

Polimer adszorpció és diszpergált részecskék elektrokinetikai potenciálja gyenge és erős elektromos terekben

BÁRÁNY Sándor^{1,*} és MALYSHEVA Mariya²

¹Miskolci Egyetem Egészségügyi Kara, Nanobiotechnológiai és Reg. Med. Tanszék, 3515 Miskolc- Egyetemváros, Magyarország és II. Rákóczi Ferenc Magyar Főiskola, Beregszász, Kárpátalja, Ukrajna

²T. Sevcsenko Kijevi Tudományegyetem Kémiai Kara, Kijev, Vladimirskaia utca 64, Ukrajna

1. Bevezetés, rövid irodalmi áttekintés

Az adszorbeált polimerek – a szerkezetük, molekulatömegük, a hozzáadott mennyiség, valamint polielektrolitok esetében töltéselőjelük és töltéssűrűségük függvényében – nagymértékben és igen különbözőképpen változtatják meg a diszpergált részecskék elektrokinetikai potenciáljának értékét. A probléma szisztematikus és tudományos igényű vizsgálata a múlt század 70-es éveiben kezdődött elsősorban a híres holland kolloidkémia iskola képviselői,¹⁻⁵ egyes angol kutatók^{6,7} és jómagam (B.S.) által még Kijevben végzett (Baran A. A. néven publikált), majd a Miskolci Egyetemen folytatott⁸⁻¹⁷ párhuzamosan futó kutatásaiban. A probléma sokoldalúsága és nehézsége arra vezethető vissza, hogy az adszorbeált polimerek megváltoztatják a felületközeli folyadékréteg számos tulajdonságát és a részecskék elektromos kettősrétegének (EKR) minden paraméterét, ami számos módszerrel végzett komplex vizsgálatok szükségességét indokolják. Jómagam, többek között társszerzőmmel és más munkatársaim közreműködésével részletesen vizsgáltam az adszorbeált polimerek hatását a diszpergált mikrofazisok elektrokinetikai potenciáljára,⁸⁻¹³ felületi töltéssűrűségére¹²⁻¹⁵ és felületi vezetőképességére.¹²⁻¹⁷ Aláhúzendő, hogy a polimeradszorpció hatását a diszpergált részecskék elektrokinetikai potenciáljára kutatásainkig kizárólag gyenge (néhány vagy néhány tíz V/cm) elektromos terekben vizsgálták.

Az irodalmi adatokból és saját eredményekből lesűrűsíthető fő következtetések az alábbiakban összegezhetők (itt csak a problémát tárgyaló néhány fontosabb monográfia és összefoglaló említésére van lehetőség).^{4,5,9,12,13,15}

1. A leggyakrabban megfigyelt jelenség az, hogy nemionos polimerek adszorpciója a felületen vastag, hidrodinamikailag nem permeábilis polimer-rétegek képződéséhez vezet, ami a hasadási sík oldat felé való eltolódásával, azaz az elektrokinetikai potenciál (és az elektromos taszítóerők részarányának) csökkenésével párosul. Meghatározott feltételek/feltevések mellett a polimer-nélküli és polimerrel borított részecskék elektrokinetikai potenciáljának értékeiből kiszámítható a polimer-réteg hidrodinamikai vagy pontosabban/más névvel „elektrokinetikai” vastagsága (lásd alább és ^{1-5, 9, 12, 13, 15}).

2. Ha a nemionos polimer sok kötésponttal kapcsolódik a felülethez, azon vékony tömör réteget képez, a Stern rétegben felhalmozódó szegmensek/ismétlődő egységek megváltoztat(hat)ják a felület töltéssűrűségét mind a közeg permittivitása, és következésképpen az EKR kapacitásának

változása miatt, mind pedig a felület irányába orientált dipólus egységekben megjelenő „adszorpciós potenciálesés” ψ_a hatása következtében. Ez az elektrokinetikai potenciál változásához vezet. Az ún. „adszorpciós vagy dipólus potenciál” jelentőségét egy elegáns kísérlettel demonstráltuk, melyben kimutattuk, hogy a pozitív AgI szol töltésjele és ζ -potenciálja *nemionos* polietilénoxid vagy polivinil-alkohol jelenlétében negatívvá változik. Ez azt jelenti, hogy az ψ_a értéke meghaladja/túlkompensálja az EKR klasszikus ψ_i „ionos” potenciálesését; részletesebben lásd.¹²⁻¹⁵

3. Az adszorbeált ismétlődő egységek kiszoríthatják a Stern rétegből a specifikusan adszorbeált ellenionok egy részét, ami a ψ_β Stern- potenciál értékének növekedéséhez vezet. A jelenség realitását kísérletileg is bizonyítottuk, pl. a fenti effektus hatásával magyaráztuk negatív töltésű AgI részecskék ζ - potenciáljának növekedését kismennyiségű polietilénoxid jelenlétében.^{12,13,15}

4. Vastag tömör polimer-rétegek képződése a részecskék felületén, melyekben az immobilizált vízmolekulák elvesztik oldóképességüket, a Stern réteg kitágulásához, az EKR fegyverzeteinek szétválásához, azaz a ψ_β Stern- és ζ - potenciál növekedéséhez vezet. Ezeket az elképzeléseket sikeresen alkalmazták egyes hidrofób szolok stabilitása változásainak értelmezésére különböző szerves anyagok, illetve polimerek jelenlétében.^{5,11,12,15}

5. Az adszorbeált polimerláncok felületen képződött hurkaiban és láncvégeiben lokalizált szegmensek megváltoztathatják a diffúz réteg ellenionjainak térbeli eloszlását. Bár sokan feltételezik, hogy a polimer-adszorpció nem változtatja meg az ellenionok eloszlását,^{1,8,12,13,15} elképzelhető, hogy jelentős felületi borítottságnál ez nem helytálló.¹⁵ Hajlékonyláncú makromolekulák állandó felületi töltéssel rendelkező felületen megvalósuló adszorpciója esetében Brooks¹⁸ feltételezte, hogy a hidratált szegmensek által elfoglalt „kizárt térfogat” megváltoztatja az ellenionok térbeli eloszlását, ami konstans fázisok-közötti potenciálesés feltételnél a felületi töltéssűrűség (és zéta- potenciál) csökkenéséhez vezet.

6. A részecskékkel ellentétes töltéselőjelű polielektrolitok adszorpciója a ζ - potenciál jelentős csökkenéséhez, illetve töltéselőjelének megváltozásához vezet, ami a kolloidoldat destabilizációjával (flokkulálásával) párosul. Gyakran a minimális stabilitás és a részecske izoelektromos pontja eltér egymástól. Az azonos töltéselőjelű polielektrolitok adszorpciója a legtöbb esetben az elektrokinetikai potenciál és az állandóság növekedéséhez vezet.^{12,13,19}

* Tel./Fax: 46-565110, E-mail: akmsb@gold.uni-miskolc.hu

Elméleti síkon a problémát Ohshima,²⁰ Dukhin, Zimmermann, Werner²¹⁻²³ és mások vizsgálták. Egy kemény kolloidrészecskéből (magból) és annak felületén adszorbeált polielektrolit rétegből (PER) képzett puha „felületből” álló „részecske” elektromos kettősrétegének leírása igen nehéz feladat mind elméleti, mind kísérleti szempontból. Itt csak egy néhány jellegzetes eredményt van módunkban ismertetni. Az utóbbi két évtizedben a Smoluchowski-féle elektrokinetika elméletét kiterjesztették a puha felületek esetére, melyekhez tartoznak, pl. a polielektrolit-rétegek, biológiai és mesterséges membránok. Ohshima²⁰ analitikailag megoldotta a nem-linearizált Poisson-Boltzmann egyenletet vastag és egyenletes szegmenseloszlással jellemezhető PER esetére, és integrális formában levezetett egy általános hidrodinamikai egyenletet.

A kifejlesztett elméletben az elektroforetikus/elektroosztatikus sebesség leírására szolgáló egyenletek feltételezik a PER makro-ionjainak teljes mértékű disszociációját. Dukhin, Zimmermann és Werner²¹ levezették a Poisson-Boltzmann egyenlet analitikai megoldását a vastag polielektrolit rétegben lévő ionos csoportok bármilyen fokú disszociációja esetére, az ún. kizárt ko-ionok közelítést alkalmazva. Ezek a szerzők²² kimutatták, hogy a puha felületek jellemzésében a további elrehaladás csak az elektrokinetika potenciál és felületi vezetőképesség együttes mérése révén érhető el. A széles pH és ionerősség intervallumban végzett említett komplex mérések információval szolgálnak mind a síkfelületen, mind a szférikus részecskék felületén adszorbeált PER Donnan potenciálját, felületi töltését és potenciálját illetően. Dukhin és társai²³ aláhúzták, hogy a szilárd/kemény felületek jellemzésére alkalmazott elektrokinetika (ζ -potenciál) mérések nem használhatók a vastag polielektrolit - rétegek belső szerkezetének adekvát jellemzésére annak ellenére, hogy ezek a mérések továbbra is hasznos információval szolgálnak a PER/elektrolit határfelület szerkezetéről és elektromos tulajdonságairól. Az adszorbeált polielektrolit réteg-szerkezetek vizsgálatának egyik új és hatékony módszere a különböző méretű mikro-csatornában végzett elektrokinetika és felületi vezetőképesség mérések. Ez a módszer/megközelítés feltételezi a PER- ben lokalizált szegmenseloszlását.

A fenti rövid felsorolás is mutatja a probléma összetettségét. Az alábbiakban, az utóbbi években végzett kutatásainkból be szeretném mutatni a polimer-adszorpció hatását a részecskék erős elektromos terekben megvalósuló elektroforézisére, valamint ennek összehasonlítását a nemionos polimerrel borított részecskék viselkedésével gyenge külső terekben. Ilyen irányú kutatásokat, tudomásom szerint, eddig rajtam kívül (B.S.) nem folytattak.

2. Nemionos polimer adszorpció és elektroforézis gyenge elektromos terekben

Miben különbözik a polimerrel borított részecskék viselkedése gyenge és erős elektromos terekben?

Gyenge elektromos terekben az adszorbeált nemionos polimer nagymértékben csökkenti a részecskék elektroforetikus (ef) sebességét és ennek megfelelő

ζ - potenciál értékét, ami a hasadási sík oldat felé való eltolódásával magyarázható, feltételezve, hogy: 1. a polimeradszorpció nem változtatja meg az ionok eloszlását a diffúz kettősrétegben és 2. a polimerretegben lokalizált folyadék (víz) immobilizált, a viszkozitása jelentősen nagyobb, mint a tömbfázisban. Ennek következtében feltételezik, hogy a réteg „effektív” vagy hidrodinamikai vastagsága megfelel annak a felülettől számított távolságnak, melynél az oldószer viszkozitása ugrásszerűen megváltozik. Nagyszámú irodalmi adat áll rendelkezésünkre a hozzáadott polimer mennyisége és a részecskék elektrokinetika potenciálja közötti összefüggésekről (1. pl.^{1-7,12,13,15}). Kevesebb adatunk van az egyidejűleg mért polimer-adszorpció értéke és ζ - potenciál összefüggésekről^{6-10,12,13,15,24}. Illusztrációként bemutatom az általunk mért polisztirol és grafit részecskék elektrokinetika potenciáljának változását az adszorbeált polietilén-oxid (PEO) adszorpciójának függvényében (1. és 2. ábra).

Az elektroforetikus méréseket gyenge elektromos térben, 6 V/cm potenciál gradiensnél mértük, állandó ionerősséget biztosító 10^{-4} M KCl oldatban. A méréseket házi, kvarcból készített mikroelektroforetikus cellában végeztük, meghatározva egyedi részecskék elektroforetikus sebességét, a ⁹⁻¹⁰cikkekben leírt módon. A feltüntetett értékek általában 3-5 mérés átlaga, a mérések hibahatára 5%-ra tehető. Kimutattuk, hogy a polimer adszorpciója a vizsgált részecskék felületén nagy affinitású izotermákkal jellemezhető, azaz a polimernek az oldatból való teljes elnyelődésével kis koncentrációknál és telítési szakasz gyors elérésével nagy koncentrációknál. A nagymolekula tömegű PEO minta ($M=3 \times 10^6$) maximális adszorpciója a polisztirol és grafit részecskéken megfelelően $1,0 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ és $0,8 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ értéket ért el. Az adszorbeált mennyiség (Γ) a polimer molekulatömegével növekszik. A részecskék elektrokinetika potenciálját a klasszikus Smoluchowski egyenlet alapján, azaz az EKR polarizációjának elhanyagolása feltételnel számoltuk, mivel kísérleteinkben a $Du \ll 1$ feltétel helytálló.^{5,9,15}

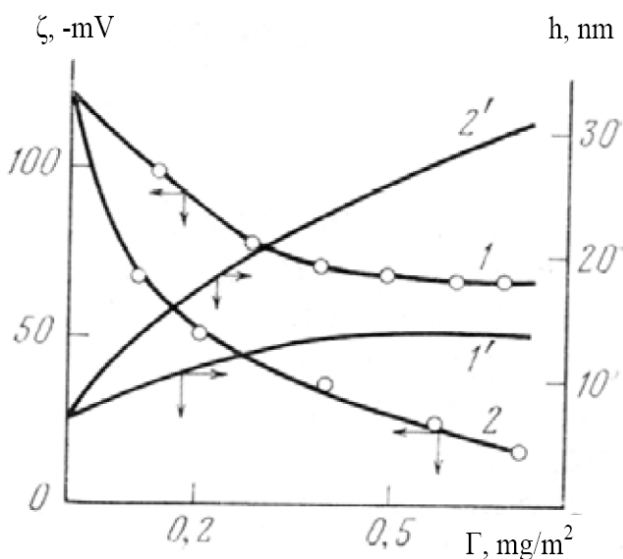
Amint az 1. és 2. ábrából látható, a ζ - potenciál legnagyobb esése kis polimer adszorpció értékeknél figyelhető meg ($< 0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ adszorbeált PEO) és a $\zeta(\Gamma)$ függvények telítési szakasz elérésével jellemezhetőek. Példaképpen megemlíthető, hogy polisztirol részecskék elektrokinetika potenciálja a PEO adszorpciójának $0 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ -tól $1,0 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ -ig való növekedésével 110 mV -tól kb. 10 mV -ig csökken le (1. ábra). Hasonlóképpen a PEO adszorpciója $0,8 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ -ig a grafit részecskék ζ - potenciáljának 50 mV -tól kb. 5 mV -ig való csökkenését vonja maga után (2. ábra). Polivinil-pirrolidon adszorpciója esetében is a vizsgált részecskék elektrokinetika potenciálja kb. a kiinduló érték egy-tizedére csökkent le. Jó összhangban az adszorpció eredményekkel, a minta molekulatömegének növelésével a ζ - potenciál esésének mértéke növekszik, azaz korreláció figyelhető meg az adszorbeált mennyiség és a nemionos polimernek a zéta-potenciálra kifejtett hatása között.

Abból a szokásos és elfogadott feltételezésből^{2-5, 8-15} kiindulva, hogy a polimeradszorpció számottevően nem változtatja meg a részecskék felületi töltéssűrűségét és az ionok eloszlását a kettősrétegben (az utóbbit a részecskék körüli polimer-burok laza/szellős szerkezete is indokolja,

lásd alább) a diffúz EKR potenciáljai közötti összefüggést leíró egyenlet alapján kiszámoltam (B.S.) a polisztirol és grafit részecskék felületén képződött PEO és PVP rétegek h „elektroforetikus” vastagságát:

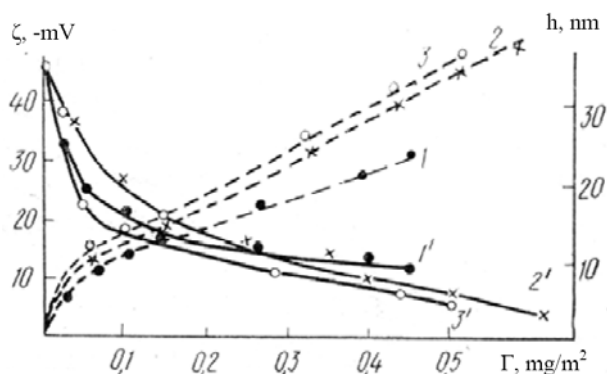
$$\exp(\kappa h) = \tanh(z\epsilon\zeta/4kT)/(ze\psi_0/4kT) \quad (1)$$

ahol: κ - a reciproka Debye sugár, h - a diffúz réteg vastagsága a Stern- réteg határa és a hasadási sík között, ζ - a részecske elektrokinetikus potenciálja adott h értéknél, ψ_0 - a Stern- potenciál, amelynek a polimer-nélküli részecskék kiinduló zéta- potenciálját (ζ_0) vettük.



1. Ábra. 30 μm átmérőjű polisztirol részecskék elektrokinetikus potenciálja (1, 2) és az ebből számított polimerreteg vastagsága (1', 2') az adszorbeált polietilén-glikol, $M=6 \cdot 10^3$ (1, 1') és polietilén-oxid, $M=3 \cdot 10^6$ (2, 2') mennyiségének függvényében gyenge elektromos térben (6 V/cm), 10^{-4} M KCl oldatban, a szuszpenzió koncentrációja 0,06%.

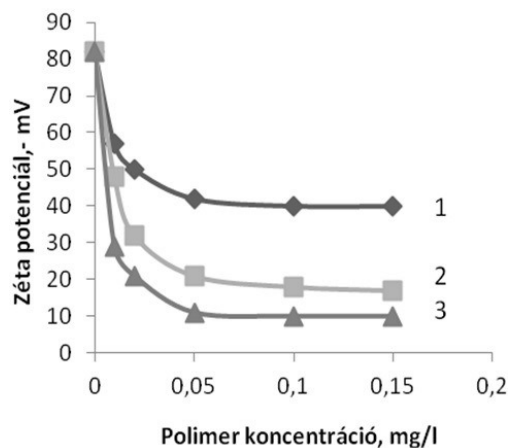
A fenti koncepció szerint a polimer-réteg vastagsága $d=h+\delta$ (ahol δ -a Stern réteg kiterjedése $\approx 0,4$ nm), tehát az a felülettől számított távolság, ahol a folyadék viszkozitása drámaian megváltozik. Az (1) képlet alkalmazhatóságát, amely síkfelületre érvényes, az indokolja, hogy kutatásunkban vékony EKR-el ($\kappa a \gg 1$) rendelkező részecskéket vizsgáltunk



2. Ábra. 30 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ méretű grafitrészecskék elektrokinetikus potenciálja (1, 2', 3') és az ebből számított polimerreteg vastagsága (1, 2, 3) a polietilén-oxid, $M=3 \cdot 5 \cdot 10^5$ (1, 1) $M=10^6$ (2, 2') és $M=3 \cdot 10^6$ (3, 3') adszorpciójának függvényében gyenge elektromos térben (6 V/cm), 10^{-4} M KCl oldat, szuszpenzió koncentráció 0,1 %.

Az 1. és 2. ábrák a polimerretegek vastagságának változását mutatják be az adszorbeált polimer-mennyiség függvényében. A görbéket a kísérletileg mért Γ (C_{pol}) and ζ (C_{pol}) függvények alapján szerkesztettük meg. Látható, hogy a polimerreteg vastagsága az adszorpció mértékével növekszik és a nagy móltömegű PEO minta esetében a polisztirol felületén eléri a 30-35 nm-t, a grafit részecskék felületén pedig az 50-60 nm-t. Figyelembe véve a száraz PEO sűrűségét ($1,24 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$), a hidratált ismétlődő egység térfogatát ($0,059 \text{ nm}^3$), az $\Gamma=1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ -nek megfelelő egységek számát egységnyi felületen $M=3 \cdot 10^6$ móltömegű minta esetében ($1,4 \cdot 10^{19}$), valamint azt a térfogatot, melyet ez a számú ismétlődő egység elfoglal a felület-közeli térben ($1,4 \cdot 10^{19} \times 0,059 \text{ nm}^3 = 8,3 \cdot 10^{17} \text{ nm}^3$), könnyű kiszámolni, hogy 30 nm vastagságú adszorbeált rétegben a polimer egységek a részecskék-körül térfogatnak csak kb. 3%-át töltik ki. Ez az alacsony térfogati arány azt jelenti, hogy: 1. az adszorpció rétegen belül az elektroosztatikus csúszás elhanyagolható, és 2. az ionok mobilitása e rétegen belül számottevően nem csökken, azaz a polimerrel borított részecskék felületi vezetése jelentős marad. Ez biztosítja a megfelelő feltételeket a részecskék gyors elektroforetikus mozgásához erős elektromos terekben (lásd alább).

Külön megemlítjük polimeradszorpció hatásának általunk elvégzett vizsgálatát nem konvencionális rendszerekben, nevezetesen polivinil-alkohol (PVA) láncra felfűzött (grafted) poliakril-amid (PAA) kopolimerek hatását szilícium dioxid részecskék elektrokinetikus potenciáljára,²⁵ valamint polietilén-oxid adszorpciójának hatását szilícium és titán karbid,²⁶ illetve szilícium- nitrid részecskék²⁷ elektrokinetikus potenciáljára. Kimutattuk, hogy PVA/PAA kopolimer adszorpciója nem változtatja meg a szilícium dioxid felületének töltéssűrűségét, és drámaian csökkenti a részecskék (negatív) ζ - potenciálját (3. ábra).



3. Ábra. Szilícium dioxid részecskék elektrokinetikus potenciáljának függése a hozzáadott PVA/PAA kopolimer mennyiségétől. 1-PVA homopolimer, $M=8 \cdot 10^4$, 2- a kopolimer $M=2,2 \cdot 10^5$, PAA lánc $M=8 \cdot 10^4$, egy PVA láncra felfűzött PAA száma 1,8. 3-a minta $M=4,3 \cdot 10^5$, a PAA lánc $M=6 \cdot 10^4$, egy PVA láncra felfűzött PAA száma 5,6. KCl koncentráció $5 \cdot 10^{-5}$ M, pH 8,2.

A legnagyobb csökkenés kis polimer koncentrációknál figyelhető meg. A csökkenés mértéke a minta molekulatömegével és az oldalláncra felfűzött PAA mennyiségének növelésével lényegesen növekszik (3. ábra). A vizsgált kopolimerek ζ - potenciálra kifejtett

hatásának mértéke sokszorosan meghaladja az alkotó komponensek hatását; egyértelmű korreláció figyelhető meg az adszorbeált mennyiség és a részecskék elektrokinetikai potenciálja között. A minták fent leírt módon számított „elektrokinetikai” polimerréteg vastagsága 80-160 nm között mozog, ami kb. kétszer kisebb, mint a polimergombolyag, tehetetlenségi sugárral jellemzett oldatban felvett mérete. Ez a makromolekuláknak a polimer-adszorpció során bekövetkezett jelentős deformációjára utal.

A SiC, TiC és Si₃N₄ szuszpenziók polietilénoxid oldatokban megfigyelt viselkedése^{26,27} hasonlít a sokoldalúan vizsgált polisztirol, ezüst jodid, fénoxid, fémszulfid, agyagásvány részecskék viselkedéséhez.¹⁻¹⁵ A PEO adszorpciója a részecskék felületén széles pH intervallumban (4,0-11,4) független a közeg pH értékétől, nem változtatja meg a részecskék felületi töltéssűrűségét, nagymértékben csökkenti ezek elektrokinetikai potenciálját, az utóbbi értéke arányos az adszorbeált polimer mennyiséggel. Elsőként tettünk kísérletet arra, hogy a fenti rendszerek példáján összehasonlítsuk a makromolekulák oldatban felvett méreteit, valamint az adszorbeált polimerréteg láncvégeinek hosszát és a réteg „elektrokinetikai” vastagságát. Ebből a célból sokoldalú méréseket végeztünk, amelyek magába foglalták a polimer-oldatok viszkozitásának, fényszórásának, a polimer-adszorpciónak és ennek a részecskék elektrokinetikai potenciáljára való hatásának meghatározását.

A jól ismert Flory, Mark-Kuen-Houwink összefüggések alapján²⁸ meghatároztuk a különböző móltömegű PEO molekulák $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ átlagos láncvég-hosszát, $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ tehetetlenségi sugarát és Rg effektív hidrodinamikai sugarát. Az utóbbi a $Rg = 0,835 \langle s^2 \rangle^{1/2}$ összefüggésből számítható, ahol $\langle s^2 \rangle^{1/2} = \langle r^2 \rangle^{1/2} / 6$ és $[\eta] = \Phi \langle r^2 \rangle^{3/2} / M$. Itt Φ - a Flory állandó, ami PEO vizes oldatában $= 2,2 \cdot 10^{21}$, $[\eta]$ - a polimer-oldat határ-viszkozitása. A táblázatból látható, hogy a makromolekula oldatban felvett, $2Rg$ -vel jellemzett átmérője kb. három-négyszerese a polimerréteg vastagságának. Ez azt jelenti, hogy a PEO adszorpciója a makromolekula jelentős deformációjával párosul. Hasonló összefüggéseket figyeltünk meg a többi vizsgált rendszerben is.

Az általánosan elfogadott elképzelések szerint az adszorbeált polimerréteg vastagságát tömény és mérsékelt tömény oldatokban a felülethez kapcsolódó makromolekulák láncvégeinek hossza határozza meg.^{5,29} Nem léteznek direkt módszerek a láncvégek molekulatömegének (M_l) meghatározására. Ugyanakkor ennek értéke megbecsülhető a Scheuajtens-Fleer-féle polimeradszorpció elmélet alapján,²⁹ amely szerint 1000 szegmensnél hosszabb polimerláncot tartalmazó makromolekulák $1 \cdot 10^{-4}$ vagy $5 \cdot 10^{-4}$ térfogati törttel jellemezhető oldatából mérsékelt „jő” oldószerben a szilárd felületen adszorbeált láncok 7%, illetve 10% a láncvégekben halmozódik fel. A fenti térfogati tört 0, 1 g/l és 0, 5 g/l polimer-koncentrációknak felel meg. Ezen feltételek mellett minden adszorbeált makromolekula átlagosan 1,7 láncvéget tartalmaz. Figyelembe véve a láncvégekben halmozott polimer részarányát, a polimer átlagos móltömegét és az adszorbeált molekulára eső láncvégek számát, kimutatható, hogy 0,1 g/l és 0,5 g/l polimerkoncentrációknál az adszorbeált láncvégek móltömege megfelelően $M_l = Mx0,07/1,7$ és $M_l = Mx0,1/1,7$.

A kapott értékekből a már ismertetett Flory-Huggins elmélet képletei segítségével meghatároztuk a láncvégek $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ és Rg értékeit (Táblázat). Ezek alapján ki tudtuk számolni a SiC és TiC részecskék felületét borító polimerrétegek között ható tasztítóerők nagyságát.³⁰

3. Elektroforézis erős elektromos terekben

Mielőtt áttérnénk dolgozatunk fő mondanivalójára, bevezetésképpen emlékeztetünk arra, mit jelent és milyen feltételek mellett jön létre az erős elektromos terekben megvalósuló nem-lineáris elektroforézis.

Mint már ismertettem,³¹ mi (B.S. és társszerzői)³¹⁻³⁷ az erős (néhány száz V/cm) külső elektromos terekben megvalósuló nem-lineáris elektroforézis kétféle típusát különböztetjük meg. Az elsőt (az ún. „klasszikus nem-lineáris elektroforézist”) a külső elektromos tér és a tér által indukált ion-töltések kölcsönhatása hozza létre olyan feltételeknél, amikor az elektromos tér által indukált elektrolyt-koncentrációváltozások elhanyagolhatók az egyensúlyi koncentráció nagyságához képest.³⁵⁻³⁷ A második, az ún. „szupergyors elektroforézis” vagy „kettes típusú elektroforézis”, amit az erős elektromos tér és maga a tér által, az EKR tartományán kívül a koncentrációs polarizáció által indukált másodlagos ionréteg (ellenionokból képzett térfogati töltés) közötti kölcsönhatás eredményez.^{32-34, 37} Az utóbbi jelenség csak unipoláris vezető részecskék (azaz olyan anyagokat tartalmazó részecskék, melyek csak egyfajta típusú ionokat, azaz kationokat vagy anionokat, illetve elektronokat vezetnek) esetében figyelhető meg, ha a részecskék vezetése meghaladja a közeg vezetését. A polimeradszorpció hatását a „klasszikus” nem-lineáris elektroforézisre vizsgáltuk.

Kimutattuk,³⁵⁻³⁷ hogy a külső elektromos tér növekedésével az elektroforézis V_{ef} sebességnek az E térerősségtől való függése egyre erősebben eltér a lineáristól, és V_{ef} csak az E páratlan hatványainak függvénye, azaz:

$$V_{ef} = \mu(1) E + \mu(3) E^3 \quad (2),$$

ahol a $\mu(1)$ és $\mu(3)$ koefficiensek függetlenek a térerősségtől

A „köbös” elektroforézist jellemző $\mu(3)$ számítására alkalmas összefüggést vezettünk le vékony EKR és szimmetrikus $z^+ = z^- = 1$ elektrolyt esetére:³⁵

$$\mu_{eph}^3 = -a^2 z^+ z^- \frac{e}{3kT} \varepsilon_m \frac{Du}{1 + 2Du} \quad (3)$$

ahol a - a részecske sugara, z^+ és z^- - a kationok és anionok töltése, ε_m - a közeg permittivitása, μ - a részecskék elektroforetikus mozgékonyasága ($=V_{ef}/E$), Du - az EKR polarizációját jellemző ún. Dukhin szám^{5, 35-38}

$$Du = [\exp(\bar{\psi}_\delta / 2 - 1)] / \kappa a \quad (4)$$

Itt a - a gömb alakú részecske sugara vagy a pálcika alakú részecske rövid tengelye, κ - a reciproka Debye sugár és $\bar{\psi}$ a dimenzió nélküli Stern-potenciál, $\bar{\psi}_\delta = ze\bar{\psi}/kT$, ezt a gyakorlatban megközelítésként a mért ζ -potenciál értékével helyettesítjük.

Látható, hogy a "kőbős" nem-lineáris elektroforézis - ellentétben a klasszikus elektroforézissel - egyenesen arányos a részecskék sugarának négyzetével, az elektromos tér gradiensének köbével, de független a részecskék - potenciáljának értékétől. Kísérletileg kimutattuk, hogy néhány tíz μm átmérőjű homodiszperz polisztirol, alumínium-

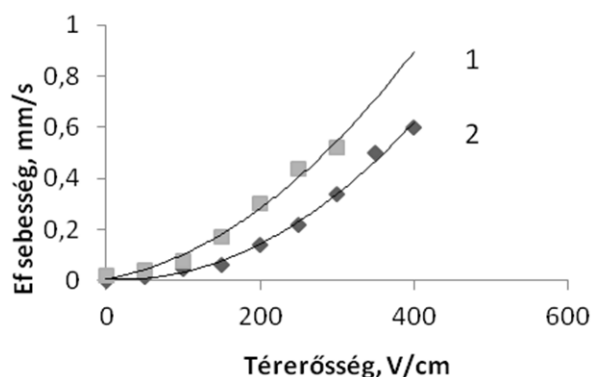
oxid és grafit részecskék, valamint *Saccharomyces Cerevisiae* élesztősejtek elektroforetikus sebessége - jó összhangban a fenti elmélettel - jelentősen növekszik a részecskemérettel, kb. 100-200 V/cm térerősséig lineárisan függ a külső elektromos tér gradiensétől, erősebb terekben pedig $V_{ef} \sim E^3$.³⁵⁻³⁷

Táblázat. PEO rétegek h "elektrokinetikai" vastagsága TiC részecskék felületén. A makromolekula méretei vizes oldatban, és az adszorbeált láncvégek méretei.

Cp, g.l ⁻¹	Makromolekula oldatban/adszorbeált					Adszorbeált makromolekula láncvége					
	h, nm	M	$\langle r^2 \rangle^{1/2}$, nm	$\langle s^2 \rangle^{1/2}$, nm	2 Rg, nm	h/2Rg	M	$\langle r^2 \rangle^{1/2}$, nm	$\langle s^2 \rangle^{1/2}$, nm	2 Rg, nm	h/2Rg
0,015	4	3,8 x 10 ⁵	74	30	50	0,08	1,6x10 ⁴	22	9	15	0,93
0,03	12					0,24					
0,1	14					0,28					
0,25	15					0,28					
0,5	15					0,28					
0,015	9	2,2 x 10 ⁶	209	85	142	0,06	9 x 10 ⁴	62	25	43	0,94
0,03	15					0,10					
0,1	40					0,28					
0,25	42					0,29					
0,5	42					0,29					

4. Polimeradszorpció és elektroforézis erős elektromos terekben

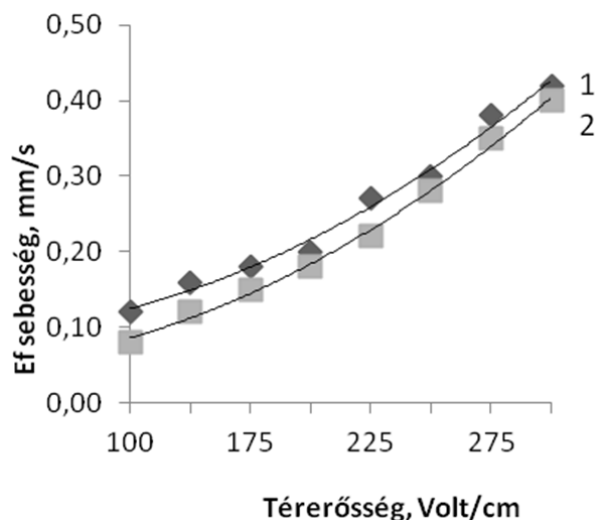
Az adszorbeált polietilén-oxid és polivinil-pirrolidon (PVP) hatását latex, grafit és alumínium-oxid részecskék „elektrokinetikai potenciál-elektromos térerősség” függvényekre a 4-6 ábrákkal illusztráljuk. Az erős elektromos terekben létrejövő nagy elektroforetikus sebességek mérésére egy speciális, képelemzésen és rövid elektromos impulzusok alkalmazásán alapuló új módszert dolgoztunk ki.^{34, 36} Az ábrákon bemutatott sebességek 5 mérés átlagolt értéke, a mérések hibahatára 3-5%. A megfigyelt törvényszerűségek az alábbiakban összegezhetők:



4. Ábra. 50 μm átlag-átmérőjű grafit részecskék elektroforetikus sebességének függése az elektromos tér erősségétől desztillált vízben (felső görbe) és 1 mg.m^{-2} adszorbeált PEO jelenlétében (alsó görbe).

(1) A részecskék ef sebessége erős elektromos terekben polimerrel borított részecskék esetében – csakúgy, mint a borítatlan részecskékénél - egy-két nagyságrenddel nagyobb (néhány tized vagy néhány mm/sec), mint gyenge terekben (jellemzően néhány $\mu\text{m}/\text{sec}$).

(2) Az „elektroforetikus sebesség –térerősség” függvények lefutása mind a csupasz, mind a polimerrel borított részecskék esetében hasonló, azaz az elektromos gradiens növekedésével a részecskék sebessége kb. 100 V/cm feszültségig először egyenes arányosan növekszik, amit erősebb terekben egy sokkal meredekebb növekedési szakasz követ. Kb. 100-400 V/cm feszültség tartományban az elektroforetikus sebesség nagyjából az általunk megírt E^3 törvény szerint emelkedik. Tehát az elképzelésünk, amely szerint az erős elektromos terekben a jelentős ef sebességet az EKR polarizációja következtében a részecskék felületén létrejött „nettó” töltés³⁵ hozza létre, érvényes nem csak a polimer-nélküli, de a polimerrel borított részecskék esetében is.

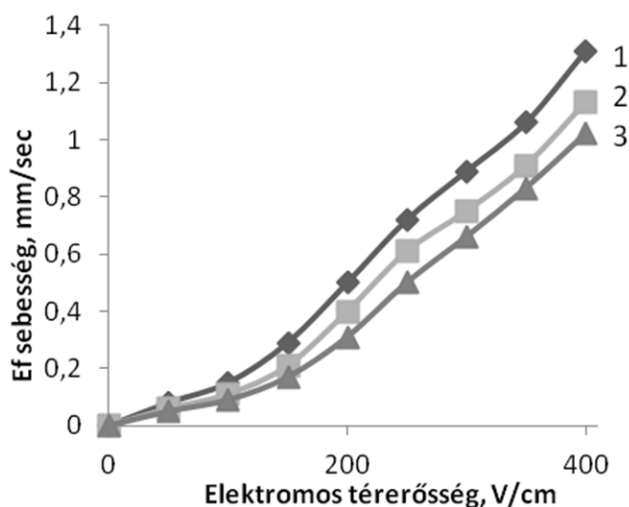


5. Ábra. 75 μm átlag-átmérőjű alumínium-oxid részecskék elektroforetikus sebességének függése az elektromos tér erősségétől desztillált vízben (felső görbe) és 1 mg.m^{-2} adszorbeált PVP jelenlétében (alsó görbe).

(3) Látható, hogy az 1 mg.m⁻² adszorbeált polimert tartalmazó részecskék *ef* sebessége kisebb, mint a csupasz részecskéké, mind gyenge (1- 3. ábra), mind erős elektromos terekben (4-6 ábra). Ugyanakkor a két sebesség-esésben igen nagy a különbség: gyenge terekben a ζ- potenciál a polimeradszorpció következtében nagyságrenddel vagy még nagyobb mértékben csökken, míg erős terekben ez a csökkenés csak néhány tíz százalék, szélsőséges esetben is csak legfeljebb kétszeres. Pl. a PEO adszorpciójának növekedése grafit részecskék felületén 0,8 mg.m⁻²-ig gyenge elektromos térben az elektrokinetikai potenciál kiinduló értékének egy tizedére való csökkenését eredményezi, erős térben (100 V/cm felett) ez az esés csak kb. 40-60 %-t tesz ki. (lásd a 2. és 4. ábrákat).

A polimerrel borított részecskénél a $V_{ef}(E)$ függvényekben a vándorlási sebesség ugrásszerű növekedése nagyobb feszültségeknél következik be, mint a csupasz részecskék esetében. Ezek a megfigyelések alátámasztják a fent ismertetett következtetéseket, melyek szerint gyenge elektromos terekben az adszorbeált nem-ionos polimer elektroforézisre kifejtett hatása elsősorban a hasadási sík oldat felé való eltolódásának következménye, ami igen jelentős lehet. Ugyanakkor erős terekben a polimeradszorpciónak a részecskék *ef* sebességére kifejtett hatása sokkal kisebb/gyengébb. Ez feltételezéseink szerint az adszorpció rétegben lokalizált ionok vezetésének kismértékű csökkenésével magyarázható, ami a polimer-szegmensek fékező hatásának következménye.

(4) A polisztirol részecskék erős terekben (100 V/cm felett) megfigyelt "kőbös" elektroforetikus sebessége a részecskeméret növelésével - mind a csupasz, mind a polimerrel borított részecskék esetében - növekszik (6. ábra), jó összhangban az elméleti előrejelzéssel. Ez is egy újabb bizonyítéka annak, hogy az általunk kidolgozott nem-lineáris elektroforézis elmélete helytálló nem csak nagyméretű diszpergált részecskék esetében, hanem adszorbeált polimert tartalmazó részecskéket tartalmazó rendszerekben is.



6. Ábra. 1 mg.m⁻² PEO-t (M=3.10⁶) adszorbeált, különböző méretű polisztirol részecskék elektroforetikus sebességének függése a térerősségtől. A részecskék átmérője 50 μm (1), 30 μm (2) és 22 μm (3).

Köszönetnyilvánítás

A tanulmány/kutató munka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Irodalom

1. Fleer, G.J.; Koopal, L.K.; Lyklema, J. *Kolloid ZZ. Polymere* **1972**, *250*, 689-698.
2. Koopal, L.K.; Lyklema, J. *Farad. Discuss. Chem. Soc.* **1975**, *59*, 230.
3. Lyklema, J. *Pure Appl. Chem.*, **1976**, *46*, 149.
4. Koopal, L.K.; Lyklema, J. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *100*, 895-905.
5. Lyklema, J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science, vol. II*, Academic Press: London- San Diego- New York, etc. **1995**.
6. Vincent, B. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **1974**, *4*, 1-196.
7. Garvey, M.J.; Tadros Th. F.; Vincent B. *J. Colloid Interf. Sci.* **1976**, *55*, 440-448.
8. Eremenko, B.V.; Platonov, B.E.; Baran, A.A.; Mamchenko, A.V. *Kolloidn. Zhurnal.* **1975**, *37*, 1083-1089.
9. Baran, A.A.; Kocherga, I.I. *Theoret. and Eksperim. Chem.* **1976**, *12*, 640-647.
10. Baran, A.A.; Kocherga, I.I.; Solomentseva, I.M. *Kolloidn. Zhurnal.* **1977**, *39*, 9-15.
11. Baran, A.A.; Solomentseva, I.M.; Semnikhin, N.M. *Kolloidn. Zhurnal*, **1979**, *41*, 835-841.
12. Baran, A.A. *Polymer-containing disperse systems*, Naukova Dumka: Kiev, **1986** (orosz nyelven).
13. Bárány, S. *Polimerek diszperz rendszerekben*. A Kémia újabb eredményei. Akadémiai Kiadó: Budapest, **2000**, *88*, 1-162.
14. Eremenko, B.V.; Baran, A.A.; Platonov, B.E. *Dokladi Akademii Nauk SSSR (Proc. USSR Acad. Sci.)* **1975**, *223*, 116-119.
15. Baran, A.A.; Platonov, B.E. *Russian Chemical Reviews.* **1981**, *50*, 161-191 (Russian version) 88-105 (English version).
16. Baran, A.A.; Dudkina, L.M. *Theoret. and Eksperim. Chem.* **1979**, *15*, 162-167.
17. Barany, S.; Dukhin, S. *Colloids Surf. A.*, **2001**, *192*, 307- 316.
18. Brooks, D.E. *J. Colloid Interf. Sci.* **1977**, *43*, 687-694.
19. Gregory, J.; Barany, S. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2011**, *169* (1), 1-12.
20. Ohshima, H. *Colloids Surf. A* **1995**, *103*, 249-255.
21. Dukhin, S.; Zimmermann, R.; Werner, C. *J. Colloid Interf. Sci.* **2005**, *286*, 761-766.
22. Dukhin, S.; Zimmermann, R.; Werner, C. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2006**, *122*, 93-98.
23. Dukhin, S.; Zimmermann, R.; Werner, C. *J. Colloid Interf. Sci.* **2008**, *328*, 217-224.
24. Csemesz, F.; Rohrsetzer, S.; Kovács, P. *Colloids a. Surfaces*, **1987**, *24*, 101-107.
25. Eremenko, B.V.; Malysheva, M.L.; Rusina, O.D. et al. *Colloids a. Surfaces A*, **1995**, *98*, 19-24.
26. Eremenko, B.V.; Malysheva, M.L.; Baran, A.A. *Colloids a. Surfaces* **1992**, *69*, 117-124.
27. Eremenko, B.V.; Malysheva, M.L.; Bezuglaya, T.N.; Savickaya, A.N. *Kolloidn Zhurnal* **1997**, *59*, 38-46.
28. Bodor Géza. *A polimerek szerkezete*. Budapest: Műszaki Könyvkiadó, **1982**.
29. Scheujtens, J.M.H.M.; Fleer, G.J. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 178-189.

30. Barany, S.; Malysheva, M. L.; Eremenko B.V. *J. Colloid a. Interface Sci.* **2004**, *275*, 148-157.
31. Bárány, S. *Magyar Kém. Folyóirat*, **2010**, *116*, 166-173.
32. Baran, A. A.; Babich, Ya. A.; Tarovsky, A. A.; Mishchuk, N.A., *Colloids Surf. A*, **1992**, *68*, 141- 151.
33. Barany, S., *Advances in Colloid a. Interface Sci.* **1998**, *75*, 45-78.
34. Barany, S.; Mishchuk, N.; Prieve, D. *J. Colloid Interf. Sci.* **1998**, *207*, 240-250.
35. Shilov, V.N.; Barany, S.; Grosse, K. *Advances in Colloid a. Interface Sci.* **2003**, *104*, 159-173.
36. Barany, S., Madai, F., Shilov, V. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **2004**, *128*, 14-20.
37. Barany, S. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **2009**, *147-148*, 36-43.
38. Dukhin, S.S., Derjaguin, B.V. *Electrokinetic Phenomena*, in: *Surface and Colloid Science* (E. Matijevic, ed.), Vol. 7, Wiley: New York and Toronto, **1974**.

Polymer adsorption and electrokinetic potential of dispersed particles in weak and strong electric fields

The effect of adsorbed non-ionic polymers on electrophoresis of dispersed particles in weak and strong electric field is compared. A short review on the changes in the electrical double layer (EDL) structure as a result of adsorption of polymers using literature data and own results is given. We have shown that adsorption of poly(ethylene oxide) and poly(vinyl pyrrolidone) as well as poly(vinyl alcohol)/ polyacrylamide grafted copolymers strongly, by an order of magnitude or more, decreases the electrophoretic velocity (V_{ef}) of polystyrene, graphite and aluminium-oxide as well as correspondingly silica particles in weak electric fields (6 V/cm). This decrease is bigger the adsorbed amount or the molecular mass of the polymer is higher. This is explained by the shift of the shear plane toward solution due to polymer adsorption. It is shown also that the adsorption of poly(ethylene oxide) onto SiC, TiC and Si₃N₄ surfaces has no effect on the surface charge density and causes a considerable decrease in the electrokinetic potential of

the particles owing to the shift of the shear plane towards solution. The calculated "electrophoretic" thickness of PEO adsorbed layers are in good agreement with the dimensions of the end of tails of adsorbed macromolecules estimated from the Scheutjens-Fleer theory of polymer adsorption.

At the same time the polymer adsorption only slightly decreases the V_{ef} of particles in strong (100-400 V/cm) fields. In line with our theoretical predictions, it means that the non-linear ("cubic") electrophoresis, that arises in strong electric fields, is independent of the position of the shear plane, i.e. the zeta-potential value. It proves our idea that the electrophoretic velocity in strong electric fields is determined mainly by the surface conductivity of particles, i.e. it is not a function of the electrokinetic potential but rather the Dukhin number that characterizes the polarization of the electric double layer.