

BIRÁLAT

Mészáros Róbert „Ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek asszociációja“ c.

MTA doktori értekezésről

Annak ellenére, hogy az irodalomban jelentős számú publikáció található a polielektrolitok és tenzidek közötti kölcsönhatás témakörében, a jelölt által vizsgált probléma vitathatatlanul aktuális. Ez egyrészt köszönhető annak, hogy az említett rendszereket széleskörűen alkalmazzák a modern technológia különböző területein, háztartásban stb., másrészt annak, hogy a polielektrolitok és tenzidek közötti kölcsönhatások természete, valamint a képződő termékek sajátosságai, szerkezete és viselkedése az irodalomban kellőképpen nem tisztázott. A problémának a szerző által javasolt és kidolgozott új megközelítése lehetővé tette egy sor kísérleti megfigyelés és eredmény konzekvens, ellentmondásmentes és termodinamikailag megalapozott értelmezését.

Mészáros R. disszertációjának felépítése a klasszikus szerkezetet követi: bevezetés (2 oldal), irodalmi összefoglaló két fejezete (összesen 24 oldal), célkitűzések (2 oldal), kísérleti anyagok és módszerek (14 oldal), a kísérleti eredmények és értékelésük három fejezete (92 oldal), rövid összefoglalás (egy oldal), az eredmények hasznosítási lehetőségeinek és a további kutatási tervek ismertetése (egy-egy oldal), az értekezés alapjául szolgáló közlemények listája (2 oldal), valamint a felhasznált irodalmi források jegyzéke (145 forrás, 6 oldal). Ez a szerkezet arányos, jól áttekinthető. Ennek megfelelően a bíráló is a klasszikus felépítésben fogja megszerkeszteni bírálatát.

Az irodalmi összefoglaló első fejezete az ellentétes töltésjelű polielektrolitok és tenzidek oldatbeli asszociációjának törvényszerűségeit, vizsgálati módszereit és elméleti értelmezését ismerteti. Részletesen tárgyalja a kooperatív tenzidkötődést, mint a makromolekula/tenzid kölcsönhatás általánosan elfogadott mechanizmusát, aminek elméleti leírására a Gilányi T. által kidolgozott, a kis rendszerek termodinamikáján alapuló modelljét alkalmazza. Ebből

többek között következik, hogy nemionos polimer jelenlétében a tenzid- aggregátumok a kritikus micellaképződési koncentráció (cmc) alatti tenzid- koncentrációknál képződnek a polimer láncokon. Ez a modell széles körben elterjedt az irodalomban. Az anionos tenzidek és nemionos polimerek közötti - a kationos és szintén nemionos polimer kölcsönhatásához viszonyított - sokkal erősebb kölcsönhatás oka a szerző szerint nem tisztázott, illetve a micellák külső héjában lévő víz különböző szerkezetével hozható összefüggésbe (11. oldal). Itt célszerű lett volna megemlíteni, hogy a jelenség magyarázatára más elképzelések is napvilágot láttak, pl. a polietilén-oxid (az egyik leggyakrabban vizsgált nemionos polimer) molekulák O atomja protonizációja következtében képződött pozitív töltés és a nátrium-dodecilszulfát (NaDS) disszociációja során képződött anionok közötti elektrosztatikus kölcsönhatás (M. Schwuger, J. Colloid Interf. Sci., v. 43, 49, 1973), a tenzid és makromolekula kapcsolódása hidratált kationok részvételével (P.L. Dubin et al. J. Colloid Interf. Sci., v. 148, 35, 1992) stb.

Mészáros R. a fejezet második részében az ellentétes töltésjelű polielektrolitok és tenzidek kölcsönhatásának mechanizmusát veszi górcső alá, aláhúзва, hogy a polielektrolithoz kötődhetnek mind individuális tenzidmolekulák (ionok), mind micella jellegű aggregátumok. A kísérleti eredmények többségét a második modell alapján értelmezik. Teljesen helytálló a szerző kritikai megjegyzése, hogy az irodalomban ajánlott modellek csak egyensúlyi állapotokra vonatkoznak, és nem veszik figyelembe a tenzidek asszociációs egyensúlyát és ennek eltolódását a polielektrolitok jelenlétében.

A szerző továbbá ismerteti a polielektrolitok és ellentétes töltésjelű tenzidek kölcsönhatása során képződött komplexek/termékek összetételét, fázistulajdonságait, méretét, oldhatóságát és ezek függését a komponensek koncentrációjától, arányától, töltésétől, a tenzidmolekula alkílláncának hosszától. Az irodalmi összefoglalónak ez a része kissé vázlatos, nem tartalmaz ezekről a rendszerekről olyan információt, melyet klasszikus kolloidkémiai módszerek, pl. elektroforézis, viszkozimetria, konduktometria, felületi feszültség meghatározása, festékek szolubilizációja, gél-szűrés, dialízis, stb. módszerekkel nyertek (l. pl. E.D. Goddard, Colloids a. Surfaces, v.19, 255, 1986 vagy Bárány S., Macromol. Symposia, v. 166, 71-79, 2001). Ebben a fejezetben talán azt is meg lehetett volna említeni, hogy az ionos tenzidek kötődése a polielektrolit háléhoz eltér a lineáris polimerhez való kötődéstől. Ez célszerű lett volna azért is, mert a szerző által vizsgált hiperelágazó polietilénimin és nátrium- dodecilszulfát közötti kölcsönhatások bizonyos mértékig a lineáris

polimer és térhálósított polimer köztes esete. A polielektrolit térhálósítása megkönnyíti a tenzid kötődését, ennek következtében a kötődés („adszorpció”) sokszor nagyságrenddel kisebb tenzid- koncentrációnál kezdődik, mint lineáris makromolekula esetében (l. pl. J.P. Gong, Y. Osada, J. Phys. Chem., v.99, 10971, 1995 és H. Okuzaki, Y. Osada, Macromolecules, v. 28, 4554, 1995).

Az ellentétes töltésű polielektrolitokat és tenzideket tartalmazó elegyek határfelületi tulajdonságait ismertető irodalom áttekintése megfelel a tudományterület mai színvonalának (III. fejezet, 10 oldal). Helyes az a megjegyzés, hogy a szegmens/oldószer kölcsönhatások befolyásolják a polielektrolitok adszorpcióját (25. oldal), de ehhez hozzá kell tenni, hogy az ionerősség változásai nem csak az elektrosztatikus effektusokon, hanem az oldószer-minőség változásain keresztül is befolyásolják a polielektrolit- adszorpció értékét.

A „Célkitűzések” c. rövid fejezetben (két oldal) a szerző részletesen indokolja a kutatás fő problémakörét és célkitűzéseit, többek között a polielektrolitok és tenzidek oldatbeli asszociációja terén végzett elméleti és kísérleti vizsgálatok eredményeiben tapasztalható ellentmondások feloldását, ill. új értelmezését, az oldatbeli komplex-képződés és határfelületi asszociáció közötti összefüggések feltárását. A jellegzetesen alapkutatási célkitűzések mellett szerepel új eljárások kidolgozása a polielektrolit/tenzid elegyek tulajdonságainak szabályozására.

A kísérleti anyagokat és vizsgálati módszereket ismertető fejezet tartalma teljes mértékben megfelel a rendeltetésének. Jól követhető belőle, hogy a szerző a kitűzött célkitűzések megvalósítására az elérhető alighanem legalkalmasabb polielektrolitokat és tenzideket, valamint módszereket használta. Komoly nehézséget jelent a polimeren megkötött tenzid mennyiségének meghatározása, hiszen az oldatban a tenzid-koncentráció meghatározásának hibáját 0,01 mM-ra becsüli, míg a tenzidkötődés már 10^{-3} mmol/l-nél, azaz a mérési hibahatár alatti tartományban is megfigyelhető. Ezért igen ígéretes a szerző által kidolgozott alternatív, elektroforetikus méréseken alapuló, módszer a polimerek kötött tenzid mennyiségének becslésére. Itt felmerül a kérdés, próbálták-e (más szerzőkre gondolok) tenzidek polimeren megvalósuló „adszorpcióját” mérni direkt módszerrel, az adszorbensen megkötött anyag mennyiségének meghatározása alapján, pl. nyomjelző atomokkal preparált (pl. C14) tenzidek felhasználásával? A bíráló tapasztalata szerint radioaktív indikátorok segítségével $\mu\text{mol/g}$ vagy akár kisebb mennyiségű ion-adszorpció direkt módon jó pontossággal mérhető. Imponáló az alkalmazott mérési módszerek listája, melyek között

fellelhetők mind a klasszikus kolloidkémiai metodikák (potenciometrikus titrálás, elektroforézis, áramlási potenciál és koaguláció kinetikai mérések, felületi feszültség meghatározása), mind a modern fizikai módszerek (dinamikus fényszórás, ellipszometria, felületi erő mérések).

Az elektroforetikus mérésekkel kapcsolatban az a kérdésem, hogy az elektrokinetikai potenciál számításánál a Henry-egyenletben (15. egyenlet) milyen $f(\kappa a)$ koeficienset alkalmaz? Ma már jól ismert, hogy az elektrokinetikai potenciál és elektroforetikus mobilitás, illetve sebesség közötti összefüggés meghatározására szükséges az elektromos kettősréteg polarizációját jellemző *Rel* faktor (vagy *Dukhin* szám) értékének ismerete (l. pl. Dukhin S.S., Derjaguin B.V., *Electrokinetic Phenomena*, in: *Surface and Colloid Science* (E. Matijevic, ed.), Vol. 7, Wiley, New York and Toronto, 1974 vagy Bárány S. *Magyar Kémiai Folyóirat-Közlemények*, 2005, 111 évf., 105-109). A szerző által vizsgált részecskék mérettartománya a legtöbb esetben kb. 60-160 nm közés esik; 0,1 M NaCl és 0,01 M NaDS oldatban a reciproka Debye sugár megfelelően ~ 1 nm és ~ 3 nm, azaz a κa értéke kb. 60-160, illetve 20-50 között ingadozik. Mivel a $Rel = [\exp(\bar{\psi}_\delta / 2) - 1] / \kappa a$ paraméter (ahol a dimenzió nélküli Stern-potenciál helyett első közelítésben az elektrokinetikai potenciált használják), a fenti feltételeknél becsült értéke sokkal kisebb az egynél, ez azt jelenti, hogy a ζ -potenciál számítható a klasszikus Smoluchowski egyenlet alapján.

Alá szeretném húzni, hogy a csaknem tucat vizsgálati módszer alkalmazása nem öncélú, valamennyien direkt módon a kutatás céljait szolgálják, nem „díszítésként” kerültek a dolgozatba, ellentétben azzal, amit manapság számos publikációban és tanulmányban tapasztalhatunk.

A szerző legfontosabb eredményeit és azok értékelését a VI. (42 oldal), VII. (20 oldal) és a VIII. (32 oldal) fejezetek tartalmazzák. Mindegyik fejezethez, ill. alfejezethez hozzárendeli azt a közleményt/közleményeket, amely(ek)ben az adott problémának szentelt publikáció fellelhető. Ez teljesen világossá teszi a szerző hozzájárulását a probléma megoldásához, lehetetlenné téve az irodalmi adatok és saját eredmények „összemosását”, amivel más dolgozatokban sajnos olykor találkozunk.

Fontosnak és igen figyelemreméltónak tartom a szerző által, a tenzid polimeren történő kötési izoterma meghatározására kidolgozott új módszerét (VI. 1. alfejezet). Ez azon alapszik, hogy az oldat tenzid- koncentrációjától függő valamilyen paraméter változásából (a vizsgált

esetben ez az elektroforetikus mobilitás) rögzített polielektrolit mennyiség jelenlétében, számítható a polimeren „adszorbeált” tenzid mennyisége. A módszer által nyert eredmények kitűnő összhangban vannak egyensúlyi dialízis módszerrel nyert adszorpciós izotermákkal. Igen érdekesek az oldószer izotóp szubsztitúciójának a PEI/NaDS elegyek sajátságaira kifejtett hatása vizsgálatok során kapott új eredmények (VI. 2. alfejezet). Ezekből egyértelműen kiderül, hogy a poli-etilénimin molekulák protonálódási foka normál és nehézvízes közegben eltér egymástól, és ennek következményeként a PEI/NaDS komplexek elektroforetikus mobilitása is különböző, elsősorban lúgos közegben, ahol a polielektrolit molekulák normál és nehézvízben mért protonálódási állandói közötti hányados a legnagyobb. Számomra, aki sokat foglalkozott/foglalkozik elektrokinetikai mérésekkel, ezek az eredmények teljesen újszerűek és igen tanulságosak. Itt egy apró megjegyzést kívánok tenni a 17. ábrához, amihez a szerző azt a magyarázatot fűzi (54. oldal), hogy pH 7 felett az izotópeffektus mértéke nem függ a pH-tól. Az ábrán feltüntetett adatokból szerintem az következik, hogy ez az effektus kb. pH 8, de inkább pH 9 felett független a közeg lúgosságától.

Mészáros R. új megközelítést dolgozott ki az elágazásos PEI és NaDS kölcsönhatásából származó komplexek mérete és töltése magyarázatára, aminek az a lényege, hogy a tenzidionok kis koncentrációknál a kationos polielektrolit molekulákhoz nem kooperatív módon, hanem individuális molekulák/ionok formájában kötődik. Nagyobb koncentrációknál a kooperatív kötődés dominál. Tulajdonképpen ez az irodalomból is ismert klasszikus elképzelés alkalmazása erre a (kis) NaDS- koncentráció tartományra, de a szerző érdeme annak a pontosítása, hogy ez a közelítés csak kis tenzid- tartalmak esetében helytálló.

A hiperelágozó PEI és NaDS közötti asszociáció törvényszerűségeit, mechanizmusát és a képződött komplexek fázistulajdonságait Mészáros R. új elképzelések, az általa kifejlesztett új koncepció alapján értelmezi. Ennek lényege, hogy bizonyos összetétel-tartományban a PEI és NaDS komplexek elektrosztatikusan stabilizált hidrofób kolloid diszperziót képeznek, azok jellegzetes tulajdonságaival: a részecskék mérettartománya 40-70 nm, mérhető pozitív elektrokinetikai potenciállal rendelkeznek, amely NaDS feleslegben előjelet változtat, a szuszpenzió elektrolitok iránt érzékeny, a képződött komplexek koagulációja jól értelmezhető a DLVO elmélet, kinetikai stabilitásuk pedig a Fuchs- féle elmélet alapján. Az ajánlott új koncepció alkalmazható egyéb (lineáris) kationos polielektrolit és nátrium-dodecilszulfátot tartalmazó elegyekben képződő komplexek szerkezetének és viselkedésének értelmezésére is

(VI. 4. és VI.5. alfejezetek). A bíráló véleménye szerint egy igényes dolgozatban a DLVO elmélet rövid ismertetésekor magukra az elméletet kidolgozó szerző(k)re illene hivatkozni (l. pl. Derjaguin B., Churaev N., Muller V. Surface Forces, Consultant Bureau, A Division of Plenum Press, NY, 1987), ahogy ez megtörtént például a Reerink-Overbeek egyenlet ismertetésekor. A szerző a DLVO elmélet alapján minőségileg értelmezi a kationos polielektrolit/anionos tenzid elegyekben képződött diszperziók kinetikai stabilitását, ennek függését a tenzidkoncentrációtól, illetve a részecskék elektrokinetikai potenciáljától. Szerintem meg lehetett volna kísérni a stabilitás mennyiségi (félmennyiségi) kritériumának meghatározását is, kiszámolva a részecskék között ható potenciálgörbéket és ezek változásait különböző elektrolit-koncentrációknál, hiszen ehhez megvannak a diszperzió legfontosabb paraméterei: részecskeméret, elektrokinetikai potenciál, valószínű Hamaker állandó.

A továbbiakban részletesen vizsgálta PEI/NaDS elegyek stabilitását polielektrolit felesleg mellett, meghatározta azokat a feltételeket, melyeknél a komplexek képződése reverzibilis (VI. 7. alfejezet). Meggyőzően bizonyította, hogy az aggregátum- képződésre való hajlam növekszik a polielektrolit töltésével, illetve a PEI/NaDS nanorészecskék elektrokinetikai töltésének csökkenésével.

A dolgozat VII. fejezetében a szerző bemutatja a polielektrolit/tenzid asszociáció szabályozása terén nyert eredményeit, kidolgozott új elképzeléseit és ajánlott módoszatait. Gyakorlati szempontokból, pl. környezetbarát tenzidek elterjesztése, biotechnológia stb. ez a probléma igen fontos. Többek között kimutatta, hogy polietilén-imin és nátrium-dodecilszulfát közötti kölcsönhatások révén létrejött részecskék szerkezete, kinetikailag stabil rendszert eredményező összetétele jól szabályozhatók nemionos dodecil-maltozid hozzáadásával (VII. 1). Az utóbbi jelenlétében a stabil diszperzióhoz tartozó NaDS koncentráció tartomány lényegesebb szélesebb, mint a kiinduló rendszer esetében, amit – helyesen- az anionos és nemionos tenzidmolekuláknak a képződött nanorészecskék felületén történő szinergikus kötődésével magyaráz.

A bíráló számára, aki csaknem 40 éve foglalkozik többek között diszperz rendszerek polimerek által megvalósított stabilizációjával, igen tanulságosak a VII. 2. alfejezetben ismertetett eredmények. Ez tartalmazza a polietilén-oxid adszorpció hatását a polielektrolit/tenzid nanorészecskék méretére, elektrokinetikai potenciáljára és állandóságára. A jelölt kimutatta, a PEO adszorpció megnöveli a részecskék hidrodinamikai sugarát és - a hasadási sík eltolódása következtében - csökkenti ezek elektrokinetikai potenciálját. Ezekből

az adatokból kiszámolta/megbecsülte az adszorpciós réteg „elektrokinetikai” vastagságát az anionos tenzid - koncentráció függvényében. A kapott értékek jó összhangban vannak a dinamikus fényszórás módszerrel nyert vastagságokkal. Természetesen jó lenne tudni, melyik képlet alapján és a polimer nélküli és polimer-burkot tartalmazó részecskék milyen elektrokinetikai potenciál értékeit használta a számítások során. Figyelembe vette-e a Stern-réteg vastagságát? További megjegyzések, pontosítások ehhez az alfejezethez. A részecskék mobilitása nem lehet negatív, ahogy ezt a 41. ábra jelöli, azok vagy mozognak (pozitív sebességgel), vagy nem mozognak. Csak az elektrokinetikai potenciál lehet pozitív vagy negatív. Szerintem a bemutatott adatok azt mutatják, hogy az anionos tenzid adszorpciójának növelésével a PEI/NaDS nanorészecskék elektroforetikus mozgékonyága növekszik, nem pedig csökken (93. oldal). Szerintem a nemionos polimernek a részecskék stabilitására kifejtett hatása értékelésekor célszerű lett volna megemlíteni, hogy ezek teljes mértékben egyeznek más diszpergált rendszerekben megfigyelt törvényszerűségekkel (lásd tovább a 11. tézispontához fűzött megjegyzésem).

Igen fontosnak tartom a szerzőnek a polielektrolit és tenzid oldatok elegyítési sorrendjének, a keverés intenzitásának és módjának a képződött komplexumok/részecskék tulajdonságaira kifejtett hatása terén nyert új eredményeit (VII. 3. alfejezet). Ezekre a problémákra eddig nem fordítottak kellő figyelmet, holott – mint ezt meggyőzően bizonyította- csak az elegyítési sorrend megváltoztatása önmaga is nagymértékben befolyásolja a kinetikailag stabil részecskék összetételét (de nem a „kinetikailag stabil összetétel tartomány kialakulását” l. 98. oldal).

A dolgozat VIII. fejezete a poliaminok és anionos tenzidek határfelületi asszociációjának van szentelve.

Számomra meglepetés, hogy a nagy molekulatömegű PEO minta adszorbeálódik a levegő/víz határfelületen és jelentősen megváltoztatja az oldat felületi feszültségét. Ez a törvényszerűség érvényes többmilliós minták esetében is? Mindenesetre tapasztalataim szerint, nagy molekulatömegű PEO (néhány millió D) nem stabilizálja szimmetrikus olaj/víz határfelületen képződő hárttyákat, melyek - mint hidrofób/hidofil rendszerek - határfelülete bizonyos értelemben hasonlítanak a levegő/víz határfelülethez. Vajon mi lehet ennek az oka?

Mészáros R., jó összhangban az elméleti elvárásokkal, kísérletileg bizonyította, hogy poli-etilénimin szilika felületen megvalósuló adszorpciója, illetve deszorpciója könnyen

szabályozható a közeg pH-nak megválasztásával, ami a kationos polimer és felület töltéssűrűség változásai, és következésképpen az adszorbens és adszorbátum közötti elektrosztatikus és hidrofób kölcsönhatások részarányának változtatása révén valósítható meg. A szerző megfigyelése, hogy a PEI adszorpciója szilikán növekszik az ionerősség növekedésével (elsősorban a polielektrolit molekulák zsugorodása következtében) és egy bizonyos határig a pH növelésével (erősödő elektrosztatikus vonzás az egyre nagyobb töltéssel rendelkező adszorbens felületén), megegyezik a polielektrolit adszorpció általános törvényszerűségeivel heteropoláris felületeken. Számomra nem egészen világos az adszorbeált PEI molekulákat tartalmazó szilika felület elektrokinetikai potenciáljának pH-tól való függésére adott magyarázat (63. ábra, 126-137 ol.). Itt nemcsak a felület negatív töltéseinek kompenzálása és többlet pozitív töltések halmozódása, illetve az adszorpciós réteg vastagságának változásai jöhetnek szóba, hanem az „összetett” elektromos kettősréteg egyéb változásai is, pl. a Stern- rétegben lokalizált ellenionok egy részének kiszorítása (ez növeli a zéta- potenciál értékét), az adszorbeált polionok disszociációjának megváltozása, a hasadási sík eltolódása. Itt aligha lehet a polielektrolittal borított szilika zéta- potenciálját a felület és az adszorbeált PEI elektrokinetikai potenciáljainak mechanikai összegével jellemezni (127 ol.), itt sokkal összetettebb jelenségről van szó.

Új eredményeket és törvényszerűségeket ismertet a szerző a polielektrolit/ tenzid elegyek szilika felületén megvalósuló adszorpciója, illetve NaDS-nak előadszorbeált PEI rétegeken történő adszorpciója terén, melyeknek nagy valószínűséggel megvan a gyakorlati jelentősége is. Ugyancsak eredetiek a hiperelágazó PEI molekulákat és NaDS-t tartalmazó, csillám felületén képződött adszorpciós rétegek AFM módszerrel végzett vizsgálatainak eredményei. Az ilyen típusú kutatások manapság igen divatosak, rengetegen foglalkoznak velük, de – szerencsére- a szerző megtalálta bennük a saját „ösvényét”, ami jól egészíti ki a polielektrolit/ellentétes töltésjelű tenzid komplexumok határfelületi tulajdonságai terén más módszerekkel végzett vizsgálatok eredményeit.

Egy pár megjegyzés a tézisekhez. Az új tudományos eredmények bemutatása 15 tézispontban jól érthetően, tömören és logikusan van megfogalmazva. Ezekből az 1-8, 9, 10, 13 téziseket feltétel nélkül, a többieket részben fogadom el. Az utóbbiakhoz az alábbi megjegyzéseket fűzöm.

7-8. tézispont. Itt egy megfogalmazás nem pontos. Egy összetétel nem lehet stabil (az adott vagy megadott), ahogy a szerző pontatlanul állítja, stabil lehet egy bizonyos összetételű vagy összetétel-tartományba eső termék, kinetikai egység stb.

11. tézispont. Nagyszerű, hogy a szerző a PEI/NaDS diszperziói esetében is igazolta azt a jól ismert megfigyelést, hogy a nemionos PEO kis koncentrációkban a diszperziókra érzékenyítő, nagy mennyiségekben pedig stabilizáló hatást fejt ki. Az utóbbi tartományban valóban a hidrofób részecskék hidrofilizálódnak és tömény elektrolit-oldatokban is igen stabilak maradnak, nem koagulálthatók, mint ezt a bíráló számos rendszer esetében demonstrálta (l. pl. Bárány S. Diszperz rendszerek stabilizálása polimerekkel, MKF, 105, 475-490, 1999 vagy Baran A. A. Stabilization of dispersed systems by water-soluble polymers, Russian Chemical Reviews, v.54, 1100-1128, 1985 vagy Vincent B. Adv. Colloid Interf. Sci., 4 (1974) 196). A tézisben megfogalmazottak csak azt mutatják, hogy az ismert törvényszerűségek a szerző által vizsgált rendszerre is helytállóak.

A 12. tézispont részben evidensnek tűnik, hiszen ha kölcsönhatás van a tenzid és makromolekulák között, a képződött produktum hatása a felületi feszültségre nagy valószínűséggel eltér a komponensek hatásától, ha pedig nincs kölcsönhatás, akkor ezek viselkedése olyan, mint az individuális oldatokban.

A 14. tézispont is csak részben tekinthető újnak, hiszen az, hogy egy ellentétes előjelű polielektrolit csak lassan deszorbeálódik egy jelentős töltéssel rendelkező felületről (hiszen preferenciálisan adszorbeálódó, kizorító ágens hiányában a polimerek nem vagy csak igen kismértékben, nehezen és lassan deszorbeálódnak bármilyen felületről) eléggé ismert tény (l. pl. Fleer et al. Polymers at Interfaces, Chapman-Hill, 1987. + Bárány S. Polimerek diszperz rendszerekben, a Kémia legújabb eredményei, 88. köt. Bp. Akadémiai Kiadó, 2000). Ugyanez mondható el a hozzáadott elektrolitok polielektrolit-adszorpciót növelő hatásáról is (l. ugyanott). Ebben a tézispontban csak a hiperelágazó PEI adszorpciójára vonatkozó állítás tűnik újszerűnek.

15. tézispont. Ebben a tézispontban is váltakoznak az új és ismert elemek. Az, hogy a NaDS adszorpciója során a pozitív töltésjelű PEI réteg pozitív zéta- potenciálja először kompenzálódik, majd, egy újabb tenzidréteg képződésével negatívvá válik, ismert tény. Ugyanez mondható el arról a várható eredményről, hogy a negatív PEI/NaDS nanorészecskék adszorpciója elhanyagolhatóan kicsi a negatív töltésű szilika és csillám felületen.

Imponáló a szerző publikációs tevékenysége, 42 tudományos cikk a világ legnívósabb és legmagasabb impakt faktorú kolloidkémiai folyóirataiban igen komoly, nem mindennapos teljesítmény. Természetesen ebben szerepet játszik az is, hogy ezek a folyóiratok (Langmuir, Soft Matter, J. Colloid Interf. Sci.) előszeretettel publikálnak a vizsgált témába vágó cikkeket. De ez a megjegyzés ismét csak a téma aktualitására utal, és nem kisebbíti a szerző érdemeit.

Összességében elmondható, hogy Mészáros R. doktori értekezése egy jól átgondolt, a tudomány mai színvonalának minden tekintetben megfelelő, aktuális területén megvalósított, jelentős, nemzetközileg is elismert eredményeket felmutató kutatás. Az értekezés nyelvezete élvezetes, a megfogalmazások világosak, jól érthetők. A bírálóban felsorolt megjegyzések és kérdések a vizsgált igen összetett rendszerek tulajdonságainak és viselkedésének jobb megértését szolgálják. A szerző kutatási eredményei, igen rangos publikációi és ezek alapján összefoglalt MTA doktori értekezése hozzájárultak a kolloidkémia egyik modern és ígéretes területének továbbfejlődéséhez. A mű minden tekintetben hiteles adatokat tartalmaz. A fentiek alapján Mészáros R. disszertációjának elfogadását és nyilvános vitájának kitűzését javaslom.

Miskolc, 2010. november 15.



Prof. dr. Bárány Sándor

A kémiai tudomány doktora