

Funkcionális diszperziók: a kolloidstabilitástól az antioxidáns kompozitokig

Szilágyi István MTA doktori értekezés

VÁLASZ KISS ÉVA PROFESSZOR ASSZONY OPPONENSI VÉLEMÉNYÉRE

Hálás köszönettel tartozom Kiss Éva professzor asszonynak doktori mű, illetve az MTA doktora pályázat véleményezéséért. Nagyon köszönöm az alapvetően pozitív visszajelzést és az építő jellegű kommenteket, amelyekre az alábbiakban válaszolok.

1. kérdés:

A polielektrolitok jelen értelmezésben polisavak, vagy polibázisok. Ezt valahol meg kellene említeni.

Válasz:

Egyetértek a Bírálóval, az alkalmazott polielektrolit láncok töltéssűrűsége pH-függő, tehát polisavaknak/bázisoknak tekinthetők. Ez kiemelten fontos a rendszereinkben az úgynevezett „gyenge” polielektrolitoknál, ahol a funkciós csoportok protonálódási/deprotonálódási folyamatai, amelyek az ionizációt okozzák, a vizsgálatainknál releváns 4-10 pH tartományban játszódnak le (például PAA, P(AA-BA), PEI és PLL). Az „erős” polielektrolitok (például PSS és PDADMAC) esetében ebben a pH tartományban állandó töltéssel számolhatunk, viszont szerkezetüknél fogva szintén polisav/polibázis jellegűek.

2. kérdés:

Mennyiben tartja a polielektrolit szabályt általános érvényűnek? A 10-ben megadott töltésszámot, ami felett nem változik a ccc, befolyásolhatja-e a polielektrolit kémiai felépítése, szerkezete (lineáris, elágazó), a monomer mérete, a konformációt befolyásoló tényezők, pl. pH?

Válasz:

Ez egy érdekes kérdés a Bírától, a polielektrolit szabály, amelyet mi publikáltunk először (lásd I. Szilágyi, A. Sadeghpour, M. Borkovec, Destabilization of colloidal suspensions by multivalent ions and polyelectrolytes: From screening to overcharging, Langmuir 28 (2012) 6211-6215),

kiterjesztése egy fontos feladat lenne. Esetünkben lineáris poli(akrilát)-okat és poli(etilén-imin)-eket vizsgáltunk, mivel ezeknél az anyagoknál elérhetőek a monomerektől az oligomereken át a polimerekig széles molekulatömeg skálán a komponensek, az ilyen jellegű vizsgálatokhoz szükséges tisztaságban. A szerkezet szempontjából mindenképpen szerencsésebb a lineáris láncok használata, mivel nagyobb molekulatömeg esetében kevésbé jelentkezik az ellenion kondenzáció jelensége (lásd G.S. Manning, Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions 1. Colligative properties, J. Chem. Phys. 51 (1969) 924-933), amely megváltoztathatja a polielektrolitok effektív töltését, illetve vegyértékét. Továbbá fontos tényező lehet a monomer mérete és szerkezete. Előnyösebb lenne állandó (nem pH-függő) töltéssel rendelkező funkciós csoportokat tartalmazó vegyületek alkalmazása, mivel ellenkező esetben a lánchosszúság növekedésével a szomszédos monomerek egymásra gyakorolt hatása az ionizáció során jelentős lehet még a pH állandó értéken való tartása esetében is (lásd például R.G. Smits, G.J.M. Koper, M. Mandel, The influence of nearest-neighbor and next-nearest-neighbor interactions on the potentiometric titration of linear poly(ethylenimine), J. Phys. Chem. 97 (1993) 5745-5751).

A fentiek a pályázó a témában folytatott kutatásai alatt szerzett tapasztalatait tükrözik, valójában a Bíráló kérdésére pontos választ további vizsgálatokkal lehetne adni. Ehhez viszont olyan vegyületek alkalmazása lenne szükséges, amelyek a pályázó által felhasznált poli(akrilát)-okhoz és poli(etilén-imin)-ekhez hasonlóan elérhetőek a monomertől kezdődően az oligomereken át a polielektrolitokig, töltésszám tekintetében az egytől a több száz-as ezres értékekig. Sajnos ilyen kereskedelmi fogalomban is elérhető vegyületcsaládról nincs a pályázónak tudomása.

3. kérdés:

Az AFM kolloid próba módszerét a közvetlen felületi erőméréshez hasonlítva hogyan értékeli a két kísérleti módszer teljesítményét?

Válasz:

Az általunk használt AFM-alapú kolloid próba esetében részecske-részecske geometriát alkalmaztunk, amely során egy-egy ugyanolyan minőségű kolloid részecske volt a tű nélküli AFM karhoz csatlakoztatva, illetve a szubsztrátum felületéhez rögzítve. Így a kar mozgásával a részecskék közelítésénél és távolításánál ható erőket tudjuk mérni. A Bíráló által említett közvetlen felületi erőmérés (surface force apparatus, SFA) során ez a kolloid méretű részecske-részecske geometria nem valósítható meg, ott makroszkopikus felületek közötti erőhatást vizsgálnak. A főbb gyakorlati és elméleti jellegű különbségek, illetve ezek hatása a teljesítményre a következők.

(i) Az AFM esetében sokkal kisebb erőhatások mérhetőek (10-50 pN, a mikroszkóptól függően), mint az SFA-val (10-100 nN), vagyis az első módszer felbontása jóval nagyobb.

(ii) Az AFM mérések kolloid diszperziókban kivitelezhetők, ugyanazon részecske diszperziók más módszerekkel is vizsgálhatók (például DLS, lásd 12. ábra a doktori műben).

(iii) Az AFM módszerrel rendkívül sok fajta részecske (különböző anyagi minőségű és méretű) vizsgálható, míg az SFA esetében a felületek nehezen változtathatóak.

(iv) Mivel az AFM kolloid próba mérések során diszperziókban történik a részecskék rögzítése, így a fajlagos felület sokkal nagyobb a mintakészítésnél, mint az SFA mérések során. Ez által a hozzáadott komponensek (például polielektrolit) felületegységre vonatkoztatott koncentráció értékei pontosabban beállíthatóak.

(v) Az előző pontban említett nagy fajlagos felület miatt az AFM-alapú technika kevésbé érzékeny szennyeződésekre. Ezen kívül mivel a részecskék rögzítése diszperziókból történik, ezért nem keletkeznek nanoméretű légbuborékok a felületeken a mérés során, ami az SFA esetében problémát okozhat.

Összességében véleményem szerint az AFM-alapú kolloid próba részecske-részecske geometriában alkalmazva jóval nagyobb teljesítményre képes az SFA-val szemben mind a mintakészítés pontosságát, mind pedig a mérhető erőhatások felbontását tekintve.

4. kérdés:

A 16. ábrán különböző polielektrolitok hatását hasonlítja össze a dózist mg/g-ban megadva. Monomeregységben számolva ugyanez a különbség adódna az IEP dózisban?

Válasz:

A 16. ábrán elektroforetikus mobilitás és stabilitási arány értékek kerültek ábrázolásra polielektrolitok (PDADMAC és PSS) dózisének függvényében. A dózis mértékegysége mg polielektrolit volt 1 g részecskére vonatkoztatva. Ha a monomerek tömegkoncentrációját alkalmaznánk a polielektrolitok tömege helyett és azt normalizálnánk 1 g részecskére, akkor is ugyanez a különbség adódna. Viszont a monomerek moláris vagy darabszám koncentrációinak esetében természetesen változnának az IEP értékek, illetve ezek viszonya is, mivel a PDADMAC és a PSS monomerek molekulatömege különbözik. Az ábrázolt mg/g dózis széleskörben elfogadott a polielektrolit-részecske diszperziókkal foglalkozó kutató társadalomban, ezért is használtuk ezt a munkánk során az egyes rendszerek koncentráció viszonyainak leírására.

5. kérdés:

A 19. ábrán az ionerősség hatását mutatja be az adszorbeált polielektrolit réteg vastagságára. Az ehhez tartozó értelmezésben az szerepel, hogy nagyobb ionerősségnél, az oldott ionok

töltésárnnyékoló hatásának köszönhetően csökkennek az intramolekuláris taszító erők, így a polielektrolit láncok kiterjedt szerkezetet vehetnek fel. Valójában ilyen körülmények között az expanzió csökken, a molekula konformáció közelebb kerül a statisztikus gombolyaghoz, és ez vezet az adszorpciós réteg vastagságának növekedéséhez.

Válasz:

Valóban, a 19. ábrához tartozó magyarázat nem egyértelmű, köszönöm az észrevételt. Kisebb ionerősségek esetében a polielektrolit makromolekulák erősen tapadnak a felülethez, körülbelül 2 nm vastagságú réteget képezve. Ezt az „erős” tapadást okozhatja a töltéssel rendelkező monomerek felülethez való elektrosztatikus vonzása, amely az ionerősség növelésével a töltésárnnyékolás miatt részben megszűnhet, illetve az intramolekuláris taszítás csökkenhet. Ezáltal, egyetértésben a Bíráló megjegyzésével, a konformáció változás a statisztikus gombolyag kialakulásának kedvez a felületen, amely a polielektrolit molekulatömegétől függően több nm adszorpciós rétegvastagság növekedéséhez vezethet. Ez a konformációs változás és a rétegvastagság növekedés értékei különböző polimerekre a 19. ábrán kerül bemutatásra.

6. kérdés:

Végül egy, a szóhasználatához kapcsolódó megjegyzés: a magyar nyelvben a koncentráció, molekulatömeg, kolloidstabilitás, stb. mértékének jelölésére a kis vagy nagy jelző használatos. Az alacsony/magas – bár egyre inkább terjed – az angol megjelölés átvétele.

Válasz:

Elfogadom a Bíráló kritikáját, az alacsony/magas kifejezések helytelen használata másik Bíráló által is megjegyzésre került. Ezért elnézést kérek és igyekszem a továbbiakban a magyar nyelvű szakkifejezések helyes használatára törekedni. Sajnos a hosszabb külföldi (közel 12 év) tartózkodásom alatt megkopott a magyar nyelvű tudományos szöveg írásának a képessége.

A válaszaim végén ismételten szeretném megköszönni Kiss Éva professzor asszonynak dolgozatom alapos bírálatát és a tézispontok nyilvános vitájának támogatását.

Szeged, 2023. január 9.



Dr. Szilágyi István