

Doktori értekezés tézisei

ADALÉKOK HATÁSA AZ ELLENTÉTES TÖLTÉSŰ POLIELEKTROLIT/IONOS TENZID RENDSZEREK FÁZISTULAJDONSÁGAIRA

POJJÁK KATALIN

Témavezető: 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, 2011

Bevezetés és célkitűzések

Az ellentétes töltésű makromolekulát és ionos tenzidet tartalmazó vizes közegű rendszerek felhasználása napjainkban egyre szélesebb körben elterjedt. Ezek az anyagok a fő komponensei különböző kozmetikumoknak, detergenseknek és egyéb háztartási szereknek. Emellett fontos szerepet játszanak egyes biotechnológiai folyamatokban (pl. szennyvíztisztítás), valamint génterápiai alkalmazásokban is. A különböző felhasználási igények szempontjából a polielektrolit/tenzid (P/T) rendszerek oldatbeli viselkedése, annak befolyásolhatósága döntő fontosságú. Azonban több ellentmondó kísérleti eredmény nehezíti a polielektrolit/tenzid elegyek oldatbeli tulajdonságait leíró egységes megközelítés kialakulását.

Egyes P/T elegyek vizsgálatokor például hosszútávú kinetikai stabilitással rendelkező, nemegyensúlyi állapotok kialakulását figyelték meg abban az összetételi tartományban, ahol az elméleti és szimulációs tanulmányok termodinamikailag stabil oldat keletkezését várják.

Szintén ellentmondásos terület az irodalomban az ellentétes töltésű makromolekulát és tenzidet tartalmazó elegyek oldatbeli viselkedése inert elektrolit jelenlétében. A P/T rendszerek egy meghatározott összetételi tartományban csapadékot képeznek. A tapasztalatok szerint az elektrolit egyes P/T elegyekben növeli, más vizsgált rendszerek esetében viszont csökkenti azt a koncentrációtartományt, ahol kétfázisú rendszerek keletkeznek.

Különböző kationos polielektrolitok nátrium-dodecil-szulfáttal (NaDS) elkészített elegyeire bizonyították, hogy az ezen rendszerek esetében egy adott koncentrációtartományban szintén tapasztalt nemegyensúlyi jelleg a polikation/NaDS nanorészecskék kolloid diszperziójának képződésével magyarázható.

A polikation/NaDS kolloid diszperziók képződése számos lehetőséget biztosít a rendszerek oldatbeli viselkedésének szabályozására. Kísérletek bizonyították, hogy az oldatkészítés módja, a polielektrolit töltése, koncentrációja vagy akár egy nemionos tenzid jelenléte mind befolyással lehet a polikation/NaDS rendszerek kinetikailag stabil összetételi tartományának kiterjedésére.

Elméletileg a P/T diszperziók kinetikai stabilitása megnövelhető, ha egy megfelelően megválasztott semleges polimer adszorpciója sztérikusan stabilizálja a P/T nanorészecskék diszperzióját. Ezt a lehetőséget azonban polielektrolit/tenzid diszperziók esetében eddig nem vizsgálták.

Doktori munkám során nátrium-poli(sztírol-szulfonát) (PSS)/hexadecil-trimetilammónium-bromid (CTAB) és poli(etilén-imin) (PEI)/nátrium-dodecil-szulfát elegyek oldatbeli viselkedését vizsgáltam különböző adalékanyagok jelenlétében. Egyrészt, az elektrolit (NaCl) PSS/CTAB asszociációra gyakorolt hatását tanulmányoztam, összehasonlítva a PEI/NaDS rendszerek oldatbeli viselkedésével só jelenlétében. Emellett, mivel a kolloid diszperzió képződését eddig csak polikation/NaDS elegyekre mutatták be, célom volt, hogy az elmélet érvényességét a PSS/CTAB rendszeren is ellenőrizzem.

Munkám másik motivációja az volt, hogy megvizsgáljam, hogyan hatnak különböző szerkezetű és molekulatömegű neutrális polimeradalékok (poli(etilén-oxid) (PEO), poli(vinilpirrolidon) (PVP), dextrán, Pluronic F108 (poli(etilén-oxid)-poli(propilén-oxid)-poli(etilén-oxid) triblokk-kopolimer) a PEI/NaDS diszperziók kinetikai stabilitására.

Alkalmazott módszerek

Keverési módszerek

Kísérleteimben két alapvető keverési technikát alkalmaztam ($25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ -on). A *lassú keverés* során a polielektrolit oldathoz lassan, csepegtetve adtam hozzá az azonos térfogatú tenzidoldatot, állandó keverés mellett. A *stop-flow keverés* alkalmazásakor azonban a két oldat egyenlő térfogatát egy stop-flow keverőberendezés segítségével elegyítettem, amely 10 ms alatti keveredést biztosít. Adalékanyagok jelenlétében a *stop-flow keverés* alkalmazásakor mind a polielektrolit oldat, mind a tenzidoldat tartalmazta az adalékot, azonos koncentrációban.

Bizonyos esetekben vizsgáltam az adalék hozzáadási sorrendjének hatását a rendszerek végső állapotára. Ekkor a végső összetételt két lépésben értem el. Először elkészítettem az (adalékot nem tartalmazó) polielektrolit/tenzid rendszereket *lassú keveréssel*, majd egy nap elteltével állandó keverés mellett hozzáadtam a megfelelő koncentrációhoz szükséges adalékot azonos térfogatú oldat (*kétlépéses-keverés-I.*) vagy szilárd por formájában (*kétlépéses-keverés-II.*).

Mérési módszerek

Az oldatbeli viselkedés leírása céljából a polielektrolit/tenzid asszociátumok átlagos méretét dinamikus fényszóródás mérésekkel határoztam meg. A komplexek töltött jellegére elektroforetikus mobilitás mérésekből következtettem, aggregációjukat koaguláció kinetika mérésekkel vizsgáltam. A kötött tenzid mennyiségének változására a PEI/NaDS rendszerekben pH-mérésekből következtettem. A méréseket $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ -on végeztem.

Új tudományos eredmények

Tudományos eredményeimet a következő tézispontokban foglalom össze:

1. Bizonyítottam, hogy a PSS/CTAB elegyek a tenzidfelesleg tartományában (ahol a tenzidionok mennyisége jelentősen meghaladja a polielektrolit töltött szegmenseinek mennyiségét) nem tekinthetők egyensúlyi, egyfázisú rendszereknek. Nagy tenzidkoncentrációk esetén a *stop-flow keverési* technika lehetőséget biztosít a tenzidionok PSS/CTAB nanorészecskék felületén történő adszorpciójára, így elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperzió képződik. A kinetikailag stabil diszperzió összetételi tartománya a PSS koncentrációjának növelésével csökken. A *lassú keverés* alkalmazása ugyanakkor a teljes tenzidfelesleg tartományában csapadékos rendszereket eredményez. Ebben az esetben ugyanis a keletkező P/T nanorészecskék azelőtt koagulálnak, mielőtt a tenzidionok adszorpciója elegendő töltést tudna biztosítani ennek megakadályozására.

2. Megállapítottam, hogy a NaCl kettős hatással van a PSS/CTAB rendszerek fázistulajdonságaira. Kis mennyiségű elektrolit elsődlegesen a nemegyensúlyi jellegre hat, és a diszperzió kinetikai stabilitását csökkenti, így a csapadékos összetételi tartomány megnő. Megfelelően nagy sókoncentráció alkalmazásakor azonban az elektrolit az egyensúlyi fázistulajdonságokra hat. Ekkor a polielektrolithoz kötött tenzid mennyisége jelentősen csökken, ennek következtében termodinamikailag stabil oldat jön létre a teljes vizsgált koncentrációtartományban.

3. Megmutattam, hogy konstans PEI koncentráció mellett a PEI/NaDS diszperziók kinetikai stabilitása (adott kezdeti pH-n) a tenzidkoncentráció, illetve (adott egyensúlyi tenzidaktivitás esetén) a PEI molekulák töltésének növelésével növekszik. Ennek kvalitatív magyarázata az, hogy ezekben az esetekben a megnövekedett felületi töltés következtében a PEI/NaDS nanorészecskék között ható taszító erők megnövekednek. Ez a hatás nagyobb mértékű, mint a részecskék között ható vonzóerők változása az adott kísérleti körülmények között.

4. Megállapítottam, hogy a PEI/NaDS diszperziók kinetikai stabilitása megfelelő neutrális polimer hozzáadásával megnövelhető (*stop-flow keverés* alkalmazásakor abban az esetben, ha a polimeradalék és NaDS közötti kölcsönhatás elhanyagolható). Megfelelően nagy felületi borítottság esetén a PEO és a PVP vastag adszorpciós rétegeket alakít ki a PEI/NaDS

nanorészecskék felszínén, ezáltal sztérikusan is stabilizálva a diszperziót. A PEO és PVP adalék által sztérikusan stabilizált PEI/NaDS diszperzió – szemben a csupán elektrosztatikusan stabilizált PEI/NaDS diszperzióval – inert elektrolit jelenlétében is képes megőrizni kinetikai stabilitását.

5. Megmutattam, hogy a PEO, PVP és dexrán polimeradalékok PEI/NaDS diszperziók kinetikai állandóságára gyakorolt hatása nagymértékben különbözik. A megfelelően nagy relatív molekulatömegű PEO adalék kis mennyiségben adszorbeálódva fokozza a P/T nanorészecskék aggregációját, nagyobb mennyiségben adszorbeálódva pedig stabilizálja a PEI/NaDS diszperziót. A PVP hatékonyabb sztérikus stabilizátor, mint a PEO, mert (kb. ugyanakkora relatív molekulatömegű adalék esetében) stabilizáló hatása már kisebb koncentrációban alkalmazva is jelentős. Ennek hátterében a PEO és PVP molekulák PEI/NaDS nanorészecskék felületéhez való különböző adszorpciós affinitása áll. A dexránnak és a vizsgált kisebb relatív molekulatömegű PEO adalékoknak nincsen jelentős hatásuk a PEI/NaDS diszperziók kinetikai stabilitására, mert nem képesek vastag adszorpciós rétegek kialakítására a P/T nanorészecskék felszínén.

6. Megállapítottam, hogy a PEI töltésének növelésével (egy adott polielektrolit/tenzid összetétel és semleges polimeradalék koncentráció mellett) a PEI/NaDS nanorészecskék felületén adszorbeálódott PEO- illetve PVP-réteg vastagsága nő, és ennek megfelelően a sztérikus stabilizáló hatás már kisebb polimeradalék koncentrációknál tapasztalható. A megfigyelés azzal magyarázható, hogy a PEO vagy PVP molekulák adszorpciójának hajtóereje a PEI molekulák nagyobb protonáltsági fokánál megnövekszik a kötött tenzid mennyiségének növekedése miatt.

7. Megmutattam, hogy a vizsgált polimeradalékok közül csak az amfipatikus tulajdonságú Pluronic F108 triblokk-kopolimer képes az elektroneutrális PEI/NaDS nanorészecskék aggregációját is megakadályozni, és így a csapadékos összetételi tartományt teljesen megszüntetni (elektrolit nélkül). Ennek oka az, hogy a vizsgált homopolimerek és a Pluronic F108 adszorpciós affinitása, adszorpciójuk kinetikája és a PEI/NaDS nanorészecskék felületén kialakított adszorbeált rétegük szerkezete eltér. A megfelelő oldatkészítési technika alkalmazásával a PEI/NaDS rendszerek Pluronic F108 jelenlétében (a polielektrolit felesleg egy szűk koncentrációtartományának kivételével) nem termodinamikailag stabil oldatok, hanem sztérikusan stabilizált diszperziók.

Az eredmények gyakorlati alkalmazhatósága

A bemutatott eredmények a P/T rendszerek több alkalmazási területén is hasznosak lehetnek. Az elektrolit P/T asszociációra gyakorolt hatása például felhasználható arra, hogy az elektrosztatikusan stabilizált P/T diszperziók nanorészecskéit apoláris anyagok szállítására használják. Az apoláris anyagot tartalmazó hidrofób P/T nanorészecskék ugyanis az ionerősség hirtelen megnövelésével a megfelelő helyen kibocsáthatják a szállított molekulákat.

Más esetekben azonban fontos lehet, hogy a P/T nanorészecskék nagy ionerősségű közegben is megőrizze stabilitásukat. Erre egy lehetőség, ha egy alkalmas polimeradalék kellő mennyiségének adszorpciója vastag réteget alakít ki a P/T nanorészecskék felszínén. Az ily módon sztérikusan stabilizált P/T diszperzió kinetikai állandósága sóban is megmarad. Egyes alkalmazásokban a semleges P/T részecskék aggregációjának megakadályozása lehet a cél. Erre egy hidrofil-hidrofób blokkokat tartalmazó Pluronic típusú triblokk-kopolimer adalék alkalmazása nyújthat lehetőséget, melynek adszorpciója képes megakadályozni a semleges, illetve töltéssel rendelkező P/T nanorészecskék aggregációját is az elektrolitot nem tartalmazó rendszerekben. A sztérikusan stabilizált P/T diszperziók gyógyszerhordozóként, illetve egyes kozmetikai szerek hatékonyságának megnövelésében játszhatnak fontos szerepet.

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények:

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

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

Langmuir **2009**, 25, 7304-7312. Impakt faktor: 3,898

A cikket megosztottuk Mezei Amáliával (25%) és Ábrahám Ágnessel (50%).

2. Katalin Pojják and Róbert Mészáros

„*Novel Self-Assemblies of Oppositely Charged Polyelectrolytes and Surfactants in the Presence of Neutral Polymer*”

Langmuir **2009**, 25, 13336-13339. Impakt faktor: 3,898

3. Katalin Pojják and Róbert Mészáros

„*Association between Branched Poly(ethyleneimine) and Sodium Dodecyl Sulfate in the Presence of Neutral Polymers*”

J. Coll. Int. Sci. **2011**, 355, 410-416. Impakt faktor: 3,066 (2010)

4. Katalin Pojják, Edit Bertalanits and Róbert Mészáros

„*Effect of Salt on the Equilibrium and Nonequilibrium Features of Polyelectrolyte/Surfactant Association*”

Langmuir **2011**, 27, 9139-9147. Impakt faktor: 4,268 (2010)

5. Katalin Pojják and Róbert Mészáros

„*Preparation of Stable Electroneutral Nanoparticles of Sodium Dodecyl Sulfate and Branched Poly(ethyleneimine) in the Presence of Pluronic F108 Copolymer*”

Közlésre elküldve (*Langmuir*)

Az értekezés témájához kapcsolódó előadások:

1. Katalin Pojják, Edit Bertalanits and Róbert Mészáros

„*Kinetically Stable Colloidal Dispersions of Sodium Poly(styrene-sulfonate)/Alkyl Trimethyl Ammonium Bromide Nanoparticles*”

24th Conference of the European Colloid and Interface Society – COST D43, Prága, 2010. szeptember

2. Katalin Pojják and Róbert Mészáros

“*Association of Oppositely Charged Polyelectrolytes and Surfactants in the Presence of Neutral Polymers*”

24th Conference of the European Colloid and Interface Society, Prága, 2010. szeptember

Az értekezés témájához kapcsolódó poszterek:

1. Ágnes Ábrahám, Amália Mezei, Katalin Pojják, Róbert Mészáros
„The Effect of Salt on the Association Between Cationic Polyelectrolytes and Anionic Surfactants”
23rd Conference of the European Colloid and Interface Society, Antalya, 2009. szeptember
2. Katalin Pojják and Róbert Mészáros
„Effect of Neutral Polymer Additives on the Association between Oppositely Charged Polyelectrolytes and Surfactants”
57th Sepawa Congress and European Detergents Conference, Fulda, 2010. október
3. Katalin Pojják and Róbert Mészáros
„Self-Assemblies of Oppositely Charged Polyelectrolytes and Surfactants in the Presence of Neutral Amphiphilic Block Copolymers”
25th Conference of the European Colloid and Interface Society, Berlin, 2011. szeptember

Egyéb publikációk:

1. 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”
J. Phys. Chem. B **2008**, *112*, 9693-9699. Impakt faktor: 4,189
2. Mária Darvas, Katalin Pojják, George Horvai, Pál Jedlovszky
„Molecular Dynamics Simulation and Identification of the Truly Interfacial Molecules (ITIM) Analysis of the Liquid-Vapor Interface of Dimethyl Sulfoxide”
J. Chem. Phys. **2010**, *132*, 134701. Impakt faktor: 2,920
3. Katalin Pojják, Mária Darvas, George Horvai, Pál Jedlovszky
„Properties of the Liquid-Vapor Interface of Water-Dimethyl Sulfoxide Mixtures. A Molecular Dynamics Simulation and ITIM Analysis Study”
J. Phys. Chem. C **2010**, *114*, 12207-12220. Impakt faktor: 4,520

Egyéb poszterek:

1. 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”
21th Conference of the European Colloid and Interface Society, Genf, 2007. szeptember és 9th Conference on Colloid Chemistry, Siófok, 2007. szeptember

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

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

23rd Conference of the European Colloid and Interface Society, Antalya, 2009. szeptember