

**Doktori értekezés tézisei**

**KATIONOS POLIELEKTROLITOK ÉS ANIONOS TENZIDEK  
KÖZÖTTI KÖLCSÖNHATÁS**

***Készítette: MEZEI AMÁLIA***



**Eötvös Loránd Tudományegyetem**

**Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék**

*Határfelületi- és Nanoszerkezetek Laboratóriuma*

*Témavezető: Dr. Mészáros Róbert, egyetemi adjunktus*

**KÉMIA DOKTORI ISKOLA**

*Doktori iskola vezetője: Dr. Inzelt György, egyetemi tanár*

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

*Doktori program vezetője: Dr. Záray Gyula, egyetemi tanár*

**BUDAPEST, 2008**

## Bevezetés és célkitűzések

Az ellentétesen töltött polielektrolitot és tenzidet tartalmazó vizes rendszerek vizsgálata kitüntetett gyakorlati jelentőséggel bír. Ezeket a komponenseket számos ipari termék tartalmazza, pl. a háztartási-, mosószer-, gyógyszer-, festék- és kozmetikaipar termékeinek többségében előfordulnak.

A polielektrolit/tenzid rendszerek gyakorlati alkalmazása szempontjából ezen elegyek oldatbeli valamint felületi tulajdonságai alapvető fontosságúak. Ezeket a tulajdonságokat viszont jelentősen befolyásolják a rendszer komplex fázistulajdonságai.

Az ellentétesen töltött polielektrolitok és tenzidek asszociációja bonyolultabb a semleges makromolekulák és tenzidek közötti a kölcsönhatáshoz képest. Nevezetesen, ezen rendszerek esetén az elektrosztatikus kölcsönhatás elegendő hajtóerővel szolgálhat az egyedi tenzidionoknak az ellentétesen töltött polielektrolithoz való kötődéséhez. Mind monomer, mind kooperatív tenzidkötés, illetve ezek kombinációja is elképzelhető. Az ellentétesen töltött makromolekulák és tenzidek közötti kölcsönhatás állandó polielektrolit koncentráció mellett egy bizonyos tenzidkoncentráció tartományban fázisszeparációt eredményez (csapadék keletkezik). Ugyanakkor az előbbinél kisebb és nagyobb tenzidkoncentrációk esetén az elegyek általában optikailag transzparensnek.

Számos szimulációs és elméleti munka a polielektrolit/tenzid kölcsönhatást illetve a rendszer fázistulajdonságait a kooperatív tenzidkötődés alapján értelmezi, elsősorban a lineáris polielektrolit/tenzid elegyek tanulmányozására építve. Ezek a tanulmányok azt jósolják, hogy a nagy tenzidfeleslegnél keletkező polielektrolit/tenzid komplexek újradzadnak, azaz nő a méretük a tenzidkoncentráció növelésével. Ezáltal egy szolvatált, egyedi polielektrolit/tenzid komplexekből álló, termodinamikailag stabil oldat keletkezik, vagyis a kétfázisú tartományban keletkező csapadék tenzidfeleslegben feloldódik.

A kísérleti eredmények azonban ellentmondanak az említett elméleti jóslatoknak, hiszen a csapadék újraoldódása még extrém nagy tenzidfelesleg esetén sem tapasztalható. Az sem értelmezhető a micelláris tenzid kötődés elve alapján, hogy mi az oka a polielektrolit/tenzid elegyek gyakran tapasztalt nemegyensúlyi jellegének. Az irodalom nem egységes abban a tekintetben sem, hogy az inert elektrolit jelenléte hogyan befolyásolja az ellentétesen töltött makromolekulák és amfipatikus anyagok vizes elegyeinek fázistulajdonságait.

Az irodalomban előforduló ellentmondások a kis töltéssűrűségű poli(etilén-imin) PEI és a nátrium dodecyl-szulfát NaDS elegyére nemrégiben kidolgozott kolloid diszperzió koncepciója alapján részben feloldhatók. Ezen koncepció lényege, hogy a nagy

tenzidfeleslegnél keletkező transzparens rendszerek nem termodinamikailag stabil oldatok, hanem kinetikailag stabil kolloid diszperziót képeznek. Ez utóbbi megfigyelés a dodecilszulfát ionoknak a közel semleges és kompakt PEI/NaDS részecskék felületén történő adszorpciójával értelmezhető.

Dolgozatommal a kolloid diszperzió koncepciójának további tanulmányozásához és megértéséhez szeretnék hozzájárulni. A munkám során céлом volt a kationos polielektrolitokat és anionos tenzideket tartalmazó elegyek (PEI/NaDS és poli(vinil-amin) PVAm/NaDS) tulajdonságainak tanulmányozása. Mivel a polielektrolit/tenzid kölcsönhatásra az alapvető termodinamikai információt a tenzidek adott makromolekulára vonatkozó kötési izotermája hordozza, a polielektroliton megkötődött tenzid mennyiségének becslésére egy új módszer kidolgozását tűztem ki célul. A polielektrolit/tenzid elegyek tömbfázisbeli tulajdonságainak vizsgálata során két alapvető céлом volt. Az oldatkészítés (keverés) hatásának tanulmányozása a rendszer tulajdonságaira különböző kísérleti körülmények mellett (polielektrolit koncentráció, töltéssűrűség, szerkezet – hiper-elágazó PEI és lineáris PVAm poli(vinil-amin) –, ionerősség), valamint a nagy tenzidfeleslegnél keletkező elegyek kolloid diszperzió jellegének vizsgálata koaguláció kinetikai mérésekkel. Ugyanakkor célul tűztem ki annak tanulmányozását is, hogy az oldatkészítés módja hogyan befolyásolja a tanulmányozott elegyek felületi tulajdonságait.

Végül de nem utolsó sorban, munkám egy fontos motivációja volt annak feltárása, hogy hogyan lehet a polielektrolit/tenzid elegyek fázistulajdonságait manipulálni semleges, környezetbarát tenzidadalék (*n-dodecil- $\beta$ -D-maltozid* C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>) segítségével. Ezért a PEI/NaDS elegyek tulajdonságait vizsgáltam C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> jelenlétében.

## **Kísérleti és vizsgálati módszerek**

A kísérletek során a polielektrolit/tenzid elegyek elkészítésére két keverési technikát alkalmaztam: az *egyszerű összeöntés és a megállított áramlásos keverés (stop-flow)* módszerét. Mindkét keverés során az előzetesen megfelelő pH értékre beállított polielektrolit oldatot és az adott koncentrációjú tenzidoldatot egyenlő térfogatban kevertem össze. Az *egyszerű összeöntés* során a két oldat összeöntése után a homogenizálást kézzel történő összerázással valósítottam meg. A *megállított áramlásos keverés* esetén a polielektrolit oldatot és az adott koncentrációjú tenzidoldatot az Applied Photophysics Ltd. (Model RX.

1000) készülékkel kevertem össze. Ez az elegyítési módszer nagyon hatékony, az oldatok 10 ms alatt elegyednek egymással.

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

A tanulmányozott rendszerek esetén a polielektrolit/tenzid komplexek töltését és átlagos méretét elektroforetikus mobilitás illetve dinamikus fényszóródás mérésekkel követtem. A polielektrolit/tenzid részecskék aggregációját koaguláció kinetikai mérésekkel vizsgáltam. A felületi tulajdonságok tanulmányozása végett felületi feszültség méréseket végeztem.

A kötési izoterma becslésére kidolgozott új módszert a hiperelágázó PEI/NaDS rendszer esetén teszteltem. A mérések során a pH, illetve az ionerősség hatását is figyelemmel kísértem.

## Új tudományos eredmények

A kísérleti munkám alapján tudományos eredményeimet az alábbi tézispontokban foglalom össze:

1. Az ionos tenzidnek polielektroliton történő kötési izotermájának meghatározására egy új módszert dolgoztam ki, amely segítségével jó becslés adható a kötött tenzid mennyiségére vonatkozóan. A meghatározott kötési izotermák jól egyeznek a független módszerrel mért kötési izotermákkal. A módszer általánosítható az ionos tenzidre vagy más kis ligandumok kötődésének mérésére különböző polielektrolitokon vagy biomakromolekulákon.
2. Megállapítottam, hogy nagy tenzidfeleslegnél a PVAm/NaDS valamint a PEI/NaDS komplexek koagulációjának kezdeti sebessége a DLVO-elméletnek megfelelően változik a NaCl koncentráció függvényében. Ez egyértelmű bizonyíték arra, hogy – ellentétben az irodalomban elterjedt nézettel – nagy NaDS koncentrációknál a poliamin/NaDS részecskék elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperziója képződik és nem termodinamikailag stabil oldat.

3. A tenzidkoncentráció növelésével a poliamin/NaDS részecskék növekvő negatív felületi töltése miatt a kolloid diszperzió kinetikai stabilitása illetve a kritikus koaguláltató elektrolit koncentráció értéke növekszik.
4. A PEI/NaDS és a PVAm/NaDS komplexek esetében végzett koaguláció kinetikai mérések alapján az inert elektrolitnak a polielektrolit/tenzid elegyek fázistulajdonságaira kifejtett, a korábbi munkák alapján ellentmondásosnak tűnő hatása érthetővé válik. A munkám során bizonyítottam, hogy az ionerősség növelése – az alkalmazott elektrolit koncentráció tartományban – az elegyek kinetikailag stabil összetételi tartományát csökkenti és nem az egyensúlyi kétfázisú koncentráció tartomány szélességét növeli.
5. A keverés módjának nincs említésre méltó hatása a polielektrolit/tenzid komplexek elektroforetikus mobilitás értékeire, illetve a kötött tenzid mennyiségére. Ezek alapján *a poliamin/tenzid rendszer mindkét oldatkészítési mód esetén azonos primer polielektrolit/tenzid komplexekből áll.*
6. Nagy tenzidkoncentrációnál mindegyik vizsgált rendszer esetében a primer poliamin/tenzid nanorészecskék kolloid diszperziója képződik a megállított áramlásos keverés esetén, míg az egyszerű összeöntéskor a primer polielektrolit/tenzid részecskék nagyobb aggregátumai is megjelenhetnek az elegyben. Hosszú kinetikai stabilitással rendelkező *nem egyensúlyi állapotot* észlelhetünk az oldatkészítés során, ha a polielektrolit/tenzid komplexek töltése elég nagy.
7. *A kinetikailag stabil kolloid diszperzió nagyobb koncentráció tartományban képződik megállított áramlásos keverés esetén.* Az egyszerű összeöntés alkalmazásával a csapadékos összetételi koncentráció-tartomány kiterjedtebb (a kinetikailag stabil kolloid diszperzió kisebb összetételi tartományban képződik).
8. Az oldatkészítésnek az elegyek tulajdonságaira gyakorolt hatása a polielektrolit/tenzid komplexek lokális aggregációjának sebességétől függ, amely sokkal fokozottabbá válik egy kevésbé hatékony keverési módszer alkalmazása esetén. *A keverés hatása annál jelentősebb, minél nagyobb a polielektrolit koncentrációja, töltése és a rendszer ionerőssége.*

9. Az alkalmazott keverési eljárásoknak nincs hatása a poliamin/NaDS rendszerek felületi feszültség vs. tenzid koncentráció függvényeire. Ez a megfigyelés, azzal magyarázható, hogy az egyszerű összeöntéskor keletkező nagyobb poliamin/tenzid aggregátumok szabadfelszíni adszorpciója gátolt.
10. A  $C_{12}G_2$  jelenléte a PEI/NaDS elegyekben az anionos és semleges tenzid molekulák szinergikus kötődését eredményezi a PEI molekulákon. A PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$  elegyekben a tenzid molekulák nemcsak a töltött, hanem a semleges amin-csoportokhoz is kötődhetnek. A szinergikus tenzidkötődés egy fontos következménye az, hogy a PEI/NaDS/ $C_{12}G_2$  elegyek esetén a kinetikailag stabil összetételi tartomány nagyobb a PEI/NaDS rendszerhez képest.

#### Az értekezés alapját képező publikációk

1. Amália Mezei and Róbert Mészáros

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

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

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

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

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

3. Amália Mezei and Róbert Mészáros

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

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

4. Amália Mezei, Katalin Pojják and Róbert Mészáros

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

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

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

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

(előadásban)

#### **Az értekezés témájához kapcsolódó előadások és poszterek**

1. Amália Mezei, Róbert Mészáros – *Practical aspects of polyelectrolytes/surfactants interaction*, „SIS 2006” Seoul, Korea, jun. 4-9 – előadás
2. Amália Mezei, Róbert Mészáros – *Determination of the binding isotherms of ionic surfactants to oppositely charged polyelectrolytes based on electrokinetic measurements*, Orsay, France „Summer School SOCON”, 2006 jun. 12-16 – előadás
3. Amália Mezei, Róbert Mészáros – *Binding characteristics of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants*, Budapest, Hungary „SOCON Mid-Term Review”, 2006 szept. 15-16 – előadás
4. A. Mezei, R. Mészáros and T. Gilányi - *Binding Characteristics of Ionic Surfactants to Hyperbranched Polyelectrolytes* 20<sup>th</sup> ECIS 2006, Budapest, Hungary, szept. 17-22 – poszter
5. R. Mészáros, A. Mezei, A. Benák, I. Varga, and T. Gilányi - *Non-equilibrium Features of Oppositely Charged Polyelectrolyte/Surfactant Complexes* 20<sup>th</sup> ECIS 2006, Budapest, Hungary, szept. 17-22 – poszter
6. Amália Mezei, Róbert Mészáros – *Practical aspects of polyelectrolyte/surfactant interaction*, Stockholm, Sweden, 2007 okt. 10 – előadás
7. Mezei Amália, Mészáros Róbert – *Keverés hatása a polielektrolit/tenzid elegyek vizes oldataiban*, Balatonfüred, Hungary „HUNN Nyári iskola 2007”, jun. 27-28 – előadás

8. Amália Mezei, Róbert Mészáros – *The effect of mixing protocols on the association of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants*, Ven, Sweden „European Student Colloid Conference”, 2007 jun. 29 – júl. 02 – előadás
9. Amália Mezei, Róbert Mészáros – *Novel experimental routes to affect the phase properties of polyelectrolyte/surfactant systems*, Stockholm, Sweden „3<sup>rd</sup> Annual Meeting of the Marie Curie Research Training Network”, 2007 szept. 05-08 – előadás
10. Amália Mezei, Róbert Mészáros – *The effect of mixing protocols on the association of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants*, Siófok, Hungary „9<sup>th</sup> Conference on Colloid Chemistry”, 2007 okt. 03-05 – előadás
11. Amália Mezei, Róbert Mészáros – *Interaction between cationic polyelectrolytes and anionic surfactants in bulk solution*, Kolozsvár (Cluj-Napoca), Románia „XIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia”, 2007 nov. 08-10 – előadás
12. Róbert Mészáros, Amália Mezei, Katalin Pojják, Tibor Gilányi - *The effect of solution preparation protocols on the bulk and surface properties of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants*, 21<sup>st</sup> ECIS 2007, Geneva, Switzerland, szept. 10-14 – poszter
13. Ágnes Ábrahám, Amália Mezei, Tibor Gilányi, Róbert Mészáros - *Aggregation of the nanocomplexes of oppositely charged poly(ethyleneimine) and sodium dodecyl sulphate in the presence of supporting electrolyte*, 21<sup>st</sup> ECIS 2007, Geneva, Switzerland, szept. 10-14 – poszter
14. Ágnes Ábrahám, Amália Mezei, Tibor Gilányi, Róbert Mészáros - *Aggregation of the nanocomplexes of oppositely charged poly(ethyleneimine) and sodium dodecyl sulphate in the presence of supporting electrolyte*, Baltic Polymer Symposium 2007, Druskininkai, Lithuania, szept. 18-23 – poszter
15. Róbert Mészáros, Amália Mezei, Katalin Pojják, Tibor Gilányi - *The effect of solution preparation protocols on the bulk and surface properties of oppositely charged*



*polyelectrolytes and surfactants*, 9<sup>th</sup> Conference on Colloid Chemistry, Siófok, Hungary, 2007 okt. 03-05 – poszter

16. Mezei Amália – *Ellentétesen töltött polielektrolit-tenzid rendszerek*, Wolframdíj átvételekor, Budapest, Hungary, 2007 nov. 27 – előadás
17. Amália Mezei, Róbert Mészáros – *The effect of dodecyl maltoside on the phase properties of PEI/SDS mixtures*, Polyelectrolytes 2008, Coimbra, Portugalia, jun. 16-19 – poszter
18. Amália Mezei, Róbert Mészáros – *Effect of dodecyl maltoside on the phase properties of the mixtures of hyperbranched poly(ethyleneimine) and sodium dodecyl sulfate*, 17<sup>th</sup> SIS 2008, Berlin, Germany, aug. 17-22 – előadás