem kötődnek a PDADMAC molekulákhoz, így ez a megfigyelés (az irodalomban elsőként) egyértelmű bizonyítékot

szolgált a két tenzid szinergikus kötődésére, ami PDADMAC/vegyes tenzid asszociátumok képződéséhez vezet már nagyon kis SDS koncentrációknál is.



4. ábra: Az SDS és $C_{12}G_2$ PDADMAC molekulákon történő szinergikus kötődésének kísérleti bizonyítéka a pirén fluoreszcencia mérések alapján (balra), és ennek hatása az anionos tenzid kötési izotermájára (jobbra; a PDADMAC-on kötött dodecyl-szulfát ionok (B_{DS^-}) mennyisége az egyensúlyi SDS koncentráció ($c_{e,SDS}$) függvényében $C_{12}G_2$ jelenlétében, illetve anélkül); [8], Fegyver E; Mészáros R, *The Journal of Physical Chemistry B*, közlésre elküldve.

A szinergikus tenzid kötődésnek fontos következménye, hogy a polielektrolit molekulák áttöltése, azaz a zero elektroforetikus mobilitású ($u_{\zeta}=0$) polielektrolit/tenzid asszociátumok képződése, kisebb SDS koncentrációknál kezdődik nem-ionos tenzidadalék jelenlétében, mint anélkül. Ezért az egyensúlyi kétfázisú tartomány megnő (kisebb SDS koncentrációk felé tolódik a csapadék képződése rögzített PDADMAC koncentrációnál) a nem-ionos amfipatikus anyagok koncentrációjának növelésével. Másfelől viszont a szinergikus tenzidkötődés miatt egy adott SDS koncentráció mellett jelentősen megnő a PDADMAC molekulák áttöltődésének mértéke. Így abban az esetben, ha a rendkívül gyors stop-flow keverési módszert alkalmazzuk, akkor a kétfázisú koncentráció tartomány egy jelentős részében töltésstabilizált, PDADMAC/SDS/nem-ionos tenzid szolrészesecskéket tartalmazó diszperziót készíthetünk, mind a $C_{12}G_2$ és $C_{12}E_6$ továbbá az n-decil- β -D-maltozid ($C_{10}G_2$) tenzidek esetén is (5. ábra):



5. ábra: A PDADMAC/tenzid asszociátumok elektroforetikus mobilitása (balra), illetve a PDADMAC/SDS/($C_{12}G_2$) elegyek turbiditása az SDS koncentráció függvényében különböző oldatkészítési módszerek mellett (jobbra), rögzített polielektrolit koncentráció mellett; [8], Fegyver E; Mészáros R, *The Journal of Physical Chemistry B*, Supporting Information, közlésre elküldve.

Ugyanakkor, ha az elegyek elkészítése egy kevésbé hatékony és gyors keverési technikával történik (slow-mixing), akkor a makroszkopikus fáziszeváparáció nem gátolható meg ugyanazon koncentráció tartományban (lásd 5. ábra), mivel a polielektrolit/vegyes tenzid nanorészecskék irreverzibilisen aggregálódnak mielőtt még megfelelő töltést nyernének.

Fontos megjegyezni, hogy az amfipatikus Pluronic F108 kopolimerrel szemben, a kis töltésű, illetve elektroneutrális polikation/vegyes tenzid nanorészecskék aggregációja nem gátolható meg, még stop-flow keverés alkalmazásával sem, tehát sztérikus stabilizálás nem érhető el az alkalmazott nem-ionos tenzidek esetében.

2.3 A dodecil-maltozid kettős hatása a PDADMAC/SDS diszperziók kinetikai stabilitására ([9], E/6, E/7, P/3)

Az előbbi fejezetben említett eredmények ellentétben vannak azokkal a munkákkal, melyek a tenzidkötődés drasztikus csökkenéséről és a csapadékképződés megszűnéséről számoltak be a nem-ionos tenzid feleslegében, és mindezt azzal értelmezték, hogy a vegyes micella/polielektrolit kölcsönhatás egy kritikus ionos/nem-ionos tenzid arány alatt elhanyagolhatóvá válik. Fontos azonban hangsúlyozni, hogy ezeket a korábbi vizsgálatokat olyan körülmények között végezték, ahol a vegyes tenzidmicellák, illetve ezek töltése nagy feleslegben volt a makromolekula töltéssel rendelkező csoportjaihoz képest (praktikusan nagy ionerősség és a *cmc*-hez képest nagy tenzidkoncentráció mind az ionos, mind pedig a nem-ionos amfipatikus anyagra nézve). A 2.2 fejezetben bemutatott kísérleteink viszont a híg tenzidoldat tartományban, hozzáadott elektrolit nélkül történtek.

Ezért a következőkben megvizsgáltuk a nem-ionos tenzid feleslegének és az ionerősségnek a szerepét is a PDADMAC/SDS/C₁₂G₂ rendszerben. Megállapítottuk, hogy a két tenzid szinergikusan kötődik a PDADMAC molekulákhoz a (mindkét tenzidre nézve) híg oldat tartományában az alkalmazott elektrolit koncentrációtól függetlenül (0-0.3 M NaCl).

Ugyanakkor a nem-ionos tenzid arányának növelésével, a szinergikus kötődés mellett fellép a neutrális amfipatikus anyag egy másik hatása is. Nevezetesen, vegyes micellák képződnek és a tenzid molekulák ezekben, illetve a PDADMAC/SDS/C₁₂G₂ asszociátumokban történő eloszlására vonatkozóan verseny alakul ki az ionos és nem-ionos tenzidek között, mely nagymértékben függ az ionerősségtől.

Kis ionerősség esetén, pirén fluoreszcenciás és elektromos vezetés méréseink egyértelműen jelzik, hogy a vegyes micellákban a dodecil-maltozid dominál, még jelentős SDS felesleg esetén is. Ez azzal van összefüggésben, hogy a dodecil-maltozid esetén –az anionos tenzid molekulákkal ellentétben– nincs a hidrofíli fejek között elektrosztatikus taszítás. Ennek az a következménye, hogy a dodecil-szulfát ionok egyensúlyi koncentrációja és így a PDADMAC molekulákhoz történő kötődésük (valamint a csapadékképződés) sem szorítható vissza, még extrém nagy nem-ionos tenzid felesleg alkalmazásával sem. Egy jelentős különbség a híg tenzidoldat tartományoz képest, hogy a nem-ionos tenzid nagy feleslegében nem állítható elő elektrosztatikusan stabilizált PDADMAC/SDS/C₁₂G₂ diszperzió.

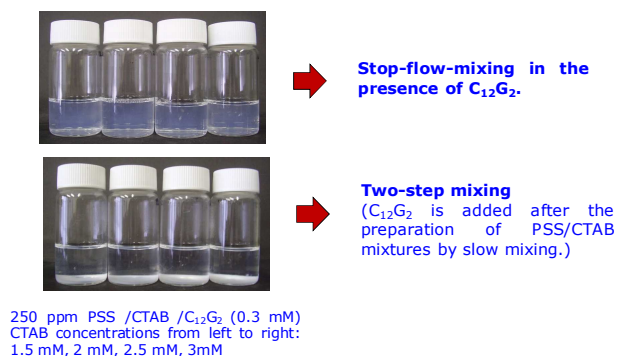
Ugyanakkor az anionos tenzid kötődése jelentős mértékben csökkenthető és így a csapadékképződés is meggátolható megfelelően nagy NaCl koncentrációknál (0.3 M NaCl). Ebben az esetben ugyanis sokkal több ionos tenzid épülhet be a vegyes micellákba, mint elektrolit nélkül. Így a SDS/C₁₂G₂ vegyes micellákkal és a polielektrolit/vegyes tenzid asszociátumokkal egyensúlyban lévő dodecil-szulfát ionok egyensúlyi koncentrációja olyan nagymértékben csökken egy adott nem-ionos tenzid koncentrációnál, hogy a polikationhoz kötött ionos tenzid mennyisége a töltés semlegesítéshez (illetve a fáziszeváparációhoz) szükséges érték alá csökken. A nagy ionerősség miatt nem észlelhető nem-egyensúlyi

asszociáció a kétfázisú tartományban, hiszen sem elektrosztatikusan, sem sztérikusan stabilizált diszperzió nem állítható elő $C_{12}G_2$ jelenlétében az adott kísérleti körülmények mellett.

Ezzel először sikerült értelmezni a csapadékképződés megszűnését a nem-ionos tenzid feleslege esetén anélkül, hogy a polielektrolit molekulákon történő tenzidkötődés affinitásának megszűnését tételeznék fel.

2.4 Nem-ionos tenzidek hatása polianionok és kationos tenzidek asszociációjára ([10], E/5, P/3)

Legújabb kutatásaink alapján a PSS/CTAB rendszerek esetén is ugyanazt a kettőst hatást fejt ki a hozzáadott nem-ionos tenzid (n-dodecil- β -D-maltozid), mint a korábban tanulmányozott polikation/SDS rendszerek esetén. A kis SDS és nem-ionos tenzid koncentráció tartományban a két tenzid szinergikus kötődése figyelhető meg. Ez mind az egyensúlyi kétfázisú, mind pedig az elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperzió koncentráció tartományát megnöveli az adalék nélküli polianion/kationos tenzid rendszerekhez képest. Kinetikailag stabil diszperzió ebben az esetben is csak az elegyek gyors homogenizálásával készíthető (6. ábra):



6. ábra: Az oldatkészítés hatása a PSS/CTAB diszperziók stabilitására dodecil-maltozid jelenlétében. Stop-flow-mixing: PSS/ $C_{12}G_2$ és CTAB/ $C_{12}G_2$ oldatok elegyítése a stop-flow keverési módszerrel. Two-step mixing: A PSS és CTAB oldatok lassú csepegtetési keverésével (slow-mixing) először PSS/CTAB elegyeket készítünk, majd egy nap után ehhez adjuk a $C_{12}G_2$ oldatot mágneses keverés mellett ([10] Fegyver E; Mészáros R: közlemény előkészületben).

A nem-ionos tenzid és az elektrolit (NaCl) koncentrációjának növelésével viszont a kétfázisú tartomány megszüntethető, a kationos tenzid egyensúlyi koncentrációjának és PSS molekulákon kötött mennyiségének csökkenése miatt.

3. Általános következtetések, kitekintés

A projekt során megmutattuk, hogy az ellentétes töltésű polielektrolit/tenzid rendszerek kétfázisú tartományában a fázisszeparáció kezdeti szakaszában képződő nanorészecskék aggregációjának sebességét mind növelni, mind pedig jelentősen csökkenteni is lehet nem-ionos polimeradalék révén. Ez abban a koncentráció tartományban, ahol a nem-ionos polimer/ionos tenzid kölcsönhatás elhanyagolható annak tulajdonítható, hogy milyen mértékben adszorbeálódik az adott semleges polimer a képződött makromolekula/tenzid szolrészecskéken. Megmutattuk, hogy egy adott polimeradalék hatása nem univerzális: a polielektrolit/ionos tenzid asszociátumok szerkezetétől, valamint az elegykészítés módjától és az ionerősségtől is nagymértékben függhet. A leghatékonyabb stabilizátornak az amfipatikus Pluronic F108 kopolimer bizonyult. Ez alapján a hidrofób oldalláncokat és/vagy blokkokat is

tartalmazó, új típusú szénhidrát alapú polimerek ígéretes környezetbarát komponensek lehetnek egyes jövőbeni háztartási és kozmetikai alkalmazásokban. Kooperáció keretén belül tervezzük ilyen és hasonló polimeradalékok vizsgálatát a közeljövőben. Ezen felül tanulmányozni fogjuk az ionerősségnek és a nem-ionos polimer/ionos tenzid kölcsönhatásnak a polielektrolit/ionos tenzid/nemionos polimer asszociációban betöltött szerepét is. Végül tervezzük a nem-ionos polimerrel borított polielektrolit/ionos tenzid nanorészecskék szerkezetének és határfelületi tulajdonságainak vizsgálatát is hazai és nemzetközi kooperáció keretén belül.

A pályázati munka második részében megmutattuk, hogy az irodalomban elterjedt nézetrel szemben az ionos tenzid kötődésének hajtóereje nem csökken, hanem jelentősen megnő nem-ionos tenzidadalék hatására. Ez a két tenzid szinergikus kötődésével értelmezhető. A szinergikus tenzidkötődés miatt a kétfázisú koncentráció tartomány egy jelentős részében elektrosztatikusan stabilizált –polielektrolit/vegyes tenzid szolrészecskéket tartalmazó– diszperziót készíthetünk, ha az elegyeket stop-flow keverési módszerrel készítjük. Megmutattuk, hogy nagyobb nem-ionos tenzid, illetve elektrolit koncentráció alkalmazásával a semleges tenzidadalék egy másik hatása is jelentkezik a vegyes micellák képződése miatt, mégpedig az ionos tenzid molekulák egyensúlyi koncentrációjának és így az ellentétes makromolekulán kötött mennyiségének csökkenése. Ezzel elsőként sikerült az irodalomban egységesen értelmezni a nem-ionos tenzidadalék hatását mind a híg, mind pedig a tömény tenzidoldat tartományában.

Megállapítottuk, hogy -szemben a neutrális polimeradalékokkal- a vizsgált nem-ionos tenzidadalékok polielektrolit/ionos tenzid asszociációra gyakorolt hatása univerzálisnak mondható, hiszen a fentiekben felvázolt eredményeket kaptuk a vizsgált polikation/SDS elegyek, illetve a PSS/CTAB rendszer esetén is.

Az előállított polielektrolit/vegyes tenzid nanorészecske diszperzióknak érdekes alkalmazási lehetőségei lehetnek, ezért a PDADMAC/SDS/C₁₂G₂ szolrészecskék szerkezetét intenzíven vizsgáljuk kis szögű röntgen- és neutronsórással egy kooperáció keretén belül. Fontos megjegyezni, hogy a Pluronic F108 kopolimeradalékkal ellentétben, az egyensúlyi kétfázisú tartományban a kis töltésű, illetve elektroneutrális polielektrolit/vegyes tenzid nanorészecskék aggregációja nem gátolható meg. Ehhez valószínűleg nagyobb méretű hidrofil fejcsoportot tartalmazó nem-ionos tenzidre van szükség. Ezért a polielektrolit/ionos tenzid diszperziók stabilizálására és így a fentiekben említett új ipari alkalmazásokhoz fontos környezetbarát adalékok lehetnek a kettőnél jóval több glükóz egységet tartalmazó alkil-poli(glükozid) tenzidek. Nemzetközi kooperáció keretén belül tervezzük az ilyen típusú nem-ionos amfipatikus anyagok előállítását és vizsgálatát.

A projekt munka eredményeit bemutató publikációk:

I. Közlemények

- [1] Mészáros R: Nonequilibrium Association of Oppositely Charged Macromolecules and Amphiphiles, *Tenside Surfactants Detergents*, 48: 143-147, 2011.
- [2] Pojják K; Mészáros R: Association between Branched Poly(ethyleneimine) and Sodium Dodecyl Sulfate in the Presence of Neutral Polymers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 355: 410-416, 2011.
- [3] Pojják K; Bertalanits E; Mészáros R: Effect of Salt on the Equilibrium and Nonequilibrium Features of Polyelectrolyte/Surfactant Association, *Langmuir*, 27: 9139-9147, 2011.
- [4] Pojják K; Mészáros R: Preparation of Stable Electroneutral Nanoparticles of Sodium Dodecyl Sulfate and Branched Poly(ethyleneimine) in the Presence of Pluronic F108 Copolymer, *Langmuir*, 27: 14797-14806, 2011.
- [5] Varga I; Mezei A; Mészáros R; Claesson P: Controlling the Interaction of Poly(Ethylene Imine) Adsorption Layers with Oppositely Charged Surfactant by Tuning the Structure of the Preadsorbed Polyelectrolyte Layer, *Soft Matter*, 7: 10701-10712, 2011.
- [6] Varga I; Stubenrauch C; Mészáros R; Gilányi T: Adsorption of Sugar Surfactants at the Air/Water Interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 379: 78-83, 2012.
- [7] Pojják K; Fegyver E; Mészáros R: Effect of Linear Nonionic Polymer Additives on the Kinetic Stability of the Dispersions of Poly(diallyldimethylammonium chloride)/Sodium Dodecylsulfate Nanoparticles, *Langmuir*, (közlésre elfogadva, Just Accepted Manuscript, DOI: 10.1021/la4021542.)
- [8] Fegyver E; Mészáros R: The Impact of Nonionic Surfactant Additives on the Nonequilibrium Association between Oppositely Charged Polyelectrolytes and Ionic Surfactants, *The Journal of Physical Chemistry B*, (közlésre elküldve), 2013.
- [9] Fegyver E; Mészáros R: Enhanced and Suppressed Binding of Sodium Dodecylsulfate to Poly(diallyldimethylammonium chloride) via Addition of Dodecyl Maltoside (közlemény kézírata előkészületben).
- [10] Fegyver E; Mészáros R: Effect of Nonionic Additives on the Association between Sodium Poly(styrenesulfonate) and Hexadecyltrimethylammonium bromide (közlemény kézírata előkészületben).

II. Előadások

- E/1. Mészáros R: "Nonequilibrium Association of Oppositely Charged Macromolecules and Amphiphiles", *European Detergent Conference 2010*, **meghívott előadás**, Fulda, Németország, 2010.10.13-14.
- E/2. Pojják K; Mészáros R: "Association of Oppositely Charged Polyelectrolytes and Surfactants in the Presence of Neutral Polymers", *24th Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS 2010)*, Prága, Csehország, 2010.09.05-10.
- E/3. Pojják K; Bertalanits E; Mészáros R: "Kinetically Stable Colloidal Dispersions of Sodium Poly(styrene-sulfonate)/Alkyl trimethyl ammonium bromides Nanoparticles", *24th Conference of the European Colloid and Interface Society: COST D43 Action Workshop (ECIS 2010)*, Prága, Csehország, 2010.09.05-10.

- E/4. Mészáros R: "Nonequilibrium Association between Oppositely Charged Polyelectrolytes and Surfactants in the Presence of Various Nonionic Additives", *COST Action CM1101 Meeting -Nano-biocolloidal Materials and Nonequilibrium Self-Assembly*, Barcelona, Spanyolország, 2012.06.18-19.
- E/5. Mészáros R: "Nonequilibrium Association between Oppositely Charged Polyelectrolytes and Surfactants in the Absence and Presence of Different Additives", *Association in Solution III. Self-Assembly: From Bio-Colloids to Nano-Engineering-ECI Conference Series*, **meghívott előadás**, Bifröst, Izland, 2012.07.23-27.
- E/6. Mészáros R; Fegyver E: "Manipulation of the Stability and Composition of Polycation/SDS Nanoparticles with a Sugar Surfactant Additive", *COST Action CM1101 Meeting - Synthesis, Kinetics and Catalytic Aspects of Biocolloids*, Valletta, Málta, 2013.01.24-25.
- E/7. Fegyver E; Mészáros R: "Manipulation of the Stability and Composition of PDAC/SDS Nanoparticles with a Sugar Surfactant Additive", *14th European Student Colloid Conference*, Potsdam, Németország, 2013.06.10-13.

III. Posztterek

- P/1. Pojják K; Mészáros R: "Effect of Neutral Polymer Additives on the Association between Oppositely Charged Polyelectrolytes and Surfactants" *European Detergent Conference 2010*, Fulda, Németország, 2010.10.13-14.
- P/2. Pojják K; Mészáros R: "Self-Assemblies of Oppositely Charged Polyelectrolytes and Surfactants in the Presence of Neutral Amphiphilic Blockcopolymers", *25th Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS 2011)*, Berlin, Németország, 2011.09.04-09.
- P/3. Fegyver E; Mészáros R: "Nonequilibrium Association between Oppositely Charged Linear Polyelectrolytes and Surfactants in the Presence of Dodecyl maltoside", *26th Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS 2012)*, Malmö, Svédország, 2012.09.02-07.
- P/4. Fegyver E; Pojják K; Mészáros R: "Effect of Linear Nonionic Polymer Additives on the Association between Poly(diallyldimethylammonium chloride) and Sodium Dodecyl Sulfate", *26th Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS 2012)*, Malmö, Svédország, 2012.09.02-07.
- P/5. Bodnár K; Fegyver E; Nagy M; Mészáros R: "The Impact of the Nature of Polyelectrolyte Charges on the Nonequilibrium Character of Oppositely Charged Macromolecule/Surfactant Association", *COST Action CM1101 Workshop-Functionalized Surfaces and Nanobiocomposites*, Szeged, 2013.05.26-28.
- P/6. Pojják K; Fegyver E; Mészáros R: "Effect of Linear Non-ionic Polymer Additives on the Kinetic Stability of the Dispersions of Poly(diallyldimethylammonium chloride)/Sodium Dodecylsulfate Nanoparticles", *COST Action CM1101 Workshop-Functionalized Surfaces and Nanobiocomposites*, Szeged, 2013.05.26-28.

Budapest, 2013 július 23.

Mészáros Róbert
projektvezető