# Intelligens hidrogél/ rétegszilikát és hidrogél/ arany nanohibrid rendszerek szintézise és tulajdonságai

Janovák László

okl. környezetkutató

Témavezetők:

Dr. Dékány Imre egyetemi tanár, akadémikus

Dr. Kemény Lajos tanszékvezető egyetemi tanár

Kémia Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszék Szeged, 2009

### Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés, célkitűzések	
2.	Irodalmi áttekintés	7
	2.1 Bevezetés	7
	2.2 A hidrogélek csoportosítása	8
	2.3 Biopolimerek, egészségügyi felhasználásuk	12
	2.4 A hidrogélek előállítása	14
	2.5 Polimer nanokompozitok	16
	2.6 Polimer térhálók szerkezeti- és mechanikai-reológiai tulajdonságainak vizsgálata	20
	2.6.1 Spektroszkópiai módszerek	21
	2.6.2 A polimerek morfológiáiának vizsgálati módszerei	
	2.6.3 Röntgendiffrakció	
	2.64 A víztartalom meghatározási módszerei (gravimetriás, termoanalitikai)	23
	2.6.5 A mechanikai tulaidonságok vizsgálata	
	2.6.6 Å komponensek elektromos tulaidonságainak vizsgálata	25
2	Z.0.0 A Komponensek elektromos tulajuonsagamak vizsgalata	
з.	Alschlett 1652	29
	3.2 Kísárlati mádszarak	29
	2.2.1. A hidroféhizélt montmorillonit alőállítése	30
	2.2.2 A sugar and a sintéries	50
	3.2.2 Az arany-szoi színtezise	50
	3.2.3 A polimerek, ili. kopolimerek színtezise	31
	3.2.3.1 A kulonbozo osszetetelu polimerek, ill. kopolimerek előallítása hopolimerizacioval	32
	3.2.3.2 A kulonbozo osszetetelu polimerek, ill. kopolimerek előállítása fotopolimerizációval	33
	3.2.4 A különböző töltőanyag tartalmú hidrogél alapú kompozitok szintézise	33
	3.2.5 Az arany-tartalmú filmek szintézise	33
	3.3 Vizsgálati módszerek	35
	3.3.1 A minták összetételének vizsgálata	35
	3.3.2 A polimerizációs hozamok mérése	36
	3.3.3 Röntgendiffrakció	36
	3.3.4 Duzzadási vizsgálatok	37
	3.3.5 Termoanalitikai vizsgálatok	37
	3.3.6 A gélek mechanikai- reológiai vizsgálata	38
	3.3.7 A részecskék töltésállapotának jellemzése	39
	3.3.8 UV/VIS- abszorpciós spektrofotometriás mérések	40
	3.3.9 Elektromos- vezetőképesség mérések	40
	3.3.10 Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) mérések	40
4.	Eredmények és értékelésük	41
	4 1 A gélek összetételének vizsgálata	41
	4 1 1 Raman- snektroszkónjás mérések	11
	4.1.1 Resnektroszkópiás mérések	
	4.1.2 IR-spekitoszkopias inclosek internalizálása gravimatriás hozammárásak alapián	+2
	4.2 A polimetrizaciós korumenyek optimalizatasa gravimetrias nozammeresek atapjan	44
	4.2.1 Hopolimerizáció	44
	4.2.2 Fotopolimenzacio	
	4.2.5 A no, iii. lotopoimerizacios nozamok osszenasoniitasa	49
	4.5 KonigendiliFakcio	50
		50
	4.3.2 Kompozitok	51
	4.4 Duzzadasi tulajdonsagok	53
	4.4.1 A kétfajta polimerizációs eljárás során kapott minták duzzadásának összehasonlítása	53
	4.4.2 Duzzadások különböző alkoholokban	54
	4.4.3 A monomer összetétel hatása a duzzadási tulajdonságokra	55
	4.4.4 A hőmérséklet hatása a duzzadásra	58
	4.4.5 A monomer/térhálósító arány hatása a duzzadásra	59
	4.4.6 A pH hatása a duzzadásra	61
	4.4.7 A NaCl hatása a gélek duzzadására	61
	4.4.8 A töltőanyagok hatása a duzzadásra	62
	4.5 Termoanalitikai vizsgálatok	65
	4.5.1 A töltőanyagok eltérő hidrofilitásának bemutatása termoanalitikai módszerekkel	65
	4.5.2 A monomer- összetétel által megszabott deszorpciós entalpia értékek	67

4.5.3 A térháló sűrűség hatása a deszorpciós entalpiákra	69
4.5.4 A kompozitokra mért deszorpciós entalpia értékek	
4.5.5 A minták hőstabilitásának növelése a töltőanyagok hatására	
4.6 A gélek mechanikai- reológiai vizsgálata	
4.6.1 A monomer összetétel hatása a reológiai tulajdonságokra	
4.6.2 A hőmérséklet hatása a minták mechanikai- reológiai tulajdonságaira	
4.6.3 A térháló- sűrűség hatása a gélek mechanikai tulajdonságaira	77
4.6.4 A töltőanyagok hatása a kompozitok rugalmasságára	
4.7 A részecskék töltésállapotának jellemzése	81
4.7.1 Töltőanyagok	81
4.7.2 Gélek	83
4.8 A gélek felhasználása	86
4.8.1. Fiziológiás körülmények között mért duzzadások	86
4.8.2. Duzzadási kinetika	88
4.8.3. A gélek felhasználása bőr- expanderként	89
4.9 Az arany/ hidrogél vékonyrétegek vizsgálata	
4.9.1 A kompozitok UV/VIS- spektroszkópiás vizsgálatának eredményei	
4.9.2 A kompozitok vezetése	
4.9.3 A kompozitok morfológiájának vizsgálata	99
5. Összefoglalás	101
6. Irodalom	106
Summery	110
Publikációs gyűjtemény	

#### 1. Bevezetés, célkitűzések

A hidrogélek a polimerek azon speciális csoportjába tartoznak, melyek hidrofilitásuknak köszönhetően nagyfokú duzzadásra képesek vizes környezetben. A hidrogéleket számos tulajdonságuk alkalmassá teszi egészségügyi felhasználásra és arra, hogy élő szövettel kerüljenek kapcsolatba. Nagy mennyiségű vizet képesek abszorbeálni és magukban tartani. A duzzadt hidrogélek puha, rugalmas anyaga nem irritálja a környező szöveteket és sejteket. Az előzetes tisztítás révén -a nem kívánt átmeneti-termék-, maradék iniciátor- és monomermentes gélek a legkülönbözőbb alakban és méretben is előállíthatóak. Többek között ezen tulajdonságaik teszik alkalmassá őket egészségügyi felhasználásra, valamint arra, hogy a bőrgyógyászatban alkalmazzák őket, mint bőr- expanderek, ill. plasztikai hibák, vagy hiányosságok kitöltésére.

Munkám fő célja olyan kopolimer- és kompozit-hidrogélek kifejlesztése és minősítése volt, melyeket beültetve a bőrszövet alá, az ozmotikus erőknek köszönhetően duzzadnak, ezáltal saját növekedésre késztetik a bőrt. Olyan polimer- kompozit gélt kívántunk előállítani, mely 36,5 °C hőmérsékleten, fiziológiás körülmények között maximális duzzadást ér el. Együttműködve az SZTE Bőrgyógyászati és Allergológiai Klinikával, a minták felhasználását lehetséges bőr-expanderként állatkísérletekben vizsgáltuk meg.

A polimer és kopolimer gélek szintézise során kiindulási monomerként N-izopropil akrilamidot (NIPAAm), akrilamidot (AAm) és akrilsavat (AAc) használtam, a térhálósító anyag N,N-metilén-biszakrilamid (BisAAm) volt. Iniciátorként kálium peroxi-diszulfátot (KPS), ill. Irgacure 651-et (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COC(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), míg akcelerátorként N,N,N',N'tetrametiletilén- diamint (TEMED) használtam. A szintézisek során változtattam a kiindulási monomerek egymáshoz viszonyított mólarányát, a monomer/térhálósító arányt, valamint kompozitok esetén a töltőanyag minőségét és mennyiségét. A gélek töltőanyagaként Namontmorillonitot, ill. különböző szénlánc hosszúságú alkil-aminnal (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-NH<sub>2</sub>), (n=4, 12, 18) hidrofóbizált Na-montmorillonitot használtam.

Célom volt, hogy a felhasznált monomerek, valamint a térhálósító használatával szabályozható duzzadásfokkal rendelkező géleket kapjak. Ennek érdekében változtattam a három kiindulási monomer egymáshoz viszonyított mólarányát a szintézisekben úgy, hogy mindhárom monomert egymással szisztematikusan kombináltam. Így tehát NIPAAm-AAm, NIPAAm-AAc és AAm-AAc alapú kopolimereket kaptam, melyek összetételét [poli(NIPAAm-co-AAm), poli(NIPAAm-co-AAc) és poli(AAm-co-AAc)] formulákkal jelöltem.

4

A gélek duzzadásfoka a monomer/térhálósító mólarány változtatásával is szabályozható. Ezt figyelembe véve célom volt olyan térhálóssági fokkal rendelkező gélek szintézise, melyek megfelelő mértékben duzzadnak és közben a mechanikai tulajdonságaik sem romlanak.

Régóta ismert a polimertechnológiában, hogy a különböző polimerek mechanikai és egyéb tulajdonságai jelentősen javíthatók szervetlen töltőanyagok alkalmazásával. Különböző réteges agyagásványokat széleskörűen alkalmaznak erre a célra. Munkám keretében célom volt annak kiderítése, hogy a különböző hidrofilitású gélek duzzadása, valamint mechanikai tulajdonságai hogyan változnak a különböző hidrofilitású (Na-montmorillonit, ill. hidrofóbizált montmorillonit) töltőanyagok hozzáadásával. A kompozitok szintézise során változtattam a töltőanyagok felületének energiáját (hidrofilitású), valamint mennyiségét. Célom volt annak felderítése, hogy a különböző hidrofilitású polimervázba helyezett töltőanyagok milyen hatással vannak a minták duzzadási, valamint szerkezeti tulajdonságaira. Kompozitok esetén alapvető fontosságú a töltőanyag részecskék gélmátixban történő egyenletes eloszlatása. Ennek vizsgálata érdekében, azaz a kompozitok szerkezetének vizsgálatára röntgen-diffrakciós méréseket végeztem.

A polimerek, kopolimerek, valamint kompozitok szintézise során kétfajta polimerizációs eljárást alkalmaztam: hő-, ill. foto-indukált polimerizációt. Az első esetben a polimerizációhoz szükséges gyököket a KPS-TEMED redoxpár szolgáltatja, még a fotopolimerizáció során a fotoiniciátor (Irgacure 651)-fény kölcsönhatása iniciálja a polimerizációt. A szintézisek során célom volt az optimális polimerizációs körülmények megadása mindkét polimerizációs módszerre, valamit annak vizsgálata, hogy van-e különbség a kétfajta polimerizációs technikával előállított minták duzzadási tulajdonságai között.

A hidrogélek tulajdonságainak jellemzése érdekében duzzadási, termoanalitikai, mechanikaireológiai, valamit töltésállapot- meghatározáson alapuló módszereket használtam. Célom volt, hogy az előbb említett módszerek segítségével meghatározzam a gélek és kompozitok szerkezetét, ill. kapcsolatot keressek a minták összetétele, hidrofil/ hidrofób természete, valamint víztartalma között.

A minták bőrgyógyászati alkalmazását tekintve célom volt annak vizsgálata, hogy milyen a minták duzzadási kinetikája, ill. hogy a duzzadás sebessége változtatható-e a minták polaritásával.

A minták duzzadását mind desztillált vizes, mind fiziológiás körülmények között vizsgáltam, ill. azt is meghatároztam, milyen hatással van a hőmérséklet változtatása a duzzadási tulajdonságokra.

Munkám befejező részét képezi az SZTE Bőrgyógyászati és Allergológiai Klinikán elvégzett állatkísérletek rövid bemutatása, a bőr- expanderek működésének in vivo, fotókkal történő dokumentálása.

Végül célom volt fotopolimerizáció alkalmazásával olyan arany-nanorészecske tartalmú térhálós kompozit filmeket szintetizálni interdigitális mikroelektróda (IME) felületén, melyek reményeink szerint a jövőben előnyösen alkalmazhatók lesznek majd a szenzorikában. A filmek szintézise során 10 és 99 m/m% Au- tartalmú poli(AAm), ill. poli(NIPAAm) alapú mintákat állítottam elő. A filmek minősítése során vizsgáltam, mi a kapcsolat a kompozitok Au- tartalma, valamint azok optikai és elektromos- vezetési tulajdonságai között. Az Au-tartalmú kompozitok morfológiáját TEM- felvételekkel vizsgáltam.

#### 2. Irodalmi áttekintés

#### 2.1 Bevezetés

A polimer alapú funkcionális anyagok előállítása és ipari, technológiai alkalmazása az utóbbi néhány évtizedben került az anyagtudományi kutatások középpontjába. A hidrogél alapú szintetikus polimerek története az 1960- as évekig nyúlik vissza, amikor Wichterle és Lim először állítottak elő térhálós poli(hidroxi-etil-metakrilát) [poli(HEMA)] hidrogélt [1]. Polimert tartalmazó, vagy polimer gélszerkezetekre épülő kompozit anyagokat széles körben alkalmaznak a nanotechnológiában és a biotechnológiában különleges anyagi tulajdonságaik miatt. Emellett lényeges tulajdonságuk ezeknek az anyagoknak az is, hogy külső fizikai-kémiai-mechanikai ingerekre szerkezetváltozással reagálnak (deformáció, duzzadás, funkciós csoportok disszociációja). Ezt a külső stimulusra válaszoló anyagok előállításában kamatoztatják.

Kolloidkémiai szempontból a gélek legalább két komponensűek. Az egyik komponensből épül fel a diszperz rész, ill. a térhálós váz. A másik komponens, a diszperziós közeg tölti ki a részecskék, ill. a vázszerkezet közötti teret. A részecskék típusa, ill. a részecskék között fellépő erők nagysága alapján a kolloid rendszerek két nagy csoportba sorolhatók: inkoherens kolloid diszperz rendszer egymástól viszonylag független részecskéket jelent, melyek a diszperziós közegben vannak szétoszlatva. Alcsoportjaikat tekintve lehetnek diszperziós, makromolekuláris és asszociációs kolloidok. A hidrogélek, mint koherens kolloid rendszerek esetén ezzel szemben a közegben eloszlatott, nagy molekulájú anyag térhálós vázat képez. A folyadékszegény gél- rendszereket xerogéleknek, a folyadékban gazdagabbakat pedig liogéleknek nevezzük. Ha a folyékony fázis víz, akkor hidrogélekről, ha olajszerű, akkor lipogélekről beszélünk. A hidrogélek tehát olyan (térhálós) polimerek, melyek megfelelő arányban tartalmaznak hidrofil-hidrofób részeket, ezáltal vizes közegben többszörösükre duzzadnak anélkül, hogy feloldódnának és közben alakjuk változatlan marad. Ezen anyagok tehát vizes közegű koherens polimer rendszerek. A xerogélek közül azok, melyek reverzibilis liofilitást mutatnak, azon jellemző tulajdonsággal rendelkeznek, hogy megfelelő folyadékot térfogat- növekedés közben felvenni képesek anélkül, hogy alaktartó képességüket elvesztenék, csupán szilárdságuk mutat csökkenést és a liogélekre jellemző tulajdonságot veszik fel. Ezeket a géleket duzzadó géleknek nevezzük, a jelenséget pedig duzzadásnak. Egy- egy gélképző anyag csak olyan folyadékokkal szemben duzzadóképes, amelyekkel szemben liofil, tehát poláris jellegű gélek poláris folyadékokban, apoláris jellegűek apoláris folyadékokban duzzadnak. Az olyan xerogélek, melyeknek vázában poláris és apoláris csoportok egyaránt találhatók, kisebb- nagyobb mértékben duzzadást mutatnak mint poláris, mint apoláris folyadékokban, tehát amfifil tulajdonságúak. Kétféle duzzadást különböztetünk meg: a korlátozott és a korlátlan duzzadást. Korlátozott duzzadás esetén a folyadék hatására a makromolekuláris rendszer rácsszerkezete csak részben szakad fel. Ennek következtében a xerogél részben liogéllé alakul át, részben pedig feloldódik. A duzzadás következtében kialakuló liogél és az oldat között egyensúly áll be, ilyenformán tehát a duzzadás korlátozottá válik. Korlátlan duzzadás azoknál a géleknél alakul ki, amelyeknél gyengék a kötőerők. Folyadék hatására a gél duzzad, azonban a liogél állapot csak átmeneti, egyensúlyi állapot a gél és az oldat között nem áll be, hanem a rendszer folyamatosan szol vagy oldat állapotba megy át.

#### 2.2 A hidrogélek csoportosítása

A térhálós szerkezetet összetartó erők szerint kétfajta gélt különböztetünk meg: az első esetben a térhálót fizikai (ionos, hidrogén- kötés, asszociációs), még a második esetben kémiai (kovalens) erők tartják össze. Ha a vázelemek között fizikai kötőerők uralkodnak, akkor a koherens rendszer fizikai hatásokkal (pl. hőhatás) diszperz rendszerré, ill. kolloid oldattá alakítható, reverzibilis szerkezetű a gél. Ha a kötőerők kémiai erők és térhálót alkotnak, akkor irreverzibilis szerkezetű gélről beszélünk.

Az ionos kötések által képzett térhálóra példa az alginát, vagy a dextrán melyek Ca- ionok jelenlétében hidrogélt képeznek [2, 3]. A poli(AAc) poli(akrilsav) hidrogén- hidas kölcsönhatások révén alakít ki gélszerkezetet PEG-el, ekkor a hidrogén- kötés a poli(etilén-glikol) (PEG) oxigén, ill. az akrilsav (AAc) karboxil csoportja között alakul ki [4].

A kémiailag térhálósított géleket valamilyen kis mólsúlyú monomer és keresztkötést képző ágens (azaz bifunkciós monomer) gyökös polimerizációjával állítják elő. Erre példa az etilénglikol- diakrilát (EGDA)- al térhálósított hidroxi-etil-metakrilát (HEMA) monomer [1]. A másik polimerizációs út kémiailag keresztkötött gélek előállítására, hogy valamilyen funkciós csoporttal (főleg OH, COOH, ill. NH<sub>2</sub>) rendelkező vízoldható monomert (vagy polimerláncot) olyan ágenssel reagáltatunk, mely az előbb említett funkciós csoportokkal reakcióba lép. Erre tipikus példa az OH csoportokat tartalmazó poli(vinil- alkohol) (PVA) tárhálósítása glutáraldehiddel [5].

Sokféle monomerből kiindulva szintetizálhatunk hidrogéleket. A kiindulási anyagaikat tekintve megkülönböztetünk természetes és mesterséges hidrogéleket, ill. a kettő

kombinációját. Természetes alapú hidrogélek pl. a protein- alapú kollagén, albumin és zselatin, ill. a poliszacharid alapú agaróz, alginát és kitozán. A mesterséges alapú géleket tekintve talán még bővebb a "választék": poliészterek [(poli(tejsav) (PLA), poli(glikolsav) (PGA)], poliamidok (poliaminosavak, ill. poliimin-karbonátok), szilikonok (polidimetilsziloxán), különböző akril- vegyületek polimerjei [poli(metil-metakrilát) (PMMA), poli(akrilsav) poli(AAc), poli(akrilamid) poli(AAm)]. A természetes és mesterséges polimereket kombinálhatjuk is egymással: ilyen pl. a poli(etilén- glikol) (PEG) fehérjékkel alkotott kopolimerje, ill. a poli(etilén- oxid) (PEO)- alginát kopolimer.

Ezeket az anyagokat intelligens géleknek is nevezik, mivel -összetételtől függően- érzékelik egy vagy több környezeti paraméter (hőmérséklet, pH, fény, mágneses mező, stb.) megváltozását és arra valamilyen funkciós választ (duzzadás, zsugorodás, szol-gél átalakulás) adnak. Előnyös tulajdonságaiknak köszönhetően széleskörűen alkalmazzák őket az orvostudományban (szabályozott gyógyszer leadás, sebkezelés, bőrtágítás, kontaktlencsék) [6-9] és egyéb területeken (környezetvédelem, mezőgazdaság) is [10, 11].

A térhálós polielektrolitok (pl. polikarboxilok, vagy poliaminok) duzzadása –mivel a függő savas, vagy bázikus csoportok ionizálódnak- nagy különbségeket mutat a közeg pH- jától függően. Ekkor a gél duzzadásáért a funkciós csoportok elektrosztatikus taszítása felelős és a duzzadás mértékét a közeg pH- ja, az ionerősség, ill. az ellenionok is befolyásolják [12, 13]. Ebből kiindulva az elektromos áramot is használhatjuk környezeti jelként, hogy alkalmazásával reverzibilis duzzadást- zsugorodást indukáljuk [14]. A másik lehetséges út, hogy elektromos áram- érzékeny géleket szintetizáljunk, hogy fém nanorészecskéket alkalmazunk a szintéziskor, ezáltal kompozitokat kapva [15-17].

Ha a géleket úgy szintetizáljuk, hogy azok különböző leuko-, vagy kromofor származékokat tartalmaznak, a kialakuló gélszerkezet UV-, ill. látható- fénnyel gerjeszthető [18, 19]. A különböző leuko- származékot [pl. bis(4-di- metilamino) fenilmetil-leukocianid] tartalmazó gélek UV- fényre duzzadnak, mivel a leuko- csoportok normál körülmények között semlegesek, de UV- fény hatására ionizálódnak. A mágnesezhető nano- részecskéket tartalmazó hidrogél- alapú polimerek mágneses tér hatására mutatnak aktivitást [20-22]. A különböző nemesfém tartalmú gélek ígéretes anyagai lehetnek az ún. fénnyel kiváltott célzott hatóanyag leadásnak ill. a fototermikus terápiának. Das és mtrs. pl. olyan arany- nanorúddal töltött termoszenzitív gélrészecskéket szintetizáltak, mely közeli infravörös fény hatására reverzibilisen duzzadtak és zsugorodtak [23].

A hőmérséklet- érzékeny gélek valószínűleg az egyik legtöbbet kutatott anyagai ezeknek az intelligens anyagoknak. Sok polimer [poli(N-izopropil-akrilamid) poli(NIPAAm) [24], PEO

[25], PPO [26], kitozán [27]) rendelkezik azzal a tulajdonsággal, hogy hőmérséklet hatására fázisátalakuláson megy át. A fent említett polimerek közül a kitozán természetes eredetű, valamint a fázisátalakulási hőmérséklete (~37 °C) is az emberi testhőmérséklet közelében van, így a jövőben egyre nagyobb szerepet kap a szabályozott gyógyszer leadás [28], sejt kapszulázás [29], szövet kitöltés [30] területén.

A legtöbb polimer oldhatósága nő, ha növeljük a hőmérsékletet. Az olyan polimerek azonban, melyek ún. LCST-vel (alsó kritikus szételegyedési hőmérséklettel) rendelkeznek, zsugorodást mutatnak a hőmérséklet emelkedésével. Ezt a tulajdonságot a szakirodalomban inverz, vagy negatív hőmérséklet- függésnek nevezik. Ehhez az szükséges, hogy az ilyen polimerek mérsékelt hidrofóbitással rendelkezzenek, azaz a polimer- láncokon, ill. a kialakult térhálón belül megfelelő legyen a hidrofil- hidrofób szegmensek aránya. Ekkor alacsonyabb hőmérsékleteken a hidrofil részek, ill. a vízmolekulák között kialakuló hidrogén- kötések dominálnak, ezáltal nő a polimer vízoldhatósága. Növelve a hőmérsékletet azonban az előbb említett hidrogén- hidas kölcsönhatások csökkenek és előtérbe kerülnek a hidrofób szegmensek között kialakuló asszociációs kölcsönhatások. Általánosan elmondható, hogy minél inkább hidrofób a polimer, az LCST annál alacsonyabb. A megfelelően megválasztott monomerekből szintetizált polimereknél a duzzadás-zsugorodás több környezeti paraméter (hőmérséklet, pH, elektrolit koncentráció, oldat összetétel) megváltoztatásával is kiváltható [31-33].

Újabban a hőérzékeny hidrogélek iránt is nagy az érdeklődés az egészségügyi alkalmazások terén. A poli(NIPAAm) az egyik leginkább kutatott anyaga ezeknek a hidrogéleknek. A poli(NIPAAm) termoszenzitív tulajdonságát számos publikációban széleskörűen kutatták és modellezték [13, 24, 34-36]. Ezek az anyagok vizes fázisban 32 °C körül kollapszust szenvednek, ennél alacsonyabb hőmérsékleteken viszont jelentősen duzzadnak. A hőmérséklet- emelkedés hatására bekövetkező kollapszust a gélek mind tömbi, mind mikronos méretben mutatják [37, 38]. Az LCST felett a hidrogél duzzadt (hidrofil) állapotból kollapszált (viszonylag hidrofób) állapotba megy át. Ha a géleket az LCST feletti hőmérsékleten polimerizáljuk, a fent említettek miatt olyan mintákat kapunk, melyek eltérő hidrofilitású heterogenitásokat tartalmaznak. A polimerizációs hőmérséklet emelésével egyre több lesz a gélmátrixban a hidrofób tulajdonságú hely [39]. Így a polimerizációs hőmérséklet emelkedésével nő a kapott gél hidrofóbitása.

A hidrogélek egyik legjellemzőbb tulajdonsága a víztartalom, azaz a száraz xerogél által felvett folyadék mennyisége. Hidrofilitásának köszönhetően a polimer térháló a vízmolekulák által jól hidratálódik és ez alapvetően megszabja a hidrogél tulajdonságait. A gyakorlatban

számos technikai lehetőség van а víztartalom mennyiségének szabályozására: megválaszthatjuk a kiindulási monomer(ek) hidrofilitását [40], koncentrációját [41], a térhálósító -azaz a kialakult keresztkötések- mennyiségét [42], az adalékanyagok (töltőanyagok, lásd később) minőségét és mennyiségét, valamint a duzzadás foka a szintézis körülményeivel is befolyásolható [43]. Természetesen a víztartalom fokozódása befolyásolja a gélek egyéb tulajdonságait pl. pórusméret- átmérőt, ill. mechanikai állapotát is. Látható tehát, hogy a gélek duzzadásának szabályozására alapvető technikai lehetőség a kiindulási monomerek megválasztása, ill. a keresztkötések számának növelés, vagy csökkentése. Az 1. ábrán a térhálós szerkezet kialakulása látható NIPAAm (N-izopropil-akrilamid) és AAm (akrilamid) monomer, valamint BisAAm (N,N-metilén-biszakrilamid) térhálósító jelenlétében.



1. ábra. A térhálósított poli(NIPAAm-co-AAm) szerkezet kialakulása

A monomerek szerkezetéből látható, hogy még az AAm az NH<sub>2</sub> csoportnak köszönhetően hidrofil, addig a NIPAAm a izopropil- csoportnak köszönhetően viszonylag hidrofób tulajdonságú. Így kopolimerjeikben a kiindulási monomerek arányától függően eltérő hidrofilitás viszonyok –és ezáltal duzzadási értékek- tapasztalhatók. Az ábra segítségével az is könnyen látható, hogy amennyiben növeljük a BisAAm mennyiségét (azaz növeljük a keresztkötések számát) egyre kompaktabb, kisebb duzzadásfokkal rendelkező géleket kapunk.

#### 2.3 Biopolimerek, egészségügyi felhasználásuk

Az olyan polimereket, amelyek természetes vagy mesterséges körülmények között biológiailag lebonthatók, biodegradábilis polimereknek nevezzük [44-47]. Az utóbbi néhány évtizedben a műanyagipari kutatások egyik fő iránya a tömegműanyagokkal megegyező tulajdonságú és árú, a jelenleg használt gépeken feldolgozható, lebomló polimerek kifejlesztése. Bár a napjainkban forgalomban lévő biodegradábilis műanyagok egyelőre még magas áruk és sok esetben kedvezőtlenebb tulajdonságaik miatt hátrányban vannak a hagyományos műanyagokkal szemben, a folyamatos kutatásoknak és fejlesztéseknek köszönhetően tulajdonságaik folyamatosan javulnak.

Biológiailag lebomló műanyagokra elsősorban a csomagolóiparban, a mezőgazdaságban, valamint a gyógyászatban van nagy igény. A gyógyászatban ezeket az anyagokat felszívódó anyagoknak nevezik, ugyanis az emberi szervezetben lebomlanak, elhidrolizálnak.

Napjainkban tehát egyre nagyobb jelentőségük van a mesterségesen előállított biológiailag lebomló polimereknek. Ilyen polimerek a következők: alifás poliészterek, polivinil-észterek, polivinil-alkoholok, poliészter-amidok, polianhidridek, poliészter-uretánok. A kereskedelmi forgalomban legelterjedtebbek a mesterséges biodegradálódó polimerek között az alifás poliészterek, ezek közül is az alábbiak: poli(tejsav), poli(laktid), poli( $\varepsilon$ -kaprolakton) poli(hidroxibutirát), poli( $\gamma$ -valerolakton).

Az egészségügyi felhasználásuk során (mint pl.: bioanyagok, szabályozott gyógyszer leadás, elektroforetikus gélek) követelmény a hidrogélekkel szemben az, hogy oldódás nélkül duzzadjanak vizes fázisban és biokompatibilisek legyenek. A hidrogéleket számos tulajdonságuk alkalmassá teszi egészségügyi felhasználásra és arra, hogy élő szövettel kerüljenek kapcsolatba. Nem csak abban hasonlítanak az élő szövetekhez, hogy nagy mennyiségű vizet képesek abszorbeálni és magukban tartani, hanem a kis molekulákat (mint pl. az oxigén, tápanyagok és különböző bomlástermékek) is átengedik. A duzzadt hidrogélek puha, rugalmas anyaga nem irritálja a környező szöveteket és sejteket. Azonkívül az előzetes tisztítás révén –a nem kívánt átmeneti-termék–, maradék iniciátor- és monomer- mentes gélek a legkülönbözőbb alakban és méretben is előállíthatóak [34, 48, 50]. Többek között ezen tulajdonságaik teszik alkalmassá őket egészségügyi felhasználásra [6-9], valamint arra, hogy a bőrgyógyászatban alkalmazzák őket, mint bőr- expanderek [49, 50], ill. plasztikai hibák, vagy hiányosságok kitöltésére [51].

Bőrnyerés céljából a különböző defektusok zárására a történelem során különböző módszereket próbáltak már. Neuman 1957-ben szövet és bőrnyújtás céljából alkalmazott retroauriculárisan elhelyezett ballont, mellyel bőrt nyújtott meg fülképzés céljából [52].

Csaknem 20 évvel később, 1976-ban Radován használt először subcután szilikon szövet expandert emlőpótlás céljából Ezt a módszert régóta használják töretlen népszerűséggel [53]. A módszernek használhatósága mellett számos hátránya van. A töltőszelep és a ballon sajátos kiképzése következtében nagyon gyakran sérül az expander. A töltések során minden egyes alkalommal meg kell szúrni a töltőszelep felett elhelyezkedő bőrt, mely jelentős fájdalommal jár. A fájdalom és a vele járó félelem a töltésektől gyerekeknél kifejezetten hátrányos. A betegnek rendszeres kontrollon kell megjelenni, mely idő és költségigényes. Már hosszú ideje megfogalmazódott az igény a bőrnyújtás más módszerére. Olyan expanderre, mely kiküszöböli a korábban említett hátrányokat a hagyományos expanderekkel szemben. A figyelem az intelligens anyagok felé terelődött. A szerepet ezek az anyagok kezdték betölteni. A 90-es években Wiese megteremtette az ozmotikus expanderek alapjait. '93-ban írta le először a szövettágítást ozmotikusan aktív hidrogél-szisztémával [54]. Az ötletet két tényező

alapozta meg. Az első tényező azon a fiziológiai tényen alapult, hogy az emberi szövetek főleg vízből állnak. A második az ozmózis jelensége, mely jól ismert a föld növényeinél, melyek képesek nagy magasságba vizet eljuttatni. Emiatt az ozmózis rendszere képes elegendő nyomást előállítani és folyadékot szállítani a megfelelő szöveti nyomás eléréséhez. Az anyagot már korábban használták kontaktlencséknél (N-vinilpirrolidon és metilmetakrilát), tesztek bizonyították az anyag nem-toxikus voltát.

A biopolimereknek számos fontos követelménynek meg kell felelniük ahhoz, hogy biztonságosan tudják őket alkalmazni az orvosi területeken. Ezek a következők: ne legyenek mérgezőek, fontos a hatékonyság és a tartósság, a sterilizálhatóság és az, hogy ne legyenek testidegenek (pl. a polietilén nem toxikus, de nem biokompatibilis). A szintetikus polimerből készült orvostechnikai eszköznek az élő szervezettel biológiailag összeférhetőnek kell lennie. Ezek tehát olyan anyagok, amelyek közvetlen kapcsolatban vannak az élő szervezettel, annak bizonyos szerveit, szöveteit funkciójukban segítik, vagy helyettesítik. A biokompatibilis polimernek teljesítenie kell az adott alkalmazásnál megkívánt mechanikai igényeket is, pl. kellően szilárdnak, merevnek, ütésállónak kell lennie. Ezen kívül természetesen nem lehet toxikus, nem roncsolhatja a környező szöveteket, nem léphet reakcióba a környező testnedvekkel.

Biológiai összeférhetőség, biokompatibilitás alatt: a biológiai rendszer - az élő (többnyire emberi) szervezet - és a biológiai rendszerbe helyezett technikai rendszer zavartalan

együttműködését, összeférhetőségét értjük. Az összeférhetőségnek ki kell terjednie a technikai rendszer szerkezetére és felületére is.

Ezen anyagok újabban a gyógyászat számos területén alkalmazást nyernek: megelőző kezelések, sebészeti eljárások, klinikai vizsgálatok, gyógyszerészeti kutatások, szövettervezés. Néhány tipikus gyógyászati alkalmazási forma: fecskendő, vér tárolására alkalmas zsák, katéter, sebészeti varrócérna, implantátum, műszerv, valamint előnyösen használhatók a gyógyszerészetben, pl. gyógyszerhatóanyag kioldódásának szabályozására (retard hatású gyógyszerek).

Az előbb tárgyalt alkalmazási területek alapja tehát az, hogy a biodegradábilis polimerek a szervezetben, organikus úton lebomlanak. Általánosan a biodegradábilis polimerek lebomlásnak több típusát különbözteti meg a szakirodalom: termikus aktiválás, fotolízis, radioaktív lebomlás, oxidáció, hidrolízis (enzimatikus (észteráz, lipáz), nem enzimatikus). A sugárzásos, hőmérséklet hatására történő és mechanikailag indukált bomlás rendszerint a kovalens kötések elszakadását okozza. Az így keletkező szabad gyökök a polimerlánc további tördelődését okozzák. A hidrolitikus lebomlás a hidrolízisre érzékeny csoportokat (észter-, amid-) tartalmazó polimereknél lép fel. A degradáció ilyenkor egy fordított polikondenzációs reakciónak felel meg. A hidrolitikus bomlás sebességét a víz diffúziója szabályozza, első közelítésben független a felülettől. A hidrolízist a hőmérséklet, a savas vagy bázisos közeg és az enzimek katalizálhatják. Poliésztereknél az észterkötés bomlik le és savak, ill. alkoholok keletkeznek. Pl: politejsav, laktidok. Enzimatikus degradáció olyan csoportoknál lép fel, amelyeket az enzimek felismernek. Az enzimtől függően a bomlás lehet hidrolízis, oxidatív degradáció vagy közvetlen láncszakadás. Az enzimatikus lebomlást főként a természetes polimereknél mint pl. a természetes poliésztereknél, poliszacharidoknál (kitin), polipeptideknél (kollagén, keratin) lehet megfigyelni.

#### 2.4 A hidrogélek előállítása

Ha a hidrogélek polimer- vázát olyan kovalens kötések építik fel, melyek a mikróbák, ill. az enzimek által nem lebontható, akkor ún. nem biodegradábilis gélekről beszélünk. A gyakorlatban legtöbbször erre vinil- alapú, hidrofil csoportokat tartalmazó monomereket használnak. Így a kialakuló szénláncokon függő hidrofil csoportok (-OH, -COOH, -NH<sub>2</sub> stb.) lesznek, ezáltal biztosított a gél hidrofil tulajdonsága, miközben a láncban lévő erős kovalens kötéseknek köszönhetően stabil gélt kapunk. Az így kialakuló (térhálós) gélek esetében tehát a kiindulási alkének polimerizálódnak. Az alkének polimerizációjának különböző típusait a láncot indító iniciátor (illetve a láncnövekedési reakció mechanizmusának) jellege szerint a következőképpen csoportosíthatjuk: gyökös és ionos (anionos, kationos) polimerizáció.

Az alkének polimerizációja a kiindulási alkén (a monomer) sorozatos önaddíciója: a monomerből megfelelő iniciátorral kialakított instabilis származék a kettős kötések felszakadása révén sorozatosan reagál további monomermolekulákkal, miközben a növekvő molekula instabilis (tehát növekedésre képes) marad mindaddig, amíg valamilyen lánczáró lépésben nem stabilizálódik. Az így képződött nagy molekulatömegű polimer szerkezetileg sok azonos kisebb részből álló molekulának tekinthető. A láncnövekedés fokozatosan megy végbe: két monomer-molekulából előbb dimer, majd ebből egy harmadik monomermolekulával trimer keletkezik és a folyamat elvben addig folytatódik, míg a monomer el nem fogy.

A gyakorlatban a legelterjedtebb szintézis- módszerek alkén- alapú (pl. különböző akrilvegyületek) hidrogélek előállítására a hő-, ill. a foto- iniciált polimerizáció. A fotopolimerizáció előnye a hőpolimerizációval szemben, hogy kisebb aktiválási energia (~20 kJ/mol) kell hozzá, mint a redox- (~40-50 kJ/mol), vagy hő- indukált (80-96 kJ/mol) polimerizációhoz. A gyakorlatban a hőpolimerizáció esetében is alkalmaznak olyan iniciátorokat [(pl. ammónium-, vagy kálium- perszulfát (KPS)], ill. akcelerátorokat [pl. N,N,N',N'-tetrametil-etilén-diamin (TEMED)] mellyel csökkenthető a reakció aktiválási energiája, ill. a polimerizációs hőmérséklet [55].

A fotoiniciátorok olyan kis molekulasúlyú szerves vegyületek, melyek a belépő fotonok hatására gerjesztődnek és az így kialakult reaktív gyökök iniciálják a kiindulási monomereket, ezáltal elősegítve a polimerizációt. Működésük szerint a fotoiniciátoroknak két típusát különböztetjük meg: az  $\alpha$ - hasadási és a hidrogén- absztrakciós iniciátorokat. Az  $\alpha$ - hasadási iniciátoroknál a belépő fotonok hatására a kiindulási molekula C-C kötései hasadnak és az így kialakult gyökök indítják a polimerizációt. Ilyen elven működik pl. az IRGACURE 651 fotoiniciátor. A hidrogén- absztrakciós iniciátorok (általában valamilyen aromás diketon, pl. benzofenon) esetében egy ún. ko- iniciátorra is szükség van, mely hidrogén- donorként működik (amin, éter, alkohol stb.). a folyamat során a foton által gerjesztett iniciátor elvonja a ko- iniciátor hidrogénjét és az így keletkező reaktív gyök indítja a polimerizációt [56].

A gyakorlatban nagyon sok fizikai és kémiai tényező hatással van a polimerizációs reakciókra és így több tényező által befolyásolhatók is [57]. Ilyen paraméterek pl. a polimerizáció típusának megválasztása, a kiindulási monomer(ek) minősége és mennyisége (koncentráció),

15

az esetleges oldószer, az alkalmazott hőmérséklet, polimerizációs idő, iniciátor, stb. [58, 59]. A fent említett paraméterek mind jelentősen befolyásolják a kapott termékek tulajdonságait. Általánosan elmondható pl., hogy minél több a kiindulási monomer és azok minél közelebb helyezkednek el egymáshoz (koncentráció viszonyok), annál nagyobb a reakciósebesség. A hőmérséklet növelésével általában növelhető mind a polimerizáció hatásfoka, mind a kapott polimer molekulatömege. Ha a monomerek heteroatomokat (főleg oxigént, nitrogént, vagy kenet tartalmaznak), azok ko- iniciátoros hatásuk révén szintén növelik a polimerizáció hatásfokát.

#### 2.5 Polimer nanokompozitok

A polimertechnológiában valamely speciális tulajdonság kialakulásához, vagy sok esetben a feldolgozáshoz és az alkalmazhatósághoz is elengedhetetlen bizonyos adalékok alkalmazása. Régóta ismert, hogy a polimerek fizikai-kémiai tulajdonságai jelentősen befolyásolhatók különböző szervetlen töltőanyagok hozzáadásával [44, 60]. Töltőanyag alkalmazásával nagyobb merevség, hőállóság [61, 62] és alaktartósság érhető el, ugyanakkor a deformálhatóság és ütésállóság csökken, azaz megfelelően megválasztott töltőanyagok esetében javulhat a kapott kompozit adott mechanikai tulajdonsága [63], valamint az adott töltőanyag alkalmazásával a kiindulási polimer egyéb tulajdonsága is befolyásolható és szabályozható [64]. Kompozitok esetében fontos tulajdonság az eloszlatott részecskék alakja és mérete. Minden polimerhez és feldolgozási technológiához megvan az optimális szemcseméret eloszlás. A kis szemcseméretű töltőanyagok aggregációra hajlamosak. Az aggregátumok kedvezőtlenül hatnak a termék külső megjelenésére, de a tulajdonságok szempontjából is hátrányosak. Az aggregátumok jelenléte a mechanikai tulajdonságok jelentős romlását eredményezi, különösen a dinamikus igénybevétellel szembeni ellenállás, az ütésállóság csökken. Az aggregáció csökkenthető a szemcseméret növelésével, felületkezeléssel, a felületi feszültség csökkentésével.

Ellentétben a hagyományos töltőanyagokkal, a nanokompozitokban lévő diszpergált részecskék mérete legalább az egyik dimenzióban a nanométeres tartományban van. Ebből a szempontból három csoportjukat különböztetjük meg: ha a részecske mérete mindhárom irányban a nanoskálába esik, ún. izodezmikus részecskéről beszélünk (pl. gömb alakú szilika-részecske). A második esetben az alkalmazott részecske két irányban nm- es méretű, még a harmadikban nagyobb, ekkor nanocsövekről, ill. nanoszálakról beszélünk (pl. szén- nanocső,

ill. cellulóz- szálak. A harmadik esetben a részecske mérete csak egy dimenzióban esik a nanométeres tartományba. Ezek az ún. réteges nano- részecskék. Mindhárom fajtájukat széleskörűen alkalmazzák a polimer- technológiában [65], de a legnagyobb gyakorlati jelentősége a réteges szerkezetű lamellás anyagoknak –elsősorban az agyagásványoknak- van, mivel a természetben nagy mennyiségben hozzáférhetők, ill. mesterségesen is előállíthatók.

A töltőanyagként alkalmazott montmorillonit (Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) a filloszilikátok (réteg- vagy levélszilikátok) közé tartozik, idealizált képletében számos izomorf, nem sztöchiometriai helyettesítés lehetséges, szerkezeti rétegeibe víz vagy egyéb molekulák épülhetnek be. Ez utóbbinak köszönhető a montmorillonit- tartalmú agyagok erős duzzadása víz hatására. Jellemzője, hogy az  $[SiO_4]^{4-}$  tetraédereknek három oxigénje közös az ugyanazon síkban fekvő szomszédos tetraéderekkel, ahogy ez a **2. ábrán** látható. Ezáltal elvileg végtelen kiterjedésű rétegek jönnek létre, melyek egymással a fent maradt töltéshez kapcsolódó kationokon keresztül kapcsolódnak.



2. ábra. A montmorillonit (2:1 típusú rétegszilikát) szerkezete [60]

Még a rétegek vastagsága kb. 1 nm, addig oldalirányban több száz, vagy akár több ezer nm is lehet. A rétegen belül erős a kötés (ionos, kovalens), a rétegek között jóval gyengébb (van der Waals kötés), így a rétegek síkjával párhuzamosan lemezesen könnyen szétválnak, kitűnően hasadnak. Ez a tulajdonságuk teszi őket alkalmassá arra, hogy a rétegeket polimer- mátrixba diszpergáljuk. Szerkezetük hármas réteg- összetételű, ahol tetraéder réteg, oktaéder réteg,

illetve nagy negatív töltésfeleslegű rétegek váltogatják egymást. A tetraéderben  $Al^{3+}$ , az oktaéder rétegben  $Mg^{2+}$  vagy  $Fe^{2+}$  helyettesítés miatt fellépő negatív töltéstöbbletet interlamináris Na<sup>+</sup> és Ca<sup>2+</sup> ionok ellensúlyozzák. Emiatt az ioncserélő képesség jellemző rájuk, ioncsere kapacitásuk jellemzően 100 meq/100g érték körül található.

Ha az ioncserét valamilyen kationos tenziddel (pl. különböző szénlánc-hosszúságú alkilammónium ionnal) hajtjuk végre, ún. organofilizált (hidrofób) agyagásványt kapunk. Az organofilizált montmorillonitban a tenzidmolekulák a szénlánc hosszától függően eltérő mértékben delaminálják a szilikát blokkokat, ahogy ez a **3. ábrán** látható. Ekkor a felületi szénláncoknak köszönhetően hidrofób tulajdonságú rétegeket kapunk, így a töltőanyag hidrofób polimerrel is elegyíthető. Ha a kiindulási hidrofil rétegszilikátot hidrofóbizáljuk, -a kialakuló hidrofób felületnek köszönhetően- a kapott töltőanyag már viszonylag hidrofób polimer- mátrixal is kompatibilitást mutat [66]. Ekkor a töltőanyag hidrofilitása befolyásolható a felületen megkötődő tenziddel [67]. A fajlagos felület és a mechanikai jellemzők között elméletileg is kimutatható összefüggés állítható fel. A határfelületi kapcsolódás javításával, nagyobb fajlagos felület érhető el, és ezáltal jobb erősítő hatás. A kis részecske méret, és a nagy alaki tényező biztosítja a tulajdonságok széleskörű javulását, amit ráadásul alacsony koncentrációnál lehet elérni. A kis töltőanyag tartalom miatt a sűrűség növekedése a polimerhez képest nem számottevő.



3. ábra. A különböző hosszúságú alkil- láncok behatolása a szilikát- rétegek közé [60]

A kiindulási komponensek minőségétől (töltőanyag, és polimer- mátrix), ill. az előállítás módjától függően a réteges agyagásvány tartalmú kompozitoknak három nagyobb csoportját különböztetjük meg (**4. ábra**). Amikor a (kialakuló) polimer- láncok képtelenek behatolni a rétegek közé, ún. fázis- szeparációs kompozitot kapunk (**4.a**), aminek a tulajdonságai a mikro-kompozitokéhoz hasonlók. Ekkor a polimer- mátrix kisebb- nagyobb töltőanyag aggregátumokat foglal magába. Ha viszont a polimer láncok behatolnak a szilikát rétegek közé interkalációs (**4.b**), ill. exfoliációs (**4.c**) kompozitokról beszélünk. Az első esetben egy vagy több polimer lánc bejut a rétegek közé és ezáltal egy olyan –jól rendezett- struktúra

alakul ki, ahol az agyagásvány, valamint polimer rétegek egymást váltják. A második esetben a lamellák egyformán és teljesen diszpergálódnak a folytonos polimer- mátrixban, így megszűnik a kiindulási réteges szerkezet.



4. ábra. Különböző típusú kompozitok a rétegek, valamint a polimermátrix kölcsönhatásától függően [60]

A különböző rétegszilikátokat (pl. Na- montmorillonit), ill. ezek organofilizált származékait széleskörűen alkalmazzák ilyen célra [68]. Kompozitok esetében a szervetlen töltőanyag alapvetően megszabja a hidrogél tulajdonságait: segítségével növelhető a duzzadás [69], a mechanikai tulajdonságok javíthatók [69, 70], és a minták hőállósága növelhető [68, 71, 72]. Xia és munkatársai poli(NIPAAm) alapú, Na- mont. tartalmú kompozitok esetében bizonyították be, hogy az alacsonyabb töltőanyag koncentráció nagyobb duzzadást és jobb mechanikai tulajdonságot eredményez a töltőanyagot nem tartalmazó polimerhez képest [73], Churochkina és munkatársai poli(NIPAAm) alapú, szilika tartalmú kompozitot szintetizáltak. Megállapították, hogy a szilika- tartalom hatással van a duzzadás mértékére, sebességére, valamint a kompozitok mechanikai tulajdonságaira is: a töltőanyag tartalmú minták jobban és gyorsabban duzzadtak, mint a töltőanyagot nem tartalmazó minták, valamint az elasztikus tulajdonságaik is legalább egy nagyságrenddel jobbak voltak [75].

Napjainkban a hidrogélekkel foglalkozó irodalmakat olvasva egyre több olyan cikket találunk, melyek töltőanyagként valamilyen vezető, vagy félvezető anyagot tartalmaznak. A fém nanorészecskéket tartalmazó hidrogél kompozitok szintézise egyre nagyobb teret nyer az

érdekes optikai [76], elektromos [41] és biokatalitikus [7] tulajdonságaik miatt. Ezenkívül a vezető nanorészecskéket tartalmazó kompozitok alkalmazása a szenzorok kutatásában és fejlesztésében is egyre inkább elterjedtebb [77].

A fém nanorészecskéket tartalmazó hidrogélek szintézisére kétfajta mód ismert az irodalomban: vagy a már meglévő polimer térhálóban állítják elő a fém-nanorészecskéket [78], vagy előre elkészítik a nanorészecskéket és összekeverik a monomerrel, majd az így kapott rendszert bepolimerizálják [41]. Az első estben a polimer térhálóba juttatják a fém-prekurzort és a nanorészecskéket kémiai [79], vagy foto-indukált úton állítják elő redukcióval [80]. Ekkor a térhálóban fokozatosan kialakuló nanorészecskéknek korlátozott hely áll a rendelkezésére. Így a módszer előnye, hogy a polimer mátrix pórusméretei által megszabott nagyságú részecskék keletkeznek viszonylag homogén méreteloszlásban. Ezenkívül a keletkező részecskék mérete a reakcióparaméterekkel (monomer koncentráció, keresztkötések száma, duzzadásfok) szabályozható is [78]. A már meglévő nanoméretű részecskék polimerben történő beágyazásának előnye, hogy ezzel a módszerrel jelentősen növelhető a nanofém mintabeli koncentrációjának aránya.

A gél alapú, fém nanorészecske tartalmú hibrid vékonyrétegek előnye, hogy ha a gél valamilyen környezeti paraméterre (hőmérséklet, pH, oldatösszetétel stb.) reverzibilis duzzadást-zsugorodást mutat, a benne lévő vezető részek a duzzadás fokától függően egyre távolabb, vagy közelebb kerülnek egymáshoz. A folyamatnak köszönhetően változik a kompozit vezetése is. Xiang és mtrs. pl. olyan Ag tartalmú poli-elektrolit géleket szintetizáltak, melyek különböző pH-értékeken eltérő duzzadásfokkal rendelkeztek és így változott a kompozit vezetése is [78]. Ha a fém nanorészecske tartalmú kompozitokat interdigitális mikroelektróda felületén szintetizáljuk, szenzorokat kapunk [77, 81, 82].

#### 2.6 Polimer térhálók szerkezeti- és mechanikai-reológiai tulajdonságainak vizsgálata

A hidrogélek felhasználása igen széleskörű és a jövőben ez a szám előreláthatóan emelkedni fog. A kutatás, ill. a felhasználás céljától függően az adott gélmintának nagyon sok technikai és egyéb elvárásnak meg kell felelnie, így jellemzésükre is sok méréstechnika szolgál. Mivel a hidrogélek alapvetően polimer alapú anyagok, vizsgálatukra felhasználhatók, ill. alkalmasak mindazok a technikák, mérőműszerek és eljárások, melyek a hagyományos polimer- technikai kutatásokban, vizsgálatokban elterjedtek. Ezek a technikák tulajdonképpen arra szolgálnak,

hogy megértsük a kapcsolatot a polimerek összetétele, szerkezete, valamint tulajdonságaik között.

#### 2.6.1 Spektroszkópiai módszerek

A szerves kémiai analízisben használt spektroszkópiai módszereket széleskörűen használják a polimerek vizsgálatánál is. A gélek összetételének vizsgálatára szolgáló eljárások az infravörös- (IR), RAMAN- spektroszkópia, ill. a mágneses magrezonancia-spektroszkópia (NMR). Az IR-, ill. a RAMAN spektroszkópiás módszereknél külön- külön felvéve a monomerek, ill. a kapott polimer spektrumát, egyrészt bizonyítható a polimerizáció, másrészt a funkciós- csoportokra jellemző rezgések alapján a gélek összetétele is pontosan megadható. Silva és munkatársai poli(NIPAAm-co-AAm) alapú gélek esetén IR mérésekkel bizonyították, hogy a kopolimerizáció végbement, ui. a monomerek funkciós csoportjainak vegyérték rezgése a kapott kopolimerben is kimutatható volt [83]. A RAMAN spektroszkópiás módszer érzékenyebb a szimmetrikus rezgésekre, segítségével nyomon követhető a polimerizáció, mivel a polimerizáció során eltűnnek a monomerekre jellemző telítetlen kettős kötések és megjelenik a polimerre jellemző –CH2- kötés [84]. Ezenkívül a módszer segítségével a töltőanyagok ill. a polimer- mátrix közötti kölcsönhatások is tanulmányozhatók [85], ill. a polimer funkciós csoportjai közötti asszociációs kölcsönhatások is vizsgálhatók [86]. NMR segítségével értékes információkat nyerhetünk a polimerizáció során lejátszódó reakciók mechanizmusáról és kinetikájáról, ahogy azt Hansen és munkatársai különböző aldehiddel keresztkötött PVA- alapú gélek esetén bemutatták [5].

#### 2.6.2 A polimerek morfológiájának vizsgálati módszerei

A polimer- gélek belső, ill. felületi morfológiájának megfigyelésére kiváló módszerek a pásztázó elektronmikroszkópia (SEM), transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM), ill. atomerő mikroszkópia (AFM) mérések, melyek direkt megfigyeléseket tesznek lehetővé, valamint alkalmasak hidrogél- alapú vékonyrétegek, részecskék és kompozitok vizsgálatára is [87-89].

#### 2.6.3 Röntgendiffrakció

A polimerek kristályos szerkezetének jellemzésére a legelterjedtebb a röntgendiffrakció (XRD), ill. a kisszögű röntgenszórás (SAXS) mérés, ill. ezen módszerek a (nano)kompozitok vizsgálatának is két alapvető technikai eszközei. Shibayama és munkatársai laponit (szintetikus hektorit) tartalmú poli(NIPAAm) kompozit szerkezetének kialakulását vizsgálták SAXS-al [90], László és munkatársai pedig -többek között- SAXS mérésekkel tanulmányozták a poli(NIPAAm) fázisátalakulását [91]. Az XRD mérésekkel nemcsak a kompozitok szerkezeti viszonyaira kapunk felvilágosítást, de segítségével az interkaláció típusa is felderíthető. A réteges szerkezetű töltőanyagot tartalmazó minta a töltőanyag mintabeli állapotától függően eltérő diffrakciós szögeknél ad szórásintenzitás maximumot. A kompozitok szintézise során a polimer láncok behatolnak az anyag interlamelláris terébe és különböző mértékben delaminálják a szilikát rétegeket. Ha a rétegek többé-kevésbé párhuzamosak maradnak, csak a köztük lévő távolság nő, ún. interkalációs kompozitokat kapunk. Ebben az esetben az a töltőanyagra jellemző csúcs az alacsonyabb szögtartományok felé tolódik el, vagyis a lamellatávolság növekszik. Ha viszont a szilikát-rétegek tökéletesen és egyformán diszpergálódnak a polimer mátrixban, a diffrakciós csúcs teljesen eltűnik. Ebben az esetben exfoliációs kompozitokról beszélhetünk. Lee és munkatársai poli(NIPAAmco-AAc) alapú, hidrotalcit töltőanyag tartalmú kompozitokat szintetizáltak és a kapott minták alkalmazhatóságát vizsgálták, mint gyógyszerhordozó. A kísérleti paramétereket változtatva interkalációs és/vagy exfoliációs kompozitokat kaptak, és ezt XRD- mérésekkel bizonyították A kompozit minőségével szabályozható volt a hatóanyag- leadás [92]. Dong és munkatársai montmorillonitot diszpergáltak poli(tejsav)-ban, a töltőanyagra jellemző diffrakciós csúcs eltűnése jelezte az exfoliációt [93].

Az XRD mérések az (organofilizált) töltőanyagok vizsgálatára is alkalmasak, ui. amikor a különböző hosszúságú alkil- lánccal rendelkező tenzidmolekulák behatolnak a rétegek közé, delaminálják a szilikát blokkokat, ami az eredeti bázislap- távolság növekedését eredményezi [66]. A módszer segítségével a tenzidmolekulák rétegen belüli orientációja is meghatározható [94, 95].

#### 2.6.4 A víztartalom meghatározási módszerei (gravimetriás, termoanalitikai)

Mivel a hidrogélek nagy mennyiségű víz felvételére képesek, a víztartalmuk meghatározása, ill. számszerűsítése alapvető fontosságú. Erre a gyakorlatban több lehetőség adott. A gélek duzzadását –azaz az egységnyi tömegű xerogél által felvett víz mennyiségét- a legegyszerűbben gravimetriásan határozhatjuk meg. Ennek lényege, hogy ismervén a száraz gél kiindulási tömegét, megadhatjuk, hogy adott körülmények között mekkora mennyiségű víz felvételére képes.

A víztartalom meghatározásának egzaktabb módja a differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) mérés. Ennek során a beduzzasztott mintát adott sebességgel fűtve mérjük a gélváz által tartalmazott víz eltávozásához szükséges energia mennyiségét. Ezzel a módszerrel a víztartalom meghatározása mellett, a polimerváz- vízmolekulák közötti kölcsönhatások erőssége is kimérhető, ui. a minták összetétele által adott hidrofilitás- viszonyok megszabják a gélek víztartalmát, ami a termoanalitikai tulajdonságokra is kihat [96]. A polimer térhálóban nagy mennyiségű víz található bulk fázisban is, azaz a hidrogél nagy mennyiségű vizet képes magában tárolni anélkül, hogy feloldódna. Általánosan a térhálóban kialakuló kölcsönhatások négy kategóriába sorolhatók: ionos, hidrofób, van der Waals és hidrogén-kötés. Ezzel szemben a polimer váz funkciós csoportjai és a vízmolekulák között szinte mindig hidrogénkötések alakulnak ki. A szervetlen töltőanyagot tartalmazó kompozitok esetében mind a polimer szegmensei, mind a polimer és a töltőanyag, valamint a polimer mátrix és a folyadék közötti kölcsönhatásokkal számolni kell. Haraguchi és munkatársai pl. termoanalitikai vizsgálatokkal kimutatták, hogy poli(NIPAAm)/hektorit rendszer esetén, valamint nagyobb agyagásvány tartalomnál a kialakuló interkalációs kölcsönhatások miatt megszűnnek a polimerre jellemző mikro- Brown mozgások, ami az üvegesedési hőmérséklet eltűnésében mutatkozott meg [97]. Ezenkívül a kompozitok töltőanyagaként használt különböző agyagásványok és egyéb szervetlen anyagok is jellemezhetők termoanalitikai módszerekkel [66, 67, 98, 99].

A termoanalitikai vizsgálatok alkalmasak a polimer- váz szegmensei, a polimer-, és vízmolekulák között kialakuló kölcsönhatások jellemzésére [100, 101], ill. a gélek víztartalmának egzakt meghatározására [102] is.

A vizes közegbe helyezett hidrogélek esetében a polimer- mátrixba behatoló vízmolekulák először a poláris csoportokkal kerülnek kölcsönhatásba és ún. elsődlegesen kötött vízréteget hoznak létre. Ezt követően a folyamat hajtóereje az ozmotikus erők lesznek és a további vízmolekulák már nem közvetlenül a hidrofil részekhez kapcsolódnak, hanem tömbi fázisban

lesznek a térhálóban. Így tehát a mátrixban lévő víz különböző erőkkel lesz kötve a polimer vázhoz, mely termoanalitikai módszerekkel is kimérhető, ui. a különböző erővel kötött víz eltérő deszorpciós -ill. 0 °C körüli DSC mérések esetén olvadási- entalpiákat ad. Tehát a mintákra mért entalpiákból a gélekben lévő kötött, ill. szabad víz mennyisége és aránya is megadható [103].

A legrelevánsabb irodalmak szerint ebből a szempontból három fajta vizet különböztetünk meg a hidrogélekben. Az első az ún. szabad, vagy nem kötött víz, mely deszorpciósentalpiája, hőmérséklete a tömbi vízére hasonlít. Mivel nincs közvetlen kölcsönhatásban a polimervázzal, nagy a mobilitása a térhálón belül. A második a kötött víz, mely erős, hidrogén- hidas kölcsönhatásokkal van kötve a polimervázhoz és a DSC mérések során nem ad detektálható jelet. A harmadik az ún. lazán kötött víz, mely gyenge kölcsönhatásokkal kötött. A különböző erővel kötött víztípusok aránya a gél összetételétől, valamint az aktuális víztartalomtól függ [104-106], minél több a hidrofil csoport, annál több a kötött víz mennyisége. [105]. Tian és mtrs. pl. AAc- ot kopolimerizáltak különböző hidrofób (pl.: lauril-) akrillátokkal és azt tapasztalták, hogy a mért olvadási entalpiák 2000 és 8000 J/mol polimer között változtak a hidrofóbitástól (monomerek arányától), ill. a víztartalomtól függően [89]. Maeda és mtrs. pedig NIPAAm- ot kopolimerizáltak hidroxi-izopropil-akrilamiddal, esetükben a mért olvadási entalpiák –összetételtől, valamint polimer- koncentrációtól függően- 254 és 306 J/g víz között változtak [106].

Termoszenzitív gélek esetén –mint pl. a poli(NIPAAm)– a duzzadáshoz- zsugorodáshoz tartozó hőeffektusok is kimérhetők termoanalitikai módszerekkel [107-110]. A poli(NIPAAm) alsó kritikus szételegyedési hőmérséklete 32 °C körül található. A reverzibilis duzzadás- zsugorodás oka, hogy alacsonyabb hőmérsékleteken (~32 °C alatt) a polimervázvízmolekulák közötti kölcsönhatások dominálnak, így a gél duzzadt állapotban van, még magasabb hőmérsékleteken a polimer hidrofób szegmensei közötti kölcsönhatások erősödnek, így a gél kollapszál. A folyamathoz tartozó átalakulási (vagy kollapszus) hő endoterm [111], ami a polimer- váz, ill. a vízmolekulák között lévő hidrogén- hidas kölcsönhatások megszűnésének köszönhető.

A termoanalitikai módszerek segítségével meghatározható a polimer- minta olvadáspontja, üvegedési hőmérséklete, hőállósága, ill. bármilyen olyan tulajdonsága, mely tömeg, vagy energia- változással jár. Így aztán ezen mérési módszerek –kiegészülve más mérési technikákkal- nagyon hasznos információkkal szolgálnak a polimer(keverékek) vizsgálatakor.

#### 2.6.5 A mechanikai tulajdonságok vizsgálata

A hidrogélek mechanikai tulajdonságai, a minta állékonysága elengedhetetlenül fontos a későbbi felhasználásukat tekintve. A polimer gélek viszkoelasztikus anyagok, rugalmasságukat a térhálós szerkezet adja. Viszkoelasztikus anyagok szerkezete ahhoz a "szivacsszerkezetű" elméleti modellhez hasonló, amelynek vázát elasztikus anyag alkotja, hézagait pedig viszkózusan folyó közeg tölti ki. Az ilyen rendszerekben egyidejűen jelentkező elasztikus és viszkózus jellegű deformáció mértéke azonos, a rendszerre ható teljes feszültség pedig a két reológiai elemre ható feszültség összegével azonos. A gélek mechanikai tulajdonságaiban a szerkezettől és a víztartalomtól függően különböző mértékben megfigyelhető a viszkózus komponens jelenléte. A kémiai térhálós szerkezetű anyagok viszkoelasztikus tulajdonságainak vizsgálatára legalkalmasabb kísérleti módszer az oszcillációs reometria [112-114]. Megfelelően megválasztott terheléseknél úgy vizsgálhatjuk a gélek mechanikai tulajdonságait, hogy a szerkezet közben nem törik meg. A viszkoelasztikus tulajdonságok vizsgálatának két alapvető technikai lehetősége van: a statikus és a dinamikus terheléses tesztek. Az oszcillációs reometria csak a dinamikus (oszcilláló) terhelésű teszt-eljárásokat foglalja magába, a statikus teszt a rotációs viszkozimetria és az oszcillációs reometria mellet egy különálló vizsgáló eljárás.

A dinamikus módszerben a külső terhelés adott frekvenciájú és amplitúdójú oszcillációs terhelés, ezt a tesztmódszert ezért kényszerített oszcillációnak is nevezik. Mivel a külső terhelés (nyírófeszültség vagy deformáció) időfüggő, ez az anyag alkalmazkodását, a terhelés hatására ébredő deformációt vagy feszültséget is befolyásolja (**5. ábra**).

Viszkózus anyagoknál a válasz a terheléshez viszonyítva időben eltolódik, a feszültségdeformáció, vagy deformáció-feszültség időbeli szinuszgörbéi között fáziseltolódás jön létre. Elasztikus anyagoknál az azonnali válasz miatt a két szinusz görbe egymáson fut. Ideálisan viszkózus esetben a fáziseltolódás szöge  $\Phi = 90^\circ$ , viszkoelasztikus esetben ez  $0^\circ$  és  $90^\circ$  közötti érték.

A szokásos dinamikus tesztekben a külső terhelés amplitúdóját (a nyírási feszültséget vagy a deformációt) adott értéken tartva és a dinamikus terhelési frekvenciát változtatva kapjuk meg az anyag válaszának frekvenciafüggését. Ennek a tesztnek a fordítottja rögzített frekvenciájú terhelésnél adja meg a válasz amplitúdó–függését. Dinamikus terheléskor az anyag viszkoelasztikus jellemzői a felhalmozódási vagy tárolási modulusz [G', a reológiai viselkedés elasztikus komponense; G'= $(\tau/\gamma)\cdot\cos\phi$ ], és a veszteségi, vagy relaxációs modulusz [G', a reológiai viselkedés viszkózus komponense; G'= $(\tau/\gamma)\cdot\sin\phi$ ]. Amennyiben ezek a

modulusz értékek a mérési tartomány egy szakaszán függetlenek a frekvenciától illetve az amplitúdótól, a kapott értékek jellemzőek az adott anyag mechanikai tulajdonságaira. Ezt a tartományt a lineáris viszkoelaszticitás tartományának nevezzük.



**5. ábra.** Az oszcillációs teszt mechanikai modellje (a), valamint a nyírófeszültség (τ), deformációk (γ), és (γ · ) alakulása ideálisan viszkózus (b) és ideálisan elasztikus (c) anyagok esetén [114]

A gyakorlatban többféleképpen szabályozhatjuk a kialakuló, nagy víztartalmú polimer mechanikai állapotát: változtathatjuk a kiindulási monomerek összetételét [115, 116], növelhetjük, vagy csökkenthetjük a keresztkötések számát [117-119] és változtathatjuk a szintézis körülményeit [112, 120]. Anseth és mtrs. '96- ban ezzel kapcsolatban jelentettek meg egy összefoglaló cikket [121].

A fentiek alapján elmondható, hogy a polimer- gélek összetétele által megszabott mechanikai tulajdonságok igen széles skálán változnak: Cauich-Rodriguez és mtrs. által szintetizált poli(akrilsav)- poli(vinil-alkohol-vinil acetát) alapú gél tárolási modulusz értéke pl. a GPa-os nagyságrendbe esett [117], még Masci és mtrs. által előállított NIPAAm alapú géleknél ugyanez az érték néhány száz Pa volt [118].

A különböző hidrogél kopolimerek monomer-összetételének hatása a gélek mechanikai tulajdonságaira az irodalomban ismert és vizsgált jelenség: Jiang és munkatársai kitozán/poli(akrilát) alapú hidrogélek esetében mérték a minták mechanikai tulajdonságait. A kísérlet során változatták a két polimer mólarányát a kopolimerben, ill. a monomer/térhálósító

mólarányt, azaz közvetve a kapott minták víztartalmát. Azt találták, hogy a víztartalom növekedésével, romlik a gélek mechanikai tulajdonságai is, hiszen így egységnyi térfogatú mintában csökken a polimerváz mennyisége [115]. Jones és munkatársai NIPAAm-HEMA alapú kopolimerek esetében mérték a mechanikai tulajdonságok változását. Ők is azt találták, hogy a kopolimer összetétele nagyban befolyásolja azok viszkoelasztikus tulajdonságát: a poli(HEMA) elasztikusabb, mint a poli(NIPAAm) és a két monomer kopolimerje eredményezi a legjobb mechanikai tulajdonságokkal bíró mintát [116].

A minták víztartalma, azaz a gélek duzzadása a monomer/térhálósító arány változtatásával is befolyásolható: Cauich-Rodriguez és munkatársai poli(akrilsav)-poli(vinil- alkohol- vinilacetát) [poli(AAc-VAA) kopolimerek esetében különböző térhálósító anyagok (glutáraldehid és glioxál) felhasználásával mérték a gélek mechanikai tulajdonságait. Azt tapasztalták, hogy a térhálósító anyag mennyisége megszabja a minták víztartalmát, mely alapvetően hatással van a mechanikai tulajdonságok alakulására [117]. Masci és munkatársai a termoszenzitív NIPAAm- ot térhálósították metakrilált poliszacharid (PULMA) származékkal úgy hogy változtatták a monomer/térhálósító mólarányt és többek között a kapott gélek duzzadási-, valamint mechanikai tulajdonságait vizsgálták. Azt találták, hogy a NIPAAm mennyiségének növekedésével csökken a minták duzzadóképessége, viszont javulnak a mechanikai tulajdonságaik. [118]. Fernández és munkatársai glükóz- oxidáz tartalmú poli(AAm) alapú géleket szintetizáltak és vizsgálták azok bioszenzorként történő felhasználásának lehetőségét. Térhálósítóként szintén BisAAm- ot használtak és változtatták a monomer/térhálósító mólarányt. Azt találták, hogy a több keresztkötés növeli a gélek rugalmasságát, valamint a mechanikai tulajdonságok a glükóz oxidáz mennyiségének változtatásával is befolyásolhatók [119].

#### 2.6.6 A komponensek elektromos tulajdonságainak vizsgálata

Ha a hidrogélek disszociábilis funkciós csoportokat tartalmaznak, a kialakuló töltéssel rendelkező gélekben alapvetően más kölcsönhatások uralkodnak, mint a töltéssel nem rendelkező mintákban. Ekkor a minta tulajdonságait közeg pH- ja a disszociációfok, az ionerősség, ill. az esetlegesen jelenlévő ellenionok is befolyásolják. Ekkor tehát elengedhetetlen a gélek töltésviszonyainak meghatározása. Erre a gyakorlatban használatos módszerek a potenciometriás titrálás [122], az elektroforetikus mobilitás- mérés [123], a zeta-potenciál mérés [124], a konduktometriás titrálás [125], a kémiai titrálás [126], valamint az

áramlási potenciál mérés [127]. Ez utóbbi módszernél úgy határozzuk meg a gél alapú részecskék töltését, hogy mérjük az adott szuszpenzió áramlási potenciálját, miközben ellentétes töltésű ionnal titráljuk a kiindulási részecske- szuszpenziót a nulla töltésállapot eléréséig. Így ismerve a kiindulási gélkoncentrációt, valamint a fogyott titrálóoldat mennyiségét, megadható a polielektrolit fajlagos töltéssűrűsége [127, 128].

A fent említett módszereken kívül –a kísérlet céljától, ill. a tervezett felhasználástól függően– nagyon sok eljárás szolgál a gél alapú minták vizsgálatára. A porózus szerkezetű géleket pl. széleskörűen használják enzim, ill. sejt immobilizálásra, ill. szabályozott gyógyszer leadásra. Ekkor fontos a gélek pórusszerkezetének, degradációjának, tárolási stabilitásának ill. a hatóanyag és a mátrix kölcsönhatásának vizsgálata [129, 130]. Mivel a gélek a különböző egészségügyi felhasználásaik során az élő szövettel kerülnek kölcsönhatásba, vizsgálni szükséges a behelyezett gélmátrix, ill. a környező sejtek közötti kölcsönhatásokat, reakciókat, biokompatibilitást [50]. Li és munkatársai spektrofotometriás módszerrel laponit tartalmú poli(AAm) nanokompozit használhatóságát vizsgálták különböző kationos festékek adszorpciójára [131]. Shen és munkatársai pedig agaróz alapú hidrogélek immunszenzorként való hasznosításának lehetőségét vizsgálták ciklikus voltametriás mérésekkel [132].

A fentiek tükrében megállapíthatjuk tehát, hogy a környezeti hatásokra gyors válasz- reakciót mutató hidrogélek ígéretes anyagi lehetnek az elkövetkezendő éveknek és már napjainkban is a legtöbbet kutatott anyagok közé tartoznak. Előnyeik közé sorolható a könnyű előállítás, a finoman hangolható tulajdonságaik, valamint a sokrétű felhasználási lehetőségek. Ennek köszönhetően egyre több alkalmazásterületen fordítnak rájuk mind nagyobb figyelmet. Hátrányos tulajdonságaik között említhető, hogy a környezeti ingerre adott válasz sebessége gyakran túl hosszú, mely tulajdonságuk csak nehezen kiküszöbölhető.

#### 3. Kísérleti rész

#### 3.1 Kísérleti anyagok

Munkám során a különböző polimerek, kopolimerek és kompozitok szintézisére monomerként N-izopropil-akrilamidot (NIPAAm) (H<sub>2</sub>C=CHCONHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Aldrich, 97%), akrilamidot (AAm) (CH<sub>2</sub>=CHCONH<sub>2</sub>, Reanal, purum) és akrilsavat (AAc) (CH<sub>2</sub>=CHCOOH, Aldrich, 99%), még térhálósítóként N,N-metilén-biszakrilamidot (BisAAm) ((H<sub>2</sub>C=CHCONH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Aldrich, 99%) használtam.

Iniciátorként a hő- indukált polimerizáció során kálium-peroxi-diszulfátot (KPS) ( $K_2S_2O_8$ , Reanal, a.lt.), még akcelerátorként N,N,N',N'-tetrametil-etilén-diamint (TEMED) (( $CH_3$ )<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fluka Chemika, 99%) alkalmaztam. A fotopolimerizációs reakciók során az iniciátor Irgacuce 651 ( $C_6H_5COC(OCH_3)_2C_6H_5$ , Aldrich, 99%) volt.

Polimerizációs közegként desztillált vizet használtam. A duzzasztási kísérletek során szintén desztillált vizet, ill. fiziológiás sóoldatot (NaCl, Molar Chemicals Kft, a.r.) alkalmaztam. A minták duzzadásának pH- függése során az adott kémhatás beállítására sósavat (HCl, 37%, Reanal, pro anal.) és nátrium- hidroxidot (NaOH, Reanal, puriss.) használtam.

A kompozitok töltőanyagaként használt agyagásvány (Na-montmorillonit, EXM 838-as jelzésű, Süd-Chemie gyártmányú (d < 2  $\mu$ m)) organofilizálása során használt alkohol abszolút etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, Spektrum 3D Kft, a.r.) volt. Tenzidként butil- amint (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, Loba Chemie, puriss), oktil- amint (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>, Fluka, puriss), dodecil- amint (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>, Fluka, puriss), hexadecil- amint (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>NH<sub>2</sub>, Fluka, puriss) és oktadecil- amint (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>NH<sub>2</sub>, Aldrich, 90%) használtam.

A töltőanyagok, valamint a gélek felületi- töltés sűrűségének meghatározására tenzidként hexadecil- piridínium kloridot (HDPCl) (CH:CHCH:CHCHN(Cl)(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>CH<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O, Fluka, purum) alkalmaztam.

Az elektromosan vezető töltőanyagok előállítása érdekében arany-nanorészecskéket szintetizáltam. Ekkor fém- prekurzorként Au(III) klorid-trihidrátot (HAuCl<sub>4</sub>\*3H<sub>2</sub>O, Aldrich), még redukálószerként trinátrium-citrát-dihidrátot (HOC(COONa)(CH<sub>2</sub>COONa)<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O, Aldrich) használtam.

#### 3.2 Kísérleti módszerek

#### 3.2.1 A hidrofóbizált montmorillonit előállítása

A kompozitok töltőanyagaként használt hidrofóbizált agyagásványok szintézise során a különböző szénlánc hosszúságú alkil- aminokat ( $C_nH_{2n+1}$ -NH<sub>2</sub>), (n=4, 8, 12, 16, 18) 250 ml, 1:1 arányú etanol- víz elegyben (pH=4,0- es) feloldottam, és 100 meq/100 g montmorillonit arányban -azaz a kationcsere- kapacitásának megfelelő mennyiségben- hozzáadtam az előzőleg desztillált vízben beduzzasztott Na- montmorillonithoz. (10g montmorillonitot 100 ml desztillált vízben duzzasztottam folyamatos keverés közben). Az így előállított rendszert 24 órán keresztül kevertettem, hogy lejátszódjon az ioncsere a Na-montmorillonit, valamint a protonált aminok között. Az ioncsere lejátszódása után szuszpenziókat centrifugáltam, mostam és szűrtem. Az így kapott hidrofóbizált töltőanyagokat szárítottam és 200  $\mu$ m finomságúra őröltem.

#### 3.2.2 Az arany-szol szintézise

Az Au-szol szintézise során Turkevich módszere alapján történt, mely viszonylag egyszerű és alkalmas homogén méreteloszlású szol előállítására [133]. 5\*10<sup>-6</sup> mol HAuCl<sub>4</sub> fémprekurzort feloldottam 19 ml desztillált vízben, majd az így elkészített oldatot 95 °C-ra melegítettem és intenzív keverés közben hozzáadtam 1 ml 0,5 vegyes%-os Na-citrát oldatot, mely stbilizálta az Au- nanodiszperziót. Ezt követően a rendszert 24 órán keresztül kevertettem. A kolloid méretű Au-részecskék megjelenését vörös szín jelezte. Az így elkészített Au-szolt kétszeri centrifugálással töményítettem (14500 1/perc, 5 min; Eppendorf miniSpin instrument) úgy, hogy a felülúszót eltávolítottam, majd az üledéket ismét centrifugáltam. A betöményített Au-szol – TG- méréssel meghatározott- koncentrációja ezáltal 11 m/m%- os lett, még a TEM mérések alapján meghatározott átlagos részecskemérete 13,95±2,7 nm volt.

#### 3.2.3 A polimerek, ill. kopolimerek szintézise

A gélek szintézise során a három kiindulási monomerből (NIPAAm, AAm és AAc) különböző összetételű polimereket és kopolimereket állítottam elő úgy, hogy szisztematikusan kombináltam egymással a kiindulási monomereket (**6. ábra**).



6. ábra. A polimerek, valamint kopolimerek térhálós szerkezete

A (homo)polimerek esetében mindig egyfajta monomert alkalmaztam: poli(NIPAAm), poli(AAm) és poli(AAc); még az adott kopolimert mindig két monomer építette fel: poli(NIPAAm-co-AAm), poli(NIPAAm-co-AAc) és poli(AAm-co-AAc). A kopolimerek esetében a gélek összetétele 0/100 és 100/0 mol% között változott az egyes monomerekre nézve, a legtöbb esetben ez az arány 50/50 mol% volt. Térhálósító anyagként BisAAm- ot használtam, a térhálósító mennyisége 50 és 1500 mol% között változott a monomer(ek) anyagmennyiségére nézve. Tehát a kapott térháló 50, ill. 1500 monomer- egységenként tartalmazott keresztkötést. A legtöbb esetben ez az érték 200 mol% volt. A hőpolimerizáció során használt iniciátor (KPS) és akcelerátor (TEMED) mennyisége, ill. a fotopolimerizáció során használt iniciátor (Irgacure 651) mennyisége állandó volt.

## 3.2.3.1 A különböző összetételű polimerek, ill. kopolimerek előállítása hőpolimerizációval

A minták hő- indukált polimerizációja során a monomer(eke)t, a térhálósítót, valamint az iniciátort és az akcelerátort desztillált vízben oldottam. A homo(polimerek) előállítás során desztillált vízzel 2,5 mol/dm<sup>3</sup>-es monomer (NIPAAm, AAm, vagy AAc) törzsoldatot és 0,1 mol/dm<sup>3</sup>-es BisAAm térhálósító törzsoldatot készítettem. Az így elkészített oldatokból kémcsőbe bemértem 4 ml monomer- oldatot és 0,5 ml térhálósító oldatot (7,7085\*10<sup>-3</sup> g), ezzel a monomer/ térhálósító mólarányt 200-ra állítottam be. Ehhez az oldathoz 2\*10<sup>-3</sup> g KPS-t (iniciátor) és 7,75\*10<sup>-3</sup> g TEMED-et (akcelerátor) adtam, és az így kapott oldatot 10 ml-re kiegészítettem. Végül a kémcsövet 3-5 percen keresztül N<sub>2</sub>-el buborékoltattam át, hogy az oldatban lévő oxigént eltávolítsam a rendszerből, az ui. gyökfogó hatása révén csökkenti a polimerizáció hatásfokát. Ezt követően a kémcsöveket hermetikusan lezártam és 50-60 °C-os vízfürdőbe helyeztem. Az optimális polimerizációs idő 30-120 percnek adódott a kiindulási monomerektől függően. A polimerizáció lejátszódása után a kapott polimer gélt kiemeltem a kémcsőből, szikével feldaraboltam, majd szárítószekrényben 70-80 °C-on 3-4 nap alatt tömegállandóságig szárítottam.

A kopolimerek szintézise hasonlóképp történt, azzal a különbséggel, hogy ekkor a kiindulási monomer- törzsoldatokból az előállítani kívánt kopolimer összetételének megfelelő mennyiségű térfogatokat mértem be. Pl. az 50/50 mol% (1:1 arányú) összetételű poli(NIPAAm-co-AAm) esetén (**6. ábra**) 2- 2 ml 2,5 mol/dm<sup>3</sup>-es NIPAAm és AAm törzsoldat került a kémcsövekbe. A szintézisek során összemért mennyiségeket az **1. táblázatban** tüntettem fel.

	Monom	erek menny	isége	BisAAm	KPS	TEMED
Minta	NIPAAm	AAm	AAc	(mol)	$(\alpha)$	(g)
	(mol)	(mol)	(mol)	(1101)	(g)	
Poli(NIPAAm)	0,01	0	0		2*10 <sup>-3</sup>	7.75*10 <sup>-3</sup>
Poli(NIPAAm-co-AAm)	0,005	0,005	0			
Poli(AAm)	0	0,01	0	_		
Poli(NIPAAm)	0,01	0	0			
Poli(NIPAAm-co-AAc)	0,005	0	0,005	$5*10^{-5}$		
Poli(AAc)	0	0	0,01	_		
Poli(AAm)	0	0,01	0			
Poli(AAm-co-AAc)	0	0,005	0,005			
Poli(AAc)	0	0	0,01			

1. táblázat. A polimerek, ill. kopolimerek hőpolimerizációs szintézise során felhasznált anyagmennyiségek (10 ml polimerizációs térfogat esetén; monomer/térhálósító mólarány=200)

### 3.2.3.2 A különböző összetételű polimerek, ill. kopolimerek előállítása fotopolimerizációval

A minták fotopolimerizációja során a kiindulási monomer oldatokat ugyanúgy készítettem el, mint az előbb jellemzett hőpolimerizáció esetén. Ebben az esetben viszont iniciátorként Irgacure 651 vegyületet használtam, az iniciátor mennyisége 0,01 mol% volt a monomer(ek) anyagmennyiségére nézve. Mivel az Irgacure 651 vízben csak kevéssé oldható, etanollal 5 g/100 ml- es oldatot készítettem és ebből adtam számított mennyiséget a monomer oldatokhoz. A polimerizációt UV- fénnyel inicializáltam (fényforrás: Q81 típusú lámpa; Heraeus Gmbh; teljesítmény: 70 W), a kémcsöveket minden esetben 10 cm- re helyeztem a fényforrástól. Az optimális polimerizációs idő 30 percnek adódott.

#### 3.2.4 A különböző töltőanyag tartalmú hidrogél alapú kompozitok szintézise

A különböző töltőanyag tartalmú kompozitok szintézise hasonló módon történt, mint a polimerek szintézise. Az előállítás során először kiszámoltam, mekkora mennyiségű monomer és térhálósító van az adott oldatban, majd erre a mennyiségre vonatkoztattam a töltőanyagok koncentrációját. A töltőanyagok mintabeli koncentrációja 1 és 25 m/m% között változott.

Egy jellemző előállítás során első lépésben a megfelelő minőségű (hidrofilitású) és mennyiségű töltőanyagból 5 ml, adott koncentrációjú desztillált vizes szuszpenziót készítettem egy órás ultrahangos diszpergálással. Mivel a töltőanyag mennyisége a monomerek és a térhálósító tömegére lett vonatkoztatva, így a különböző agyagásvány tartalmú szuszpenzió koncentrációja nem volt állandó, értéke a kiindulási monomer/térhálósító- összetételtől függött. Ezt követően, az így elkészített agyagásványszuszpenzióhoz adtam az előzőleg elkészített monomer/térhálósító- oldatot, iniciátort és akcelerátort, majd az így kapott rendszert 10 ml- re kiegészítettem és elvégeztem a polimerizációs reakciót. A kompozitok szintézise során mind hő-, mind fotopolimerizációt is alkalmaztam a fent jellemzett módon.

#### 3.2.5 Az arany-tartalmú filmek szintézise

Az arany tartalmú filmek szintézise során az előzőleg elkészített 11 m/m%-os Au-szol 100 μlhez adott mennyiségű, por formájú monomert (AAm és NIPAAm), ill. különböző hígítású vizes monomer oldatot adtam úgy, hogy az Au/monomer arány a következő volt: Au/monomer= 0,1; 1; 10 és 100 g/g. Így tehát az elektródák felületére mindig egységnyi tömegű arany (10.8  $\mu$ g/cm<sup>2</sup>) került és a részecskék között kialakuló polimer mátrix mennyisége növekedett. Ez alapján a filmek arany tartalma 9 és 99 m/m% között változott (**2. táblázat**). Ezt követően a rendszerhez adtam a térhálósítót (BisAAm), ill. a fotoiniciátort (Irgacure 651). A monomer/térhálósító arány (M/C) 500 mol% volt, még az iniciátor mennyisége 0,01% volt a monomer mennyiségére vonatkoztatva. A kapott oldatok összetételét (100 µl térfogatra vonatkoztatva) a **2. táblázatban** tüntettem fel.

Monomer	Au/monomer tömegarány (g/g)	Monomer fajlagos tömege (µg/cm <sup>2</sup> )	Kompozit filmek Au tartalma (m/m%)	A filmek fajlagos tömege (µg/cm <sup>2</sup> ) <sup>*</sup>	Rétegvastagság (nm) <sup>*</sup>	Au száraz állapot (%)*	$oldsymbol{\phi}^{\mathrm{Au}}_{\mathrm{duzzadt}}$ állapot $\left(\% ight)^{*}$	mmol mon./m <sup>2</sup> Au <sup>*</sup>
-	0.1	108.1	9	118.86	968.6	0.58	0.02	6.3
lamic	1	10.8	50	21.61	101.80	5.49	0.20	0.63
Akri	10	1.08	91	11.88	15.13	36.72	2.03	0.063
	100	0.108	99	10.91	6.46	85,3	17,1	0.0063
<u> </u>	0.1	108.1	9	118.86	972	0.57	0.06	3.96
propi amid	1	10.8	50	21.61	102.15	5.69	0.64	0.39
Į-izoj akril	10	1.08	91	11.88	15.16	36,6	6.1	0.039
4	100	0.108	99	10.91	6.47	85,2	39,4	0.0039

\* számolt mennyiségek

2. táblázat. Az arany tartalmú nanokompozit filmek szintézise során felhasznált anyagmennyiségek, ill. a kapott kompozit filmek tömege, vastagsága, az Au részecskék térkitöltése száraz és duzzadt állapotban, valamint az egységnyi felületre eső monomerek mennyisége

Az így kapott oldatok 10 μl-jét egyenletesen eloszlatva interdigitális mikroelketróda (Mikroelektronika 77 Kft.; Budapest) felületére csöppentettem, majd az így kialakuló filmet polimerizáltam (**7. ábra**).

A polimerizációt N<sub>2</sub> gáz bevezetése mellett UV- fénnyel inicializáltam (fényforrás: Q81 típusú lámpa; Heraeus Gmbh; teljesítmény: 70 W), az elektródákat minden esetben 10 cm- re helyeztem a fényforrástól, a polimerizációs idő 10 perc volt. A fenti eljárással aranyat nem tartalmazó polimer filmeket is szintetizáltam. A polimerizáció lejátszódása után a filmeket legalább három napig desztillált vízben tartottam és a közeget naponta többször cseréltem. Az elektródákra jutatott monomer, valamint Au tartalom alapján –figyelembe véve azok sűrűségét- a **2. táblázatban** megadtam a kompozit- filmek számolt tömegét, vastagságát, az Au részecskék térkitöltését száraz ( $\epsilon^{Au}_{száraz állapot}$ ) és duzzadt ( $\epsilon^{Au}_{duzzadt állapot}$ ) állapotban, valamint az Au-részecskék egységnyi felületére jutó monomerek mennyiségét is.



7. ábra. Az Au-tartalmú filmek szintézisének sematikus ábrája interdigitális elektródon

#### 3.3 Vizsgálati módszerek

#### 3.3.1 A minták összetételének vizsgálata

A kapott polimer- minták összetételének vizsgálata IR-, ill. Raman spektroszkópiával történt. A mérések a Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszékén készültek. A mérések előtt a polimer mintákat egy hétig desztillált vízben tartottam és naponta cseréltem a közeget, hogy eltávolítsam az el nem reagált monomereket és térhálósítót, majd a mintákat kiszárítottam daráltam, őröltem és KBr-dal hígítottam.

Az így nyert szilárd porminták IR spektrumait egy diffúz reflexiós feltéttel ellátott Biorad FTS-60A FT-IR spektrométerrel vettem fel. A DRIFT spektrumokat DTGS detektorral, 256 spektrum akkumulációjával rögzítettem 4 cm<sup>-1</sup> digitális felbontásban, 4000- 400 cm<sup>-1</sup> tartományban. A Raman spektrumokat Biorad FT-Raman spektrométerrel, 128 spektrum akkumulációjával rögzítettem 4 cm<sup>-1</sup> digitális felbontásban, 3600-100 cm<sup>-1</sup> tartományban.

A mérések során egyrészt meghatároztam, hogy a polimerizáció során eltűnnek a monomerekre jellemző telítetlen kettős kötések és megjelenik a polimerre jellemző –CH<sub>2</sub>-kötés. A polimerizáció bizonyítására Raman- spektroszkópiát használtam, mivel ez érzékenyebb a szimmetrikus rezgésekre. A monomerek Raman- spektrumainál 1630 cm<sup>-1</sup> körül megjelenő éles csúcsot a CH=CH kötésre jellemző vegyértékrezgésnek tulajdonítottam. A polimerek, ill. kopolimerek esetében 2920 cm<sup>-1</sup> és 1445 cm<sup>-1</sup> körül megjelenő csúcsok a C-H kötés szimmetrikus vegyértékrezgésének, ill. a –CH<sub>2</sub>- csoport rezgésének tulajdonítható.

Az IR mérésekkel azt vizsgáltam, hogy a monomerekben lévő funkciós csoportok megjelennek- e a polimerekben is. A mérések kivitelezése során felvettem mindhárom monomer (NIPAAm, AAm és AAc) és a belőlük szintetizált polimerek (poli(NIPAAm), poli(AAm) és poli(AAc)) és kopolimerek (poli(NIPAAm-co-AAm), poli(NIPAAm-co-AAc) és poli(AAm-co-AAc)) abszorpciós spektrumát. Az értékelés а spektrumok összehasonlításával történt. A monomerek, polimerek, ill. kopolimerek IR- spektrumainak kiértékelésénél a jellemző csúcsok a következők voltak: 1620 cm<sup>-1</sup> körül, ill. 1675 cm<sup>-1</sup> körül, a CH=CH kötés, ill. a C=O kötés rezgésének tulajdonítható, a NIPAAm- ra jellemző izopropil csoport rezgése 2884 cm<sup>-1</sup>- nél, az AAm- ra jellemző N-H rezgés, ill. -NH<sub>2</sub> rezgés 3203 cm<sup>-1</sup>nél és 1134 cm<sup>-1</sup>- nél, még az AAc- ra jellemző O-H rezgés 2800 és 3200 cm<sup>-1</sup> között található.

#### 3.3.2 A polimerizációs hozamok mérése

A polimerizációs reakciók során elért hozamok mérése gravimetriásan történt. A polimerizációs reakciókat ugyanúgy végeztem el, ahogy azt a 3.2.3.1, ill. a 3.2.3.2 részben leírtam. A kísérlet során változtattam az alkalmazott akcelerátor és iniciátorok mennyiségét, valamint a polimerizációs időket. A polimerizáció lejátszódása után a kapott polimereket óvatosan kivettem a kémcsövekből, majd előre lemért tömegű tárgylemezekre helyeztem és 60 °C- on tömegállandóságig szárítottam őket (min 48 óra), majd a kész géleket átmostam és újra beszárítottam. Ezt követően minden minta esetében gravimetriásan meghatároztam a polimerizáció során elért hozamokat [H(%)=(m<sub>kapott polimer</sub>/m<sub>kiindulási monomer+térhálósító</sub>)\*100].

#### 3.3.3 Röntgendiffrakció

A porminták méréseit Philips röntgendiffraktométerrel (PW 1830 generátor, PW 1820 goniométer, CuK<sub> $\alpha$ </sub> sugárzás:  $\lambda = 0,1542$  nm, 40-50 kV, 30-40 mA) 1-15° (2 $\Theta$ ) szögtartományban, szobahőmérsékleten mértem.

A töltőanyagként használt montmorillonit és organofilizált montmorillonitok esetében az elsőrendű Bragg-reflexiókhoz tartozó  $2\Theta^{\circ}$  szögekből meghatároztam az adott agyagásványhoz rendelhető bázislap távolságokat (d<sub>L</sub> =  $\lambda/2\sin\Theta$ ) a PW1877 számítógépes program segítségével. A mért bázislap távolságok reprodukálhatósága ±0,01 nm volt.
A kompozitok, ill. a töltőanyagot nem tartalmazó polimerek röntgendiffrakciós vizsgálata során az adott mintákat késes darálóval őröltem, dörzsmozsárral porítottam, majd az így nyert pormintáknak felvettem a röntgen- diffraktogramjait. Az értékelés a diffraktogramok összehasonlításával történt.

#### 3.3.4 Duzzadási vizsgálatok

A gélek duzzadásfokát a legegyszerűbben gravimetriásan határozhatjuk meg. Ennek során megadható, hogy az egységnyi tömegű xerogél mekkora mennyiségű folyadék felvételére képes. A duzzadási vizsgálatok során a kiszárított géleket adott idő- intervallumokra és adott hőmérsékleteken desztillált vízbe helyeztem, majd a duzzadási egyensúly (min. 48 óra) beállta után a géleket kiszedtem a folyadékból, a felületüket szűrőpapírral óvatosan leitattam és lemértem a tömegüket. A gél duzzadásfoka a következő képlettel adható meg: D (g/g)= (G<sub>d</sub>-G<sub>sz</sub>)/G<sub>sz</sub>; ahol G<sub>d</sub>, ill. G<sub>sz</sub> az adott körülmények között beduzzasztott, ill. száraz minta tömege. A gravimetriás méréseket háromszor elvégezve, azok szórása  $\pm$ 7% volt. A duzzadások mértékét mind desztillált vízben, mind fiziológiás sóoldatban meghatároztam, a duzzadások hőmérséklet- függésének vizsgálata 25-40 °C tartományban történt. A kinetikai vizsgálatok során a mintákat adott időközönként kiszedtem a duzzasztási közegből, lemértem a tömegüket, majd újra visszahelyeztem a folyadékba. A duzzadások pH- függésének vizsgálatakor a duzzasztásokat pH=2-10 tartományban vizsgáltam, az adott pH- értékeket 0,1 M- os sósavval, ill. nátrium- hidroxiddal állítottam be.

## 3.3.5 Termoanalitikai vizsgálatok

A termoanalitikai méréseket Mettler Toledo TGA/SDTA 851<sup>e</sup>, ill. Mettler-Toledo 822<sup>e</sup> típusú készülékkel végeztem. A differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) mérések során a 20-40 mg mennyiségű mintákat 40 µl térfogatú alumínium-oxid tégelybe mértem, még a termogravimetriás (TG) méréseket kerámia tégelyben végeztem. A mérési eredmények kiértékelését Mettler Toledo STAR<sup>e</sup> v8.10 mérésvezérlő és értékelő számítógépes programmal végeztem.

A DSC- mérések kivitelezése során a beduzzasztott géleket a mintatartó tégelybe helyeztem és 5 °C/min- es fűtési sebességet alkalmazva meghatároztam az adott gél víztartalmának eltávolításához szükséges deszorpciós- entalpia ( $\Delta H_m$ ) nagyságát, ill. a hozzájuk tartozó hőmérsékleteket. A méréseket 10- 200 °C között végeztem. Ugyanazon méréseket néhány esetben többször elvégeztem, az eredmények ±3%-os hibahatáron belül voltak.

A TG- mérések során a desztillált vízben duzzasztott mintákat 25- 500 °C- os hőmérséklet tartományban fűtöttem 5 °C/ perces lineáris fűtési sebességet alkalmazva. Így a mintákban lévő különböző erővel kötött víz mennyiségét és a minták hőstabilitását határoztam meg.

A töltőanyagok termoanalitikai vizsgálata során az agyagásványokat szintén desztillált vízben duzzasztottam: mindegyik mintából bemértem 0,1 g- ot 10 ml vízbe, majd a szuszpenziót 48 órán keresztül kevertettem, hogy beálljon az adott anyagokra jellemző duzzadási egyensúly. Ezt követően a szuszpenziókat 15 percig 14500 f/perces sebességgel cenrifugáltam (Eppendorf miniSpin centrifuga), majd a tiszta felülúszót leöntve az üledék víztartalmát mértem.

Az arany-szol pontos töménységének meghatározása szintén TG- méréssel történt. Ennek során a kétszer centrifugált szolból 10 µl-t a kerámia tégelybe mértem, majd a mintát 5 °C/ perces fűtési sebességgel 500 °C-ig fűtöttem.

# 3.3.6 A gélek mechanikai- reológiai vizsgálata

A duzzadt gélek reológiai viselkedését 25 °C- os hőmérsékleten vizsgáltam oszcillációs reometriai módszerrel. Rheotest RS 150 (HAAKE), ill. Physica MCR 301 (Anton Paar) oszcillációs reométerek PP20, 20 mm átmérőjű, lap-lap elrendezésű mérőfejét használtam. A mérések előtt a gélmintákat legalább 48 órán keresztül duzzasztottam. A duzzadt gélhengerekből szikével vágtam le körülbelül 3 mm vastagságú korongokat, a korongok átmérője megfelelt a mérőfej átmérőjének. A lap-lap rés értékét 2,5 mm-nek választottam. Ahhoz, hogy a reológia mérések során számszerűsítsük a minták viszkoelasztikus tulajdonságait, először minden esetben meg kell határozni a lineáris viszkoelsztikus tartományt. Ehhez az eltérő térháló fokkal rendelkező poli(AAm) alapú gélek tárolási (G') és veszteségi (G") moduluszait mértem egyre növekvő nagyságú terheléseknél. A monomer/térhálósító mólarány 50 és 1500 mol% között változott. Az alkalmazott terhelés nagysága 0,1 és 100 Pa között volt. A mérés során alkalmazott frekvencia 0,1 Hz volt. Azt tapasztaltam, hogy a 0,1-10 Pa- os terhelés- tartományban mind a tárolási (G'), mind a veszteségi (G") modulusz értékek állandóak voltak, így a továbbiakban az alkalmazott terhelés nagyságát 1 Pa választottam és ezzel a terheléssel mértem a minták dinamikus mechanikai tulajdonságait. A továbbiakban minták mechanikai tulajdonságainak

(rugalmasságának) jellemzésére az ún. tárolási modulusz (G') értékeket használtam. A méréseket háromszor megismételve, azok szórása kevesebb, mint 6% volt.

Egyes minták mechanikai tulajdonságainak változását a hőmérséklet függvényében is meghatároztam. Ekkor szintén a fent leírt beállításokat használtam azzal a különbséggel, hogy a hőmérsékletet nem tartottam állandó értéken, hanem 5 °C- onként emeltem 25-40 °C- os tartományban, majd minden hőmérsékleten meghatároztam az adott G', ill. G" értékeket.

# 3.3.7 A részecskék töltésállapotának jellemzése

A mérések során pH=2-10 tartományban meghatároztam a polimerek, kopolimerek, valamint a töltőanyagok zéta- potenciálját, valamint adott pH értékeken (a diszperziók saját pH-értékein) meghatároztam a részecskék töltését.

A polimer diszperziók készítése során a kiszárított tömbi fázisú géleket daráltam, majd 90  $\mu$ m- es szitán átszitáltam. Az adott koncentrációjú polimer- diszperziók, ill. agyagásvány szuszpenziók elkészítése előtt a mintákat egy hétig dializáltam úgy, hogy a közeget naponta háromszor cseréltem. A töltőanyagok esetében a dialízis előtt két órás ultrahangos kezelést alkalmaztam. Diszperziós közegként, ill. a dialízis során nagytisztaságú, ioncserélt vizet (Millipore Co., MilliQ, R = 18 M $\Omega$  cm) használtam. A dialízis után a mintákat 0,22  $\mu$ m- es szűrőn (Millipore Millex- GP) átszűrtem.

A mérésekhez 15 cm<sup>3</sup> térfogatú rendszereket készítettem, melyekben állandó volt a részecskék mennyisége (0,01 g/100 ml) és az ionerősség (0,01 M NaCl). A különböző pH értékeket 0,1 M HCl és NaOH oldatok segítségével állítottam be, majd a cellába töltés előtt közvetlenül is ellenőriztem.

A vizes diszperziókban lévő részecskék töltés-, illetve áramlási potenciáljának meghatározása Mütek PCD 02-es töltés meghatározó készülékkel történt. A hengeres teflonedényben periodikusan, mozgatott teflon-oszlop a diszperziók részecskéit állandó jellegű, változó irányú mozgásban tartja. A részecskék körüli elektromos kettősréteg lenyírásából adódóan a töltésállapotra jellemző és a készülék mérőcellájának geometriai adataitól függő potenciálkülönbség mérhető a tefloncső falába ágyazott aranyelektródokon. A méréstechnika a diszperzióban lévő részecskék töltéselőjelének megállapítására ill. a töltések fajlagos értékének meghatározására alkalmas ionos tenzidet (pl. HDPCl-t) használva a titráláshoz.

A részecskék töltésállapotát jellemző zéta- potenciál meghatározását Nano-Zetasizer dinamikus fényszórásmérő készülék (Malvern, UK) kapilláris cellájában végeztem el. A

műszer optikai rendszere a He-Ne lézer fényforrásból kiinduló fénysugárból azonos úthosszakat befutó, egymást keresztező, kölcsönösen koherens sugárnyaláb-párt hoz létre. Az elektroforézis cella arany elektródái között az elektromos mezőben mozgó részecskék a fotonokkal ütköznek és a mozgás irányától függően megváltoztatják a lézerfény frekvenciáját (Doppler-eltolódás). Az eltolódás mértékéből a részecskék sebessége, a cellában bekövetkező potenciálesés ismeretében pedig az elektroforetikus mobilitás kiszámítható.

# 3.3.8 UV/VIS- abszorpciós spektrofotometriás mérések

Az UV/VIS spektrofotometriás mérések során az Au- tartalmú kompozit filmek szintézisét üveglapon hajtottam végre azzal a módszerrel, amit az elektródák szintézisénél (3.2.5. fejezet) feltüntettem. A mérés során háttérként a fedetlen üveglap spektrumát használtam. Az arany tartalmú vékony film nanokompozitok abszorpciós spektrumait egy Ocean Optics USB2000 típusú diódasoros, optikai szálas spektrofotométerrel vettem fel 400-850 nm-es tartományban.

# 3.3.9 Elektromos- vezetőképesség mérések

A vezetőképesség- mérések kivitelezése során a vékonyréteg nanokompozitokat tartalmazó interdigitális mikroelektródokat egy Keithly 2400 típusú multiméterhez csatlakoztattam. Ezt követően az elektródokat desztillált vízbe helyeztem, majd állandó, 0,5 V-os feszültség mellett mértem a filmek vezetését 25, ill. 50 °C-on. Egyes filmek vezetését a hőmérséklet függvényében is meghatároztam úgy, hogy a mérés közben fokozatosan emeltem a közeg hőmérsékletét (~ 1 °C/perc), miközben a kapott vezetési értékeket regisztráltam.

## 3.3.10 Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) mérések

Az elektronmikroszkópos vizsgálatokat egy Philips CM-10 típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal végeztem 100 kV-os gyorsítófeszültséget alkalmazva. A mérések az SZTE Orvostudományi Kar, Anatómia és Patológiai Tanszék Elektronmikroszkópos Laboratóriumában történtek. A mérések kivitelezése előtt az Au tartalmú filmeket ugyanúgy szintetizáltam a készülék mintatartó gridjén, ahogy azt a 3.2.5. fejezetben az interdigitális elektródákon bemutattam.

# 4. Eredmények és értékelésük

#### 4.1 A gélek összetételének vizsgálata

# 4.1.1 Raman- spektroszkópiás mérések

A polimer minták összetételének vizsgálatát korábban, a 3.3.1 pontban leírtak szerint hajtottam végre. A **8. ábrán** a monomerek Raman spektrumait tüntettem fel. A Raman-spektrumok értékelését –lévén, hogy ezek érzékenyebbek a szimmetrikus rezgésekre– a polimerizáció igazolására használtam, a polimerek, ill. kopolimerek funkciós csoportjainak vizsgálatára a következő pontban tárgyalásra kerülő IR-abszorpciós méréseket végeztem. Látható, hogy mindhárom görbénél 1630 cm<sup>-1</sup> körül megjelenik egy éles csúcs. Ez a CH=CH kötésre jellemző vegyértékrezgés.



8. ábra. A monomerek Raman- spektrumai

A **9. ábrán** a polimerek és kopolimerek Raman spektrumait mutatom be. Megfigyelhető, hogy a monomerek kettős kötéseire jellemző abszorpciós csúcsok minden polimer, ill. kopolimer esetében eltűntek, ugyanakkor minden minta esetében megjelent egy újabb csúcs 2920 cm<sup>-1</sup> és 1445 cm<sup>-1</sup> körül. Ez a C-H kötés szimmetrikus vegyértékrezgésének, ill. a –CH<sub>2</sub>- csoport rezgésének tulajdonítható. Így tehát a reakciók során a monomerek CH=CH kötései átalakultak C-H, ill. –CH<sub>2</sub>- kötéssé, azaz végbement a polimerizáció.



9. ábra. A polimerek és kopolimerek Raman- spektrumai

# 4.1.2 IR-spektroszkópiás mérések

A **10. ábrán** a monomerek, még a **11. ábrán** a belőlük szintetizált polimerek és kopolimerek IR spektrumai láthatók. A spektrumok összehasonlítása, ill. értékelése során jelen esetben is a monomerek kettős kötéseinek eltűnését, valamint a különböző funkciós csoportokra jellemző csoportrezgések meglétét vizsgáltam az adott monomer(ek)ből szintetizált polimerekben és kopolimerekben.

A monomerek spektrumaiból (**10. ábra**) látható, hogy mindhárom monomer esetében megjelenik egy- egy éles csúcs 1620 cm<sup>-1</sup> körül, ill. 1675 cm<sup>-1</sup> körül, melyek a CH=CH kötés rezgésének, ill. a C=O kötés rezgésének tulajdonítható. A NIPAAm- ra jellemző izopropil csoport rezgése 2884 cm<sup>-1</sup>- nél, az AAm- ra jellemző N-H rezgés, ill. -NH<sub>2</sub> rezgés 3203 cm<sup>-1</sup>- nél és 1134 cm<sup>-1</sup>- nél, még az AAc- ra jellemző O-H rezgés 2800 és 3200 cm<sup>-1</sup> között található. A későbbiekben ezek lesznek azok a jellemző csoportfrekvenciák, melyeket a polimerek, ill. kopolimerek azonosítására használtam.

A **11. ábrán** a háromféle monomerből szintetizált polimerek és kopolimerek IR spektrumai láthatók. Megállapítható, hogy minden minta esetében csúcs található 2975 cm<sup>-1</sup>- körül, ill. 1300 cm<sup>-1</sup> körül, melyek a polimer láncok váltakozó  $-CH_2$ -, ill. -CH- csoportjainak tulajdoníthatók. Az is látható, hogy a monomerek kettős kötéseire jellemző csúcsok (1620 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> körül) intenzitása vagy teljesen eltűnt, vagy jelentősen lecsökkent. A fenti eredmények azt jelzik, hogy a polimerizációs reakciók során kialakult a térhálós szerkezet.



10. ábra. A monomerek IR- spektrumai



11. ábra. A polimerek és kopolimerek IR- spektrumai

A NIPAAm tartalmú polimer [poli(NIPAAm)] és kopolimerek [poli(NIPAAm-co-AAm) és poli(NIPAAm-co-AAc)] esetében mindig megfigyelhető az izopropil csoportra jellemző csúcs 2890 cm<sup>-1</sup> körül.

Az AAm alapú polimernél [poli(AAm)] és kopolimereknél [poli(NIPAAm-co-AAm), és poli(AAm-co-AAc)] minden minta esetében megjelenik az N-H kötésre jellemző csúcs 3205 cm<sup>-1</sup> körül, ill. az –NH<sub>2</sub> csoportra jellemző csúcs 1140 cm<sup>-1</sup> körül.

Minden minta esetében csúcs található 1710 cm<sup>-1</sup>-nél, mely a C=O kötés rezgésére jellemző, ezenkívül az AAc alapú polimer [poli(AAc)] és kopolimerek [poli(NIPAAm-co-AAc) és poli(AAm-co-AAc)] esetében csúcs található 2800 és 3200 cm<sup>-1</sup> között, mely az O-H kötésre jellemző.

# 4.2 A polimerizációs körülmények optimalizálása gravimetriás hozammérések alapján

# 4.2.1 Hőpolimerizáció

Ebben a fejezetben a gélek előállítása során alkalmazott kétfajta (foto-, ill. hő) polimerizációs eljárás optimális paramétereit (iniciátor, ill. akcelerátor koncentráció és polimerizációs idő) adtam meg a 3.3.2 pontban ismertetett gravimetiás hozammérések alapján.

Első lépésben a hőpolimerizáció során használt iniciátor (KPS) és akcelerátor (TEMED) optimális koncentrációját határoztam meg. A KPS-TEMED redoxpár működési mechanizmusát a **12 A. ábrán** tüntettem fel.



12. ábra. A hő- (A), ill. a fotopolimerizációs (B) mechanizmus AAm példáján bemutatva

Látható, hogy a polimerizáció lejátszódásához szükséges (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>•) gyököket a KPS szolgáltatta, a TEMED a gyökök képződését segíti elő. A kísérlet során változtattam a monomerek anyagmennyiségére vonatkoztatott KPS és TEMED mennyiségét. Első lépésben állandó TEMED koncentráció (0,05 mol%) mellett változtattam a KPS mennyiségét  $10^{-5}$  és  $10^{-2}$  mol% között, még a második részében állandó KPS koncentráció ( $10^{-3}$  mol%) mellett a TEMED mennyiségét változtattam  $10^{-4}$ - $10^{-1}$  mol% tartományban. Így a kísérlet első részében az optimális KPS, még a második részében az optimális TEMED koncentrációt kaptam meg.

A **13 A. ábrán** az állandó TEMED, változó KPS koncentráció mellett meghatározott hozamokat tüntettem fel a KPS koncentrációjának függvényében. Látható, hogy alacsony 10<sup>-5</sup> mol- os KPS koncentráció mellett csak a NIPAAm térhálósodott, az is csak alacsony (3,38%- os) hozammal. Az AAm és az AAc polimerizálódásához min. 10<sup>-4</sup> mol- os KPS koncentráció kellett. Tovább növelve az iniciátor koncentrációját, 10<sup>-3</sup> mol- nál az AAm 87,9; a NIPAAm 85,92; még az AAc 80,81%-os hozammal polimerizálódott. Ennél magasabb koncentrációnál az AAc már nem polimerizálódott, valamint az AAm és a NIPAAm polimerizációs hozama sem mutatott jelentős növekedést.



**13. ábra.** A hőpolimerizáció során használt KPS (A.) és TEMED (B.) koncentrációjának optimalizálása (T<sub>p</sub>=60 °C)

A **13 B. ábrán** a TEMED koncentráció változtatásának hatását mutatom be a polimerizációs hozamokra állandó (0,001 mol%) KPS koncentráció mellett. Az ábrából látható, hogy már alacsony (10<sup>-4</sup> mol-os) TEMED koncentrációnál is viszonylag magas hozamokkal

polimerizálódtak a minták: az AAc esetében 75,1%, még a NIPAAm-nál 80,5%, ill. az AAmnál 84,2% ez az érték. Az is látható, hogy tovább növelve a TEMED koncentrációját kb.  $6,65*10^{-3}$  mol% mennyiségik növelhetők a polimerizációs hozamok, e fölött már nem érhető el jelentős változás, sőt az AAc  $10^{-2}$  mol% koncentráció felett már nem is polimerizálódik.

A fentiek tükrében, -ill. figyelembe véve a minták későbbi egészségügy felhasználását- az optimális KPS koncentrációját 7,5\*10<sup>-4</sup> mol%-ban, még a TEMED koncentrációját 6,65\*10<sup>-3</sup> mol%-ban állapítottam meg. Az, hogy a polimerizációs hozamokat elsősorban a KPS mennyisége határozza meg, annak tulajdonítható, hogy belőle képződik a polimerizációhoz szükséges ( $SO_4^{-}$ ) gyök, a TEMED csak a gyök képződését segíti elő. Az AAm és az AAc esetén 10<sup>-4</sup> mol%-os tartomány alatt is végbement a polimerizáció, de az alacsony hozamoknak köszönhetően a minták vizsgálata nem volt elvégezhető. A továbbiakban mindig ezt az iniciátor és akcelerátor mennyiséget alkalmaztam a minták hőpolimerizációja során.

A **14. ábrán** a hőpolimerizáció során elért hozamokat tüntettem fel a polimerizációs idő függvényében. A KPS, ill. a TEMED koncentrációi a **13. ábrán** optimalizált mennyiségek voltak. Látható, hogy az AAm, NIPAAm, ill. NIPAAm-AAm alapú gélek esetében már egy perc polimerizációs idő elteltével is magas hozamok érhetőek el és 30 perc elteltével már nem nőttek a mért hozamok.



14. ábra. A hőpolimerizáció során mért hozamok a polimerizációs idő függvényében

Ekkor a poli(NIPAAm) 84,5%, a poli(NIPAAm-co-AAm) 90,4%, még a poli(AAm) 99,3%os hozammal polimerizálódott. Az AAc tartalmú géleknél viszont egyrészt több idő kell a polimerizáció beindulásához, másrészt ezeknél a polimereknél a hozamok is kisebbek. Az AAc esetében pl. 75 perc elteltével is csak mindössze 37,6%- os hozam volt elérhető, bár utána exponenciálisan nőtt az idővel. Az AAc alapú gélek esetében mért kisebb hozamok, ill. magasabb polimerizációs idők valószínűsíthető oka, hogy a nitrogén tartalmú monomerek esetén (NIPAAm és AAm) az amid csoport H- donorként működik és ezáltal co- iniciátorként vesz részt a folyamatban, még az AAc esetében lévén, hogy nem tartalmaz –NH, vagy -NH<sub>2</sub> csoportot- ez nem megy végbe [134].

#### 4.2.2 Fotopolimerizáció

A különböző összetételű géleket fotopolimerizációs úton is előállítottam a 3.2.3.2 pontban leírt módon. Jelen fejezetben azt határoztam meg, hogy az adott fotoiniciátor (Irgacure 651) milyen hatással van a polimerizáció mechanizmusára a gélek estén. Ekkor a polimerizációt iniciáló metil- gyököket (•CH<sub>3</sub>) a fotoiniciátor, ill. az UV- fény kölcsönhatása szolgáltatja (**12 B. ábra**). A fotoiniciátor a fénnyel kölcsönhatva gerjesztett állapotba jut, majd hasad és metil-gyököt képez. A keletkezett gyök iniciálja a polimerizációs folyamatot. A fotopolimerizációkat Irgacure 651 fotoiniciátor használatával végeztem. A fotoiniciátor koncentrációja 0; 0,01; 0,1 és 1 mol% volt a monomerek mennyiségére vonatkoztatva. [megj.: mivel az Irgacure 651 hidrofób, ezért az iniciátort etanolban oldottam (5%- os oldat), majd ebből adtam a fent említett koncentrációknak megfelelő mennyiségeket a monomer-térhálósító elegyhez].

A **15 A. ábrán** a polimerizációhoz szükséges időket tüntettem fel a fotoiniciátor koncentrációjának függvényében. Látható, hogy NIPAAm és AAm esetében fotoiniciátor használata nélkül is végbement a polimerizáció, de csak hosszú besugárzási idő, 30 és 60 perc alatt. Az AAc nem polimerizálódott iniciátor nélkül. Ha növeltem az Irgacure koncentrációját (0,01 és 0,1 %), a polimerizációs idők jelentősen lecsökkentek: NIPAAm és AAm esetében 1-1 perc, még AAc esetében 5, ill. 10 perc. Az 1%- nyi iniciátort tartalmazó minták esetén a NIPAAm 1 perc alatt, az AAm 90 perc alatt, még az AAc egyáltalán nem polimerizálódott. A fent leírtak tükrében megállapítható, hogy az iniciátor koncentrációját tekintve mindhárom monomer esetében a 0,01%- nyi fotoiniciátor koncentráció az optimális.

A **15 B. ábrán** ugyanezen minták polimerizációs hozamait tüntettem fel az iniciátor mennyiségének függvényében. A polimerizációs idő NIPAAm, ill. AAm esetében 1 perc, még AAc esetében 5 perc volt. Látható, hogy a hozamokat tekintve is a 0,01 %- nyi iniciátor

koncentráció a legoptimálisabb, ekkor az AAm 98,5; a NIPAAm 83,2; még az AAc 80,3 %- a polimerizálódott. (megj.: az 1% iniciátort tartalmazó AAm alapú minta mechanikai állapota annyira rossz volt, hogy a mérés során szétesett, így azt nem tudtam számszerűsíteni).



**15. ábra.** A fotoiniciátor (Irgacure 651) koncentrációjának hatása a polimerizációs időkre (A), ill. a polimerizációs hozamokra (B) (λ=250-600 nm)

A **16. ábrán** a gravimetriásan mért hozamokat ábrázoltam a polimerizációs idők függvényében. A fotoiniciátor mennyisége minden minta esetében az előbb megállapított 0,01% volt.



16. ábra. A fotopolimerizáció során mért hozamok a polimerizációs idő függvényében

Látható, hogy a NIPAAm, NIPAAm- AAm és AAm alapú gélek már egy perc után polimerizálódtak, még az AAc tartalmú gélek [(poli(AAc), poli(NIPAAm-AAc) és poli(AAm-AAc)] minimális polimerizációs ideje 5 perc volt. Az is megállapítható, hogy a mért hozamok telítési görbe jellegűek és az optimális polimerizációs idő 30 percben állapítható meg, ezt követően egyedül az AAc esetében nőtt a mért hozam. A legnagyobb hozammal az AAm, ill. az AAm-AAc monomerek polimerizálódtak (92%), majd ezeket követi a NIPAAm-AAm (87,8%), a NIPAAm-AAc (84,7%), a NIPAAm (82,8%) és az AAc (81,4%).

# 4.2.3 A hő, ill. fotopolimerizációs hozamok összehasonlítása

A **17. ábrán** a különböző géltípusok esetén mért maximális hozamokat ábrázoltam, összehasonlítva a kétfajta polimerizációs eljárás hatásfokát. Megállapítható, hogy a legtöbb esetben nincs jelentős eltérés a kétfajta polimerizációs eljárás által kapott minták kitermelésében. A fotopolimerizáció alkalmazása különösen az AAc alapú gélek [poli(AAc), poli(NIPAAm-AAc) és poli(AAm-AAc)] esetében eredményezett nagyobb hozamokat.



17. ábra. A kétfajta polimerizációs eljárás során mért hozamok összehasonlítása

A poli(AAc) esetében pl. a hőpolimerizáció során elért maximális hozam 76,5 %, még a fotopolimerizáció során ez az érték 82,6 %. A poli(NIPAAm-co-AAc) gél esetében pedig a

fotopolimerizáció kb. 6%- al magasabb kitermelést eredményezett, mint a hőpolimerizáció. Egyedül a poli(AAm) alapú gélek esetében figyelhető meg, hogy a hőpolimerizáció magasabb hozamot eredményezett (99,8%), de jelen esetben is a fotopolimerizációval elért hozam több mint 92%.

A fejezetben leírtak alapján megállapítható, hogy a hőpolimerizáció során alkalmazott KPS és TEMED optimális mennyisége 7,5\*10<sup>-4</sup>, ill. 6,65\*10<sup>-3</sup> mol%. A polimerizációs időket tekintve, a NIPAAm, ill. az AAm tartalmú minták esetében 30 percben állapítható meg az optimális besugárzási idő, még az AAc alapú géleknél ez az érték 120 perc. Fotopolimerizáció esetén az optimális iniciátor mennyiség 0,01 mol%, még az optimális polimerizációs idő 30 perc.

# 4.3 Röntgendiffrakció

## 4.3.1 Töltőanyagok

A gélek töltőanyagaként szolgáló agyagásványok, ill. a kompozitok szerkezetének jellemzésére röntgen-diffrakciós méréseket végeztem a 3.3.3 pontban leírtak szerint.

A hidrofóbizált töltőanyagok röntgen-diffrakciós jellemzésénél a különböző agyagásványok bázislap-távolságait használtam. A **18 A. ábrán** a gélek töltőanyagaként használt agyagásványok röntgen- diffraktogramjait tüntettem fel.



**18. ábra.** Az eltérő hidrofilitású töltőanyagok röntgen- diffraktogramjai (A), ill. a bázislap- távolság alakulása a szénlánc- hossz függvényében (B)

Az ábrából látható, hogy a hidrofóbizált agyagásványok diffrakciós csúcsai minden esetben alacsonyabb szögeknél találhatók a tiszta montmorillonitra mért csúcsnál. Ez jelzi, hogy a kationcsere lejátszódása során az alkil- amin láncok delaminálták a szilikát rétegeket. A **18 B. ábrán** a diffrakciós csúcsok helyzetéből meghatározott bázislap- távolságok (d<sub>L</sub>) láthatók a hidrofóbizálásra használt szénlánc- hosszak függvényében. A tiszta montmorillonitra mért érték 11,8 Å, majd ezt követi rendre a C<sub>4</sub>- (12,6 Å), C<sub>8</sub>- (12,76 Å), C<sub>12</sub>- (13,05 Å), C<sub>16</sub>-, (13,6 Å) és C<sub>18</sub>- (13,71 Å) montmorillonit. Megállapítható, hogy a növekvő szénláncok növekvő bázislap- távolságokat eredményezetek. A továbbiakban a gélek töltőanyagaként csak a Na-, C<sub>4</sub>-, C<sub>12</sub>- és C<sub>18</sub>-montmorillonitot használtam fel. A görbe alakja az alkil- láncok rétegen belüli orientációjának köszönhető, melyet megszab a rétegek kationcsere- kapacitása, a hidrofóbizálásra használt tenzid mennyisége, valamint a szénlánc- hossz is [94]. A fentieknek megfelelően az alkil- láncok elhelyezkedhetnek a rétegekkel párhuzamosan, ill. szöget bezárva, valamint monoréteges, ill. biréteges formában is.

# 4.3.2 Kompozitok

Röntgen-diffrakciós mérésekkel bizonyítottam, hogy a töltőanyagot tartalmazó kompozitok szintézise során a kialakuló polimer- láncok behatolnak a rétegek közé és delaminálják a szilikát- blokkokat: ha a szilikát rétegekre jellemző diffrakciós csúcsok alacsonyabb szögtartományok felé tolódnak -azaz nőnek a bázislap- távolságok-, interkalációs kompozitokat kapunk. Ez a szerkezet jellemző pl. a 10 m/m% C<sub>4</sub>- mont. töltőanyag tartalmú poli(NIPAAm) alapú mintára (**19. ábra**). Az ábrából látható, a töltőanyagot nem tartalmazó polimer nem ad diffrakciós csúcsot, valamint hogy a C<sub>4</sub>-montmorillonitra jellemző diffrakciós csúcsot szi szerkezet interkalációját követően 7,22 °-ról 6,08 °-ra csökkent.

Amennyiben a szilikát rétegek teljesen és egyformán diszpergálódnak a kialakuló polimertérhálóban, a jellemző diffrakciós- csúcsok eltűnnek, exfoliációs nanoszerkezet alakul ki. Ilyen szerkezetet ad pl. a 25 m/m% Na- mont. tartalmú poli(NIPAAm-co-AAm) alapú kompozit (**20. ábra**). Itt is megfigyelhetjük, hogy a töltőanyagot nem tartalmazó polimerre nem mérhető diffrakciós csúcs, viszont a 7,06 °-nál, a Na-montmorillonitra jellemző csúcs az exfoliációt követően teljesen eltűnt.



19. ábra. Egy tipikus interkalációs kompozit röntgen- diffraktogramja (10 m/m% C<sub>4</sub>-mont. tartalmú poli(NIPAAm) alapú gél)



**20. ábra.** Egy tipikus exfoliációs kompozit röntgen- diffraktogramja (25 m/m% Na-mont. tartalmú poli(NIPAAm-co-AAm) alapú gél)

#### 4.4 Duzzadási tulajdonságok

# 4.4.1 A kétfajta polimerizációs eljárás során kapott minták duzzadásának összehasonlítása

A hidrogélek víztartalma, ill. azok meghatározása alapvető fontosságú a későbbi felhasználásukat tekintve. Ennek legegyszerűbb módja a 3.3.4 pontban ismertetett gravimetriás módszer, a minták duzzadásfokát az ott leírt D (g/g) mérőszámmal jellemeztem. Első lépésben azt határoztam meg, hogy van-e különbség a hő-, ill. a fotopolimerizáció során előállított minták duzzadása között.

A **21. ábrán** a hő-, ill. a fotopolimerizációs eljárással kapott polimerek és kopolimerek duzzadásait hasonlítottuk össze ugyanazon minták esetén. Megállapítható, hogy a duzzadási értékekben jelentős eltérés csak a NIPAAm tartalmú minták [poli(NIPAAm), poli(NIPAAm-AAm) és poli(NIPAAm-AAc)] esetében van. Itt a fotopolimerizációval szintetizált minták jobban duzzadnak, mint a hőpolimerizáció során nyert minták.



21. ábra. A hő-, ill. a fotopolimerizáció során kapott minták duzzadásának összehasonlítása

A legnagyobb eltérés a poli(NIPAAm) esetében tapasztalható, itt a fotopolimerizáció során nyert minta több mint 45 %- al jobban duzzadt, mint a hőpolimerizáció során kapott minta. Ennek magyarázata, hogy a hőpolimerizáció során a mintákat 60 °C- on polimerizáltam, azaz a NIPAAm-ra jellemző alsó kritikus szételegyedési hőmérséklet (~31 °C) felett. Így olyan mintákat kaptam, melyek eltérő hidrofilitású heterogenitásokat tartalmaznak [39]. A

polimerizációs hőmérséklet emelésével egyre több lesz a gélmátrixban a hidrofób tulajdonságú hely. Így a polimerizációs hőmérséklet emelkedésével nő a kapott gél hidrofóbitása, azaz kevésbé duzzad. Az AAm, ill. az AAc alapú minták esetében a kétfajta polimerizációs eljárással előállított mintákra mért duzzadási értékekben nem figyelhető meg jelentős eltérés. Ennek oka, hogy egyik monomerre (és a belőlük szintetizált polimerre) sem jellemző a hőmérséklet hatására létrejövő fázisátalakulás.

# 4.4.2 Duzzadások különböző alkoholokban

A polimerizációs reakciók során kapott eltérő összetételű polimerek (**6. ábra**) az eltérő hidrofilitásnak köszönhetően különböző polaritású közegekben különböző mértékben duzzadnak. Ennek bemutatására a **22. ábrán** a különböző hidrofilitású poli(NIPAAm-co-AAm) alapú gélek duzzadását tüntettem fel különböző hidrofilitású alkoholokban. A különböző szénlánc hosszúságú alkoholokban a lánc hosszának növekedésével csökken a polaritás, azaz nő a hidrofóbitás.

Mivel a 4.4.1 pontban bemutatott desztillált vizes duzzadási vizsgálatok azt mutatták, hogy poli(NIPAAm) esetében a szintézis fajtája hatással van a kapott gél hidrofóbitására, így megvizsgáltam mind a hőpolimerizáció, mind a fotopolimerizáció során kapott gél alkoholos duzzadását is.

Az ábrából látható, hogy a desztillált vízben -a hidrofilitási sornak megfelelően- leginkább a poli(AAm) duzzad (32,3 g/g), majd ezt követi a kopolimer (27,2 g/g), végül a leginkább hidrofób poli(NIPAAm) (7,2 g/g). Metanolban és etanolban –melyek még poláros oldószerek-fordított duzzadás figyelhető meg a vizes közeghez képes: leginkább a poli(NIPAAm) duzzad (16,7 g/g metanolban és 14,9 g/g etanolban), majd ezt követi a kopolimer (12,7 g/g metanolban és 5,2 g/g etanolban), a hidrofil poli(AAm) már metanolban sem mutat duzzadást. Nagyobb szénlánc tartalmú alkoholokban (PrOH, BuOH és HptOH) a hidrofób poli(NIPAAm) még jól duzzad (12,8 g/g propanolban, 12,1 g/g butanolban és 6,8 g/g heptanolban), a kopolimer és a poli(AAm) már egyáltalán nem mutat térfogat-növekedést. Poli(NIPAAm) esetében a fotopolimerizációval előállított minták duzzadása desztillált vízben a legnagyobb (10,5 g/g), majd az alkoholokban, mint desztillált vízben.

Tovább növelve a duzzasztó közeg hidrofóbitását, a gélek duzzadását más, szerves oldószerekben (toluol, hexán, ciklohexán, aceton) is megvizsgáltam. A minták egyike sem

mutatott a szerves oldószerekben térfogat- növekedést. Így tehát megállapítható, hogy a minták inkább hidrofil tulajdonsággal bírnak és még a leginkább hidrofób poli(NIPAAm) is jobban duzzad vízben, mint szerves közegben.



22. ábra. Az eltérő hidrofilitású gélek duzzadása különböző hidrofilitású alkoholokban

#### 4.4.3 A monomer összetétel hatása a duzzadási tulajdonságokra

A 23. ábrán a polimerek és kopolimerek desztillált vízben mért duzzadási értékeit tüntettük fel különböző hőmérsékleteken. A duzzadási kísérletek során – a szélesebb hidrofóbicitás tartomány biztosítása miatt- a hőpolimerizáció során előállított mintákat használtam, a monomer/térhálósító arány minden esetben 200 mol% volt. Látható, hogy azoknál a kopolimereknél, amelyeknél hidrofób NIPAAm- monomert kopolimerizáltuk a hidrofil AAm (23 A. ábra), vagy AAc (23 B. ábra) monomerrel, a NIPAAm tartalom növekedésével csökken a duzzadás mértéke is. A két hidrofil monomer (AAm és AAc) kopolimerizációjából kapott minták esetében viszont az 50/50 mólarányú kopolimer jobban duzzad, mint a két tiszta (0/100 és 100/0 mólarányú) polimer (23 C. ábra). Magasabb NIPAAm tartalomnál (60- 70% felett) a monomer hőérzékeny tulajdonsága is megmutatkozik: 30 °C felett a minták 50%- al kevésbé duzzadnak, mint alacsonyabb hőmérsékleten (23 A. és 23 B. ábra). Magasabb AAm, ill. AAc (hidrofil monomerek) tartalomnál (65- 70% felett) a gélek duzzadása folyamatosan nő a hőmérséklet emelkedésével. Megállapítható tehát, hogy ha a kopolimerekben csökkentjük a hidrofil monomerek (AAm és AAc) móltörtjét a hidrofób monomerhez (NIPAAm) képest, akkor a deszt. vízben mért duzzadás mértéke eltérő módon

változik a gél hidrofil/hidrofób arányának függvényében (**23 A. és B. ábra** összehasonlítása).

A poli(NIPAAm-co-AAm) alapú kopolimerek esetében (**23 A. ábra**) a 100% AAm alapú gél száraz tömege 30- 50- szeresére duzzadt a hőmérséklettől függően. A 100/0- 80/20 AAm/NIPAAm tartományban a duzzadás mértéke –hőmérséklettől függően- 16,8 g/g- al csökken, majd a 20/80- 50/50 moltartományban lineáris marad. Ebben a tartományban a görbék párhuzamos lefutásúak, azaz a megemelt hőmérséklet egyenlő mértékben növeli a minták duzzadását. Az ezt követő 50/50- 20/80 mólarányú tartományban további 16,5 g/g- al csökken a gélek duzzadása. Ha összevetjük a görbék két végpontját, azaz a tiszta AAm és tiszta NIPAAm- alapú polimer duzzadását, megállapíthatjuk, hogy az AAm alapú gél száraz tömege 30- 50- szeresére, még a NIPAAm alapú gél 6-12- szeresére duzzad, hőmérséklettől függően. A NIPAAm termoszenzitív tulajdonsága 70% NIPAAm tartalomtól válik meghatározóvá: ezen minták kétszer jobban duzzadnak 25, ill. 30 °C- on, mint magasabb hőmérsékleten.

A poli(NIPAAm-co-AAc) alapú kopolimereknél (**23 B. ábra**) a 100% AAc alapú polimer 35-73- szeresére duzzad a hőmérséklettől függően. A NIPAAm mólarányának növelése duzzadás csökkenését eredményezi. A 100/0- 80/20 AAc/NIPAAm mólarányú tartományban a gélek duzzadás- csökkenése erősen hőmérséklet-függő: magasabb hőmérsékleteken (40 °C) a csökkenés mértéke 30 g/g, még 25 °C- on mindössze 2 g/g. Megállapíthatjuk, hogy a nagyobb AAc (80/20 AAc/NIPAAm mólarány) tartalom nagyobb mértékben hat a duzzadás hőmérséklet- függésére, majd 20% NIPAAm tartalom felett a görbék párhuzamos lefutásúak lesznek. A 80/20 AAc/NIPAAm mólaránytól kezdve viszont lineáris a csökkenés és megállapítható, hogy 10%- os mólarány változás a hidrofób NIPAAm monomer javára átlagosan 10 g/g- nyi duzzadás-csökkenést eredményez. A NIPAAm- monomer termoszenzitív hatása jelen esetben is 70 mol% NIPAAm- tartalomnál válik meghatározóvá, de ezen kopolimerek esetében a magasabb hőmérséklet nincs olyan nagy hatással a duzzadás mértékére, mint a NIPAAm- AAm alapú mintáknál. Még az előző esetben a gélek 25- 30 °Con kétszer jobban duzzadnak, mint magasabb hőmérsékleten, addig a második esetben az eltérés mindössze 50%.

Ha a két hidrofil AAm és AAc monomer kopolimerizációjából kapott minták poli(AAm-co-AAc) duzzadását vizsgáljuk a komponensek összetételének függvényében, megállapíthatjuk, hogy a legjobban azok a gélek duzzadnak, melyek 50- 50 mol%- ban tartalmaznak AAm és AAc monomert is (**23 C. ábra**).



**23. ábra.** A monomer- összetétel hatása a kopolimerek duzzadási tulajdonságaira A, poli(NIPAAm-co-AAm), B, poli(NIPAAm-co-AAc) és C, poli(AAm-co-AAc) gélek esetében

Ezen összetételnél a kopolimer duzzadása -hőmérséklettől függően- 110-, ill. 220- szorosa a minta száraz tömegének. Amint valamelyik monomer mólaránya megnő a mintában, a duzzadás mértéke is csökken. Az is észrevehető, hogy az 50- 50 mol%- os összetételnél nő a görbék távolsága is, azaz a megemelt hőmérsékletnek köszönhető duzzadás- növekedés ennél az összetételnél a legnagyobb. Mivel ezen gélek nem tartalmaznak NIPAAm- monomert, a görbék mindvégig párhuzamos lefutásúak és a hőmérséklet növekedésével nő a duzzadás mértéke is.

Mivel a későbbiekben a minták további vizsgálatát szobahőmérsékleten végeztem, a 24. ábrán külön ábrázolva feltüntettem a 25 °C-on mért duzzadásokat a monomer összetétel függvényében, hogy ezáltal lehetővé tegyem a különböző méréstechnikák által kapott

eredmények összehasonlítását. A fenti eredmények birtokában olyan gélek állíthatók elő, melyeknek duzzadása pontosan szabályozható a monomer- összetétellel



24. ábra. A monomer- összetétel hatása a gélek duzzadására 25 °C- on

# 4.4.4 A hőmérséklet hatása a duzzadásra

A **25.** ábrán a gélek duzzadását ábrázoltam a hőmérséklet függvényében. Látható, hogy a termoszenzitív poli(NIPAAm) duzzadási maximuma 31 °C- nál található, majd magasabb hőmérsékleteken a gél kollapszál. Ez a hőmérséklet hatására létrejövő kollapszus jól ismert és tanulmányozott az irodalomban [13, 24, 34, 35, 36]. Ha a NIPAAm monomert 50-50 mol%ban AAm-al, vagy AAc-al kopolimerizáljuk, azaz növeljük a kopolimer hidrofilitását, a minták duzzadása már folyamatosan emelkedik a hőmérséklettel és a kopolimer már nem mutatja a NIPAAm- ra jellemző kollapszust. Az ábrán fentről lefelé haladva csökken a gélek hidrofilitása. A görbék meredeksége egyre inkább nő a hidrofilitással, ami azt jelzi, hogy minél inkább hidrofil a gél, a hőmérséklet emelése annál nagyobb duzzadást eredményez. Ez azzal magyarázható, hogy a megemelt hőmérséklet egyre inkább kitágítja a polimer- térhálót, így egyre több hidrofil funkciós csoport lesz hozzáférhető a vízmolekulák számára, ami nagyobb duzzadást von maga után.



25. ábra. A gélek duzzadásának hőmérséklet- függése

# 4.4.5 A monomer/térhálósító arány hatása a duzzadásra

A minták víztartalma, azaz a gélek duzzadása a monomer/térhálósító arány változtatásával is befolyásolható. Ha csökkentjük a keresztkötések számát, nagyobb duzzadást érhetünk el. A **26. ábrán** a három különböző monomer polimerizációjával kapott, eltérő térhálóssági fokú polimerek duzzadási (D) értékeit ábrázoltam a monomer/ térhálósító (M/C) arány függvényében.

A NIPAAm- alapú gélek esetében látható, hogy a növekvő M/C arány nem okoz jelentős változást a duzzadási értékekben, a vizsgált M/C tartomány (=50- 1500) két végpontján a duzzadás- eltérés mindössze 40%. Ennek oka lehet, a polimer viszonylag hidrofób jellege, mely azt eredményezi, hogy a polimer váz eleve kevés vizet köt meg és azt is gyenge kölcsönhatással. Ezt bizonyítják az alacsony duzzadási (D= 6,9-9,4 g/g) értékek is.

A poli(AAm) gélek esetében a növekvő M/C arány egyértelműen a duzzadás növekedését eredményezi. Látható, hogy az M/C=50 értéknél a száraz gél egy grammja 23,6 g víz felvételére képes, még az M/C=1500- as értéknél már 91,6 gramm vizet képes felvenni. Ennek oka a kevesebb keresztkötésnek köszönhető nagyobb duzzadó- képesség.



26. ábra. A térháló- sűrűség hatása a polimerek duzzadására (25 °C-on)

A keresztkötések számának csökkentése a gélek duzzadó- képességére az AAc alapú gélek esetén a legnagyobb, a görbe itt emelkedik a legnagyobb meredekséggel. Megfigyelhető, hogy az M/C=1500- as értéknél a minta több mint 220- szorosára duzzad, a duzzadt gélnek ekkor már csak 0,5%- a polimer váz, a többi víz. A nagy víztartalom az erősen hidrofil karboxil csoportoknak köszönhető.

Látható tehát, hogy minél inkább hidrofil a gél, a keresztkötések számának csökkentése annál inkább növeli a duzzadás fokát. A minták száraz állapotában –azaz a duzzadás előtt– a térhálóban erős intermolekuláris és/vagy polimer-polimer kölcsönhatások találhatók. Ezek a hidrofób, ill. hidrogén hidas kölcsönhatások ebből a szempontból további olyan erőknek tekinthetők, melyek összetartják a térhálót, így a tömbi polimer üveges állapotú. Vizes közegbe helyezve a géleket, a fent említett kölcsönhatások megszűnnek, ill. gyengülnek és a térhálót "csak" kovalens kötések tartják össze. Ezek száma tehát alapvetően megszabja a gélek maximális duzzadását. A másik fontos tényező a gél hidrofilitása, azaz, a térhálóban lévő funkciós csoportok. Mivel a poli(AAc) és a poli(AAm) jóval hidrofilebb, mint a poli(NIPAAm), ugyanazon keresztkötés-szám mellett jobban duzzadnak, mint a poli(NIPAAm).

# 4.4.6 A pH hatása a duzzadásra

A **27. ábra** a poli(NIPAAm), poli(AAm) és poli(AAc) gélek duzzadását szemlélteti a pH függvényében. Látható, hogy a különböző polimerek duzzadására eltérő hatással van a pH-változása.



27. ábra. A pH hatása a polimerek duzzadására (25 °C-on)

Még a NIPAAm- alapú minták gyakorlatilag minden pH tartományban 18- 20- szorosukra duzzadnak, addig az AAm, ill. a disszociábilis funkciós csoportokkal rendelkező AAc- alapú gélek duzzadása pH- függő.

Az AAm alapú gélek duzzadási maximuma pH=7-8- nál található és ennél az értéknél a száraz tömegére vonatkoztatva 58- szeresére duzzad. A legnagyobb pH- függést az AAcalapú gélek mutatják, ezek duzzadási maximuma –lévén, hogy polikarbonsav– a lúgos tartományban, pH=9-nél található és ennél a pH- értéknél a xerogél 1 g- ja 259 g vizet képes felvenni.

# 4.4.7 A NaCl hatása a gélek duzzadására

A **28. ábrán** a különböző polimerek és kopolimerek duzzadását hasonlítottam össze desztillált vízben és fiziológiás sóoldatban. Látható, hogy a sóoldatban mért értékek minden minta esetében elmaradnak a deszt. vízben mért értékekhez képest, amit a fiziológiás sóoldat töltésárnyékoló hatása okoz.



28. ábra. 0,9 m/m%-os NaCl hatása a gélek duzzadására

A mért különbségek azonban nagyban függnek a kopolimer fajtájától: a sótartalomra legkevésbé az AAm- alapú, még leginkább a NIPAAm, ill. az AAc tartalmú gélek érzékenyek: az előbbiek mindössze 13,8%- al duzzadnak jobban deszt. vízben, még az AAc alapú gélek esetében a deszt. vizes duzzadás közel hétszerese a sóoldatban mért értéknek. Ha az AAm- monomert AAc- al kopolimerizáljuk, a különbség majdnem eléri a tizenhétszeres értéket.

# 4.4.8 A töltőanyagok hatása a duzzadásra

A gélekbe szervetlen töltőanyagot eloszlatva, a kapott kompozit tulajdonságai jelentősen megváltoznak a kiindulási polimerhez képest [44, 60]. Hidrogélek esetében töltőanyagok alkalmazásával a duzzadás is befolyásolható [69, 73]. Jelen pontban az azonos kiindulási monomereket, de eltérő hidrofilitású töltőanyagokat tartalmazó minták duzzadási tulajdonságait mértem meg, arra keresve választ, hogy az eltérő hidrofilitású poli(NIPAAm), poli(AAm) és poli(AAc) gélek duzzadási tulajdonságaira milyen hatással vannak az eltérő hidrofóbitású, -különböző szénlánc hosszúságú ammónium ionokkal módosított montmorillonit- töltőanyagok (Na-, C<sub>4</sub>-, C<sub>12</sub>- és C<sub>18</sub>- mont.).

A **29** A. **ábrán** a leginkább hidrofób poli(NIPAAm) alapú kompozitok duzzadási tulajdonságait tüntettem fel. A kompozitok szintézise során olyan rendszereket hoztam létre, melyeknél változott mind a szerves (polimer váz), mind a szervetlen (anyagásványok)

anyagok mennyiség, minősége és aránya. Így a lehetséges intermolekuláris kölcsönhatások száma is többféle lehet: hidrofób-, elektrosztatikus- és hidrogén- hidas kölcsönhatások. A disszociábilis funkciós csoportok, valamit a töltéssel rendelkező rétegek között elektrosztatikus, valamit hidrogén- hidas kölcsönhatások működnek, még a polimer váz hidrofób részei és az organofilizált agyagásványok között hidrofób, ill. van der Waals kölcsönhatások alakulnak ki.



29. ábra. A töltőanyagok hatása a kompozitok duzzadási tulajdonságaira A, poli(NIPAAm), B, poli(AAm) és C, poli(AAc) gélek esetében, desztillált vízben, 25 °C-on

Az ábrából látható, hogy a töltőanyag tartalom mennyisége és minősége alapvetően megszabja a gélek duzzadási tulajdonságát: az értékek maximuma 5 m/m% töltőanyag

tartalomnál jelentkezik, majd magasabb töltőanyag koncentrációknál csökken. Azt is megállapíthatjuk, hogy poli(NIPAAm) esetében minél inkább hidrofób a töltőanyag, annál inkább fokozódik a duzzadás mértéke. Ennek valószínűsíthető oka, hogy a hidrofóbizált töltőanyagok a hidrofób szénláncokon keresztül kerülnek kölcsönhatásba a polimer váz hidrofób jellegű részeivel. Így a hosszabb felületi szénláncot tartalmazó montmorillonitok esetén, sztérikusan több hely marad arra, hogy a vízmolekulák behatoljanak a hidrofil csoportokhoz. Még rövidebb szénláncok esetén az agyagásvány- polimer váz kölcsönhatás sztérikus gátat jelent a behatoló víz számára. Haraguchi és mtrs. laponit tartalmú poli(NIPAAm) alapú gélek esetén bebizonyították, hogy a szintézis során a hidrofil KPS és TEMED, valamint a "dipoláros" NIPAAm monomer az agyagásványok felületén adszorbeálódnak és ott indul meg a polimerizáció [104]. A kialakuló polimer- agyagásvány kölcsönhatás olyan erős, hogy térhálósító használata nélkül is erős mechanikai szerkezettel rendelkező géleket szintetizáltak, ui. a polimer láncokat, ill. a kialakult térhálót a töltőanyagok lamellái tartották össze. Ha a polimerizációt hidrofóbizált töltőanyagokkal hajtjuk végre, a hidrofób felület miatt a monomerek nem tudnak az agyagásvány felületén adszorbeálódni, így lazább szerkezettel rendelkező géleket kapunk, melyek nagyobb duzzadást mutatnak. Feltételezhetően ez az oka a hidrofób töltőanyag tartalmú kompozitokra mért nagyobb duzzadási értékeknek.

A **29 B. ábrán** a hidrofil poli(AAm) alapú kompozitok duzzadási értékei kerültek ábrázolásra. Látható, hogy a töltőanyag tartalom alacsonyabb koncentrációkban átlagosan 23- 70%- al fokozza a duzzadás mértékét a töltőanyagot nem tartalmazó gélekhez képest, de eltérő mértékben: a hidrofil Na- mont. és a hidrofilitási sorrendben azt követő C<sub>4</sub>- mont. tartalmú kompozit duzzadási maximuma 1, még a hosszabb szénláncot tartalmazó kompozitok maximuma 5 m/m%- nál található. Azaz a szénlánc hosszának növekedésével a maximumok a magasabb töltőanyag koncentrációk felé tolódnak el. Ennek oka az lehet, hogy a Na-, ill. C<sub>4</sub>mont. esetében a töltőanyagok a polimer váz hidrofil amid csoportjai közelében helyezkednek el, ezért magasabb koncentrációban blokkolják a hozzáférhető helyeket a behatoló vízmolekulák számára. Liu, valamint Li és mtrs. munkájukban megállapították, hogy szmektit/poli(AAm), ill. laponit/poli(AAm) kompozitok esetén az agyagásványok felületi oxigén atomjai és a polimer váz amid csoportjai között hidrogén- hidas, ill. elektrosztatikus kölcsönhatások alakulnak ki [135, 136]. Ennek következménye, hogy ha növeljük a hidrofil töltőanyagok mennyiségét, egyre kompaktabb lesz a kompozit szerkezete, ezáltal csökken a duzzadás mértéke. A hosszabb szénláncú töltőanyagok inkább a hidrofób részek közelében találhatók, így nagyobb töltőanyag koncentrációnál is marad hely, hogy a behatoló vízmolekulák a hidrofil (amid, ill. agyagásvány) részekkel lépjenek kölcsönhatásba.

A **29 C. ábrán** a leghidrofilebb poli(AAc) alapú komozitok duzzadási értékeit tüntettem fel. A duzzadási értékeket figyelembe véve megállapíthatjuk, hogy jelen esetben is igaz, hogy a duzzadási maximumok az alacsonyabb töltőanyag koncentrációkban jelentkeznek és a szénlánc hosszának –azaz a hidrofóbitás– növekedésével csökken a duzzadás mértéke is. Az alacsonyabb töltőanyag koncentrációkban mért duzzadási értékek minden esetben meghaladják a töltőanyag toncentrációkban mért duzzadási értékeit. Látható, hogy 1 m/m% töltőanyag tartalomnál a Na-montmorillonitot tartalmazó kompozit mutatja a legnagyobb duzzadás-növekedést (52,4 g/g), majd a töltőanyag hidrofóbitásának növekedésével csökken ez az érték. Habár a negatív töltésű agyagásvány lamellái elvileg taszítják a disszociált karboxil csoportot tartalmazó poli(AAc)-ot, Tran és mtrs. dolgozatukban XPS mérésekkel bemutatták, hogy vizes környezetben a montmorillonit Na ionjai protonokra cserélődnek, és az így kialakuló felületi hidroxil csoportok hidrogén- hidas kölcsönhatásokat alakítanak ki a poli(AAc) karboxil csoportjaival [137]. Így tehát a Namontmorillonit rétegek jól diszpergálódnak a polimer- térhálóban és ez az oka a nagyfokú duzzadásnak.

# 4.5 Termoanalitikai vizsgálatok

## 4.5.1 A töltőanyagok eltérő hidrofilitásának bemutatása termoanalitikai módszerekkel

A 4.3.1 pontban bemutattam, hogy a hidrofóbizált töltőanyagok készítése során a mért bázislap-távolságok növekedtek az organofilizálásra használt tenzid szénláncának növekedésével, az előző, 4.4.8 pontban pedig láttuk, hogy az eltérő hidrofilitású töltőanyagok alapvetően megszabják a kompozitok duzzadási tulajdonságait. Jelen pontban a polimertöltőanyagként használt montmorillont, ill. organofilizált montmorillonitok eltérő hidrofilitású töltőanyagként használt montmorillont, ill.

Az azonos körülmények között duzzasztott töltőanyagok vízvesztését, valamint DTG görbéit a **30. ábrán** tüntettük fel. Megállapíthatjuk, hogy az ugyanolyan körülmények között duzzasztott töltőanyagok eltérő hidrofilitása a TG mérések során is megmutatkozik: a legtöbb vizet (86,9%-ot) a Na-m veszítette, majd ezt követi rendre a C<sub>4</sub>- (85,5%), C<sub>12</sub>- (74,6%) és a C<sub>18</sub>- (67,5%) montmorillonit. Tehát a csökkenő hidrofilitás egyértelműen kevesebb víztartalmat eredményezett. A DTG görbéből megállapíthatjuk, hogy a görbék maximuma a növekvő hidrofilitással egyre kisebb hőmérsékletek felé tolódik: a Na-mont. maximuma 112, a C<sub>4</sub>-mont.-é 100, a C<sub>12</sub>-mont.- é 94 és a C<sub>18</sub>-mont.-é 76 °C- nál található.



30. ábra. A Na-mont. és hidrofóbizált montmorillonitok TG% és DTG (jobb felső ábra) görbéi

Ezt a jelenséget a **31. ábrán** feltüntetett DSC mérések is igazolják. Az ábrából látható, hogy a legnagyobb csúcsot a leginkább hidrofil Na-mon. adta, majd ezt követi a C<sub>4</sub>, C<sub>12</sub> és C<sub>18</sub>-mont. Itt is megfigyelhető, hogy a növekvő hidrofilitással a csúcsok maximumai (ill. kezdő és végpontjaik) alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódnak. A DSC görbék integrálásából nyert deszorpciós entalpia értékeket a szénlánc hosszának (hidrofóbitás növekedésének) függvényében ábrázolva megállapíthatjuk, hogy a növekvő hidrofóbitással egyre kevesebb energia kell a töltőanyagok víztartalmának eltávolításához. A mért deszorpciós entalpia értékek a következők: 41,3 kJ/mol (Na-mont.), 39,4 kJ/mol (C<sub>4</sub>-mont.), 37 kJ/mol (C<sub>12</sub>-mont.) és 32,4 kJ/mol (C<sub>18</sub>-mont.). Tehát a növekvő hidrofilitás nagyobb víztartalmat és erősebb kölcsönhatásokat eredményez az alkalmazott töltőanyagok esetén. Megállapíthatjuk tehát, hogy az eltérő szénlánc- hosszúságú tenzidekkel szabályozható a kiindulási montmorillonit hidrofóbitása. Hasonló eredményre jutottak Picard és mtrs. is más tenzideket használva [67].





**31. ábra.** A töltőanyagok DSC- görbéi (bal alsó ábra), valamint a mért deszorpciós- entalpia értékek, a növekvő hidrofóbitás függvényében

# 4.5.2 A monomer- összetétel által megszabott deszorpciós entalpia értékek

Jelen pontban azt vizsgáltam meg, hogy az általam használt –különböző hidrofilitásúmonomerekből szintetizált gélek esetében monomer összetétel változtatása által megszabott hidrofilitás viszonyok hogyan befolyásolják a minták deszorpciós-entalpia értékeit. A **32. ábrán** a monomer összetétel által megszabott deszorpciós entalpia értékeket, valamint a poli(NIPAAm-co-AAm) gélek DSC görbéit (jobb felső ábra) tüntettem fel. A DSC görbékből látható, hogy a hidrofób poli(NIPAAm) esetében egyetlen endoterm csúcs jelenik meg 98 és 131 °C között, melynek maximuma 120 °C- nál található. Hasonlóan Kim és mtrs.- nak [105], valamint Agrawal és mtrs.- nak [138] módszeréhez, referenciaként felvettem a desztillált víz DSC- görbéjét is. A DSC görbék kiértékelése során a csúcs alatti területeket –azaz a deszorpciós entalpia értékeket– a duzzadási értékekből meghatározott víztartalomra vonatkoztattam. Ezáltal a kapott értékeket kJ/mol víz egységben adtam meg. A desztillált víz



párolgáshője 41,74 kJ/mol - nak adódott. (A víz párolgáshője 0 és 100 °C között 45 és 40,6 kJ/mol között változik.)

**32. ábra.** A poli(NIPAAm-co-AAm) alapú gélek DSC- görbéi (jobb felső ábra), valamint a deszorpciósentalpia értékek alakulása a monomer- összetétel függvényében.

Látható, hogy a poli(NIPAAm)- ra jellemző endoterm csúcs ugyanott található, mint a deszt. vízre jellemző csúcs, viszont ennek nagysága 98,41 kJ/mol - nak adódott. A két entalpia közötti különbség a polimer váz- vízmolekulák között kölcsönhatásnak tulajdonítható. Ha a növeljük a hidrofil AAm mólarányát a térhálóban, egyrészt egy újabb csúcs jelenik meg 75-80 °C körül, másrészt nő a deszorpciós- entalpia értéke [a poli(NIPAAm-co-AAm) gél esetében 99,4 kJ/mol - nak, még poli(AAm)-nál 113,3 kJ/mol -nak adódott]. Ez arra utal, hogy a hidrofil monomer arányának növekedésével egyrészt nő a hidrofil részek, ill. a vízmolekulák közötti kölcsönhatás mértéke, másrészt nő az olyan vízmolekulák száma is a polimer- vázban, mely nem közvetlenül a polimer hidrofil csoportjaihoz kötődnek. Ez eredményezi az alacsonyabb hőmérsékleten megjelenő újabb csúcsot. Yin és mtrs. is hasonló dolgot tapasztaltak kutatásaik során, azaz az általuk vizsgát hidrogél [poli(AAc-co-AAm)/O-karboximetil kitozán alapú interpenetrációs polimer] esetén is két csúcs jelent meg a DSC mérések

során, jelezvén, hogy a távozó víz eltérő erőkkel volt kötve a polimer- mátrixban (szabad és kötött víz) [139].

Ha megfigyeljük a deszorpciós entalpia értékek alakulását a monomer- összetétel függvényében (**32. ábra**), megállapíthatjuk, hogy a poli(NIPAAm-co-AAm), ill. a poli(NIPAAm-co-AAc) gélek esetében a hidrofil monomerek mólarányának növelésével az első esetben kb. 15%- al, még a második esetben kb. 20%- al növekednek a mért entalpia értékek is. Ez annak köszönhető, hogy a térhálóban megjelenő hidrofil amid, valamint karboxil csoportok erős hidrogén- hidas kölcsönhatásokkal kötik a vízmolekulákat.

A poli(AAm-co-AAc) gél esetében a legnagyobb deszorpciós entalpiát a kopolimer adta, ennek értéke 129,1 kJ/mol. Ha a kopolimerben növeljük valamelyik kiindulási monomer mólarányát, a deszorpciós- entalpia értékek mindkét esetben csökkenek. Tehát a legtöbb energia a kopolimer víztartalmának eltávolításához kellett, mivel mind a karboxil, mind az amid csoportok képesek vízmolekulákkal hidrogén- hidas kölcsönhatások kialakítására, ezenkívül a funkciós csoportok egymással is -vízmolekulákon keresztüli- hidrogén- hidas kötéseket alakítanak ki a mellékelt ábrának megfelelően. Így az 1:1 arányú kopolimernél található a legtöbb olyan víz, mely lokálisan több funkciós csoporthoz tartozik.

## 4.5.3 A térháló sűrűség hatása a deszorpciós entalpiákra

A **33. ábrán** a keresztkötések számának csökkentésének hatását tüntettem fel a deszorpciósentalpia értékekre. A 4.4.5 pontban bemutattam, hogy a növekvő M/C arány nagyobb duzzadást eredményez. Látható, hogy ezzel párhuzamosan csökken a mért entalpia nagysága, tehát a csökkenő térháló- sűrűség hatására a víztartalom eltávolításához egyre kevesebb hőenergia szükséges. Mint ahogy a duzzadási értékeknél is, jelen esetben is az M/C arány növelése a poli(NIPAAm) esetében okozta a legkisebb változást: M/C= 50- nél a mért entalpia 100,2 kJ/mol, majd a görbe másik végpontján, M/C=1500- nál 95,7 kJ/mol. Poli(AAm) esetében a két végpont között eltérés alig több, mint 7 kJ/mol, hiszen az M/C=50es értéknél mért entalpia 113,5 kJ/mol, még M/C=1500-nál a  $\Delta$ H<sub>m</sub> értéke 106,2 kJ/mol. Ez azt jelzi, hogy a polimer vázban lévő vízmolekulák erősen kötöttek az amid csoportokhoz.

A keresztkötések számának csökkentése a deszorpciós entalpiák nagyságára poli(AAc) esetében okozta a legnagyobb változást. Mivel a három kiindulási monomer közül az AAc a leghidrofilebb, a belőle szintetizált térhálós polimer képes a legtöbb víz megkötésére. Ennek

következménye, hogy arányiban nő a szabad víz mennyisége a hidrofil részek közelében elhelyezkedő kötött vízéhez képest.



33. ábra. Az eltérő keresztkötést tartalmazó polimerek deszorpciós- entalpia értékei

Ez eredményezi a deszorpciós entalpia értékek csökkenését. Mivel NIPAAm esetében –a szerkezetből adódóan- a hidrofób térrészek aránya nagyobb, a vízmolekulák és a polimertérháló között eleve gyengébb kölcsönhatások uralkodnak, így a keresztkötések számának csökkentése nem okoz jelentős változást. Ezzel szemben a poli(AAm) és a poli(AAc) esetében a hidrofil térrészek közelében több vízmolekula helyezkedik el, másrészt a disszociábilis funkciós csoportok egymást is taszítják.

# 4.5.4 A kompozitokra mért deszorpciós entalpia értékek

**34** A. ábrán a különböző hidrofilitású töltőanyagot tartalmazó poli(NIPAAm) alapú kompozitok deszorpciós entalpia értékeit tüntettem fel a növekvő töltőanyag tartalom függvényében. A 4.4.8 pontban megállapítottam, hogy a poli(NIPAAm) alapú kompozitoknál a hidrofób  $C_{18}$ -, ill.  $C_{12}$ -mont alapú töltőanyagok alkalmazása esetén érthetünk el nagyobb duzzadást. Ezzel szemben a deszorpciós- entalpia értékeket figyelembe véve megállapíthatjuk, hogy 1 m/m% töltőanyag tartalomnál a legnagyobb párolgási entalpia értéket a  $C_{12}$ - mont. tartalmú gél adta (138,9 kJ/mol), majd ezt követi a  $C_4$ - (134,8 kJ/mol),  $C_{18}$ - (120,1 kJ/mol) és Na- montmorillonit (102,1 kJ/mol). Az is látható, hogy kompozitokra mért entalpia értékek minden esetben meghaladják a töltőanyagot nem tartalmazó polimerre

mért értéket (98,4 kJ/mol). Tovább növelve azonban a töltőanyag mennyiségét, a mért entalpiák csökkenek. Megállapítható tehát, hogy a legtöbb energia a  $C_{12}$ - mont. tartalmú gélek víztartalmának eltávolításához szükséges. Figyelembe véve a duzzadási (**29 A. ábra**), valamint a deszorpciós- entalpia (**34 A. ábra**) értékeket, azt a megállapítást tehetjük, hogy a hidrofóbizált töltőanyagok a hidrofób szénláncokon keresztül kerülnek kölcsönhatásba a polimer váz hidrofób jellegű részeivel. Így a hosszabb felületi szénláncot tartalmazó montmorillonitok esetén, sztérikusan több hely marad arra, hogy a vízmolekulák behatoljanak a hidrofil csoportokhoz. Még rövidebb szénláncok esetén az agyagásvány- polimer váz kölcsönhatás sztérikus gátat jelent a behatoló víz számára.



34. ábra. A töltőanyagok hatása a kompozitok deszorpciós- entalpia értékeire

A 34 B. ábrán a poli(AAm) alapú kompozitok deszorpciós- entalpia értékeit tüntettem fel. Látható, hogy jelen esetben is a kompozitokra mért értékek meghaladják a tiszta gélre mért entalpiát: a legnagyobb entalpia értéket a C<sub>12</sub>-mont. adta (131,2 kJ/mol), majd ezt követi a C<sub>18</sub>- (124,2 kJ/mol), a Na- (122,8) és végül a C<sub>4</sub>-montmorillonit (118,5 kJ/mol). A hosszabb szénláncú C12- és C18-mont. töltőanyagok esetén a töltőanyag tartalom növekedésével nőttek a mért entalpiák, még a hidrofil töltőanyagok esetén a mért entalpiák 1 m/m% agyagásvány tartalomnál mutatnak maximumot. A duzzadási értékekre is ugyanezt a megállapítást tettem a 4.4.8 pontban. Látható tehát, hogy a poli(AAm) alapú gélek duzzadása hidrofil töltőanyagokkal fokozható, azonban a hosszabb szénláncú montmorillonitok esetén mértem a nagyobb párolgási entalpiákat. Ennek lehetséges magyarázata, hogy a hidrofóbizált töltőanyagoknál a polimer láncokat alkotó monomer szegmenseknek nincs lehetősége hidrofil kölcsönhatásokat kialakítani agyagásványokkal, az a monomerek csak úgy adszorbeálódhatnak a felületen, hogy hidrofób részeik vannak a szénláncok közelében.

A **34 C. ábrán** a poli(AAc) alapú kompozitok párolgási- entalpia értékeit tüntettem fel. Látható, hogy a mért entalpiák minden esetben 1 m/m% töltőanyag tartalomnál mutatnak maximumot a következő sorrendben: 130,3 kJ/mol ( $C_{12}$ -mont.), 129,5 kJ/mol ( $C_{18}$ -mont.), 128,6 kJ/mol ( $C_4$ -mont.) és 128,1 kJ/mol (Na-mont.). A kompozitokra mért értékek jelen esetben is meghaladják a tiszta gél párolgási entalpiáját (114,7 kJ/mol), azonban ha növeljük a töltőanyagok koncentrációját, a mért deszorpciós- entalpia értékek csökkenek. Az, hogy 1 m/m% töltőanyag tartalomnál a legkisebb  $\Delta H_m$  értékeket a hidrofil Na-, ill.  $C_4$ - mont. tartalmú kompozitok adták, a töltéssel rendelkező hidrofil funkciós csoportok taszításából eredő lazább szerkezetnek köszönhető.

# 4.5.5 A minták hőstabilitásának növelése a töltőanyagok hatására

Az előzőekben láthattuk, hogy a növekvő töltőanyag tartalom kezdetben (1-5 m/m%) növeli mind a kompozitok duzzadását, mind a kimért deszorpciós entalpiák nagyságát, majd magasabb töltőanyag tartalomnál (10-25 m/m%) az értékek csökkenek. Jelen pontban azt vizsgáltam meg, hogy ez a jelenség a TG- mérések során is megmutatkozik- e. Ehhez a Namont. tartalmú poli(NIPAAm) alapú kompozitokat vizsgáltam. A kompozitok TG%, DTG és DTA görbéit a **35. ábrán** tüntettem fel. Látható, hogy a gélek a 25 °C- os kezdeti hőmérséklettől kezdve folyamatosan veszítenek a tömegükből, az első lépcső a vízvesztés eredménye. Ennek során az 1 m/m% töltőanyag tartalmú poli(NIPAAm) gél elveszti tömege


35. ábra. Az eltérő Na-mont. tartalmú poli(NIPAAm) alapú gélek TG%, DTG és DTA görbéi

96,5 %- át (tehát a duzzadt NIPAAm kompozit ennyi víztartalommal bír). Az 5 m/m% Namont. tartalmú gél az első lépcső során tömegének 90,2; még a 10 m/m% töltőanyag tartalmú gél tömegének 85,9 %- át veszti el. A DTA görbe endoterm jellege is mutatja a vízvesztés jelenségét. Megállapítható tehát, hogy a legnagyobb víztartalommal az 1 m/m% Na-m tartalmú kompozit bír, majd a töltőanyag mennyiségének növekedésével csökken a víztartalom. Az is látható, hogy a töltőanyag- tartalom növekedésével a szaggatott vonallal jelölt DTG- görbék maximumai egyre alacsonyabb hőmérsékleteken vannak: 99,8 °C (1 m/m%), 97,8 °C (5 m/m%) és 71,2 °C (10 m/m%). Tehát a töltőanyag- tartalom növekedésével a kompozitok egyre könnyebben leadják víztartalmukat. Ezt követően a 123-306 °C- os hőmérséklet tartományban egyik minta sem mutat olyan jelenséget, mely tömeg-, vagy hőmennyiség-változással járna. A második lépcső 320 °C- nál jelenik meg és a töltőanyag tartalommal egyre magasabb hőmérséklet felé tolódik el: a DTG- csúcsok maximumainak helyzete a töltőanyag függvényében rendre emelkednek: 343,2; 402,6 és 408,3 °C. Ez a polimer- váz bomlásának, ill. égésének a következménye, melyet a DTAgörbe exoterm jellege is bizonyít. Tehát megállapíthatjuk, hogy a töltőanyagok növelik a minta hőstabilitását is, mivel a töltőanyag koncentrációjának növekedésével a bomlási hőmérsékletek magasabb értékek felé tolódtak. Hasonló eredményre jutottak Wang és mtrs. is különböző tenzidekkel kezelt organofil agyagásvány tartalmú poliamid alapú kompozitok tanulmányozása során [71].

### 4.6 A gélek mechanikai- reológiai vizsgálata

### 4.6.1 A monomer összetétel hatása a reológiai tulajdonságokra

Jól ismert, hogy a különböző összetételű kopolimerek esetében a kialakult gélszerkezet mechanikai összetétele a monomer-összetétel által megszabott aránytól is függ. Moussaif, és Groeninckx poli(vinilidén- fluorid) (PVDF)- poli(metil- metakrilát) (PMMA) alapú kompozitokat szintetizáltak különböző hidrofilitású töltőanyagok (Na- mont. és organofilizált montmorillonit) felhasználásával. Kísérletsorozatukban azt tapasztalták, hogy az eltérő hidrofilitású polimerváz, valamint az eltérő hidrofilitású töltőanyagok együttesen befolyásolják a minták mechanikai tulajdonságait [140]. Ahogy növelték a töltőanyag hidrofóbitását, úgy kaptak egyre inkább erősebb kompozitokat, mivel nőtt a polimerváz és a hidrofób töltőanyag közötti apoláris kölcsönhatások mértéke.

A **36. ábrán** a poli(NIPAAm-co-AAm) alapú gélek elasztikus tulajdonságát kifejező tárolási (G') és viszkózus tulajdonságát kifejező veszteségi (G'') moduluszait ábrázoltam az oszcillációs frekvencia függvényében. A monomer/térhálósító arány minden esetben 200 volt.



**36. ábra.** A monomer- összetétel hatása a poli(NIPAAm-co-AAm) alapú gélek tárolási- (G'; folytonos vonalak) és veszteségi (G"; szaggatott vonalak) értékeire

Mivel a vizsgált rendszerek térhálós szerkezettel rendelkező viszkoelasztikus gélek, a mért G' értékek jelentősen meghaladják a G" értékeket. Látható, hogy ahogy nő a NIPAAm mennyisége az adott kopolimerben, a G' egyre kisebb értéket vesz fel, azaz az elasztikus tulajdonság csökken a viszkózus tulajdonság javára. Az is megfigyelhető, hogy még a G' értéke folyamatosan változik az összetétellel, addig a G" értéke jóval kisebb mértékben változik a monomerek arányának változtatásával. Ezért a továbbiakban a mechanikai tulajdonságok értékelésére a minták elasztikus jellegét kifejező G' értékeit használom úgy, hogy a mért adatokat az ordinátára extrapolálom, majd az így kapott értékeket ábrázolom a változtatott paraméterek (monomer összetétel, monomer/térhálósító arány, ill. töltőanyagok mennyisége) függvényében.

A **37. ábrán** a gélek monomer- összetétele által megszabott mechanikai (G') tulajdonságokat tüntettem fel. Az ábrából megállapíthatjuk, hogy a NIPAAm-AAm gélek esetében a hidrofil AAm tartalom növelése (balról jobbra haladva) növekvő elaszticitást eredményez. Tehát a poli(NIPAAm-co-AAm) gélek esetében, ahogy növeljük az AAm monomer koncentrációját a NIPAAm rovására, úgy kapunk egyre jobb duzzadási képességgel és jobb mechanikai tulajdonsággal rendelkező géleket és a görbe két végpontján az eltérés kb. 250%. Ennek oka, hogy a hidrofil amid csoportokat tartalmazó AAm monomerek erős hidrogénhidas kölcsönhatással kötik a vízmolekulákat, így erősebb gélszerkezetet eredményeznek.



37. ábra. A monomer- összetétel hatása a gélek mechanikai tulajdonságaira

A poli(NIPAAm-co-AAc) gélek esetében a 4.4.3 pontban bemutattam, hogy a hidrofil AAc tartalom koncentrációjának növelésével egyre inkább nő a minták duzzadása (**23. ábra**), viszont a G' értékének az 50/50 NIPAAm/AAc összetételnél maximuma van (996 Pa). Ennek magyarázata a NIPAAm O=C-NH és az AAc karboxil csoportjai között kialakuló asszociációs kölcsönhatás a mellékelt ábra szerint. A két funkciós csoport között kialakuló kölcsönhatást Kratz és mtrs. is kimutatták [141]. Ezt a feltételezett kölcsönhatást támasztják alá a DSC mérések eredményei is: a poli(NIPAAm-co-AAc) deszorpciós entalpiája több mint 10 kJ/mol- al meghaladja az ugyanilyen összetételű poli(NIPAAm-co-AAm) gél entalpiáját (**32. ábra**). Tehát a NIPAAm-AAc alapú géleknél a kopolimer jobb elasztikus tulajdonsággal bír, mint a monomerek, viszont a duzzadása is kisebb a tisztán AAc- ból álló polimerhez képest. A nagyobb duzzadás a gél növekvő AAc tartalmának, ill. a több karboxil csoportnak köszönhető.

A poli(AAm-co-AAc) gélek esetén a mért G' értékek maximum görbe szerint alakulnak a monomer- összetétel függvényében, azaz a legnagyobb elaszticitással az 1:1 arányú kopolimer bír. Ennek oka, az amid-, ill. a karboxil csoportok közötti -vízmolekulákon keresztüli- hidrogén- hidas kölcsönhatások kialakulása (**32. ábra**). A 4.4.3 pontban bemutattam, hogy ugyanezen minták mutatták a legnagyobb duzzadást is. Tehát ennél az összetételnél olyan mintákat kapunk, melyek nagyfokú duzzadásra képesek és közben a mechanikai tulajdonságaik is megfelelőek.

## 4.6.2 A hőmérséklet hatása a minták mechanikai- reológiai tulajdonságaira

A 4.4.4 pontban bemutattam, hogy a gélek duzzadása fokozódik, ha növeljük a hőmérsékletet. Ez alól az egyetlen kivételt a poli(NIPAAm) gél jelenti, mely 31 °C- ig duzzad, majd utána kollapszust szenved. Jelen pontban azt határoztam meg, hogy ezek a jelenségek miként befolyásolják a minták mechanikai tulajdonságait. A kísérlet során meghatároztam a poli(NIPAAm), a poli(NIPAAm-co-AAm) és poli(AAm) tárolási modulusz (G') értékeinek alakulását a hőmérséklet függvényében (**38. ábra**). Az ábrán feltüntettem a poli(AAm) alapú gél tárolási (G'; folytonos vonalak), valamint veszteségi (G''; szaggatott vonalak) moduluszait is az alkalmazott oszcillációs frekvencia függvényében (jobb felső ábra). Itt is megfigyelhetjük, hogy a gélek alapvetően elasztikus anyagok, mivel a mért G' értékek jelentősen meghaladják a G'' értékeket.



**38. ábra.** A gélek tárolási moduluszainak (G') alakulása a hőmérséklet függvényében, valamint a poli(AAm) gél elasztikus tulajdonságát kifejező tárolási (G') és viszkózus tulajdonságát kifejező veszteségi (G'') moduluszai az oszcillációs frekvencia függvényében, különböző hőmérsékleteken (jobb felső ábra)

Az ábrából látható, hogy 25 °C- on a legalacsonyabb G' értékkel (178,1 Pa) a poli(NIPAAm) alapú gél rendelkezik, majd ahogy növeljük az AAm mennyiségét, a mért G' értékek is nőnek, azaz a hidrofil monomer mólarányának növelésével növekszik a gél rugalmassága. Az is látható, hogy a hőmérséklet növekedésével mind a poli(AAm), mind a poli(NIPAAm-co-AAm) alapú gélekre mért moduluszok csökkenek. Ennek oka, hogy a megemelt hőmérséklet nagyobb duzzadást eredményez és minél inkább hidrofil a gél, annál nagyobb a duzzadás-növekedés (4.4.4 pont) és annál kisebbek a mért G' értékek. Ezzel szemben a poli(NIPAAm) alap gél esetében 30 és 32,5 °C között a mért G' értékek 143,6 Pa- ról 3970,1 Pa-ra nőnek, mely a gél kollapszusának, azaz a hirtelen lecsökkent víztartalomnak köszönhető.

## 4.6.3 A térháló- sűrűség hatása a gélek mechanikai tulajdonságaira

A 4.4.5 pontban bemutattam a térháló-sűrűség változtatásának hatását a gélek duzzadási tulajdonságaira. Megállapítottam, hogy a keresztkötések számának csökkentése növekvő duzzadást okoz, majd a 4.5.3 pontba láttuk, hogy ez a növekvő duzzadás gyengébb kölcsönhatásokat eredményez a gélszerkezetben.

A térhálós szerkezettel rendelkező gélek mechanikai tulajdonságai a térháló- sűrűséggel is szabályozható. A **39. ábrán** a poli(NIPAAm), poli(AAm) és poli(AAc) mechanikai tulajdonságát kifejező G' értéket mutatom be az M/C függvényében.

A térháló- sűrűség változtatása a poli(NIPAAm) alapú gélek esetében okozta a legkisebb változást: itt a görbe két végpontján (azaz az M/C= 50 és 1500- as értékeknél) mért eltérés csak kb. 100 Pa. Ez jól egybevág a duzzadási (**26. ábra**), valamint a termoanalitikai mérések (**33. ábra**) eredményeivel és alátámasztja azt a 4.4.5 pontban tett feltételezést, hogy ezen géleknél a polimer váz és a benne lévő vízmolekulák között csak gyenge kölcsönhatások alakulnak ki. Látható, hogy a poli(AAm) alapú gélek esetében a G' értékei jóval meredekebben csökkenek a térháló- sűrűség függvényében, mint ahogy a duzzadási értékek nőnek (**26. ábra**). Tehát megállapíthatjuk, hogy ezen géltípusoknál a keresztkötések számának csökkenése nagyobb hatással van a mechanikai tulajdonságokra, mind a duzzadás mértékére.



39. ábra. A csökkenő keresztkötések által meghatározott tárolási modulusz értékek

Ez arra enged következtetni, hogy a polimer vázban lévő vízmolekulák erősen kötöttek az amid csoportokhoz és a térhálót leginkább a keresztkötések tartják össze, kevés az olyan vízmolekula, mely lokálisan több funkciós csoporthoz tartozna. A poli(AAc) alapú gélek esetén is megfigyelhető, hogy a növekvő M/C arány nagyobb duzzadást és kisebb elasztikus modulusszal bíró mintákat eredményez. Ez annak a következménye, hogy a nagyobb

duzzadás nagyobb víztartalmat jelent, ami fokozza a minták viszkózus jellegét és így csökkenti az elasztikus tulajdonságot. Megfigyelhető, hogy az M/C=1500- as értéknél a minta több mint 220- szorosára duzzad és a tárolási modulusz értéke már majdnem 0, hiszen a duzzad gélnek ekkor már csak 0,5%- a polimer váz, a többi víz. A nagy víztartalom az erősen hidrofil karboxil csoportoknak köszönhető.

### 4.6.4 A töltőanyagok hatása a kompozitok rugalmasságára

Réteges agyagásványokat széles körben használnak a polimer- technológiában, hogy alkalmazásukkal javítsák a kiindulási polimerek mechanikai tulajdonságait [44, 60, 63, 68]. A **40 A. ábrán** a poli(NIPAAm) alapú kompozitokra mért G' értékeket tüntettem fel a különböző hidrofilitású töltőanyagok mennyiségének függvényében. A **29 A. ábrán** látható volt, hogy a polimer duzzadása a C<sub>18</sub>-mont. töltőanyaggal volt a leginkább növelhető. Ebből következik, hogy a legkisebb G' értékkel a C<sub>18</sub>- as töltőanyagot tartalmazó kompozit rendelkezik, éppen a nagyobb víztartalom miatt, majd a szénlánc hosszának csökkenésével egyre inkább fokozódik a G' értéke is. Az is látható, hogy alacsony töltőanyag tartalomnál (1-5 m/m%) csak a Na-mont. tartalmú kompozitra mért érték közel azonos. Ennek oka a már korábban leírt mechanizmus, mely szerint a polimerizáció során a NIPAAm a montmorillonit felületére adszorbeálódik és így megy végbe a polimerizáció. A hidrofób töltőanyagok esetében erre nincs lehetőség.

Az eltérő hidrofilitású töltőanyagot tartalmazó poli(AAm) alapú gélek duzzadási vizsgálata során bemutattam, hogy a duzzadás a hidrofil Na-, ill. C<sub>4</sub>-mont. töltőanyagokkal fokozható (**29 B. ábra**). Ha ugyanezen kompozitok reológiai tulajdonságait vesszük figyelembe (**40 B. ábra**), megállapíthatjuk, hogy a legnagyobb G' értékeket a Na-mont. tartalmú minták adták, tehát ezek a legrugalmasabbak. Ennek oka az erős hidrofil- hidrofil kölcsönhatás a polimer váz és a töltőanyag között. 1 m/m% töltőanyag tartalomnál a mért G' értékek a következők: 1596 Pa (Na-mont.), 1201 Pa (C<sub>4</sub>-mont.), 1198 Pa (C<sub>12</sub>-mont.) és 791 Pa (C<sub>18</sub>-mont.). Látható tehát, hogy az alacsony töltőanyag tartalomnál mért értékek megfelelnek a hidrofilitási sornak, azonban, magasabb töltőanyag tartalomnál nem adható meg egyértelmű kapcsolat a szénlánc hossz (azaz a hidrofóbitás) és a G' értékei között.

A poli(AAc) alapú kompozitok G' értékeit (**40 C. ábra**) figyelembe véve megállapíthatjuk, hogy a duzzadáshoz hasonlóan az alacsonyabb töltőanyag tartalomnál mért értékek

nagyobbak a tiszta polimerre jellemező értéknél (323,3 Pa). Tehát az 1-5 m/m% töltőanyag tartalommal szintetizált minták esetén olyan kompozitokat kapunk, mely nagyobb duzzadási képességgel (**29 C. ábra**) és nagyobb rugalmassággal rendelkeznek, mint a polimer. Látható, hogy 1 m/m% töltőanyag tartalomnál a legnagyobb G' értékkel a C<sub>12</sub>- mont. tartalmú kompozit rendelkezik (1760 Pa), tehát a nagyobb hidrofóbitású töltőanyagok esetén csökken a kompozitok duzzadása, viszont nő a gélek rugalmassága, mivel a felületi szénláncot tartalmazó töltőanyagok esetén nem alakul ki elektrosztatikus taszítás a gél és a töltőanyag lamellái között.



40. ábra. Az eltérő hidrofilitású töltőanyagok hatása a polimerek mechanikai tulajdonságaira

Jól ismert, hogy a Na-mont. egy bizonyos szuszpenzió koncentráció felett a negatív töltésű lapoknak, ill. a pozitív töltésű éleknek köszönhetően ún. kártyavár- szerkezetet hoz létre [104, 142]. A kompozit szintézise során ez a szerkezet az interkalációnak köszönhetően megbomlik. Az, hogy a mért G' értékek a Na-mont. tartalom növekedésével mutatják a legnagyobb növekedést, annak tulajdonítható, hogy a pozitív töltésű élek elektrosztatikus kölcsönhatásba kerültek a karboxil csoportokkal, ezáltal a gél elasztikus tulajdonsága a töltőanyag koncentrációjának növekedésével egyre nőtt.

## 4.7 A részecskék töltésállapotának jellemzése

#### 4.7.1 Töltőanyagok

A polimerek és kompozitok esetében kialakuló szerkezeti-, valamint kölcsönhatás- viszonyok felderítése érdekében megmértem az alkalmazott töltőanyagok, valamint a polimerek és kopolimerek zeta- potenciáljának pH függését, valamint a részecskék saját pH-ján kialakuló fajlagos töltés- értékeket. A különböző hidrofóbitású töltőanyagokra mért zéta- potenciál értékeket a pH- függvényében a **41. ábrán** tüntettem fel. A minták saját pH- ját, ill. zéta-potenciál értékeit –amihez nem adtam sem savat, sem lúgot- nyitott szimbólumokkal ábrázoltam.



41. ábra. A Na-mont. és hidrofóbizált montmorillonitok Zeta- potenciál értékei a pH függvényében

Az ábrából megállapítható, hogy a legnegatívabb zéta- potenciállal a Na-mont. rendelkezik, ennek értéke savas pH-n (=~3) -32 mV, majd ahogy nő a pH, a zeta- potenciál értékek kis mértékű csökkenést mutatnak. A mért értékek jó egyezést mutatnak az irodalmi adatokkal [143, 144]. Ennek oka, hogy a Na-mont. lapjai állandó negatív töltésűek, savas pH-n viszont kialakul és a pH csökkenésével nő az élek pozitív töltése, így a zeta- potenciál értékek is kevésbé negatív értéket vesznek fel.

A hidrofóbizált agyagásványok esetében mért potenciál értékek kevésbé negatívabbak és a hidrofóbitás növekedésével egyre inkább nőnek a mért zeta- potenciál értékek: C<sub>4</sub>-mont. esetében -3,3 és -14 mV között változnak, még a C<sub>12</sub>-mont. és C<sub>18</sub>-mont. esetében az alacsony pH-kon mért potenciál értékek előjelet váltanak. Ennek oka, hogy a Na-mont. hidrofóbizálása során a pozitív töltésű alkil- ammónium ionok az agyagásvány negatív töltésű helyeihez kapcsolódtak, így a montmorillonit negatív töltésű lapjai semlegesítődtek. A hosszabb szénláncú tenzidek esetében mért előjel váltás oka, hogy a kationcsere lejátszódása során a tenzidmolekulák láncai között hidrofób kölcsönhatások alakultak ki, ezáltal a felület az NH<sub>3</sub><sup>+</sup> csoportoknak köszönhetően pozitív töltésű lett. Ezt a jelenséget Marras és mtrs. [144], valamint Isci és mtrs. [145] is bemutatták hidrofóbizált agyagásványok esetében.

A fent ismertetett eredmények jó egyezést mutatnak az ugyanezen agyagásványokra meghatározott felületi töltés értékekkel. A mért áramlási potenciálokat a fogyott titrálóoldat térfogatának függvényében a **42. ábrán** tüntettem fel.



42. ábra. A különböző hidrofilitású töltőanyagok fajlagos töltésének meghatározásakor kapott titrálási görbék

Az ábrából látható, hogy különböző töltőanyagokra fogyott HDPCl oldat felületi töltés értékek ugyanazt a sorrendet követik, mint a zéta- potenciál értékek. Az ábrázolt titrálási görbékből meghatároztam a töltőanyagok fajlagos töltését is.

A kétfajta méréstechnika által meghatározott értékeket a töltőanyagok hidrofóbitásának függvényében a **43. ábrán** tüntettem fel. Az ábrából látható, hogy a legnagyobb felületi töltéssel a Na-mont. rendelkezik, ennek értéke -787,2  $\mu$ mol/g (~80 meq/100g), majd a hidrofóbizálásnak köszönhetően az értékek jelentősen nőnek: C<sub>4</sub>-mont. esetében -107,4  $\mu$ mol/g, még a C<sub>12</sub>-mont. és C<sub>18</sub>-mont.- nál -27,6 és -22,4 mV. Az is látható, hogy a minták saját pH értékein mért zéta potenciál értékek (szaggatott vonal) jó egyezést mutatnak a mért fajlagos- töltés értékekkel.



**43. ábra.** A töltőanyagok felületi töltés- sűrűségének (folytonos vonal), valamint zeta- potenciáljának (szaggatott vonal) alakulása a hidrofóbitás függvényében

# 4.7.2 Gélek

A különböző polimerekre, valamint kopolimerekre mért zéta- potenciál értékeket a pHfüggvényében a **44. ábrán** tüntettem fel. A minták saját pH- ját, ill. zéta- potenciál értékeit – amihez nem adtam sem savat, sem lúgot- nyitott szimbólumokkal ábrázoltam. Az ábrából látható, hogy a gélek pH=2 érték felett szinte mindig negatív előjelű zéta- potenciállal rendelkeznek. Ez az AAc tartalmú gélek esetében [poli(NIPAAm-co-AAc), poli(AAc) és poli(AAm-co-AAc)] a karboxil- csoportok deprotonálódásának (-COOH  $\rightarrow$  COO<sup>-</sup>) köszönhető. A poli(NIPAAm) alapú minta zéta- potenciálja a teljes vizsgált pHtartományban gyakorlatilag 0 értéket vesz fel, ui. nem tartalmaz disszociábilis funkciós csoportokat. A poli(AAm) alapú gélek esetén pH=3 érték alatt a minta pozitív potenciálértékeket mutat, ami esetleg az amid- csoportok protonálódásának (NH<sub>2</sub>  $\rightarrow$ NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) köszönhető. Az AAm alacsony pH- n történő esetleges protonálódására találunk példát az irodalomban: Long és mtrs. pl. savas környezetben protonált AAm- ot állítottak elő, majd ezt negatív felületi töltésű montmorillonittal reagáltatták, ami által organofilizált agyagásványokat kaptak [85], Tezcan és mtrs. pedig olyan elekroforézisen alapuló analitikai módszert dolgoztak ki, mellyel élelmiszerekben kimutatható a (protonált) AAm [146]. pH=3 érték felett a minta zétapotenciál értéke egyre inkább negatívabb értékeket vesz fel. Ennek oka, hogy az AAm lúgos közegben hidrolizál és AAc lesz belőle [147-149]. Így tehát a poli(AAm) alapú részecskék nagyon savas pH- n pozitív, lúgos pH- n negatív töltésűek, az i.e.p.- juk pedig pH=3 körül találhatók.



44. ábra. A polimerek és kopolimerek Zeta- potenciál értékei a pH függvényében

A poli(AAm-co-AAc) gélek esetében, savas pH-n (pH=2 alatt) szintén pozitív töltésű a gél, ui. ekkor az amid- csoportok protonáltak, még ahogy növeljük a pH-t, a karboxil csoportok egyre inkább deprotonálódnak, így a gél negatív töltésű lesz. Az, hogy ezen kopolimer i.e.p.-ja kb. pH=2- nél van, valószínű annak tulajdonítható, hogy habár az AAc viszonylag gyenge sav, az AAm nagyon gyenge bázis [150].

A mért áramlási potenciálok a fogyott titrálóoldat térfogatának függvényében a **45. ábrán** lettek feltüntetve. Az ábrából látható, hogy a felületi töltés értékek ugyanazt a sorrendet követik, mint a zéta- potenciál értékek. Az ábrázolt titrálási görbékből meghatároztam a részecskék fajlagos töltését is.



45. ábra. A polimerek és kopolimerek fajlagos töltésének meghatározásakor kapott titrálási görbék

A **46. ábrán** az így meghatározott fajlagos töltés értékeket tüntettem fel a monomerösszetétel függvényében. Az ábrán folytonos vonallal a felületi töltés, még szaggatott vonallal a zeta potenciál értékeket ábrázoltam, ill. az értékeket táblázatosan is feltüntettem (**3. táblázat**). Látható, hogy a poli(NIPAAm-co-AAm) gélek esetében az AAm tartalom növekedésével egyre negatívabb értéket vesznek fel mind a felületi töltés, mind a zetapotenciál értékek.

Hidrogél	Zeta pot.	ekv. töltés
	( <b>mV</b> )	(µmol/g)
poli(NIPAAm)	-0,6	-73,53
poli(NIPAAm-co-AAm)	-9,8	-242,6
poli(AAm)	-14,5	-379,4
poli(NIPAAm-co-AAc)	-11,8	-279,4
poli(AAc)	-17,4	-1294,1
poli(AAm-co-AAc)	-16,4	-676,4

**3. táblázat**. A polimer és kopolimer hidrogélekre mért zeta potenciál és ekvivalens töltés- sűrűség értékek

Ez jó egyezést mutat a duzzadási értékekkel is. Ugyanez mondható el a poli(NIPAAm-co-AAc), ill. a poli(AAm-co-AAc) gélekről is: az AAc tartalom növekedésével mindkét esetben nő a gélek töltése, mely a növekvő karboxil tartalomnak köszönhető. Korábban bemutattam, hogy a legnagyobb duzzadással a poli(AAm-co-AAc) gélek bírnak, itt pedig látható, hogy ezek adták a legnagyobb felületi töltés értékeket is.



**46. ábra.** A gélek felületi töltés- sűrűségének (folytonos vonal), valamint zeta- potenciáljának (szaggatott vonal) alakulása a monomer- összetétel függvényében

# 4.8 A gélek felhasználása

## 4.8.1. Fiziológiás körülmények között mért duzzadások

A gélek, ill. kompozitok későbbi egészségügyi felhasználását figyelembe véve megvizsgáltam a különböző töltőanyag tartalmú kompozitok duzzadását fiziológiás körülmények (36,5 °C, fiziológiás sóoldat) között. Azt is meghatároztam, hogy a töltőanyag hidrofil/ hidrofób jellege hogyan befolyásolja a kompozit duzzadását, azaz összehasonlítottam a Na- montmorillonittal és az organofilizált montmorillonitokkal készített kompozitok duzzadását.

A **47** A. ábrán a Na- mont. tartalmú kompozit duzzadását mutatom be a töltőanyag függvényében. Látszik, hogy azon monomerek, ill. kopolimerek duzzadnak a legjobban, melyek kiindulási monomerként hidrofil AAm-ot, vagy AAc-ot tartalmaznak. A hidrofób NIPAAm tartalom növekedésével egyre inkább csökken a duzzadóképesség is és legkevésbé a



**47. ábra.** A Na- (A.), C<sub>4</sub>- (B.), C<sub>12</sub>- (C.) és C<sub>18</sub>-montmorillonit (D.) töltőanyag tartalmú kompozitok fiziológiás körülmények (36,5 °C, 0,9 m/m%-os NaCl oldat) között mért duzzadási értékei

tisztán NIPAAm- monomerből álló polimer duzzad, azaz az ábrán fentről lefelé haladva csökken a gélek hidrofilitása. Az is megállapítható, hogy a Na- montmorillonit növeli a minták duzzadási tulajdonságait, de csak alacsonyabb koncentrációkban: általánosságban elmondható, hogy csak az 1-5 m/m%- nyi töltőanyag- tartalmú minták duzzadnak jobban, mint a töltőanyagot nem tartalmazó gélek, magasabb töltőanyag- koncentráció azonban már a duzzadási tulajdonságok romlását okozza.

Ezt követően a hidrofóbizált montmorillonit töltőanyag tartalmú kompozitok duzzadását hasonlítottam össze a töltőanyagok mennyiségének függvényében: az ábrák a töltőanyag minőségében térnek el egymástól: a **47 B. ábrán** a  $C_4$ - mont., a **47 C. ábrán** a  $C_{12}$ - mont.,

még a **47 D. ábrán** a  $C_{18}$ - mont. töltőanyag tartalmú kompozitok duzzadása látható. Ezen töltőanyagok esetében is igazak a Na- mont.- ra tett megállapítások, azaz, hogy a töltőanyagok növelik a minták duzzadási tulajdonságait, de csak alacsonyabb koncentrációkban. A duzzadás mértékét jelen esetben is elsősorban a kopolimert alkotó monomerek hidrofilitása, ill. az eltérő hidrofilitású monomerek arány szabja meg.

Azt is észrevehetjük, hogy a NIPAAm- AAm alapú gélek esetében minél inkább hidrofób a kiindulási monomer, az 1-5 m/m%- nyi töltőanyag tartalom annál nagyobb mértékben javítja a duzzadás mértékét. A NIPAAm- AAc alapú minták esetében a hatás nem ilyen egyértelmű: a legnagyobb eltérést, 858,3%- ot! a poli(NIPAAm-co-AAc) minta mutatta, még a tiszta NIPAAm és AAc alapú minták duzzadását csak 93, ill. 175%- al növelte a töltőanyag. Az AAm- AAc alapú minták esetében szintén a kopolimer duzzadására van nagyobb hatással a töltőanyag jelenléte.

Összegzésként megállapíthatjuk, hogy a töltőanyag tartalmú kompozitok közül egyes minták duzzadása fiziológiás körülmények között is eléri a 35-40- szeres értéket. Bár ez jelentősen kevesebb, mint a 4.4.8 pontban, desztillált vízben megállapított értékek, a duzzadások elérik, sőt egyes esetekben meghaladják a szakirodalomban ismert más hasonló anyagoknál mért értékeket. Ennek oka a delaminált, változtatható felületi energiájú töltőanyagok belehelyezése a gélekbe, melyeknek köszönhetően kétszer akkora duzzadást, ill. nagyobb rugalmasságot értünk el, mint más bőr- expanderek. Ennél fogva ezen gélek ígéretes anyagai lehetnek a plasztikai sebészet különböző területeinek.

## 4.8.2. Duzzadási kinetika

A minták tervezett egészségügyi felhasználását tekintve, azok duzzadását az idő függvényében is vizsgáltam, ui. elvárás volt a gélekkel szemben, hogy a duzzadás sebességét valamilyen módon befolyásolni tudjuk. Arra voltunk kíváncsiak, hogy a töltőanyagok befolyásolják-e a duzzadás sebességét. A **48. ábra** a változó mennyiségű, C<sub>12</sub>- montmorillonit tartalmú poli(AAm-co-AAc) duzzadását mutatja az idő függvényében. Látható, hogy a görbék hasonló lefutásúak és a kezdeti meredekségük is azonos, így megállapíthatjuk, hogy a töltőanyagok nem befolyásolják a duzzadás sebességét, a duzzadás mértékét és sebességét elsősorban a polimer- mátrix hidrofilitása szabja meg.

A gélek, töltőanyag tartalomtól függetlenül, 50-75 óra alatt érték el az adott körülményeknek (36,5 °C, fiziológiás sóoldat) megfelelő egyensúlyi duzzadási értékeket. Ez gyakorlatilag

minden töltőanyaggal töltött polimerre, ill. kopolimerre igaz. Itt is megfigyelhetjük viszont, hogy az alacsonyabb töltőanyag tartalom (1- 5 m/m%) nagyobb duzzadást eredményez mind a töltőanyagot nem tartalmazó, mint a magasabb töltőanyag tartalmú (10-25 m/m%) mintákhoz képest.



**48. ábra.** Az eltérő mennyiségű C<sub>12</sub>-mont. töltőanyag tartalmú poli(AAm-co-AAc) alapú kompozitok duzzadási kinetikája (37 °C, fiziológiás sóoldat)

## 4.8.3. A gélek felhasználása bőr- expanderként

Az általam szintetizál és minősített kopolimer- és kompozit- alapú hidrogélek lehetséges alkalmazását bőr-expanderként az SZTE Bőrgyógyászati és Allergológiai Klinikán vizsgálták. A cél olyan minta kifejlesztése volt, melyet beültetve az élő bőr alá, az ozmotikus erőknek köszönhetően duzzad, ezáltal saját növekedésre késztetve a bőrt.

A kísérleteket körülbelül 250 g testtömegű Wistar patkányokon végezték. A patkányoknak megfelelő, állandó körülményeket biztosítottak, mind a táplálék, mind a folyadék bevitel szempontjából.

A patkány- kísérletek során a polimer expandereket meghatározott nagyságban, kiszárított állapotban kicsiny metszéseken keresztül az állatok hátbőre alá ültették, majd a sebet zárták. A kísérletek során mindig standard nagyságú anyagot használtak. Az előzetes a duzzadás során elért maximális volumen alapján kiszámították a hidrogél ideális helyét, figyelembe véve egyrészt a duzzadás során várható végső volument, másrészt a pótolandó elváltozás elhelyezkedését. A volumennövekedés során így az ép bőrt tágították. A duzzadást naponta

kontrollálták, mind fotó, mind a méretbeli változás rögzítése alapján. A **49. ábrán** a hidrogél alapú bőr-expander sematikus működését (bal alsó ábra), valamit az állatkísérletek során készített fotókat tüntettem fel időrendi sorrendben.



**49. ábra.** A hidrogél alapú expanderek sematikus működése (bal alsó ábra), valamint a poli(AAm) alapú kompozit felhasználása patkánykísérletek során

A **48. ábrán** bemutattam, hogy a gélek, ill. a kompozitok. duzzadása in vitro körülmények között lényegében 3-4 nap alatt végbemegy, mely duzzadási sebesség a bőr korlátozott tágulása miatt túl gyors. In vivo körülmények között ez a folyamat előnyös módon lényegesen lassabb, mivel a duzzadó nanokompozit hidrogélre a táguló szövetek ellenkező irányú erőt fejtenek ki, és a duzzadáshoz szükséges térfogat a szövetek fokozatos tágulásával alakul ki. Ezen túlmenően a tágulás sebessége szabályozható azáltal, ha az expandert egy megfelelő szemipermeábilis hártyával vesszük körül, amelynek áteresztőképessége megszabja a hidrogélt duzzasztó folyadék beáramlási sebességét.

A vizsgálatok szerint a polimerek, ill. a nanokompozitok a bőr alá beültetve kémiai stabilitásukat mindvégig megtartották, a mechanikai és formastabilitásuk következtében a bőr arányos tágulását biztosították. Az ezt követő szövettani vizsgálatok nem mutattak elváltozást az egészséges bőrhöz képest.

Az egyes minták volumennövekedése a szakirodalomban ismert más hasonló anyagoknál lényegesen nagyobb, azaz fiziológiás körülmények között eléri az eredeti térfogat körülbelül 40-szeresét.

## 4.9 Az arany/ hidrogél vékonyrétegek vizsgálata

Egyes polimer anyagok -összetételtől függően- érzékelik egy vagy több környezeti paraméter (hőmérséklet, pH, fény, mágneses mező, stb.) megváltozását és arra valamilyen funkciós választ (duzzadás, zsugorodás, szol-gél átalakulás) adnak. Előbbi tulajdonságaik miatt intelligens géleknek is nevezik őket. Ha ezen gélek pl. vezető fém-részecskéket is tartalmaznak, a környezeti hatás által kiváltott válasz a fém- nanorészecskét tartalmazó kompozit elektromos vezetésének, ill. optikai tulajdonságának megváltozásában is megmutatkozhat. Ugyanis a gélben lévő részecskék a duzzadásfoktól függően közelebb, vagy távolabb kerülnek egymástól (**50. ábra**). A perkolációs elmélet szerint ekkor a kompozit vezetése nagyban függ a fém- nanorészecskék méretétől, diszpergáltságától, valamint a köztük lévő távolságtól, melyek megszabják a szervetlen rész térkitöltésének arányát [151]. Ezen kompozitokat előnyösen alkalmazhatjuk a szenzorikában. Ehhez az szükséges, hogy a nanorészecskék megfelelően közel legyenek egymáshoz, azaz az elektronok képesek legyenek az egyik részecskéről a másikra jutni.



50. ábra. az Au-nanorészecske tartalmú gélek interdigitális mikroelektródon (IME) duzzadt (A.) és kollapszált
(B.) állapotban

#### 4.9.1 A kompozitok UV/VIS- spektroszkópiás vizsgálatának eredményei

Jól ismert az irodalomban, hogy az Au nanorészecskék plazmon- rezonanciája spektrofotometriásan is jól mérhető [152, 153]. Az **51. ábrán** az eltérő Au- tartalmú poli(AAm) és poli(NIPAAm) alapú gélek, valamint az Au-at nem tartalmazó tiszta polimer filmek UV/VIS abszorpciós spektrumai mutatják. Látható, hogy az Au-at tartalmazó filmeknél minden esetben  $\lambda$ =545 nm- nél megjelenik egy abszorpciós csúcs, mely az arany töltőanyag plazmon-rezonanciájának köszönhető. Az is látható, hogy az Au koncentrációjának növekedésével nő az abszorbancia maximum intenzitása, a helyzete azonban nem változik, vagyis az arany nanorészecskék eloszlása a gélben egyenletes, aggregáció nem történt.



51. ábra. Az eltérő Au- tartalmú poli(AAm) (A.), ill. poli(NIPAAm) (B.) alapú filmek abszorpciós spektrumai

Az **52. ábra** a 91 m/m% arany tartalmú poli(AAm) és poli(NIPAAm) alapú gélek abszorpciós spektrumait mutatja különböző duzzadási időknél. A mérés során először felvettem a kiindulási (száraz) film abszorpciós spektrumát, majd a filmeket különböző időkre (t= 0,5; 1 és 5 perc) desztillált vízbe helyeztem és az így beduzzasztott filmeknek újból felvettem a spektrumaikat. Mindkét minta esetében látható, hogy a duzzadási idő növekedésével az abszorpciós spektrumok egyre kisebb hullámhosszak felé tolódnak el. Ez annak köszönhető, hogy a duzzadás során behatoló vízmolekulák miatt megnő a polimer kompozit térfogata, ezáltal az egyedi Au részecskék egyre távolabb kerülnek egymástól (**50. ábra**).



**52. ábra.** A 91 m/m% Au- tartalmú poli(AAm) (A.), ill. poli(NIPAAm) (B.) alapú filmek abszorpciós spektrumainak alakulása a duzzadási idő függvényében

Az abszorpciós spektrumok maximumainak alakulását a duzzadási idő függvényében az **53. ábrán** tüntettem fel. Látható, hogy a poli(AAm) alapú gél esetében már 1 perc eltelte után nagy csökkenés tapasztalható a hullámhossz-változásban: a  $\lambda_{max}$ =547,6 nm-ről 533,9 nm-re csökkent.



53. ábra. Az abszorpciós spektrumokhoz tartozó maximumok alakulása a duzzadási idő függvényében (91 m/m% Au tartalom)

Ezzel szemben a poli(NIPAAm) alapú kompozit esetében a változás kisebb: a  $\lambda_{max}$ =540,8 nm-ről 535,3 nm-re csökkent. Ezt az okozza, hogy az akrilamid a hidrofil amid csoportoknak

köszönhetően jóval nagyobb duzzadásra képes, mint az –izopropil csoportokat tartalmazó-, viszonylag hidrofób poli(NIPAAm). Az eltérő duzzadásfokkal rendelkező filmekre mért abszorpciós spektrumok helyzetének alakulása jó egyezést mutatnak a korábban tömbi fázisú gélekre meghatározott duzzadási értékekkel (4.4.3 fejezet).

A 4.4.4 pontban bemutattam, hogy, hogy még a poli(AAm) duzzadása egyre inkább fokozódik a hőmérséklet emelkedésével, addig a poli(NIPAAm) egy bizonyos hőmérsékleten (~32 °C) kollapszust szenved. Az **54. ábrán** a kétfajta gélre mért abszorpciós spektrumokat tüntettem fel eltérő hőmérsékleteken azonos Au-tartalom (91 m/m%) mellett. A mérés kivitelezése során a filmeket 5 percig egyre növekvő hőmérsékletű (T= 25; 30; 35 és 40 °C) desztillált vízen duzzasztottam és közvetlen utána felvettem az abszorpciós spektrumokat. Látható, hogy még a poli(AAm) esetében a növekvő hőmérséklet hatására az abszorpciós csúcsok egyre kisebb hullámhossz tartományok felé tolódnak el, addig a poli(NIPAAm) esetében a hőmérséklet hatása épp ellenkező: növekedésével az abszorpciós csúcsok a nagyobb hullámhosszak felé vándorolnak. Az első esetben tehát vörös eltolódás, még a második esetben kék eltolódás tapasztalható.



**54. ábra.** A hőmérséklet hatása a poli(AAm) (A.), ill. a poli(NIPAAm) (B.) alapú kompozitok abszorpciós spektrumaira (91 m/m% Au tartalom)

A csúcsok maximumainak helyzetét a hőmérséklet függvényében az **55. ábrán** tüntettem fel. Látható, hogy a poli(AAm) esetében a növekvő hőmérséklet hatására bekövetkező duzzadás növekedés közel lineáris csökkenést okoz az abszorpciós spektrumok helyzetének alakulásában. Ennek oka, hogy a duzzadás során a polimer-mátrixban helyet foglaló Aurészecskék egyre távolabb kerülnek egymástól. Ezzel szemben a poli(NIPAAm) alapú gélek esetében 30 és 35 °C között (tehát a NIPAAm-ra jellemző kollapszus- hőmérsékleten; ~32 °C) hirtelen növekedés tapasztalható a mért abszorpciós spektrumok hullámhosszában. A mért érték 532,5 nm-ről (30 °C) 545,1 nm-re (35 °C) változott. Ennek oka, hogy a gélmátrix zsugorodása során az Au részecskék hirtelen közel kerültek egymáshoz.



55. ábra. Az abszorpciós spektrumok maximumainak alakulás a hőmérséklettel (91 m/m% Au tartalom)

#### 4.9.2 A kompozitok vezetése

Következőleg azt vizsgáltam meg, hogy a gélek duzzadása, ill. zsugorodása megmutatkozik- e a minták vezetésében is. A centrifugálással betöményített Au- szol 10 µl-jét az interdigitális elektródra csöppentve és azt beszárítva, annak vezetése (0,5 V-os feszültség mellett) száraz állapotban (levegőn) 1742,3±7,9 µA (0.287 kΩ), még nedves állapotban (desztillált vízbe helyezve az elektródot) 1726,6±11,3 µA (0.289 kΩ).

Az **56.** ábrán a fedetlen elektród, a poli(AAm), valamint az eltérő Au- tartalmú poli(AAm) alapú kompozitok vezetése látható desztillált vízben, különböző hőmérsékleteken. Látható, hogy ha csak a fedetlen elektródot helyezzük desztillált vízbe, annak vezetése 25 °C-on 0,1495  $\mu$ A, még 50 °C-on 0,355  $\mu$ A. Ez a két érték tulajdonképp a desztillált víz vezetését mutatja. A csak Au-részecskéket tartalmazó elektród vezetése három nagyságrenddel nagyobb volt, mint az összes többi minta vezetése (25 °C-on 1726,6  $\mu$ A, még 50 °C-on 2151,1  $\mu$ A).

Ennek oka, hogy ekkor az elektróda felületén az Au részecskék szorosan érintkeznek egymással, nincs köztük polimer. Az Au-részecskéket nem tartalmazó poli(AAm) film vezetése 25 °C-on 0,4, még 50 °C-on 0,69 µA volt. Ha növeltem a vezető komponens (Au nanorészecskék) mennyiségét a filmekben, a minták vezetése nőtt. Az is látható hogy az alacsony Au- tartalmú filmek esetében a 25 °C-on mért vezetési értékek minden esetben kisebbek voltak, mint az 50 °C-on mért értékek. Ez a megemelt hőmérsékletnek köszönhető jobb vezetésnek köszönhető. Ezzel szemben a legtöbb Au-at (99 m/m%) tartalmazó film esetében a minta jobban vezetett alacsonyabb hőmérsékleten (3.2 µA), mint magasabb hőmérsékleten (1.58 µA). Ez azzal magyarázható, hogy a poli(AAm) alapú gélmátrix duzzadása nő a hőmérséklet emelkedésével, így a gélben lévő fémrészecskék egyre távolabb kerülnek egymástól (**49. ábra**). Megállapítható tehát, hogy a nanokompozitok csak magas Au-tartalom (99 m/m%) mellett mutatják ezt a jelenséget. Ennél alacsonyabb fémkoncentrációnál a részecskék még szeparáltan helyezkednek el. Ebben az esetben a részecskék közötti polimer-mátrix gátolja az elektronok átjutását.



**56. ábra.** Az eltérő Au tartalmú poli(AAm) alapú kompozitok elektromos vezetési tulajdonsága különböző hőmérsékleteken, vizes közegben (U=0,5 V)

Az 57. ábrán az eltérő Au- tartalmú poli(NIPAAm) alapú kompozitok vezetése látható desztillált vízben különböző hőmérsékleteken. Összehasonlításként itt is feltüntettem, a fedetlen elektród, valamint a tiszta poli(NIPAAm) vezetését is. Látható, hogy jelen esetben is az Au- tartalom növelésével nő a filmek vezetése, azaz a kompozitok ellenállása 0.68 M $\Omega$ -ról (9 m/m% Au; 25 °C) 0.45 M $\Omega$ -ra csökkentek (99 m/m% Au; 25 °C). Itt azonban minden

esetben kisebb a filmek vezetése 25 °C-on, mint 50 °C-on. A két érték között a legnagyobb eltérés a legmagasabb Au-tartalmú minta esetében tapasztalható: itt 50 °C-on a minta vezetése majdnem 18-szor nagyobb érték (29,64 μA), mint 25 °C-on (1,67 μA). Már az UV/VIS-spektrumok alapján is megállapítottuk, hogy 32 °C felett a poli(NIPAAm) gél kollapszust szenved, így az Au részecskék egymás közötti távolsága lecsökken, ezáltal nő a kompozit-film vezetése.



**57. ábra.** Az eltérő Au tartalmú poli(NIPAAm) alapú kompozitok elektromos vezetési tulajdonsága különböző hőmérsékleteken, vizes közegben (U=0,5 V)

Meghatároztam a 99 m/m% Au tartalmú poli(AAm) alapú kompozit, tiszta gél, valamint a fedetlen elektród vezetését a hőmérséklet függvényében (**58. ábra**). A mért vezetési értékeket 25-45 °C-os hőmérséklet tartományban regisztráltam. Megállapítható, hogy a fedetlen elektród, valamint a csak polimert tartalmazó elektród vezetése közel lineárisan nő a hőmérséklet emelkedésével. A polimert tartalmazó elektród vezetése 25 °C-on 0,38  $\mu$ A, mely meghaladja a fedetlen elektród vezetését (0,15  $\mu$ A) és ez a különbség közel állandó a vizsgált hőmérséklet- tartományban. Az Au-tartalmú poli(AAm) vezetése ezzel szemben 25 °C-on 3,2  $\mu$ A és folyamatosan csökken a hőmérséklet emelkedésével. Azaz az Au-tartalmú gél szobahőmérsékleten jobb vezetéssel bír, mint a tiszta gél, azonban a megemelt hőmérséklet hatására a gél duzzadása nő, így az Au- részecskék távolabb kerülnek egymástól.



58. ábra. A poli(AAm) alapú gél, 99 m/m% Au tartalmú kompozit, valamint a fedetlen elektród vezetésének hőmérséklet függése (U=0,5 V)

Az **59. ábrán** a 99 m/m% Au tartalmú poli(NIPAAm) alapú kompozit vezetése látható a hőmérséklet függvényében. Referenciaként itt is feltüntettem a tiszta gél, valamint a fedetlen elektród vezetését is.



**59. ábra.** A poli(NIPAAm) alapú gél, 99 m/m% Au tartalmú kompozit, valamint a fedetlen elektród vezetésének hőmérséklet függése (U=0,5 V)

Látható, hogy jelen esetben is a fedetlen elektród, ill. a tiszta gélt tartalmazó minta vezetése nő a hőmérséklet emelkedésével és a gél vezetése meghaladja a fedetlen elektród vezetését. Az eltérés itt is közel állandó (~0,4 µA) a vizsgált hőmérséklet tartományban. Az Autartalmú gél vezetése azonban 32,5 °C hőmérséklettől kezdődően ugrásszerű változást mutat: ez alatt a kompozit vezetése kb. 1,8 µA volt, még 35 °C –on a film vezetése már 23,4 µA volt, végül 45 °C –on a mért érték 29,64 µA. Megállapítható tehát, hogy a kompozit vezetése kb. 2 °C alatt több mint 10-szeresére változott. A jelenség egyértelműen a poli(NIPAAm) gél kollapszusának köszönhető.

## 4.9.3 A kompozitok morfológiájának vizsgálata

A kiindulási szolban, valamint a kompozitokban jelen lévő Au- részecskék távolságát, valamint a kompozitok morfológiáját TEM- felvételekkel vizsgáltam. A **60. A., és B. ábrán** a kiindulási és az egyszer centrifugált Au-szol TEM-képe látható. A kiindulási Au-szol esetében a részecskék meglehetősen távol helyezkednek el egymástól, majd a fémrészecskék sűrűsége –azaz a térkitöltésük- centrifugálással jelentősen növelhető. A kétszer centrifugált Au-szolról –annak töménysége miatt- már nem tudtam TEM-felvételt készíteni. Az Au tartalmú nanokompozitok szerkezetét szintén TEM- felvételekkel vizsgáltam. Az **60. C-F. ábrák** az eltérő Au tartalmú poli(AAm) alapú nanokompozitok TEM-felvételeit mutatják.

A **60. C. ábrán** a 9 m/m% Au- tartalmú poli(AAm) alapú gél esetében látható, hogy a közel gömb alakú Au részecskék még viszonylag távol egymástól, szeparáltan helyezkednek el. Ha növeljük az Au/AAm arányt (azaz a fém nanorészecskék koncentrációját a filmben), a nanorészecskék egyre inkább közelebb kerülnek egymáshoz és ezzel párhuzamosan egyre nő a fém térbetöltésének aránya. A **60. D. ábrán** látható, hogy a nanorészecskék szinte füzér-szerűen helyezkednek el, mely valószínűleg a polimer mátrix hatásának köszönhető. Így a polimer-mátrix egyfajta rendezettséget ad a részecskéknek [154]. Megállapíthatjuk tehát, hogy az Au koncentrációjának növekedésével aggregátumok keletkeznek a gélben (**60. E. és F. ábra**).

A korábbiakban, a 4.4.2 és 4.4.4 pontban bemutattam, hogy a kompozitok mátrixanyagaként használt poli(AAm), ill. poli(NIPAAm) duzzadásfoka változik mind az elegyösszetétellel (pl. különböző hidrofilitású alkoholokban, ill. különböző összetételű alkohol-víz rendszerek esetén [13]), mind a hőmérséklettel. Láthattuk, hogy az általam szintetizált Au-tartalmú gélek

duzzadásának változása során változik a filmek vezetése is, így reményeink szerint ezen filmek a jövőben előnyösen alkalmazhatók lesznek majd mint kemorezisztorok.



đ

**60. ábra.** A kiindulási (a.)-, ill. az egyszer centrifugált (b.) Au szol TEM képe, valamint az eltérő Au nanorészecske tartalmú poli(AAm) alapú gélek TEM- felvételei [Au tartalom=9 (c.); 50 (d.); 91 (e.) és 99 (f.) m/m%]

# 5. Összefoglalás

Munkám során eltérő hidrofilitású monomerekből kiindulva különböző hidrofilitású géleket szintetizáltam. A polimer és kopolimer gélek szintézise során kiindulási monomerként N-izopropil akrilamidot (NIPAAm), akrilamidot (AAm) és akrilsavat (AAc) használtam, a térhálósító anyag N,N-metilén-biszakrilamid (BisAAm) volt. Iniciátorként kálium peroxidiszulfátot (KPS), ill. Irgacure 651-et, míg akcelerátorként N,N,N',N'-tetrametiletilén-diamint (TEMED) használtam. A kompozitok szintézise során az eltérő hidrofilitású gélekbe változó minőségű és mennyiségű (1-25 m/m%) töltőanyagot helyeztem. A kiindulási töltőanyag (Na-montmorillonit) hidrofilitását különböző szénlánc-hosszúságú alkil- aminnal ( $C_nH_{2n+1}$ -NH<sub>2</sub>), (n=4, 12, 18) változtattam.

A mintákat kétfajta polimerizációs technikát használva állítottam elő: hő-, ill. foto-indukált polimerizációval. Az első esetben a polimerizációhoz szükséges gyököket a KPS-TEMED redoxpár szolgáltatta, még a fotopolimerizáció során a fotoiniciátor (Irgacure 651)-fény kölcsönhatása indítja a polimerizációt. Munkám során megállapítottam, hogy a hőpolimerizáció során alkalmazott KPS és TEMED optimális mennyisége 7,5\*10<sup>-4</sup>, ill. 6,65\*10<sup>-3</sup> mol% a monomer(ek) mennyiségére vonatkoztatva. A hőpolimerizációs időket tekintve, a NIPAAm, ill. az AAm tartalmú minták esetében 30 percben állapítható meg az optimális polimerizációs idő, még az AAc alapú géleknél ez az érték 120 perc. Fotopolimerizáció esetén az optimális iniciátor mennyiség 0,01 mol%, még az optimális besugárzási idő 30 perc.

A gélek szerkezeti tulajdonságainak jellemzése érdekében duzzadási, röntgen-diffrakciós, termoanalitikai, mechanikai-reológiai, valamit töltésállapot- meghatározáson alapuló módszereket használtam.

A kapott polimer-minták összetételének vizsgálata IR-, ill. Raman-spektroszkópiával történt. A Raman mérések során bemutattam, hogy a polimerizáció során eltűnnek a kiindulási monomerekre jellemző telítetlen kettős kötések és megjelennek a polimerre jellemző C-H, ill. –CH<sub>2</sub>- csoportok. IR-mérésekkel a polimer- térhálóban lévő különböző funkciós csoportok jelenlétét bizonyítottam. Az értékelés a monomerek, ill. a belőlük szintetizált polimerek és kopolimerek spektrumainak összehasonlításával történt.

A röntgendiffrakciós mérések során bizonyítottam, hogy a Na-montmorillonit hidrofóbizálása során, az alkalmazott tenzid szénláncának növekedésével nőttek a bázislap távolságok: 11,8 Å–ről (Na- mont.) 13,71 Å– re (C<sub>18</sub>- mont.), azaz a kationcsere lejátszódása során az alkilamin láncok delaminálták a szilikát rétegeket. A termoanalitikai vizsgálatok során TG-, ill. DSC- mérésekkel bemutattam, hogy az eltérő hidrofilitású töltőanyagok esetében a hidrofóbitás növekedésével egyrészt csökken az agyagásványok vízmegkötő- képessége (azaz duzzadása), másrészt csökken az agyagásványok- vízmolekulák közötti kölcsönhatások mértéke is. Ezt követően, szintén röntgen-diffrakciós mérésekkel bizonyítottam, hogy a töltőanyagot tartalmazó kompozitok szintézise során a kialakuló polimer-láncok behatolnak a rétegek közé és delaminálják a szilikát blokkokat. Ezt a töltőanyagokra jellemző diffrakciós csúcsok eltűnésével (exfoliációs kompozit), vagy alacsonyabb szögtartományok felé tolódásával (interkalációs kompozit) bizonyítottam. Mindkét esetben nanokompozitról beszélhetünk.

Mivel a hidrogélek egyik legfontosabb tulajdonsága a víz-, ill. folyadék-abszorpciós képességük, így a minták ezen tulajdonságát részletesen tanulmányoztam. Megvizsgáltam a kétfajta polimerizációs eljárással előállított minták duzzadását. Megállapítottam, hogy jelentős eltérés csak a NIPAAm tartalmú gélek duzzadási értékeiben található, ui. NIPAAm esetében a fotopolimerizációval előállított minták kb. 40 %- al jobban duzzadtak, mint a hőpolimerizáció során nyert minták. Ennek oka a NIPAAm termoszenzitív tulajdonságával magyarázható, ui. hőpolimerizáció alkalmazása során olyan géleket kaptam, melyek hidrofób heterogenitású helyeket tartalmaztak. Más szóval, hőpolimerizációt alkalmazva növelhető a NIPAAm-alapú gélek hidrofóbitása. Az eltérő monomer- összetételnek köszönhető eltérő hidrofilitást különböző szénlánc- hosszúságú alkoholokban történő duzzadási vizsgálatokkal reprezentáltam. Bemutattam, hogy a hidrofób tulajdonságú poli(NIPAAm) inkább a hidrofób (hosszabb szénláncú alkoholokban) duzzad, még ha növeljük a hidrofil monomer mólarányát a gélekben, a kapott polimer már deszt. vízben, ill. rövidebb szénláncú alkoholokban duzzad. A NIPAAm-AAm, NIPAAm-AAc és AAm-AAc összetételű kopolimerek desztillált vizes duzzadását részletesen megvizsgáltam a monomer- összetétel függvényében, különböző hőmérsékleteken. Azt tapasztaltam, hogy a poli(NIPAAm-co-AAm), ill. a poli(NIPAAm-co-AAc) gélek esetében a hidrofil monomerek mólarányának növelésével nő a gélek duzzadása, valamint mindkét gél esetében a NIPAAm termoszenzitív hatása 70 mol% NIPAAm tartalomtól mutatkozik meg. Ettől az aránytól kezdve a gélek 32 °C felett már kollapszálnak. A poli(AAm-AAc) géleknél az 1:1 arányú kopolimer mutatta a legnagyobb duzzadást (111,3 g/g volt 25 °C hőmérsékleten). Ezt követően meghatároztam a különböző monomerösszetételnek megfelelő deszorpciós entalpia értékeket is. A duzzadási, valamint a DSC eredmények jól korreláltak egymással: a hidrofil kiindulási monomereket tartalmazó polimerek és kopolimerek egyértelműen jobban duzzadtak és a víztartalmuk eltávolításához is több hőenergia kellett, tehát erősebb volt a vízmolekulák-polimer váz közötti kölcsönhatások

mértéke is. A kopolimerek mechanikai- reológiai jellemzésénél bemutattam, hogy a poli(NIPAAm-co-AAm) gélek esetén az AAm arányának növelésével javul a gél elaszticitása, még a poli(NIPAAm-co-AAc) alapú kopolimer – a funkciós csoportok között kialakuló kölcsönhatásoknak köszönhetően- jobb mechanikai tulajdonságokkal bír, mint a tiszta polimerek. Ugyanez a hatás figyelhető meg a poli(AAm-co-AAc) gélek esetében is: a karboxil, ill. az amid-csoportok között kialakuló hidrogén-hidas kölcsönhatások miatt a kopolimer mutatta a legjobb mechanikai tulajdonságot.

A monomer/térhálósító arány duzzadásra gyakorolt hatását is vizsgáltam. Mindhárom kiindulási monomer esetén a keresztkötések számának csökkentése növelte a duzzadásfokot, azonban eltérő mértékben: a hidrofil poli(AAm), ill. poli(AAc) esetében a csökkenő keresztkötések száma nagy mértékben növeli a gélek duzzadását. Ezt követően azt is megvizsgáltam, hogy a csökkenő térháló sűrűség milyen hatással van a mért deszorpciós entalpiákra. Azt tapasztaltam, hogy a keresztkötések számának csökkentése növeli a minták duzzadását, ám ez mindhárom kiindulási polimer esetében gyengébb kölcsönhatásokat eredményez, valamint azt is bemutattam, hogy a térháló sűrűség csökkentése egyértelműen mindhárom polimer esetében rontja a gélek elaszticitását. Ennek oka a nagyobb duzzadás-foknak köszönhető nagyobb víztartalom, mely a minták viszkózus tulajdonságát növeli az elasztikus tulajdonság rovására.

Azt is meghatároztam, hogy a pH, ill. a sókoncentráció leginkább a poli(AAc) gélek duzzadását befolyásolja: a gél pH=8-9 körüli értéknél több mint 250-szeresére duzzad, azonban a NaCl jelentősen csökkenti a duzzadóképességét.

Végül megvizsgáltam az eltérő hidrofilitású töltőanyagokat tartalmazó kompozitok duzzadását is. Azt tapasztaltam, hogy alacsonyabb töltőanyag tartalomnál a kompozitok duzzadása átlagosan 60-80 %- al növelhető a kiindulási gélekhez képest. A hidrofil poli(AAm) és poli(AAc) alapú gélek duzzadása a hidrofil Na-, ill. C<sub>4</sub>-mont. töltőanyagok használatával növelhető, még a hidrofóbabb poli(NIPAAm) alapú kompozit inkább a hidrofób C<sub>12</sub>-, ill. C<sub>18</sub>- mont. töltőanyagokkal mutat nagyobb duzzadást. A töltőanyag tartalmú kompozitok esetében DSC mérésekkel mutattam be, hogy alacsony (1-5 m/m%) töltőanyag tartalomnál nő a vízmolekulák, valamint a polimer-váz közötti kölcsönhatások mértéke, ui. minden esetben több hőenergia kellett a kompozitok víztartalmának eltávolításához, mind a tiszta polimerek esetében. Mindhárom polimer esetében a C<sub>12</sub>-mont. töltőanyag tartalmú kompozit víztartalmának eltávolításához kellett a legtöbb entalpia. A kompozitok esetében a töltőanyagok minden esetben növelték a mért G' értéket a tiszta, kiindulási polimerekhez képest.

Összegzésként megállapítható, hogy a minták szintézise során olyan rendszereket hoztam létre, melyeknél változott mind a szerves (polimer váz), mind a szervetlen (anyagásványok) anyagok mennyisége, minősége és aránya. Így a lehetséges intermolekuláris kölcsönhatások száma is többféle lehet: hidrofób-, elektrosztatikus- és hidrogén- hidas kölcsönhatások. A disszociábilis funkciós csoportok, valamint a töltéssel rendelkező rétegek között elektrosztatikus, valamit hidrogén- hidas kölcsönhatások működnek, még a polimer váz hidrofób részei és az organofilizált agyagásványok között hidrofób kölcsönhatások alakulnak ki. Így a gélek duzzadási és mechanikai tulajdonságait mind a polimerváz, mind a töltőanyag mennyisége és minősége megszabja.

A tervezett egészségügyi felhasználás kivitelezése érdekében meghatároztam a kompozitok fiziológiás körülmények közötti egyensúlyi duzzadását, valamint duzzadási kinetikáját. A mért eredmények azt mutatják, hogy a kompozitok megfelelő duzzadást érnek el fiziológiás körülmények között is, azonban a duzzadás sebessége – a bőr korlátozott tágulása miatt- túl gyors. Ennek lehetséges megoldása lehet, ha a beültetni kívánt polimereket az implantáció előtt szemipermeábilis hártyával vesszük körbe.

Az állatkísérletek szerint a polimerek, ill. a nanokompozitok a bőr alá beültetve kémiai stabilitásukat mindvégig megtartották, a mechanikai és formastabilitásuk következtében a bőr arányos tágulását biztosították. Az ezt követő szövettani vizsgálatok nem mutattak elváltozást az egészséges bőrhöz képest.

Az egyes minták térfogat- növekedése a szakirodalomban ismert más hasonló anyagoknál lényegesen nagyobb, azaz fiziológiás körülmények között elérte az eredeti térfogat körülbelül 40-szeresét.

Munkám befejező részeként Au-nanorészecskéket (d=13,95±2,7 nm) tartalmazó poli(AAm), ill. poli(NIPAAm) alapú kompozit-gél filmeket szintetizáltam fotopolimerizáció alkalmazásával. A szintézisek során a filmek arany tartalma állandó volt (10.8 μg/cm<sup>2</sup>) és az Au/monomer tömegarány 0,1 és 100 g/g között változott. Ennek megfelelően a kész kompozit filmek arany tartalma 10 és 99 m/m% között változott.

A filmek optikai tulajdonságainak vizsgálata során azt tapasztaltam, hogy a poli(AAm) alapú filmek a növekvő hőmérséklet miatt duzzadtak, ezért a  $\lambda$ = ~532 nm-nél mért abszorpciós spektrum maximuma 16,6 nm-el tolódott el alacsonyabb hullámhosszak felé (kék eltolódás). A poli(NIPAAm) esetén a hőmérséklet hatására bekövetkező zsugorodás vörös eltolódást eredményezett: a spektrum maximuma 18,07 nm-el tolódott el 15 °C hőmérséklet különbség hatására.

Bemutattam, hogy mindkét kompozit esetében az Au részecskék koncentrációjának növelésével nő a minták elektromos vezetése. A 99 m/m% aranyat tartalmazó poli(AAm) alapú kompozit esetében az elektród felületén lévő film ellenállása 25 °C-on 0,16 M $\Omega$ , még 50 °C-on 0,66 M $\Omega$  volt, tehát hőmérséklet növekedésével csökkent a minta vezetése. A poli(NIPAAm) alapú kompozitnál a hatás éppen fordított: a hőmérséklet emelése során a NIPAAm gél kollapszuspontján a kompozit ellenállása ugrásszerűen lecsökkent: 32 °C-on a minta ellenállása 0,28 M $\Omega$  volt, még 35 °C –on a film ellenállása már 0,021 M $\Omega$ - ot mutatott. Ez a termoszenzitív hatás mindkét gél esetében csak magas (~99 m/m%) Au tartalom mellett volt elektromos vezetésméréssel regisztrálható.

#### 6. Irodalom

- [1] O. Wichterle, D. Lim, Nature, 185 (1960) 117
- [2] Y. Vijaya, S. R. Popuri, V. M. Boddu, A. Krishnaiah, Carbohydrate Polymers, 72 (2008) 261
- [3] E. Agostonio, L. Zocchi, Respiratory Physiology & Neurobiology, 159 (2007) 311
- [4] Y. Hayashi, J. M. Harris, A. S. Hoffman, Reactive & Functional Polymers, 67 (2007) 1330
- [5] E. W. Hansen, K. H Holm, D. M. Jahr, K. Olafsen, A. Stori, Polymer, 38 (1997) 4863
- [6] S. R. Khetani, S. N. Bhatia, Biotechnology, 17 (2006) 1
- [7] P. S. Keshava Murthy, Y. Murali Mohan, J. Sreeramulu, K. Mohana Raju, Reac & Func Polym, 63 (2006)11
- [8] D. S. V Benoit, C. R. Nuttelman, S. D. Collins, K. S. Anseth, Biomaterials, 27 (2005) 6102
- [9] J. P. Hervas Perez, E. Lopez-Cabarcos, B. Lopez-Ruiz, Biomolecular Engineering, 23 (2006) 233
- [10] D. R. Kioussis, P. Kofinas, Polymer, 46 (2005) 9342
- [11] P. Liu, J. Peng, J. Li, J. Wu, Rad Phys and Chem, 2 (2005) 635
- [12] Y. Zhao, J. Kang, T. Tan, Polymer, 47 (2006) 7702
- [13] V. Kumar, C.V. Chaudhari, Y.K. Bhardwaj, N.K. Goel, S. Sabharwal, Eur. Polym. J., 42 (2006) 235
- [14] K. Juntanon, S. Niamlang, R. Rujiravanit, A. Sirivat, Int. Jour. of Pharma., doi:10.1016/j.ijpharm.2007.12.023
- [15] R. J. Hill, Journal of Colloid and Interface Science, 316 (2007) 635
- [16] M. Antal, G. Filipcsei, M. Zrínyi, Composites Science and Technology, 67 (2007) 2884
- [17] J. Fehér, G. Filipcsei, J. Szalma, M. Zrínyi, Colloids and Surfaces, A: Phys. and Engin. Asp., 183–185 (2001) 505
- [18] Y. Nakayama, T. Kameo, A. Ohtaka, Y. Hirano, J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry 177 (2006) 205
- [19] F. M. Andreopoulos, E. J. Beckman, A. J. Russell, Biomaterials 19 (1998) 1343
- [20] T.-Y. Liu, S.-H. Hu, K.-H. Liu, D.-M. Liu, S.-Y. Chen, Journal of Controlled Release, 126 (2008) 228
- [21] Zs. Varga, G. Filipcsei, M. Zrínyi, Polymer, 47 (2006) 227
- [22] M. Zrínyi, D. Szabó, H.-G. Kilian, Polymer Gels and Networks, 6 (1998) 441
- [23] M. Das, N. Sanson, D. Fava, E. Kumacheva, Langmuir, 23 (2007) 196
- [24] D.C. Coughlan, O.I. Corrigan, International Journal of Pharmaceutics, 313 (2006) 163
- [25] M. J. Birnkrant, H. K. McWilliams, C. Y. Li, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, R. L. Sutherland, P. F. Lloyd, T. J. Bunning, Polymer, 47 (2006) 8147
- [26] C. Liu, C. Gong, Y. Pan, Y. Zhang, J. Wang, M. Huang, Y. Wang, K. Wang, M. Gou, M. Tu, Y. Wei, Z. Qian, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 302 (2007) 430
- [27] H. Y. Zhou, X. G. Chen, M. Kong, C. S. Liu, D. S. C., J. F. Kennedy Carbohydrate Polymers, 73 (2008) 265
- [28] R. Barreiro-Iglesias, R. Coronilla, A. Concheiro, C. Alvarez-Lorenzo, Eur. J.of Pharma. Sci. 24 (2005) 77
- [29] F. Lagarce, N. Faisant, J.-C. Desfontis, L. Marescaux, F. Gautier, J. Richard, P. Menei, J.-P. Benoit, Eur. J. of Pharma. and Biopharma. 61 (2005) 171
- [30] J. H. Choa, S.-H. Kimb, K. D. Park, M. C. Jung, W. I. Yang., S. W. Han, J. Y. Noh, J. Woo Lee, Biomaterials 25 (2004) 5743
- [31] V. Nerapusri, J. L. Keddie, B. Vincent, I. A. Bushnak, Langmuir, 22 (2006) 5036
- [32] M. Das, E. Kumacheva, Colloid Polym. Sci. 284 (2006) 1073
- [33] H. M. Crowther, B. Vincent, Colloid Polym. Sci. 276 (1998) 46
- [34] K.-S. Chen, J.-C. Tsai , C.-W. Chou, M.-R. Yang, J.-M. Yang, Mat. Sci. and Engi., 20 (2002) 203
- [35] A. Szilágyi, M. Zrínyi, Polymer, 46 (2005) 10011
- [36] M. R. Guilherme, G. M. Campesea, E. Radovanovic, A. F. Rubira, E. B. Tambourgi, E. C. Muniz, J. of Membr. Sci., 275 (2006) 187
- [37] B. Sierra-Martín, M.S. Romero-Cano, T. Cosgrove, B. Vincent, A. Fernández-Barbero, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 270–271 (2005) 296
- [38] B. Sierra-Martín, Y. Choi, M. S. Romero-Cano, T. Cosgrove, B. Vincent, and A. Fernández-Barbero, Macromolecules, (2005) 38 10782
- [39] Y. Hirokawa, H. Jinnai, Y. Nishikawa, T. Okamoto, T. Hashimoto, Macromolecules, 32 (1999) 7093
- [40] B. Yildiz, B. Isik, M. Kis, Reactive & Functional Polymers 52 (2002) 3
- [41] J. Lin, Q. Tang, J. Wu, Reactive & Functional Polymers 67 (2007) 489
- [42] M. Bradley, B. Vincent, Langmuir 21 (2005) 8630
- [43] Y. H. Bae, B. Vernon, C. K. Han, S. W. Kim, Journal of Controlled Release 53 (1998) 249
- [44] S. S. Ray, M. Bousmina, Progress in Materials Science 50 (2005) 962
- [45] Y. H. Bae, K. M. Huh, Y. Kim, K.-H. Park, Journal of Controlled Release 64 (2000) 3
- [46] A. Goraltchouk, T. Freier. M. S. Shoichet, Biomaterials 26 (2005) 7555

- [47] C.-S. Wu, H.-T. Liao, Polymer 46 (2005) 10017
- [48] C. Donini, D.N. Robinson, P. Colombo, F. Giordano, N.A. Peppas, Int. Jour. of Pharma. 245 (2002) 83
- [49] W. Novaes, A. Berg, Aesth. Plast. Surg., 27 (2003) 376
- [50] D. Saraydın, S. Ünver-Saraydın, E. Karada, E. Koptagel, O. Güven, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 217 (2004) 281
- [51] A. Bacskulin, M. Vogel, K. G. Wiese, K. Gundlach, V. Hingst, R. Guthoff, Graefe's Arch. Clin. Exp. Ophthalmol, 238 (2000) 24
- [52] C. G. Neumann, Plastic Recontstr. Surg., 19 (1954)
- [53] C. Radovan, E. D. Austad, G. L. Rose, Plastic Reconstr. Surg., 69 (1982) 195
- [54] K. G. Wiese, Journal of Cranio-Maxillo-Facial Surgery, 21 (1993) 309
- [55] K. Kosik, E. Wilk, E. Geissler, K. László, J. Phys. Chem. B 112 (2008) 1065
- [56] L. M. Geever, D. M. Devine, M.J.D. Nugent, J. E. Kennedy, J. G. Lyons, A. Hanley, C. L. Higginbotham, European Polymer Journal, doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.06.002
- [57] E. Andrzejewska, Prog. Polym. Sci., 26 (2001) 605
- [58] D. N. Shah, S. M. Recktenwall-Work, K. S. Anseth, Biomaterials 29 (2008) 2060
- [59] A.T. Metters, K.S. Anseth, C.N. Bowman, Polymer 41 (2000) 3993
- [60] M. Alexandre, P. Dubois, Mat. Science and Engineering, 28 (2000) 1
- [61] A. Toldy, N. Tóth, P. Anna, G. Marosi, Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 585
- [62] Sz. Matkó, A. Toldy, S. Keszei, P. Anna, Gy. Bertalan, Gy. Marosi, Polymer Degradation and Stability 88 (2005) 138
- [63] L. Százdi, B. Pukánszky Jr, G. Julius Vancso, B. Pukánszky, Polymer, 47 (2006) 4638
- [64] M. Mravcaková, M. Omastová, K. Olejníková, B. Pukánszky, M. M. Chehimi, Synthetic Metals, 157 (2007) 347
- [65] B. Pukánszky, European Polymer Journal 41 (2005) 645
- [66] S.-A. Garea, H. Iovu and A. Bulearca, Polymer Testing, 27 (2008) 100
- [67] E. Picard, H. Gauthier, J.-F. Gérard and E. Espuche, Journal of Colloid and Interface Science, 307 (2007) 364
- [68] J. M. Yeh, S. J. Liou, Y. W. Chang, Jour. of App. Poly. Sci., 91 (2004) 3489
- [69] Y. Xiang, Z. Peng, D. Chen, Eur. Polym. J., 42 (2006) 2125
- [70] S. I. Marras, K. P. Kladi, I. Tsivintzelis, I. Zuburtikudis and C. Panayiotou, Acta Biomaterialia, DOI:10.1016/j.actbio.2007.12.005
- [71] Y.-C. Wang, S.-C. Fan, K.-R. Lee, C.-L. Li, S.-H. Huanga, H.-A. Tsai and J.-Y. Lai, Journal of Membrane Science, 239 (2004) 219
- [72] S. G. Adoor, M. Sairam, L. S. Manjeshwar, K.V.S.N. Raju and T. M. Aminabhavi, Journal of Membrane Science, 285 (2006) 182
- [73] X. Xia, J. Yih, N. A. D'Souza, Z. Hu, Polymer 44 (2003) 3389
- [74] N. A. Churochkina, S. G. Starodoubtsev, A. R. Khokhlov, Poly. Gels and Netw. 6 (1998) 205
- [75] B. Strachotová, A. Strachota, M. Uchman, M. Šlouf, J. Brus, J. Pleštil, Polymer 48 (2007) 1471
- [76] T. Endoa, R. Ikeda, Y. Yanagida, T. Hatsuzawa, Analytica Chimica Acta 6 11 (2008) 205
- [77] B. Adhikari, S. Majumdar, Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 699
- [78] Y. Xiang, D. Chen, European Polymer Journal 43 (2007) 4178
- [79] P. Saravanan, M. P. Raju, S. Alam, Materials Chemistry and Physics 103 (2007) 278
- [80] A. M.B. Silva, C. B. de Araujo, S. Santos-Silva, A. Galembeck, Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 729
- [81] H. Lu, Z. Li, N. Hu, Biophysical Chemistry 104 (2003) 623
- [82] H. Li, Z. Guo, H. Wang, D. Cui, X. Cai, Sensors and Actuators B 119 (2006) 419
- [83] R. da Silva, M. G. de Oliveira, Polymer 48 (2007) 4114
- [84] S. A. Seabrook, R. G. Gilbert, Polymer 48 (2007) 4733
- [85] B. Long, C.-A. Wang, W. Lin, Y. Huang, J. Sun, Composites Science and Technology 67 (2007) 2770
- [86] J. Ostrowska, A. Narebska, Colloid & Polymer Sci., 257 (1979) 128
- [87] X.-Z. Zhang, C.-C. Chu, Polymer 46 (2005) 9664
- [88] N. Sahiner, M. Singh, Polymer 48 (2007) 2827
- [89] Q. Tian, X.-A. Zhao., X.-Z. Tang, Y.-X. Zhang, Journal of Applied Polymer Science, 89 (2003) 1258
- [90] M. Shibayama, J. Suda, T. Karino, S. Okabe, T. Takehisa, K. Haraguchi, Macromolecules, 37 (2004) 9606
- [91] K. László, K. Kosik, E. Geissler, Macromolecules 37 (2004) 10067
- [92] W.-F. Lee, Y.-C. Chen, European Polymer Journal, 42 (2006) 1634
- [93] Y. Dong, S.-S. Feng, Biomaterials 26 (2005) 6068
- [94] I. Dékány, T. Haraszti, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 123 (1997) 391
- [95] G. Lagalya, I. Dékány, Advances in Colloid and Interface Science 114-115 (2005) 189
- [96] Q. Tian, X. A. Zhao, X. Z. Tang and Y. X. Zhang, Journal of Applied Polymer Science, 89 (2003) 1258

- [97] K. Haraguchi and H. J. Li, Macrom., 39 (2006) 1898
- [98] F. Salles, I. Beurroies, O. Bildstein, M. Jullien, J. Raynal, R. Denoyel, H and Van Damme, Applied Clay Science, DOI:10.1016/j.clay.2007.06.001
- [99] N. Aliouane, A. Hammouche, R.W. De Doncker, L. Telli, M. Boutahala and B. Brahimi, Solid State Ionics, 148 (2002) 103
- [100] R. Zelkó, Polymer Degradation and Stability, 87 (2005) 355
- [101] R. Zelkó and Károly Süvegh, European Journal of Pharmaceutical Sciences, 21 (2004) 519
- [102] R. J. H. Stenekes, H. Talsma and W. E. Hennink, Biomaterials, 22 (2001) 1891
- [103] M. R. de Moura, F. A. Aouada, M. R. Guilherme, E. Radovanovic, A. F. Rubira and E. C. Muniz, Polymer Testing, 25 (2006) 961
- [104] K. Haraguchi, H. J. Li, K. Matsuda, T. Takehisa, and E. Elliott, Macrom., 38 (2005) 3482
- [105] S. J. Kim, S. J Park and S. I. Kim, Reactive & Functional Polymer, 55 (2003) 61
- [106] T. Maeda, K. Yamamoto and T. Aoyagi, Journal of Colloid and Interface Science, 302 (2006) 467
- [107] S. Y. Lin, K. S. Chen and L. R. Chu, Polymer, 40 (1999) 6307
- [108] S. K. Li and A. D'Emanuele, Journel of Controlled Release, 75 (2001) 55
- [109] S. K. Li and A. D'Emanuele, Int. J. of Pharm., 267 (2003) 27
- [110] W. Liu, B. Zhang, W. W. Lu, X. Li, D. Zhu, K. D. Yao, Q. Wang, C. Zhao and C. Wang, Biomaterials, 25 (2004) 3005
- [111] B. C. Shin, M. S. John, H. B. Lee and S. H. Yuk, Eur. Polym. J., 34 (1998) 1675
- [112] G. Bonacucina, M. Cespi, M. Misici-Falzi, G. F. Palmieri, Inter. Jour. of Pharma. 307 (2006) 129
- [113] T. K. L. Meyvis, B. G. Stubbe, M. J. Van Steenbergen, Int. Jour. of Pharm. 244 (2002) 163
- [114] T. G. Mezger, The Rheology Handbook, Vincentz Verlag, Hannover, 2002.
- [115] H. Jiang, W. Su, P.T. Mather, T.J. Bunning, Polymer 40 (1999) 4593
- [116] D. S. Jones, C. J. Lorimer, G. P. Andrews, C. P. McCoy, S. P. Gorman, Chem. Eng. Sci. 62 (2007) 990
- [117] J.V. Cauich-Rodriguez, S. Deb and R. Smith, Biomaterials 17 (1996) 2259
- [118] G. Masci, D. Bontempo, V. Crescenzi, Polymer 43 (2002) 5587
- [119] E. Fernández, D. López, E. López-Cabarcos, C. Mijangos, Polymer 46 (2005) 2211
- [120] E.J. Ricci , M.V.L.B. Bentley , M. Farah , R.E.S. Bretas , J.M. Marchettia, Eur. Jour. of Pharma. Sci. 17 (2002) 161
- [121] K. S. Anseth, C. N. Bowman, L. Brannon-Peppas, Biomaterials 17 (1996) 1647
- [122] S. Majumdara, J.Dey, B. Adhikari, Talanta 69 (2006) 131
- [123] K. Vermöhen, H. Lewandowski, H.-D. Narres, M.J. Schwuger, Coll. and Surf.A: Physicochemand Engin. Aspects 163 (2000) 45
- [124] M.S. Nasser, A.E. James, Separation and Purification Technology 52 (2006) 241
- [125] A. Ariffin, R. S.A. Shatat, A.R. N. Norulaini, A.K. M. Omar, Desalination 173 (2005) 201
- [126] A. M. Santos, A. Elassari, J. M.G. Martinho, C. Pichot, Polymer 46 (2005) 1181
- [127] N. K. Bhardwaj, V. Hoang, K. L. Nguyen, Bioresource Technology 98 (2007) 962
- [128] T. Reihs, M. Müller, K. Lunkwitz, Journal of Colloid and Interface Science 271 (2004) 69
- [129] M.-C. Chi, R.-C. Lyu, L.-L. Lin, H.-B. Huang, Biochemical Engineering Journal 39 (2008) 376
- [130] C. Wang, Y. Gong, Y. Lin, J. Shen, D.-A. Wang, Acta Biomaterialia, doi:10.1016/j.actbio.2008.03.008
- [131] P. Li, Siddaramaiah, N. H. Kim, S.-B. Heo, J.-Hee Lee, Composites: Part B 39 (2008) 756
- [132] L. Shen, P. He, Electrochemistry Communications 9 (2007) 657
- [133] J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier, Faradic Soc. 11 (1951) 55
- [134] H. Dong, A Thesis Submitted to the Faculty of Drexel University (2002) 242
- [135] P. Liu, Applied Clay Science 38 (2007) 64
- [136] P. Li, Siddaramaiah, N. H. Kim, S.-B. Heo, J.-H. Lee, Composites: Part B 39 (2008) 756
- [137] N. H. Tran, G. R. Dennis, A. S. Milev, G.S. K. Kannangara, M. A. Wilson, R. N. Lamb, Journal of Colloid and Interface Science 290 (2005) 392
- [138] A. M. Agrawal, R. V. Manek, W. M. Kolling, S. T. Neau. Pharm. Sci. Tech. 4 (2003) 1
- [139] L. Yin, L. Fei, F. Cui, C. Tang and C. Yin, Biomaterials, 28 (2007) 1258
- [140] N. Moussaif, G. Groeninckx. Polymer 44 (2003) 7899
- [141] K. Kratz, T. Hellweg, W. Eimer, Colloids and Surfaces, A: Physicochem. and Engin. Asp. 170 (2000) 137
- [142] Y. Liu, M. Zhu, X. Liu, W. Zhang, B. Sun, Y. Chen, H.-J. P. Adler, Polymer 47 (2006) 1
- [143] R. C. Pessagno, R. M. T. Sánchez, M. S. Afonso, Environmental Pollution, 153 (2008) 53
- [144] S.I. Marras, A. Tsimpliaraki, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou, J. of Coll. and Interf. Sci., 315 (2007) 520
- [145] S. İşçi, E. Günister, A. Alemdar, Ö.I. Ece, N. Güngör, Materials Letters 62 (2008) 81
- [146] F. Tezcan, F. B. Erim, Analytica Chimica Acta 617 (2008) 196
- [147] E. Pefferkorn, Journal of Colloid and Interface Science 216 (1999) 197
- [148] G. A. Al-Muntasheri, H. A. Nasr-El-Din, J. A. Peters, P. L.J. Zitha, European Polymer Journal 44 (2008) 1225
- [149] M. J. McGuire, J. Addai-Mensah, K. E. Bremmell, Journal of Colloid and Interface Science 299 (2006) 547
- [150] A. P. Angelopoulos, J. B. Benziger, S. P. Wesson, Journal of Colloid and Interface Science 185 (1997) 147
- [151] T. Mitsumata, T. Hachiya, K. Nitta, European Polymer Journal 44 (2008) 2574
- [152] R. R. Bhat, J. Genzer, Surface Science 596 (2005) 187
- [153] R. Patakfalvi, Sz. Papp, I. Dékány, Journal of Nanoparticle Research 9 (2007) 353
- [154] S. Kundu, H. Liang, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 330 (2008) 143

#### Summery

# Synthesis and characterization of intelligent hydrogel/clays and hydrogel/gold nanoparticle hybrid materials

Polymer and co-polymer gels with various degrees of hydrophilicity were sythesized from monomers of different polarities including N-isopropylacrylamide (NIPAAm), acrylamide (AAm) and acrylic acid (AAc) using N,N'-methylenebisacrylamide as a cross-linking agent. Polymerization was initiated by potassium persulfate (KPS) or Irgacure 651, while N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine served as an accelerator. Composites were synthesized by adding certain amounts (1-25 m/m%) of different fillers into polymer gels. Hydrophilicity of the fillers (based on Na-montomorillonite) was varied by alkylamines of different alkyl chain lengths (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>2</sub>), (n = 4, 12, and 18).

Samples were prepared by two different techniques: heat and photoinduced polymerization. For the former, radicals were afforded by the KPS-TEMED redox pair, while for photopolymerization, the reaction was initiated by the interaction of light with Irgacure 651. I found that the optimal amount of KPS and TEMED used for heat induced polymerization were  $7.5 \times 10^{-4}$  and  $6.65 \times 10^{-3}$  mol %, respectively, related to the amount of monomer. The optimal time of polymerization was found to be 30 min for samples made of NIPAAm and AAm and 120 min for AAc based gels. In case of photopolimerization the conditions found after optimization are 0.01 mol% initiator content and 30 min reaction time.

Structural characterization of the gels were performed by X-ray diffraction, thermal analysis and rheology. Swelling and surface charge properties of the gels were also investigated.

Chemical composition of the polymer samples was monitored by IR and Raman spectroscopy. The latter showed the disappearance of double bonds in the starting monomers and the evolution of bands related to C-H and -CH<sub>2</sub>- vibrations of the polymer molecules, while IR measurements revealed the presence of different functional groups in the polymer matrix. Evaluation was done by comparing the spectra of the monomers with the formed polymers and co-polymers.

X-ray diffraction measurements evidenced that, upon hydrophobization of Namontmorillonite, the d-spacings increased with the alkyl chain lengths of the surfactants used; d-spacings ranged from 11.80 Å (for Na-montmorillonite) to 13.71 Å (for C<sub>18</sub>montmorillonite). This means that alkylamine chains delaminated the silicate layers during the cation exchange reaction. Based on thermoanalytical (TGA and DSC) methods, it was pointed out that both the water sorption capacity (i.e. swelling) and the strength of interaction between clay surfaces and water molecules decrease with the degree of hydrophobicity. For the composites containing fillers, XRD also showed that the formed polymer chains intruded between the layers and delaminated the silicate blocks: the diffraction peak of the filler either disappears (exfoliation composite) or shifts towards smaller angles (intercalation composite). Both cases afford a nanocomposite material.

Since one of the most important properties of hydrogels is the water (liquid) sorption capacity, this property was explored in detail. Swelling of the samples obtained by the two different polymerization methods was investigated. Only NIPAAm gels exhibited significant difference in the swelling values: photopolymerized samples swelled 40 % better than those formed upon heat polymerization. This can be explained by the thermosensitivity of NIPAAm, that is, gels prepared by heat polymerization contained hydrophobic heterogenites. In other words, heat polymerization increases the hydrophobicity of NIPAAm based gels. The various monomer compositions result in different hydrophilicities, which were represented by swelling studies in alcohols of different alkyl chain lengths. It was demonstrated that hydrophobic poly(NIPAAm) favoured swelling in less polar alcohols (with longer chains), while gels prepared at higher molar ratios of the hydrophylic monomer swell in distilled water and short chain alcohols. Swelling in water of NIPAAm-AAm, NIPAAm-AAc and AAm-AAc co-polymers were thoroughly investigated as a function of monomer composition at different temperatures. For both poly(NIPAAm-co-AAm) and poly(NIPAAm-co-AAc) gels, I found that the extent of swelling increased with the molar ratio of the hydrophylic monomers, and the thermosensitive effect manifests above 70 mol% NIPAAm content. At higher molar ratios, gels collapse above 32 °C. In case of poly(AAm-AAc) gels, the co-polymer of 1:1 monomer molar ratio showed the highest swelling degree (111.3 g/g at 25 °C). Next, I determined the desorption enthalpies of gels with different monomer compositions. Results of the DSC and swelling investigations correlated well to each other: polymers and co-polymers containing hydrophilic monomers swelled unambigously better, and more thermal energy was needed to eliminate their water content. The latter implies that the interaction between the water molecules and the polymer skeleton are stronger. Mechanical/rheological characterization of the co-polymers showed that, for poly(NIPAAm-co-AAm), the elasticity of the gel could be improved by the increase of the molar ratio of AAm. However, the poly(NIPAAm-co-AAc) based co-polymer - owing to the interactions between the functional groups – exhibited better mechanical properties than the pure polymers. The same effect was

also observed for the poly(AAm-co-AAc) gels: the co-polymer showed the best mechanical property becasue of the hydrogen bonds between carboxylic and amide groups.

I also studied the effect of the monomer/crosslinker ratio on the swelling of gels. Although the degree of swelling decreased with the numbers of crosslinks for all of the initially three monomers, the relative change was different: for poly(AAm) and poly(AAc), the decreasing amount of crosslinks enhanced intensively the swelling of gels.

The effect of the decreasing crosslink density on the desorption enthalpies was determined. The decrease of crosslink density enhanced the swelling of the samples, but this effect results weaker interactions and lower G' values for all of the three monomers. This can be explained by the higher water content due to the increased swelling degree, which enhanced the viscosity in charge of elasticity.

I found that the effect of pH is most pronounced in the case of poly(AAc) gels, which exhibited maximal swelling at pH=8-9, water content at this pH exceeds 250 g/g, but the degree of swelling is significantly reduced by NaCl.

Finally the swelling of composites containing fillers with different hydrophilicity was examined. I observed that in the case of composites synthesized with the addition of low filler content, the extent of swelling was, as an average, 60-80% higher as compared to the pure gels. Hydrophilic Na- and C<sub>4</sub>-mont. fillers increased the swelling of hydrophilic poly(AAm) and poly(AAc) gels, whereas the addition of the hydrophobic  $C_{12}$ - and  $C_{18}$ -m. improved swelling of hydrophobic poly(NIPAAm). In the case of composites, strengths of interaction between the polymer skeleton and water molecules were increased at low (1-5 wt.%) filler contents, as showen by DSC measurements. In each cases the desorption enthalpies of composites were higher than the desorption entalpies of pure gels. For all of the three cases the highest desorption enthalpy had to be invested to remove water content when  $C_{12}$ -mont. was used as filler. In the case of composites, the G' value was enhanced by the fillers compared to gels without fillers.

In summary, during the synthesis of samples I have prepared materials with various amounts, ratios and qualities of the organic (polymer skeleton) and also the inorganic (clay) components. Thus many types of intermolecular interactions can occure: hydrophobic-, electrostatic- and hydrogen bond- interactions. There are electrostatic and hydrogen bond interactions between the dissociable functional groups and the layers with surface charge, however, between the hydrophobic sites of polymer skeleton and the organophilized clays hydrophobic interactions arise. In this way the swelling and mechanical properties of gels depend on the quality and quantity of both the filler and the polymer skeleton.

In view of the intended use of the samples (skin extender), the difference between swelling measured in distilled water and under physiological conditions was also studied and the swelling kinetics of the gels was also analyzed. The results show that the composites achieved appropriate swelling under physiological conditions, but the rate of swelling is too high due to the limited expansion of skin. The rate of expansion can be controlled by enclosing the expander in a suitable semipermeable membrane, whose permeability determines the influx rate of the fluid that swells the hydrogel.

According to the animal tests the polymers and nanocomposites implanted under the skin retained their chemical stability throughout the period studied and, due to their mechanical and geometrical stability, they ensure proportional skin expansion.

The volume expansion of the filler-containing polymer gel is significantly higher than that of other similar materials described in the literature: it amounts to about 40 times of the original volume.

Finally poly(AAm) and poly(NIPAAm) based composite gel films containing Au nanoparticles (d=13.95±2.7 nm) were synthesized by photopolymerization. In the course of the syntheses the gold concentration of the films was constant (10.8  $\mu$ g/cm<sup>2</sup>) and the Au/monomer mass ratio varied between 0.1 and 100 g/g. Accordingly, the gold content of the resulting films varied in the range of 10-99 wt.%.

I found that the poly(AAm)-based films swell when the temperature increases: due to a temperature shift of 15 °C the absorption maximum at  $\lambda = -532$  nm was shifted towards shorter wavelengths by 16.6 nm (blue shift), whereas in the case of poly(NIPAAm) temperature-induced shrinking resulted in a red shift, namely the maximum was shifted by 18.07 nm by a temperature shift of 15 °C.

In the case of both composites, the electric conductivity of the samples was shown to increase with increasing Au particle concentration. In the case of the poly(AAm)-based composite containing 99 wt.% gold the resistance of the film spread on the surface of the electrode was 0.16 M $\Omega$  at 25 °C and 0.66 M $\Omega$  at 50 °C, i.e. the conductivity of the sample decreased with increasing temperature. The opposite effect is observed in the case of the poly(NIPAAm)-based composite: as temperature is raised, the resistance of the composite abruptly drops at the point of collapse of the NIPAAm gel (it is 0.28 M $\Omega$  at 32 °C and only 0.021 M $\Omega$  at 35 °C). This thermosensitive effect was detectable only at sufficiently high Au contents (~99% wt.%) in both gels.

## Publikációs gyűjtemény

#### Az értekezés témájában megjelent tudományos dolgozatok

1. L. Janovák, J. Varga, L. Kemény, I. Dékány Swelling properties of copolymer hydrogels in the presence of montmorillonite and alkylammonium montmorillonite Applied Clay Science 43 (2009) 260–270 IF<sub>2007</sub>: 1,861 2. L. Janovák, J. Varga, L. Kemény, I. Dékány *Investigation of the structure and swelling of poly*(*N*-*isopropyl-acrylamide-acrylamide*) and poly(N-isopropyl-acrylamide-acrylic acid) based copolymer and composite hydrogels Colloid and Polymer Science 286 (2008)1575–1585 IF<sub>2007</sub>: 1,62 3. L. Janovák, J. Varga, L. Kemény, I. Dékány The effect of surface modification of layer silicates on the thermoanalitical properties of poly(NIPAAm-co-AAm) based composite hydrogels Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, közlésre elfogadva IF<sub>2007</sub>: 1,483 4. Janovák L, Király Z, Dékány I Duzzadó hidrogél kopolimerek és kompozitok előállítása Műanyag és gumi 44 (2007) 94-97 IF2007: -5. L. Janovák, J. Varga, L. Kemény, I. Dékány Composition dependent changes in the swelling and mechanical properties of nanocomposite hydrogels Nanopage, DOI: 10.1556/Nano.2008.00002, közlésre elfogadva IF2007: -6. J. Varga, L. Janovák, E. Varga, G. Erős, I. Dékány, L. Kemény, Application of acrylamide, acrylic acid and N-isopropyl acrylamide hydrogels as osmotically active tissue expanders Skin Pharmacology and Physiology, közlésre benyújtva IF<sub>2007</sub>: 1,76 7. László Janovák, Imre Dékány Optical properties and electric conductivity of gold nanoparticle-containing, hydrogel-based thin layer composite films obtained by photopolymerization Applied Surface Science, közlésre benyújtva IF<sub>2007</sub>: 1,406

**ΣIF: 4,964** 

### Szabadalmi bejelentés

1. Kemény Lajos, Dékány Imre, Varga János, Janovák László

N-izopropil-akrilamid, akrilamid és akrilsav polimerizációjával szintetizált hidrogélek rétegszilikátokkal készült nanokompozitjai, eljárás ezek előállítására és alkalmazásuk ozmotikusan aktív hidrogél szövettágító expanderekben bőr nyerésére Magyar Szabadalom, bejelentés ideje: 2007. május, Ügyiratszám: P0700384

2. L. Kemény, I. Dékány, J. Varga, L. Janovák

Layer silicate nanocomposites of polymer hydrogels and their use in tissue expanders International Publication Number: WO 2008/146065 A1

#### Konferenciaszereplések (előadások, poszterek)

1. L. Janovák, J. Varga, L. Kemény, I. Dékány

*Dermatological application of thermo- and pH-sensitive hydrogels* 20th Conference of the European Colloid and Interface Society and 18th European Chemistry at Interfaces Conference, Budapest, 2006. szeptember 17-22., p. 300 (poszter)

**2. Janovák László**, Varga János, Dékány Imre, Kemény Lajos *Hő- és pH érzékeny hidrogélek alkalmazása szövettágításra* Szeged, Ipari Kapcsolatok Napja, 2007. november 23. (poszter)

3. Varga J., Erős G., Varga E., Janovák L., Dékány I., Kemény L. Új típusú expander kifejlesztése
Magyar Dermatológiai Kongresszus, Debreceni Bőrgyógyász Továbbképző Napok, Debrecen, 2007. június 28-30 (előadás)

**4. Janovák László**, Varga János, Dékány Imre, Kemény Lajos Változó hidrofilitású hidrogél polimer- nanokompozitok szintézise és tulajdonságaik VIII. Téli Iskola, Balatonfüred, 2008. február 7. (előadás)

# 5. D. Sebők, L. Janovák, E. Pál, I. Dékány

Adsorption and reflection properties of functional hybrid nanofilms 22nd Conference of the European Colloid and Interface Society, Cracow, Poland, 2008 August 31-September 5., p. 606 (poszter)

6. Varga J., Erős G., Varga E., Janovák L., Dékány I., Kemény L. New possibilitis of skin expansion
Német-Magyar Bőrgyógyász Kozmetológiai Kongresszus, Budapest, 2008. június 19-21., p.6 (előadás)

# 7. Janovák László

Intelligens hidrogél/ rétegszilikát és hidrogél/ arany nanohibrid rendszerek szintézise és tulajdonságai MTA- SZAB Anyagtudományi Munkabizottsági előadás, Szeged 2009. február 20. (előadás)

#### Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki témavezetőimnek, Dr. Dékány Imre Professzor Úrnak, ill. Dr. Kemény Lajos Professzor Úrnak, hogy munkám során midvégig hasznos elméleti és gyakorlat tanácsokkal láttak el.

Köszönettel tartozom továbbá a Kolloidkémiai Tanszék, ill. a Bőrgyógyászati és Allergológiai Klinika valamennyi munkatársának, akik témám során a felmerült elméleti illetve gyakorlati problémák megoldása során segítségemre voltak.

Végül, de nem utolsó sorban külön köszönettel tartozom családomak, szüleimnek és testvéremnek, továbbá barátaimnak, hogy mindvégig mellettem álltak és biztos hátteret, valamint támogatást nyújtottak munkám elvégzésében.