

—— Tudományos Diákköri Dolgozat ——

BERTALANITS EDIT

**Az elektrolit kettős hatása az ellentétes
töltésű polielektrolitok és tenzidek
asszociációjára**

Dr. Mészáros Róbert
Fizikai kémiai tanszék



—— Eötvös Loránd Tudományegyetem ——
—— Természettudományi Kar ——
— Budapest, 2010 —

Köszönetnyilvánítás

Elsőként a Mindenhatónak szeretném hálámat kifejezni, Akinek kegyelmét minden nap megtapasztalom.

Köszönetemet fejezem ki témavezetőmnek, Dr. Mészáros Róbert egyetemi adjunktusnak, aki lehetőséget biztosított kutatásaiban való részvételre és szaktudása mellett, lelkesedésével a kísérleti munkát és a dokumentáció folyamatát is elősegítette.

Köszönöm továbbá Pojják Katalin PhD hallgatónak, hogy a tanácsokon túl, tettekkel is hozzájárult munkám eredményességéhez.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1 Polimer-tenzid kölcsönhatás	5
2.2 Polielektrolit/tenzid rendszerek fázistulajdonságai	6
2.3 Az ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek asszociációjának egy új értelmezése	6
2.4 Elektrolit jelenlétének hatása	9
3. Célkitűzések	10
4. Kísérleti rész	11
4.1 Felhasznált anyagok	11
4.2 Keverési módszerek	12
4.3 Mérési módszerek	12
4.3.1 Elektroforetikus mobilitás mérés	12
4.3.2 Dinamikus fényszóródás mérés	12
4.3.3 Koaguláció kinetika mérések	14
5. Eredmények és értékelés	15
5.1 A PEI-NaDS elegy tulajdonságai	15
5.2 A PSS-DTAB rendszer	17
5.3 A PSS-CTAB rendszer	20
6. Az elektrolit hatásának értelmezése	24
7. Összefoglalás	27
Rövidítésjegyzék	28
Irodalomjegyzék	29

1. Bevezetés

A makromolekulák és az amfipatikus anyagok fő komponensei a kozmetikai szereknek, detergenseknek és más, iparban használatos anyagoknak. A biológiai rendszerekben a tenzidek és makromolekulák ugyancsak nagy jelentőséggel bírnak. Az ellentétesen töltött tenzid és DNS közötti komplexképződés felhasználható például DNS minták tisztítására [1]. A szennyvíztisztítás folyamatában is hasznosnak bizonyultak. A szennyező anyagokat a polielektrolit/tenzid komplexek szolubilizálják, majd ezeket a részecskéket ultraszűrővel távolítják el (CEUF módszer) [2].

A gyakorlati alkalmazásokat nagymértékben meghatározzák a rendszer fázistulajdonságai, melyek a komponensek közötti kölcsönhatásoktól függenek. Az elmúlt 50 év során részletesen tanulmányozták különböző polielektrolitok és amfipatikus anyagok elegyeit. A tapasztaltakat az egyensúlyi polielektrolit-tenzid asszociációs modellel magyarázták. Ez a klasszikus kép azonban nem tudja értelmezni a nemegyensúlyi viselkedést. Nemrég született meg az a koncepció, miszerint bizonyos tenzid-polielektrolit arányoknál megfelelő előállítási módszer alkalmazásakor kolloid diszperzió képződhet.

Ionos tenzid/semleges polimer és ionos tenzid/polielektrolit elegyeiben az egyik fontos paraméter az ionerősség. Több tanulmány is foglalkozik az elektrolit ilyen rendszerekre gyakorolt hatásával, azonban a megfigyelések magyarázatában nem alakult ki egységes vélemény. A polielektrolit/tenzid rendszereknél bizonyos tenzid koncentrációknál jelentkező csapadékos összetétel tartomány sókoncentrációtól való függése jelenleg nem tisztázott.

Az általunk végzett munka célja a só hatásának mélyebb megismerése a polielektrolit-tenzid asszociációra. Ennek érdekében kétféle kationos tenzid és egy polianion közötti kölcsönhatást vizsgáltuk, és összehasonlítottuk polikation/nátrium-dodecilszulfát rendszerekre vonatkozó eredményekkel. Dolgozatom első felében áttekintem munkám irodalmi előzményeit, illetve röviden bemutatom a vizsgálataimhoz használt kísérleti technikákat. Ezt követi a kísérleti eredmények ismertetése és értelmezése.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Polimer-tenzid kölcsönhatás

Az amfipatikus anyagok szerkezetükből adódóan különleges tulajdonságokkal rendelkeznek. Vizes és apoláris közegek határán feldúsulnak (pozitív adszorpció), ami jelentősen befolyásolja a rendszer felületi tulajdonságait. Az adszorpció hajtóereje a hidrofób kölcsönhatás. A hidrofób kölcsönhatás a hidratált tenzidek alkil láncának vizes oldatból egy apoláris fázisba történő átmenetéhez tartozó termodinamikai hajtóerőt jelenti.

Szintén a hidrofób kölcsönhatás eredményeként a tenzidek megfelelő oldószerben, meghatározott koncentrációnál és hőmérsékleten asszociálnak, ún. micellákat alkotnak. Az oldatban jelenlévő micellák és egyedi tenzidmolekulák között egyensúly áll fenn. Azt a koncentrációt, amelynél a micellaképződés bekövetkezik kritikus micellaképződési koncentrációnak (*cmc*) nevezzük.

A polimerek és tenzidmolekulák közötti kölcsönhatás is a hidrofób kölcsönhatás egy megnyilvánulása. Anionos tenzidek és semleges polimerek, illetve ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek esetében jelentős. A kölcsönhatás jellegére a tenzid adott makromolekulára vonatkozó egyensúlyi kötési izotermájából következtethetünk. A kötési izoterma az egységnyi polimeren megkötött tenzid mennyiségét adja meg az egyensúlyi tenzidaktivitás, vagy híg oldatok esetében az egyensúlyi tenzidkoncentráció függvényében. Semleges makromolekulák és ionos tenzidek alkotta rendszerek esetén a kötési izoterma tanulmányozásából arra következtettek, hogy a tenzidek egy bizonyos koncentráció felett (kritikus aggregációs koncentráció, *cac*) asszociátumok formájában kötődnek a polimerhez (kooperatív tenzidkötődés). A *cac* alatt a tenzidkötődés nem mutatható ki.

Mivel a kooperatív tenzidkötődést semleges makromolekulák és tenzidek kölcsönhatása esetén az utóbbi két évtizedben végzett elméleti és kísérleti tanulmányok is alátámasztják, ezért elterjedt az a nézet, miszerint a polielektrolit-tenzid rendszerek esetén is a tenzid molekulák micellák formájában kapcsolódnak a makromolekulákhoz. Bizonyos rendszerek esetén azonban a tenzid kötési izoterma tanulmányozásából kiderült, hogy monomerek formájában is megtörténhet a tenzidkötődés. Mivel a hidrofób hajtóerőhöz hozzájárul az ellentétes töltések közötti vonzás is, ezért a polielektrolit és a tenzid molekulák között erős kölcsönhatás van. Mind monomer, mind kooperatív kötés, illetve ezek kombinációja is elképzelhető [3]. A kötési izoterma elemzése megvilágíthatná a kötődés mechanizmusát,

azonban meghatározása polielektrolit-tenzid rendszereknél kísérleti nehézségekbe ütközik. A közelmúltban dolgoztak ki egy új módszert, amellyel a kötési izotermák elektroforetikus mobilitás méréseken alapuló becslésére van lehetőség [4].

2.2 Polielektrolit/tenzid rendszerek fázistulajdonságai

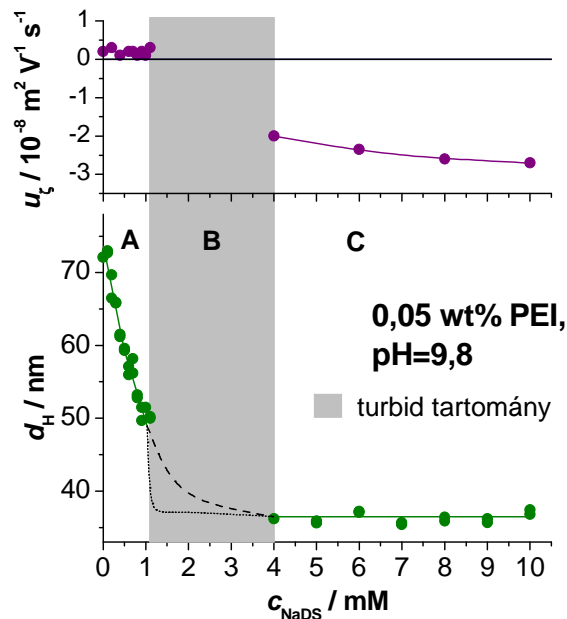
E rendszerek komplex fázistulajdonságokkal rendelkeznek: állandó polielektrolit koncentráció mellett bizonyos tenzid koncentrációknál fázisszeparáció következik be, míg e tartománynál kisebb és nagyobb koncentrációknál a rendszer általában transzparens. Az irodalom a jelenséget az egyensúlyi kooperatív tenzidkötődési modell alapján értelmezi. Ezen modell alapján kis polielektrolit/tenzid (P/T) aránynál a P/T asszociátum töltése a polielektrolitéval azonos előjelű. Az oldatban levő tenzid mennyiség növekedésével a P/T asszociátumok mérete és nettó töltése csökken. Bizonyos koncentráció tartományban ezek az asszociátumok aggregálódnak, és csapadék képződik. Az egyensúlyi polielektrolit-tenzid asszociációs kép szerint a tenzid koncentráció emelésével a P/T asszociátumok áttöltődnek, mivel a kötött micellák töltése jelentősen meghaladja a polielektrolit töltését, ezért az asszociátum mérete növekedni kezd (újradduzadás). A modell szerint azért lesz újra transzparens a rendszer, mivel a csapadék a tenzid feleslegében reszolubilizálódik, így egy termodinamikailag stabil oldat keletkezik.

Az egyensúlyi polielektrolit-tenzid asszociációs modell azonban sok esetben nem írja le a tapasztaltakat. Például bizonyos esetekben nagy tenzid koncentrációk tartományában sem lehet transzparens rendszert előállítani, és a köztes tenzid koncentrációknál képződött csapadék nem oldódik fel további tenzid hozzáadása esetén sem [5]. Ezenfelül megfigyelték, hogy az adott összetételű P/T elegy előállítási módtól függően különböző állapotokba kerülhet. A nemegyensúlyi viselkedés sem írható le a klasszikus – egyensúlyi tenzidkötődési - képpel [6]. Az egyedi polielektrolit-tenzid asszociátumok újradduzadását sem tapasztalták.

2.3 Az ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek asszociációjának egy új értelmezése

A tapasztalatok új, az irodalomtól eltérő magyarázatát a következő megfigyelésekre alapozták. Hiperelágazásos poli(etilén-imin) (PEI) és nátrium-dodecilszulfát (NaDS) elegyeiben egyensúlyi dialízis módszerrel meghatározták az egyensúlyi tenzid koncentráció

(c_e) függvényében a kötött tenzid mennyiségét. A kapott görbe, a kötési izoterma $c_e=0$ -nál kezdődik, és nem mutat kritikus aggregációs koncentrációt. Ez azt jelenti, hogy a semleges polimer/ionos tenzid kölcsönhatásával szemben, a PEI-NaDS rendszer esetén nem beszélhetünk kooperatív tenzid kötődésről. Az izoterma kezdeti szakaszának analízise alapján megállapították, hogy a tenzid monomer formájában köt a polielektrolithoz.

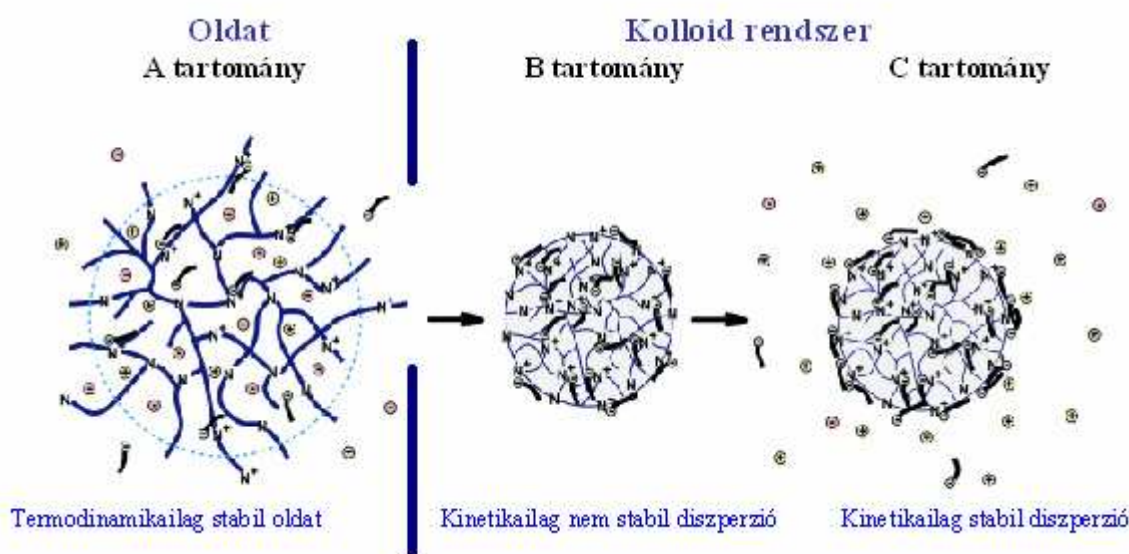


1. ábra A PEI/NaDS asszociátumok elektroforetikus mobilitása (u_ζ) és látszólagos hidrodinamikai átmérője (d_H) a tenzidkoncentráció függvényében

Az 1. ábrán a PEI-NaDS asszociátumok elektroforetikus mobilitása és látszólagos hidrodinamikai átmérője látható a tenzidkoncentráció függvényében. Polielektrolit feleslegben (A tartomány) a PEI-NaDS asszociátumok nettó töltése és átlagos mérete a kötődés hatására fokozatosan csökken, a rendszer transzparens. A részecskék méretének csökkenése, illetve a kötött tenzid mennyiségének növekedése révén kompakt és közel elektroneutrális PEI-NaDS nanorészecskék képződnek, melyek aggregálódnak és csapadék keletkezik (B tartomány). Tenzidfeleslegben (C tartomány) újra transzparens rendszerek keletkeznek, melyek közel egyforma méretű, zsugorodott, nagy negatív töltéssel rendelkező P/T asszociátumokat tartalmaznak. Utóbbi tapasztalat azt mutatja, hogy a részecskék nem duzzadnak újra (ahogy a micelláris tenzidkötődés képéből kiindulva várnánk), hiszen akkor méretük nőne a tenzidkoncentráció függvényében.

Mészáros és munkatársai a megfigyelt fázistulajdonságokra vonatkozóan új képet alakítottak ki [7]. E szerint alacsony tenzid koncentrációknál a rendszer termodinamikailag

stabil, transzparens oldat. A tenzid monomer formájában köt a töltött amin csoportokhoz, aminek következtében a PEI/NaDS asszociátum nettó töltése és mérete csökken. A jelentősen zsugorodott P/T asszociátumok között működő megnövekedett diszperziós erők hatására, egy bizonyos tenzid koncentráció felett a rendszer koagulál (instabil kolloid diszperzió keletkezik). A NaDS nagy feleslegében a hidrofób polielektrolit-tenzid nanorészecske felszínére adszorbeálódik az anionos tenzid. Ez viszonylag nagy felületi töltéssűrűséget eredményez, de a részecskék mérete nem változik meg jelentősen, ami lehetővé teszi kinetikailag stabil kolloid diszperzió keletkezését. Ezt az értelmezést szemlélteti a 2. ábra.



2. ábra A PEI/NaDS rendszer fázistulajdonságainak új interpretációja [7]

Mivel a kolloid diszperzió egy kétfázisú rendszer nemegyensúlyi állapotának tekinthető, ezért a kinetikailag stabil kolloid diszperzió képződése jól leírja a hasonló P/T elegyekben megfigyelt nemegyensúlyi állapotok létrejöttét. Például több tanulmány is megmutatta, hogy a PEI-NaDS elegy kinetikailag stabil kolloid diszperzió tartománya függ a komponensek hozzáadásának sorrendjétől, és a keverési módszerektől. Naderi és munkatársai szintén a keverési módok fázistulajdonságokra gyakorolt különböző hatását észlelték polikationok és NaDS elegyeiben [8]. Kutatások történtek arra vonatkozóan is, hogy vajon ki lehet-e terjeszteni a kolloid diszperzió koncepciót lineáris P/T rendszerekre, vagy ez csak a hiperelágazásos szerkezetű PEI-re jellemző. Mezei és munkatársai PVAm (poli(vinil-amin))-NaDS rendszereket vizsgáltak és azt tapasztalták, hogy nagy tenzid koncentrációnál negatívan töltött, kis méretű nanorészecskék keletkeznek a komponensek gyors összekeverésének hatására. Koaguláció kinetika mérések révén bizonyították, hogy a vizsgált rendszer tenzidfeleslegben kinetikailag stabil diszperzió, és nem pedig termodinamikailag stabil oldat

[9,10]. Mészáros polielektrolit feleslegben is vizsgálta a PEI-NaDS rendszer termodinamikai stabilitását. Kiderült, hogy ha elég nagy a PEI molekulák töltése, akkor egy szűk összetétel tartományban polielektrolit feleslegben is képződhet kinetikailag stabil PEI/NaDS kolloid diszperzió [11].

2.4 Elektrolit jelenlétének hatása

Az inert só polielektrolit/ionos tenzid asszociátumok képződésére gyakorolt hatásának vizsgálata alapvető fontosságú. Néhány kationos tenzidet és polianiont tartalmazó rendszer esetében Thalberg és munkatársai azt tapasztalták, hogy a kétfázisú tartomány jelentősen csökken, illetve meg is szűnik inert elektrolit hozzáadása esetén. Ez azt jelenti, hogy állandó polielektrolit koncentrációnál egy kritikus elektrolit koncentrációt elérve (*cec*) nem figyelhető meg fázisszeparáció egészen az extrém nagy sókoncentrációkig, ahol maga a tenzidsó válik le (szeggregatív fázisszeparáció), nem pedig a polielektrolitot és tenzidet tartalmazó csapadék (asszociatív fázisszeparáció). A *cec* értéke függ a tenzid és a polielektrolit koncentrációjától is [5].

Thalberg és munkatársai azt is észlelték, hogy PDAC (poli(diállil-dimetil-ammónium klorid))-NaDS elegyei esetén az elektrolitnak nincsen jelentős hatása a kétfázisú összetelti tartományra. Polikationok és anionos tenzidek, illetve polianionok és kationos tenzidek rendszereinek eltérő viselkedését a polielektrolit-tenzid kölcsönhatás erősségének eltéréssel magyarázták. E szerint a kisebb fejcsoportmérettel jellemezhető anionos tenzidek és polikationok között erősebb kölcsönhatás alakulhat ki, mint a kationos tenzidek és polianionok között (ugyanazon szénlánc hossz esetén) [5].

Naderi és munkatársai különböző kationos polielektrolitok és NaDS elegyei esetében megfigyelték, hogy a kétfázisú koncentráció tartomány nő az elektrolit koncentráció növelésével. A szerzők rávilágítottak arra is, hogy a tanulmányozott rendszerek nem-egyensúlyi állapotban vannak és állapotuk időben lassan változik [8].

3. Célkitűzések

Megállapítható, hogy az irodalom nem egységes az elektrolit ellentétes töltésű polielektrolit/tenzid asszociációra gyakorolt hatását illetően. Egyes kutatócsoportok a vizsgált rendszerek csapadékos tartományának kiszélesedését, mások annak teljes megszűnését tapasztalták a növekvő ionerősség függvényében.

Kutatásaink elsődleges célja az elektrolit ellentmondásos hatásának vizsgálata, értelmezése. Mivel munkánk során polikation/anionos tenzid és polianion/kationos tenzid alkotta rendszerekkel is foglalkoztunk, így másodlagos célunk a közöttük lévő hasonlóságok és különbségek feltérképezése volt.

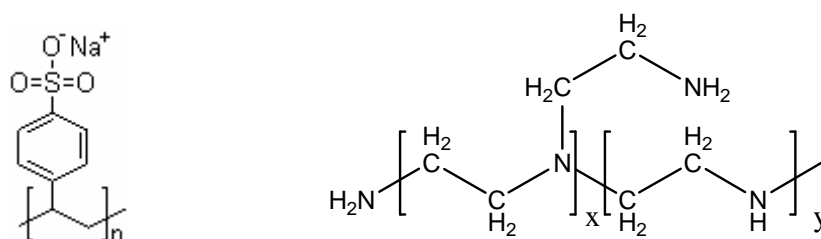
4. Kísérleti rész

4.1 Felhasznált anyagok

A polielektrolitként használt nátrium-poli(sztirol-szulfonát), (PSS) egy lineáris polimer, erős polielektrolit. A mérésekhez használt PSS (Sigma Aldrich) tömeg szerinti átlagos relatív molekulatömege $1\,000\,000\text{ g mol}^{-1}$. Dialízises tisztítás után 1.43 %-os oldatából dolgoztam tovább.

A poli(etilén-imin), azaz PEI (Sigma Aldrich termék) primer, szekunder és tercier amin csoportokat 1:2:1 arányban tartalmazó, elágazó poliamin. A dialízises tisztítás után felhasznált PEI tömeg szerinti átlagos relatív molekulatömege: $750\,000\text{ g mol}^{-1}$. Gyenge kationos polielektrolit, töltéssűrűsége legegyszerűbben a pH módosításával szabályozható.

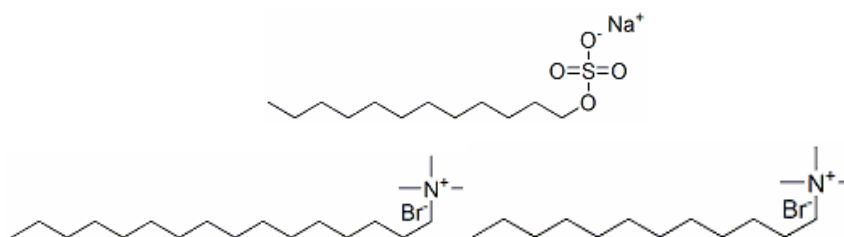
A 3. ábrán szemléltetem a használt polielektrolitok sematikus ábráját.



3. ábra Nátrium-poli(sztirol-szulfonát), PSS és poli(etilén-imin), PEI [13]

A nátrium-dodecilszulfát - NaDS - (Sigma-Aldrich termék) egy anionos tenzid (4. ábra).

A cetil-, és dodecil-trimetilammónium bromid (CTAB, DTAB) szénlánc hosszukban különböző kationos tenzidek (4. ábra). Mindegyik típusú amfipatikus anyag felhasználás előtt benzol-etanol 1:1 arányú elegyéből lett átkristályosítva. A polielektrolit-tenzid elegyek minden esetben kiforralt desztillált vízzel készültek. A rendszerek ionerősségét NaCl hozzáadásával szabályoztam.



4. ábra Nátrium-dodecilszulfát (NaDS), cetil-, és dodecil-trimetilammónium bromid (CTAB, DTAB) [12]

4.2 Keverési módszerek

A polielektrolit-tenzid rendszerek előállítására kétféle keverést alkalmaztam:

stop-flow keverés: Az oldatok egyenlő térfogatának összekeverését az Applied Photphysics Model RX.1000 készülékkel végeztem el. Ebben a keverési módban az oldatok 10 ms-on belül keverednek egymással.

mágneses keverővel történő keverés: A polielektrolit oldat és az adott koncentrációjú tenzidoldat egyenlő térfogatát egy mágneses keverőre helyzet főzőpohárba öntöttem össze, és keveréssel elegyítettem.

4.3 Mérési módszerek

4.3.1 Elektroforetikus mobilitás mérés

Az elektroforetikus mobilitás meghatározására a Malvern Instruments által gyártott Malvern Zetasizer NanoZ típusú készüléket használtam. Az elektroforetikus mobilitás (u_ζ) definíciója egy E elektromos térerősségű térben mozgó v_e sebességű részecske esetén:

$$u_\zeta = \frac{v_e}{E} \quad (1)$$

A készülék az ún. M3-PALS módszert használja, a részecske sebessége a szórt fény és egy referencia fénynyaláb fáziskülönbségéből számítható.

A méréseket $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ -on, 24 órával az elegyek elkészítése után végeztem.

4.3.2 Dinamikus fényszóródás mérés

A mérésekhez a Brookhaven dinamikus fényszóródásmérő berendezést használtam. A készülék egy BI-200SM goniométert és egy BI-9000AT (218 csatornás) digitális korrelátort tartalmaz. A használt fényforrás egy Ar-ion lézer, mely $\lambda_0=488$ nm hullámhosszon működik. A készülék az intenzitás – intenzitás-idő korrelációs függvényt méri és a Siegert összefüggés alapján konvertálja a normalizált elektromos tér autokorrelációs függvényévé. Ennek analízise a „cumulant expansion” és „CONTIN” módszerek segítségével történt. A P/T asszociátumok látszólagos diffúziós állandója (D_{app}) az átlagos relaxációs időből (első kumuláns) számítható.

D_{app} rotációs és translációs mozgásokból is származhat. Abból a célból, hogy a translációs kollektív diffúziós együtthatót megkapjuk, a látszólagos diffúzió állandót extrapolálni kell a nulla szórási vektorra (q): $D_{\text{coll}}=D_{\text{app}}(q \rightarrow 0)$. A szórási vektor az alábbi egyenlet alapján számolható:

$$q = \frac{4n\pi}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (2)$$

ahol n az oldat törésmutatója, λ_0 az alkalmazott fény hullámhossza és θ a szórási szög. Egy polielektrolit molekula translációs diffúziós együtthatója (D_0) a polielektrolit végtelen híg oldatára extrapolálva határozható meg az alábbi egyenlet szerint:

$$D_{\text{coll}}=D_0(1+k_D c), \quad (3)$$

ahol k_D egy konstans, c pedig a polielektrolit koncentrációja. Polielektrolit/tenzid elegyek esetében azonban c a polielektrolit-tenzid asszociátum koncentrációját jelenti egy adott kötött tenzid mennyiségnél, azaz állandó P/T részecske összetételnél. A P/T asszociátum koncentrációjának változtatása a tenzid konstans kémiai potenciáljánál azonban a gyakorlatban nagyon nehezen valósítható meg. Ahhoz, hogy a legvalószínűbb közelítést adjuk a P/T asszociátumok hidrodinamikai átmérőjének értékére, a lehető legalacsonyabb polielektrolit koncentrációt kell alkalmazni, ahol a fényszóródás mérések kiértékelése még lehetséges. Feltételezve, hogy nagyon híg rendszerben a (3) egyenletben a második tag elhanyagolható és a polielektrolit/tenzid asszociátumok gömb alakúak, a látszólagos hidrodinamikai átmérőt (d_H) az Einstein-Stokes összefüggés segítségével számítottam a D_{coll} -ből:

$$D_{\text{coll}} = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_H}, \quad (4)$$

ahol k_B a Boltzmann állandó, T az abszolút hőmérséklet és η a viszkozitás.

A méréseket $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ -on végeztem. Az oldatokat mérések előtt 800 nm pórusméretű membránszűrőn szűrtem, 24 órával az elkészítésük után vizsgáltam.

4.3.3 Koaguláció kinetika mérések

A polielektrolit-tenzid asszociátumok koagulációjának sebességét Perkin Elmer Lambda 2 spektrofotométer és a hozzá szerelt stop-flow keverőegységből álló berendezés segítségével mértem. Először a polielektrolit-tenzid oldatokat készítettem el stop-flow keveréssel, majd 24 óra elteltével különböző koncentrációjú, azonos térfogatú NaCl oldatokkal elegyítettem őket, és az abszorbancia-idő összefüggést figyeltem 480 nm-en. Monodiszperz kolloid részecskék esetén a koaguláció kezdeti szakasza másodrendű kinetikával közelíthető

$$-\frac{dn}{dt} = kn^2, \quad (5)$$

ahol k a sebességi állandó, és n a térfogategységre eső részecskék száma.

Ha az aggregálódó részecskék mérete elhanyagolható a fény hullámhosszához képest, akkor az abszorbancia (Ab) – idő (t) függvény deriválásával a koaguláció kezdeti szakaszának sebességi állandója meghatározható

$$\left[\frac{dAb}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = k^x = C \cdot k, \quad (6)$$

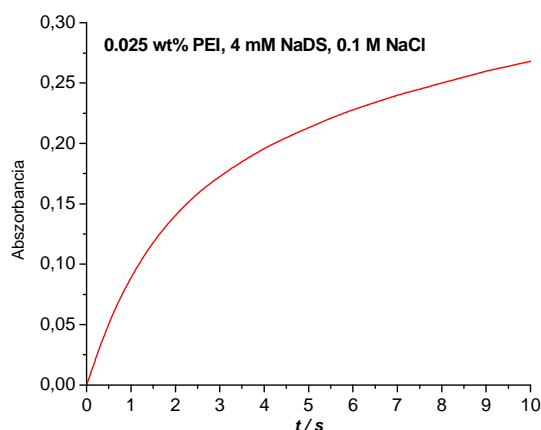
ahol C a primer részecskék koncentrációjától, térfogatától és optikai állandóktól függő konstans. A (6) egyenlet tehát a koaguláció kezdeti sebességének sebességi együtthatójával arányos konstans adja meg (k^x).

5. Eredmények és értékelés

5.1 A PEI-NaDS elegy tulajdonságai

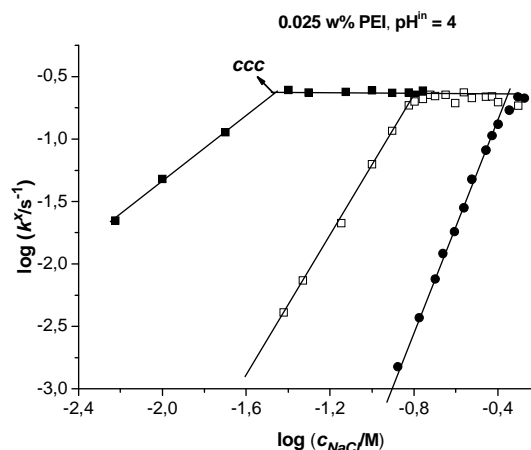
Az irodalmi áttekintésben láthattuk, hogy a PEI-NaDS asszociátumok tenzidfeleslegben kinetikailag stabil kolloid diszperziót képeznek. Elektrosztatikusan stabilizált kolloid szolok esetén az elektrolit elsődleges hatása a részecske aggregáció sebességének növelése.

Koaguláció kinetika mérések azt mutatták, hogy PEI-NaDS elegyhez adott elektrolit hatására az abszorbancia (az elegyek turbiditása) időben monoton nő. Ez látható a 5. ábrán. Az abszorbancia - idő görbékből a (6) egyenlet alapján a koaguláció kezdeti sebességének együtthatójával arányos konstanszt kapunk (k^x).



5. ábra Példa a mért abszorbancia-idő grafikonokra PEI-NaDS nanorészecskék aggregációja esetén

A sókoncentráció logaritmusának függvényében ábrázolva a koaguláció kezdeti sebességi állandójának logaritmusát mutatja a 6. ábra. Látható, hogy az elektrolit koncentráció növekedésével a koaguláció sebessége nő, majd egy bizonyos kritikus koncentráció után (kritikus koaguláltató elektrolit koncentráció- *ccc*) konstanssá válik. Ez az eredmény jól egyezik a DLVO elmélet elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperziókra vonatkozó jóslataival [7].



6. ábra A PEI-NaDS nanorészecskék koaguláció sebességi állandójának logaritmusának függvényében különböző tenzid koncentrációknál: $c_{\text{NaDS}}=4.0$ mM (■); 5.0 mM (□) és 6.0 mM (●) [14].

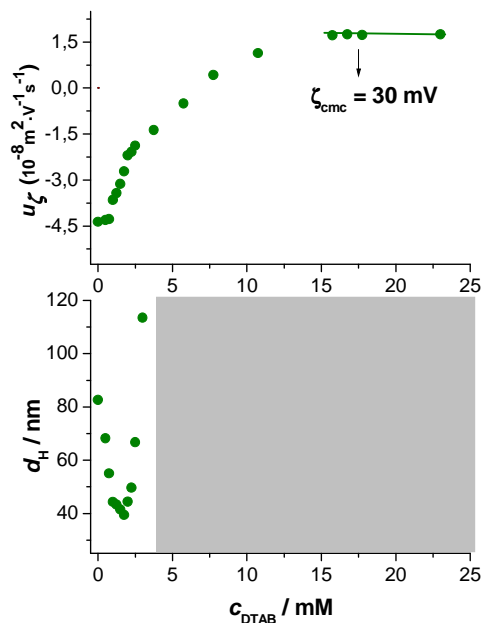
Méréseink alapján PEI-NaDS elegyében az elektrolit mennyiségének növelésével folyamatosan nő - egészen 0.5 M sókoncentrációig - a csapadékos tartomány szélessége [14]. PVAm és PDAC NaDS-es rendszerei esetén is só hatására szélesedik a csapadékos tartomány [5]. Jól egyezik ezzel a tapasztalattal Thalberg megfigyelése PDAC-NaDS elegyeinél, hogy ugyanakkor, a só nem befolyásolja az egyensúlyi fázistulajdonságokat. Ezek alapján fontos kiemelni, hogy a csapadékos koncentráció tartomány növekedése só jelenlétében a kinetikailag stabil koncentráció tartomány lecsökkenésének következménye, és nem pedig az egyensúlyi fázistulajdonságokra gyakorolt hatás.

Az elektrolit adaléknak az előbbieken leírtakkal ellentétes hatását (vagyis a csapadékos koncentráció tartomány csökkenését, illetve megszűnését) figyelték meg Thalberg és munkatársai polianionok és kationos tenzidek elegyeinél. Ezért vizsgáltuk PSS és alkil-trimetilammónium bromidok elegyeinek asszociációját, illetve az elektrolit ezekre gyakorolt hatását.

5.2 A PSS-DTAB rendszer

A vizsgált elegyek tömbfázisbeli viselkedése a keletkezett polielektrolit-tenzid asszociátumok töltött jellege és látszólagos hidrodinamikai átmérője alapján vizsgálható. A kísérleteket először elektrolit hozzáadása nélkül végeztem.

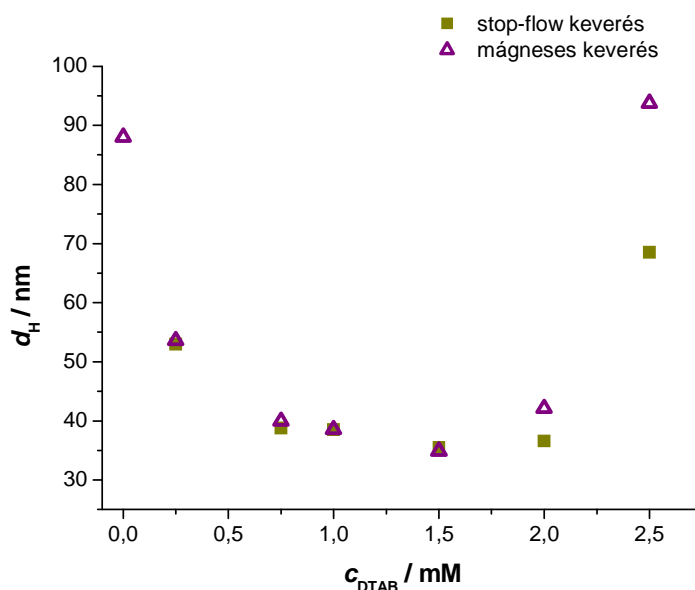
A 7. ábrán a vizsgált PSS-DTAB asszociátumok elektroforetikus mobilitását és látszólagos hidrodinamikai átmérőjét láthatjuk a tenzidkoncentráció függvényében, 250 ppm konstans PSS koncentrációnál. Alacsony tenzid-polielektrolit arányoknál transzparens oldatokat kapunk. Ebben a tartományban a részecskék elektroforetikus mobilitása negatív. Mivel a tenzid molekulák a szulfonát csoportokhoz kötnek, és ezzel csökken a polielektrolit negatív töltéseinek (a kötőhelyeknek) mennyisége, ezért az amfipatikus anyag koncentrációjának növelése következtében csökken a P/T asszociátum elektroforetikus mobilitása (abszolútértékben). A töltésátváltás 5 és 7 mM DTAB koncentráció között valósul meg, de nagy tenzidfeleslegnél is csak viszonylag kis mértékű az áttöltődés a polikation-NaDS rendszerekhez képest [10].



7. ábra A PSS-DTAB asszociátumok elektroforetikus mobilitása (u_ζ) és látszólagos hidrodinamikai átmérője (d_H) a tenzidkoncentráció függvényében, 250 ppm PSS. A szürke téglalap a csapadékos tartományt jelöli. (A szimbólumok mérete összemérhető a mérés hibájával.) A cmc -nél számított zeta potenciál (ζ_{cmc}) értékek a Henry egyenlethől adódnak: $u_\zeta = \zeta \varepsilon_0 \varepsilon_r / 1.5 \eta f(\kappa a)$, ahol ζ az elektrokinetikai (vagy zeta) potenciál, ε_0 a vákuum permittivitása, ε_r a közeg relatív permittivitása, η a közeg viszkozitása, κ a Debye-Hückel paraméter (szimmetrikus, inert elektrolit jelenlétében $\kappa^2 = 2c_{el} z^2 / (\varepsilon_0 \varepsilon_r kT)$, ahol c_{el} az elektrolit koncentrációja, és z az elektrolit ionjainak töltésszáma), a a részecskék sugara és $f(\kappa a)$ egy korrekciós faktor.

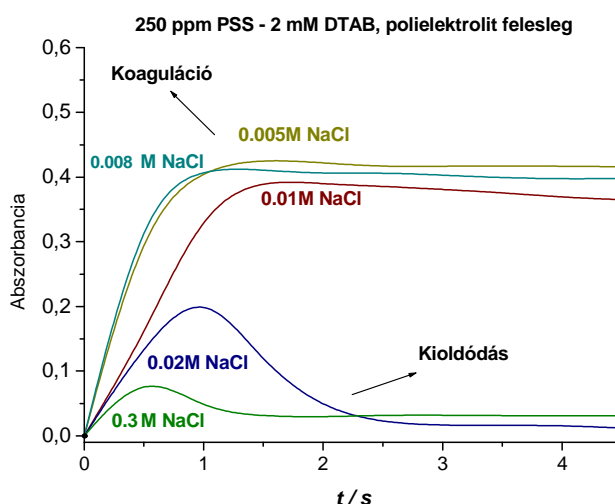
A látszólagos hidrodinamikai átmérő – tenzidkoncentráció függvényei alapján a részecskék átlagos mérete kis tenzidkoncentrációknál egy szűk koncentrációtartományban 1.75 mM-ig csökken, majd a DTAB koncentrációjának növelésével növekszik (3 mM-ig). Az ezt követő csapadékos tartományban nem lehet fényszóródás méréseket végezni.

Polikation-NaDS elegyekben polielektrolit feleslegben is létrejöhet diszperzió, ha a polielektrolit töltése és a kötött tenzid mennyisége elegendően nagy [11]. Egy egyszerű kísérlettel megvizsgálható, hogy vajon PSS-DTAB elegyek esetén is megfigyelhető-e ez? Mivel a koloid diszperziók nemegyensúlyi rendszerek, ezért állapotuk függ az előállítás módjától. Kétféle elkészítési módot próbáltam ki, mágneses keverővel történő keverést és stop-flow keverést. Ezután vizsgáltam a keletkezett részecskék méretét. A 8. ábra szerint egy szűk (>2 mM) DTAB koncentráció tartomány esetén várható koloid diszperzió keletkezése, mivel ebben a tartományban nagyobb aggregátumok keletkeznek a kevésbé hatékony keveréssel (ld. 8. ábra), hasonlóan a PEI-NaDS elegyeknél megfigyeltekhez [15]. A 2 mM-nál kisebb tenzid koncentrációjú elegyeknél nem függ a kialakult állapot a keverés típusától, így azok termodinamikailag stabil rendszerek.



8. ábra A PSS-DTAB asszociátumok hidrodinamikai átmérője (d_H) a tenzidkoncentráció függvényében kétféle keverés alkalmazása esetén. (A szimbólumok mérete összemérhető a mérés hibájával.)

Annak érdekében, hogy bebizonyosodjon feltevésünk a PSS-DTAB elegyek polielektrolit feleslegben létrejött diszperzió jellegére vonatkozóan, koaguláció kinetika méréseket is végeztünk. Kevés só hatására a PSS-DTAB részecskék koagulálnak, azonban 0.02 M elektrolit koncentrációnál töményebb rendszerek turbiditása kezdeti növekedés után rövid idő alatt közel zérusra csökken, ahogy az a 9. ábrán látható.



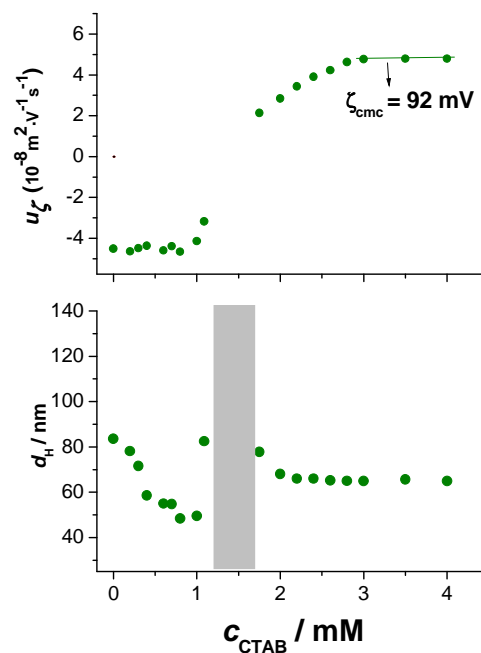
9. ábra Abszorbancia-idő görbék PSS-DTAB rendszerre, polielektrolit feleslegben

A 0.5 M elektrolitot tartalmazó elegyek transzparensnek a teljes tenzidkoncentráció tartományban, már termodinamikailag stabil oldatot képeznek. Ez a végső állapot az előállítás módjától független: P/T részecskékből álló csapadékot is fel lehet oldani ilyen töménységű sóoldatban. Ez azért lehetséges, mert az elektrolit ebben a koncentráció tartományban elsődlegesen az egyensúlyi fázistulajdonságokra hat.

Fontos eredmény, hogy polikation/NaDS elegyekkel szemben, PSS-DTAB rendszerek esetén nem sikerült tenzidfeleslegben diszperziót létrehozni. Ez azzal magyarázható, hogy a nagy tenzidkoncentrációt tartalmazó elegyek esetén a P/T asszociátumok áttöltődése kismértékű. Példaként említhető, hogy a *cmc*-nél elérhető P/T nanorészecskék zeta-potenciál értéke PSS-DTAB elegy esetén ~30 mV, míg PEI-NaDS elegyre ~ -90 mV [14]. Mindez arra utal, hogy kicsi a PSS-DTAB részecskén történő tenzidadszorpció hajtóereje, így a részecskék nem rendelkeznek elegendően nagy felületi töltéssűrűséggel ahhoz, hogy diszperziójuk elektrosztatikus stabilizálása megvalósulhasson.

5.3 A PSS-CTAB rendszer

Az előzőekhez hasonlóan először elektrolit nélkül készítettük el a polielektrolit-tenzid elegyeket, és vizsgáltuk elektroforetikus mobilitásukat, valamint hidrodinamikai átmérőjüket, konstans, 250 ppm PSS koncentráció mellett, az eredményeket a 10. ábrán szemléltetem. A keverés után előállt rendszereket növekvő tenzid koncentráció szerint 3 tartományra oszthatjuk. Alacsony tenzid-polielektrolit arányoknál transzparens oldatok állíthatóak elő. Ebben a tartományban a részecskék hidrodinamikai átmérője csökken. A következő szakaszban nagyon turbid rendszereket kapunk, a tenzidmolekulák pozitív töltései kiegyenlítik a polielektrolit negatív töltéseit, az így kialakult hidrofób részecskék koagulálnak (csapadék keletkezik). Emiatt méretük nem határozható meg. A harmadik tartományba ismételen transzparens elegyek tartoznak. Ebben a koncentráció tartományban pozitív töltésű P/T asszociátumok keletkeznek, melyek töltése nő a tenzidkoncentráció növekedésével.

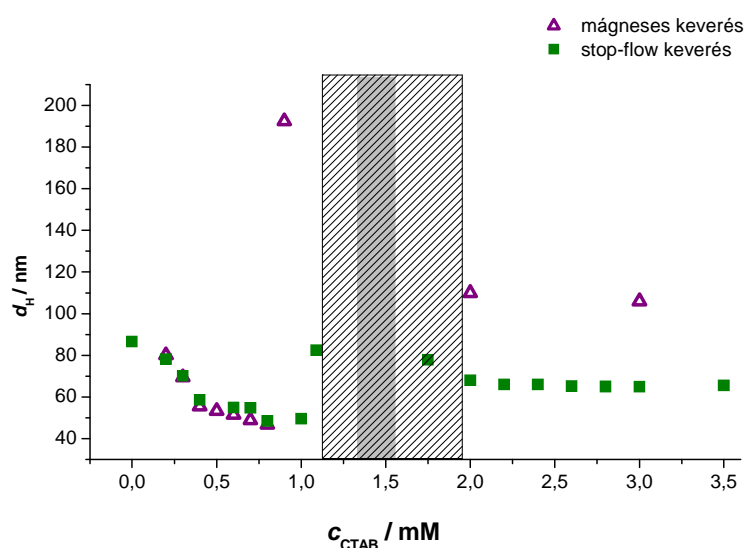


10. ábra A PSS-CTAB asszociátumok elektroforetikus mobilitása (u_ζ) és látszólagos hidrodinamikai átmérője (d_H) a tenzidkoncentráció függvényében, 250 ppm PSS. A szürke téglalap a csapadékos tartományt jelöli. A cmc -nél számított zeta potenciál értékek a Henry egyenletből adódnak, ld. 7. ábra. (A szimbólumok mérete összemérhető a mérés hibájával.)

Érdekes módon a részecskék átlagos mérete tenzidfeleslegben nem olyan mértékben csökken a PSS molekulák egyedi méretéhez képest, mint a polikation/NaDS elegyeinél – de duzzadás itt sem figyelhető meg. Ennek egy lehetséges magyarázata az, hogy a keverés kezdetén kialakuló lokális inhomogenitások miatt a lokális részecske aggregáció felerősödik,

és az egyedi részecskék mellett megjelennek azok aggregátumai is. Polikation/NaDS elegyeknél azt tapasztalták, hogy a lokális részecske aggregáció hatása a polielektrolit töltésével felerősödik. Mivel a PSS egy erős polielektrolit, így várhatóan a lokális inhomogenitások hatása nagyon jelentős, ezért PSS-CTAB elegyek esetén a stop-flow keverés sem elég hatékony ahhoz, hogy egyedi részecskék keletkezzenek [9,15].

A 10. ábra azt mutatja, hogy tenzidfeleslegben nagy a PSS-CTAB asszociátumok áttöltődésének mértéke. A *cmc*-nél elérhető zeta potenciál 92 mV, ez az érték jóval nagyobb, mint DTAB esetén, a nagyobb tenzid hajtóerő miatt. A jelenség hasonló a PEI-NaDS elegyeiben tapasztaltakhoz - a tenzidionok adszorbeálódnak a polielektrolit-tenzid nanorészecskék felszínén, és kinetikailag stabil diszperzió jön létre. Ennek az állításnak az alátámasztására megnéztük a különböző keverési eljárásokkal készült elegyekben a P/T asszociátumok méretének változását a CTAB koncentráció függvényében (ld. 11. ábra). Megállapítható, hogy polielektrolit feleslegben egy szűk tartományban, és tenzidfeleslegben egy széles koncentráció tartományban az átlagos méretek jóval nagyobbak a mágneses keveréssel készült elegyeknél. Megfigyeléseink összhangban vannak Mezei és munkatársai korábban közölt eredményeivel [9,15].

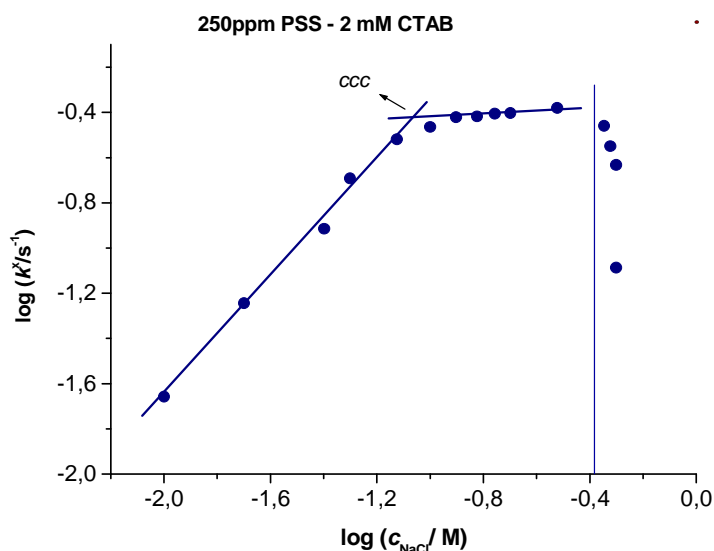


11. ábra A PSS-CTAB asszociátumok látszólagos hidrodinamikai átmérője (d_H) a tenzidkoncentráció függvényében, 250 ppm PSS. A szürke téglalap a stop-flow keveréssel készült rendszerek esetén jelzi a csapadékos tartományt, a sátrózott téglalap a mágneses keveréssel készült rendszerekre vonatkozik. (A szimbólumok mérete összemérhető a mérés hibájával.)

A kísérletek megerősítették feltevéseinket, hiszen egy termodinamikailag stabil rendszer állapota nem függ attól, hogy azt hogyan értük el. Itt viszont azt tapasztaltuk, hogy a koloid diszperzió tartományában a rendszer végső állapota függ az előállítás módjától. A vizsgálat

azt is megmutatta, hogy polielektrolit feleslegben is képződik diszperzió egy szűk CTAB koncentráció tartományban.

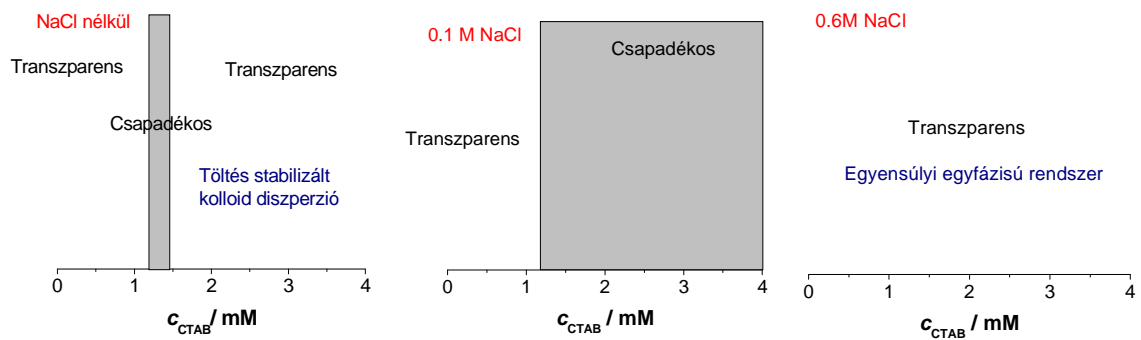
A PSS-CTAB diszperziók kinetikai stabilitásának vizsgálatát 2 mM CTAB koncentráció mellett 0.01-1.5 M só koncentráció tartományban végeztük. A 12. ábrán a mért k^x állandó logaritmusa szerepel a NaCl koncentráció logaritmusának függvényében. Jól látható, hogy a PSS-CTAB részecskék aggregációjának sebessége fokozatosan növekszik az elektrolit koncentráció emelésével a kritikus koagulációs elektrolit koncentrációig (lassú koaguláció). A ccc felett konstansá válik a koagulálás sebessége (gyors koaguláció). Polikation/NaDS elegyeknél hasonló görbéket figyeltek meg, amelyek elektrosztatikusan stabilizált koloid diszperzió képződésére utalnak [10].



12. ábra A PSS-CTAB asszociátumok koagulációs sebességi együtthatójának logaritmusa a NaCl koncentráció logaritmusának függvényében

Az ábrán feltűnik nagyobb sókoncentrációknál az eddig tárgyalt szakaszokon kívül egy harmadik szakasz. Ebben a tartományban a koaguláció kezdeti sebessége csökken az elektrolit mennyiségének növekedésével. Ez az a tartomány, ahol elkezd érvényesülni a só egyensúlyi fázistulajdonságokra gyakorolt hatása, a jelenség indirekt visszahat a koaguláció sebességére. Még nagyobb elektrolit koncentrációknál nem is mérhető k^x , hiszen kis turbiditású, praktikusán víztiszta P/T elegyek keletkeznek. A jelenség azzal értelmezhető, hogy sok elektrolit hatására a kötött tenzid mennyisége jelentősen lecsökkenhet. A következő fejezetben visszatérünk ennek értelmezésére.

A PSS-CTAB rendszereket 0.1 M és 0.6 M elektrolit jelenlétében is elkészítettük. Az eredményeket a 13. ábrán szemléltetem. A NaCl-ot nem tartalmazó rendszerhez képest a 0.1 M sót tartalmazó elegyekben nőtt a csapadékos tartomány nagysága. A teljes tenzidkoncentráció tartományban transzparens oldatokat kapunk, amikor 0.6 M sót is tartalmaz a rendszer.



13. ábra Elektrolit hatása PSS-CTAB rendszerekre

6. Az elektrolit hatásának értelmezése

Az eddigi eredmények fényében felmerül, hogy hogyan befolyásolja az elektrolit a polielektrolit-tenzid elegyek fázistulajdonságait?

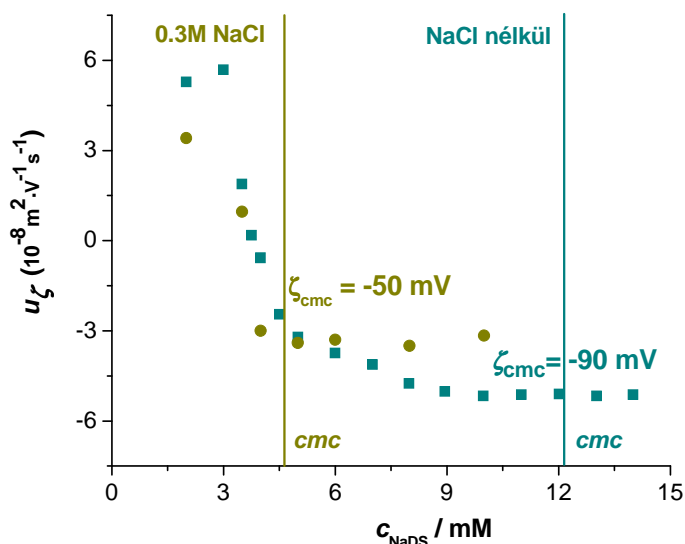
Az elektrolit befolyással van a kinetikai stabilitásra, és egyensúlyi fázistulajdonságokra:

1. Mivel az elektrolit hat a kolloid diszperziók állandóságára, ezért a P/T asszociátumokból álló kolloid diszperzió stabilitását is befolyásolja.

2. Ismert, hogy az elektrolit hat a polielektrolithoz kötött tenzid mennyiségére is. Az ionerősség növekedésével csökken a kötés hajtóereje. Ennél még fontosabb, hogy az ionos tenzidek *cmc*-je a sókoncentrációval csökken, így a *cmc*-nél elérhető maximális kötött tenzidmennyiség is csökken (mivel a tenzidkötési izoterma egy monoton növekvő függvény).

3. Másrészt tudjuk, hogy az amfipatikus anyagok oldhatóságát is jelentősen befolyásolja az oldat elektrolit tartalma. Bizonyos sókoncentráció felett a tenzid kiválik az oldatból (szegregatív fázisszeparáció), ennél nagyobb sókoncentrációknál már nem csökken tovább a kötött tenzid mennyisége.

Ahogy korábbi kutatásokból láthattuk, tenzidfeleslegben a PEI-NaDS részecskék elektrolit hatására aggregálódnak. A rendszer az elektrosztatikusan stabilizált kolloid szolok sajátosságait mutatja.



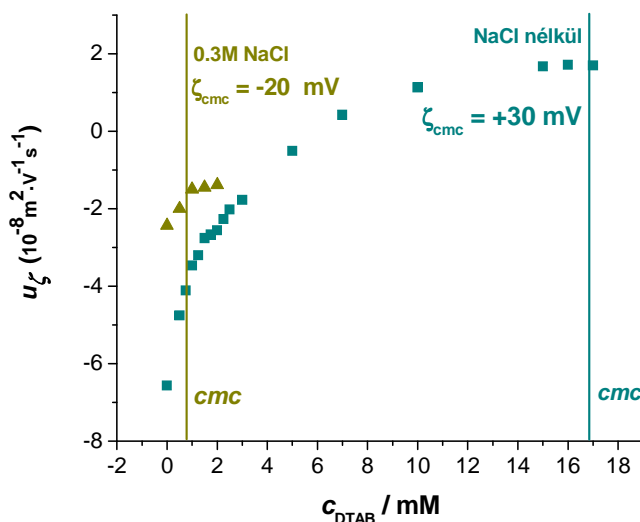
14. ábra Az elektroforetikus mobilitás (u_{ζ}) a tenzidkoncentráció függvényében, 250 ppm PEI, pH=4. A *cmc*-nél számított zeta potenciál értékek a Henry egyenletből adódnak, ld. 7. ábra

PEI-NaDS elegyek só jelenlétében, illetve hiányában végzett elektroforetikus mobilitás vizsgálatából kiderült, hogy 0.3 M sókoncentráció esetén a PEI-NaDS részecskék mobilitása, így a kötött tenzid mennyisége is alig csökken az elektrolitot nem tartalmazó rendszerekéhez képest (ld. 14. ábra). A *cmc*-hez tartozó zeta potenciál értéke -90 mV-ról -50 mV- ra változik, ami arra utal, hogy a PEI és a NaDS között erős a kölcsönhatás.

Ugyanakkor a NaDS oldhatósága is korlátozott NaCl-ban: 0.6 M elektrolitkoncentráció esetén már kiválik az oldatból. Ebből az következik, hogy PEI-NaDS (és polikation/NaDS) elegyeknél a polielektrolit-hoz kötött tenzid mennyisége nem csökkenthető nagymértékben NaCl hozzáadásával.

Nem lehet elektrolit hozzáadásával visszaszorítani a csapadék kiválását. Ennek bizonyítéka, hogy PEI-NaDS elegyben az ionerősség növekedésével a csapadékos tartomány egyre szélesebb lesz, vagyis ebben az esetben a sónak csak az első, a kinetikai stabilitásra történő hatása figyelhető meg.

Vizsgálatainkból kiderült, hogy a PSS-CTAB asszociátumok is kolloid diszperziót képeznek tenzidfeleslegben, mely kinetikai stabilitása csökken elektrolit hozzáadása esetén. Tehát ennél a rendszerenél is megfigyelhető a só elsődleges hatása, a kinetikailag stabil koncentráció tartomány csökkentése.



15. ábra A PSS-DTAB asszociátumok elektroforetikus mobilitása (u_z) a tenzidkoncentráció függvényében, 100 ppm PSS. A *cmc*-nél számított zeta potenciál értékek a Henry egyenletből adódnak, ld. 7. ábra

A 15. ábra NaCl nélküli, illetve 0.3 M elektrolitot tartalmazó, PSS-DTAB elegyek elektroforetikus mobilitását mutatja a tenzidkoncentráció függvényében. Jól látható, hogy a *cmc*-hez tartozó zeta potenciál értéke +30 mV-ról -20 mV-ra csökkent. Ez a kötött tenzid mennyiségének drasztikus csökkenését jelzi, ami arra utal, hogy a tenzid kötés hajtóereje sokkal kisebb a PEI-NaDS elegyében tapasztaltakhoz képest.

Másfelől mindkét kationos tenzid, a DTAB és a CTAB is sokkal jobban oldható (akár 2 M-ig is) sóoldatokban, mint a NaDS.

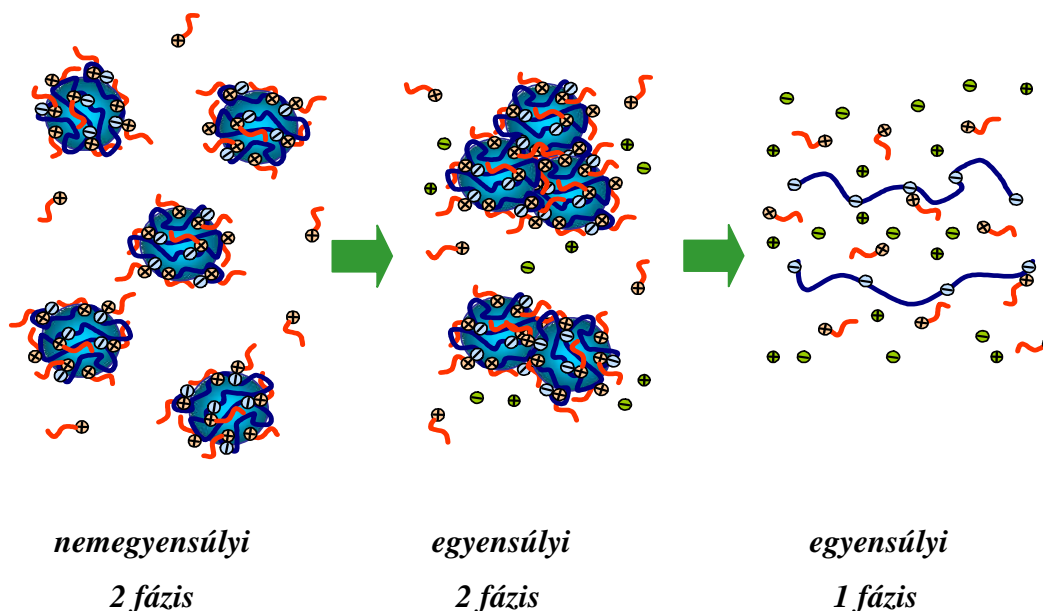
Ezek alapján várható, hogy egy bizonyos elektrolit koncentráció felett oly mértékben lecsökken a kötött tenzid mennyiség, hogy P/T asszociátumban gazdag csapadék kiválása nem figyelhető meg. Kísérleteink megerősítik ezt a feltevést. A 0.6 M elektrolitot tartalmazó P/T elegyek víztiszták voltak a teljes tenzidkoncentráció tartományban. Másrészt a koaguláció kinetika mérésekből adódó görbe harmadik szakasza (ahol a koaguláció kezdeti sebessége fokozatosan csökken a növekvő ionerősségnél) is jelzi a só hatását a kötött tenzid mennyiségére. E szakasz utáni részen, ahol nem mérhetünk, mert a turbiditás annyira lecsökken, egyfázisú termodinamikailag stabil oldat keletkezik. Tehát PSS-CTAB elegyeknél az elektrolit kinetikai és termodinamikai hatása is jelentkezik. Utóbbi hatás megfigyeléséhez szükséges, hogy a P/T elegyhez hozzáadott elektrolit jelentősen csökkentse a kötött tenzid mennyiségét, ugyanakkor a tenzid oldhatósága elegendően nagy maradjon.

7. Összefoglalás

Munkánk célja az elektrolit ellentmondásos hatásának vizsgálata, értelmezése volt. Kutatásaink során polikation/anionos tenzid (PEI-NaDS) és polianion/kationos tenzid (PSS-DTAB, PSS-CTAB) elegyekkel foglalkoztunk. Eredményeinket a 16. ábra foglalja össze.

Az elektrolit első hatása akkor észlelhető, ha a polielektrolit-tenzid asszociátumok elkészítése során kolloid diszperzió képződik. Kis, illetve átmeneti elektrolit koncentráció esetén az elektrolit a diszperzió kinetikai stabilitását csökkenti. PEI-NaDS és PSS-CTAB elegyei esetén polielektrolit feleslegben egy szűk, és tenzidfeleslegben széles koncentráció tartományban keletkezik kinetikailag stabil kolloid diszperzió. Ugyanakkor PSS és DTAB elegyeinél nem sikerült tenzidfeleslegben kolloid diszperziót létrehozni.

Az elektrolit második hatása akkor figyelhető meg, ha a P/T elegyhez hozzáadott elektrolit jelentősen csökkenti a kötött tenzid mennyiségét, ugyanakkor a tenzid oldhatósága elegendően nagy marad. A jelenség abban nyilvánul meg (nagy elektrolit koncentráció esetén), hogy az elektrolit az egyensúlyi fázistulajdonságokra hat: kétfázisú rendszerből egyfázisú lesz. Ezt a hatást észleltük PSS és alkil-trimetilammónium bromidok (DTAB, CTAB) elegyeiben – bizonyos sókoncentráció felett a teljes tenzidkoncentráció tartományban transzparens oldatokat kaptunk.



16. ábra Az elektrolit kettős hatásának szemléltetése: kis, illetve átmeneti sókoncentrációknál a kolloid diszperziók kinetikai stabilitását csökkenti, nagy elektrolit koncentrációknál az egyensúlyi fázistulajdonságokra hat

Rövidítésjegyzék

cmc: kritikus micellaképződési koncentráció

cac: kritikus aggregációs koncentráció

cec: kritikus elektrolit koncentráció

ccc: kritikus koaguláltató koncentráció

PEI: poli(etilén-imin)

PVAm: poli(vinil-amin)

PSS: nátrium-poli(sztírol-szulfonát)

PDAC: poli(diállil-dimetil-ammónium klorid)

NaDS: nátrium-dodecilszulfát

DTAB: dodecil-trimetilammónium bromid

CTAB: cetil-trimetilammónium bromid

P/T: polielektrolit/tenzid

wt %: tömegszázalék

Irodalomjegyzék

- [1] Dias, R. S.; Lindman, B.; Miguel, M.G. *J. Phys. Chem. B* 2002, *106*, 12608-12612
- [2] Komesvarakul, N.; Scamehorn, J. F.; Gecol, H. *Separation Science and Technology* 2003, *38* 2465-2501
- [3] Li, Y.; Xu, R.; Couderc, S.; Bloor, D. M.; Warr, J.; Penfold, J.; Holzwarth, J. F.; Wyn-Jones, E. *Langmuir* 2001, *17*, 5657
- [4] Mezei, A.; Mészáros, R. *Soft Matter* 2008, *4*, 586-592
- [5] Thalberg, K.; Lindman, B.; Bergfeldt, K. *Langmuir* 1991, *7*, 2893-2898
- [6] Wei, Y. C.; Hudson, S.M. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1995, *C35*, 15
- [7] Mészáros, R.; Thompson, L.; Bos, M.; Varga, I.; Gilányi, T. *Langmuir* 2003, *19*, 609-615
- [8] Naderi, A.; Claesson, P.M.; Bergström, M.; Dedinaite, A. *Colloids and Surfaces A* 2005, *253*, 83-93
- [9] Mezei, A.; Pojják, K.; Mészáros, R. *J. Phys. Chem. B* 2008, *112*, 9693-9699
- [10] Ábrahám, Á.; Mezei, A.; Mészáros, R. *Soft Matter* 2009, *5*, 3718-3726
- [11] Mészáros, R. *J. Col. Interface Sci.* 2009, *338*, 444-449
- [12] www.chemicalbook.com
- [13] www.lookchem.com
- [14] Mezei, A.; Ábrahám, Á.; Pojják, K.; Mészáros, R. *Langmuir* 2009, *25*, 7304-7312
- [15] Mezei, A.; Mészáros, R.; Varga, I.; Gilányi, T. *Langmuir* 2007, *23*, 4237-4247