

Mészáros Róbert

Ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek asszociációja

című MTA Doktori értekezésének bírálata

Szerző az ellentétes előjelű töltést hordozó polielektrolitok, nevezetesen főleg az elágazó poli(etilén-imin) (PEI), a lineáris poli(vinil-amin) (PVAm) és esetenként a poli(diállil-dimetil-ammonium-klorid) (PDAC) és egy ionos tenzid, a nátrium-dodecilszulfát (NaDS) között vizes oldatokban létrejövő kölcsönhatásokkal foglalkozik. A polielektrolit és tenzid összekevert oldatainak levegő/víz és szilárd/víz határfelületi viselkedésével, valamint oldatfázisbeli kölcsönhatásaikkal kapcsolatos vizsgálatait mutatja be. A téma gyakorlati jelentőséggel is bír, a kutatások az irodalomban meglévő ellentmondásokra világítanak rá és fontos alapkutatási eredményeket hoztak, mint pl. tenzidek kötési izotermáinak mérése, kolloid diszperziók képződése tenzidfeleslegben és létezésük koaguláció kinetikai mérésekkel való bizonyítása, asszociáció a levegő/víz és szilárd/víz határfelületeken.

Az értekezés 150 oldal terjedelmű, 8 fejezetre tagolt, tartalomjegyzéket, összefoglalást, az eredmények hasznosítási lehetőségeit, a további kutatási terveket, az értekezés alapjául szolgáló közleményeket és a 145 irodalmi hivatkozás listáját tartalmazó hagyományos szerkezetű munka. Külsőalakja esztétikus, stílusa kissé nehézkes.

Az értekezés felépítése logikus, alaposan átgondolt, de nem a lényegre törekvő, a szöveg helyenként hosszadalmas; pl. az eredményeket ismertető fejezetek és alfejezetek elején leírja, hogy mit tárgyal az adott részben, ez valójában felesleges, miközben néhány bevezető mondatot, az előző fejezetből való átvezetést, a fejezetek összefüggését, az új rész motivációját jó lenne olvasni. A téma gyakorlati relevanciáját előtérbe helyező Bevezetés (I. fejezet – 2 oldal), majd a két fejezetben összefoglalt Irodalmi áttekintés (II. és III. fejezetek – mintegy 24 oldal) után megfogalmazza a Célkitűzéseket (IV. fejezet – 2 oldal). A Kísérleti anyagok és vizsgálati módszerek fejezetben (V. fejezet – 16 oldal) röviden ismerteti a vizsgált kationos polielektrolitok (PEI, PVAm, PDAC), anionos (NaDS) és nemionos (n-dodecil- β -D-maltozid - C₁₂G₂) tenzidek és hidrofil polimerek (lineáris poli(etilén-oxid) (PEO) minták és PEO oldalláncokat tartalmazó fésűs polimerek) tulajdonságait, az oldatkészítést, a modell szilárd (szilika – oxidált szilícium lapka, hasított csillám) felületeket, majd az 5-5 féle oldatbeli (proton asszociáció, tenzid kötési izoterma, elektroforetikus mobilitás, fényszórás, koaguláció kinetika) és a határfelületi tulajdonságok (reflektometria, ellipszometria, áramlási potenciál, felületi erő mérés és felületi feszültség) mérését. Az eredményeket 3 fejezetben ismerteti, úgymint: Kationos polielektrolitok és anionos tenzidek asszociációja oldatfázisban (VI. fejezet – 42 oldal), A polielektrolit/tenzid asszociáció szabályzásának új lehetőségei (VII. fejezet – 19 oldal), valamint Poliaminok és anionos tenzidek határfelületi asszociációja (VIII. fejezet – 32 oldal). Az új tudományos eredményeket 15 tézispontban foglalja össze mintegy 6 oldal terjedelemben.

Megjegyzések és kérdések

Az értekezésben maradt néhány *nevezéktani* pontatlanság.

- A kationos polielektrolitok és anionos tenzidek asszociátumait egyszerűen komplexeknek, kialakulásuk folyamatát pedig gyakran komplexképződésnek (pl. 62., 67. o.) nevezi. Ez nem korrekt, az ellentétes töltésű csoportok közti vonzás eredményeként létrejött ion asszociátumokat meg kell különböztetni a koordinatív kötéssel kialakuló

valódi komplexektől. Ez utóbbitól való elhatárolás meg is történik az értekezés bevezetőjében (4. old. 2. bekezdés) egy zárójelbe tett megjegyzéssel, miszerint az asszociációval létrejövő „molekulaegyüttest” nevezi így az értekezésben, kísérletet sem tesz azonban a korrekt terminus technicus megtalálására. Az ellentétes töltésű tenzidek asszociátumait ionpárok nevezi a szakirodalom (pl. a fordított fázisú ionpár-kromatográfiában). Mivel jelen esetben az egyik reakciópartner poliiionos, érdemes poliiion ionpár képződésről beszélni, amint az pl. a poliiion ionpár folyadék kromatográfiában már használt. Az ionpár képződést alátámasztja az asszociáció mechanizmusára vonatkozó számításokból adódó (58-59. o.) ~ 1 aggregációs szám, a DS^- anionok monomer formában való kötésének bizonyítása.

- A komplex jelző használata igen gyakori az értekezésben; az összetett (több komponens és több oldott és kolloid speciest tartalmazó) rendszer “komplex rendszer” (pl. 93. o.), vagy egy bonyolultabb eset tanulmányozását “a probléma komplex volta” (107. o.) miatt másként közelíti.

- Keverékek helyett nagyon gyakran elegyek(=homogén keverékek)ről ír, akkor is ha már kolloid diszperzió keletkezik a komponens oldatok összekeverése során.

- Az aminok aminocsoportjait amincsoportoknak nevezi (pl. 53., 54., 80., 84., 91., 104. o.).

- A “töltött makroionok” (pl. 46. o.) helyett töltéshordozó makroionokról, illetve a “komplexek töltött jellege” helyett azok töltéshordozó viselkedéséről kellene írni, hasonlóan az ionos speciestek esetén a fizikai kémiában általánosan használt töltéshordozó jelzőhöz.

- A potenciometria analitikai módszer helyett potenciometrikus mérésekről ír.

- Többször használja az “újradduzadás” kifejezést (pl. 15., 69. o.), a “reswelling” fordítását, amivel a képződött asszociátumok méretnövekedésére utal, azonban nem értem mihez képest játszódik le ez a folyamat újra?

Vizsgálati módszerek:

Potenciometriás sav-bázis titrálással vizsgálta a PEI aminocsoportjainak pH-függő protonálódási egyensúlyát (35-36. o.).

- Nem említi a pH IUPAC által ajánlott, az elsődleges standardokra hitelesített pufferek, ún. másodlagos standardok segítségével elvégzett 2-3 pontos kalibrációt. Hogyan kalibrálta a pH skálát?

- Kombinált üvegelektrodát használt. A poliiionok környezetében kialakuló lokális elektrosztatikus tér okozta problémák kiküszöbölésére a méréseket 0,1 M NaCl oldatban végezte. Köztudomású a Na^+ ionok zavaró hatása az üvegelektrodokra, jelentősen romlik az érzékenységük nagyobb koncentrációjú NaCl oldatban, különösen hosszabb idejű használat esetén. Hogyan ellenőrizte az elektród érzékenységét?

- A protonálódási/deprotonálódási folyamatokat valójában az anyagmérleg alapján értékelte ki. Az ehhez szükséges koncentráció kalibrációt hogyan végezte el?

- A PEI gyenge/közepesen erős kationos polielektrolit, oldatának pH-ja változik a koncentrációjával, aminocsoportjainak protonáltsága az oldat pH-jától és ionerősségétől függ. A mérlegegyenletek ((10) és (13)) felírásánál a kiindulási állapotot a “PEI természetes pH”-jához rendeli. Mit jelent a PEI “természetes” pH-ja? Hogyan számolta a kiindulási és egyensúlyi H^+/OH^- koncentrációkat? A protonáltsági fokot a kiindulási pH-nál nagyobb pH-kon lúggal, a kisebb pH-kon pedig savval való titrálással határozta meg. Hogyan ellenőrizte a sav/bázis folyamatok reverzibilitását? A protonált aminocsoportok mennyiségét a “kötött OH^- ionok koncentrációjának telítési értéke adja” “ $pH \rightarrow \infty$ ” esetén. Ez utóbbi hogyan értelmezhető? (36.o.)

Eredmények

A bizonytalan kísérleti háttérű mérések alapján 0,1 M NaCl oldatban a PEI protonáltsági foka 0 és 0,8 között, a látszólagos protonálódási állandója pedig 6 nagyságrendet változik (51.o.). A protonáltsági fok 0 és 1 között változó paraméter. Miért nem lehetett elérni, hogy az összes bázikus hely protonálódjon? A bázikus helyek protonálódásával kialakuló lokális elektrosztatikus tér gátlását indifferens elektrolitok árnyékoló hatásával lehet kompenzálni. Miért nem vizsgálta az ionerősség-függést? A 6 nagyságrend változás túl sok, még akkor is, ha látszólagos protonálódási állandóról van szó. A polielektrolitoknál szokásos Henderson-Hasselbalch kiértékeléssel mekkora látszólagos protonálódási állandó számolható?

A PEI pH és ionerősség függő töltésállapotának jellemzése hiányában, nem meggyőző a kvantitatív reláció az ellentétes töltésű polionok és tenzidionok ionpár képződésére. A kötési izotermák mérésének ismertetése részben (48-50. o.) a 13. ábra só hozzáadás nélkül, 14. ábra pedig 0,1 M NaCl jelenlétében mutatja a ~4 és ~8 pH-kon mért DS^- kötési izotermákat PEI-n. A kötött mennyiségek jelentősen (~20%-kal) növekednek az ionerősség növekedésével mindkét pH-n, ami az elektrolit töltésárnyékoló hatásának következtében növekvő protonáltsági fokkal értelmezhető. A különböző pH-kon mért mennyiségeket összehasonlítva, a 16. ábrán megadott protonáltsági fokok (~0,35 pH 8-nál és ~0,7 pH 4-nél) alapján elvárt ~2-szeres mennyiségi reláció helyett csupán ~50%-s eltérést mutatnak a mért értékek, ami megkérdőjelezi az adatok kvantitatív összehasonlíthatóságát.

Általános benyomásom, hogy bonyolultabban elemzi/magyarázza a folyamatokat, mint az indokolt lenne. Pl. a PEI/DS^- ionpár képződésre felírt $EIH^+ + DS^- \leftrightarrow EIH^+DS^-$ (35) egyensúly (60.o.) helyett a $EI + H_2O + DS^- \leftrightarrow EIH^+DS^- + OH^-$ egyensúly közvetlenül mutatná a következő oldalon több soron át magyarázott pH növekedést.

A különböző kiindulási pH-k esetén növekvő NaDS koncentrációval mért pH növekedésre bemutatott ábrák (21. ábra PEI/NaDS 60.o., 25. ábra PVAm/NaDS 67.o.) ellentmondásosnak tűnnek. A legnagyobb pH-n végzett mérések kivételével, PEI/NaDS rendszer a várt trendet – azaz a pH növekedés annál nagyobb NaDS koncentrációknál indul el, minél kisebb a kiindulási pH, a pH növekmény viszont nem tér el jelentősen – mutatja, a PVAm/NaDS rendszernél viszont a pH növekedés kb. ugyanannál a koncentrációnál kezdődik a pH-tól függetlenül, viszont annak mértéke többszöröse a ~7 pH-nál induló mérésnél a ~4 pH-nál indulóhoz viszonyítva. Nem értem a pH növekedés mértékét a PEI/NaDS rendszernél a 21. (60.o.) és a 40. (92. o) ábrákon bemutatott mérések összehasonlításában. A ~6 pH-n induló mérések szerint a 0.050 w%-s PEI-t tartalmazó oldatban ~8,5 pH érhető el (21. ábra), míg a jóval hígabb, 20 ppm PEI-t tartalmazó oldatban ~9,1 (40. ábra, 0 mM $C_{12}G_2$); azaz a jóval kisebb mennyiségű PEI jelenlétében lényegesen több OH^- szabadul fel. Hogyan értelmezhető ez a feltételezett egyensúlyok alapján? PVAm/NaDS rendszer esetén viszont a 49. ábrán (104.o.) látható eredmények a 25. ábra (67.o.) pH ~7-nél induló mérését jól reprodukálják.

Az értekezés igen érdekes része a csapadékképződés, a körülmények (összeöntés, keverés) megválasztásától lényegesen függő, nem egyensúlyi rendszer, a kolloid/durva diszperzió képződése, ami köztudottan csak kinetikai állandósággal bír. A csapadékképződési zóna jelölve van pl. a PVAm/NaDS esetén a 37 ábrán (86.o.), viszont a szabadfelszíni tulajdonságok értelmezésénél az 55-56. ábrán (114-115. o.) nincs, sőt ebben a zónában az elektroforetikus mobilitás és felületi feszültség értékeire mérési pontok vannak. Úgy tűnik, hogy a polielektrolit töltéseinek semlegesítése (a mobilitás zéró értéke) éppen a felületi feszültség függvény "szakadás"-ánál van, a felületi feszültség tiszta vízhez

közeli értéke a szabad tenzid ionok praktikusan nulla koncentrációját jelzi az oldatfázisban. Lehetne ezt kvantitatív becslésre használni?

A kolloid diszperziók létezésének bizonyítására kiváló érzékkel a koaguláció kinetikai vizsgálatokat választotta, cáfolhatatlan eredményeket mutatott be. Relatív módszerként az abszorbancia időbeli változását mérte a tenzid feleslegben képződő diszperziók esetén, növekvő mennyiségű elektrolit jelenlétében ezzel jellemezve kolloid stabilitásukat. A választott optikai módszer leírásában (V.2.5. pont, 40.o.) korrekt megjegyzés, hogy nem az abszolút sebességi állandó, hanem csak egy azzal arányos érték határozható meg. Az eredmények bemutatása során viszont gyakran (pl. 71., 72., 83., 96.o.) sebességi állandókról, nem pedig azokkal arányos számokról beszél. Dicséretes, hogy részletesen kiértékeli a stabilitási állandók sókoncentráció függését és kiszámolja a potenciálokat is a Reerink-Overbeek egyenlettel (2. táblázat 74.o.), valamint az eredményeket irodalmi adatokkal hasonlítja össze.

A szilika/vizes oldat határfelületet pH-függő ζ -potenciál mérésekkel (57. ábra 118.o.) jellemzi és a PEI adszorpcióját vizsgálja a szilika felületen $\sim 3,3$, $\sim 5,8$ és $\sim 9,7$ pH-kon (58-60. ábrák), valamint az adszorpció pH-függését különböző sókoncentrációknál (61. ábra, 123. o.). Nincs tisztázva a kölcsönható partnerek (szilika és PEI) töltésmennyiségének pH és ionerősség függése. Ez szükséges lenne a korrekt kiértékeléshez. Véleményem szerint a 9,7 pH túl lúgos, a szilika részecskék általában ~ 8 -nál nagyobb pH-kon a pH-tól függő sebességgel elkezdnek oldódni. A vizsgált szilika felület oldódásának biztos jele a PEI adszorpciójának függetlenné válása az ionerősségtől a pH 10-11 tartományban (61. ábra, 123.o.). Ezt alátámasztja a 62. ábrán (124. o.) a pH 10-11-nél drasztikusan megnövekedett rétegvastagság, ami a szilárd fázis oldódását megelőző "fellazulás"-nak a jele. Noha túl nagynak tűnik szilikára az izoelektromos pont (IEP) ~ 4 pH-ja az 57. ábrán (ez általában $\text{pH} < 3$, ha létezik egyáltalán), de ha valóban ennyi, akkor a $\sim 3,3$ pH-n végzett adszorpció mérések (58. ábra 119 o., 59- 60. ábrák, 121-122. o.) magyarázatánál fel kellett volna tételezni a felület pozitív töltését. Ehelyett a pH csökkenésével csökkenő negatív töltések (a "felszín negatív töltése gyakorlatilag elhanyagolhatóvá válik" 122.o.) jelenlétével magyarázza a változásokat. Miért?

Az értekezésben nagyon sokszor szerepel a kölcsönhatás kifejezés, pl. hogy "a dodecil-maltozid és a PEI molekulák közötti kölcsönhatás elhanyagolható", vagy "a PEI molekulák és a dodecil-szulfát ionok között jelentős kölcsönhatás van" (88.o.) anélkül, hogy tisztázná, hogy milyen kölcsönhatásról és annak mennyiségéről vagy erősségéről szól-e a megállapítás. A kölcsönhatásokat többnyire DLS és elektroforézis, esetenként felületi feszültség mérésekkel jellemzi. Ezekből igaz lehet következtetni, de nem szolgáltatnak direkt bizonyítékot. Hogyan lehetne közvetlenül jellemezni a szóban forgó kölcsönhatásokat?

Hogyan számolta az adszorbeált réteg vastagságot az elektroforetikus mobilitás mérések alapján, tekintettel arra, hogy ezen mérések során a hasadási sík helyzete bizonytalan? (3. táblázat, 96. o.)

Az értekezés nagyon sok kísérleti eredményt tartalmaz, mégis több helyen szerepel, hogy a "jelenség megértése ... további vizsgálatokat igényel" (pl. 97., 112.o). Talán nem eléggé megfontolva lettek kiválasztva a módszerek?

Angol nyelvű feliratok maradtak a 67., 68. ábrákon (133., 135. o.).

Tézisek:

A tézispontokban összefoglalt új tudományos eredmények tartalmilag összhangban vannak az értekezésben bemutatottakkal. Érdemes lett volna az egyik lényeges megállapítást, a kolloid oldat és diszperzió képződést és tulajdonságait a liofil/liofób kolloidok szintjén általánosítani. Sajnos sok a fogalmazási bizonytalanság, a nevezéktani

pontatlanságok (pl. komplexek, komplexképződés, elegyek, amincsoport) csaknem minden tézispontban fellelhetők. A 9. és 13. pontok kivételével a tézispontok tartalmát elfogadom, megfogalmazásukkal kapcsolatban az alábbi kifogásaim vannak.

1. A kidolgozott módszerrel a kötési izotermák csak egy korlátozott koncentrációtartományban becsülhetők (értekezés 50. o.).
2. A pH skála hitelesítése befolyásolhatja a tartományokat.
3. 1. mondat: A PEI/NaDS rendszer vizsgálata alapján nem a “polielektrolit/tenzid komplexképződésre”, hanem az ellentétes töltésű polielektrolitok és amfifil ionok asszociációjára, amely magában foglalja a poli-ionok és amfifil ionok közötti ionpárképződést és hidrofób kölcsönhatásokat, adott új magyarázatot.
6. mondat: Az aggregáció nem a “megnövekedett diszperziós kölcsönhatások”, hanem a nulla töltésállapotú poliion ionpárok között megszűnt taszítás miatt jön létre.
4. Ezen tézispont lényegi állítása – nevezetesen, hogy koagulálás kinetikai mérésekkel bizonyította az elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperziók létezését az adott rendszerekben – tartalmilag benne van a nehézkes mondatokban, de a direkt megfogalmazás nem sikerült. A “tenzidfeleslegben (vagyis ha...” magyarázkodás helyett korrekt fogalmazás kellene, pl. a sztöchiometrikus poliion ionpár képződést adott mértékben/lényegesen meghaladó mennyiségű tenzidionok jelenlétében.
5. A “tenzidfelesleg esetén a tanulmányozott polielektrolit/tenzid diszperziók...” helyett meg kellene adni konkrétan milyen rendszerek, milyen koncentráció intervallumban végrehajtott tanulmányozása vezetett az állítás megfogalmazásához.
6. A 6. tézis 1. mondata a “nem-egyensúlyi állapotban” lévő “elegyek”-ről ellentmondásban van a 3. tézis általában megfogalmazott “polielektrolit/tenzid komplexek termodinamikailag stabil oldata” állításával.
7. Az 1. mondat állítása “...hatása is érthetővé válik” nem tudományos tény. A 2. mondat igaz állítás, de a nehézkes fogalmazás miatt alig érthető és nem tudni milyen rendszerekre vonatkozik. Nem világos, hogy az “összetétel-, koncentrációtartomány” állandó vagy változó polielektrolit/tenzid arányt jelent-e. (Ugyanez a probléma a 9. tézis 2. mondatában.)
8. Az 1. mondatban a polielektrolit és tenzid oldatok elegyítésének csak a sorrendjét említi, noha annak sebessége is befolyásolja a diszperzió képződést, amit azt a következő két mondatban olvashatjuk. A (diszkontinuus) koagulálás mindig reverzibilis folyamat (csak a hőmozgás energiája nem elegendő a koagulumok diszpergálásához), ha a nanorészecskék irreverzibilisen tapadnak össze, akkor általában aggregációs folyamatról lehet csak beszélni.
9. Az 1. mondat állítása a “poliamin/NaDS elegyek oldatbeli jellemzői”-ről nevezéktani pontatlanság miatt érthetetlen. Az elegyek homogén keverékeként definiáltak, ezekben nem lehetnek diszpergált részecskék, pedig a 2. mondat ezekről szól; továbbá a keletkező diszperzió nem oldat, akkor hogyan értelmezhetők az oldatbeli jellemzők. A 3. mondatban is folytatódik a hanyag fogalmazás “az elegyek tömbfázisbeli tulajdonságaira gyakorolt hatás ... a komplexek lokális aggregációja” a kolloid diszperzió képződéséről; végül az utolsó mondatban sem világos, hogy mit jelent “a keverés hatása annál jelentősebb” állítás. Ez a tézispont nem fogadható el. Tisztázni kell a polielektrolit és tenzid oldatok összekeverése során lejátszódó szimultán és konszekutív folyamatokat (ionpár képződés, konformációs változás, aggregáció, tenzid adszorpció, stabilizálódás), kinetikájukat, valamint értelmezni kell a keverés hatékonysága kifejezést.
10. Itt is ellentmondásos és definiálatlan az “elegyek kinetikusan stabil összetétel tartománya”. Az NaDS és $C_{12}G_2$ maltozoid együttes alkalmazásakor tény, hogy mindkét tenzid résztvesz a kölcsönhatásban, a nem ionos tenzid molekulák csak

hidrofób kölcsönhatásokkal; szinergikus hatásukat azonban nem látom bizonyítottnak.

12. A 3. és 4. mondatokban megfogalmazott érveléssel nem értek egyet. 3. mondat: "kölcsönhatás mentes összetétel tartomány nem definiálható a polielektrolit/tenzid asszociáció nem-kooperatív jellege miatt". A kölcsönhatás mentes tartomány léte nem definíció, hanem affinitás kérdése; akár kooperatív, akár nem-kooperatív akkor is kölcsönhatás. A 4. mondat tény, de nem új tudományos eredmény.
13. Mi az új tudományos eredmény az olyan állításokban, mint "új megvilágításba helyezi..., tartományhoz köthető, különböző mértékben befolyásolhatják, ...jelentős eltérések lehetnek, ...nincs hatása..., azzal magyarázható...". Miről szól ez a tézispont?
14. Az állítások sorrendje nem logikus. Az 1. és 2. mondatok a PEI deszorpciójáról, míg az utána következők az adszorpciójáról szólnak. A 3. mondatban a pH ~11 túl nagy, a szilika alkalikus oldódása miatt. A 4. mondat "a lineáris polielektrolitokat tartalmazó adszorbeált rétegekhez képest" része nincs bizonyítva az értekezésben. Az 5. mondatban megjelölt "nem elektrosztatikus vonzó kölcsönhatások" létezésével nem értek egyet; a hiperelágazó PEI polimerionok esetén valószínű a szterikus gátlás, geometriai okokból a PEI ionizált csoportjainak csak egy része képes kötést létesíteni a szilika felületen rögzített töltésekkel.
15. Milyen adszorbensre vonatkoznak az állítások? A 2. mondat logikus, de nem találtam az értekezésben a következő 2 mondatban ismertetett elektrokinetikai potenciál változás bemutatását.

Szerző tudományos munkája nemzetközi szinten ismert, az eredeti tudományos eredményei alapján javaslom a nyilvános vita kitűzését és a mű elfogadását a felmerült fogalmazási pontatlanságok, hiányosságok ellenére is, tekintettel a benne foglalt tudományos eredményekre, amelyekkel gyarapította a tudomány szakot és hozzájárult annak továbbfejlődéséhez.

Szeged, 2011. február 7.

Tombácz Etelka
a MTA doktora (kémia tudomány)