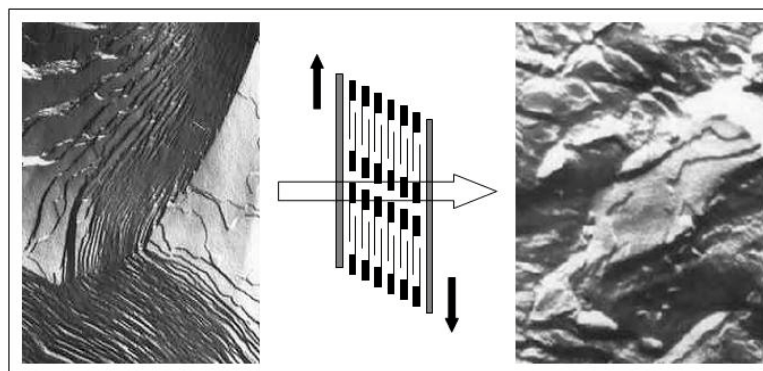




BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
Fizikai Kémia Tanszék

LIOTRÓP RENDSZEREK IN SITU VIZSGÁLATA

Ph.D. disszertáció tézisei



Készítette:

Fetter György

Témavezető:

Dr. Bóta Attila
egyetemi docens

Budapest
2004

BEVEZETÉS

Azon molekulákat, melyek térben jól elkülönülő poláris és apoláris részt vagy részeket egyaránt tartalmaznak, amfipatikus molekuláknak nevezzük. Ezen vegyületek, amennyiben apoláris részük kellően nagy méretű, megfelelően tömény oldatban a kolloid mérettartományba eső nanométeres, mikrométeres struktúrákat hozhatnak létre. A koncentráció függvényében micellák, réteges, hexagonális szerkezetek alakulhatnak ki. Ezeket a rendszereket liotróp folyadékkristályoknak nevezik.

Munkámban a Synperonic A7 nemionos tenzid vízzel alkotott réteges szerkezetét, illetve annak változásait vizsgáltam nyíróhatás és hőmérsékletváltozás, illetve a kettő kombinációjának hatására. Ez az etoxilált zsíralkohol-molekula sok háztartásvegyipari és kozmetikai termék alkotórésze, ezért részletes szerkezeti és reológiai vizsgálatoknak vetették alá. A BME Fizikai Kémia Tanszékén Dr. Pálincás János kutatócsoportjában a Synperonic A7-víz rendszernek elsősorban reológiai sajátosságait tanulmányozták.

A Tanszék Szerkezetkutató Laboratóriuma adta lehetőségeket kihasználva ezen rendszer szerkezeti sajátosságait kívántam tanulmányozni. Választ kerestem arra a kérdésre, hogy a Synperonic A7-víz rendszer több kutatócsoport által igazolt tixotróp tulajdonsága milyen összefüggésben van a nyírófeszültség által okozott lehetséges szerkezeti változásokkal. Feltételezésem szerint a változások döntően a nanométeres tartományban voltak várhatók, ezért olyan in situ (nyírás közbeni) vizsgálatokat kívántam elvégezni, melynek során a

minta szerkezetváltozását a tipikusan az ezen mérettartomány vizsgálatára alkalmas kisszögű röntgenszórással követhetem.

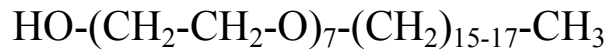
Mivel a vizsgálatok nyírás közbeni, *in situ* elvégzésére kereskedelemben beszerezhető eszköz nem létezik, munkám első lépéseként terveztem és építettem egy reoblokknak nevezett kisméretű, egyszerű oszcillovizkoziméterhez hasonló nyírócellát, melyet a röntgenberendezés sugárútjába helyezve transzmissziós kisszögű felvételek készíthetők.

A kísérleti munka első szakaszában kiderült, hogy a nyírás közben bekövetkező változások nem magyarázzák a mások által megfigyelt reológiai változásokat. Következésképpen a vizsgálatokat ki kellett terjeszteni a nanométeres mellett a mikrométeres mérettartományra, azaz a „finomszerkezet” mellett a „durvaszerkezet” megfigyelése is fontossá vált. Ehhez elkészítettem a reoblokknak egy másik változatát, mellyel (az irodalomban elsőként) a nyírt szerkezetek morfológiai (fagyasztvatöréses) vizsgálatát végezhettem el.

A Synperonic A7-víz rendszer vizsgálatához használt eszközöket a ferronematikus folyadékkristályok egyik képviselőjének, a 8CB termotróp folyadékkristálynak a vizsgálatára is felhasználtam. Az alaprendszerben diszpergált, kolloid méretű magnetitrészecskék eloszlását, illetve a rendszernek nyírófeszültség okozta változását követtem nyomon.

ANYAGOK ÉS KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

A **Synperonic A7** nemionos tenzidmolekula általános képlete:



Az átlagos etoxiláltsági fok 7; a 13, illetve 15 szénatomos láncok aránya 66, illetve 34%.

Kisszögű röntgenszórás A röntgenszórásos vagy röntgendiffrakciós módszerek az anyag belső szerkezetéről adnak információt. Az atomi távolságoknak a nagy szögek tartománya, míg a kolloid rendszerekre jellemző nanométeres távolságoknak a kis szögek tartománya felel meg. A Synperonic A7-víz rendszer rétegszerkezete a Bragg-egyenlettel értelmezhető diffrakciós csúcsot eredményez a kisszögű szórási görbéken. A csúcsok pozíciója a rétegtávolságra, míg a csúcs alakja a rétegszámra és a rétegek laterális méretére jellemző.

Laboratóriumunkban egy Seifert típusú röntgengenerátort használtunk proporcionális számlálóval, illetve MBraun gyártmányú lineáris, sokcsatornás detektorral. Az in situ vizsgálatokhoz saját készítésű nyírócellát alkalmaztam.

Fagyasztvatöréses vizsgálatok Fagyasztvatöréskor a minta kis mennyiségét cseppfolyós nitrogénnel hűtött freonban hozzávetőleg -100°C -ra hűtjük, majd a mintacsepp egy részét egy késsel letörjük. A törési felületen fémgőzöléssel replikát hozunk létre, amely elektron-

mikroszkóppal vizsgálható. A törési felületen az anyag belső szerkezete, morfológiája fényképszerűen látható.

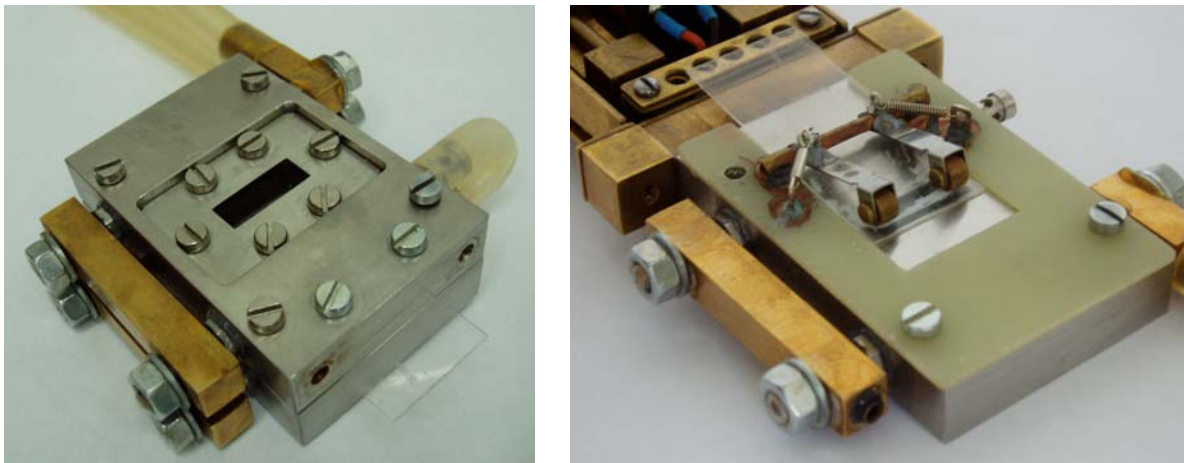
Fagyasztvöréses vizsgálataimat az Országos Baleseti és Sürgősségi Intézetben egy Balzers BAF400D típusú berendezésen végeztem, a replikákról egy Tesla BS 500 típusú elektronmikroszkóppal készítettünk felvételeket.

DSC A pásztázó differenciál kalorimetriás mérések során a minta hőmérsékletét adott program szerint változtatjuk és ennek függvényében regisztráljuk a minta entalpiaváltozását. Így meghatározhatók a fázisátalakulási jellemzők (fázisátalakulási hőmérséklet, fázisátalakulási tartomány, fázisátalakulási hő).

Méréseim során a Fizikai Kémia Tanszék Lágyműanyagok Laboratóriumában működő, Setaram MicroDSC III típusú kalorimétert használtam.

EREDMÉNYEK

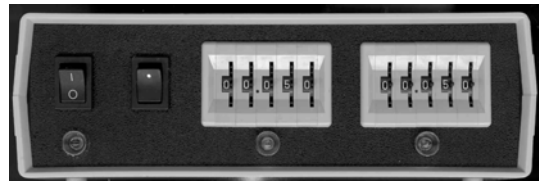
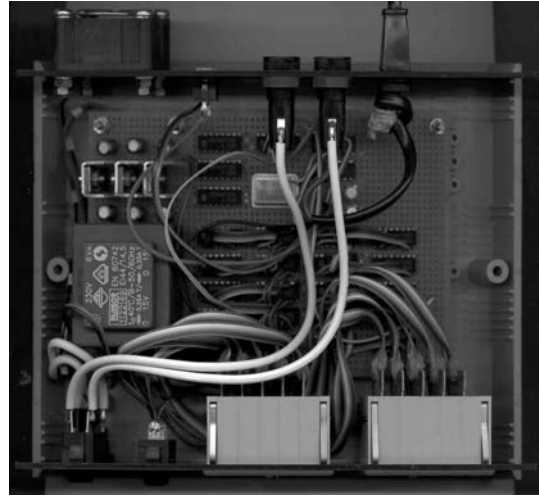
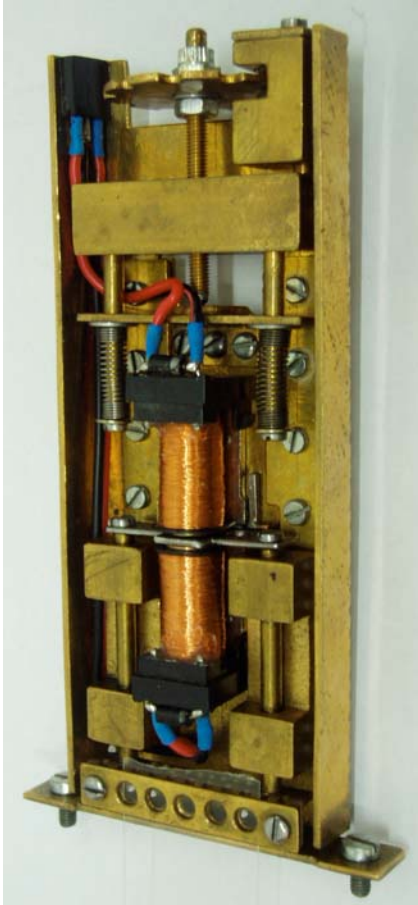
1. A reoblokk tervezése és megvalósítása [1] A reoblokk kisméretű oszcillovizkoziméterhez hasonló cella, mellyel a *nyírófeszültségnek a minta szerkezetére gyakorolt hatása in situ vizsgálható*. Egyik változata röntgenszórásos berendezés sugárútjába iktatható, másik változatával fagyasztatöréses vizsgálatok végezhetőek. A cella változtatható frekvenciával és amplitúdóval mozgó síklapok közötti nyírást tesz lehetővé, a minta vastagsága állítható, mintatartó rész mindkét változat esetén termosztálható (1. ábra).



1. ábra A reoblokk kisszögű röntgenszóráshoz és fagyasztatöréses vizsgálatokhoz tervezett mintatartói

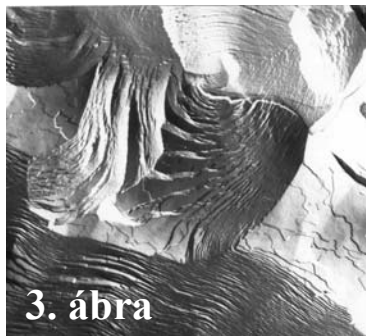
A nyírócellában a minta két síklap között helyezkedik el, melyek közül az egyik áll, a másikat az elektromechanikus mozgatóegység és a digitális vezérlés alternáló mozgásra kényszeríti (2. ábra). A mozgás amplitúdója a mozgatóegységen, a periódusidő a vezérlésen állítható be.

2.



ábra A reoblokk elektromechanikus mozgatóegysége és a digitális vezérlés

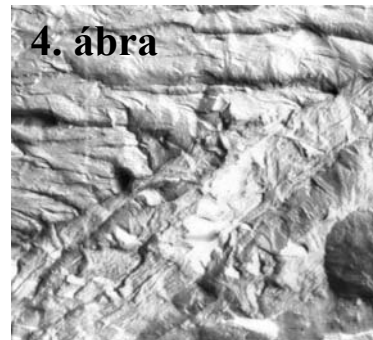
2. Állandó hőmérsékletű vizsgálatok 20 és 60 °C-on hosszú ideig



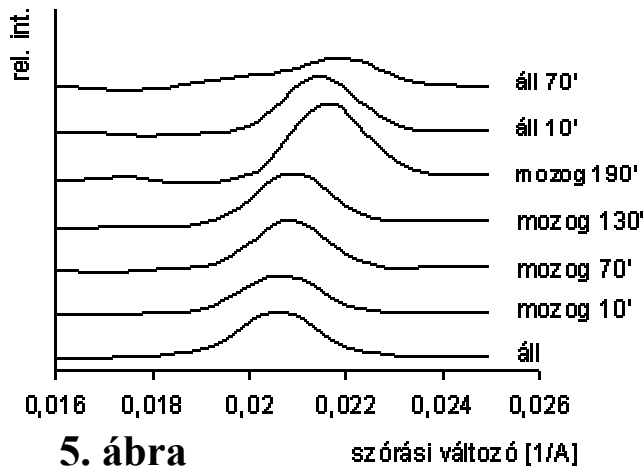
3. ábra

tartó nyírással vizsgálva a 80%-os Synperonic A7-víz rendszer szerkezeti változásait megállapítottam, hogy *a minta kettős szerkezettel rendelkezik, a kb. 50 Å rétegtávolságú lamelláris szerkezettel és a mikrométeres tartományba eső doménszerkezettel* (3. ábra).

Az in situ nyírás körülményei között végzett fagyasztatöréses (4. ábra) és kisszögű röntgenszórásos (5. ábra)



4. ábra

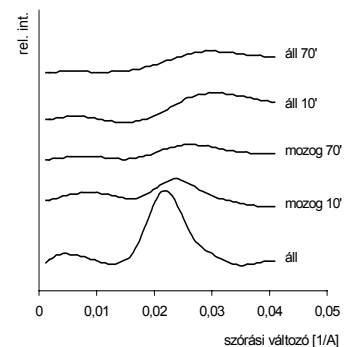


5. ábra

vizsgálatok eredményeinek összevetésével megállapítottam, hogy 20 °C-on a mintában létesített *nyírófeszültség rövid távon gyakorlatilag csak a doménszerkezetet befolyásolja*. Ez azt

jelenti, hogy az A7-víz rendszer reológiai sajátosságai, így a *nyírás hatására gyorsan bekövetkező viszkozitáscsökkenés vagy a tixotrópia nagyobb részét a doménszerkezet átalakulásából, nem pedig a rétegszerkezet változásából fakadnak* [2,3,4]. Hosszú idejű nyírófeszültség hatására, illetve annak megszüntetésére is a mintában *fázisszeparáció lép fel, ami eltérő koncentrációjú domének keletkezésével magyarázható* [5]. Ezt különböző koncentrációjú mintákkal végzett mérésekkel támasztottam alá.

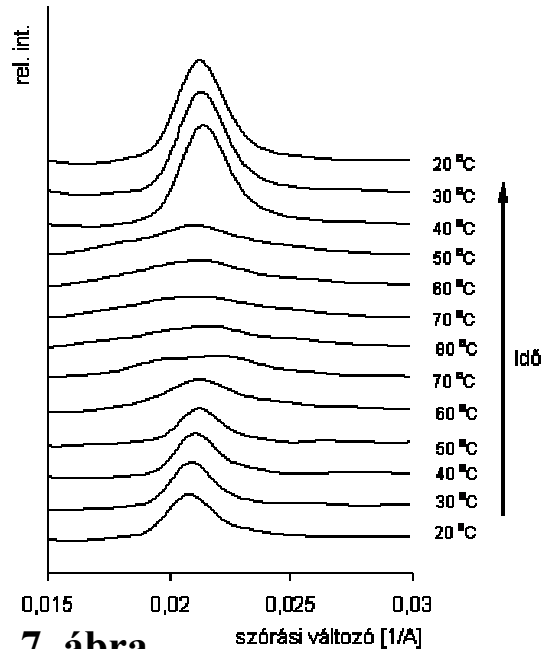
60 °C-on, a rendszer fázisátalakulási hőmérséklete közelében a nyírás hatása sokkal drasztikusabb, már rövid időn belül a rétegszerkezet leépüléséhez vezet (6. ábra).



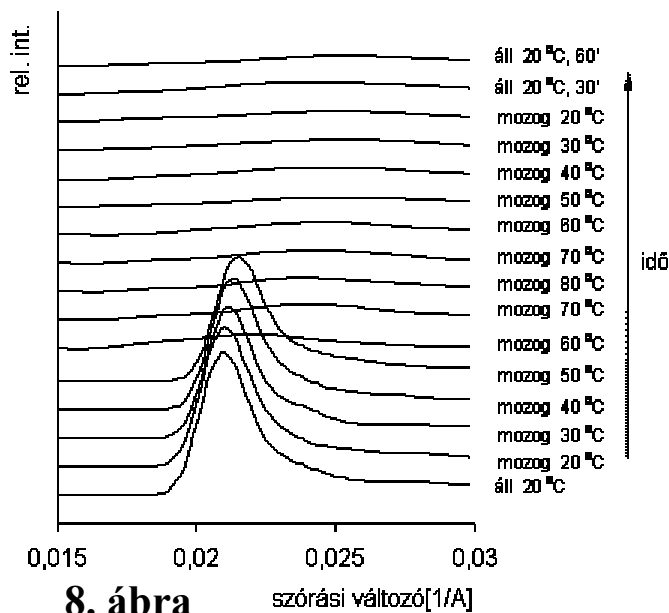
6. ábra

3. Vizsgálatok hőprogram és nyírófeszültség kombinációival [6,7]

A hőprogramos vizsgálatok során a Synperonic A7-víz rendszert (1 °C/perc gradienssel) 20-ról 80 °C-ra melegítettem, majd újra 20 °C-ra hűtöttem. Három különböző esetet tanulmányoztam: az elsőben nyírófeszültséget nem alkalmaztam, a másodikban melegítés és hűtés közben is nyírtam a mintát, a harmadikban csak a felfűtéskor alkalmaztam nyírást. Az első esetben *a rétegszerkezet a növekvő hőmérséklet hatására fokozatosan leépült, majd*



7. ábra

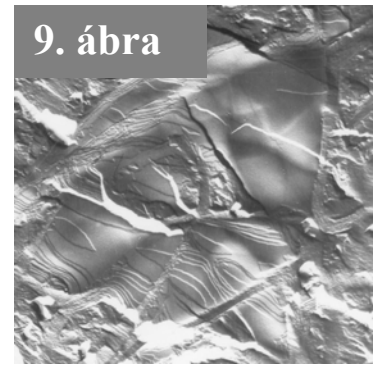


8. ábra

a hűtési ciklusban rekombinálódott (7. ábra). A második esetben a fázisátalakulás hőmérséklettartományában a rétegszerkezet leépülése hamarabb következett be, illetve *a mintát újra lehűtve a rétegszerkezet semmilyen mértékű újraépülése nem volt tapasztalható* (8. ábra).

A harmadik esetben, mikor csak a felfűtési ciklusban alkalmaztam nyírófeszültséget, a hűtési ciklusban az első esethez hasonlóan a rétegszerkezet gyakorlatilag teljes rekombinációja bekövetkezett.

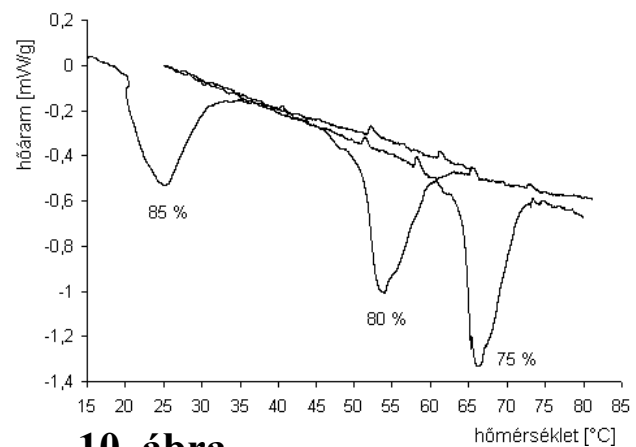
Az első két mérési sorozatot párhuzamosan fagyasztvatöréssel vizsgálatokkal is követtem a hőprogram 20, 80, 20 °C-os végpontjaiban. *A 80°C-os állapotok elektronmikroszkópos felvételei között nem található szignifikáns eltérés* aszerint, hogy felfűtés közben alkalmaztunk-e



nyírófeszültséget, mindkét esetben a rétegszerkezet kis rétegszámú és kis laterális kiterjedésű maradványai figyelhetők meg (9. ábra). Ha hűtés közben nyírást alkalmazunk, a doménszerkezet további darabolódása figyelhető meg. A felmelegítés során bekövetkező szerkezetleépülés, majd a nyírás nélküli lehűtést követő rekombináció a röntgenszórásos eredmények mellett a fagyasztvatöréssel is egyértelműen igazolható.

4. Termoanalitikai vizsgálatok A 80%-os Synperonic A7-víz rendszer nanométeres és mikrométeres szerkezetének felderítése után DSC-vel a minta termikus sajátosságait vizsgáltam nyugalmi helyzetben, illetve előzetes nyírás után. A nyírás hatása a rendszer termikus sajátosságaiban is tükröződik: *a nyírás útján közölt mechanikai energia a mintában tárolódik* és a további kezelések során hőenergiává alakul [8].

Különböző koncentrációjú minták termikus vizsgálatával valószínűsítettem, hogy a jóval a fázisátalakulási hőmérséklet feletti, 80 °C-os mintában még jelenlevő rétegszerkezet-maradványok *inhomogén koncentrációeloszlás* eredményei, nevezetesen ezekben a tenzid koncentrációja jóval 80% alatti (10. ábra).



10. ábra

5. Ferronematikus folyadékkristály vizsgálata A 8CB-ben (4-ciano-4'-oktil-bifenil) magnetitrészecskék diszpergálásával kapott ferronematikus folyadékkristályt fagyasztvatöréssel vizsgáltam. Megállapítottam, hogy a *magnetitrészecskék eloszlása inhomogén, ami nyírással homogenizálható*, de ebben az esetben az alpmátrix réteges szerkezete is leépül [9]. Utóbbi megfigyelés a szerkezet-nyírófeszültség összefüggésnek az általánosíthatóságára is utal.

ALKALMAZÁSOK

Munkám eredményei nagyjából alaputatás jellegűek, egy egyszerű, kétkomponensű rendszer viselkedésének anyagszerkezeti hátterét tárták fel termikus és mechanikai behatásra. Mivel az alkalmazott alapanyag felhasználása a kozmetikai és háztartás-vegyiparban széles körű, természetesen várható az eredmények alkalmazása a továbbiak során.

Munkámmal rámutattam arra, hogy mikrostruktúrájú rendszerek szerkezetvizsgálatakor fontos a teljes mérettartományban vizsgálatokat végezni.

Bár eredményeim nagyjából egy adott anyagféleségre vonatkoznak, valószínűsítem, hogy a Synperonic A7-víz rendszernél tapasztalható szerkezet-nyírófeszültség összefüggések hasonló minták széles körére érvényesek lehetnek. Erre a ferronematikus folyadék-kristály vizsgálatának eredményei példát is mutattak.

A mérések elvégzéséhez tervezett mérőcella, a reoblokk általánosán használható különböző rendszerek in situ nyírás közbeni szerkezeti, illetve morfológiai vizsgálataihoz (például liposzómás rendszerek, mikroemulzió-agyagásvány komplex rendszerek).

KÖZLEMÉNYEK

1. *Fetter, Gy, Bóta, A.:*
Construction of a Shear Cell for SAXS and Freeze Fracture Studies
Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng. Vol. 48. No. 1., pp.3-12 (2004)
2. *Fetter Gy., Bóta A., Kövi M.:*
Nyíróhatásnak kitett liotrop rendszerek insitu szerkezetvizsgálata
Magyar Kémiai Folyóirat, 105.évf., 7:270-275. (1999)
3. *Gy. Fetter, T. Horányi, A. Bóta:*
In situ structural investigations of the Synperonic(A7)-water system under shear
Progress in Colloid and Polymer Science, 117:217-222. (2001)
4. *Gy. Fetter, A. Bóta, T. Horányi:*
In situ Investigations of the Synperonic A7-Water System under Shear
8th Conference on Colloid Chemistry, Keszthely, 2002.
5. *Bóta, A., Fetter, Gy.:*
In Situ Shear Investigation of the Synperonic A7-Water System by Small-Angle X-ray Scattering and Freeze Fracture
Langmuir, 20:3901-3905 (2004)
6. *Fetter, Gy., Bóta, A.:*
SAXS and freeze-fracture studies of a lamellar tenside-water system in a shear cell during thermal treatment
Journal of Biological Physics and Chemistry, 4:174-178 (2004)
7. *Fetter, Gy., Bóta, A.:*
Decomposition and Recomposition of the Synperonic A7 – Water Lamellar System under Shear and Thermal Treatment
Langmuir, közlésre beküldve (2004)
8. *Fetter, Gy., Szilágyi, A., Zrínyi, M.:*
Shear effect on the thermotropic behaviour of the Synperonic(A7)-water system
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, közlésre elfogadva (2004)
9. *Fetter, Gy., Szilágyi, A., Zrínyi, M.:*
Thermotropic behaviour of the complex liquid crystal system containing 8CB (4-cyano-4'-[n-octylbiphenyl]) and organic ferrofluid
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, közlésre elfogadva (2004)

