

Doktori értekezés tézisei

ÁBRAHÁM ÁGNES

**POLIELEKTROLIT/TENZID RENDSZEREK  
STABILITÁSA ÉS OLDAT/LEVEGŐ  
HATÁRFELÜLETI TULAJDONSÁGAINAK  
VIZSGÁLATA**

Témavezetők: Dr. Varga Imre, egyetemi adjunktus  
Dr. Mészáros Róbert, egyetemi docens

**Kémia Doktori Iskola**

Iskolavezető: Dr. Inzelt György, egyetemi tanár

Analitikai, kolloid- és környezetkémiai, elektrokémiai program  
Programvezető: Dr. Záray Gyula, egyetemi tanár



**Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar**  
Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék  
Határfelületi- és Nanoszerkezetek Laboratóriuma

**BUDAPEST, 2013**

## Bevezetés és célkitűzés

Az ellentétesen töltött makromolekulákat és amfipatikus anyagokat tartalmazó vizes elegyek egyre fontosabbak a mindennapi életünkben. Számos festék, sampon, háztartási tisztítószer fő komponensként tartalmaz kationos polielektrolitokat és anionos tenzideket. Különböző szerves anyagok, illetve festékek polielektrolit/tenzid komplexekben történő szolubilizációjára épülnek egyes szennyvíztisztítási és kromatográfiai eljárások is. Fontos szerepet játszanak biotechnológia és orvosi alkalmazásokban, például különböző hatóanyagok nanokapszulázása, illetve génterápiás eljárások kidolgozása során. A polielektrolit/tenzid komplexeknek a hidrofób felszínnel való kölcsönhatása számos gyakorlati alkalmazás során játszik meghatározó szerepet, így annak ismerete és megértése elengedhetetlen.

Az ellentétesen töltött makromolekulákat és amfipatikus anyagokat tartalmazó elegyek egy bizonyos összetétel tartományban kétfázisú rendszert képeznek a primer polielektrolit/tenzid részecskék aggregációja miatt. Más megfigyelések azt mutatták, hogy a rendszer állapota az összetétel függvénye. Vannak olyan összetétel tartományok, amelyeknél a polielektrolit/tenzid elegyek nagy kinetikai stabilitással rendelkező nem-egyensúlyi rendszerek. Ez utóbbi ellentmond annak az általánosan elfogadott nézetnek, hogy az asszociatív fázisszeparáció tartományán kívül a polielektrolit/tenzid rendszerek termodinamikailag stabil oldatokat képeznek. A hiperelágazásos poli(etilénimin) (PEI) és nátrium dodecilszulfát (NaDS) elegyeire azonban bebizonyították, hogy a PEI/NaDS komplexek tenzidfeleslegben elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperziót képeznek, aminek figyelembe vételével a rendszer tulajdonságai megmagyarázhatók. Ugyanakkor az irodalomban a lineáris polielektrolit/tenzid rendszerek tulajdonságait ebből a szempontból korábban nem vizsgálták.

**Doktori munkám egyik célja** annak vizsgálata volt, hogy a kolloid diszperzió képződése csak a hiperelágazásos polielektrolit/tenzid rendszerekre jellemző, vagy a lineáris polielektrolit/tenzid rendszerekre is igaz. Emiatt vizsgáltam a lineáris poli(vinilamin)(PVAm)/NaDS és poli(diálildimetilammónium klorid) (PDADMAC)/NaDS elegyekben keletkező polielektrolit/tenzid asszociátumok aggregációs folyamatait nagy tenzidfelesleg mellett, illetve koaguláció kinetika méréseket végeztem az előállított rendszereken. A kapott eredményeket összevettem a korábban a PEI/NaDS rendszerre kapott eredményekkel is.

A polielektrolit/tenzid elegyek oldat/levegő határfelületi tulajdonságaival foglalkozó irodalmi munkákban általában megemlítik a rendszerben lejátszódó asszociatív fázisszeparációt, a rendszer tulajdonságait mégis *egyensúlyi* keretek között próbálják értelmezni. Az újabb eredmények bebizonyították, hogy a polielektrolit/tenzid rendszerek *nem-egyensúlyi* rendszerként viselkednek a tömbfázisban ha a tenzid feleslegben van.

Campbell és Varga megmutatta, hogy az irodalomban a határfelületi tulajdonságai alapján a 2-es típusú (a felületi feszültség izotermán felületi feszültség csúccsal rendelkező) rendszerek jellegzetes képviselőjének tekintett PDADMAC/NaDS elegy frissen készítve az 1-es típusú (felületi feszültség platóval rendelkező) polielektrolit/tenzid rendszerek határfelületi tulajdonságait mutatja, míg elegendően hosszú öregítés hatására 2-es típusúként viselkedik.

**Céлом** annak tanulmányozása volt, hogy ez a tömbfázisban lassan lejátszódó fázisátalakuláshoz köthető viselkedés a PDADMAC/NaDS rendszer egyedi tulajdonsága, vagy a polielektrolit/tenzid rendszerek általános jellemzője. Ennek érdekében megvizsgáltam, hogy a határfelületi szempontból az 1-es típusú polielektrolit/tenzid rendszerek tipikus képviselőjének tekintett poli(nátrium 4-sztirolszulfonát) (NaPSS)/DTAB rendszer esetén hogyan befolyásolja a tömbfázisban lejátszódó lassú fázisszeparáció a határfelületi tulajdonságokat. Végül megvizsgáltam, hogy a szintetikus polielektrolit/tenzid rendszerekre kapott eredményeim kiterjeszthetők-e a gyakorlati szempontból kiemelt jelentőségű biomakromolekula/tenzid rendszerekre. Továbbá kidolgoztam egy módszert, ami lehetőséget ad a polielektrolit/tenzid rendszerekben megjelenő felületi feszültség csúcs kvantitatív jóslására.

## **Kísérleti módszerek**

### *Keverési módszerek*

A polielektrolit/tenzid minták elkészítésekor két keverési módszert alkalmaztam ( $25,0 \pm 0,5$  °C-on). Az *egyszerű összeöntés* során azonos térfogatú és ionerősségű oldatokat öntöttem össze, a keverést mágneses keverő segítségével (~1000 rpm) végeztem. A *gyors keverés* alkalmazásakor a polielektrolit/tenzid elegyeket Applied Photophysics stopped-flow típusú készülékkel állítottam elő. A módszer lényege, hogy a reagensek oldatait egy speciálisan kialakított, kistérfogatú, átfolyósos cellába juttattam, ami biztosította a reagensek nagyon gyors ( $t < 10$  ms) keveredését. A polielektrolit- és tenzidoldatokat ebben az esetben is 1:1 térfogatarányban kevertem.

### *Mérési módszerek*

A primer polielektrolit/tenzid komplexek tömbfázisban lejátszódó aggregációjának tanulmányozásához turbiditás és dinamikus fényszóródás méréseket végeztem, míg a képződött polielektrolit/tenzid aggregátumok töltését elektroforetikus mobilitás mérésekkel határoztam meg. A részecskék stabilitását koaguláció kinetika mérések segítségével vizsgáltam. A határfelületi tulajdonságok jellemzésére függőcsepp módszerrel meghatároztam a felületi feszültség izotermát.

## Új tudományos eredmények

Tudományos eredményeimet az alábbi tézispontokban foglalom össze:

1. Koaguláció kinetika mérésekkel megmutattam, hogy tenzidfeleslegben a polielektrolitok és ellentétesen töltött tenzidek elegyeiben elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperzió képződik a polielektrolit szerkezetétől (lineáris ill. hiperelágazó) függetlenül.
2. A PVAm/NaDS és a PDADMAC/NaDS diszperziók stabilitása a tenzid/polielektrolit arány növelésével növekszik annak köszönhetően, hogy a dodecilszulfát ionok a részecskék felszínén nagyobb mértékben adszorbeálódnak. Egy adott tenzidaktivitásnál a PVAm/NaDS diszperziók növekvő kinetikai stabilitást mutatnak csökkenő pH hatására, mivel a csökkenő pH-val nő a PVAm molekulák protonáltsági foka, így a növekvő tenzid kötés miatt egyre kompaktabb (hidrofóbb) PVAm/NaDS részecskék keletkeznek, ami jelentősen megnövekedett tenzidadszorpciót és felületi töltést eredményez.
3. Megmutattam, hogy az irodalomban a határfelületi viselkedése alapján az 1-es típusú polielektrolit/tenzid rendszerek jellegzetes képviselőjének tekintett NaPSS/DTAB rendszer határfelületi tulajdonságait a tömbfázisban lejátszódó asszociatív fázisszeparáció pillanatnyi állapota határozza meg. Közvetlenül a komponensek összekeverését követően az 1-es típusú rendszerekre jellemző felületi feszültség platót mutatja a NaPSS/DTAB rendszer. Öregítés hatására azonban megjelenik a 2-es típusú rendszerekre jellemző felületi feszültség csúcs, ami egyértelműen a tömbfázisban bekövetkező csapadékképződésnek tulajdonítható.
4. A NaPSS/DTAB rendszer esetén megmutattam, hogy a közeg ionerőssége gyakorlatilag nem befolyásolja, hogy mekkora egyensúlyi tenzidkoncentrációnál következik be a sztöchiometrikus tenzidkötődés, ugyanakkor a tenzid *cmc*-je jelentősen csökken az ionerősség növelésével. A közeg ionerősségének szabályozásával és az alkalmazott elektrolit típusával kontrollálni lehet a felületi feszültség csúcs megjelenését, illetve annak nagyságát.

5. Megmutattam, hogy a gyakorlati szempontból kiemelkedő jelentőségű merev biomakromolekula (DNS)/tenzid elegyek oldat/levegő határfelületi tulajdonságait a szintetikus, flexibilis polielektrolit/tenzid elegyekhez hasonlóan a tömbfázis nem-egyensúlyi jellege határozza meg. Így a frissen előállított rendszerek 1-es, az öregített rendszerek 2-es típusú határfelületi viselkedést mutatnak.
  
6. Kidolgoztam egy modellt, ami lehetővé teszi a polielektrolit / tenzid rendszer tömbfázisbeli jellemzőinek (kötési izoterma és fázis diagram), és a tiszta tenzid felületi feszültség izotermájának ismeretében az öregített polielektrolit/tenzid rendszerekben várható felületi feszültség csúcs (nagyság, hely) kvantitatív jóslását. A modell alapfeltevése, hogy az öregítés során lejátszódó asszociatív fázisszeparáció hatására az oldatfázisból a polielektrolit kiválik a szilárd fázisba, így a határfelületi tulajdonságokat az egyensúlyi tenzidoldat határozza meg.

## **Az értekezés alapjául szolgáló közlemények:**

**1. Amália Mezei, Ágnes Ábrahám, Katalin Pojják, Róbert Mészáros**

*The Impact of Electrolyte on the Aggregation of the Complexes of Hyperbranched Poly(ethyleneimine) and Sodium Dodecyl Sulfate*

Langmuir **2009**, 25 (13), 7304–7312

Impakt faktor: 3,898

25%-ban Pojják Katalinnal, 25%-ban Mezei Amáliával megosztva.

**2. Ágnes Ábrahám, Amália Mezei, Róbert Mészáros**

*The effect of salt on the association between linear cationic polyelectrolytes and sodium dodecyl sulfate*

Soft Matter **2009**, 5 (19) 3718-3726

Impakt faktor: 4,869

**3. Ágnes Ábrahám, Richard A. Campbell, Imre Varga**

*New method to predict the surface tension of complex synthetic and biological polyelectrolyte/surfactant mixtures*

Elfogadva, Langmuir **2013**

Impakt faktor: 4,186

## **Az értekezés témájához kapcsolódó előadások/poszterek:**

**1. Imre Varga, Ágnes Ábrahám, Richard A. Campbell**

*„Generalizing the quantitative link between the interfacial properties and bulk phase behavior of polyelectrolyte / surfactant mixtures”*

Előadás, 26<sup>th</sup> Conference of the European Colloid and Interface Society, Malmö, 2012. szeptember

**2. Ágnes Ábrahám, Amália Mezei, Katalin Pojják, Róbert Mészáros**

*„The effect of salt on the association between cationic polyelectrolytes and anionic surfactants”*

Poszter, 23<sup>rd</sup> Conference of the European Colloid and Interface Society, Antalya, 2009. szeptember

**3. Ágnes Ábrahám, Amália Mezei, Tibor Gilányi, Róbert Mészáros**

*„Aggregation of the Nanocomplexes of Oppositely Charged Poly(ethyleneimine) and Sodium Dodecyl Sulfate in the Presence of Supporting Electrolyte”*

Poszter, 21<sup>st</sup> Conference of the European Colloid and Interface Society, Genf, 2007. szeptember és Baltic Polymer Symposium, Druskininkai, 2007. szeptember

## **Egyéb poszterek:**

1. Ágnes Ábrahám, Imre Varga

*„Preparation of High Buffer Capacity Composite Nanoparticles”*

3<sup>rd</sup> International CDTM Symposium “Cellular Delivery of Therapeutic Macromolecules 2010”, Cardiff, 2010. június

2. Augusztina Benák, Katalin Pojják, Ágnes Ábrahám, Róbert Mészáros

*„The Thermodynamic Stability of the Mixtures of Hyperbranched Poly(ethyleneimine) and Sodium Dodecyl Sulfate at Low Surfactant-to-Polyelectrolyte Ratios”*

23<sup>rd</sup> Conference of the European Colloid and Interface Society, Antalya, 2009. szeptember