

Válasz Prof. Dr. Bárány Sándor „Ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek asszociációja” című MTA doktori értekezésre adott bírálatára

Mindenekelőtt megköszönöm Prof. Dr. Bárány Sándornak alapos és sok részletre kiterjedő bírálatát, valamint elgondolkodtató és egyben inspiráló kérdéseit, megjegyzéseit. Köszönöm a munkásságomra vonatkozó elismerő szavait is.

1. Az irodalmi összefoglalóval (II. és III. fejezet) kapcsolatos észrevételek és kérdések

a.) Semleges polimer/kationos tenzid és semleges polimer/anionos tenzid kölcsönhatás (II.1 alfejezet, 11. oldal)

Egyetértek a Bírálóval, hogy az azonos alkiláncot tartalmazó anionos és kationos tenzidek és a poli(etilén-oxid) (PEO) közötti kölcsönhatás eltérő mértékét egyes szerzők a szolvatált kation/PEO asszociátumok és az anionos tenzidek közötti vonzó elektrosztatikus kölcsönhatással indokolják. Meg kell azonban jegyezni, hogy ezen interpretáció, azaz a poli(etilén-oxid) pszeudo kationos polielektrolit viselkedése, nem széles körben elfogadott az irodalomban. Hakem és munkatársai például kisszögű neutronszerkeztetés mérésekkel, valamint elméleti alapon vizsgálták különböző közegekben a szolvatált kationok és a PEO molekulák kölcsönhatását (Hakem, I.F és munkatársai *Macromolecules* 2004, 37, 8431.). A szerzők megmutatták, hogy nagy dielektromos állandójú vagy hidrogénhid kötésekre képes közegekben, mint például vízben, a PEO/kation asszociáció elhanyagolható, ezért a poli(etilén-oxid) semleges polimernek tekinthető ezekben a közegekben. A PEO-n kívül más semleges lineáris polimerek (például a poli(vinil-alkohol), poli(N-izopropil-akrilamid) esetében is azt figyelték meg, hogy az anionos tenzidekkel való kölcsönhatás jóval erősebb a kationos tenzid/polimer kölcsönhatáshoz képest (Gilányi T., Kandidátusi értekezés, Eötvös Loránd Tudományegyetem, 1982, 9. és 24. oldal, valamint Loh, W. és munkatársai *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 3196.).

b.) Komplexképződés és fázistulajdonságok (II.3 alfejezet)

Ebben a fejezetben a cél az ellentétes töltésű makromolekulák és tenzidek közötti komplexképződésre, valamint a polielektrolit/tenzid elegyek fázistulajdonságaira vonatkozó elméleti leírások és kísérleti eredmények közötti ellentmondás bemutatása volt. Elsődlegesen ezért, valamint terjedelmi okok miatt sem tértem ki a –makromolekulák és tenzidek anyagi minőségétől, töltésétől és egyéb paraméterektől is függő– fázistulajdonságok és a polielektrolit/tenzid aggregátumok szerkezetének részletesebb elemzésére.

c.) Polielektrolit gél/ellentétes töltésű tenzid kölcsönhatása

Egyetértek a Bírálóval abban, hogy a polielektrolit gélek tulajdonságai ellentétes töltésű amfipatikus anyagok jelenlétében sok szempontból hasonlóan értelmezhetőek, mint a polielektrolit/tenzid elegyek (például a hiperelágazó poli(etilén-imin) (PEI)/ nátrium dodecil szulfát (NaDS) elegy) esetében. Például, ahogy azt a 9. közleményben meg is

említem (Langmuir 2007, 23, 4237.), Kokufuta és munkatársai megmutatták, hogy a PEI/NaDS oldatbeli komplexképződéshez hasonlóan, a keresztkötött PEI molekulákat tartalmazó gél csak zsugorodik a NaDS koncentráció növelésével, újraduzzadás nem figyelhető meg (Kokufuta, E. és munkatársai *Colloids Surf. A.* 1999, 147, 179.). Hasonlóan csak gékontrakció figyelhető meg a tenzidkoncentráció növelésével nátrium poli(akrilát) gélek esetében kationos tenzid jelenlétében (Lynch, I. és munkatársai *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 4258.). Elsősorban terjedelmi okok miatt nem tértem ki a térhálósított polielektrolit/ tenzid rendszerek tárgyalására az irodalmi áttekintésben.

d.) Az ionerősség hatása polielektrolitok adszorpciójára (III.2.1 alfejezet, 25. oldal)

Egyetértek a Bírálóval abban, hogy az extrém nagy elektrolit koncentrációk alkalmazása nemcsak az ionerősség növekedésén, hanem az oldószerminőség változásán keresztül (termodinamikai értelemben vett jó és rossz oldószer átmenet) is hat a polielektrolit molekulák adszorpciójára.

2. A kísérleti anyagokkal és vizsgálati módszerekkel (V. fejezet) kapcsolatos kérdések és megjegyzések

a.) Radioaktív nyomjelző technika alkalmazása a makromolekulán kötött tenzid mennyiségének meghatározására

Az irodalomban nem találtam példát a kötött tenzid mennyiségének nyomjelzéses technikán alapuló meghatározására. Ezt a módszert régebben a tenzidek különböző határfelületeken (elsősorban levegő/oldat határfelületen) történő adszorpciójának meghatározására használták. A polielektrolit/tenzid nanorészecskék és a közeg szeparálása után az említett módszer elvben alkalmazható lenne a tenzid kötési izoterma meghatározására. Valószínűleg az elválasztás nehézségei és az egyes radioaktív izotópokból felépülő tenzidek (C^{14}) magas költsége miatt nem került még erre sor.

b.) Elektroforetikai mérések

A Bíráló egy fontos problémára hívja fel a figyelmet. Nagyon sokan kritika nélkül alkalmazzák a Smoluchowski egyenletet kolloid részecskék elektrokinetikai potenciáljának (ζ) meghatározására a mért elektroforetikus mobilitás vagy mozgékonyosság (u_ζ) értékekből. Ez az összefüggés a külső elektromos térősség és a Stern potenciál nem túl nagy értékei, nemvezető részecskék és vékony elektromos kettősréteg ($\kappa a \gg 1$, ahol κ a Debye-Hückel paraméter és a a részecskék sugara) feltevések mellett igaz. Sokszor figyelmen kívül hagyják azonban, hogy az u_ζ vs. ζ összefüggés az előbb említett feltevések mellett még a Stern réteg viszkozitásától, a szilárd felület érdességétől és a kettősréteg külső elektromos térben történő polarizációjától is függhet (Bárány, S. *Magyar Kémiai Folyóirat – Kémiai Közlemények* 2005, 111, 105.). Az elektromos kettősréteg polarizációjának a kolloid részecskék elektrokinetikai potenciáljára gyakorolt hatását jellemzi a Bíráló által is említett Duhkin szám.

A Henry egyenlet gyakorlatilag egy –a diffúz elektromos kettősréteg vastagságától és a részecskemérettől függő– korrekciós faktorban $f(\kappa a)$ különbözik a Smoluchowski egyenlettől. Ahogy arra az elektroforézis kísérletek és értékelésük leírásánál is utaltam (38. oldal), a Henry összefüggést annak közelítő volta miatt ritkán alkalmaztam. A dolgozatban és a vonatkozó közleményekben elsősorban a polielektrolit/tenzid

komplexek elektroforetikus mobilitásának és méretének különböző paramétereiktől (tenzidkoncentráció, pH, stb.) függő változását analizáltam a két komponens asszociációjának jellemzésére (VI.3 és VI.4 alfejezetek). Az értekezés VI.5 és VI.6 alfejezeteiben a polielektrolit/tenzid nanorészecskék koaguláció kinetikájának értelmezésekor a részecskék elektrokinetikai potenciálja a releváns mennyiség. Az elektrokinetikai potenciál értékeket túlnyomórészt a PEI/NaDS elegyek esetében számoltam ki a tenzidfelesleg tartományában, a Henry egyenlet alapján (4. közlemény). Ebben az esetben az $a=25$ nm értéket vettem a primer PEI/NaDS nanorészecskék sugarának (a 22. és 23. ábrákon a polielektrolit/tenzid komplexek átmérője és nem a sugara van feltüntetve). Az 1:1 elektrolit koncentrációját hozzáadott só nélkül a tenzid kötési izotermákból becsültem. Ez utóbbi esetben az egyensúlyi tenzidkoncentráció sok esetben jóval –akár egy vagy két nagyságrenddel is– kisebb, mint 0.01 M. Az értekezés 93. hivatkozása alapján (Henry, D. C. *Proc. Roy. Soc.* 1931, A133, 106.) az $f(\kappa a)$ faktor 1.1 és 1.2 között változott elektrolit nélküli, valamint 1.4-nek adódott 0.1 M NaCl közegű PEI/NaDS diszperzió esetén.

3. A VI. fejezettel kapcsolatos kérdések és észrevételek

a.) A 17. ábra interpretációja (VI.2 alfejezet, 54. oldal)

A PEI molekulák nehéz és normál vízben (0.1 M NaCl közegben) mért látszólagos protonálódási állandóinak hányadosát láthatjuk a pH függvényében a 17. ábrán ($K_{\Theta D}/K_{\Theta H}$). A meghatározás nagy hibája miatt nem lehet pontosan behatárolni azt a pH tartományt, ahol a $K_{\Theta D}/K_{\Theta H}$ hányados értéke maximális és pH-tól független. Egyetértek azonban a Bírálóval abban, hogy inkább pH=8 felett, mint pH=7 felett válik az izotóp effektus a pH-tól függetlenné.

b.) A dodecil-szulfát ionok PEI molekulákon történő kötődésének mechanizmusa (VI.3 alfejezet 58-59. oldal)

A mért kötési izotermák analíziséből csak az állapítható meg, hogy a tanulmányozott PEI/NaDS elegyek esetén, kis kötött tenzid mennyiségeknél a dodecil-szulfát ionok monomer (nem-kooperatív) formában kötődnek a PEI molekulákhoz. A nagyobb egyensúlyi tenzidkoncentrációknál történő tenzidkötődés jellegére (kooperatív vagy monomer kötés) ezekből a mérésekből nem lehet következtetni. Meg kell jegyezni, hogy az ellentétes töltésű makromolekulák és amfipatikus anyagok elegyeire vonatkozó irodalom nagy része kooperatív tenzidkötődést tételez fel, az ezt igazoló tenzidkötési izotermák meghatározását mellőzve. Jelenleg nem létezik a tenzidkötődés mechanizmusára vonatkozó, általánosan elfogadott elmélet. A jövőbeni kutatások feladata ennek feltárása, reprodukálható tenzidkötési izotermák szisztematikus meghatározására és analízisére alapozva.

c.) *A polielektrolit/tenzid diszperziók kinetikai stabilitásának jellemzése*

Az elektrosztatikusan stabilizált diszperziók kinetikai stabilitását leíró klasszikus elméletre széles körben a DLVO elmélet megnevezést használják az elméletet kidolgozó tudósokra (Derjaguin, Landau, Verwey és Overbeek) hivatkozva, akiknek a nevét én is megadom az értekezés 71. oldalán.

A Bírálónak igaza van abban, hogy elvben lehetséges lenne a dolgozatban és az egyes vonatkozó közleményekben bemutatott stabilitási görbék (az ún. Fuchs féle stabilitási tényező vs. elektrolit koncentráció függvények, például 29. ábra a disszertációban) kvantitatív analízise. Az általam tanulmányozott polielektrolit/tenzid diszperziókban azonban a szolrészecskék széles méreteloszlással rendelkeznek, továbbá a részecskék belsejének és a vizes fázissal érintkező határfelületi tartományának szerkezete sem ismert kellő pontossággal. Ezért a koagulációkinetikai görbék kvantitatív elemzésére, –mint például a DLVO elmélettel való egyezés, illetve az attól való eltérések értelmezése– az általam tanulmányozott rendszerek nem alkalmasak. Ez a jövőbeni kutatások feladata lehet, monodiszperz polielektrolitok és ellentétes töltésű amfipatikus anyagok elegyeire építve.

4. A VII. fejezettel kapcsolatos kérdések és megjegyzések

a.) *A poli(etilén-oxid)(PEO) hatása a polielektrolit/tenzid nanorészecskék méretére és elektrokinetikai potenciáljára (VII.2. alfejezet)*

A PEI/NaDS nanorészecskéken adszorbeált PEO réteg vastagságának meghatározása közelítő, inkább becslésnek tekinthető mind a dinamikus fényszórás, mind pedig az elektroforetikus mobilitás mérések esetén. Ahogy a dolgozat 95. oldalán is utalok erre, a számolás során feltételeztem, hogy egy adott polielektrolit és tenzidkoncentrációnál a PEO molekulák adszorpciója nem változtatja meg a PEI/NaDS nanorészecskék töltését, valamint belső és határfelületi szerkezetét (ez a feltevés a Stern réteg szerkezetére is vonatkozik). Az elektrokinetikai rétegvastagság meghatározása esetén, az említetteken kívül a Debye-Hückel (kis Stern potenciál) közelítést alkalmaztam. Ezen feltevések mellett az adszorbeált polimerréteg „elektrokinetikai” vastagsága az alábbi módon számolható (1. közlemény, *Langmuir* 2009, 25, 13336., Supporting Information, 9-10 oldal):

$$d_{\text{ads}}^{\text{PEO}} = \kappa^{-1} \ln\left(\frac{\zeta_0}{\zeta}\right) = d_{\text{ads}}^{\text{PEO}} = \kappa^{-1} \left(\frac{u_{\zeta_0}}{u_{\zeta}}\right)$$

ahol κ a Debye-Hückel paraméter, ζ és ζ_0 a PEI/NaDS nanorészecskék elektrokinetikai potenciálja, u_{ζ} és u_{ζ_0} pedig a mért elektroforetikus mobilitása PEO jelenlétében, illetve anélkül. A számolás közelítő jellegére utalok a disszertáció 95. oldalán, valamint a vonatkozó 1. közleményben (13338. oldal).

b.) *Az elektroforetikus mobilitás, mint előjeles mennyiség használata (VII.2 alfejezet)*

Az én megítélásom szerint az elektroforetikus mobilitás vagy mozgékonyosság előjeles mennyiség (a részecske töltésének megfelelően pozitív vagy negatív). Egyetérték a Bírálóval abban, hogy a mért sebesség értéke (ami a sebesség, mint vektoriális mennyiség

abszolút értéke) pozitív. Ugyanakkor már a kis ionok mozgékonyására bevezetett kifejezésben is szerepel az előjel (Atkins, P. W. *Fizikai-Kémia III.* 1992, Budapest, 25.2 fejezet). Az egyszerű mobil kis ionok esetében azonban konvencionálisan nem használják az előjelet, mivel például a bromid vagy klorid ion mindig negatív, a nátrium ion mindig pozitív töltésű. Kolloid részecskék esetében viszont azok töltéselőjele nem feltétlenül egyértelmű, hiszen például a pH és egyéb paraméterek függvényében változhat. Ezért használják széles körben, mint előjeles mennyiséget. Végül a már említett Smoluchowski vagy Henry egyenlet az elektroforetikus mobilitás és az elektrokinetikai potenciál közötti lineáris összefüggést adja meg. Mivel az utóbbi (ζ) előjeles mennyiség, így az elektroforetikus mobilitásnak is annak kell lenni.

A 93. oldalon a Bíráló által idézett mondatban arra utaltam, hogy a PEI/NaDS nanorészecskék előjeles (negatív) elektroforetikus mobilitása csökken (vagyis abszolút értékben valóban nő a mozgékonyaságuk) az anionos tenzid adszorpciójának növelésével.

c.) A PEO hatása a PEI/NaDS diszperzió kinetikai stabilitására

Egyetértek a Bírálóval abban, hogy a PEO molekulák adszorpciójának hatása a polielektrolit/tenzid nanorészecskék aggregációjára teljes mértékben összhangban van a semleges polimerek –jó oldószerben történő– adszorpciójának a kolloid diszperziók stabilitására kifejtett, jól ismert hatásával. Erre az értekezés 95. oldalán röviden, az 1. közlemény (*Langmuir* 2009, 25, 13336.) 13339. oldalán pedig részletesen kitérek.

d.) VII. 3 alfejezet

A tenzid és polielektrolit oldatok elegyítésének sorrendje a polielektrolit/tenzid elegyek kinetikailag stabil összetétel tartományának nagyságát határozza meg (a primer polielektrolit/tenzid részecskék összetétele ettől nem függ).

5. A VIII. fejezettel kapcsolatos kérdések és észrevételek

a.) A PEO molekulák adszorpciója levegő/vizes oldat határfelületen (VII.1. alfejezet)

Ahogy azt Gilányi és munkatársai megmutatták (Gilányi, T.; Varga, I.; Gilányi, M.; Mészáros, R., *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 301, 428.), a nagy molekulatömegű PEO molekulák adszorpciójának jelentős hajtóereje van levegő/víz határfelületen. Ezt támasztja alá az a kísérleti tény is, hogy a levegő/víz határfelületre illékony oldószer segítségével feljuttatott, megfelelően nagyméretű PEO molekulákból álló réteg az oldhatatlan monomolekulás filmekhez hasonlóan viselkedik (Shuler, R. L. és Zisman, W. A. *J. Phys. Chem* 1970. 74, 1523.).

Fontos megjegyezni, hogy a PEO relatív molekulatömegének növelésével nagymértékben lelassul a polimeradszorpció sebessége egy adott, g/dm^3 -ben kifejezett koncentrációnál (*J. Colloid Interface Sci.* 2006, 301, 428.). A határfelület felé irányuló makromolekula transzport sebessége ugyanis nagymértékben csökken az egyedi polimer molekulák koncentrációjának és diffúzióállandójának jelentős csökkenése miatt. Így elképzelhető, hogy a kísérlet időskáláján –az alkalmazott polimerkoncentráció mellett– az 5 millió Da relatív molekulatömegű PEO molekulák adszorbeált mennyiségének értéke nem elegendő az adott olaj/víz határfelületeken képződő hárták stabilizálásához. Természetesen az is elképzelhető, hogy az egyensúlyi PEO adszorpciós réteg képződése sem elegendő a stabilizáláshoz, illetve hogy a poli(etilén-oxid) adszorpciója jóval kisebb mértékű, mint a levegő/vizes oldat határfelület esetén.

b.) Az adszorbeált PEI molekulákat tartalmazó szilika felszín elektrokinetikai potenciáljának ($\zeta_{\text{silica+PEI}}$) pH-tól való függése

Az értekezéshez kapcsolódó 16. közleményben (Langmuir 2002, 18, 6164.) egy egyszerűsített számolással kvalitatíve szemléltetem a $\zeta_{\text{silica+PEI}}$ vs. pH függvények alakját (konstans ionerősség mellett). A modell feltevése alapján a PEI egy kiterjedés nélküli rétegben adszorbeálódik a szilika felszínén. A PEI adszorpció kinetikájából (a Γ (teljes adszorbeált mennyiség) vs. t (idő) görbék segítségével adott pH-n és elektrolit koncentráció mellett) a felület áttöltéséért felelős többlet adszorbeált PEI mennyiség Γ^{exc} becsülhető: $\Gamma^{\text{exc}} = \Gamma - \Gamma^{\text{fel}}$, ahol Γ^{fel} a felület töltését kompenzáló adszorbeált mennyiség (lásd 16. közlemény, 6166-6167 oldal). Ekkor az adszorbeált PEI réteget tartalmazó határfelület töltéssűrűségére a Stern síkban (σ_D) az értekezés 127. oldalán szereplő $\sigma_D \equiv (\Theta \Gamma^{\text{exc}} F)/M$ becslés adható (49. egyenlet, ahol Θ a PEI átlagos protonáltsági foka, melyre adott pH és ionerősség mellett az oldatbeli értéket tételeztem fel, M az etilénimin monomer moláris tömege, F pedig a Faraday konstans).

0.001 M NaCl közegben és különböző pH-kon meghatároztam a $(\Theta \Gamma^{\text{exc}} F)/M$ értékeket és összehasonlítottam az elektrokinetikai potenciál adatokból (a Poisson-Boltzmann egyenlet alapján) számolt σ_D értékekkel. A 16. közlemény 6. ábráján látható, hogy mindkét esetben a pH függvényében széles maximumot kapunk, hasonlóan a 63. ábrához. Ugyanakkor, az adszorpciós adatokból számolt felületi (Stern) töltéssűrűség jelentősen túlbecsüli az elektrokinetikai potenciálból számolt σ_D értékeket. Ennek oka (amit a Bíráló is hangsúlyoz) az, hogy az adszorbeált PEI molekulákat tartalmazó határfelület diffúz elektromos kettősrétegének szerkezete jóval komplexebb, mint az a nagyon leegyszerűsített és idealizált határfelületi szerkezet, amire a 49. egyenlet épül (lásd 16. közlemény, 6169. oldal).

6. A tézisekkel kapcsolatos észrevételek és megjegyzések

a.) 7-8. tézispont

Az összetétel tartomány elnevezést a koncentráció tartomány szinonimájaként alkalmazom a tézisek és az értekezés esetén is. Vagyis nem a polielektrolit/tenzid szolrészecskék összetétele, hanem a polielektrolit/tenzid elegyek egy meghatározott koncentráció (összetétel) tartománya lehet kinetikailag stabil kolloid diszperzió és nem pedig egyensúlyi egy vagy kétfázisú rendszer.

b.) 11. tézispont

Egyetértek a Bírálóval abban, hogy önmagában egy szolrészecskén adszorbeálódó semleges polimernek a szol kinetikai stabilitására kifejtett hatása régóta ismert. A PEO adszorpciója a polielektrolit/tenzid nanorészecskék felszínén viszont egy új tudományos eredmény, amely egyáltalán nem triviális. Semleges és töltéssel rendelkező makromolekula, valamint egy ionos tenzidből álló rendszer ehhez hasonló együttes önszerveződésére nem találni példát az irodalomban. A semleges polimer ebben az esetben ugyanis az anionos tenziddel is kölcsönhatásban van és nem triviális a polimeradszorpció hajtóereje sem. A legújabb kutatásaim alapján a polielektrolit/tenzid részecskék belső szerkezetétől és a semleges polimer anyagi minőségétől is jelentősen

függ annak adszorpciója és stabilizáló hatása (Pojják, K. és Mészáros, R. *J. Colloid Interface Sci.*, nyomdában, doi:10.1016/j.jcis.2010.12.051)

c.) 12. tézispont

A polimer/tenzid és polielektrolit/tenzid elegyek állandó hőmérsékleten mért felületi feszültség vs. tenzidkoncentráció vagy felületi feszültség vs. polimerkoncentráció függvényeinek kvantitatív analízise nem triviális. Ez részben azért van így, mert egynél több adszorbeálódó komponens van, részben pedig azért, mert ezek között a koncentráció tartománytól függő mértékű kölcsönhatás léphet fel. A határfelületen adszorbeálódott polimer mennyiségének a felületi feszültség izotermákból történő meghatározására nincs példa az irodalomban. A tézispontban említett eredmények azért is aktuálisak, mivel sokszor alkalmazzák a Gibbs egyenletet hibásan a polielektrolit/tenzid elegyek felületi feszültség izotermáinak analízisére (pld. Langevin, D. *Adv. Col. Int. Sci* 2001, 89-90, 467. és McLoughlin, D. és Langevin, D. *Colloids Surf. A* 2004, 250, 79.).

d.) 14. tézispont

Az a tény, hogy az adszorbeálódott PEI molekulák deszorpciója a pH csökkentésével a lúgos pH tartományból indulva egészen a $\text{pH} \cong 6$ értékig elhanyagolható, nem nyilvánvaló jelenség. Ha például az adszorbeált PEI réteg pH-ja 10-ről 6-ra csökken, akkor kb. 30 százalékkal növeljük a felületen lévő polielektrolit molekulák töltését, miközben a szilika felszín töltése is jelentősen csökken. A makromolekula töltésének ilyen mértékű növelése még konstans felületi töltés mellett is jelentős deszorpciót okoz adszorbeált lineáris polielektrolitok esetében (Cohen Stuart, M. A. *J. Colloid Interface Sci.* 1996, 182, 146. és *J. Colloid Interface Sci.* 1999, 209, 129.). Az ionerősség hatása sem triviális a PEI adszorpcióra, hiszen sok esetben az elektrolit koncentráció növelésével a polielektrolit molekulák teljes mértékben deszorbeálódnak a felületről (Geffroy, C. és munkatársai *Colloids. Surf. A* 2000, 172, 47.). A tézisben összefoglalt eredmények a PEI hiperelágazó szerkezetével és a nem-elektrosztatikus szilika/PEI affinitással függnek össze.

e.) 15. tézispont

Az a megfigyelés, hogy egy ionos tenzid az ellentétes töltéselőjelű makromolekulákat tartalmazó határfelületi réteg elektrokinetikai töltését kompenzálja, valamint a nagyobb tenzidkoncentrációnál a határréteget áttölti, nem általános vagy triviális eredmény. Sok esetben a polielektrolit molekulák egyszerűen csak deszorbeálódnak a növekvő tenzidkoncentráció hatására (lásd az értekezés III.2.3 alfejezetét). Az általam tanulmányozott esetben a hiperelágazó PEI adszorpciójának speciális tulajdonságai (a nem-elektrosztatikus adszorpció affinitás és az elágazó szerkezet) okozzák a PEI deszorpciójának elhanyagolható mértékét, és így a kompakt elektroneutrális polielektrolit/tenzid határfelületi réteg kialakulását, majd ennek áttöltését szilika felszínen a tenzidkoncentráció növelésével.

A tézis legfontosabb üzenete az, hogy az előadszorbeált PEI rétegekben történő tenzidkötődés, valamint a PEI/NaDS elegyekből történő adszorpció különböző típusú határrétegeket eredményez. Az első esetben az előadszorbeálódott PEI molekulákon történő tenzidkötődéssel, a másodikban a PEI/NaDS komplexek (illetve bizonyos koncentráció tartományban a PEI/NaDS kolloid részecskék) adszorpciójával értelmezhető a határfelületi viselkedés. Fontos kiemelni, hogy a határfelület töltésével

megegyező előjelű polielektrolit/tenzid aggregátumok képződése esetében is tapasztaltak mérhető adszorpciót egyes polielektrolit/tenzid elegyek esetén (Dedinaite, A. és Claesson, P. M. *Langmuir* 2000, 16, 1951.).

Budapest, 2011, január 25.

Mészáros Róbert