

**Válasz Dr. Joó Pál „Ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek asszociációja”
című MTA doktori értekezésre adott bírálatára**

Mindenekelőtt szeretném megköszönni Prof. Dr. Joó Pálnak a bírálatban megfogalmazott kritikus és elgondolkodtató észrevételeit, valamint kérdéseit. Ezenfelül köszönöm a munkámra vonatkozó elismerő szavait is.

A disszertáció tartalmával és felépítésével kapcsolatos észrevételek

a.) Az alaprendszer (polielektrolitok és tenzidek) tulajdonságainak tárgyalása

A tenzid és polielektrolit oldatok határfelületi tulajdonságait a III.1, III.2 valamint VIII.2.1. fejezetekben tárgyalom. Az asszociációs kolloidok oldatbeli tulajdonságaira, mint például a pszeudo-fázisszeparációs (vagy fáziselkülönülési) modell, a II.1 fejezet elején térek ki röviden.

A polielektrolit molekulák ionerősségtől, az ellenionok töltésétől és anyagi minőségétől, valamint a makromolekula töltéssűrűségétől függő oldatbeli tulajdonságait a II. és III. fejezetek nem tárgyalják. A polielektrolit/tenzid komplexek konformáció változásainak értelmezése során (VI.3 és VI.4 fejezetek) viszont elemzem az elektrolit koncentráció és a polielektrolit molekulák töltésének a makromolekula konformációjára gyakorolt hatását.

Az irodalmi áttekintésben szintén nem esik szó részletesen a diszperziós közeg szerepéről. Azonban az alkalmazott közeg tulajdonságainak (nehésvíz és normál víz, mint oldószerek összehasonlítása) a polielektrolit molekulák disszociációjára és a polielektrolit/tenzid asszociációra gyakorolt hatását részletesen tárgyalom a VI.2 fejezetben.

Egyetértek a Bírálóval abban, hogy a II. fejezet egy alternatív és teljesebb felépítésben magában foglalhatta volna a polielektrolit oldatok és a közeg tulajdonságainak részletes tárgyalását is. Az irodalmi előzmények áttekintésénél azonban (II. és III. fejezetek) elsősorban arra koncentráltam, hogy a makromolekula/tenzid kölcsönhatásra vonatkozó –az irodalomban széles körben elterjedt– dogmatikus és sokszor ellentmondásos nézeteket ismertessem, megalapozva ezzel munkám főbb célkitűzéseit. Ezért elsődlegesen terjedelmi okokból nem tértem ki az alaprendszer és a diszperziós közeg szerepének részletesebb elemzésére.

b.) Az alkalmazott molekulák szerkezeti képleteinek bemutatása

Terjedelmi okok miatt csak a kevésbé ismert tenzidek és fésűs polimerek szerkezeti képletét mutatom be a disszertációban.

c.) Hidrofób kölcsönhatás

A hidrofób kölcsönhatás lényegét a II.1 fejezet 6. oldalán foglalom össze. Azért nem tárgyaltam ezt a jelenséget részletesebben, mert úgy vélem, hogy a hidrofób effektus részletes leírása megtalálható a kolloidkémiaival kapcsolatos különféle oktatási anyagokban (lásd például Gilányi Tibor, Kolloidkémia: Nanorendszerek és határfelületek című jegyzete, 34-35. oldal, <http://www.chem.elte.hu/w/nanoweb>).

d.) Nem DLVO kölcsönhatások

A polielektrolit/tenzid nanorészecskék elektrolit koncentrációtól függő koaguláció kinetikája kvalitatíve jól értelmezhető a klasszikus DLVO elmélet alapján (VI.5-VI.7

fejezetek). A Bíráló által említett hidratációs vagy szolvatációs kölcsönhatások a kis részecske-részecske távolságoknál számottevőek. Ebben a távolságtartományban a DLVO elmélet –vonzó és taszító részecske-részecske kölcsönhatásokra vonatkozó– feltevései nem helytállóak. Hangsúlyozom azonban, hogy a vizsgált polielektrolitok polidiszperz volta miatt a polielektrolit/tenzid diszperziók stabilitás görbéinek (az ún. Fuchs féle stabilitási tényező vs. elektrolit koncentráció függvények) kvantitatív analízise és a DLVO elmélettől való eltérések tesztelése nem lehetséges. Ezért nem tértem ki a DLVO elméletben nem szereplő interpartikuláris kölcsönhatások (szolvatációs, valamint a heterogén felületi töltéeloszlásból származó kölcsönhatások stb.) tárgyalására.

e.) Intermolekuláris, interpartikuláris vonzó kölcsönhatások

Egyetértek a Bírálóval abban, hogy a vonzó részecske-részecske kölcsönhatások nagyon fontosak az aggregálódás folyamatában, illetve a kinetikailag stabil aggregátumok kialakulásában. Valóban több tényező (mint a London-féle diszperziós, Keesom-típusú orientációs (dipólus-dipólus), Debye-féle (dipólus-indukált dipólus) kölcsönhatások stb.) is szerepet játszik a kolloid részecskék közötti vonzó kölcsönhatások kialakulásában. A szakirodalomban elterjedt gyakorlatnak megfelelően (például Hunter, R. J. *Foundations of Colloid Science*; Oxford University Press: New York, 2. kiadás, 538. oldal) a „diszperziós kölcsönhatás” megfogalmazást a polielektrolit/tenzid kolloid részecskék között ható legjelentősebb vonzó interpartikuláris kölcsönhatás leírására alkalmaztam a disszertációban.

1. A polielektrolit/tenzid nanorészecskék kolloid diszperziójának jellege

a.) Szoljelleg és szerkezet

A polielektrolit/tenzid rendszereket mind a tenzidre, mind pedig a polielektrolitra nézve híg koncentráció tartományban vizsgáltam. Ennek megfelelően a kolloid diszperzió elnevezés inkohérens szolra (diszperziós kolloid) vonatkozik minden általam tanulmányozott elegy esetén. Fontos megjegyezni, hogy munkám fő célja a polielektrolit/tenzid elegyek nem-egyensúlyi jellegének értelmezése volt. A szolrészecskék belső szerkezetének vizsgálata nem tartozott a kutatás prioritásai közé. Ez nem is triviális feladat, hiszen a korszerű szerkezetvizsgáló módszerek (kisszögű röntgen vagy neutronszórás) alkalmazásához, a polielektrolitra nézve jóval töményebb elegyekre van szükség, mint az általam használt módszerek esetében. Ezért az eddigi kutatások során elsősorban a polielektrolit/tenzid csapadékok belső szerkezetét vizsgálták, ami a vizsgált polielektrolit töltésétől, szerkezetétől, valamint a tenzidek anyagi minőségétől és szénlánc hosszától függően igen változatos lehet (lamelláris, hexagonális stb. szerkezet; Zhou és munkatársai. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 10819.). Egyáltalán nem meglepő módon a polielektrolit/tenzid csapadék és a kinetikailag stabil diszperzióban képződő polielektrolit/tenzid aggregátumok szerkezete nagyon hasonló (Trabelsi és munkatársai *Adv. Mater.* 2006, 18, 2403.).

b.) Szol/gél átalakulás

A primer polielektrolit/tenzid nanorészecskék kis koncentrációja miatt szol/gél átalakulás nem figyelhető meg az általam tanulmányozott rendszerekben. Polielektrolitra nézve töményebb elegyek esetén olyan rendszerek kialakulását is megfigyelték, melyekben egy híg oldat tart egyensúlyt egy tömény polielektrolit/tenzid géllal (koacerváció; Dubin és munkatársai *Macromolecules*, 1999, 32, 7128. és *Macromolecules*, 2000, 33, 3324.). A

szol/gél átalakulás, valamint a tixotrópia és peptizálás szisztematikus vizsgálata a jövőbeni kutatások egy érdekes feladata lehet polielektrolit/tenzid elegyek esetén.

c.) A transzparens rendszerek termodinamikai stabilitása

Abban az esetben, ha a képződő polielektrolit/tenzid szolrészecskék közötti taszító potenciálgát ($V_T^{\max}$) értéke kellően nagy a hőmozgás átlagos energiájához képest ($V_T^{\max} \geq 10 k_B T$, ahol k_B a Boltzmann állandó és T az abszolút hőmérséklet) és koncentrációjuk sem túl nagy, akkor a polielektrolit/tenzid elegy metastabil állapotba kerül. Ezt azt jelenti, hogy transzparens, kinetikailag stabil kolloid diszperziót képez, amely egyensúlyi állapotban kétfázisú rendszert alkotna. Ahogy ezt a disszertáció 98. oldalán a 44. ábra is szemlélteti, ez a metastabil állapot nagyon hosszú ideig fennmaradhat (évekig, évtizedekig), ha nem tesszük ki az elegyet nagy hőmérsékletingadozásnak, vagy mechanikai behatásnak.

2. Határfelületi elektromos viselkedés

a.) A polielektrolit/tenzid nanorészecskék határfelülete

A képződő szolrészecskék, illetve aggregátumok a hidrofób polielektrolit/tenzid só vagy csapadék mikrofázisainak tekinthetők. Tenzidfelesleg esetén a tenzidionok a mikrofázis/vizes oldat határfelületen adszorbeálódnak. A semleges polielektrolit/tenzid nanorészecskéken történő tenzidion adszorpció miatt ezek a részecskék töltéssel rendelkeznek és körülöttük diffúz elektromos kettősréteg alakul ki.

Amint azt a VI.6 fejezetben, valamint a 2. és 4. közleményekben megmutattam, a tenzidionok adszorbeált mennyisége és így a szolrészecskék töltése nő az egyensúlyi tenzidkoncentrációval, továbbá (konstans egyensúlyi tenzidkoncentráció mellett) az ionerősség és a polielektrolit töltésének növelésével (vagyis poliaminok esetén a pH csökkentésével). Abban az esetben, amikor a polielektrolit molekulák töltése feleslegben van a tenzidionok töltéséhez képest (polielektrolit felesleg), szintén képződhet elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperzió, melyet a polielektrolit molekulák tenzidionok által nem kompenzált töltései stabilizálhatnak. Ebben a koncentráció tartományban a polielektrolit/tenzid szolrészecskék töltése csökken az egyensúlyi tenzidkoncentráció növelésével, valamint a polielektrolit töltésének csökkentésével konstans kötött tenzidmennyiség mellett.

A Bírálóval egyetértek abban, hogy a polielektrolit/tenzid nanorészecskék határfelületi tartományának, valamint a körülöttük kialakuló diffúz elektromos kettősrétegnek a finom szerkezetéről nagyon keveset tudunk. Ennek megértése további szisztematikus vizsgálatokat igényel. Ezt mind a dolgozatban (VI.6 fejezet, 79. oldal), mind pedig a 2. és 4. közleményekben megemlítem.

b.) Elektrokémiai jelölések

Egyetértek a Bírálóval, hogy az elektromotoros erő, illetve az elektromos vezetés mennyiségek esetén a régebbi jelölést és megnevezést használtam.

c.) Egyenletek

A tudományos közleményekben az egyes összefüggéseket megadó egyenletekben általában nem adják meg az egyenletekben szereplő mennyiségek mértékegységeit, ha azok az SI rendszerre épülnek. Valamennyi ábrán megadtam a szóban forgó fizikai-kémiai mennyiségek mértékegységeit.

3. Formai hibák

Elfogadom a Bírálótól, hogy az alapos nyelvi lektorálás ellenére maradtak helyesírási hibák a dolgozatban.

Budapest, 2011, január 25.

Mészáros Róbert