



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem  
Fizikai Kémia Tanszék

# LAMELLÁS FOLYADÉKKRISTÁLYOS RENDSZEREK

Ph.D. értekezés tézisei

Készítette:

**Horányi Tamás**

Témavezető:

**Dr. Pálinkás János**

egyetemi docens

Budapest  
2004

## BEVEZETÉS

A felületaktív anyagokból kialakuló liotróp folyadékkristályos rendszereknek – és közülük is a lamelláris folyadékkristályoknak – egyre nagyobb szerep jut a kozmetikumokban, valamint a háztartásvegyipari és a gyógyszeripari termékekben. Alkalmazásuk számos előnnyel jár: (i) megnövekszik a termék stabilitása; (ii) az intercelluláris tér felépítéséhez hasonló réteges szerkezet alakul ki, amely elősegíti a bőr hidratációját és lassítja a bőr kiszáradását; (iii) illetve kedvező bőrpenetrációt biztosít több biológiailag aktív molekula számára, stb.

A szaruréteg (*stratum corneum*) elhalt sejtjei között lamellás szerkezetű folyadékkristályos védőréteg (*barrier*) van jelen, amely védi a bőrt a kívülről érkező, mind poláris, mind apoláris anyagok káros hatásaitól. Az egyetlen komponens a víz, amely viszonylag szabadon, de szabályozottan járhat át a rétegek között. A megfelelően magas víztartalom a szép és egészséges bőr záloga. Ez a folyadékkristályos védőréteg sok komponensből álló, rendkívül bonyolult, nehezen tanulmányozható rendszer.

Az általam vizsgált etoxilált zsíralkoholok (C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub> szénláncosság, 4-9 etoxiláltsági fok) a kozmetikai készítmények általánosan és igen gyakran alkalmazott emulgeátorai. Ezek tömény, vizes lamelláris folyadékkristályos oldataival modelleztem a fenti barrier réteget, a működési mechanizmus és a befolyásolhatóság tanulmányozása érdekében. Vizsgáltam a környezeti paraméterek (hőmérséklet, koncentráció) és a különböző adalékok (a bőr különböző alkotóelemei, különféle víz- és zsíroltható hatóanyagok, polimerek, stb.) szerkezeti és reológiai tulajdonságokra gyakorolt hatását.

Munkám fő célja a nemionos felületaktív anyagokból kialakuló – esetenként adalékolt – liotróp lamellás folyadékkristályos rendszerek átfogó szerkezeti tanulmányozása volt, statikus (időfüggetlen) és dinamikus (oszcillációs vagy frekvenciafüggő) reológiai mérésekkel,

polarizációs mikroszkópos vizsgálatokkal, valamint kisszögű röntgenszórással.

Dolgozatomban a kisszögű röntgenszórás szolgáltatotta ismétlődési távolságok és domén-méretek segítségével igazolom az általam választott egyszerűsített modellrendszer alkalmazhatóságát. A nyírás hatására bekövetkező szerkezeti változások leírására új elméleti modellt közlök (csúszósík-modell); és vizsgálom annak alkalmazhatóságát különböző polimer-adalékokat tartalmazó rendszerek esetén. A modell segítségével a szakirodalomban először rámutatok a mikroszkópos és a mérhető reológiai tulajdonságok közötti egyértelmű összefüggésekre. A statikus és dinamikus mérések eredményének modellillesztése és összehasonlítása alapján meghatároztam a folyadékkristályos rendszerek jellemző relaxációs időállandóit, melyeket egyértelműen az egyes végbemenő szerkezeti változásokhoz rendeltem. A felületmódosítással végzett mikroszkópos mérések eredményei alapján felhívom a figyelmet a jelenlévő határfelület anyagi minőségének fontosságára. Domén-méret számításával és röntgenszórásos vizsgálatok segítségével értelmezem a felület hatására bekövetkező orientációs folyamatokat és a polarizációs mikroszkópos viselkedést.

## TÉZISEK

### I. A modellrendszer kialakítása

- 1.) **A bőr liotróp folyadékkristályos védőrétegének egyszerűsített modellezésére a szerkezeti tulajdonságok alapján egyenes szénláncú etoxilált zsíralkoholokat használtam.** Ezek a Synperonic A7, a Synperonic A9, a Synperonic 91/4 és a Synperonic 91/5 ipari tenzidek. A kiválasztott felületaktív anyagok alkilláncának hossza 9–15, etoxiláltsági foka 4–7 között változik. Választásomat az indokolja, hogy a 4 alaptenzid vízzel a barrier lipid/víz arányának megfelelő, körülbelül 70 m/m%-os koncentrációban képez stabil lamellás folyadékkristályos szerkezetet.

### II. Polarizációs mikroszkópos vizsgálatok

A pszeudo-izotrópos folyamat vizsgálata a szerkezeti hasonlóságon túlmenően lehetőséget biztosít a tömbfázissal érintkező felület domén-orientációt előidéző hatásának tanulmányozására. Nem szabad megfeledkezni arról, hogy a barrier határreégei is rögzítettek, kémiai kötésekkel kapcsolódnak az elhat keratinociták fehérjéihez.

- 2.) **A lamellás folyadékkristályos minták rugalmasságának és szerkezeti stabilitásának jellemzésére alkalmasnak találtam a pszeudo-izotrópia jelenségét.** A folyamat vizsgálata során a polarizációs kép teljes elsötétedéséhez szükséges időt (pszeudo-izotrópos időt) használtam. A kialakuló bonyolult mikroszkópos textúrák értékelésére a folyamat kinetikai tanulmányozása érdekében bevezettem a relatív fehérséget. A relatív fehérség időbeni változását vizsgálva megállapítottam, hogy értéke két exponenciális szakaszon keresztül éri el minimumát (pszeudo-izotrópos állapot). A végbemenő domén-orientációs folyamat összetett; felhívtam a figyelmet a

mintával érintkező határfelület anyagi minőségének fontosságára. Szililezéssel előállított eltérő polaritású felületek segítségével kimutattam, hogy a felület polaritásának növekedése a pszeudo-izotrópos idők csökkenését eredményezi. A hatás erőteljesebb a kisebb HLB-értékű tenzidek mintáinál. Hasonló megállapításra jutottam a tenzidek anyagi minőségének vizsgálata során; egy adott polaritású üvegfelületen mindig a kisebb HLB-értékű tenzidek mutattak nagyobb pszeudo-izotrópos időket

- 3.) **A liotróp folyadékkristályos rendszereket triblokk-kopolimerekkel (Pluronic L62 és F68 anyagok, PEO-PPO-PEO szerkezettel, eltérő HLB értékkel) adalékolva azt találtam, hogy hatásuk – koncentrációjukkal arányosan – nő, a változások iránya megfelel a HLB-értékük alapján várhatóval.**
- 4.) **A vizsgált minta rétegvastagságát változtatva megállapítottam, hogy a felület rendező hatása – közvetve – csak egy adott távolságon belül elhelyezkedő kettősrétegekre és doménekre érvényesül.** A távolságfüggés alapján a kisszögű röntgenszórásos mérésekből kapott ismétlődési távolságok segítségével megállapítottam, hogy a felület rendező hatása mintegy 30 ezer kettősrétegre terjed ki. A kinetikai görbéknél megfigyelt azonos lefutású, első exponenciális szakasz arra utal, hogy a folyamat első lépésének (adszorpció) kölcsönhatási energiája független a réteg vastagságától.
- 5.) **A hőmérsékletfüggés vizsgálata során megállapítottam, hogy a sötétedés sebessége a hőmérséklet emelésével párhuzamosan csökken. A folyamatot elsőrendű sebességi egyenlettel közelítettem.**

### III. Kiszögű röntgenszórásos vizsgálatok

A kiszögű röntgenszórásos vizsgálatok segítségével meghatároztam a domének jellemző méretét, amelyet később összevettem a reológiai mérések eredményeivel.

- 6.) **Megállapítottam, hogy a vizsgált rendszerek ismétlődési távolsága az alkillánc hosszának és etoxi-szám növekedésével párhuzamosan nő. Polimeradalékok használata esetén az apoláris L62 polimer lecsökkenti, a poláris F68 polimer megnöveli a ismétlődési távolságot.** A polimerek hatása koncentrációjukkal arányosan változik. Az eredmények arra utalnak, hogy az poláris triblokk-kopolimer jobban rögzíti, „összehúzza” a kettősréteget, csökkentve az ismétlődési távolságokat.
- 7.) **Megállapítottam, hogy az eddigi barrier modellek és az általam vizsgált Synperonic A7 rendszerek ismétlődési távolságai hasonló módon változnak az víztartalom függvényében.** A szórási képek pontfókuszra átszámított görbéiből a Sherrer-képlet felhasználásával kiszámítottam a laterális doménméreteket. A kapott 140–230 nm-es értékek jól egyeznek az Odland-testek méretével.

### IV. Reológiai vizsgálatok

#### *A reológiai tulajdonságok elméleti modellezése*

Az általam vizsgált lamellás rendszerek frekvenciafüggő reológiai tulajdonságainak leírására elméleti-szerkezeti modellt használtam; segítségével a tárolási és a veszteségi modulusok változásait a teljes mérési tartományban leírtam. A modell két időállandója a kezdeti rugalmas deformáció és a tömbfázisra jellemző relaxációs időt szolgáltatja.

- 8.) **A mintákban nyírás hatására bekövetkező domén-orientációs folyamatokat az általam bevezetett, anyagi minőségtől függő állandóval, az orientációs modulusz ( $G^E$ ) segítségével értelmezem.** Ez a mennyiség a domének orientációjának energiaigényét fejezi ki, ezért a szerkezeti stabilitás reológiai jellemzésére használom fel.

#### *A frekvenciafüggő reológiai vizsgálatok*

Az oszcillációs vizsgálatok illesztett modell-paramétereit segítségével értelmezem a hőmérséklet, a koncentráció és a polimeradalékok hatását.

- 9.) **A Synperonic A7 különböző koncentrációjú vizes oldatainak orientációs moduluszát vizsgálva megállapítottam, hogy a legnagyobb rugalmassággal és a legstabilabb szerkezettel a 70 m/m%-os minta rendelkezik.** A szerkezeti stabilitás a lamellás tartomány határai felé haladva, mindkét irányban csökken. **Megállapítottam, hogy a hőmérséklet emelkedésével a minták rugalmassága és a doménstruktúra erőssége jelentősen csökken;** a minták kezdeti rugalmassági és orientációs moduluszai összefüggésben vannak a tenzidek kémiai felépítésével (HLB-értékével). A legnagyobb rugalmasságot és a legstabilabb szerkezetet a legkisebb HLB-értékű tenzidnél találtam.
- 10.) Az adalékok hatását két eltérő szerkezetű, PEO-PPO-PEO triblokk-kopolimer segítségével vizsgáltam. **Bebizonyítottam, hogy az apoláris Pluronic L62 polimer hatására megnő, a poláris Pluronic F68 adalék hatására pedig lecsökken a rugalmasság és a stabilitás.** A polimeradalékok hatása a koncentrációjukkal arányosan változik.

## Időfüggő reológiai vizsgálatok

A minták kúszási viselkedésének leírására modell-illesztések és szerkezeti megfontolások alapján a Burgers-modellt választottam. Segítségével a minták reológiai jellemzőit vizsgáltam, hasonlóan a frekvenciafüggő mérésekhez. A hatások értelmezésére a kezdeti rugalmas deformációt, a modell időállandóit, a newtoni szakasz jellemző viszkozitását és a maradó deformációt használtam fel.

- 11.) A Burgers-modell alapján kapott időállandók nagyságrendi eltérést mutatnak. **Szerkezeti és elméleti megfontolások alapján megállapítottam, hogy a nagyobb időállandó a domének orientációját, a kisebb a kezdeti rugalmas deformációt jellemzi.**
- 12.) **Megállapítottam, hogy a tenzidrendszerek rugalmassága és nyírással szemben mutatott ellenálló képessége a hőmérsékletet emelkedésével párhuzamosan jelentősen csökken.** A hatás nagyobb HLB-értékű tenzidek esetén erőteljesebb. **A Synperonic A7 folyadékkristályos rendszer vizsgálata során megállapítottam, hogy a koncentrációtól függően maximumon átmenő görbe írja le a tenzid rugalmasságának és a doménstruktúra szerkezeti stabilitásának változását.**
- 13.) A kúszásgörbék relaxációs szakaszából számított doménméret-evolúciós függvények segítségével leépülési és nyugvó doménméreteket határoztam meg. **Megállapítottam, hogy a nyugvó doménméretek a hőmérséklettől függően a 250–400 nm-es mérettartományba esnek, és jó egyezést mutatnak a kisszögű röntgenszórásos mérésekből számított értékekkel.** Nyírás hatására a doménméretek 75-125 nm-re csökkennek.

## V. Összefüggés a reológiai és a mikroszkópos vizsgálatok között

- 14.) **Bebizonyítottam, hogy a mikroszkópos és az oszcillációs reológiai mérések során a mintákban azonos, doménorientációs folyamatok mennek végbe.** A folyamatot a pszeudo-izotrópos változások esetén a felület, a reológiai mérések során a nyíróáram irányítja. Összehasonlítva a pszeudo-izotrópos idő és az orientációs modulusz változásait a tenzidek és az adalékok anyagi minőségének valamint koncentrációinak függvényében megállapítottam, hogy azok között tendenciális hasonlóság van. A két független jelenség között egyértelmű kapcsolatot találtam.

## CIKKEK

Zs. Németh, L. Halász, J. Pálincás, A. Bóta, **T. Horányi**: Rheological Behaviour of a Lamellar Liquid Crystalline Surfactant–Water System. *Colloids and Surfaces A*. **145**, (1998) 107–119. (IF: **0,951**)

Zs. Németh, J. Pálincás, L. Halász, A. Bóta, **T. Horányi**: Rheological And Structural Properties of Binary Nonionic Surfactant–Water Lamellar Systems. *Tenside Surfactants Detergents*. **36**, 2 (1999) 88–95. (IF: **0,615**)

Gy. Fetter, **T. Horányi**, A. Bóta: In Situ Investigations of Synperonic A7–Water System Under Shear. *Progress in Colloid and Polymer Science*. **117**, (2001) 217–222. (IF: **1,561**)

L. Halász, Zs. Németh, J. Pálincás, **T. Horányi**, A. Bóta: Structural and Viscoelastic Properties of Lamellar Systems Formed Concentrated Nonionic Surfactant Solutions. *Progress in Colloid and Polymer Science*. **117**, (2001) 159–166. (IF: **1,561**)

**T. Horányi**, L. Halász, J. Pálincás, Zs. Németh: Relationship between Optical and Rheological Properties of Polymer-Added Lamellar Liquid-Crystalline Systems. *Langmuir* (accepted for publication). (IF: **2,963**)