

**Szabad- és micellában kötött rövid  
poli(etilén-oxid)ok konformációjának és  
transzporttulajdonságainak vizsgálata**

Az OTKA K63046 téma zárójelentése

**Részvevők: Prof. Bányai István<sup>1</sup>  
Prof. Gilányi Tíbor<sup>2</sup>  
Dr. Rétfalvi Eszter<sup>3</sup>  
Dr. Török Gyula<sup>3</sup>  
Dr. Vass Szabolcs<sup>3</sup> (témavezető)**

<sup>1</sup> Debreceni Egyetem Kolloid- és Környezetkémiai Tanszék

<sup>2</sup> Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai Tanszék, Budapest

<sup>3</sup> MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet, Budapest

<sup>4</sup> Miskolci Egyetem Alkalmazott Földtudományi Kutatóintézet

Miskolc, 2011

## Bevezetés

A támogatási szerződésben szabad polietilén (PEO) láncok valamint etoxilált nonil-fenol (ENP) micellák struktúrája valamint transzporttulajdonságai között vélelmezett kapcsolat felderítését vállaltuk különböző kísérleti módszerek alkalmazásával.

A vállalt feladatok közül maradéktalanul sikerült a fényszórás-kísérleteket és azok értelmezését elvégezni: meghatároztuk a micellák sűrűlódási tényezőjének az etoxi(EO)szám függvényében várható minimumát, amely egybeesett a régebben végzett viszkozitásmérések eredményével. A diffúziós állandóra dinamikus fényszórással kapott eredményeket gradiens NMR technikával meghatározott adatokkal egészítettük ki.

Lényegesen nehezebb feladatnak bizonyult az ENP micellák (nehéz)vizes oldataiból származó kisszögű röntgen- és neutronszerzési spektrumok kiértékelése, a micellák hidrophil koronáját alkotó EO-láncok véletlen elhelyezkedése miatt. Az ENP molekulák változó EO-száma mellett ez a körülmény nagyban megnehezítette a hidrophil koronától származó szerzési amplitúdó modellezését.

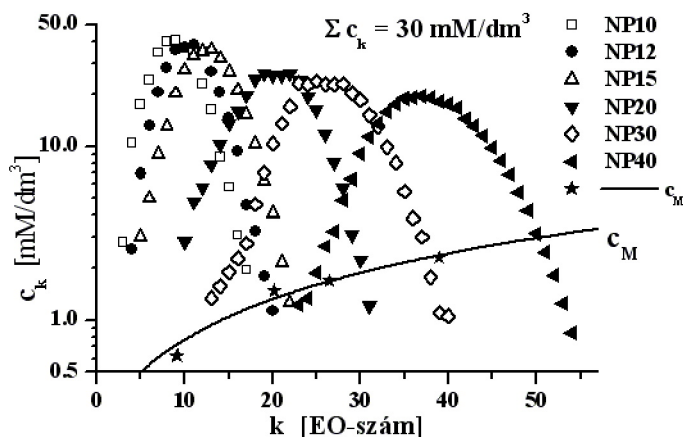
A pontos modellezés érdekében tömegspektrométeres elemzéssel meghatároztuk a vizsgált anyagok tömegeloszlását, és az anyagok vizes oldatának sűrűségmérésével sikerült kielégítő pontossággal meghatározni a komponensek parciális moláris térfogatát.

Az EO-láncok szerkezetének ismeretében modelleztük a micellák koronájában a szerzési kontraszt geometriai eloszlását. A modellt jó pontossággal illesztettük a kisszögű röntgenspektrumokhoz úgy, hogy a kapott aggregációs számok kiváló, a koronát alkotó EO-csoportok geometriai eloszlása ésszerű egyezést mutatott a statikus fényszórással meghatározott aggregációs számokkal, illetve a dinamikus szerzésből származó hidrodinamikai rádiuszokkal. A röntgen- és neutronszerzési spektrumok szimultán kiértékelése azonban a modell lényegesen gyengébb illeszkedését eredményezte. Kielégítő magyarázatot egy molekuláris szintű szerzési modelltől reméltünk; a modellt elkészítettük, programozása és kipróbálása azonban még várat magára.

A neutronszerzéssel tervezett kísérletekből lényegesen kevesebbet sikerült megvalósítani. Ezt részben instrumentális problémák, részben Dr. Rétfalvi Eszter kiválása, részben a külföldi berendezések nehézkes elérése okozta. Az ENP micelláris oldatokon az ILL-ben végrehajtott neutronvisszaszerzési kísérletekből a micellák diffúziós tulajdonságaira nem lehetett következtetni. Azt azonban megállapíthattuk, hogy az igen kis koncentrációban jelenlévő ENP micellák a H<sub>2</sub>O oldószer dinamikus viselkedését jelentősen befolyásolták.

## A tanulmányozott anyagok jellemzése

Az NP<sub>x</sub>, x= 10, 12, 15, 20, 30 and 40 jelzésű etoxilált nonil-fenolok a Dow Chemicals Co. laboratóriumi tisztaságú termékei, ahol x az etoxiszám nominális értéke. Az ENP molekulák etoxi láncának az EO-számmal meghatározott hosszúsága várhatóan Poisson-eloszlást mutat; a nominális EO-szám az eloszlás várható értékéhez közeli egész számot jelöl. A Debreceni Egyetemen dr. Nagy István által elvégzett MALDI tömegspektrometriás analízis eredményét az 1 ábra mutatja, egy hipotetikus 30 mMol/dm<sup>3</sup>-es oldatban.



Etoxilált nonil-fenolok komponenseinek eloszlása valamint a  $c_M$  kritikus koncentrációk az EO-szám függvényében.

1. ábra.

Az eloszlásból származtatott paramétereket az 1. Táblázat tartalmazza az ENP anyagok kritikus  $c_M$  koncentrációjával [1, 2]. A  $c_M$  adatokat a hozzájuk illesztett egyenes (logaritmikus ábrázolásban) az 1. ábrán is feltüntettük.

1. táblázat.

Vizsgált Anyag	$M$ [kDa]	$n_{EO}$	$\sigma$	$c_M$ [mol/dm <sup>3</sup> ]
NP10	0.62158	9.08	2.81	$0.62 \cdot 10^{-4}$
NP12	0.69432	10.74	3.04	$0.85 \cdot 10^{-4}$
NP15	0.780	12.68	3.30	n.a.
NP20	1.10732	20.11	4.29	$1.48 \cdot 10^{-4}$
NP30	1.38466	26.41	4.92	$1.69 \cdot 10^{-4}$
NP40	1.89186	37.92	5.99	$2.29 \cdot 10^{-4}$

Átlagos móltömeg  $M$ , átlagos EO szám  $n_{EO}$ , az eloszlás  $\sigma$  szélessége és a micellaképződés  $c_M$  kritikus koncentrációja [1, 2] 293 K hőmérsékleten.

## A vizsgált anyagok moláris térfogatai

A látszólagos és parciális moláris térfogatokat a vizsgált anyagok  $5 \leq c \leq 50$  mM/dm<sup>3</sup> koncentrációjú vizes oldatainak sűrűségmérésével határoztuk meg egy 602H külső mérőfejjel ellátott Anton Paar DMA60 típusú rezgőkapilláris sűrűségmérővel. A  $V^\phi$  látszólagos moláris térfogatot az alábbi – tudomásunk szerint általunk bevezetett – formula segítségével határoztuk meg:

$$V^\phi = \frac{1}{\rho_w} \left[ M - \frac{\Delta\rho}{c} \right], \quad (1)$$

ahol  $\Delta\rho = \rho - \rho_w$  az oldat ( $\rho$ ) és az oldószer ( $\rho_w$ ) sűrűségének különbsége.

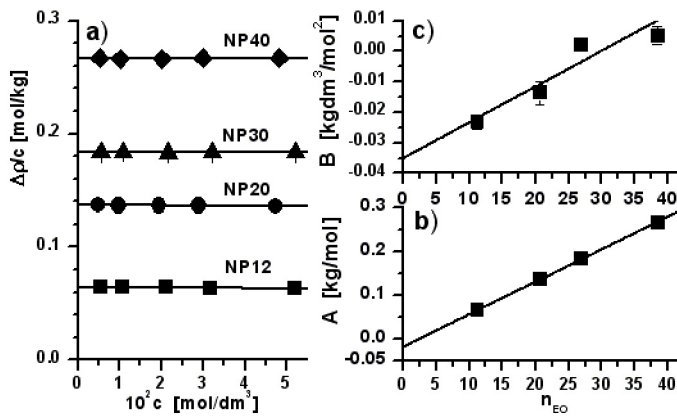
A további alkalmazások szempontjából az új egyenletnek az a legfontosabb tulajdonsága, hogy  $\Delta\rho/c$  az alkalmazott koncentrációtartományban igen jó közelítéssel lineárisan függ a  $c$  moláris koncentrációtól:

$$\frac{\Delta\rho}{c} = A + Bc; \quad (2a)$$

továbbá az együtthatók is jó közelítésben az EO-szám lineáris függvényei:

$$\begin{aligned} A &= Y_A + S_A n_{EO} \\ B &= Y_B + S_B n_{EO}. \end{aligned} \quad (2b)$$

$\Delta\rho/c$  kísérleti-, illetve  $A$  és  $B$  illesztett értékei a 2. ábrán láthatóak.



A vizsgált ENP anyagokra vonatkozó kísérleti  $\Delta\rho/c$  adatok (a), valamint az  $A$  (b) és  $B$  (c) paraméterek illesztett értékei.

2. ábra.

Az  $A$  és  $B$  paraméterek 2. ábrán látható tulajdonságai alapján a 2b egyenletet 2a-ba helyettesítve meghatároztuk az  $Y_A$ ,  $S_A$ ,  $Y_B$  és  $S_B$  paramétereket, amelyeket 1-be helyettesítve a  $700 - 1800 \text{ cm}^3/\text{mol}$  tartományba eső kísérleti látszólagos moláris térfogatokat  $<2 \text{ cm}^3/\text{mol}$  pontossággal reprodukáltuk.

Kimutattuk továbbá, hogy az átlagos EO-szám ismeretében sűrűségmérés mellőzésével kielégítő pontossággal kiszámítható minden olyan ENP anyag vizes oldatának a sűrűsége, amelynek átlagos EO-száma és moláris koncentrációja ugyanabba a tartományba esik, amelyben az  $Y_A$ ,  $S_A$ ,  $Y_B$  és  $S_B$  paraméterek eredetileg meghatározásra kerültek. Ugyanezen az alapon becsültük meg a vizsgált anyagok komponenseinek  $V_k$  parciális moláris térfogatát. A vizsgálatok további eredményeit a Zárójelentéshez mellékelte és publikálásra beküldött kéziratban részletezzük.

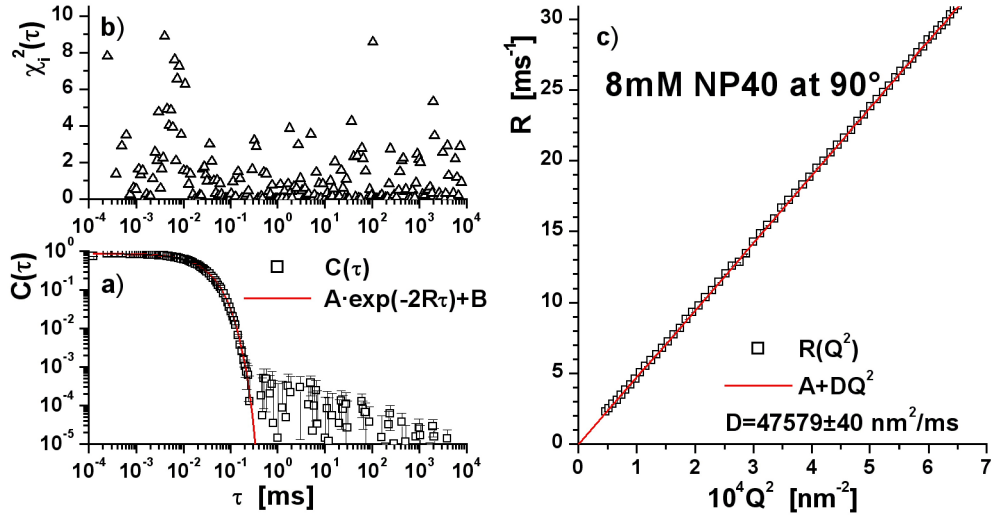
## A fényszóráskísérletek eredményei

A dinamikus és sztatikus fényszóráskísérleteket egy ALV gyártmányú kereskedelmi készüléken végeztük a Jülichi Kutatóközpont Szilártestfizikai Kutató Intézetében (IFF). A készülék nagy szögtartományban teszi lehetővé a szórt fény intenzitásának szimultán feldolgozását dinamikus és sztatikus üzemmódban. A fényforrás egy  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ -en üzemelő He-Ne lézer, amelynek maximális teljesítménye  $20 \text{ mW}$ . A primer lézernyaláb pozicionálására és monitorozására egy nyalábosztó és egy négyszegmensű fotodióda szolgál. A szórt fény esetenként szükséges gyengítése egy kalibrált attenuátorral végezhető el. A folyadékmintát egy  $20 \text{ mm}$  átmérőjű kvarc küvetta tartalmazza, amely egy nagytömegű cilindrikus toluol-fürdő tengelyében helyezkedik el; a toluol  $n_{tol} = 1.49782$  törésmutatója megfelel a kvarc küvettáénak. A fürdőt  $298.15 \pm 0.2 \text{ K}$  hőmérsékleten tartottuk. A készülék kalibrációja a  $18^\circ \leq \vartheta \leq 140^\circ$  szögtartományban toluollal történt, pontossága  $\pm 0.5\%$ . A szórt fényt lavinadióda detektálja, a szórt fény polarizációs analízisére nem került sor. Az oldatoknak a sztatikus mérések kiértékeléséhez szükséges törésmutatóját egy Anton Paar RXA156 típusú refraktométerrel határoztuk meg [3].

## A dinamikus kísérletek eredményei

A szórt fény  $\vartheta$  szögnél mért  $C(\tau)$  autokorrelációs függvényét a korrelátor a  $10^{-4} \leq \tau \leq 10^4 \text{ ms}$  intervallumban rögzíti; a kísérleti autokorrelációs pat-

ternt a  $\gamma(\tau) = A \cdot \exp(-2R\tau) + B$  függvényvel közelítettük. Az NP40 jelzetű anyag  $8 \text{ mM/dm}^3$  koncentrációjú oldatából származó jellegzetes autokorrelációs pattern, az illesztett görbe, valamint a  $(C - \gamma)^2/\sigma^2$  négyzetes eltérés (ahol  $\sigma$  a  $C$  autokorrelációs pattern kísérleti hibája a független változó  $\tau$  értékénél) a 3a,b ábrákon látható. Az  $R$  paraméter a  $Q = (4\pi/\lambda) \sin(\vartheta/2)$  változó négyzetének függvényében a 3c ábrán van feltüntetve; az ábrázolt függvényhez igen jó közelítéssel illeszthető egyenes, ami diffúziós folyamat jelenlétét indikálja és a  $D$  diffúziós együttható az egyenes iránytangensével egyenlő  $D = R/Q^2$ .



3. ábra. A kísérleti autokorrelációs függvény az NP40 jelzetű anyag  $8 \text{ mM/dm}^3$  koncentrációjú vizes oldatában (üres szimbólum), az illesztett exponenciális függvény (vörös vonal) (a); az illesztés csatornánkénti négyzetes eltérése (b). Az  $R$  paraméter illesztési értékei  $Q^2$  függvényében (c).

A diffúziós együttható a nem-egyensúlyi termodinamika eszköztárával értelmezhető, amit röviden Berne és Pecora tárgyalásában ([4], 13. Fejezet) foglalunk össze. Óriásmolekulák izotermális, izobár és elegendően híg bináris oldatát tételezzük fel, amely töltésmentes, nem hat rá külső erőter és nem zajlik le benne kémiai reakció. A laboratóriumi koordináta rendszerben a molekulák diffúziós együtthatója

$$D = L \left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{T,P}, \quad (3)$$

ahol  $L$  az Onsager féle fenomenologikus csatolási állandó [5, 6],  $\mu$  és  $c$  az oldott óriásmolekulák kémiai potenciálja és moláris koncentrációja. A csatolási állandót az alábbi kifejezés definiálja:

$$L = \frac{(1 - \phi)c}{N_A f}, \quad (4)$$

amelyben  $N_A$  az Avogadro szám,  $\phi$  a molekulák térfogati törtje és  $f$  a sűrűlási együtthatója. Nem-ideális oldatban  $\mu = \mu^0 + RT \ln yc$ , és a kémiai potenciál koncentráció szerinti parciális deriváltja a következő alakra hozható:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{T,P} = \frac{RT}{c} \left[1 + c \left(\frac{\partial \ln y}{\partial c}\right)_{T,P}\right]. \quad (5)$$

Végtelen hígításban az aktivitás koncentráció szerinti parciális deriváltja az ozmotikus nyomás  $B_2$  második viriál-együtthatójával egyenlő, amely viszont – tömör gömbök esetében – arányos az oldott anyag parciális moláris térfogatával [7]:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \ln y}{\partial c}\right)_{T,P} = B_2 = K_t V. \quad (6)$$

Az  $f$  sűrűlási együttható is a koncentráció függvénye, amely híg oldatban szintén közelíthető a  $c$  koncentráció hatványsorával. Figyelembe véve hogy  $\phi = Vc$  és bevezetve a  $\lim_{c \rightarrow 0} f = f_0$  jelölést, lineáris közelítésben

$$\frac{(1 - \phi)}{f} = \frac{1}{f_0} [1 - K_f \phi] = \frac{1}{f_0} [1 - K_f Vc]. \quad (7)$$

A (3)-(7) egyenletek alapján a  $D$  diffúziós együtthatóra a következő kifejezésre jutunk:

$$D = \frac{k_B T}{f_0} [1 + (K_t - K_f) \phi + o(\phi^2)] \approx D_0 [1 + K_D \phi + o(\phi^2)]. \quad (8a)$$

Annak érdekében, hogy a dinamikus és sztatikus szórással kapott eredmények (lineáris) koncentráció-függéséből további információhoz jussunk, a (8a) egyenletben  $\phi$ -t a  $\text{g/cm}^3$  egységekben megadott  $\hat{c} = c - c_M$  koncentrációval, a  $V$  parciális moláris térfogattal és az  $M$  móltömeeggel fejezzük ki:

$$D \approx D_0 \left[1 + K_D \frac{V}{M} \hat{c} + o(\hat{c}^2)\right] = D_0 \left[1 + S_D \hat{c} + o(\hat{c}^2)\right]; \quad (8b)$$

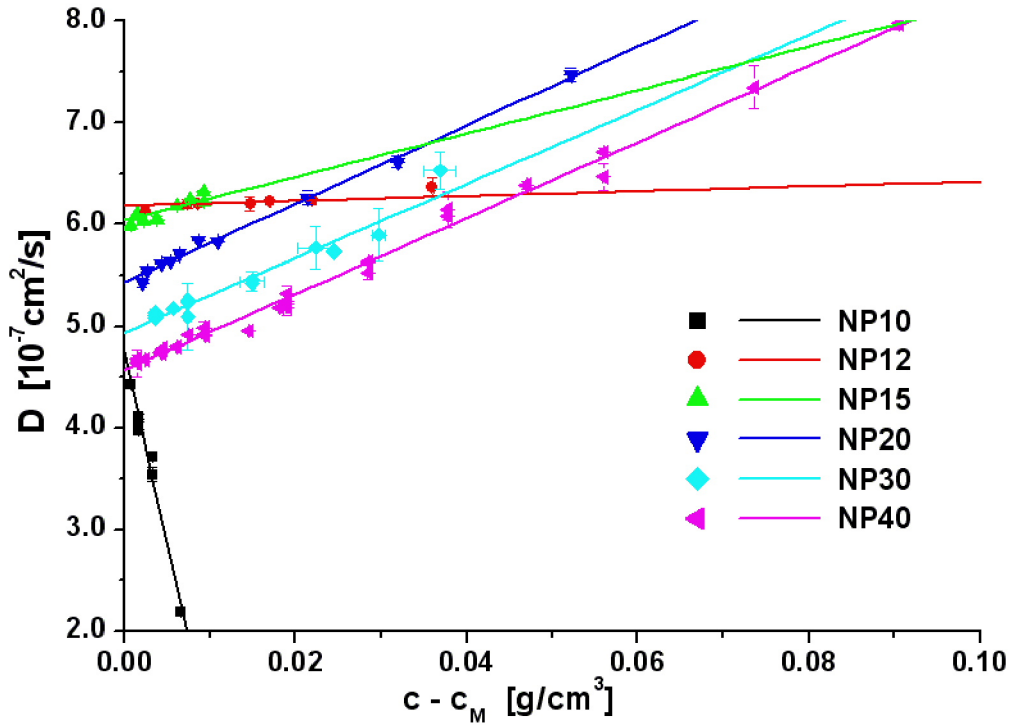
a térfogati tört, illetve a  $\hat{c}$  koncentráció függvényében ábrázolt eredmények meredeksége között a  $K_D = S_D M/V$  összefüggés teremt kapcsolatot.

A gömbre érvényes Stokes-közelítés eredményeként  $f^0 = 6\pi\eta R_h$ , ahol  $\eta$  a közeg viszkozitása és  $R_h$  a gömbsugár. Ezt az eredményt a  $D_0 = k_B T/f_0$  formulába behelyettesítve, a jól ismert Einstein relációt kapjuk:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0}. \quad (9)$$

Ismeretlen alakú részecske esetében  $R_h$  tájékoztató jellegű adat: jelentése annyi, hogy a részecske úgy diffundál, mint egy  $R_h$  sugarú gömb.

A diffúziós együtthatók a koncentráció-függése a 4. ábrán látható. Minden egyes adatsor egyenest definiál; a belőlük származtatott adatokat a 2. táblázatban tüntettük fel.



4. ábra. A vizsgált rendszerekből származó diffúziós együtthatók koncentráció-függése és az illesztett egyenesek.

A 4. ábrán látható  $D(\hat{c})$  függvények figyelemre méltó tulajdonsága, hogy a rendszer átlagos EO-számával az egyenesek meredeksége jelet vált, azaz



a micelláris rendszert meghatározó kölcsönhatások jellege változik az etoxilánc hosszával: az NP10-es anyagtól származó adatok negatív, az NP15-östől származóak határozottan pozitív meredekségű egyeneset határoznak meg; a közbenső, NP12-es anyagnál a meredekség egy kis, nullához közeli pozitív szám. Megállapítható, hogy a kölcsönhatások megváltozása a micellák szerkezeti változását is magával vonja: jól tükrözi ezt a körülményt az NP10-es micellák diffúziós állandójának és hidrodinamikai sugarának anomális viselkedése.

2. táblázat. A dinamikus mérésekből származtatott paraméterek értékei.

Anyag	$10^7 D_0$ [cm <sup>2</sup> /s]	$10^7 R_h$ [cm]	$S_D$ [cm <sup>3</sup> /g]	$K_D$ dim.less
NP10	4.704±0.086	4.528±0.083	-78.24±5.84	-84.77±6.33
NP12	6.128±0.016	3.476±0.009	1.00±0.14	1.10±0.15
NP15	6.041±0.025	3.526±0.014	3.53±0.97	3.90±1.07
NP20	5.433±0.017	3.920±0.012	7.10±0.16	8.07±0.18
NP30	4.937±0.041	4.314±0.036	7.41±0.48	8.51±0.55
NP40	4.534±0.028	4.698±0.029	8.44±0.20	9.80±0.23

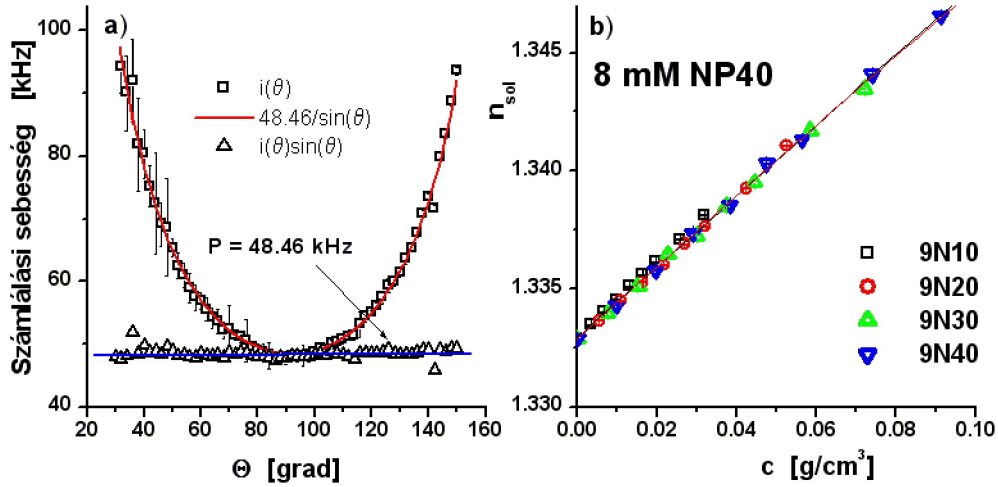
## Sztatikus fényszóráskísérletek eredményei

A sztatikus fényszóráskísérletek primer kísérleti információját az oldat által szórt fény  $i_{sol}(\vartheta)$  szögeloszlása képezi, amely a szórési térfogat  $1/\sin(\vartheta)$  szögfüggésének következtében elveszti izotróp tulajdonságát. A primer szögeloszláshoz a  $p_{sol}/\sin(\vartheta)$  függvény illesztésével az  $i_{sol}(\vartheta)\sin(\vartheta)$  szorzat állítja vissza az izotróp szögeloszlást; a  $p_{sol}$  paraméter azt az átlagértéket adja, amely körül az izotróp eloszlás ingadozik. A relatív szórt intenzitást az  $I_{sol} = p_{sol}/I_0$  hányados definiálja, ahol  $I_0$  a beeső fényaláb monitor intenzitása. A viszonyokat a 5a. ábra szemlélteti.

A redukált  $R_{sol}$  szórési intenzitás abszolút egységekben az

$$R_{sol} = \frac{I_{sol} - I_b}{I_{tol}} \left( \frac{n_{sol}}{n_{tol}} \right)^2 R_{tol} \quad (10)$$

egyenletből határozható meg. Az egyenletben  $I_b$  és  $I_{tol}$  az oldószer és a toluol sztenderd relatív intenzitása,  $n_{sol}$  és  $n_{tol}$  az oldat és a toluol törésmutatója,  $R_{tol} = 1.312 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  a toluolra vonatkozó Rayleigh hányados.



5. ábra. 8 mM/dm<sup>3</sup> koncentrációjú NP40 oldat által szórt fény intenzitásának szögeloszlása ( $\square$ ); az illesztett térfogatkorrektíós  $P/\sin(\theta)$  függvény,  $P = 48.46 \pm 0.12$  kHz (vörös vonal); a helyreállított izotróp szögeloszlás ( $\triangle$ ) (a).

A  $\hat{c}$  koncentrációjú oldattól származó  $R_{sol}$  abszolút intenzitás a szóró részecskék átlagos koncentráció ingadozásához kapcsolható, ami az alábbi összefüggéshez vezet [7]:

$$\frac{K\hat{c}}{R_{sol}(\hat{c})} = \frac{1}{M_{scat}} + 2B_2\hat{c} + 3B_3\hat{c}^2 + \dots = \frac{1}{M_{scat}} \left[ 1 + 2B_2M_{scat}\hat{c} + 3B_3M_{scat}\hat{c}^2 \dots \right], \quad (11)$$

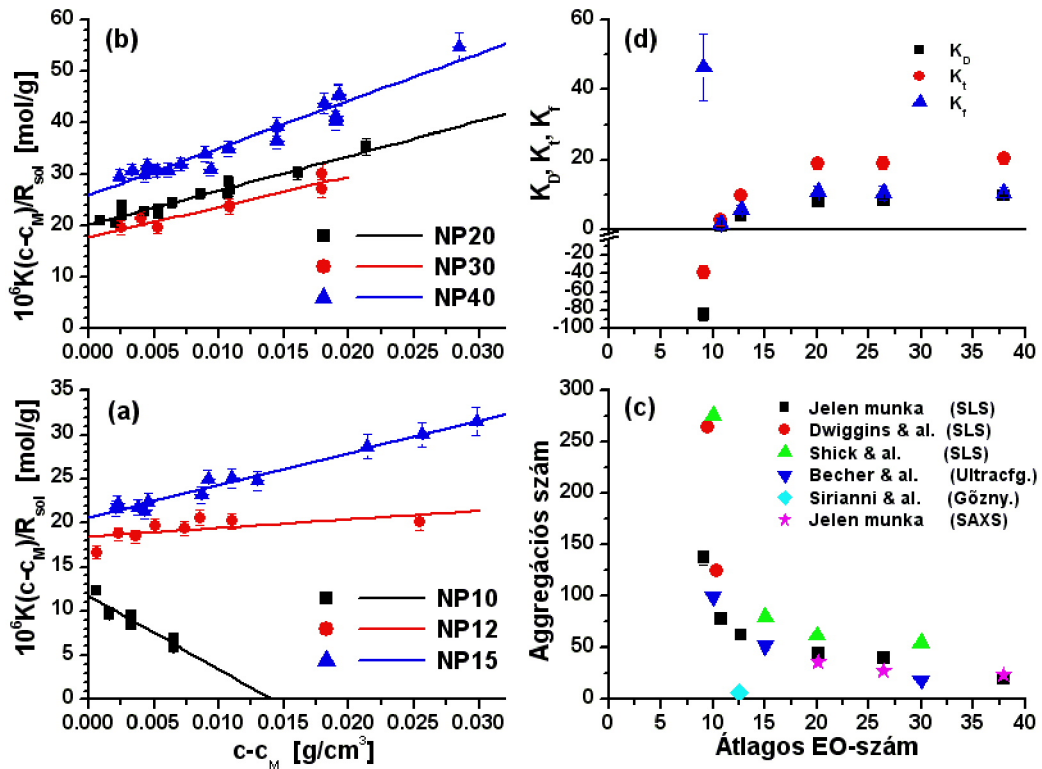
ahol  $K$  a szórási (optikai) kontraszt,  $M_{scat}$  a szóró részecskék moláris tömege,  $B_2$  and  $B_3$  a második és harmadik ozmotikus viriál-együttható. Konvencionálisan a  $\hat{c}$  koncentráció g/cm<sup>3</sup> egységekben van megadva. A szórási kontraszt alakja

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda^4} \left( \frac{dn_{sol}}{d\hat{c}} \right)^2 \quad (12)$$

és mol/g egységekben van kifejezve. A (12) egyenletben  $n_0$  az oldószer törésmutatója; az oldat törésmutatójának az egységnyi koncentrációra eső  $dn_{sol}/d\hat{c}$  növekményét a kísérleti  $n_{sol}(\hat{c})$  függvények kvadratikus interpolációjával határoztuk meg [3].

Az NP<sub>x</sub>, x= 10, 20, 30 és 40 jelzetű etoxilált nonil-fenolok különböző koncentrációjú vizes oldataiban meghatározott törésmutató koncentráció-függése az 5b ábrán látható. A g/cm<sup>3</sup> egységekben megadott koncentráció függvé-

nyében valamennyi rendszerben meghatározott kísérleti pont jó közelítésben ugyanazon egyenes mellett helyezkedik el. Tekintettel arra, hogy az egyes anyagok széles tömegeloszlású homológ komponensek keverékei, a megfigyelt jelenség annak a tulajdonságnak az empirikus alátámasztása, hogy az oldatok törésmutatója független az oldott anyag összetételétől. Ennek a függetlenségnek a következménye, hogy a (11) egyenlet jobboldalán szereplő  $M_{scat}$  mennyiség a szóró részecskék átlagos móltömegének tekinthető.



6. ábra.  $K(c - cmc)/R_{sol}$  függése az oldatkonzentrációtól az illesztett egyenesekkel NP10, NP12 és NP15 (a) valamint NP20, NP30 és NP40 jelzetű etoxilált nonil-fenolokban (b).

A  $K\hat{c}/R_{sol}(\hat{c})$  mennyiséget az oldatkonzentráció függvényében a 6. ábrán szemléltetjük. A konfúzus ábrázolás elkerülése céljából az NP10, 12 és 15 jelzetű anyagok eredményét a 6a., az NP20, 30 és 40 jelzetűekét pedig a 6b ábrán különítettük el. Minden egyes anyagtól származó adatcsoport egyenest határoz meg amelyeknek y-tengelymetszete az  $1/M_{scat}$  reciproknak a móltömeget

határozza meg; az oldott anyagok móltömegével számolt  $M_{scat}/M$  hányados adja meg a micellák  $n_{agg}$  (átlagos) aggregációs számát.

Az illesztett egyenesek meredeksége hasonlóan viselkedik a diffúziós adatokhoz illesztettekével; a 6a ábrán elkülönített adatok esetében a meredekségek jelváltása azonban sokkal szembeszökőbben demonstrált. A dinamikus és a sztatikus adatok összehasonlíthatósága érdekében a (11) egyenlet jobb oldalán álló kifejezést átrendezzük:

$$\begin{aligned} \frac{K\hat{c}}{R_{sol}(\hat{c})} &= \frac{1}{M_{scat}} \left[ 1 + 2B_2 M_{scat} \hat{c} + \dots \right] = \frac{1}{M_{scat}} \left[ 1 + 2S_t \hat{c} + \dots \right] \\ &= \frac{1}{M_{scat}} \left[ 1 + 2S_t \frac{M}{V} \phi + \dots \right] = \frac{1}{M_{scat}} \left[ 1 + 2K_t \phi + \dots \right]. \quad (13) \end{aligned}$$

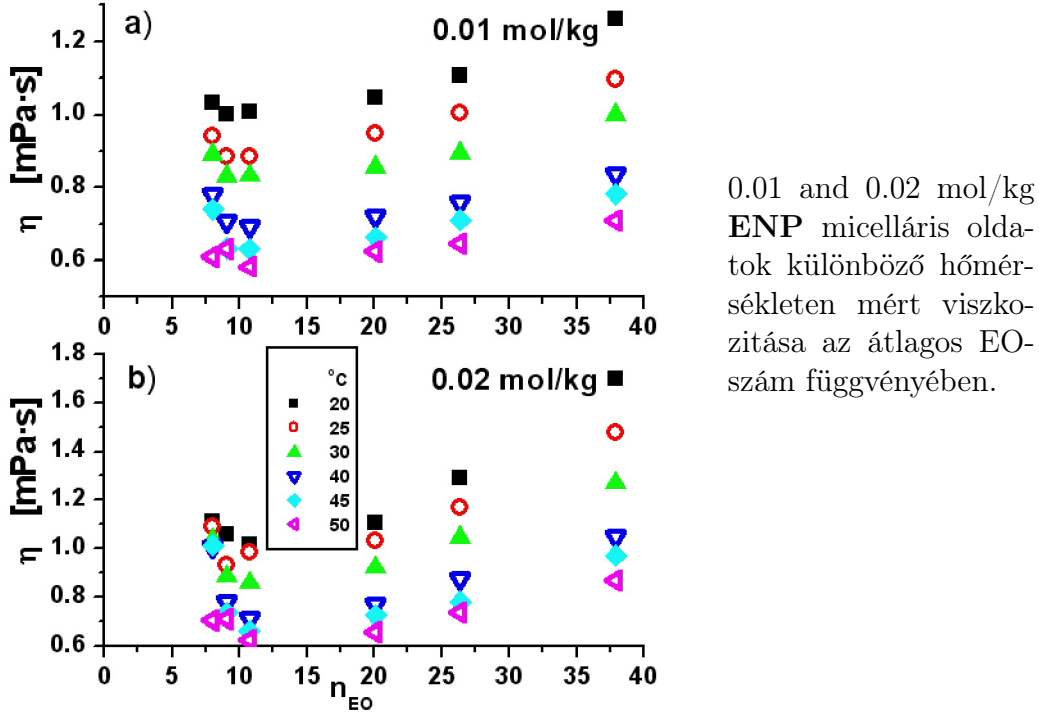
A kapott eredményt a (8a) egyenlettel összehasonlítva látható, hogy az  $S_t M/V$  mennyiség egyenértékű a dinamikus eredmények értelmezésénél használt  $K_t$  dimenziómentes második viriál-együtthatóval. Ebből következik, hogy a dinamikus és sztatikus mérésekhez illesztett egyenesek meredekségének összehasonlításával meghatározható a szóró részecskék  $f$  sűrűlási tényezőjének térfogati törttel megadott koncentrációfüggését meghatározó  $K_f$  együttható:  $K_f = K_t - K_D$ .

3. táblázat. Szatikus fényszórással meghatározott paraméterek: a micellák reciprok móltömege ( $1/M_{scat}$ ), az átlagos aggregációs szám ( $n_{agg}$ ); az illesztett egyenesek reciprok koncentráció egységben ( $S_t$ ) és dimenziómentes formában ( $K_t$ ) kifejezett meredeksége, valamint a sűrűlási tényező térfogati törttel kifejezett hatványsorában a lineáris tag ( $K_f$ ) együtthatója.

Anyag	$10^5/M_{scat}$ [mol/g]	$n_{agg}$	$S_t$ [cm <sup>3</sup> /g]	$K_t$ dim.mentes	$K_f = K_t - K_D$ dim.mentes
NP10	1.168±0.059	138±7	-35.39±6.57	-38.34±7.11	46.43±9.52
NP12	1.844±0.057	78±6	2.64±1.42	2.90±1.56	1.80±1.57
NP15	2.066±0.057	62±2	8.85±0.51	9.78±0.56	5.88±1.21
NP20	2.016±0.059	45±1	16.70±1.29	19.00±1.47	10.92±1.48
NP30	1.780±0.092	41±2	16.61±1.60	19.09±1.84	10.58±1.92
NP40	2.601±0.081	20±1	17.62±1.27	20.45±1.47	10.65±1.49

Az aggregációs számokat a 6c ábrán hasonlítjuk össze az irodalomban közölt (sztatikus fényszórás, [8, 9]; ultracentrifuga: [10]; gőznyomásmérés:

[11]), valamint a saját kisszögű röntgenszórás kísérleteinkből kapott eredményekkel. Leszámítva a gőznyomásmérési módszert, a közölt adatok trendje kiváló egyezést mutat; – annak a ténynek a fényében, hogy az irodalmi adatok évtizedesek, az eltérések nem jelentősek.



7. ábra.

A 2. és 3. táblázatból kigyűjtöttük a vizsgált rendszerekre vonatkozó  $K_D$ ,  $K_t$  és  $K_f$  adatokat, és azokat a 6d ábrán az EO-szám függvényében ábráztuk. Közülük  $K_f$  két lényeges információt hordoz: (i) a sűrűlási együttható fizikai tulajdonságai miatt minden esetben pozitívnak kell lennie – amely feltétel teljesedik; (ii) a viszkozitással arányos  $f = f_0[1 + K_f\phi]$  mennyiségnek az EO-szám függvényében ugyanott várható a minimumhelye, ahol a  $K_f$  együtthatónak. Az ENP anyagokon a hőmérséklet és a koncentráció függvényében mért viszkozitás adatainkat foglalja össze a 7. ábra, amelyen az adatok minimumhelye az NP12 jelzetű anyag 10.7-es átlagos EO-számánál található.

# Diffúziós együttható meghatározása gradiens-NMR technikával

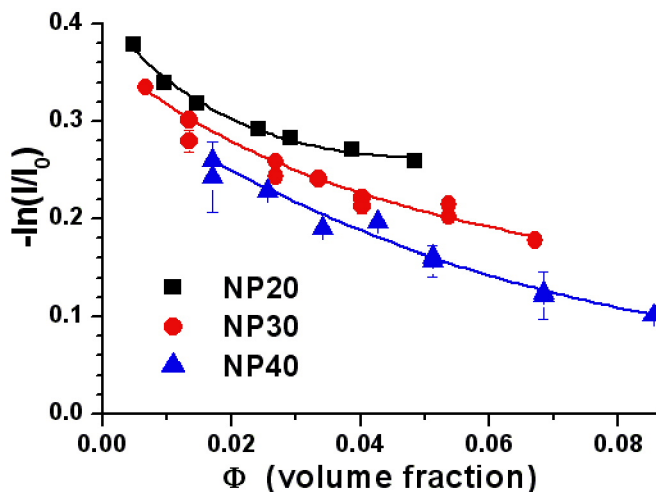
## A diffúzió mérése PFG (Pulsed Field Gradient) STE (Stimulated Spin Echo) módszerrel

A  $D$  diffúziós együttható mérése NMR-rel azon alapszik, hogy a berendezés állandó mágneses terének  $z$  irányához képest  $90^\circ$ -os irányban alkalmazott impulzusszerű gerjesztéssel az állandó tér irányában elhelyezett mintatartó csőben a vizsgált részecskék NMR-aktív atommagjainak (esetünkben ezek a protonok)  $z$ -koordináta szerinti pozícióját megjelöljük. Ennek alapja az u.n. Hahn-echo kísérlet, amelyben a  $z$ -tengely mentén fáziskódolást hozunk létre egy rövid  $\delta$  ideig tartó  $G$  nagyságú gradiens-impulzus alkalmazásával. A  $\Delta$  időtartamú, véletlen bolyongás következtében helyet cserélő molekulák rontják a fáziskoherenciát azon a helyen, ahová érkeznek. A fáziskoherencia romlásának mértékét jellemző nagyfrekvenciás jel intenzitását, amely a mérés technika hatékonyságát befolyásoló paraméterek mellett a tanulmányozott részecskék diffúziós állandójától valamint a gradiens jel erősségétől függ, az alábbi egyenlet jellemzi:

$$I = I_0 f \exp\left(-\gamma^2 G^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) D\right), \quad (14)$$

ahol  $I_0$  a gradiens nélkül mért jel intenzitása,  $f$  a vizsgált részecskék mágneses relaxációját illetve a megfigyelési technikára jellemző (időzítési) paramétereket tartalmazó függvény,  $\gamma$  a giromágneses állandó.

A méréseket az NP20, 30 és 40 jelzetű anyagok  $c = 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$  és  $0.05 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú oldatain 298 K-en végeztük el egy BRUKER DRX400 típusú berendezésen a Debreceni Egyetem Kolloid- és Környezetkémiai Tanszékén. Mérés technikai okokból a normálvízes oldatok  $\sim 1\%$  nehézvizet tartalmaztak.  $G$  maximális értéke 50 Gauss/cm, a  $\Delta$  és  $\delta$  paraméterek karakterisztikus értéke 100, illetve 5 ms. A rögzített paraméterek mellett a (14) egyenletben az exponenciális függvény argumentuma az adott koncentrációjú oldatban észlelt  $D$  diffúziós együtthatóval arányos; a  $-\ln I/I_0$  mennyiséget az oldott anyag térfogati törtjének függvényében a 8 ábrán rajzoltuk fel.



Az NP20, 30 és 40 jelzett anyagok diffúziós állandója az oldott anyag térfogati törtségének függvényében, az illesztett függvényekkel.

8. ábra.

Ellentétben a dinamikus fény- és neutronszeréssel, amelyekben a besugárzó és a vizsgált részecskék *lokális, rövid időtartamú* kölcsönhatását elemezve vonunk le következtetést a vizsgált részecske diffúziós viselkedésére, az NMR-es vizsgálatok 50-100 ms-os megfigyelési ideje makroszkopikus időtartamúnak tekinthető (pl. a dinamikus fényszórásban szerepet játszó sűrűségfluktuációk élettartamához képest), melynek során a makromolekulák nagy valószínűséggel közvetlen kontaktusba kerülnek és akadályozzák az egymás mozgását. Ennek következménye a 8. ábrán látható koncentrációfüggés.

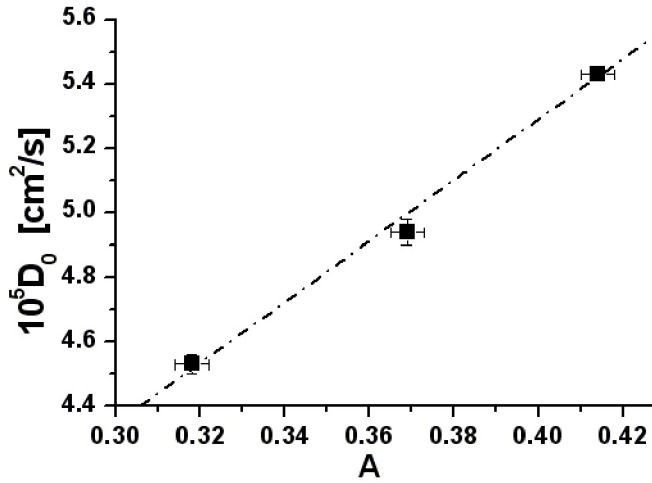
Kisméretű molekulák esetében a jelenséget kielégítően meg lehetett magyarázni pusztán geometriai feltevésekkel: az akadályozott és a szabad diffúzió  $D'$  és  $D$  együtthatói között a  $D' = D/(1 + \phi/2)$  összefüggést találták [12, 13], amely kielégítően leírja a kísérleti eredmények koncentrációfüggését.

Makromolekulák esetében a kölcsönhatási potenciál figyelembe vétele elkerülhetetlen; merev gömbök obstrukciós tulajdonságának jellemzésére a  $D' = D[1 - 2.11\phi + O(\phi^2)]$  egyenletet vezették le [14]. Esetünkben ez a feltétel nem áll fent: ilyenkor a  $D' = D/(1 + B\phi)$  formula használatát javasolják, amelyet  $-\ln I/I_0 = A/(1 + B\phi)$  formában alkalmaztunk. Ebben a reprezentációban  $A$  arányos a végtelen hígításhoz tartozó  $D$  diffúziós együtthatóval. Az empirikus formula azonban olyan eredményekre vezetett, amelyek ellentmondtak a fizikai képnek és a fényszórásból kapott eredményeknek (az oldott anyag típusától függetlenül,  $A$ -ra a hibahatáron belül azonos eredményeket kap-

tunk). A megoldást az jelentette, hogy az általánosított empirikus formula nevezőjében a térfogati tört négyzetét is figyelembe vettük:

$$\ln \left[ \frac{I}{I_0} \right] \approx \frac{A}{1 + B\phi + C\phi^2}; \quad (15)$$

az illesztett empirikus görbék jól illeszkednek a 8. ábra kísérleti pontjaira. Az  $A$  paraméter értékeinek függvényében a 9 ábrán felrajzoltuk a dinamikus fényszórással ugyanazon rendszerekben meghatározott, végtelen hígításhoz tartozó  $D_0$  adatokat, amelyekhez kiválóan lehetett egyenest illeszteni. Az empirikus obstrukciós görbe paramétereit a 4. táblázatban adjuk meg. Figyelemre méltó az  $A$  paraméter  $\sim 1\%$ -os relatív hibája.



Az NP20, 30 és 40 jelzetű micellák NMR-rel és dinamikus fényszórással meghatározott diffúziós állandóinak korrelációja.

9. ábra.

4. táblázat.

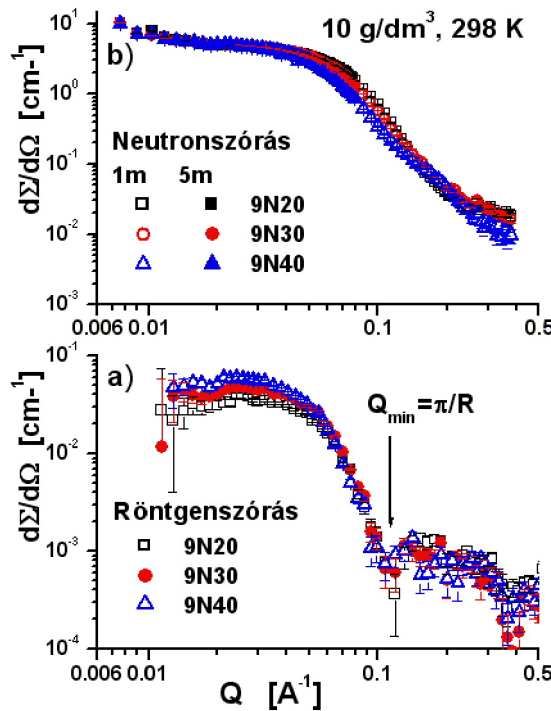
Anyag	A	B	C
NP20	$0.4137 \pm 0.0035$	$22.99 \pm 1.13$	$-229.5 \pm 20.7$
NP30	$0.3669 \pm 0.0038$	$16.37 \pm 0.98$	$-16.0 \pm 2.42$
NP40	$0.3177 \pm 0.0039$	$10.45 \pm 0.90$	$167.5 \pm 7.6$



## Kisszögű szórás alkalmazása az ENP micelláris oldatokban

A sztatikus fényszórás a  $D$  átmérőjű szóró részecskét mindaddig pontszerűnek tekinti, amíg az átmérő és a fény  $\lambda$  hullámhossza között a  $\lambda/20 \geq D$  egyenlőtlenség fennáll. Az alkalmazott lézer hullámhossza  $\lambda \sim 630$  nm, a részecskeátmérőt a hidrodinamikai sugár kétszeresének tekintve, valamennyi rendszer esetében a  $630/20 = 31.5 \gg 2R_h$  nm feltétel teljesedik (l. a 2. táblázatban felsorolt  $R_h$  adatokat), akkor is, ha a mondott módon az átmérőt némileg alábecsüljük.

Az ENP micellák hidrodinamikai sugara lényegesen nagyobb, mint a kisszögű röntgenszórásban alkalmazott  $\sim 1.6$  Å, illetve a neutronszerzésben használatos  $\sim 3 - 10$  Å hullámhossz. A kisszögű szórás tehát az ENP micellák belső szerkezetének a letapogatására is alkalmas módszer, legalábbis elvben.



A nehézséget a micelláris kontraszt geometriai eloszlásának a modellezése jelenti: ez szükséges a spektrumok illesztéséhez. A 10a. ábrán mindhárom röntgenspektrum  $Q_{\min}$  minimumhelye hasonló átlaggömb-méretet ( $\sim 30$  Å) sugall, miközben az aggregációs számok szignifikánsan,  $\sim 100\%$ -al különböznek (l. a 3. táblázatban a sztatikus fényszórás eredményeit). Zavart okoz továbbá, hogy az azonos rendszeren mért neutronspektrumokban (10b. ábra) ez a szerkezet nem tükröződik.

10. ábra. NP20, 30 és 40 jelzetű anyagok 10 g/dm³-es normál- és nehézvízes oldataiban mért kisszögű röntgen- (a) és neutronszerzési (b) spektrumok.

## Kisszögű szórás

A makromolekuláktól származó kisszögű spektrumok értelmezése során a molekula szórási kontrasztjának geometriai eloszlását – a módszer rossz térbeli felbontására alapozva – rendszerint folytonos függvénnyel vagy folytonos függvények szakadásos sorozatával (többrétegű modellek) írják le.

Az ilyen alapon kidolgozott, különböző, modellek sikertelen alkalmazása után az AB típusú polimermicellákra (ú.n. hajjas micellákra) kidolgozott modell illesztésével próbálkoztunk, amelyben a szerzők a hidrofíll polimerláncokat független Gauss-láncként kezelik [15] és amelyet hosszú polimerláncok esetében mi is sikerrel használtuk [16]. Ennek a modellnek a sikertelen illesztése valószínűleg az etoxiláncok (oligomerek) viszonylagos rövidségének volt a következménye.

A sikertelen illesztési kísérletekből az ENP micellák szerkezetének simulációjában reméltük a kiutat megtalálni. Ennek megalapozásként kidolgoztuk a makromolekuláktól származó szórási intenzitás molekuláris modelljét.

### A makromolekulák kisszögű szórásának molekuláris modellje

A molekuláris modell első lépésében meghatározzuk a makromolekuláris adatokból származó  $A(Q)$  szórt amplitúdót:

$$A(Q) = \sum_{j=1}^W b_j^{\{s\}} \exp[i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j] + \sum_{k=1}^M \exp[i\mathbf{Q}\mathbf{R}_k] B_k^{\{m\}}(Q) = A^{\{s\}}(Q) + A^{\{m\}}(Q), \quad (16a)$$

ahol az első szumma az oldószertől származó  $A^m(Q)$  szórási amplitúdót definiálja, amelyben  $W$  az oldószermolekulák száma,  $b_j^{\{s\}}$  és  $\mathbf{r}_j$  a  $j$ -ik oldószermolekula szórási hossza (elemi szórási amplitúdója) és helyzetvektora. A második szumma által meghatározott,  $M$  számú makromolekulától származó  $A^{\{m\}}(Q)$  szórási amplitúdóban  $B_k^{\{m\}}(Q)$  és  $\mathbf{R}_k$  a  $k$ -ik micella által szórt hullám amplitúdója és a micella súlypontjának helyzetvektora; a micellák által szórt amplitúdó alakja:

$$B_k^{\{m\}}(Q) = \sum_{g=1}^G \sum_{\ell=1}^{N_g} b_{k\ell}^{\{g\}} \exp[i\mathbf{Q}\mathbf{q}_{k\ell}^g]; \quad (16b)$$

itt  $G$  a makromolekulát alkotó szubstruktúrák típusának száma,  $b_{k\ell}^{\{g\}}$  és  $\mathbf{q}_{k\ell}^g$  a  $g$ -ik típushoz tartozó  $\ell$ -ik elem szórási hossza illetve a súlyponti koordináta-

rendszerben a hozzá mutató helyzetvektor;  $N_g$  pedig a  $g$ -ik típusú szubstruktúra száma a micellában,  $g = 1, 2, \dots, G$ . Esetünkben  $G = 5$ : a nonil lánc metil- ( $\text{CH}_3$ -) és metilén ( $-\text{CH}_2-$ ) csoportjai, a fenil ( $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$ ) csoport, a közbenső- ( $-\text{CHOCH}-$ ) és a terminális ( $-\text{CHOCH}_2$ ) etoxi csoportok; a típusok számát számát a micelláris magra kirótt kontinuum-tulajdonsággal háromra redukáljuk.

Az oldat [ $\text{cm}^{-1}$ ] egységekben definiált  $d\Sigma(Q)/d\Omega$  szórési hatáskeresztmetszete az egységnyi térfogatból származó szórt intenzitással (a négyzetes – komplex – amplitúdó termodinamikai átlagával) egyezik meg:

$$\frac{d\Sigma(Q)}{d\Omega} = \frac{1}{V} \langle A^*(Q)A(Q) \rangle = \frac{1}{V} \left[ \langle A^{\{s\}*}(Q)A^{\{s\}}(Q) \rangle + \langle A^{\{s\}*}(Q)A^{\{m\}}(Q) \rangle + \langle A^{\{s\}}(Q)A^{\{m\}*}(Q) \rangle + \langle A^{\{m\}*}(Q)A^{\{m\}}(Q) \rangle \right]. \quad (17)$$

A gyakorlatban a makromolekulákra vonatkozó kísérleti információt úgy nyerik ki, hogy az oldat  $d\Sigma(Q)/d\Omega$  szórési hatáskeresztmetszetéből levonják a tiszta oldószer  $d\Sigma(Q)^{\{ps\}}/d\Omega$  hatáskeresztmetszetét. Ez utóbbi mennyiség azonban különbözik a (17) egyenlet jobboldalán a [] zárójelben álló első három átlag összegétől, így a gyakorlatban alkalmazott eljárás csak közelítő pontosságú:

$$\frac{d\Sigma^{\{m\}}(Q)}{d\Omega} = \frac{d\Sigma(Q)}{d\Omega} - \frac{d\Sigma^{\{ps\}}(Q)}{d\Omega} \sim \frac{1}{V} \langle A^{\{m\}*}(Q)A^{\{m\}}(Q) \rangle. \quad (18)$$

Kimutattuk, hogy a közelítés hibája híg oldatokban a makromolekulák térfogati törtjével arányos, amely az általunk vizsgált rendszerekben a szórési spektrum egyes részein  $\sim 1\%$  nagyságrendű torzítást okozhat.

Az ENP micellák szórési kontrasztjának térbeli eloszlását az alábbi egyenlet numerikus szimulációjával határoztuk meg:

$$\frac{d\Sigma^{\{m\}}(Q)}{d\Omega} = M \left[ \langle (\Delta B^{\{m\}}(Q))^2 \rangle + \langle B^{\{m\}*}(Q) \rangle \langle B^{\{m\}}(Q) \rangle S^{\{m\}}(Q) \right], \quad (19)$$

amelyben  $\langle |\Delta B^{\{m\}}(Q)|^2 \rangle = \langle |B^{\{m\}}(Q) - \langle B^{\{m\}}(Q) \rangle|^2 \rangle$  a makromolekuláris amplitúdó átlagos négyzetes ingadozása a  $\langle B^{\{m\}}(Q) \rangle$  átlag körül, és  $S^{\{m\}}(Q) = 1 + \frac{W-1}{V} \int \cos[\mathbf{Q}\mathbf{u}] g^{\{m\}}(|\mathbf{u}|) d\mathbf{u}$  a makromolekulák  $g^{\{m\}}$  párkorrelációs függvényének Fourier-transzformáltja által meghatározott struktúra-faktor.

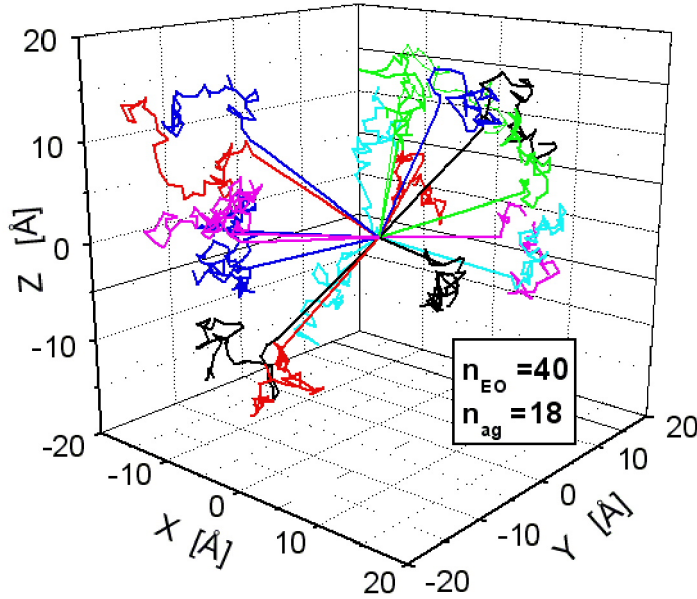
Mivel az alkiláncok alkotta micelláris mag egy mikroszkopikus szénhidrogén cseppnek tekinthető, a szimuláció egyszerűsítése érdekében kontinuum-

nak tételeztük fel, és a micelláris amplitúdót a mag és a héj járuléka bontottuk:

$$B^{\{m\}}(Q) = V^{\{m\}} \frac{\sin(QR^{\{m\}}) - (QR^{\{m\}}) \cos(QR^{\{m\}})}{(QR^{\{m\}})^3} + B_{shell}(Q), \quad (20)$$

ahol  $Q$  a szórási vektor abszolútértéke,  $V^{\{m\}}$  a magtérfogat,  $R^{\{m\}}$  a magsugár,  $B_{shell}(Q)$  a (14) egyenlettel a fenil- és etoxisoportokra definiált összeg.

A szimuláció által egy – reálisan – 18 darab 40 EO-csoportot tartalmazó ENP molekulából aggregálódott micella hidrofil koronájának szerkezetéről készített pillanatfelvételt mutat a 10. ábra:



11. ábra. A szimulált 18 etoxi-lánc térbeli elhelyezkedése a (nem ábrázolt) gömbfelület mentén. Az origóból a láncok kezdetéhez húzott egyenesek érzékeltek a gömbfelület elhelyezkedését.

A kiértékelés során modellezendő másik kritikus mennyiség a micellák struktúra faktora. A struktúra faktort meghatározó párkorrelációs függvény a micellák közti kölcsönhatásokból származtatható. Ionos micellák esetében az intermicelláris kölcsönhatások közel egzakt formában ismertek és a

struktúra faktor analitikus formában előállítható, ami nagyban megkönnyíti a szórási spektrumok kiértékelését.

Nem-ionos micellák esetében az egzaktnak tekinthető kölcsönhatási potenciált "ésszerű" feltételezésekre alapozott formulával kell helyettesítenünk; különösképpen abban az esetben, amikor a hidofil csoportokat hosszú szénláncok alkotják. Úgy gondoljuk, hogy létezik egy olyan  $D_0$  távolság, amelynél a micellák középpontja nem kerülhet közelebb egymáshoz: tehát a középpontjuktól mért  $R_0 = D_0/2$  távolságban a potenciál taszító, értéke  $U(R_0) = \infty$ . Az  $R_0$ -hoz szorosan illeszkedő intervallumban megengedjük, hogy vonzó kölcsönhatás lépjen fel:  $U(R_0) = -a$ , ha  $r \in [R_0, R_0(1+b)]$ ;  $a$  és  $b \ll 1$  pozitív mennyiségek. Az így konstruált kölcsönhatás egy Lennard-Jones típusú potenciál analitikusan kezelhető, de igen durva közelítése [17].

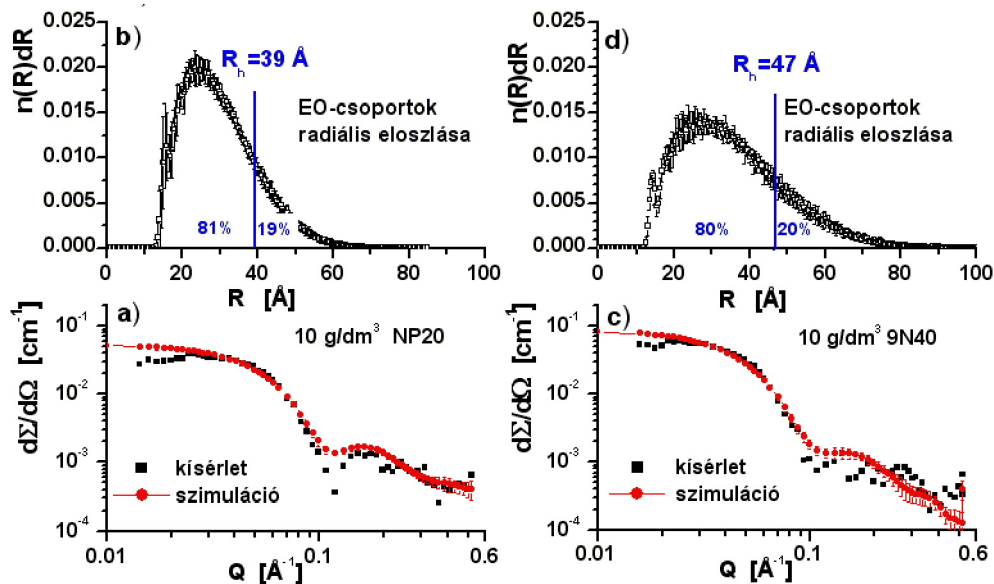
## A kisszögű röntgenszórással kapott eredmények

A kisszögű röntgenszórás kísérleteket az Aarhusi Egyetem Kémiai Intézetében végeztük el, egy általuk módosított NanoSTAR<sup>®</sup> röntgen-diffraktométeren, amely a  $\bar{\lambda} = 1.544 \text{ \AA}$  átlaghullámhosszon  $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  fluxust produkált a mintán. A módosítás következtében a háttér szokatlanul alacsony, a kétdimenziós Bruker AXS HiSTAR<sup>®</sup> detektor teljes felületen mindössze  $< 10 \text{ s}^{-1}$  volt. A monitorintenzitás alapján meghatározott átlagos fluxusingadozás hosszú időtartamra vonatkoztatott relatív értéke is igen kedvezőnek,  $\sim 0.008$ -nak bizonyult. A minta-detektor távolságot egy közbenső elemmel 0.6 méterre bővítettük, a szűk pontszerű diafragma megszabta geometria a kollimációs korrekciót szükségtelenné tette. A szórt intenzitást víz sztenderd alkalmazásával konvertáltuk abszolút egységekbe.

A szimulációs modellt az NP20, 30 és 40 jelzetű anyagok  $10 \text{ g/dm}^3$  koncentrációjú oldatain teszteltük, amelyeknek szórási spektrumait a 8a. ábra mutatja. A modell biztosítja az EO-csoportok radiális eloszlásának a meghatározását is: az eloszlást a dinamikus fényszórással meghatározott hidrodinamikai sugárral összehasonlítva képet kapunk a két módszerrel végzett méretmeghatározás kompatibilitásáról.

Tekintettel arra a körülményre, hogy a Monte-Carlo módszerrel kivitelezett illesztésből a paraméterhibák nem kaphatóak meg, a fentemlített rendszereken hét illesztési sorozatot végeztünk, és a hibákat az eredmények átlagolásával számítottuk ki. Az illesztésre valamint az EO-csoportok radiális eloszlására kapott eredményeket az NP20 és 40 jelzetű anyagok esetében a 12. ábrán tüntettük fel, a szimulált eredményekhez tartozó hibákkal. A ra-

diális eloszlásokon megjelöltük a hidrodinamikai sugarakat: az alkalmazott módszerek elvi különbségeit tekintetbe véve, ezek használhatóan korrelálnak az eloszlásokkal. Az NP20 és NP40 jelzetű anyagok további oldatain is végeztünk kisszög röntgenszórás-kísérleteket, néhány karakterisztikus paraméterre kapott eredményt a 5. táblázatban adunk meg; a  $10 \text{ g/dm}^3$  koncentrációjú oldatok esetében a paraméterhibákkal.



12. ábra. Az NP20 és NP40 jelzetű anyagok  $10 \text{ g/dm}^3$ -es oldatából hét szimulációs sorozat átlagaként kapott eredmények: a szórési spektrumok és illesztett pontok (a,c) valamint az EO-csoportok radiális eloszlása (b,d).

5. táblázat.

Anyag	$c$ [ $\text{g/dm}^3$ ]	$n_{agg}$	$\sigma_{agg}$	$R_0$ [nm]
NP20	2	42.1	1.1	1.59
	5	34.3	2.1	1.45
	10	$36.2 \pm 1.1$	1.1	$1.56 \pm 0.12$
NP30	10	$27.9 \pm 1.9$	1.9	$2.41 \pm 0.43$
NP40	2	41	$< 0.5$	2.07
	10	$23.8 \pm 0.9$	0.1	$2.38 \pm 0.20$

Micelláris paraméterek kisszögű röntgenszórásból: átlagos aggregációs szám ( $n_{agg}$ ), polidiszperzitás ( $\sigma_{agg}$ ) illetve mervegömb-sugár ( $R_0$ ).

## A kisszögű neutronszórással kapott eredmények

A kisszögű neutronszórással az NP20, 30 és 40 jelzetű anyagok  $10 \text{ g/cm}^3$  oldataiból származó diffrakciós spektrumok a 10b. ábrán láthatóak. A röntgen- és neutronszórási spektrumok különbsége részint a röntgen- és neutron kontraszteloszlások különbségének, részint a neutronok széles ( $\sim 18\%$ ) hullámhossz-eloszlásának tulajdonítható. Ez utóbbinak és a kollimációs rendszer paramétereinek következtében olyan kollimációs korrekciót kell alkalmaznunk, amely az értékelő program futási idejét legalább egy, de rossz esetben több mint két nagyságrenddel megnöveli, ami a személyi számítógépen végzett kiértékelést irreálissá teszi. A program elkészítésekor azonban a konformációs problémák megoldása során rájöttünk az illesztésnek arra a tulajdonságára, hogy a feltehetően forgási ellipszoid alakú micelláris mag esetében a kisszögű szórás megszabta kísérleti feltételek miatt nem lehetséges eldönteni, hogy az elnyújtott, vagy összenyomott ellipszoid. A régebbi munkáinkból származó adatok felhasználásával készült munkát a *Langmuir*-ban közöltük.

## A kutatási eredmények összefoglalása

A kutatásaink során sokoldalú vizsgálat alá vettük az etoxilált nonil-fenolok nagy gyakorlati jelentőséggel rendelkező anyagcsoportját, amelyről az irodalomban nagyon kevés közlemény jelent meg, és amelyet modern kísérleti technikákkal nem vizsgáltak, vagy ha vizsgáltak, az eredményeket nem közölték. A különböző módszerekkel kapott eredmények egymást erősítve adnak képet az ENP micellák struktúrájáról és diffúziós tulajdonságairól. Részletesen:

- 1 Az etoxi-homológok keverékéből álló ENP anyagok vizes oldatainak sűrűségmérési adatait analizálva empirikus kapcsolatot teremttünk az oldat sűrűsége, moláris koncentrációja valamint az átlagos etoxiszám között, amelyet egy szigorú modell közelítő alkalmazásával igazoltunk. Az empirikus formula lehetővé teszi, hogy ismert összetételű ENP anyagok vizes oldatainak sűrűségét – az etoxiszámra és a koncentrációra kiszabott nem túl szigorú feltételek teljesezése esetén – mérés nélkül is kielégítő pontossággal meghatározzuk.

A témát nemzetközi konferencián poszterként bemutattuk; elkészítettünk továbbá egy hosszabb és egy rövid kéziratot, amelyek

közül az egyiket a közeli jövőben közlésre beküldjük.

- 2 Dinamikus fényszórással meghatároztuk valamennyi vizsgált ENP anyag diffúziós együtthatóját az oldatkoncentráció függvényében, a koncentrációfüggésből kiszámítottuk a végtelen hígításhoz tartozó diffúziós együtthatót, amelyből meghatároztuk a micellák hidrodinamikai sugarát.
- 3 Szimultán a dinamikus vizsgálatokkal, ugyanazon a rendszeren rögzítettük a sztatikus fényszórás szögfüggését, és a koncentrációfüggésből kiszámítottuk a micellák aggregációs számát.
- 4 A két fényszórási technikával kapott adatok koncentrációfüggését leíró egyenesek meredekségéből meghatároztuk a micellák második viriál-együtthatóját. Levontuk továbbá azt a következtetést, hogy a micellák sűrűlási együtthatójának az NP12-es anyag esetében minimuma van: a korábbi viszkozitásméréseink igazolták a következtetés helyességét.
- 5 Megmutattuk, hogy a dinamikus fényszórással és NMR technikával meghatározott diffúziós együtthatók ekvivalensek.
- 6 Elkészítettük a makromolekuláris oldatokból származó kisszögű szórás molekuláris szintű elméletét, amelyet nemzetközi konferencián ismertettünk. Az elmélet alapján szimulációs modellt dolgoztunk ki – és programoztunk be – az ENP micelláktól származó kisszögű szórási spektrumok értelmezésére. Az eljárást az NP20, 30 és 40 jelzetű anyagok  $10 \text{ g/dm}^3$  koncentrációjú oldatain mért kisszögű röntgenspektrumok kiértékelésével ellenőriztük. A kapott aggregációs számok kiváló egyezést mutatnak a sztatikus fényszórással kapott eredményekkel.

A szimulációs módszer lehetővé tette az EO-csoportok térbeli (radiális) eloszlásának meghatározását, amelyek összhangban állnak a dinamikus fényszórásból kapott hidrodinamikai sugarakkal. Az eredményeket nemzetközi konferencián orális előadásban prezentáltuk, a konformációs vizsgálatokkal kapcsolatosan nemzetközi folyóiratban jelentettünk meg közleményt.



## Hivatkozások

- [1] P. Becher. In M.J. Schick, editor, *Nonionic Surfactants*, page 478. Marcel Dekker, New York, 1967.
- [2] Z. Bedő, E. Berecz, and I. Lakatos. *Colloid Polym. Sci.*, 264:267, 1986.
- [3] P. Blanco, P. Polyakov, M. Mounir Bou-Ali, and S. Wiegand. *J. Phys. Chem. B*, 112:8340, 2008.
- [4] B.J. Berne and R. Pecora. *Dynamic Light Scattering*. John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [5] L. Onsager. *Phys. Rev.*, 37:405, 1931.
- [6] L. Onsager. *Phys. Rev.*, 38:2265, 1931.
- [7] C. Tanford. *Physical Chemistry of Macromolecules*. John Wiley & Sons, New York, 1961.
- [8] P. Becher. *J. Colloid Sci.*, 16:49, 1961.
- [9] M.J. Schick, S.M. Atlas, and F.R. Eirich. *J. Phys. Chem.*, 66:1326, 1962.
- [10] C.W. Dwiggins Jr. and R.J. Bolen. *J. Phys. Chem.*, 65:1787, 1961.
- [11] A.F. Sirianni and R.D. Coleman. *Can. J. Chem.*, 58:1027, 1954.
- [12] G.M. Bell. *Trans. Faraday Soc.*, 60:1752, 1965.
- [13] B. Jönsson, H. Wennerström, P.G. Nilsson, and P. Linse. *Colloid Polym. Sci.*, 264:77, 1986.
- [14] J.K.G Dhont. *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [15] J.S. Pedersen and M.C. Gerstenberg. *Macromolecules*, 29:1363, 1996.
- [16] S. Vass, Pedersen J.S., Klapper M., and E. Rétfalvi. *Physica B*, 385-386:759, 2006.
- [17] C. Robertus, W.H. Philipse, J.G.H. Joosten, and Y.K. Levine. *J. Chem. Phys.*, 90:4482, 1989.