

Funkcionális diszperziók: a kolloidstabilitástól az antioxidáns kompozitokig

Szilágyi István MTA doktori értekezés

**VÁLASZ LÁSZLÓ KRISZTINA PROFESSZOR ASSZONY OPPONENSI
VÉLEMÉNYÉRE**

Tisztelettel megköszönöm László Krisztina professzor asszonynak értekezésem alapos bírálatát. Köszönöm a téma és az eredmények jelentőségének elismerését, illetve a tézispontok elfogadását. A doktori művel kapcsolatos megjegyzésekre és kérdésekre, a bírálatban szereplő sorrendben, az alábbiakban válaszolok.

1. kérdés:

Szerző sajnos nem könnyítette meg a bírálók dolgát egy, elektronikus Függelékben csatolt különlenyomat-gyűjteménnyel (egyáltalán nem is tudom, hogy az eljárásrend ad-e erre lehetőséget), de már a DOI azonosítók közlése is sokat segített volna.

Válasz:

Egyetértek a Bírálóval, hogy a DOI azonosítók megadása segítséget jelentett volna a doktori mű alapját képező cikkek visszakeresésében, elnézést kérek ezek hiányáért. Az eljárás során a kérdéses publikációk (50 cikk az én esetemben) nyomtatott verzióit kellett bekötve mellékelni, arról nem volt tudomásom, hogy ez a bírálókhoz eljut-e.

2. kérdés:

A kísérleti részben érdemes lett volna több helyet szentelni a vizsgált szilárd fázisok rövid jellemzésének, vagy legalábbis kiválasztásuk indoklásának.

Válasz:

Ez jogos kritika, valóban nem esett szó arról, hogy miért ezek a hordozó részecskék kerültek kiválasztásra. Valójában a fő szempontok az LDH, TNS és HNT részecskék esetében a következők voltak: (i) viszonylag könnyű előállítás vagy hozzáférhetőség a fenntarthatóság érdekében; (ii) irodalmi adatok alapján feltételezett biokompatibilitás; (iii) 1- vagy 2-dimenziós

nanoszerkezet a sejtbe jutást elősegítendő; (iv) felületi funkcionalizálás lehetősége polielektrolitokkal és (v) kémiai stabilitás a pH 6-8 tartományban. A polisztirol-alapú latex részecskék alkalmazására azért került sor, mert kiváló tulajdonságokkal (például szűk részecskeméret eloszlás, nagy felületi homogenitás és változtatható töltés) rendelkeznek határfelületi és aggregációs alapfolyamatok tanulmányozására, tehát tulajdonképpen modell részecskéként használtuk fel őket.

3. kérdés:

A fényszóráson alapuló módszerek elsősorban gömbszimmetrikus modellek alapján értelmezik a primer jeleket. A gömbszerű alak a Szerző által vizsgált diszpergált részecskéknek csak egy részére igaz. Anizomorf, esetenként polidiszperz részecskéken végezte vizsgálatait. Dinamikus fényszórási eredményeiből hidrodinamikai sugarat határozott meg pl. vízben szuszpendált polidiszperz halloizit nanocső esetén (T12 publikáció). Mi a fizikai tartalma ilyen esetekben a származtatott hidrodinamikai sugárnak? Véleménye szerint milyen következményei vannak a részecskék anizomorf ill. polidiszperz sajátságainak az elektroforetikus ill. a dinamikus fényszórás mérések értelmezésében?

Válasz:

A doktori műben ismertetett eredmények jelentős része valóban fényszóráson alapuló technikák alkalmazásával született vizes közegben. A bíráló felvetése jogos, az 1- (HNT) és 2-dimenziós (LDH és TNS) anyagok, illetve a gömb alakú latex részecskék morfológiája eltérő, amely a fényszórás jelenségének felhasználását is befolyásolhatja a vizsgálatok során. Először is szögezzük le, hogy ha egy folyadékban diszpergált anyag törésmutatója eltér a közeg törésmutatójától, akkor a fényszórás jelensége bekövetkezik a tér minden irányába. Esetünkben ennek a feltételnek minden rendszer megfelelt, így dinamikus (DLS) és elektroforetikus (ELS) fényszórás méréseket végezhattünk el kiválasztott szórési szögeknél.

Tárgyaljuk először a DLS technikát a részecskék alakja és polidiszperzitása függvényében. Munkánk során a korrelációs függvényeket ($g^2(\tau)$) a „Kumulatív” módszerrel illesztettük, ez az eljárás a legszélesebb körben elfogadott (ISO 22412:2017) részecskeméret analízisre a DLS mérések során:

$$\ln g^2(\tau) = \ln B - 2\bar{\Gamma}\tau + \mu_2\tau^2 + \dots$$

ahol τ a késleltetési idő, B a műszer beállításából adódó konstans, $\bar{\Gamma}$ a $g^2(\tau)$ függvény csökkenésének sebességi állandója és μ_2 a második kumulatív tag. A $\bar{\Gamma}$ egy átlagérték, tehát a szórási térfogatban jelenlévő összes részecskét figyelembe veszi, míg a polidiszperzitási index (PDI) a második kumulatív tagból számolható az alábbiak szerint:

$$PDI = \mu_2 / \bar{\Gamma}^2$$

Ennek értelmében az elsődlegesen meghatározott (transzlációs) diffúziós együttható (D), illetve a hidrodinamikai sugár (R_h) is egy átlagérték:

$$D = \bar{\Gamma} / q^2 \quad \text{és} \quad R_h = k_B T / 6\pi\eta D$$

ahol q a szórási vektor számértéke, T a hőmérséklet és η a közeg viszkozitása. Az R_h értéke gömb alakú részecskék esetében a geometriai sugár, illetve a részecskével a Brown mozgás során együtt mozgó hidrodinamikai réteg vastagságának az összege. Ez 1- és 2-dimenziós nanorészecskék (HNT, TNS és LDH) esetében a részecske köré illeszthető gömb sugarával egyezik meg, tehát a legnagyobb dimenzió fele plusz a felülethez tapadó hidrodinamikai réteg vastagsága.

A részecskék méretbeli polidiszperzitása szintén fontos tényező. Pontos DLS méréseket végezni, illetve R_h értéket meghatározni csak bizonyos PDI értékek alatt lehetséges, ez a mi rendszereinkben minden esetben 0,4 alatt volt. Nagyobb PDI mérése esetében a meghatározott R_h adatok nem megbízhatóak a részecskék alakjától függetlenül.

A DLS kísérletek eredményeinek értelmezésében elsősorban az aggregációs állandók (k), illetve stabilitási arányok (W) számításánál lehet különbség a gömbszimmetrikus és ettől eltérő alak esetében. Ezt kiküszöbölendő, az időfüggő DLS kísérletek során az R_h -idő (t) függvény kezdeti lineáris szakaszára illesztett meredekségből (dR_h/dt) számítottuk az aggregációs folyamat látszólagos sebességi állandóját, ami N_0 koncentrációjú és R_{h0} méretű részecskék diszperzióban:

$$k = \frac{1}{N_0} \frac{1}{R_{h0}} \left(\frac{dR_h}{dt} \right)_{t \rightarrow 0}$$

Ennél fogva, mivel az optikai és hidrodinamikai paraméterek konstansnak tekinthetők ugyanolyan anyagi minőségű és hasonló méretű részecskék esetében, a stabilitási arány pontosan meghatározható az alaktól és polidiszperzitástól függetlenül:

$$W = k_{gyors} / k$$

A fenti egyenletben a „gyors” feltétel akkor érvényesül, ha az aggregáció kizárólag a diffúzió által van korlátozva (például nagy ionerősségű közegben).

Az ELS mérések során szintén a szórt fény intenzitása a kulcs paraméter, amelyet bizonyos szórési szögnél egy, a mintán nem áthaladó és a besugárzó fényforrással azonos hullámhosszú, referencia sugárzással hasonlítunk. Esetünkben a nagyobb hatékonyságú fázisanalízist (PALS) alkalmaztuk a részecskék sebességének (v) a meghatározására. Ennek során az elektromos térben mozgó részecskékről szóródó fény fázisa (Φ), a Doppler effektus következtében, eltér a besugárzó referencia fényhez képest. A részecskék sebessége az elektromos térben a fáziseltolódás változásából számolható:

$$v = \frac{d\Phi/dt}{q}$$

A v értékből az elektroforetikus mobilitás (u) az alkalmazott elektromos erőtér nagyságának (E) ismeretében a következőképpen származtatható:

$$u = v/E$$

Ebből is látszik, hogy a részecskék alakja, méretbeli polidiszperzitása nem befolyásolja jelentősen az ELS mérések kimenetelét. A fő kritériumok ebben az esetben a fényszórás (közegtől eltérő törésmutató) és a megfelelő nagyságrendű töltés (a részecske a Doppler hatás eléréséhez szükséges sebességgel mozogjon az elektromos erőtérben) megléte.

A fenti jelenségekkel és kérdésekkel a következő tudományos publikációk foglalkoznak részletesen, az én ismereteimnek is ezek szolgálnak alapjául.

M.I. Mishchenko, L.D. Travis, A.A. Lacis, Scattering, absorption, and emission of light by small particles University Press, Cambridge 2002.

B.J. Berne, R. Pecora, Dynamic light scattering, Robert E. Krieger Publishing, Malabar, 1990.

P.A. Hassan, S. Rana, G. Verma, Making sense of Brownian motion: Colloid characterization by dynamic light scattering, Langmuir 31(1) (2015) 3-12.

H. Holthoff, S.U. Egelhaaf, M. Borkovec, P. Schurtenberger, H. Sticher, Coagulation rate measurements of colloidal particles by simultaneous static and dynamic light scattering, Langmuir 12(23) (1996) 5541-5549.

F. Varenne, J.B. Coty, J. Botton, F.X. Legrand, H. Hillaireau, G. Barratt, C. Vauthier, Evaluation of zeta potential of nanomaterials by electrophoretic light scattering: Fast field reversal versus Slow field reversal modes, Talanta 205 (2019) 120062.

4. kérdés

Úgy gondolom, hogy a “természetben megtalálható olcsó alapanyagokból inkább “top down” eljárással nyerik a kolloid részecskéket (5. oldal).

Válasz:

Köszönöm a bírálónak a helyreigazítást, valóban elírás történt és a „top down” a helyes kifejezés ebben az esetben.

5. kérdés

Az összefoglaló 7. ábráján, a berlini kék részecske tervezett PBP jelöléséről lemaradt a második P. Így a PB részecske mibenlétét keresendő, a rövidítésjegyzékhez visszalapozva első olvasásra meglepett, hogy az a Poisson-Boltzmann rövidítése.

Válasz:

Ismét köszönöm, PBP-nek kellene szerepelnie a 7. ábrán.

6. kérdés

Szerző az irodalmi bevezető összefoglalásánál teljes joggal, kritikusan megjegyzi, hogy gyakran nehéz információt találni a mellékionok mibenlétéről, ugyanakkor magában az összefoglaló disszertációban maga sem tartja fontosnak ezt sok esetben megemlíteni.

Válasz:

Ez érdekes kérdés, mert az 5.1 és 5.2 fejezetekben részletesen tárgyalásra kerülnek különféle (egyértékű, többértékű és ionos folyadék) mellékionok (a szilárd részecskék felületi töltésével azonos előjelű oldott ionok) hatásai a töltés- és aggregációs viszonyokra. Lehetséges azonban, hogy azoknál a részekenél, ahol az ellenionok hatására koncentráltam, ott nem történt meg a mellékionok említése minden esetben, ezért elnézést kérek.

7. kérdés

Nem mentes a szöveg az angol nyelvű publikációk magyarra fordításából eredő tipikus hibától, a magas – alacsony jelző pár nagy – kicsi/kis helyetti téves alkalmazásától. Így lett magas a kémiai és hőstabilitás, a törésmutató, vagy alacsony és magas a koncentráció.

Válasz:

A Bíráló kritikája jogos, a pályázó igyekszik a magyar nyelvű szakkifejezések helyes használatára törekedni a jövőben. Mentségére az hozható fel, hogy hosszabb külföldi (közel 12 év) tartózkodása alatt nem írt magyarul tudományos szöveget, ezért az ilyen jellegű tudása kissé megkopott.

8. kérdés

Az 5.4. fejezet címe magyarul Antioxidáns enzimek immobilizálása is lehetne.

Válasz:

Ebben is igazat adok a Bírálónak, viszont szerintem a doktori műben szereplő „5.4. Enzimátikus antioxidánsok immobilizálása” cím sem félrevezető.

9. kérdés

A magyar nyelvben az egyes enzimeket az általuk katalizált reakció sajátosságainak megfelelően nevezik el, funkciójuk szerint nevezik el, ld. pl oxidázok oxidációt, a reduktázok redukciót, a transzferázok kémiai csoportok átvitelét katalizálják. Ennek analógiájára található az összefoglalóban, hogy a szuperoxid dizmutáz enzim dizmutál. Milyen kémiai folyamatot jelöl a dizmutálás?

Válasz:

Ez ismét egy érdekes észrevétel a Bírától. A „dizmutálás” a szuperoxid gyök anionok, a szuperoxid dizmutáz enzim által két lépésben történő átalakítása molekuláris oxigénné és hidrogén-peroxiddá. Az utóbbi anyag lebontását a kataláz végzi. Valószínűleg a „dizmutálás” szó az angol szakirodalomból átvett kifejezés, azonban ez már évtizedek óta megtalálható magyar nyelvű szakszövegekben is.

10. kérdés

A 15. ábra zsúfoltságát nem tudtam mire vélni.

Válasz:

A kérdéses ábra a doktori mű alapját képező kísérleti munkában felhasznált polielektrolitok szerkezetét hivatott bemutatni. A zsúfoltságot a rövid értekezés miatt fellépő helyhiánnyal magyarázom. Igazat adok a bírónak, lehetett volna szellősebben is ábrázolni a szerkezeti képleteket, ha kevesebb monomer egység szerepel az egyes polielektrolitoknál. Ezért az esztétikai hibáért elnézést kérek.

Még egyszer köszönöm László Krisztina professzor asszonynak, hogy elvállalta az értekezés bírálatát. Továbbá hálás vagyok az elismerő szavakért és hogy téziseimet nyilvános vitára alkalmasnak találta.

Szeged, 2023. január 9.

Dr. Szilágyi István