

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

Mindenekelőtt szeretném megköszönni Prof. Dr. Tombácz Etelkának a rendkívül alapos és sok részletre kitérő bírálatát, valamint elgondolkodtató észrevételeit és kérdéseit. Köszönöm a munkámat méltató szavait is.

I. A disszertáció tartalmával és felépítésével kapcsolatos észrevételek

Véleményem szerint a könnyebb megértést és olvashatóságot segíti a sok alfejezetet magában foglaló nagy fejezetek esetén azok tartalmának előzetes felvázolása. Mind a fejezetek és alfejezetek közötti átvezetés, mind pedig az új részek szükségességének indoklása megtalálható sok esetben (lásd VI., VII. és VIII. fejezetek, valamint azok alfejezetei).

II. Nevezéktan

-A polielektrolit/tenzid komplex szó valóban nem a legszerencsésebb a polielektrolitok és tenzidek asszociációja során létrejövő molekula együttes jellemzésére. Nem értek viszont egyet a poliion/amfifil ion ionpár terminus használatával. Ez véleményem szerint zavaróbb, mint a komplex kifejezés. A monomer kötés csak egy szűk koncentráció tartományban igaz, és amint azt a dolgozatban részletesen tárgyalom, a tenzidionok nem csak a makromolekula ellentétes töltésű csoportjaihoz kötődhetnek.

-Véleményem szerint, a komplex szó jelzőként történő használata stílus kérdése és nem nevezéktani probléma.

-A keverék szó általam ismert definíciója: „többkomponensű heterogén rendszer” http://www.sci.u-szeged.hu/physchem/altkem/kbn002/kbn002_def1.pdf” A kolloid diszperzió homogén vagy heterogén volta viszonylagos, skálázás kérdése (Gilányi, T., *Kolloidkémia: Nanorendszerek és határfelületek* című jegyzete, 59. oldal, <http://www.chem.elte.hu/w/nanoweb/>).

-Az „újradszűrés” szó jelentése annak legelső megemlítésekor egyértelműen definiált (értekezés 15. oldal). Az itt megadott értelmében használom ezt a kifejezést a dolgozat ezt követő fejezeteiben.

A többi terminológiával kapcsolatos megjegyzés esetében egyetértek a Bírálóval.

III. Potenciometrikus sav/bázis titrálás és a PEI molekulák protonálódási egyensúlya

A Bíráló azon kritikai megjegyzését, mely szerint a PEI molekulák protonáltsági fokának meghatározása bizonytalan kísérleti háttérű mérések alapján történt, nem tartom helytállónak. Erre vonatkozóan érveim és a témakörrel kapcsolatos kérdésekre adott válaszaim a következők:

1. Valamennyi titrálás nitrogén atmoszférában, termosztálás mellett történt.

2. A pH skála kalibrációja (a mért elektromotoros erő (E_{MF}) konvertálása pH-vá) 2 pontos kalibrációval (pH standardok alkalmazásával) történt a vizes közegű mérések esetén. Nehésvizes közegű pD standardok nem elérhetők, illetve a laborban történő elkészítésük költsége magas, ezért a kalibrációhoz egy másik módszert alkalmaztam. NaOD-al, illetve DCl-el titrálva a nehésvizet (0.1 M NaCl mellett) a mért E_{MF} értékeket pD-vé

konvertáltam, felhasználva az ionokra vonatkozó aktivitási tényezőket (értekezés 36. oldal). A konzisztencia ellenőrzése végett, vizes közegben is elvégeztem az analóg kalibrálást HCl, illetve NaOH oldatokkal történő titrálással (0.1 M NaCl közegben). E kalibrálás és a 2 pH standard segítségével végzett kalibrálás a kísérleti hibán belül ugyanazt a pH értéket adta a vizsgált pH tartományban (3-11).

3. A PEI molekulák pH függő protonáltsági fokát meghatározó mérések reprodukálhatóságát három laborban (ELTE Budapest, Unilever Research Port Sunlight, KTH Stockholm) is ellenőriztük. Minden esetben több új pH elektródot használva ismételtük meg a méréseket és az elektródok érzékenységeinek nátriumionok okozta csökkenését nem tapasztaltuk az adott időintervallumban. Ezt támasztja alá, hogy a PEI titrálása után a különféle kismolekulájú savak és bázisok pH-jára (nátriumionok nélkül vagy annak jelenlétében) konzisztens eredményeket kaptunk ugyanazzal a pH elektróddal.

4. Az OH^- (OD^-) és H^+ (D^+) ionok koncentrációjának meghatározása a 0.1 M NaCl-ot tartalmazó vizes (illetve nehézvizes) közeg HCl (DCl) és NaOH (NaOD) oldattal történő (vak) titrálásának eredményein alapult (E_{MF} vs. c_{H^+} vagy pH vs. c_{H^+} görbék), felhasználva a víz és nehézvíz ionszorzatát a titrálás hőmérsékletén.

5. A PEI oldat természetes pH-ja (pD-je) az a pH (pD), amelyet sav vagy lúg hozzáadása nélkül az adott közegben mérünk. Ekkor az OH^- (OD^-) és H^+ (D^+) ionok koncentrációja a III./4. pontban leírtak alapján számolható.

6. 0.1 M NaCl közegben a PEI oldatot pH=4-ig titráltam sósavval, majd NaOH-al visszatitráltam pH=10-ig. A kétféle titrálásból számolható protonáltsági fok vs. pH függvények a kísérleti hibán belül megegyeznek, ami a rendszerben lejátszódó sav/bázis folyamatok reverzibilitását igazolja.

7. A $\text{pH} \rightarrow \infty$ jelölés valóban nem szerencsés. Ez a kifejezés arra utal, hogy a PEI oldat NaOH-al történő titrálása során a PEI molekulák által kötött OH^- ionok koncentrációja a pH függvényében monoton növekvő, telítési jellegű görbe. Ebből határozható meg a kötött hidroxilionok maximális koncentrációja, ami a PEI molekulák protonált aminocsoportjainak koncentrációjával ekvivalens hozzáadott sav vagy lúg nélkül.

8. Az alkalmazott kísérleti körülmények mellett a PEI aminocsoportjainak kb. $\frac{3}{4}$ része protonált pH=3 esetében. Ennek magyarázata részletesen megtalálható a dolgozat 51. oldalán: "A vizsgált poli(etilén-imin) mintákban a primer, szekunder és tercier aminocsoportok aránya közelítőleg 1:2:1. Mivel a legkevésbé bázikusak a tercier aminocsoportok, ezek protonálódása a primer és szekunder aminocsoportok protonálódása után várható (ez utóbbiak adják az összes aminocsoport kb. 75%-át). Ekkor viszont már minden tercier aminocsoportot három, töltéssel rendelkező aminocsoport vesz körül γ pozícióban, melyek a tercier aminocsoport nitrogén atomjára jelentős negatív indukciós hatást fejtenek ki. Ez jelentősen csökkenti a tercier aminocsoportok bázikus jellegét, így azok protonálódása csak extrém savas közegben várható." Ehhez hasonló következtetésre jutottak Suh, J. és munkatársai *Bioorg. Chem.* 1994, 22, 318.

9. Egyetértek a Bírálóval abban, hogy a PEI molekulák töltése kismértékben tovább növekszik az elektrolit koncentrációval a 0.1 M feletti NaCl koncentrációknál is egy adott

pH és polielektrolit koncentráció esetén. Tömény NaCl oldatban azonban a NaDS oldhatósága jelentősen csökken. Ezért nem tanulmányoztam a 0.1 M feletti elektrolit koncentrációk hatását, hiszen a disszertáció fő célja a polielektrolit/tenzid kölcsönhatás vizsgálata volt. A 0.001 M és 0.1 M NaCl koncentráció tartományban mért protonáltsági fok vs. pH görbéket a 16. közlemény 1. ábrája mutatja.

10. A Henderson-Hasselbach egyenlet egy lehetséges formája: $\text{pH} = \text{pK}_a + \log_{10}((1-\Theta)/\Theta)$ ahol Θ a protonáltsági fok, K_a egy egyértékű sav disszociációs állandója és $\text{pK}_w - \text{pK}_a = \text{pK}_b$, ahol K_b a konjugált bázis protonálódási állandója és K_w a víz ionszorzata az adott hőmérsékleten. A fenti összefüggés alapján egy egyértékű sav pK_a -jának értékét a $\Theta=0.5$ -nél mért pH érték adja. Ezt az eljárást időnként gyenge polisavak és polibázisok pK_a , illetve pK_b értékének meghatározására is alkalmazzák (A PEI-re ezzel az eljárással $\text{pK}_b = -6.4$ érték adódik 0.1 M NaCl-ban, $t=25^\circ\text{C}$ -n). Ez a meghatározás azonban nem korrekt.

Egyrészt csak akkor alkalmazható, ha a hidroxil és hidrogénionok homogén eloszlása biztosított, inert elektrolit hozzáadásával. Másrészt, egy polibázis vagy polisav esetén az egymáshoz közel lévő szomszédos csoportok közötti elektrosztatikus kölcsönhatás jelentősen befolyásolhatja egy adott csoport proton leadásához vagy felvételéhez tartozó egyensúlyát (nagy ionerősség esetén is!). Ennek megfelelően, a PEI molekulák protonálódási egyensúlyát csak nagyszámú K_b állandóval lehet egzaktul leírni (Suh, J. és munkatársai *Bioorg. Chem.* 1994, 22, 318.). Ehelyett a dolgozatban (és a 11. és 15. közleményben) egy látszólagos protonálódási állandóval ($K_b(\Theta) = K_\Theta \cdot K_w$) írrom le a fent említett egyensúlyt, ami a PEI molekulák töltésének a függvénye. Ez formailag a Henderson-Hasselbach egyenlethez hasonló összefüggésből határozható meg: $\text{pH} = \text{pK}_a(\Theta) + \log_{10}((1-\Theta)/\Theta)$ (és $\text{pK}_w - \text{pK}_a(\Theta) = \text{pK}_b(\Theta)$). $K_b(\Theta)$ drasztikus csökkenése a protonálódási fok növelésével fejezi ki azt a hatást, amelyet a szomszédos protonált aminocsoportok fejtenek ki egy adott aminocsoport protonálódására. Természetesen komplexebb modellek is alkalmazhatóak a polibázisok vagy polisavak sav/bázis egyensúlyának leírására. Erre egy példa a protonálódási egyensúlyt meghatározó kémiai és elektrosztatikus kölcsönhatások szétválasztása: $\text{pH} = \text{pK}_a + \log_{10}(1-\Theta)/\Theta + f_{el}(\Theta)$. $f_{el}(\Theta)$ a polielektrolit molekula átlagos elektrosztatikus kölcsönhatási energiájától függő járulék, amelyet Seijo és munkatársai számítógépes szimulációval határoztak meg különféle lehetséges töltéseloszlásokra (*PCCP*, 2006, 8, 5679.). Ez utóbbi megközelítés azonban nem alkalmazható a polisavak és polibázisok titrálási görbéinek kiértékelésére.

11. Az általam mért PEI protonáltsági fok vs. pH függvények minőségét különböző hivatkozások is alátámasztják (MTA doktori dokumentációm 11. melléklete), melyekben független kísérleti technikán alapuló adatokkal vetették össze a mérési eredményeimet. Ezekből egyet idézek:

Griffiths PC, Paul A, Stilbs P, Petterson E

Charge on poly(ethylene imine): Comparing electrophoretic NMR measurements and pH Titrations *MACROMOLECULES* 38: (8) 3539-3542, 2005. pp. 3540

The degree of protonation is plotted in Figure 1 as a function of pH for the two samples of PEI used in this study. This behavior is in excellent agreement with that presented by, for example, Mészáros et al.³¹

(31) Mészáros R, Thompson L, Bos M, de Groot P *Langmuir* 2002, 18, 6164-6169.

IV. A poliamin/NaDS elegyek pH-ja

A Bíráló több kérdése vonatkozik a PEI/NaDS és PVAm/NaDS elegyek pH vs. NaDS koncentráció függvényeinek értelmezésére. A kérdések többsége a Bíráló azon elképzelésén alapul, mely szerint az aminocsoportokhoz kötött dodecil-szulfát ionokkal ekvivalens mennyiségű hidroxilion szabadul fel és ez magyarázza a pH növekedést az $EI + H_2O + DS^- \leftrightarrow EIH^+DS^- + OH^-$ egyensúly alapján. A tenzidkötés egyensúlyát és az aminocsoportok protonálódási egyensúlyát azonban külön kell választani, ahogy ezt részletesen kifejttem az értekezés 61. oldalán és a vonatkozó 15. közleményben. A víz autoprotolízisének alábbi kifejezése alapján (értekezés (39) egyenlet) egyértelmű, hogy nem a kötött dodecil-szulfát ionokkal ekvivalens mennyiségű hidroxilion képződik az elegyben:

$$([H^+]_{DS=0} - x)([OH^-]_{DS=0} + \Delta - x) = K_w \quad (39)$$

ahol Δ a hidroxilionok koncentrációjának az anionos tenzid molekulák kötődése által okozott megnövekedését adja meg. $[H^+]_{DS=0}$, valamint $[OH^-]_{DS=0}$ a hidrogén és hidroxilionok koncentrációját jelöli a tenzidet nem tartalmazó oldatban. Az egyenletben szereplő x mennyiség a H^+ és OH^- ionok koncentrációjának megváltozása, amely az egyensúly helyreállításához szükséges. ($x = [H^+]_{DS=0} - [H^+]$).

1. Az előbbieket tükrében érthető, hogy a $pH^{in}=4$ és 8 esetén mért pH növekedés mértéke önmagában a kötött tenzid mennyiségekből nem becsülhető (pH^{in} a poliamin oldat pH-ja az adott kísérleti körülmények mellett, tenzid nélkül). Adott pH^{in} érték és kötött tenzid mennyiség mellett a PEI/NaDS elegy pH értékét numerikus úton lehet számítani az értekezésben ismertetett (34), (36)-(40) nemlineáris egyenletrendszer alapján. Ezen kívül figyelembe kell venni, hogy a kolloid diszperzió tartományában csak a polielektrolit/tenzid kolloid részecskék felületén lévő aminocsoportok vesznek részt a (33) egyenlettel leírható protonálódási egyensúlyban.

2. Nem látok ellentmondást a PEI/NaDS (21. ábra) és PVAm/NaDS (25. ábra és 49. ábra) elegyekre közölt pH vs. tenzidkoncentráció függvények között. A PVAm/NaDS elegyek 0.01 M NaCl közegben készültek egyenlő térfogatú PVAm és NaDS oldat elegyítésével (megállított áramlásos keveréssel). Ugyanakkor a 21. ábrához tartozó PEI/NaDS elegyek 0.1 M NaCl-ban készültek, a NaDS koncentrációt fokozatosan növelve állandó PEI koncentráció mellett (titrálás). Mind a PEI/NaDS, mind pedig a PVAm/NaDS rendszernél elmondható, hogy a közel semleges pH^{in} tartományban a legnagyobb a tenzidkötődés által okozott pH növekedés mértéke. Ekkor ugyanis még jelentős mennyiségű protonálatlan aminocsoport van jelen és ugyanakkor a pH^{in} értéke sem túl magas. Ez különösen jól látható a PVAm/NaDS rendszernél, ahol a kis ionerősség miatt $pH^{in}=4$ -nél az aminocsoportok további protonálódása jelentősen gátolt, ezért a pH növekedés is jóval kisebb mértékű a $pH^{in}=7$ -hez képest, a 0.1 M NaCl-ban vizsgált PEI/NaDS elegyekkel összevetve. Itt jegyzem meg, hogy a 25. ábra kvantitatív elemzéséhez (és a 21. ábrával való összehasonlításához) szükség lenne a dodecil-szulfát ionok poli(vinil-amin) molekulákon mért kötési izotermájára és a PVAm molekulák látszólagos protonálódási egyensúlyi állandóira az adott pH^{in} értékek és NaCl koncentráció mellett. Ezek meghatározása nem volt célja a PVAm/NaDS elegyek tulajdonságait vizsgáló közleményeknek.

3. A Bírálónak egy érdekes felvetése a 60. és 21. ábrán látható pH növekedés mértékének összehasonlítása. A 60. ábra esetén a PEI/NaDS elegyek ($\text{pH}^{\text{in}}=6.0$, $c_{\text{PEI}}=20$ ppm) nem tartalmaztak NaCl-t és az elegyek egy adott összetételnél egyenlő térfogatú PEI és NaDS oldat elegyítésével készültek. A 21. ábra esetén a PEI/NaDS elegyek pH-ját 0.1 M NaCl-ban mértem, ($\text{pH}^{\text{in}}=6.3$ $c_{\text{PEI}}=500$ ppm) és a NaDS koncentrációt fokozatosan növeltem (titrálás) a pH mérés során. A 60. ábrán látható – a 21. ábra adataihoz képest nagyobb – pH növekedés egyfelől azzal értelmezhető, hogy hozzáadott só nélkül a PEI molekulák töltése jóval kisebb, mint 0.1 M NaCl közegben egy adott pH^{in} érték esetén. Másrészt a tenzidfelesleg tartományában negatív töltésű PEI/NaDS nanorészecskék keletkeznek, melyek környezetében a hidroxilionok koncentrációja csökken, a hidrogénionoké pedig nő. Emiatt az úgynevezett elektrosztatikus kizárt térfogathatás miatt (Gilányi, T. és munkatársai *Progress in Colloid & Polymer Science* 2001, 117, 141.) a mért pH-ból számítható hidroxilion koncentráció ($[\text{OH}^-]_{\text{pHmérés}}$) jóval nagyobb, mint a hidroxilionoknak a PEI/NaDS elegyek egész térfogatára számított térátlag koncentrációja ($\langle \text{OH}^- \rangle$) vagyis $[\text{OH}^-]_{\text{pHmérés}} > \langle \text{OH}^- \rangle$. A 21. ábrán bemutatott PEI/NaDS elegyeknél viszont a 0.1 M NaCl közeg alkalmazása miatt az elektrosztatikus kizárt térfogathatás elhanyagolható ezért $[\text{OH}^-]_{\text{pHmérés}} = \langle \text{OH}^- \rangle$.

Hangsúlyozom, hogy a 60. ábrán szereplő pH változások kvantitatív leírásához (és a 21. ábrával való összehasonlításához) szükség lenne a tenzid kötési izotermájára és a PEI molekulák látszólagos protonálódási egyensúlyi állandójára az adott kísérleti körülmények mellett. Ezenfelül az alacsony ionerősség miatt az elektrosztatikus kizárt térfogat hatását is figyelembe kell venni. Ez azonban nem volt célja a 7. közleménynek.

V. Kolloid diszperzió képződése és kinetikai állandósága

1. PVAm/NaDS elegyek felületi feszültség vs. tenzidkoncentráció görbéi

A polielektrolit molekulák töltésének semlegesítése valóban a felületi feszültség (σ) vs. tenzidkoncentráció függvény „szakadás”-ának megfelelő NaDS koncentráció tartományban történik. Ezt a megfigyelést elvben fel lehet használni a polielektrolithoz kötött tenzid mennyiségének, illetve ezen keresztül magának a polielektrolit töltésének a becslésére. A problémát az jelenti, hogy a polielektrolit/tenzid szolrészecskék oldatkészítés körülményeitől függő jelenléte vagy hiánya a felületi rétegben változatos alakú σ vs. c_{tenzid} görbéket eredményezhet, melyek nem feltétlenül tartalmaznak az 55-56. ábrákon látható „szakadás”-t (értekezés 22.-23. oldal).

2. A kísérletileg meghatározott koagulációs sebességi állandó

Az értekezés (21) és (22) egyenleteinek jelölései, illetve ezek szöveges leírása (40. oldal) alapján egyértelműen kiderül, hogy k^x nem a koaguláció kezdeti szakaszához tartozó abszolút sebességi állandó (amit k -val jelöltem, a (21) és (22) egyenletben), hanem egy azzal arányos konstans. Ezt még egyszer hangsúlyozom a dolgozat 72. oldalán. Sem az ábra aláírásokban (28. és 35. ábrák), sem pedig a szövegben nem szerepel az, hogy k^x az abszolút sebességi állandó lenne.

VI. PEI adszorpció szilika felszínén

1. Az adszorpciós mérések kiértékelése

Nem értek egyet a Bíráló megjegyzésével, miszerint a PEI molekulák és a szilika felszín töltésmennyiségének pH-tól és ionerősségtől való függése nincs jellemezve, és ez megkérdőjelezi az adszorpciós mérések kiértékelését. A szilika felszín pH és ionerősség függő elektrokinetikai töltése az 57. ábrán látható különböző NaCl koncentrációk mellett mért elektrokinetikai potenciál vs. pH függvényekből számolható. A PEI molekulák protonáltsági fokának pH függését 0.1 M NaCl-ban az értekezés 16. ábrája, kisebb ionerősségeknél pedig a 16. közlemény 1. ábrája mutatja. Megjegyzem még, hogy a szilika felszínén történő PEI adszorpció ellipszometriás és reflektometriás módszerrel történő meghatározásához az adszorbeált PEI réteg törésmutató inkrementumára van csak szükség, ami nem túl érzékeny a PEI molekulák protonáltsági fokára és az ionerősségre (a 0.001 - 0.1 M 1:1 elektrolit koncentráció tartományban, Aulin, C. és munkatársai *Langmuir* 2008, 24, 2509.).

2. PEI adszorpció pH=3.3 esetén

A Bíráló egy érdekes megfigyelésre mutat rá. Nevezetesen, hogy a PEI molekulák adszorbeálódnak pH = 3.3-nál, 0.001-0.1M NaCl koncentráció tartományban. (Ezt kolloid szilika diszperziók esetén is tapasztalták: Howe, A. M. és munkatársai *Langmuir* 2006, 22, 4518.). Ezen a pH-n a szilika felszín töltése nagyon kicsi (az adott pH-nál a töltés előjele bizonytalan az 57. ábra alapján). Elfogadom, hogy az interpretáció során a szilika felszín töltésével kapcsolatos mondat megfogalmazása (122. oldal) nem pontos. A jelenség egyrészt azzal függ össze, hogy a protonált aminocsoportok kötődése megnöveli a szilika negatív felületi töltését (a felületi szilanolcsoportok disszociációjának eltolódásával, hasonlóan a tenzid kötődéshez). Az alacsony pH-kon történő PEI adszorpció másik oka pedig a nem-elektrosztatikus PEI/szilika affinitás (Sidorova, M. P. és munkatársai *Adv. Colloid Interface Sci.* 1993, 43, 1. és *Colloid J. Russian Ac. Sci.* 1992, 54, 697.). Erre utal az adszorbeált mennyiség függése az ionerősségtől, a PEI adszorpció/deszorpció kinetikájára vonatkozó megfigyelések, illetve a felület nagymértékű áttöltése PEI jelenlétében.

VII. A szilika oldódása a lúgos pH tartományban

A szilika oldódása a lúgos pH tartományban egy régóta ismert jelenség, amelyet valóban figyelembe kell venni. Nem értek egyet azonban a Bírálóval abban, hogy ennek tulajdonítható a PEI adszorpció, illetve az adszorbeált PEI molekulák rétegvastagságának a 61. és 62. ábrákon bemutatott pH függése. Erre vonatkozó érveim a következők:

a.) Borkovec és munkatársai szisztematikusan vizsgálták a szilika nanorészecskék töltését a pH és az ionerősség függvényében, illetve a szilika kioldódás sebességét (*Langmuir* 2005, 21, 5761.). A szerzők bemutatják cikkük 8. ábráján, hogy pH < 11 alatt a szilika kioldódása elhanyagolható az alkalmazott időintervallumban (16 óra).

b.) A reflektometriás és ellipszometriás méréseknél alkalmazott időintervallumban (~20, illetve ~60 perc) szisztematikusan vizsgáltam a pH hatását a szilika felszínre (konstans elektrolit koncentráció mellett, tenzid és polielektrolit nélkül). Reflektometriás méréseknél az alapvonal, ellipszometriás méréseknél pedig a szilikaréteg vastagsága nem változott a pH-val a mérési idő alatt.

c.) A magasabb pH-kon az adszorbeált PEI réteg kiterjedtebbé válik, hiszen a PEI molekulák töltése csökken. Az adszorbeált PEI réteg vastagságának változása a pH-val és az ionerősséggel csillám felszín esetén is hasonló (Claesson, P. M. és munkatársai, *Colloids Surf. A* 1997, 123-124, 341. és Pfau és munkatársai, *Langmuir* 1999, 15, 3219.). Az ellentétes töltésű felületeken adszorbeált lineáris polielektrolit molekulák rétegvastagságának a polimer töltésétől, valamint az ionerősségtől való függése (Fleer és munkatársai Chapman and Hall: London, 1993; 7. fejezet) is megegyezik a 62. ábrán látható trendekkel.

VIII. Az értekezéssel kapcsolatos további kérdések

1. „Kölcsönhatások”

A PEI molekulák és egy másik oldatbeli komponens (pl. a dodecil-maltozid) közötti kölcsönhatás elhanyagolható mértéke minden esetben arra utal a dolgozatban, hogy ezek nem kötődnek egymáshoz. Ezért a PEI molekulák oldatbeli eloszlását, konformációját, töltését stb. nem befolyásolja a nem kölcsönható komponens jelenléte. Ennek ellenkezője az igaz akkor, ha a PEI molekulák és az adott oldatbeli komponens (pl. anionos tenzid) között kölcsönhatás van. Egyetértek a Bírálóval abban, hogy a DLS, elektroforézis, vagy felületi feszültség méréssel csak indirekt módon jellemezhetjük ezeket a kölcsönhatásokat és az esetek többségében ez is volt a cél. A kölcsönhatások közvetlen jellemzéséhez a két kölcsönható komponens oldatbeli eloszlását kell kísérletileg jellemezni. Erre egy lehetőség a makromolekulához nem kötött tenzid molekulák egyensúlyi koncentrációjának meghatározása (egy polimert nem tartalmazó egyensúlyi referenciarendszerben: Gilányi, T. és munkatársai *Progress in Colloid & Polymer Science* 2001, 117, 141.). Ez egy igen időigényes és nehezen megvalósítható mérés, ahogy erre az értekezés 12. oldalán is utalok.

2. Az adszorbeált polimerréteg vastagságának számítása elektroforetikus mobilitás mérésekből

A PEI/NaDS nanorészecskéken adszorbeált poli(etilén-oxid) (PEO) rétegvastagságának számolása 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 során, 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):

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

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.

3. “a jelenség megértése ... további vizsgálatokat igényel”

Nem értem a Bírálónak az idézett szöveg használatára vonatkozó kritikai megjegyzését. Számomra természetes egy adott technika, számolás, közelítés vagy interpretáció korlátainak, továbbá az alternatív értelmezések, megközelítések stb. létjogosultságának

elismerése. Valóban úgy gondolom, hogy például a polielektrolit/tenzid nanorészecskék felszínén kialakuló PEO réteg szerkezete és annak különböző kísérleti paramétereiktől való függése (97. oldal), vagy a PEO/NaDS elegyek szabadfelszíni adszorpciójának értelmezése (112. oldal) további vizsgálatokat igényel.

4. Angol nyelvű feliratok

Valóban angol nyelvű feliratok maradtak a 67. és 68. ábrán.

IX. Tézisek

Úgy vélem, hogy a 3. és 4. tézispont, valamint a tézisleveletben bemutatott ábra a makromolekulás kolloid rendszer (termodinamikailag stabil polimeroldat) és kolloid diszperzió (vagy diszperziós kolloid) közötti átmenetet jelöli, ami a liofil és liofób kolloid rendszerek közötti átmenet egy alternatív megfogalmazása. Megítélésem szerint azonban a liofil és liofób jelzőket egyre kevésbé használja a kolloid rendszerekkel foglalkozó szakirodalom.

1. tézispont

Jelenleg valamennyi, a tenzid kötési izoterma meghatározására szolgáló kísérleti módszer csak korlátozott tenzidkoncentráció tartományban érvényes. Nem lehet meghatározni a kötött tenzid mennyiségét, ha az egyensúlyi tenzidkoncentráció meghaladja a *cmc* értékét. Nagy töltéssűrűséggel rendelkező makromolekulák esetén pedig a kötési izoterma kezdeti részét nem lehet technikai okok miatt meghatározni (lásd értekezés 12. és 46. oldal).

2. tézispont

A pH skála hitelesítésével kapcsolatosan megfogalmazott kételyek nem megalapozottak, ahogy ezt részletesen megmutattam az előzőekben (III. 1.-11. pontok).

3. tézispont

Az értekezés címének és a tézislevelet bevezetőjének alapján a polielektrolit/tenzid komplexképződés az ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek asszociációjára utal. Ahogy erre korábban már többször utaltam, a tenzidkötődés nem sztöchiometrikus. Ennek egyik oka az, hogy a polielektrolitok töltése is megnövekedhet a tenzidkötődés hatására. Másrészt a tenzidionok a semleges polielektrolit/tenzid nanorészecskék felszínén adszorbeálódnak a tenzidfelesleg tartományában. Ezért a poli-ion - amfifil ion ionpár terminus használata számomra nem elfogadható. A tézis hatodik mondata az előző mondattal együtt, továbbá a tézis teljes szövegkörnyezetében értendő. Egy semleges makromolekulákat tartalmazó oldatban a makromolekulák nem aggregálódnak, ha a közöttük ható vonzó diszperziós kölcsönhatások mértéke nagyon csekély (egyensúlyi egyfázisú, makromolekulás kolloid rendszer). A kötött tenzid mennyiségének növekedésével, a polielektrolit molekulák mérete jelentősen csökken, így egyre kisebb térfogatban helyezkedik el az összes polielektrolit szegmens és kötött tenzidmolekula. Ez jelentősen megnöveli a polielektrolit/tenzid komplexek közötti diszperziós kölcsönhatások erősségét és hatótávolságát. Ezért, valamint a képződő komplexek kis töltése miatt, amelyre a tézis ötödik mondata utal, egy kritikus NaDS koncentráció felett kinetikailag instabil kolloid diszperzió keletkezik.

4. tézispont

A „tenzidfelesleg” 4. tézisben szereplő definíciója egyértelmű és ebben a megfogalmazásban használatos az ellentétes töltésű tenzidek és makromolekulák

rendszereire vonatkozó irodalomban. Véleményem szerint a sztöchiometrikus poli-ion - amfifil ion ionpár terminus használata kevésbé érthetővé tenné ezt a tézispontot.

5. tézispont

A tenzidfelesleg 4. tézisben megadott definíciójával egyértelmű, hogy milyen koncentráció tartományra érvényes az 5. tézisben megfogalmazott tudományos eredmény. A „tanulmányozott” jelző pedig egyértelműen a vizsgált polielektrolit/tenzid elegyekre vonatkozik, a téziszfüzet II. fejezete, vagy az értekezés V.1. fejezete alapján.

6. tézispont

Nincs ellentmondás a 6. tézis első mondata és a 3. tézis harmadik és negyedik mondatai között. A 3. tézis azon állítása, mely szerint abban az összetétel tartományban, ahol a polielektrolit/tenzid komplexek mérete csökken a tenzidkoncentrációval a rendszer termodinamikailag stabil oldat, általános érvényű. Megfelelően nagy töltésű polielektrolitok esetén azonban, egy kritikus tenzidkoncentráció felett, de még polielektrolit feleslegben is képződhet kinetikailag stabil kolloid diszperzió. Ebben a koncentráció tartományban a polielektrolit/tenzid komplexek mérete nem csökken tovább a tenzidkoncentráció növelésével (értekezés 84. oldal).

7. tézispont

A 7. tézis első mondata egyértelműen arra utal, hogy munkám eredményeként az elektrolit hatására vonatkozó –az értekezés 17. és 18. oldalán tárgyalt– korábbi ellentmondásos megfigyeléseket sikerült tisztázni. Ez szerintem az egyik legfontosabb tudományos eredmény. Ezt részletezi a tézis ezt követő része. A „...vizsgált polielektrolit/tenzid elegyek..” megnevezés a téziszfüzet II. fejezete, vagy az értekezés V.1. fejezete alapján a munkám során tanulmányozott kationos polielektrolit/anionos tenzid elegyekre vonatkozik. Az összetétel tartomány kifejezés a vizsgált elegyek általam tanulmányozott polielektrolit és tenzidkoncentráció tartományára vonatkozik. Ez állandó polielektrolit koncentráció mellett, a tenzidkoncentráció változtatását jelenti, ahogy erre az egész értekezésben és az összes közleményben is utalok. A leglényegesebb része ennek a tézispontnak az, hogy a csapadékos koncentráció tartomány elektrolit jelenlétében történő növekedése a kinetikailag stabil polielektrolit/tenzid kolloid diszperzióhoz tartozó koncentráció tartomány csökkenésével értelmezhető.

8. tézispont

Egyetértek a Bírálóval abban, hogy nem csak a polielektrolit és tenzid oldatok elegyítésének sorrendje, de az elegyítés sebessége is befolyásolhatja azt, hogy kolloid diszperzió vagy csapadék képződik egy adott polielektrolit és tenzid koncentráció esetén. Ez a két hatás a tézis következő mondataiban egyértelműen elválasztható egymástól. Mindettől függetlenül a tézis első mondata önmagában is igaz. Az én értelmezésem szerint a DLVO elméletben a kolloid részecskék irreverzibilis koagulációja a primer energiaminimumnak megfelelő részecske-részecske távolságban történő aggregációt jelenti.

9. tézispont

A téziszfüzet III. pontjában említtem, hogy elsőként alkalmaztam a megállított áramlásos keverést az irodalomban. Ez hidrofób polielektrolit/tenzid szolrészecskéket tartalmazó kinetikailag stabil diszperzió készítését teszi lehetővé széles koncentráció tartományban, ami nem lehetséges egyéb keverési módszerek alkalmazásával. Erre utal a tézis második

mondata. Az első mondatban az „oldatbeli jellemző” a felületi tulajdonságoktól való megkülönböztetésre utal. A polielektrolitok és tenzidek elegyítésének pillanatában egy homogén rendszer keletkezik. A tenzid kötődése után a koncentráció tartománytól függően termodinamikailag stabil polielektrolit/tenzid oldat vagy elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperzió képződik. Ez utóbbi esetben valóban nem tökéletes az „oldatbeli” jelző használata. Egyetértek a Bírálóval abban is, hogy a „keverés hatékonysága” nem a legmegfelelőbb szó a felhasznált keverési módszerek összehasonlítására. A megállított áramlásos keverés azért nagyon „hatékony”, mert rendkívül gyors homogenizálást tesz lehetővé, amely után a polielektrolit/tenzid rendszer rögtön nyugalomba kerül. Mágneses keverő használata esetén például a keverés sebességének növelése kettős hatást vált ki: nemcsak a polielektrolit és tenzid oldat elegyítését teszi gyorsabbá, de a konvekció mértékét és így a keletkező polielektrolit/tenzid szolrészecskék aggregációjának sebességét is növeli. Bár a tudományos eredményeket a 9. tézispont eredeti formájában is tartalmazza, a Bíráló inspirálására egy alternatív változatban az alábbiakban fogalmazom meg:

„Bizonyítottam, hogy a polielektrolit és tenzid oldatok egyidejű elegyítésénél az alkalmazott keverési módszer jelentősen befolyásolhatja a poliamin/NaDS elegyek tömbfázisbeli tulajdonságait. A megállított áramlásos keverés esetén kisebb méretű polielektrolit/tenzid komplexek keletkeznek és a kinetikailag stabil kolloid diszperziót eredményező koncentráció tartomány jóval nagyobb, mint az egyéb keverési módszerrel készített elegyek esetén. Az alkalmazott elegyítési módszerek hatása annál jelentősebb, minél nagyobb a polielektrolit koncentrációja és töltése. A keverésnek a kinetikailag stabil koncentráció tartományra gyakorolt hatása, a polielektrolit/tenzid nanorészecskéknek –az elegy homogenizálása során végbemenő– lokális aggregációjával értelmezhető.”

10. tézispont

A PEI/NaDS elegyek kinetikailag stabil összetétel tartományának jelentése a 3. és 4. tézispontok alapján az a PEI és NaDS koncentráció tartomány ahol elektrosztatikusan stabilizált polielektrolit/tenzid diszperzió jön létre. A NaDS és dodecil-maltozid ($C_{12}G_2$) szinergikus adszorpciójára vonatkozó érveket az értekezés 88-91. oldalain fogalmazom meg. A $C_{12}G_2$ molekulái anionos tenzid jelenlétében igen, annak hiányában viszont nem kötődnek a PEI molekulákhoz. Az értekezés 39. ábráján látható elektroforetikus mobilitás mérések pedig azt jelzik, hogy az anionos tenzid PEI/NaDS nanorészecskéken adszorbeált mennyisége nő egy adott NaDS koncentrációnál a nemionos tenzid hozzáadásával. A dodecil-maltozid molekulák és dodecil-szulfát ionok szinergikus adszorpcióját más szilárd/vizes oldat határfelületeken is megfigyelték (Zhang, L. és Somasundaran, P. J. *Colloid Interface Sci.* 2006, 302, 20.).

12. tézispont

A harmadik mondat a tézis teljes szöveggörnyezetében értendő. Ha a tenzidkötődés kooperatív, akkor a polimerhez kötött tenzid mennyisége és így a polimer/tenzid kölcsönhatás elhanyagolható a kritikus aggregációs tenzidkoncentráció alatt (értekezés 109. oldal). Ez adja a kölcsönhatásmentes összetétel tartományt. Nem-kooperatív kötődés esetén viszont a tenzid a teljes koncentráció tartományban kötődik a polimerhez. Ezért nem definiálható kölcsönhatásmentes összetétel tartomány polielektrolit/tenzid elegyekre a Gibbs egyenlet alkalmazásának szempontjából. A negyedik mondat pedig azért fontos

eredmény, mert a Gibbs egyenletet sokszor alkalmazzák hibásan a polielektrolit/tenzid elegyek felületi feszültség izotermáinak analizésére (pld. Langevin, D. *Adv. Col. Int. Sci* 2001, 89-90, 467. és McLoughlin, D. és Langevin, D. *Colloids Surf. A* 2004, 250, 79.).

13. tézispont

Úgy vélem, hogy új tudományos eredménynek nem csak az tekinthető, hogy megmérünk egy effektust először az irodalomban, vagy szintetizálunk egy új anyagot. Legalább ilyen értékű, vagy még fontosabb eredmény, ha sikerül tisztázni, értelmezni vagy modellezni korábbi megfigyeléseket. Ez a tézispont arra világít rá, hogy nem lehet értelmezni a polielektrolit/tenzid elegyek határfelületi viselkedésére vonatkozó eredményeket az egyensúlyi polielektrolit/tenzid asszociáció alapján, hiszen egy bizonyos koncentráció tartományban elektrosztatikusan stabilizált kolloid diszperzió képződik. Ennek tükrében érthetővé válik a multimolekulás felületi rétegek képződése PEI/NaDS diszperziók szabadfelszíni adszorpciója esetében, amelyek egyensúlyban (a kolloid részecskék szűréssel, vagy centrifugálással történő eltávolítása után) nem képződnének. Az is érthetővé vált, hogy az elegykészítés módjától függően a polielektrolit/tenzid szolrészecskék adszorbeálódhatnak vagy egyáltalán nincsenek jelen a levegő/víz határfelületi rétegben. Mindezt részletesen elemzem az értekezés 116. oldalán, valamint a 2. és 4. közleményekben.

14. tézispont

Az első mondat a deszorpció kinetikájára vonatkozik, és ezért került az egyensúlyi PEI adszorpcióra vonatkozó állítások felsorolása elé. Az alkalikus szilika kioldódással szembeni érveimet a VII. pontban már korábban összefoglaltam. A negyedik mondat Bíráló által idézett része: "a lineáris polielektrolitokat tartalmazó adszorbeált rétegekhez képest" más lineáris polielektrolitok adszorpciók rétegeivel való összehasonlításra utal az értekezés 126. és 134. oldalain. A nem-elektrosztatikus PEI/szilika kölcsönhatásokra vonatkozó érveimet a VI./2. pontban foglaltam össze. A PEI molekulák adszorpciója esetében az egyes aminocsoportok felülethez történő kötődése nem gátolt sztérikusán. AFM mérések azt jelzik, hogy az adszorbeált PEI molekulák közelítőleg megtartják az oldatbeli átmérőjüket, viszont a felületre merőleges irányban jelentős mértékben összehúzódnak (Pfau, A. és munkatársai *Langmuir* 1999, 15, 3219.). Ezt felületi erőmérések is alátámasztják (értekezés 125. és 134. oldal).

15. tézispont

Ez a tézispont a tanulmányozott szilika és csillámfelszínekre vonatkozik. A határfelületi tartomány töltésének, valamint töltéselőjelének megváltozására a felületi erőmérésekből lehet következtetni (értekezés 135.-136. oldal).

Budapest, 2011. február 28.

Mészáros Róbert