

Ph.D. értekezés

Öngyógyító sajátságokkal, illetve kontrollált hatóanyag-leadással rendelkező funkcionális polimerek fejlesztése

Takács Tamás

Témavezetők:

Prof. Dr. Kukovecz Ákos

Egyetemi tanár

Dr. Janovák László

Egyetemi adjunktus



Kémia Doktori Iskola

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Természettudományi és Informatikai Kar

Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2026

Tartalomjegyzék

Alkalmazott rövidítések jegyzéke	4
1. Bevezetés	6
2. Irodalmi áttekintés	8
2.1. Áttekintés	8
2.2. A polivinil-alkohol	10
2.3. Szerkezet–tulajdonság összefüggések	11
2.3.1. Termikus tulajdonságok.....	12
2.3.2. Mechanikai tulajdonságok.....	13
2.3.3. Oldhatóság.....	19
2.4. Funkcionális polimerek.....	20
2.4.1. Kémiai módosítás	21
2.4.2. Felületmódosítás.....	29
3. Célkitűzések	45
4. Kísérleti rész	47
4.1. Felhasznált anyagok.....	47
4.2. Szintézismódszerek.....	48
4.2.1. PVA-CHO-NH ₂ polimerek előállítása.....	48
4.2.2. Öngyógyító tulajdonsággal rendelkező polimer filmek előállítása.....	50
4.2.3. A PVA hidrofóbizálása n-butil-triklórszilánnal történő szilanizálással	50
4.2.4. A vékonyrétegek előállítása.....	50
4.3. Vizsgálati módszerek.....	51
4.3.1. Infravörös spektroszkópia	51
4.3.2. Röntgendiffraktometria	52
4.3.3. Differenciális pásztázó kalorimetria.....	52
4.3.4. Termogravimetriás analízis	53
4.3.5. Röntgen-mikrotomográfia	53
4.3.6. Pásztázó elektronmikroszkópia	54
4.3.7. Digitális mikroszkópia	54
4.3.8. Szakítóvizsgálatok.....	54
4.3.9. PVA-CHO-NH ₂ filmek kristályossági fokának meghatározása	55
4.3.10. Oldhatósági vizsgálatok	57
4.3.11. Kontakt profilometria	57
4.3.12. Statikus peremszögmérés	57
4.3.13. Dinamikus peremszögmérés	58
4.3.14. In vitro hatóanyag-leadás vizsgálat	58
4.3.15. A szilanizált PVA hidrofóbizáltsági fokának meghatározása	59
5. Eredmények és értékelésük	60

5.1. Formil- és aminocsoportokkal funkcionizált, öngyógyító tulajdonsággal rendelkező PVA-filmek jellemzése	60
5.1.1. PVA-CHO-NH ₂ polimer filmek szerkezeti jellemzése	60
5.1.2. Száraz állapotú polimer filmek termoanalitikai vizsgálata	64
5.1.3. Duzzadt állapotú polimer filmek termoanalitikai vizsgálata.....	71
5.1.4. PVA-CHO-NH ₂ filmek öngyógyító képességének jellemzése.....	72
5.2. Összetétellel szabályozható nedvesedéssel rendelkező PVA- és 1%BTS-PVA-alapú kompozit vékonyrétegek jellemzése.....	83
5.2.1. A szilanizált PVA szerkezeti jellemzése	83
5.2.2. Oldhatósági vizsgálatok	85
5.2.3. A szilanizált PVA hidrofilitásának vizsgálata	86
5.2.4. Cellulózzal történő érdesítés hatása PVA-ból öntéssel előállított vékonyrétegek tulajdonságaira.....	87
5.2.5. MMC modellhatóanyag különböző nedvesedési tulajdonságokkal rendelkező kompozit vékonyrétegekből történő in vitro kioldódásának vizsgálata fiziológias körülmények között	94
6. Összefoglalás	100
7. Summary	104
Köszönetnyilvánítás	108
Irodalomjegyzék	109
Közlemények jegyzéke	125

Alkalmazott rövidítések jegyzéke

3,4-DABA	3,4-diamino-benzoészav
4-FBA	4-formil-benzoészav
ATR-FTIR	Gyengített teljes visszaverődésen alapuló FTIR technika
BA	Benzoészav
BTS	n-Butil-triklórszilán
CK	Cellulózpor és mikrokristályos cellulóz 1:1 tömegarányú keveréke
CP	Cellulózpor ($d = 20\text{--}150\ \mu\text{m}$)
DCC	<i>N,N'</i> -diciklohexil-karbodiimid
DCU	<i>N,N'</i> -diciklohexil-karbamid
DH	Hidrofóbizáltsági fok
DMAP	4-(dimetil-amino)-piridin
DMSO	Dimetil-szulfoxid
DSC	Differenciális pásztázó kalorimetria
DTA	Differenciális termoanalízis
FTIR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
I_{OH}	Hidroxil-szám
MCC	Mikrokristályos cellulóz ($d \sim 20\ \mu\text{m}$)
mikro-CT	Röntgen-mikrotomográfia
1%BTS-PVAX/CK _y	Különböző részecskeméretű cellulózkeverékkel érdesített, 1%BTS-PVA-alapú vékonyréteg; 1%BTS-PVA-tartalom = x tömeg%, cellulóztartalom = y tömeg%
MMC	Mitomycin C
MMC/1%BTS-PVAX/CK _y	Mitomycin C hatóanyagot tartalmazó, cellulózkeverékkel érdesített 1%BTS-PVA-alapú vékonyréteg; 1%BTS-PVA-tartalom = x tömeg%, cellulóztartalom = y tömeg%
MMC/PVAX/CK _y	Mitomycin C hatóanyagot tartalmazó, cellulózkeverékkel érdesített PVA-alapú vékonyréteg; PVA-tartalom = x tömeg%, cellulóztartalom = y tömeg%
PBS	Foszfátpufferolt fiziológiás sóoldat
PVA	Polivinil-alkohol
PVA-BA-NH ₂ -z	Benzoészavval és 3,4-diamino-benzoészavval funkcionizált polivinil-alkohol; névleges funkcionizáltsági fok = z mol%
PVA-CHO-BA-z	4-formil-benzoészavval és benzoészavval funkcionizált polivinil-alkohol; névleges funkcionizáltsági fok = z mol%
PVA-CHO-NH ₂ -z	4-formil-benzoészavval és 3,4-diamino-benzoészavval funkcionizált polivinil-alkohol; névleges funkcionizáltsági fok = z mol%
PVAX/CK _y	Különböző részecskeméretű cellulózkeverékkel érdesített PVA-alapú vékonyréteg; PVA-tartalom = x tömeg%, cellulóztartalom = y tömeg%

R_a	Átlagos felületi durvaság
RH	Relatív páratartalom
rt.	Szobahőmérséklet
SEM	Pásztázó elektronmikroszkópia
T_{crd}	Keresztkötések felszakadásához rendelhető endoterm csúcs csúcshőmérséklete
$T_{crd,ef}$	Keresztkötések felszakadásához rendelhető endoterm csúcs extrapolált véghőmérséklete
$T_{crd,ei}$	Keresztkötések felszakadásához rendelhető endoterm csúcs extrapolált kezdeti hőmérséklete
T_{deg}	Degradációs hőmérséklet
T_g	Üvegesedési hőmérséklet
TG	Termogravimetria
T_m	Oladási hőmérséklet
$T_{m,ef}$	Extrapolált oladási véghőmérséklet
$T_{m,ei}$	Extrapolált kezdeti oladási hőmérséklet
UV-VIS	Ultraibolya-látható hullámhossztartományú abszorpciós spektrofotometria
v%BTS-PVA	BTS/hexán szilanizáló oldattal kezelt polivinil-alkohol; szilanizáló oldat BTS-tartalma = v térfogat%
X_c^{DSC}	Differenciális pásztázó kalorimetriás módszerrel meghatározott kristályossági fok
X_c^{FTIR}	ATR-FTIR-spektroszkópiás módszerrel meghatározott kristályossági fok
X_c^{XRD}	Röntgendiffraktometriás módszerrel meghatározott kristályossági fok
XRD	Röntgendiffraktometria
γ_s^D	Felületi szabadenergia diszperziós komponense
γ_s^P	Felületi szabadenergia poláris komponense
γ_s^{tot}	Felületi szabadenergia
ΔH_c	Kristályosodási hő
ΔH_{crd}	Keresztkötések felszakításához szükséges energiamennyiség
ΔH_m	Oladáshő
ΔH_m^0	100%-ban kristályos minta oldadáshője
ΔH_{vap}	Adott minta víztartalmának eltávolításához szükséges hőmennyiség/deszorpciós entalpia
η	Gyógyulási hatások
θ	Peremszög
θ_A	Haladó peremszög
θ_R	Hátráló peremszög
$\Delta\theta$	Peremszög-hiszterézis

1. Bevezetés

A polimerek, illetve a műanyagok a modern civilizáció egyik legfontosabb és legsokoldalúbb anyagszoportját alkotják; felhasználásuk köre az utóbbi évtizedek eredményeinek köszönhetően folyamatosan bővült, így mára az ipar és a mindennapi élet legtöbb területén nélkülözhetetlenné váltak. A polimerkémia rohamléptékű fejlődése alapvetően formálta át a makromolekulás anyagokkal kapcsolatos szemléletet: míg korábban elsősorban kedvező műszaki tulajdonságokkal – pl. megfelelő szilárdsággal, szívóssággal vagy hőállósággal – rendelkező szerkezeti anyagok előállítására állt a kutatások középpontjában, addig napjainkban egyre nagyobb hangsúly helyeződik az ún. funkcionális polimerek¹ fejlesztésére. E tudománytörténeti jelentőségű szemléletváltást olyan újfajta polimerizációs eljárások, posztszintetikus módosítások, illetve számítógépes molekulatervezési technikák megjelenése tette lehetővé, amelyek révén jól definiált szerkezetű és funkcionalitású makromolekulák állíthatók elő. Ennek következtében a polimerek mára már olyan területeken is meghatározó szerephez jutottak, mint az orvostechika, az elektronika, az energetika vagy a környezetvédelem [1].

Egy adott alkalmazás igényeihez leginkább illeszkedő tulajdonságkombináció elérése érdekében elengedhetetlen a funkcionális anyagrendszer alapjául szolgáló polimer módosítása. Ennek okán a funkcionális makromolekulás anyagrendszerek fejlesztésében egyre nagyobb szerephez jutnak azok a polimerek, amelyek jellemzői relatíve egyszerűen, széles skálán hangolhatók. Jó példa erre napjaink egyik legintenzívebben kutatott polimere, a polivinil-alkohol (PVA), amely különleges anyagi tulajdonságai – mint pl. kiváló filmképző képessége, biokompatibilitása, biodegradálhatósága, vízzoldhatósága, könnyű módosíthatósága stb. – miatt számos iparág kedvelt alapanyaga: az orvosi biológiai alkalmazásai mellett jelentős szerepet tölt be az elektronikában, az élelmiszer-, építő-, gyógyszer- és kozmetikai iparban, de széleskörűen használják a csomagolótechnikában is [2]. A korszerű alkalmazások azonban olyan tulajdonságokat (pl. fokozott mechanikai terhelhetőséget, magasabb hőstabilitást, csökkent vízzérékenységet) is megkövetelnek, amelyek meghaladják a natív PVA teljesítőképességét. E hiányosságok kiküszöbölésére számos módosítási stratégia (pl. funkcionálisítás, térhálósítás, keverék- és kompozitképzés, lágyítás) született a felhasználás céljától függően, amelyek révén a polimer tömbi és felületi jellemzői egyaránt nagy pontossággal beállíthatók.

¹ Olyan korszerű, makromolekulás anyagrendszerek, amelyek sajátos fizikai és/vagy kémiai tulajdonságaik – pl. biokompatibilitás, alakemlékező és öngyógyító képesség, mágneses tulajdonságok, rezponzív (külső ingerekre válaszoló) viselkedés stb. – révén képesek kielégíteni a legspeciálisabb felhasználói igényeket is.

A fent ismertetett problémakörhöz kapcsolódóan doktori munkám során azt igazoltam, hogy egyszerű szintézismódszerek alkalmazásával a PVA funkcionális jellemzői hatékonyan kontrollálhatók a különböző alkalmazási területek elvárásainak megfelelően. E cél elérése érdekében kutatómunkám két, jól elkülönülő módosítási stratégiára épült:

(i) Az egyik megközelítés során a lineáris makromolekula-láncok aldehid- és aminocsoportokkal történő funkcionálásával dinamikus iminkötéseket hoztunk létre a polimerláncok között, mely által olyan, mechanikai igénybevétellel szemben ellenálló, önjavító képességgel és hanglehető termomechanikai tulajdonságokkal rendelkező rendszerek alakíthatók ki, amelyek új távlatokat nyithatnak az intelligens anyagok fejlesztése terén.

(ii) A másik stratégia a vízdékony PVA oldhatósági, illetve nedvesedési tulajdonságainak hidrofóbizálással és kompozitképzéssel történő módosítására irányult; ez a megközelítés olyan, összetétellel szabályozható nedvesedésű polimerfilmek előállítását tette lehetővé, amelyek alkalmasak szabályozott hatóanyagleadás megvalósítására fiziológias körülmények között.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Áttekintés

A *polimer* kifejezést a „sok egység” jelentésű *polüs* és *merosz* görög szavak összetételével Jöns Jacob Berzelius vezette be a tudományos köztudatba 1833-ban [3]. A fogalom modern értelmezésének alapját Hermann Staudinger munkássága teremtette meg az 1920-as években a *makromolekula* fogalmának bevezetésével [4,5]. A mai terminológia szerint polimer alatt általában a makromolekulák összességét értjük, míg makromolekuláknak azokat a nagy (10^3 – 10^7 nagyságrendű) relatív molekulatömegű, kovalens kötéssel összekapcsolt ismétlődő egységekből felépülő óriásmolekulákat nevezzük, amelyek kis molekulatömegű monomerekből származtathatók [6–10]. Célszerű különbséget tenni a *polimer* és a *műanyag* fogalma között is, mivel utóbbi az adalékanyagokat is tartalmazó, feldolgozott, gyakorlati felhasználásra szánt formát jelöli [9,11].

A polimerek alapvető szerepet töltenek be mind az élővilágban, mind az emberiség történetében: a fehérjék, nukleinsavak és poliszacharidok nélkülözhetetlenek az élő rendszerek működéséhez, míg más természetes eredetű polimerek – például a fa, a bőr vagy különböző szálanyagok – évezredek óta szolgálnak szerkezeti és funkcionális alapanyagként. Az ipari jelentőségű szintetikus polimerek tömeges megjelenése ezzel szemben csupán a 20. század közepére tehető, amely a műanyagipar robbanásszerű fejlődését és világgazdasági jelentőségének kialakulását eredményezte [8–10,12,13].

A szintetikus polimerek sikerének egyik legfontosabb oka tulajdonságaik széles tartományon történő hangolhatósága. A monomerek, polymerizációs eljárások és adalékanyagok megfelelő megválasztásával a mechanikai, termikus, elektrotechnikai és egyéb funkcionális tulajdonságok az adott alkalmazási terület igényeihez igazíthatók. Ez a testreszabhatóság – alacsony sűrűséggel és kedvező feldolgozhatósággal párosulva – tette a polimer alapú anyagokat a hagyományos szerkezeti anyagok versenyképes alternatíváivá [14,15].

A makromolekulás anyagok nagyfokú szerkezeti és tulajdonságbeli változtatossága indokoltá teszi rendszerezésüket, melyet számos szempont alapján megtehetünk. Eredet szerint megkülönböztetünk pl. természetes, félszintetikus és szintetikus polimerek. A természetes polimerek megújuló erőforrásokból származnak és biológiai úton lebonthatók; jellemző képviselőik a poliszacharidok, fehérjék és nukleinsavak [8,13,16]. Fizikai és kémiai tulajdonságaik azonban sok esetben nem felelnek meg a korszerű alkalmazások követelményeinek, ezért elterjedt gyakorlat a kémiai módosításuk, amely félszintetikus polimerek – például cellulózszármazékok vagy vulkanizált gumi – létrehozásához vezet [10,12]. A szintetikus polimerek az ember

által ősidők óta használt, hagyományos anyagsaládokhoz (fémek, kerámiák, természetes polimerek) képest viszonylag fiatal anyagoknak tekinthetők, mivel képviselőik többségét a 20. század első felében találták fel és kezdték nagy tömegben gyártani, majd kereskedelmi forgalomba hozni. Legnagyobb előnyük az ellenőrzött körülmények között történő, jól reprodukálható előállítás, valamint a tulajdonságok széles skálán való hangolhatósága, hátrányuk ugyanakkor a használatukból eredő – rendszerint jelentős – környezetterhelés, az újrahasznosítás nehézségei és egyes esetekben a kedvezőtlen biokompatibilitás [12,17].

A polimerek láncszerkezete alapvetően meghatározza viselkedésüket. A monomerek funkcionalitásától és a szintézis körülményeitől függően lineáris, elágazó láncú, térhálós szerkezetű vagy ciklikus makromolekulák alakulhatnak ki [9]. A térhálós polimerek esetében megkülönböztethetők fizikailag és kémiaiilag keresztkötött rendszerek; utóbbiak lehetnek irreverzibilisek vagy dinamikus (reverzibilis) kovalens kötések által stabilizáltak. A reverzibilis kötések – pl. imin-, diszulfid- vagy boronsavészter-kötések – lehetővé teszik öngyógyító, újrafeldolgozható és környezeti hatásokra (pl. hő, fény, pH-változás) érzékeny anyagok fejlesztését [18,19], amelyek kiemelt jelentőséggel bírnak többek között az orvosbiológiai alkalmazásokban [20,21].

Morfológia szerint a polimerek lehetnek amorfak vagy szemikristályosak. A kristályosság mértéke jelentős hatással van az anyag termikus és mechanikai tulajdonságaira, és nagymértékben függ a láncszerkezettől, a másodrendű kölcsönhatások erősségétől, valamint a feldolgozási körülményektől. A kristályosodás szabályozása ezért kulcsfontosságú a gyakorlati alkalmazások szempontjából, ugyanakkor meghatározása, becslése sok esetben csak indirekt módszerekkel, például differenciális pásztázó kalorimetriával valósítható meg [22,23].

Ciklikus hőhatással szembeni viselkedésük alapján a polimerek két fő csoportja különíthető el: hőre lágyuló (termoplasztikus) és hőre nem lágyuló (térhálós) polimerek. Míg a lineáris makromolekula-láncokból álló termoplasztok megömleszthetők és újrafeldolgozhatók, addig a térhálós rendszerek – beleértve a sűrűn térhálós duromereket és a gyengén térhálós elasztomereket – szerkezeti sajátosságaikból adódóan nem olvadnak meg, hanem kellően magas hőmérsékleten termikus degradáción mennek keresztül [9,14].

Már a fentiekben bemutatott néhány, kiragadott szempont szerinti csoportosítás is rávilágít arra a változatosságra, ami ezt az anyagcsoportot jellemzi. E sokféleség ellenére azonban a polimerek tiszta, módosítatlan formában csak ritkán felelnek meg közvetlenül egy adott alkalmazás követelményeinek. A kívánt tulajdonságok elérése érdekében ezért a polimereket valamilyen formában mindenképp módosítani kell, amelyhez rendszerint kiváló alapot szolgáltatnak a makromolekulákon elhelyezkedő funkciós csoportok. E tekintetben különösen előnyösek

pl. a hidroxilcsoportot tartalmazó polimerek, mivel ezek kémiai reakciókban könnyen továbbalakíthatók a felhasználás céljának megfelelően. E megfontolások alapján jelen értekezés modellrendszereként a széles körben tanulmányozott, hidroxilcsoportokban igen gazdag polivinil-alkohol került kiválasztásra, amelyet a következő fejezet mutat be részletesen.

2.2. A polivinil-alkohol

A polivinil-alkohol (PVA) egy szintetikus úton előállított, vízdoldható, szemikristályos, hőre lágyuló, lineáris polimer, amelyet kedvező tulajdonságainak – többek között biokompatibilitásának, biológiai úton való lebonthatóságának, kitűnő filmképző sajátságának, kiváló gázzáróképeségének, könnyű módosíthatóságának stb. – köszönhetően mind az iparban, mind a tudományos kutatásban széles körben alkalmaznak [24–26]. Felhasználása a ragasztó- [27], papír- [28], textil- [29] és kozmetikai ipartól [30] kezdve a csomagolóanyag-gyártáson [31] át egészen a membránalapanyagként [32] való hasznosításig terjed. Biokompatibilitása miatt különösen nagy jelentőséggel bír az orvosi biológiában, ahol hatóanyag-leadó rendszereket [33,34], sebkezelő anyagokat [35] és szövetépítést támogató vázszerkezeteket [36] készítenek belőle. A PVA jelentőségének szüntelen fokozódását mi sem illusztrálja jobban, mint hogy 2024-ben kb. 1,5 millió tonnát állítottak elő belőle világszerte, ami az előrejelzések szerint 2035-re évi 2,2 millió tonnára emelkedhet [37].

A PVA-t poli(vinil-acetát) lúgos hidrolízisével (elszappanosításával) vagy katalitikus mennyiségű sav/lúg jelenlétében, metanolban végzett átészterezésével (metanolízisével) állítják elő, mivel a vinil-alkohol instabilitásánál fogva közvetlenül nem polimerizálható. A hidrolízis és az átészterezés körülményeitől (pH, hőmérséklet) függően különböző hidrolízisfokú poli(vinil-alkohol-ko-vinil-acetát) kopolimerek² keletkeznek, amelyek az átalakulás mértéke alapján részlegesen (70–98 mol%) és teljesen hidrolizált (>98 mol%) kategóriákba sorolhatók [24,38–41].

A hidrolízisfok – a molekulatömeg mellett, amely a kereskedelmi forgalomban kapható PVA-k esetében jellemzően 20000–400000 g/mol között mozog – alapvetően meghatározza a polimer vízben való oldhatóságát, kristályosságát, valamint mechanikai és termikus tulajdonságait [38,40]. Ezt jól példázzák a különböző mértékben hidrolizált PVA-k szakítószilárdságában megfigyelhető eltérések: míg a 99%-ban hidrolizált polimernél 67–110 MPa közötti értékek mérhetők, addig a hidrolízisfok 10%-os csökkenésével ez az érték 24–79 MPa-ra esik vissza

² A poli(vinil-acetát) egyik eljárással sem alakítható át teljes mértékben polivinil-alkohollá, ezért a termék mindig tartalmaz bizonyos mennyiségű vinil-acetát egységet is [38].

[42]. Hasonlóképpen, az üvegesedési hőmérséklet (T_g) is érzékenyen reagál a hidrolízisfok változására: a teljesen hidrolizált (98–99 mol%) PVA T_g -je kb. 85 °C, míg a részlegesen hidrolizált (87–89 mol%) polimereknél ez az érték mintegy 60 °C-ra csökken [43].

Amint az a fejezet elején említésre került, a PVA kedvező tulajdonságainak köszönhetően széles körben alkalmazott polimer; ugyanakkor bizonyos sajátságai – pl. vízdoldhatósága, korlátozott hőállósága, nagy merevsége, ridegsége – egyes (pl. kültéri, műszaki célú) felhasználások esetében korlátozó tényezőnek számítanak. E hátrányos jellemzők kiküszöbölésére azonban számos kémiai és fizikai módszer kínálkozik.

A polimer kémiai átalakítására a molekulaláncokon elhelyezkedő reaktív hidroxilcsoportok teremtenek alapot, amelyek különféle funkciós csoportok beépítésénél, illetve a szomszédos láncok közötti keresztkötések kialakításánál egyaránt jól hasznosíthatók. A leggyakrabban alkalmazott stratégiák – mint pl. az észter-, éter- és acetálképzés – mellett az utóbbi években egyre nagyobb teret nyertek az ún. klikk-reakciók, amelyek enyhe körülmények között teszik lehetővé a polimer kémiai szerkezetének gyors, szelektív és hatékony módosítását [24,44,45].

A PVA jellemzői emellett fizikai úton is javíthatók: lágyítás, keverék- és kompozitképzés, illetve fagyasztás–olvasztás („*freezing–thawing*”) módszerrel megvalósított térhálósítás révén a mechanikai sajátságok, a víz- és hőállóság kedvezően befolyásolhatók, ezenfelül további, alkalmazásspecifikus funkcionális tulajdonságok is kialakíthatók [46,47].

2.3. Szerkezet–tulajdonság összefüggések

A polimerek szerkezete alapvetően meghatározza makroszkopikus sajátságait (pl. szilárdság, keménység, merevség, szívósság, hő-, korrózió- és vegyszerállóság, nedvesíthetőség, oldhatóság stb.), így a célzott anyagtervezés szempontjából a szerkezet–tulajdonság összefüggések ismerete kiemelt fontosságú. A láncmolekulák kémiai felépítése, a keresztkötések jellege és sűrűsége, a kristályosság foka, a különféle funkciós csoportok, illetve adalékanyagok jelenléte, valamint a feldolgozási technológia egyaránt számottevő hatást gyakorol a makromolekulás anyagok viselkedésére. Emellett nem hagyható figyelmen kívül az sem, hogy a szerkezet–tulajdonság viszonyokat a választott vizsgálati módszer is befolyásolja: az alkalmazott technikától és a mérési körülményektől függően ugyanazon anyag eltérő vonásai domborodhatnak ki.

Tekintettel arra, hogy a dolgozat középpontjában álló modellvegyület – a PVA – kémiai és/vagy fizikai úton történő módosítását követő felhasználásának szempontjából elsősorban a termikus, a mechanikai és az oldhatósági jellemzők bírnak nagyobb jelentőséggel, a továbbiakban a szerkezet–tulajdonság összefüggések tárgyalása e három területre korlátozódik.

2.3.1. Termikus tulajdonságok

A polimerek termikus jellemzőinek tárgyalása kapcsán két karakterisztikus átalakulási hőmérsékletet szokás kiemelni: az olvadási (T_m) és az üvegesedési hőmérsékletet (T_g). Az olvadási hőmérsékleten – pontosabban hőmérséklet-tartományban – a rendezett (kristályos) területek felbomlanak, a polimer megolvad, míg az üvegesedési hőmérséklet azt a hőmérséklet-intervallumot jelöli, amelyen belül a nagyrugalmas amorf régiók fokozatos hűtés hatására rideg, üvegszerű állapotba mennek át, azaz megszűnik a szabad szegmensmozgás [9,22].

A két átmenet közötti különbség jól érzékeltethető a hűlő polimerömlédekben bekövetkező változások rövid bemutatásával. A hőmérséklet csökkenésével a makromolekulák translációs, rotációs és rezgőmozgásai fokozatosan „befagynak”, ami kedvez a köztük ható intermolekuláris kölcsönhatások kialakulásának. Amennyiben a láncszerkezet szabályos, úgy az ömléket a T_m alá hűtve megindul a kristályosodás; ellenkező esetben kristályosodás nem következik be, és további hűtés hatására a T_g alatt a szegmensmozgások gyakorlatilag megszűnnek, a polimer amorf üveggé dermed [22]. Mivel a polimerek kristályosodása – még szabályos láncszerkezet esetén is – többnyire lassan és tökéletlenül megy végbe, a gyakorlatban gyakran kristályos és amorf fázisokat egyaránt tartalmazó, szemikristályos rendszerek alakulnak ki. Ennélfogva ezeknél a kétfázisú polimereknél – így a PVA esetében is – mind az olvadás, mind az üvegesedési átmenet megfigyelhető [8,22,48].

Mivel a T_g és a T_m alapvetően befolyásolják a polimerek fizikai és mechanikai tulajdonságait, az ezeket meghatározó paraméterek ismerete kiemelt jelentőségű a gyakorlati felhasználás szempontjából. Az üvegesedési átmenetet és az olvadást befolyásoló tényezők gyakran együtt kerülnek tárgyalásra, mivel a T_g és a T_m értékének ezekről való függése rendkívül hasonló.

A T_g és a T_m értékeit döntően a polimerláncok szabályossága, hajlékonysága és az intermolekuláris kölcsönhatások erőssége határozza meg. Az erős másodlagos kötések – pl. hidrogénkötések vagy dipól–dipól kölcsönhatások – csökkentik az amorf láncrészek mozgékonyágát és stabilizálják a kristályos tartományokat, ami a két karakterisztikus hőmérséklet növekedését eredményezi. Ennek megfelelően a sok OH-csoportot tartalmazó, 98–99 mol% hidrolízisfokú PVA-ban létrejövő kiterjedt hidrogénkötés-hálózat döntő szerepet játszik a polimer magas T_g - és T_m -értékeinek kialakításában [43]. A főláncban vagy oldalcsoport formájában jelen lévő, nagy térkitöltésű, merev – rendszerint aromás – molekulacsoportok szintén növelik a T_g -t és a T_m -et, míg a rendkívül hajlékony kötések (pl. Si–O–Si) ezek jelentős csökkenéséhez vezetnek [8–10,22].

A T_g és a T_m értékét a molekulatömeg, az elágazottság és a térhálósítás mértéke is befolyásolja. A molekulatömeg növekedése általában a T_g emelkedését eredményezi, míg kismértékű elágazottság – a szegmensmozgékonyosság növelésén keresztül – a T_g csökkenéséhez vezet. Ezzel szemben a nagymértékű elágazottság és a térhálósítás gátolja a szegmensmozgást, ami az üvegesedési hőmérséklet növekedését okozza [8,10,49]. Így pl. 87–89 mol% hidrolízisfokú PVA esetében hexametilén-diizocianáttal történő térhálósítás hatására a T_g az eredeti 58 °C-os értékről a keresztkötés-sűrűség növelésével – minimumon való áthaladást követően – 65 °C-ra emelkedik, míg nagy térhálósűrűségnél a T_g akár a bomlási hőmérséklet fölé is tolódhat, megnehezítve annak kísérleti meghatározását [10,43,50].

Az olvadási hőmérsékletet a molekulatömeg és az elágazottság szintén befolyásolja. A rövidebb láncok végei és az elágazások hibahelyekként funkcionálva gátolják a makromolekulák szoros illeszkedését a kristályos tartományokon belül, ami a T_m csökkenését eredményezi [8,10,51]. A PVA esetében a térhálósítás a kristályosodás akadályozása révén az olvadási csúcs alacsonyabb hőmérsékletek irányába történő fokozatos eltolódásához, míg kellően magas térhálósűrűségnél az olvadási átmenet teljes eltűnéséhez vezethet [43].

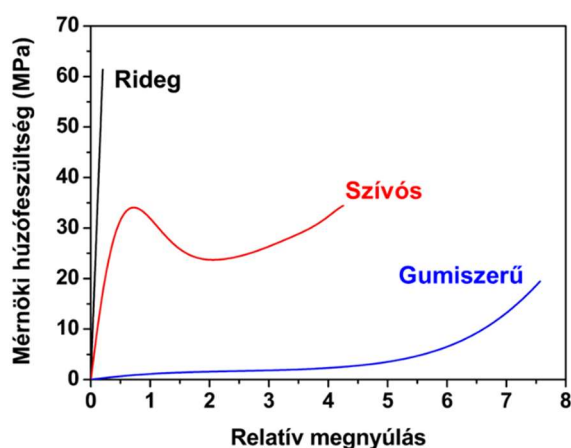
Összességében tehát megállapítható, hogy a polimerek üvegesedési és olvadási hőmérséklete a makromolekulák szerkezeti, illetve kémiai jellemzőinek megfelelő megválasztásával széles tartományban szabályozható. Ugyanakkor fontos hangsúlyozni, hogy a T_g -t és a T_m -et befolyásoló tényezők rendszerint mindkét átmenetre hatással vannak, így ez a két paraméter általában nem módosítható egymástól függetlenül [10].

2.3.2. Mechanikai tulajdonságok

Ugyan egy adott alkalmazási terület követelményeit leginkább kielégítő polimer kiválasztásához számos tulajdonságot (pl. vegyszerállóság, hőstabilitás, elektromos vezetőképesség, gázpermeabilitás stb.) figyelembe vesznek, a döntés a gyakorlatban elsősorban a mechanikai viselkedés, azaz a külső igénybevétel során tanúsított deformációs és folyási sajátságok alapján történik. Bár a polimerek mechanikai jellemzésére számos vizsgálati módszer áll rendelkezésre (pl. csavaró-, nyomó-, nyíró-, hajlítóvizsgálat, keménységmérés) [22,52], a következőkben kizárólag az egytengelyű húzóvizsgálat kerül tárgyalásra, mivel egyrészt ez az egyik legelterjedtebb technika, másrészt jelen munka során is ezt az eljárást alkalmaztuk az előállított rendszerek mechanikai jellemzőinek meghatározására.

Az egytengelyű húzóvizsgálat (a továbbiakban szakítóvizsgálat) során egy szabványos geometriájú próbatestet a fő hossz tengelye mentén állandó sebességgel – rendszerint szakadá-

sig vagy egy előre megválasztott erő- vagy elmozdulásérték eléréséig – nyújtanak, miközben mérik a húzóerőt, valamint a próbatest erő hatására történő hosszváltozását. Az adott mérési körülmények között regisztrált erő–megnyúlás görbéből a próbatest jellemző méreteinek ismeretében megszerkeszthető az ún. mérnöki húzófeszültség–relatív megnyúlás görbe, ami alapján meghatározhatók a minta különböző anyagi jellemzői [53]. A szakítógörbékől kinyerhető főbb anyagi jellemzőket az **1. ábra** mutatja be.



1. ábra. Rideg, szívós, illetve gumiszerű viselkedést mutató polimerek jellegzetes szakítógörbéi. Saját szerkesztésű ábra [8] alapján.

A szakítógörbék jellege alapján három alapvető viselkedéstípus különíthető el: rideg, szívós és gumiszerű viselkedés.

A rideg (üvegszerű) viselkedést mutató polimerek húzási rugalmassági modulusa (E) – a szakítógörbe kezdeti, lineáris szakaszának meredeksége – viszonylag nagy ($\sim 10^9$ Pa). Feszültség–relatív megnyúlás görbékük a szakadásig közel lineáris, vagyis a tönkremenetelig rugalmasan viselkednek, és a külső erő megszűnése után visszanyerik eredeti alakjukat. Szakadásuk jellemzően kis megnyúlásoknál ($<10\%$) következik be [8].

A szívós – tipikusan szemikristályos – polimerek mechanikai válasza összetettebb. A szakítógörbe kezdeti szakaszán a húzófeszültség meredeken nő, majd eléri a folyáshatárt (folyáshatár, σ_Y), ahol megkezdődik az irreverzibilis (plasztikus) deformáció. A folyáshatárt feszültségcsökkenés és egy közel állandó meredekségű plató követi, amelyet nagy megnyúlásoknál egy meredeken növekvő, a tönkremenetelig tartó szakasz vált fel. A szakadási nyúlás akár több 100% is lehet, ami az ilyen típusú anyagok jelentős energiaelnyelő képességét jelzi [8].

Az elasztomerekre jellemző gumiszerű viselkedést szemléltető szakítógörbe lényegesen eltér az eddigiektől. Húzási rugalmassági modulusuk szobahőmérsékleten 2–3 nagyságrenddel kisebb, mint az üvegszerű polimereké. Folyási jelenség nem lép fel (nincs folyáshatár), ugyanakkor több 100%-os reverzibilis alakváltozásra képesek. A feszültség és a deformáció között a

teljes megnyúlástartományon nemlineáris kapcsolat áll fenn, a húzófeszültség a megnyúlással monoton nő egészen az 500–1000%-os szakadási nyúlásnál bekövetkező hirtelen tönkremenetelig [8].

Azt, hogy az adott polimer terhelés hatására milyen mechanikai viselkedést mutat, számos tényező – mint pl. a kristályossági fok, a térhálósűrűség, a molekulatömeg, a T_g és a T_m értéke, a kémiai összetétel, a hozzáadott adalékanyagok mennyisége és típusa, a belőlük előállított termék kialakítása (fólia, film, szál, lemez), a feldolgozási és mérési körülmények stb. – befolyásolja [22,54]. Ezek közül a következőkben csak a fontosabbnak ítélték kerülnek ismertetésre.

2.3.2.1. Térhálósűrűség

Amint az a 2.1. alfejezetben már említésre került, a térhálósítás során a szomszédos polimerláncok keresztkötésekkel kapcsolódnak össze, amely háromdimenziós hálóstruktúra kialakulásához vezet. A térháló szerkezet alapvető jelentőségű a polimer mechanikai integritása szempontjából, mivel a keresztkötések külső igénybevétel hatására gátolják a láncok egymáshoz viszonyított elmozdulását, ezáltal csökkentik az irreverzibilis (plasztikus) deformáció mértékét. A mechanikai tulajdonságokat ugyanakkor nemcsak a keresztkötések jelenléte, hanem azok sűrűsége is meghatározza: a szilárdság, a merevség és a keménység általában nő az egységnyi térfogatra (vagy egységnyi lánchosszra) jutó keresztkötések számának növekedésével. Ennek megfelelően a nagy térhálósűrűség inkább rideg, míg az alacsony térhálósűrűség gumi-szerű mechanikai viselkedést eredményez [14,55].

A térhálósítás hatása a PVA esetében különösen figyelemre méltó, mivel a mechanikai tulajdonságok – a polimer különleges szerkezetéből adódóan – a térhálósűrűség növekedésével nem egyenletesen változnak. Alacsony keresztkötöttségnél a kristályosság csökkenése miatt kezdeti merevség- és szilárdságcsökkenés tapasztalható, a térháló fokozatos kiépülésével ezt gyors tulajdonságjavulás követi, mígnem közepes/nagy térhálósűrűségnél a mechanikai jellemzők optimumot érnek el, amelyen túl további keresztkötések kialakulása egyes jellemzők romlásához vezethet [56]. Ennek megfelelően pl. glutáraldehiddel történő térhálósítás (0% → 2,8% → 5,6% → 32% → 34%) hatására – a kezdeti visszaesést követően – mind a rugalmassági modulus (n.a. → 90 MPa → 325 MPa → 400 MPa → 350 MPa), mind a szakítószilárdság (20 MPa → 10 MPa → 15 MPa → 30 MPa → 18 MPa) maximumon halad át a térhálósűrűség függvényében, míg a szakadási nyúlás már kis keresztkötöttségnél lényegesen lecsökken (480% → 200% → 150% → 45% → 40%) [57].

Azt azonban fontos hangsúlyozni, hogy ezek általános trendek, amelyek a térhálósűrűség mellett egyéb tényezőktől is függenek. Így pl. eltérő kémiai felépítésű térhálósítók alkalmazása – azonos térhálósűrűség esetén is – merőben eltérő mechanikai tulajdonságokkal rendelkező térhálós rendszerek kialakulásához vezet: különböző dikarbonsavakkal keresztkötött PVA szakítószilárdsága ($19,3 \text{ MPa} \rightarrow 17,4 \text{ MPa} \rightarrow 13,1 \text{ MPa} \rightarrow 9,5 \text{ MPa}$) és szakadási nyúlása ($220,7\% \rightarrow 209,9\% \rightarrow 183,9\% \rightarrow 37,8\%$) a borostyánkősav, almasav, maleinsav, aszparaginsav irányban csökken, míg a rendszer rugalmassági modulusa ($82,4 \text{ MPa} \rightarrow 63,8 \text{ MPa} \rightarrow 61,1 \text{ MPa} \rightarrow 176,4 \text{ MPa}$) minimumon áthaladva nő [58].

A térháló jellege szintén meghatározó: a fizikai kölcsönhatások által összetartott, fagyasztásos–olvasztásos technikával létrehozott hálózatok jellemzően gumyszerű, rugalmas viselkedést mutatnak, és gyakran nagyobb mechanikai szilárdsággal rendelkeznek, mint a kémiailag keresztkötött PVA [38,59].

2.3.2.2. Kristályosság

Egy adott szemikristályos polimer mechanikai viselkedését a kristályos szerkezet számos jellemzője befolyásolja. Így pl. a kristálymódosulat típusától, a kristályosság fokától, a szupermolekuláris képződmények méretétől és jellegétől, a kötőmolekulák számától stb. függően a szóban forgó polimer lehet üvegszerűen rideg, szívós vagy éppen gumirugalmas állapotú [9].

A polimerek kristályosságának szabályozását kiemelt érdeklődés övezi a kutatók körében, ugyanis – ahogy az a fentiekben már említésre került – alapvető hatással van a rendszerek termomechanikai tulajdonságaira. A megfelelő kristályossági fokkal rendelkező minta kialakításához olyan módszerek állnak rendelkezésre, mint a hőkezelés, öregítés, alacsony hőmérsékleten végzett kristályosítás, gócképzők alkalmazása vagy a fagyasztásos–olvasztásos technika stb [38].

A PVA esetében – a szemikristályos jellegből adódóan – a szilárdságot biztosító kristályos területek mellett nagymértékben rugalmas amorf részek is jelen vannak. A két fázis aránya döntő jelentőségű a polimer mechanikai tulajdonságainak alakulása szempontjából. Ez szemléletesen kifejezésre jut az **1. táblázat** adataiban: a kristályos részarány (kristályosság) növekedésével a szilárdság és a merevség – így a szakítószilárdság és a rugalmassági modulus – nő, ugyanakkor ezzel párhuzamosan ridegedés is bekövetkezik, ami a szakadási nyúlás csökkenésében nyilvánul meg [51,54].

1. táblázat. A kristályosság hatása fagyasztásos–olvasztásos technikával előállított PVA-filmek mechanikai tulajdonságaira [60].

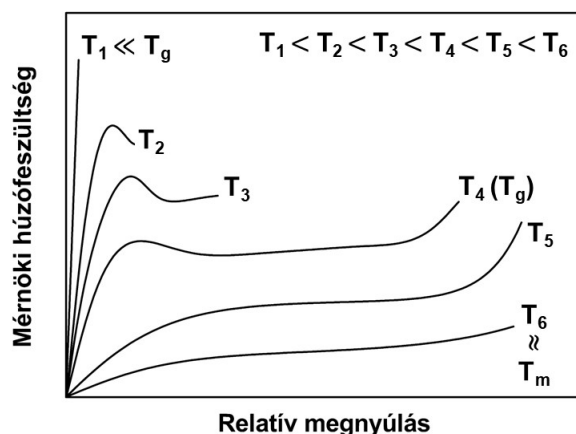
Tulajdonságok	PVA-film	Hőkezelt PVA-film
Kristályosság (%)	51,5	70,0
Szakítószilárdság (MPa)	60	255
Szakadási nyúlás (%)	200	12
Húzási rugalmassági modulus (GPa)	4,1	13,5

2.3.2.3. Hőmérséklet

A polimerek mechanikai tulajdonságait jelentős mértékben meghatározza, hogy a jellemző hőmérsékleti értékük (T_g , T_m) a szobahőmérséklethez (pontosabban a felhasználás hőmérsékletéhez) képest hol helyezkedik el. Az üvegesedési hőmérséklet alatt a legtöbb lineáris szemikristályos polimer merev és törékeny, mivel az amorf fázisban lévő láncok szegmenseinek mozgása gátolt: az anyag üvegszerűen viselkedik – nagy rugalmassági modulus és kis deformálhatóság jellemzi [9,48].

A T_g és a T_m közötti hőmérséklettartományban a polimerek nagyrugalmas állapotba kerülnek: a láncszegmensek mozgékonyága megnő, ami a merevség és a szilárdság csökkenésével, ugyanakkor a deformálhatóság és a szívósság jelentős növekedésével jár. A T_m -et meghaladó hőmérsékleteken a kristályos tartományok felbomlásával – a szilárdság gyors csökkenése mellett – a hőre lágyuló polimerek viszkózus folyadékká alakulnak. Fontos megjegyezni, hogy egyes – pl. nagymértékben kristályos vagy térhálós – polimerek egyáltalán nem ömleszthetők meg, mivel az ömledékállapot elérését gyakran megakadályozza az anyag hamarabb bekövetkező termikus degradációja [14,54].

A hőmérséklet mechanikai viselkedésre gyakorolt hatása a szemikristályos polimerek jellegzetes feszültség–relatív megnyúlás görbéinek alakulásán jól nyomon követhető (**2. ábra**). Míg alacsonyabb hőmérsékleten (T_1) a szakítódiagram a rideg anyagok jellegzetes feszültség–relatív megnyúlás görbéjét idézi, addig T_2 és T_5 között a polimer szívós anyagokra jellemző viselkedést mutat. Megfigyelhető, hogy a szakítószilárdság, a folyási feszültség, illetve a görbe kezdeti szakaszának meredeksége, vagyis a rugalmassági modulus a hőmérséklet emelésével csökken, míg a szakadási nyúlás erőteljesen megnő. Magas hőmérsékleten (T_6) a polimer gumiszerű viselkedést tanúsít: a feszültség növekedése a rendkívül nagy, jellemzően ~30–1000%-os megnyúlásértékeknél bekövetkező tönkremenetelig egy szigmoid görbét követ [61].



2. ábra. A hőmérséklet változásának hatása egy szemikristályos termoplaszt szakítógörbéjének karakterisztikájára. Saját szerkesztésű ábra [61] alapján.

A PVA mechanikai viselkedése a hőmérséklet változásával rendszerint a szemikristályos rendszerek általános tárgyalásánál ismertetett trendeket követi, ugyanakkor a főláncról lelógó OH-csoportok miatt a szénláncvázú polimerek egy speciális esetének tekinthető. Alacsony hőmérsékleten – különösen száraz állapotban (ennek jelentőségét l. a következő fejezetben) – a PVA jellemzően nagy merevséget és korlátozott deformálhatóságot mutat, a polimer ridegen törik. A hőmérséklet növelésével a láncok között kialakult erős hidrogénhidak fokozatosan felszakadnak, ami – a láncmobilitás növekedése révén – a rugalmassági modulus és a szakítószilárdság csökkenését, s így a szakítógörbe karakterisztikájának (rideg → szívos) megváltozását eredményezi [62]. Fontos hangsúlyozni, hogy bár a hőmérséklet a PVA mechanikai viselkedésének meghatározó tényezője, hatása a polimer esetében szorosan összefügg a láncok közötti hidrogénkötések sűrűségével, amelyet számos egyéb paraméter (pl. a víztartalom) is befolyásol.

2.3.2.4. Lágyítók

A polimerek mechanikai tulajdonságait a feldolgozás folyamán hozzáadott vagy a tárolás, felhasználás során a környezetből abszorbeált kis molekulatömegű, nagy forráspontú, kis tenziójú anyagok – ún. külső lágyítók – jelentős mértékben módosíthatják [51,54].

A legtöbb polimer abszorbeál valamennyi nedvességet a levegőből, azonban a felvett víz nem minden esetben vezet a tulajdonságok megváltozásához: az abszorbeált nedvesség kizárólag akkor indukál változást a polimer tulajdonságaiban, ha a vízmolekulák hidrogénkötéseket alakítanak ki a makromolekulákkal [63]. Ez csak olyan polimerek esetében lehetséges, amelyek láncai poláris csoportokat (pl. $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCO}-$ stb.) tartalmaznak [64]. Így pl. a hidrofíl PVA által abszorbeált víz lágyítóként viselkedve csökkenti a polimer szilárdságát, a merevségét, ugyanakkor növeli a deformálhatóságát. Mindez annak köszönhető, hogy

a lágyítás növeli a láncok mozgékonyágát, ami a T_g csökkenéséhez, s ezáltal az anyag fizikai állapotának megváltozásához vezet. Teljesen száraz, 98,0–98,8 mol% hidrolízisfokú PVA-ból öntött filmre mért ~100 MPa-os szakítószilárdság és ~2,2 GPa-os húzási rugalmassági modulus már 1,8 tömeg% víztartalom hatására rendre ~68 MPa-ra és ~2 GPa-ra csökken, miközben a szakadási nyúlás hozzávetőleg 250%-kal növekszik a kiindulási 25%-os értékhez képest [65].

Itt érdemes még azt is megjegyezni, hogy lágyítóként nem csak a polimerhez adott, kis molekulatömegű anyagok használhatók; ezt a szerepet bizonyos (pl. nagy térkitöltésű) szubsztituensek vagy a polimerlánc elágazásai is betölthetik (ún. belső lágyítás) [51].

2.3.3. Oldhatóság

A polimerek oldhatósága, melyet számos tényező – molekuláris (pl. a makromolekula kémiai felépítése, polaritása, molekulatömege és -eloszlása, elágazottsága) és szerkezeti sajátosságok (pl. térhálósűrűség, kristályosság, deformációs-orientációs állapot), valamint külső paraméterek (pl. hőmérséklet, az oldószer kémiai összetétele) – befolyásol, mind elméleti, mind gyakorlati szempontból különös jelentőséggel bír. Ezt jól példázza a polimeroldatok széles körű feldolgozástechnikai alkalmazása: meghatározó szerepet töltenek be többek között a szál-, illetve filmképzésben, valamint bevonatok és ragasztók előállításában is [51]. Az oldhatóság egyúttal a különféle adalékanyagok – lágyítók, antioxidánsok, színezékek stb. – hatékonyságát is meghatározza, mivel az általuk kifejtett hatás nagymértékben múlik azon, hogy mennyire képesek egyenletesen eloszlani (feloldódni) a polimerben [66]. Az oldódás ugyanakkor nem minden esetben kívánatos jelenség: bizonyos alkalmazások során kifejezetten törekedni kell annak minimalizálására, mivel az oldószerek hatására bekövetkező oldódás/duzzadás és az ebből fakadó mikroszerkezeti károsodások (pl. üregképződés, repedezés) a szerkezeti integritás csökkenéséhez, végső soron pedig a mechanikai tulajdonságok romlásához vezethetnek.

A polimerek oldódása lényegesen eltér a kis molekulatömegű anyagokétól: jóval lassúbb és összetettebb, ami pusztán a Fick-törvények segítségével nem írható le kellő pontossággal. Lineáris, amorf polimerek oldódási folyamatának kezdeti szakaszában az oldószer bediffundál a polimerbe és kölcsönhatásba lép a láncmolekulákkal (szolvatáció). Az oldószer polimerbe történő áramlása a polimer térfogatának növekedéséhez, duzzadásához – ún. liogél kialakulásához – vezet. A duzzadás addig tart, amíg a szegmensek szolvatálásából származó energia elegendővé nem válik a fizikai térhálópontok fellazításához; ekkor a duzzadás oldódásba megy át, a szolvatált makromolekulák kiszabadulnak a felületi rétegből és az elegyfázisba diffundálnak, idővel homogén polimeroldatot eredményezve [12,51,67,68]. Szemikristályos polimerek esetében az oldódás folyamata egy további lépéssel, a kristályos tartományok felbomlá-

sával („dekristályosodásával”) egészül ki. Az oldószer által kiváltott dekristályosodás és a láncáthurkolódások ezzel párhuzamosan zajló kifűződése a szemikristályos polimerek oldódásának meghatározó lépései, melyeket a polimer–polimer és polimer–oldószer kölcsönhatások szabályoznak [69].

A szekunder kötőerők hatása kifejezetten markánsan jelentkezik a PVA esetében, ahol a hidroxilcsoportok koncentrációjától – vagyis a hidrolízisfoktól – függően kiterjedt, erős hidrogénkötés-hálózat alakulhat ki a polimerláncok között [70]. Ennek közvetlen következménye, hogy a különböző hidrolízisfokú PVA-k vízben való oldékonysága jelentősen eltér: a 87–89 mol% hidrolízisfokú polimer – akár szobahőmérsékleten is – jól oldódik, míg a hidrolízisfok növelésével a makromolekula-láncok között szaporodó hidrogénkötések egyre nagyobb mértékben kristályos szerkezetet hoznak létre, amelynek megbontásához a víz hidratációs energiája önmagában nem elegendő – az oldódáshoz emelt hőmérséklet (~95 °C) szükséges [71].

Térhálós polimerek esetében az „oldódás” folyamata megreked ebben a kezdeti szakaszban: bár képesek oldószert felvenni és duzzadni, a makromolekulákat összekapcsoló elsődleges (kereszt)kötések megakadályozzák az egyedi láncok oldatba jutását, így duzzadásuk mindig korlátolt, és a duzzadási egyensúly beálltakor a rendszerben két fázis koegzisztál: a megduzzadt polimer (gél) és a tiszta oldószer [12,51].

2.4. Funkcionális polimerek

A polimerek makroszkopikus tulajdonságait számos tényező befolyásolja (l. előző fejezet), az általuk meghatározott sajátságok azonban gyakran nem elégítik ki maradéktalanul egy adott alkalmazás speciális követelményeit. Ennek orvoslására szolgál a makromolekulák funkcionálizálása, vagyis a főláncétól eltérő tulajdonságú funkciós csoportok beépítése és/vagy adalékanyagok hozzáadása, ami a meglévő jellemzők javulását és új sajátságok megjelenését eredményezheti, alkalmassá téve a polimert a kívánt funkció betöltésére. Ezen módosítási stratégiák kidolgozása, valamint a szerkezet és a funkcionális elvárások közötti összhang megteremtése a modern polimertechnika, illetve az ún. polimermérnöki tudomány („*polymer engineering*”) egyik legfontosabb feladata. A funkcionálizálással létrehozott molekuláris és/vagy szerkezeti heterogenitás pl. fokozott reakcióképességet, fázisszétválást, jobb kompatibilitást, szupramolekuláris önszerveződést stb. válthat ki, illetve olyan intelligens (reszponzív vagy inger–válaszkész) polimerek kialakítását teszi lehetővé, amelyek képesek reagálni bizonyos környezeti paraméterek (pl. hőmérséklet, pH, mágneses térerő, ionerősség stb.) megváltozására [1,72,73].

Funkcionális polimereket jellemzően kétféle módon állíthatunk elő: megfelelően megválasztott (funkcionális) monomerek (ko)polimerizációjával (direkt szintézis), illetve a már

meglévő polimerek tömbi és/vagy felületi jellemzőinek utólagos módosításával (posztmodifikációs technikák). A közvetlen polimerizáció látszólag kézenfekvő megoldás jól definiált szerkezetű, meghatározott számú és helyzetű funkciós csoportot tartalmazó, szűk molekulatömegeloszlású polimerek előállítására, alkalmazhatóságát azonban sok esetben korlátozza, hogy számos funkciós csoport inkompatibilis az ilyen makromolekulák szintézisét lehetővé tevő polimerizációs eljárásokkal. Amennyiben a polimerizációs módszerek korlátozott funkcióscsoport-toleranciája miatt a kívánt funkció közvetlen beépítése – és így a tervezett tulajdonságok kialakítása – nem valósítható meg, a posztmodifikációs technikák vonzó alternatívát jelentenek. Ezen eljárásokkal a polimerizáció során felépített makromolekulás anyagok fizikai és/vagy kémiai úton – többnyire viszonylag egyszerűen – továbbalakíthatók, így a felhasználás szempontjából megfelelő tulajdonságokkal rendelkező funkcionális polimerrendszerek hozhatók létre [72–74]. A posztmodifikációs technikák típusairól és a dolgozat szempontjából releváns gyakorlati vonatkozásokról a következőkben esik részletesen szó.

2.4.1. Kémiai módosítás

A *kémiai módosítás* fogalmát a szakirodalom nem egységesen használja; jelen dolgozatban olyan fizikai vagy kémiai hatásokra lejártsódó kémiai reakciókat értünk alatta, amelyek megváltoztatják a meglévő makromolekulák kémiai összetételét és/vagy polimerizációfokát [51,75].

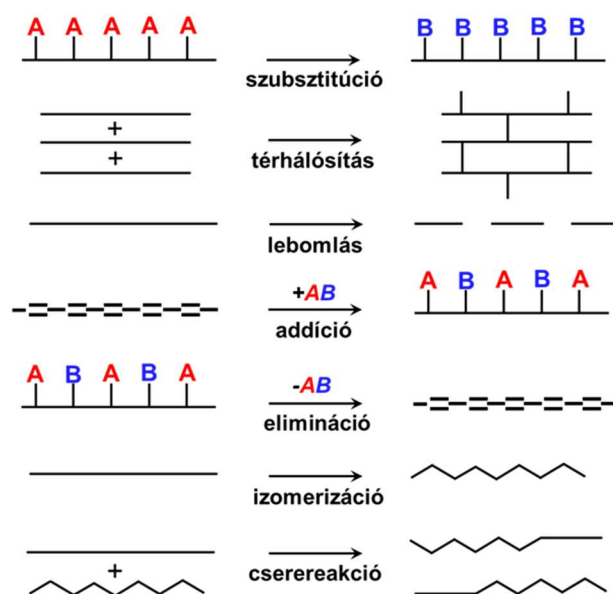
A polimerek kémiai módosítása – amely érintheti a főláncot, az oldalcsoportokat vagy a láncvégeket – többnyire egyszerű, ugyanakkor hatékony módja annak, hogy egy adott alkalmazás igényeihez illeszkedő tömbi és felületi tulajdonságokkal rendelkező anyagok jöjjenek létre. Míg a tömbi tulajdonságok módosítása általában oldatfázisban zajlik, és a polimer teljes térfogatát érinti, addig az adhézión, nedvesedési stb. jellemzők javítását célzó folyadék- és gázfázisú eljárások többnyire csak az anyag legkülső, néhány nano-, esetleg mikrométeres rétegére korlátozódnak. A kialakítható tulajdonságok – a monomerek anyagi minőségén, a láncszerkezeten stb. túl – nagymértékben függenek a beépített funkciós csoportok mennyiségétől, eloszlásától és makromolekulán belüli elhelyezkedésétől. Így pl. karboxil-, szulfo- vagy aminocsoportok polisztirolba történő építésével – *funkcionalizálásával* – ioncserélő tulajdonságú polimerek nyerhetők, halogénatomok vagy foszfátcsoportok beépítésével pedig csökkent éghetőség, illetve lángállóság érhető el [75,76].

Specifikus funkciós csoportok utólagos, kémiai reakciók útján történő beépítése – szemben a megfelelően szubsztituált monomerek teljes, 100%-os funkcionalizáltságot biztosító közvetlen polimerizációjával – rendszerint a makromolekulák részleges funkcionalizáltságát, vala-

mint a bevitt csoportok véletlenszerű lánc menti eloszlását eredményezi, így az ily módon előállított anyagok gyakorlatilag random kopolimereknek tekinthetők. Az elérhető maximális funkcionizáltsági fokot nagymértékben befolyásolják a kiindulási polimer molekuláris és szerkezeti jellemzői: míg pl. lineáris – adott közegben oldható – makromolekuláknál a módosítás általában a polimerlánc egészét érinti, addig oldhatatlan, térhálós szerkezetek esetében a funkcionizálási reakció jellemzően az anyag felületére korlátozódik [76].

2.4.1.1. Makromolekulák funkcionizálási reakciói

Polimerek kémiai módosítására alkalmas reakciók igen nagy számban állnak rendelkezésre. Ezek között egyaránt találhatók makromolekulák kis molekulatömegű anyagokkal való kölcsönhatásán alapuló átalakulások, valamint olyanok, ahol a reakciópartnerek mindegyike polimermolekula. E reakciókat hasonlóságuk alapján a szakirodalom jellemzően hét fő csoportba sorolja; megkülönböztet: szubsztitúciós, eliminációs, addíciós, izomerizációs, lebomlási és cserereakciókat, valamint térhálósodást (**3. ábra**). Habár a polimerszerkezetet, s ezáltal a makroszkopikus tulajdonságokat valamennyi reakció típus sajátos módon befolyásolja, specifikus funkciós csoportok beépítésére elsősorban a szubsztitúciós, az addíciós és – esetleg – a cserereakciók alkalmasak. Amint az korábban már említésre került, funkciós csoportok a makromolekula-lánc legkülönbözőbb részein – a főlánc mentén, láncvégeken, oldalláncokon – helyezhetők el [73,75]; a leggyakoribb eshetőségek közül – a dolgozat témájából adódóan – az alábbiakban csak az oldalcsoportok funkcionizálására térünk ki.

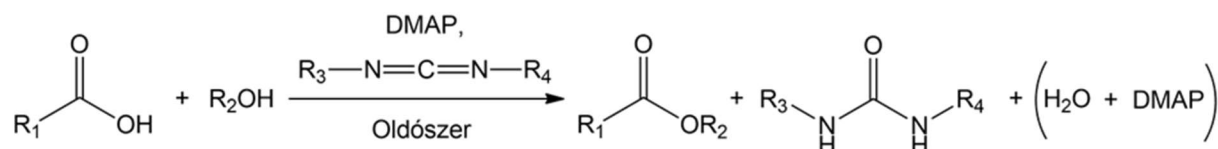


3. ábra. Különböző módosítási reakciók hatására bekövetkező változások a makromolekula-szerkezetben. Saját szerkesztésű ábra [75] alapján.

2.4.1.1.1. Funkcionalizálás az oldalcsoportok kémiai módosításával

Számos természetes és szintetikus polimer főlánca hordoz a makromolekulák funkcionálizálását lehetővé tevő oldalcsoportokat (pl. hidroxil-, karboxil-, aminocsoport stb.) [76]. A polimerek funkcionálizálásának szempontjából a szubsztitúciós reakciók, kiváltképp az észterképzés és a hidrolízis bírnak kiemelt jelentőséggel, mivel lehetővé teszik a makromolekulák többnyire egyszerű és hatékony átalakítását, biztosítva ezáltal, hogy az anyag megfeleljen az adott alkalmazás támasztotta speciális igényeknek [77].

Az észteresítés számos különböző módszerrel megvalósítható, melyek közül az egyik legismertebb és legszélesebb körben – többek között jelen munkában is – alkalmazott eljárás a Steglich-féle észterképzés. Ennek során a megfelelő karbonsavat és alkoholt karbodiimid (pl. *N,N'*-diciklohexil-karbodiimid [DCC], *N*-etil-*N'*-3-dimetil-amino-propil/-karbodiimid [EDC], *N,N'*-diizopropil-karbodiimid [DIC]) kapcsolószer és 4-(dimetil-amino)-piridin (DMAP) katalizátor jelenlétében reagáltatják a kívánt észter kialakítása érdekében a **4. ábrán** látható általános reakcióséma szerint. A módszer előnye, hogy az észteresítési reakció enyhe reakciókörülmények (pl. szobahőmérséklet, semleges pH) között hajtható végre, továbbá számos funkciócsoporttal szemben toleráns, így olyan vegyületek átalakítására is alkalmas, amelyek a hagyományos, savkatalizált Fischer-féle módszerrel nem észteresíthetők [78,79].



ahol

R_1, R_2 = alkil, aril

DCC: $\text{R}_3 = \text{R}_4$ = ciklohexil

DIC: $\text{R}_3 = \text{R}_4$ = izopropil

EDC: R_3 = etil

R_4 = 3-dimetil-amino-propil

4. ábra. A Steglich-féle észterképzés általános reakciósémája [78,79].

Az észterképzéshez hasonlóan a polimerfunkcionalizálás alapvető jelentőségű reakciói közé tartozik a hidrolízis is, amely több, iparilag fontos polimer előállításában is kulcsszerepet játszik. Az egyik legismertebb példa erre a poli(vinil-acetát) hidrolízise, melynek eredményeként a dolgozat fókuszában álló modellvegyület, polivinil-alkohol keletkezik [77].

2.4.1.2. Alkalmazás – Öngyógyító makromolekulás rendszerek

A polimerek és a belőlük készített termékek feldolgozásuk és felhasználásuk során számos olyan külső hatásnak (pl. hő, fény, mechanikai igénybevétel, nedvesség, oxigén stb.) vannak kitéve, amelyek az anyag degradációját, végső soron pedig annak tönkremenetelét eredményezhetik. Bár a konvencionális térhálós polimerek – lineáris láncú társaikhoz képest – jóval ellenállóbbak a környezet roncsoló hatásaival szemben, újraformázásuk, javításuk vagy újrafeldolgozásuk a háromdimenziós hálószerkezet kialakítását követően már nem lehetséges, ami csökkent élettartamú termékekhez és jelentős mennyiségű, polimertartalmú hulladék képződéséhez vezet [80,81].

Ezekre a problémákra kínál innovatív megoldást az ún. öngyógyító („*self-healing*”) polimerek alkalmazása, amelyek tervezése és előállítása napjainkra a funkcionális makromolekulás rendszerekkel kapcsolatos kutatások egyik legdinamikusabban fejlődő területévé vált. Ideális esetben ezek az anyagok különböző mechanizmusok – pl. a polimermátrixba ágyazott reaktív komponensek vagy dinamikus kötések – révén számottevő tulajdonságromlás nélkül képesek kijavítani a feldolgozás és a felhasználás során kialakuló felületi és/vagy szerkezeti hibákat. Öngyógyító tulajdonságuk lehetővé teszi, hogy a gyógyulási folyamat autonóm módon – azaz külső beavatkozás nélkül – vagy környezeti ingerek – pl. hőmérséklet- vagy pH-változás, besugárzás, nedvesség stb. – hatására menjen végbe [80–82].

Az öngyógyító képesség különösen előnyös lehet minden olyan területen – pl. az űrhajózásban, a repülőgépiparban, a gyógyászatban, a települési infrastruktúrában stb. –, ahol a polimer alapú alkatrészek karbantartása, javítása rendkívül nehézkes vagy költséges. Ezenfelül az öngyógyító polimerek fejlesztése és alkalmazása a környezeti, gazdasági és társadalmi fenntarthatóság elősegítése szempontjából is jelentős potenciállal bír, hiszen tartósabb, megbízhatóbb és – adott esetben – újrahasznosítható anyagok lévén hozzájárulhatnak az erőforrások hatékonyabb felhasználásához, valamint a hulladékképződés visszaszorításához [80,81,83].

2.4.1.2.1. Az öngyógyító polimerek osztályozása

A gyógyulás mechanizmusa alapján az öngyógyító polimerek két nagy csoportba sorolhatók: adalékanyagok jelenlétén alapuló, illetve inherens öngyógyító képességgel rendelkező rendszerekre. A segédanyagok jelenlétén alapuló rendszerek esetében általában reaktív folyadékkal töltött mikrokapszulák, üreges hordozók vagy ezek összefüggő hálózata kerül elosztásra a polimermátrixban. Az ezen szerkezetekből sérülés hatására felszabaduló anyag kitölti a károsodott térrészt, majd egy adott inger – pl. katalizátorral való érintkezés, UV-fénnyel történő besugárzás – hatására megszilárdul, helyreállítva ezzel a mátrix folytonosságát. E rendszerek

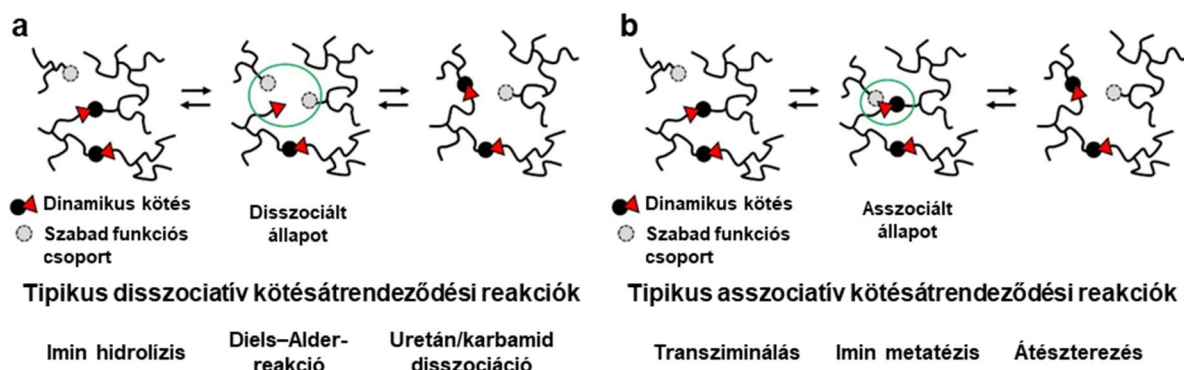
legfőbb hátránya – a költséges és bonyolult gyártástechnológia mellett – az, hogy többnyire „egyszer használatosak”, vagyis egy adott helyen bekövetkezett sérülés kijavítását követően a reaktív adalék rezervoár kimerül, ami a lokális öngyógyító képesség elvesztéséhez vezet [81,84,85].

Ezzel szemben az inherens öngyógyító jelleget mutató makromolekulás rendszerek esetében a gyógyulás rendszerint a polimerláncok sérült térrészben kialakult határfelületi régiók között létrejövő interdiffúziója és/vagy reverzibilis kötések dinamikus átrendeződése révén valósul meg. Ezen dinamikus folyamatok nagy előnye, hogy külső beavatkozás és idegen anyagok hozzáadása nélkül, az eredeti tulajdonságok helyreállításával teszik lehetővé a polimermátrix többszöri – elméletileg korlátlan számú – regenerálódását ugyanazon a helyen [85,86]. Az efféle, autonóm módon regenerálódni képes, korszerű funkcionális polimer anyagok fejlesztése azonban korántsem egyszerű feladat, mivel a megvalósítás fizikai/kémiai folyamatok precíz összehangolását, valamint körültekintően megválasztott, külső stimulációra érzékeny dinamikus kötések polimerbe történő integrálását kívánja meg [87–89].

A gyógyulás hatékonysága és sebessége nagymértékben függ a kötések típusától és dinamikus viselkedésétől, így az inherens öngyógyító rendszereket a dinamikus kémiai kötések jellege alapján gyakran további alcsoportokba osztják. Eszerint két fő típus különböztethető meg: szupramolekuláris (nemkovalens) kölcsönhatásokon, valamint dinamikus kovalens kötések alapuló rendszerek. A szupramolekuláris kölcsönhatások közé gyors és dinamikus átrendeződésre képes másodlagos kötések – mint pl. a hidrogénkötés, a π – π kölcsönhatás, van der Waals-kölcsönhatások, a hidrofób kölcsönhatás, a gazda–vendég kölcsönhatások, az ionpár kölcsönhatás, a fémion koordináción alapuló kölcsönhatások – sorolhatók, míg a dinamikus kovalens kémia olyan reverzibilis kötések – és jellemző reakcióik – széles skáláját öleli fel, mint a dinamikus C–C (pl. Diels–Alder-reakció), C–N (pl. karbamid, imin, hidrazon, oxim cserereakciók), C–O (pl. észter- és acetáلكépződés), C–S (pl. tioacetál cserereakciók, tia-Michael-reakció), B–O (boronsavészter cserereakciók) és S–S (pl. diszulfid cserereakciók) kötések [90–92].

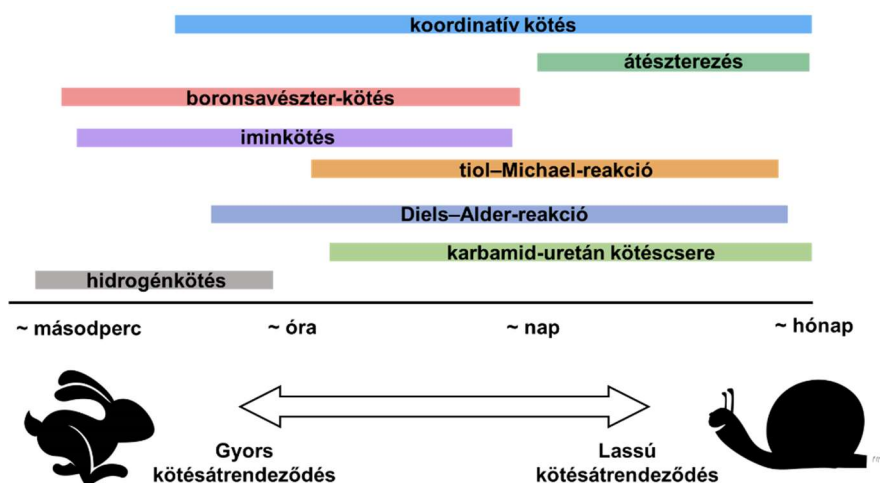
A dinamikus kötések között folyamatos cserélődés – azaz átrendeződés – történik, amely a rendszer adaptív viselkedésének, s ezáltal öngyógyító képességének alapját képezi. A kötésátrendeződés alapvetően két módon, disszociatív vagy asszociatív mechanizmus szerint valósulhat meg. A disszociatív mechanizmus (**5a. ábra**) két, időben egyértelműen elkülönülő részfolyamatból, a kötések felszakadásából és újraképződéséből tevődik össze, ahol az első lépésben lezajló kötésszociáció a dinamikus kötéssűrűség drámai csökkentése révén a rendszer szerkezeti integritásának jelentős sérüléséhez vezet. Ezzel szemben az asszociatív mechanizmus (**5b. ábra**) szerint megvalósuló kötésátrendeződés során ezek a részfolyamatok egyide-

jűleg mennek végbe, ami lényegében állandó kötéssűrűséget, s ezáltal közel változatlan szerkezeti integritást biztosít az átrendeződés folyamán [93–95].



5. ábra. Dinamikus kötések disszociatív (a), illetve asszociatív (b) mechanizmus szerint megvalósuló átrendeződése [96,97].

Az átrendeződés karakterisztikus időtartama – amely végső soron a kötése erősség függvénye – alapvetően meghatározza a rendszer dinamikus viselkedését. Általánosságban elmondható, hogy a másodlagos kötések alacsonyabb kötédisszociációs energiájuknál (1–5 kcal/mol) fogva közönséges szobakörülmények között gyorsabb átrendeződésre képesek, mint a nagyobb energiájú (50–150 kcal/mol), ugyanezen körülmények között statikusnak tekinthető dinamikus kovalens kötések. Megfelelő stratégiákkal azonban a kötéstárendeződéshez szükséges idő mindkét kötéstípus esetén széles, milliszekundumtól hónapokig, sőt akár évekig terjedő időskálán (**6. ábra**) hangolható, ami lehetővé teszi az öngyógyulás sebességének igény szerinti optimalizálását [90].



6. ábra. Reverzibilis kötésekre, illetve reakciókra jellemző átrendeződési idők hozzávetőleges tartományai. Saját szerkesztésű ábra [90] alapján.

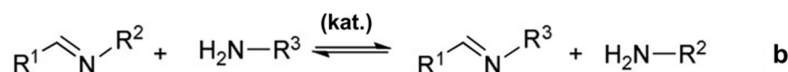
A kötéstrendeződés kinetikáját a választott reverzibilis kötés jellegén túl számos egyéb, a kötési dinamika precíz finomhangolását lehetővé tevő tényező (pl. szterikus és elektronikus hatások, külső ingerek, katalizátorok jelenléte, a polimermátrix tulajdonságai stb.) is befolyásolja. E tényezők közül jellemzően a külső ingereknek, azokon belül is a hőmérsékletnek jut a legfontosabb szerep: a dinamikus kötések aktiválása révén az átrendeződési reakciók megindítása [80]. A hőmérsékleten kívül természetesen több más behatás (pl. UV-fény, pH-változás, gázok, oldószerek, nedvesség, külső mágneses mező, elektromos tér stb.) is alkalmas lehet a regenerációs folyamat elindítására. Közülük az elmúlt években egyre nagyobb figyelem terelődött a vízre mint könnyen hozzáférhető, gazdaságos, környezetbarát aktivátorra-mediátorra, amelyet azóta több ízben [80,98,99] is nagy sikerrel alkalmaztak különféle polimerrendszerek mechanikai sérüléseinek javítása terén [81,86,90].

A víz szerepe az öngyógyulás folyamatában rendkívül sokrétű. Amellett, hogy lágyítóként viselkedve növeli a makromolekula-szegmensek mozgékonyágát, megkönnyítve ezzel a reverzibilis kapcsolódásra képes funkciós csoportok találkozását, közvetlenül is elősegítheti a kötések dinamikus átrendeződését: reaktánsként részt vehet bizonyos kötések (pl. imin- és boronsavészter-kötések) reverzibilis átalakulásaiban, ahol a kötédisszociáció gyorsítása révén fokozhatja az öngyógyulás sebességét. Mindezek a folyamatok együttesen lehetővé teszik, hogy a sérült polimerek rövid időn belül helyreállítsák szerkezetük integritását, hosszú távú megbízhatóságot, tartósságot és gazdaságos működést biztosítva ezzel az anyagnak [81,86].

2.4.1.2.2. Az iminkötés

Az iminek (más néven Schiff-bázisok³) a dinamikus kovalens kémia eszköztárának egyik legrégebbi, ma már klasszikusnak számító elemei, melyek aldehidek vagy ketonok primer aminokkal való kondenzációs reakciójában vízkilépés közben képződnek. Egyensúlyi reakcióról lévén szó, a képződés folyamata megfordítható: vizes közegben – rendszerint savkatalizált körülmények között – az egyensúly erősen eltolódik a kiindulási vegyületek irányába, melynek következtében az imin hidrolízis útján a megfelelő karbonilvegyületté és primer aminná alakul vissza (**7a. ábra**). A hidrolízis mellett megemlítendő még a transziminálás (**7b. ábra**) és a metatézis reakció (**7c. ábra**), melyek az iminek egyensúlyra vezető reakcióinak további két jellegzetes típusát képviselik [90,95,100–103].

³ A Schiff-bázis elnevezés használatának kérdésében nincs egységes szakirodalmi álláspont. Míg egyes szerzők kizárólag az aromás aldehidek és aminok reakciójának eredményeképp kialakuló imineket értik alatta, addig mások az imin vegyületsalád valamennyi tagjára kiterjesztik a jelölését [101,249]. Jelen munkában a Schiff-bázis kifejezés az utóbbi, tágabb értelmében kerül felhasználásra.



7. ábra. Az iminek reverzibilis reakcióinak három fő típusa: hidrolízis (a), transziminálás (amin–imin csere) (b) és metatézis (imin–imin csere) (c) [101].

Transziminálás alatt egy olyan, imin és primer amin között lejátszódó cserereakció értendő, melynek során a C=N kötés N-tartalmú részlete a másik, feleslegben lévő primer aminra cserélődik. Az iminek metatikus reakciója során – a transzimináláshoz hasonlóan – két imin N-tartalmú részlete cserél helyet egymással, miközben új iminek képződnek. A hidrolízis révén megvalósuló kötésátrendeződéssel szemben, ami disszociatív mechanizmust követ, az utóbbi két reakció a C=N kötés felszakadása – és víz közreműködése – nélkül, asszociatív mechanizmus szerint megy végbe [102,103]. Az, hogy az iminek esetében pontosan melyik mechanizmus érvényesül, számos paramétertől függ: a hőmérséklet, a pH, az alkalmazott oldószer kémiai összetétele, a reaktánsok molaránya, katalizátorok jelenléte és minősége, sztérikus és elektronikus hatások stb. mind befolyásoló tényezők. Így pl. aminocsoport-felesleg esetén a transziminálás, míg szabad aminocsoportok hiányában a metatézis kedvezményezett az asszociatív mechanizmusú reakciók közül; ezzel szemben pH = 4–7 esetén vizes közegben a disszociatív mechanizmus szerint lejátszódó hidrolízis dominál [93,102,104–106].

Noha a szakirodalomban található példa [80,107] mindkét mechanizmus szerint megvalósuló öngyógyulásra a reverzibilis iminkötéseken alapuló polimerek esetén, a disszociatív elven működő rendszerek tervezése fokozott körütekintést igényel. Hidrolízis révén megvalósuló kötésátrendeződés esetén ugyanis csak úgy érhető el hatékony öngyógyulás a szerkezeti integritás jelentős megbomlása, s így a mechanikai tulajdonságok jelentős leromlása nélkül, ha mind a kötésdisszociáció, mind a kötésasszociáció folyamata kellő gyorsasággal játszódik le, és az egyensúly az asszociált állapot, azaz az iminkötés felé van eltolva [108].

Ahogy az a fejezet elején már említésre került, az iminkötés vízkilépéssel járó egyensúlyi reakcióban jön létre, így vizes közegben az egyensúly a disszociált állapot, vagyis a szabad karbonil- és aminocsoport felé tolódik el. Megfelelő kontroll hiányában ez idővel a rendszer integritásának csökkenéséhez, végső soron pedig akár annak teljes széteséséhez is vezethet. Ebből kifolyólag az iminalapú rendszereket gyakran alkalmatlannak bélyegzik minden olyan

alkalmazási területen, ahol az anyag vízzel érintkezik, holott az iminkötés hidrolízissel szemben mutatott stabilitásának javítására számos lehetőség kínálkozik.

Mivel a hidrolízis hátterében az imin-nitrogén protonálódása, illetve az ennek következtében elektrofilabbá váló imin szénatom víz – mint nukleofil ágens – általi támadása áll, a nitrogénatom bázicitásának és az imin-szén elektrofil jellegének csökkentése kézenfekvő megoldásnak tűnik az iminkötések hidrolízissel szemben mutatott stabilitásának növelésére. Ennek érdekében számos módszert kidolgoztak [95,106,109–112], melyek közül az egyik leghatékonyabb eljárás N-szubsztituált iminkötések ($C=N-X$) – mint pl. hidrazon- ($X=NH$) és oximkötések ($X=O$) – kialakítása. Ekkor az imin-nitrogénhez kapcsolódó X szubsztituens nemkötő elektronpárja delokalizálódik a $C=N$ kötés mentén, csökkentve ezzel az imin-szén elektrofil jellegét. Az elektronegatív X szubsztituensnek azonban elektronszívó induktív hatása is van, ami csökkenti az elektronsűrűséget az imin-nitrogénen. A $C=N$ nitrogénatom csökkent bázicitása megnehezíti annak protonálódását, s ezáltal a hidrolitikus reakció kulcsfontosságú intermediérének – az imíniumionnak ($R-HC=N^+H-X$) – a képződését, ami az N-szubsztituált $C=N$ kötések vízzel szembeni stabilitásának nagymértékű fokozódásához vezet [109,113,114].

Egy másik lehetséges megoldás a hidrolitikus stabilitás növelésére, ha fenil- vagy szubsztituált fenilcsoportokat kapcsolunk a $C=N$ kötés szén- és/vagy nitrogénatomjához konjugált π -elektronrendszer kialakítása céljából. Ez a megközelítés a delokalizáción túl a beépített csoportok szterikus hatása révén is hozzájárul a kötés stabilizálásához: a nagy térkitöltésű szubsztituensek a reaktív centrumot mintegy leárnyékolva megnövelik a hidrolízis aktiválási energiáját, ami végeredményben a reakció sebességének csökkenéséhez vezet. Az itt elmondottak alapján látszólag úgy tűnhet, hogy ezzel feláldozzuk az iminkötés reverzibilis természetét a stabilitás oltárán, ám ez koránt sincs így: az aromás gyűrűkön található szubsztituensek megfelelő megválasztásával ugyanis finomhangolható a kötések dinamikus viselkedése, így az optimális hidrolitikus stabilitás mellett a hatékony öngyógyulás továbbra is biztosítható [111,115,116].

2.4.2. Felületmódosítás

A polimerek tulajdonságainak szabályozása több szinten valósítható meg, attól függően, hogy az adott alkalmazás milyen követelményeket támaszt az anyaggal szemben. Az előző fejezetekben a tömbfázis kémiai módosításának lehetőségei kerültek bemutatásra, melyek segítségével a mechanikai, termikus stb. tulajdonságok hangolhatók, illetve új, egyedülálló (pl. öngyógyító) sajátságok alakíthatók ki. Sok esetben azonban önmagában nem elegendő a tömbi tulajdonságok optimalizálása, mivel az anyag és környezete közötti kölcsönhatásokat elsődle-

gesen a felületi tulajdonságok határozzák meg. Éppen ezért a polimerek többségét felhasználás előtt különféle felületkezelési technikákkal módosítják annak érdekében, hogy nedvesedési, orvosi biológiai, permeabilitási, optikai, adhéziós, mechanikai, dekoratív tulajdonságaikat stb. az adott alkalmazás igényeihez igazítsák. Ebből adódóan számos ipari és mindennapi alkalmazás épül polimerek célzott felületkezelésére: vízlepergető (szuperhidrofób) felületek, lerakódásgátló bevonatok, bioadhéziót növelő rétegek, antibakteriális élelmiszer-csomagolások és szabályozott hatóanyag-leadó rendszerek egyaránt ezen eljárások eredményeként jöhettek létre [72,117–121].

Napjainkra számos olyan korszerű felületkezelési eljárás került kidolgozásra, melyek lehetővé teszik a polimerfelület kémiai és morfológiai tulajdonságainak pontosan szabályozható, reprodukálható, gazdaságos és többnyire környezetbarát módosítását a kedvező tömbi jellemzők megtartása mellett. Ezek az eljárások hatásmechanizmusuk alapján két csoportra, kémiai és fizikai módszerekre oszthatók. A kémiai felületkezelési módszerek közé a szakirodalom azon technikákat sorolja, amelyek során a polimerfelület kémiai összetételének és/vagy szerkezetének megváltoztatása kémiai, elektrokémiai vagy biokémiai folyamatok révén valósul meg. Ebbe a kategóriába főként folyadékfázisú (bemerítéses) eljárások (pl. szilanizálás, karboxilálás, hidroxilálás, oxidálás, szulfonálás, klórozás, acetilezés stb.), az ojtásos kopolimerizáció, a kémiai gőzfázisú rétegleválasztás (CVD), a lángkezelés, illetve plazmás vagy UV-sugaras technikák tartoznak. Fizikai módszereknek ezzel szemben azok a technikák tekinthetők, melyek esetében a polimerek felületi morfológiáját és topográfiáját különböző fizikai behatások (pl. termikus kezelés, mechanikai megmunkálás, besugárzás stb.) alkalmazásával változtatják meg. Ilyen műveletek pl. a dörzsöléses, koptatásos eljárások, a fizikai gőzfázisú rétegleválasztás (PVD), a lézeres és elektronsugaras litográfia vagy a plazmával történő maratás [117,120,122,123].

Alternatív megközelítésként a felületmódosítás a gyártási folyamatba is integrálható, ahol a polimerfeldolgozás során templátalapú technikák és/vagy töltőanyagok kínálnak gazdaságos, környezetkímélő lehetőséget változatos felületi struktúrával rendelkező funkcionális makromolekulás anyagok előállítására [120,124].

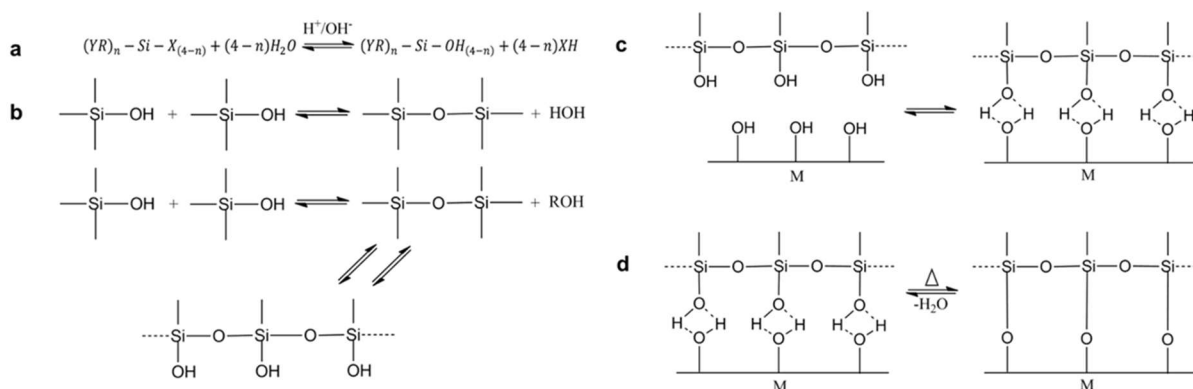
A fenti felületkezelési eljárásokhoz számos területen folyamodnak különféle funkcionális tulajdonságok kialakítása érdekében, azonban egyik legjelentősebb gyakorlati alkalmazásuk a felületek nedvesedési jellemzőinek szabályozásához, azon belül is az extrém víztaszító felületek előállításához kapcsolódik. A nemnedvesedő, illetve folyadéklepergető jelleg eléréséhez hierarchikusan strukturált, kis energiájú felületek létrehozása szükséges, ami a fent említett módszerekkel jellemzően nagy hatékonysággal, célirányosan kivitelezhető. A rendelkezésre

álló eljárások nagy számából adódóan a következők csupán azon felületmódosítási technikákról nyújtanak rövid áttekintést, amelyekkel a doktori munka során a kívánt nedvesedési karakterű felületek előállításra kerültek.

2.4.2.1. Szilanizálás

Az egyik legelterjedtebb kémiai felületmódosítási eljárás polimerfelületek szabadenergiájának – s ezáltal nedvesíthetőségének – csökkentésére a szilanizálás. A nemnedvesedő karakter kialakításához leggyakrabban alkil-, illetve perfluor-alkil-szilánok szerves oldószeres vagy vizes oldatát használják. Ezen vegyületek mindegyike leírható az $(YR)_n-Si-X_{(4-n)}$ ($n = 1-3$) általános képlettel, ahol X a szilánt a polimerfelszínhez rögzítő kovalens kötés kialakításában részt vevő hidrolizálható molekularész (pl. metoxi-, etoxicsoport vagy klóratom), R egy távtartóként funkcionáló alkillánc, Y pedig a kis felületi szabadenergiát biztosító alkil vagy perfluor-alkil végcsoport. Attól függően, hogy hány hidrolizálható „csoport” található a molekulában, mono-, bi-, illetve trifunkciós szilánok különböztethetők meg.

Annak ellenére, hogy a szilanizálás széles körben alkalmazott felületmódosító módszer, a szilán és a szubsztrátum között lejátszódó kapcsolási reakció pontos mechanizmusa mindmáig nem teljesen tisztázott. Az évek során számos modell született annak leírására, hogy a szilánok miként kötődnek egy adott felülethez. A legelfogadottabb elmélet szerint a szilánok adszorpciója szilárd felületen egy összetett, több lépésből álló folyamat, ami a **8. ábrán** szemléltetett mechanizmus szerint megy végbe.



8. ábra. Szilánvegyület reakciói és kapcsolódása a módosítandó felülethez: hidrolízis (a), kondenzáció (b), adszorpció (c), kovalens rögzítés (d). Saját szerkesztésű ábra [117,125–127] alapján.

Első lépésben a szilánvegyület hidrolizálható X molekularészletei víz jelenlétében szilanolcsoportokká alakulnak (**8a. ábra**), majd az így előállt reaktív szilanolok egymással kondenzálódva oligomereket hoznak létre (**8b. ábra**). Ezt követően a képződött oligosziloxanolok

hidrogénkötésekkel a szilárd felületen (M) – pl. polimerfelszínen – található hidroxilcsoportokhoz koordinálnak (**8c. ábra**). Végül hőkezelés hatására a felületen adszorbeált makromolekulák még szabad szilanolcsoportjai reakcióba lépnek a felületi hidroxilcsoportokkal, létrehozva ezzel az Si–O–M kötések, amelyek a felületmódosító ágenszt a felszínhez rögzítik (**8d. ábra**) [117,125,128].

A kialakított szilánréteg vastagsága és hidrolitikus stabilitása elsősorban az alkalmazott szilánvegyület szerkezetétől – a hidrolizálható molekularészek minősége, mennyisége, a távtartó csoportok hossza – függ, de emellett számos egyéb tényező is befolyásolja, mint pl. a felület morfológiája, az oldószer jellemzői, a szilanizálóoldat koncentrációja, pH-ja és víztartalma, a felületen fiziszorbeált víz mennyisége, a szilanizálás és az azt követő hőkezelés körülményei (hőmérséklet, időtartam) stb [129,130]. Így pl. az egyetlen hidrolizálható molekularészt és hosszú alkiláncot mint távtartó csoportot tartalmazó monofunkciós szilánok alkalmazásával erősen hidrofób, de kis hidrolitikus stabilitású monomolekuláris rétegek alakíthatók ki, míg a reaktívabb, víz jelenlétében polimerizációra hajlamos trifunkciós szilánvegyületek esetében a reakciókörülmények szabályozásával különböző szerkezetű rétegek képezhetők a felületen. Amennyiben a nedvesség kizárólag polimerfelületen fiziszorbeált víz formájában van jelen a rendszerben, úgy a hosszú láncú trifunkciós szilanizálószer rendezett szerkezetű, kompakt, horizontálisan polimerizálódott (kétdimenziós), a felülethez csak fizikai adszorpcióval kapcsolódó monomolekuláris réteget képez. Nagyobb mennyiségű víz jelenlétében a trifunkciós szilánok polikondenzációs reakciói válnak dominánssá, ami háromdimenziós, erősen keresztkötött multimolekuláris réteget eredményez a felületen [130–132]. A szilanizálás száraz körülmények között, emelt hőmérsékleten is megvalósítható, melynek során a reagens a felületi hidroxilcsoportokkal közvetlenül reagálva hozza létre a felülethez kémiai kötésekkel rögzített, lazább szerkezetű, részleges felületi borítottságot biztosító réteget [128,131].

Az oldatfázisú szilanizálás olcsó, viszonylag egyszerűen megvalósítható, laboratóriumi léptékű eljárás, melynek során ugyanakkor több probléma is felléphet. A képződött rétegek vastagsága és a felszín borítottsága nem minden esetben egyenletes, a szilanizálószer túlzott polimerizációja megváltoztathatja a felületi geometriát, a rendszerben jelenlévő víztartalom kedvezőtlenül hathat a kialakuló réteg szerkezetére, továbbá a polimerhez gyengén kötődő réteg idővel le is mosódhat a felületről [130,133,134]. Ezek, a nedves kémiai réteggépzés során felmerülő problémák kiküszöbölhetők gőzfázisú szilanizálás alkalmazásával, amely lehetővé teszi, egyenletes vastagságú, stabil, robusztus rétegek reprodukálható módon történő előállítását [134].

2.4.2.2. Felületi érdesítés töltőanyagok adalékolásával

Amint az korábban már említésre került, extrém víztaszító nedvesedési karakter kialakításának egyik alapvető feltétele az alacsony felületi energia biztosítása. Ez ugyanakkor önmagában nem elegendő, mivel a nemnedvesedő jelleg eléréséhez a felületen hierarchikus – vagyis mikro- és nanoléptékű – strukturáltság kiépítése is szükséges. A megfelelő felületi topográfia létrehozására számos, a 2.4.2. fejezetben ismertetett fizikai/kémia módszer alkalmas; ezen eljárások többsége azonban bonyolult és költséges, ipari méretekben nehezen hasznosítható, ráadásul alkalmazásuk gyakran a polimer tömbi tulajdonságainak megváltozását is maga után vonhatja [135]. Éppen ezért a polimerfelületek strukturálásának egy egyszerűbb és ígéretesebb alternatívája az adalékolás, azaz mikro- és nanoérdeség kialakítása különböző méret-tartományba eső részecskék polimermátrixba történő adalékolása révén. A polimerek ily módon történő módosítása – amely eredetileg a tömbi (mechanikai, termikus, elektromos, optikai stb.) tulajdonságok javítását célozta – az utóbbi években a felületi nedvesíthetőség szabályozásának is hatékony eszközévé vált. A polimer/részecske kompozitok esetében a hozzáadott részecskék két fő mechanizmus mentén befolyásolhatják a felületi tulajdonságokat: egyrészt megváltoztatják a felület kémiai összetételét, módosítva ezáltal a szilárd–folyadék határfelületen létesülő kölcsönhatásokat; másrészt a felszíni morfológia átalakítása révén különböző – pl. hierarchikus – felszíni struktúrák kiépülését eredményezhetik – ez utóbbi különösen jelentős a nagy peremszögű felületek kialakítása szempontjából [136].

A polimer/részecske kompozitok előállításának számos módja ismeretes; hogy melyik eljárásra esik a választás, az többek között a töltőanyag típusától, alakjától, szemcseméretétől és termikus jellemzőitől, a mátrixpolimer tulajdonságaitól, valamint az alkalmazás követelményeitől függ [9,137].

Az egyik legszélesebb körben alkalmazott módszer az oldószeres – más néven öntéses – technika, mellyel elsősorban önhordó filmeket és membránokat állítanak elő. Az eljárás során a mátrixpolimert egy alkalmas oldószerben feloldják, majd a töltőanyag-részecskék oldószeres szuszpenzióját keveréssel, rázással vagy ultrahangos kezeléssel egyenletesen eloszlatják ebben a homogén polimer oldatban. Az így nyert szuszpenziót ezt követően a megfelelő öntőformába töltik, majd az oldószer szobahőmérsékleten elpárologtatják. Végül a kapott kompozitból vákuum szárítószekrényben történő kezeléssel eltávolítják az oldószermaradékot. A hozzáadott részecskék a száradás során több tényező – pl. a részecskeméret és -sűrűség, a párolgási sebesség, az oldószer-összetétel megváltozásából eredő konvekció, a polimer és a töltőanyag közötti felületi energiakülönbség stb. – együttes hatására a felszín felé migrálhatnak, ami mikro-

és/vagy nanoléptékű egyenetlenségek kialakulását eredményezheti a polimerfilm felületén [137–139].

A megfelelő oldószer vagy oldószerkelet kiválasztása kulcsfontosságú, mivel az alkalmazott oldószer jellemzői – pl. összetétel, polaritás, tenzió – jelentős hatással vannak a kialakuló kompozit film tulajdonságaira. Így pl. acetontól vagy aceton–etanol–víz elegyből történő öntéssel magasabb T_g -vel, nagyobb szilárdsággal és rugalmassági modulussal bíró poli(vinil-acetát)-filmek nyerhetők, míg kloroformból vagy toluolból történő öntés alacsonyabb T_g -jű, kisebb szilárdságú, de szívósabb filmeket eredményez [140].

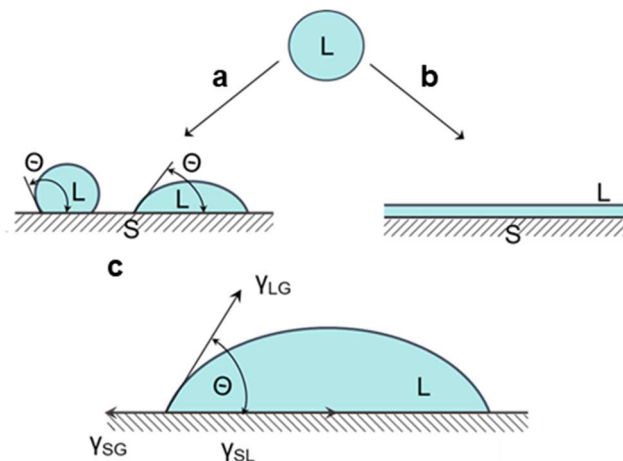
Az oldószeres technika legfőbb előnye, hogy rendkívül egyszerű, továbbá nem igényel szélsőséges körülményeket, így termikus degradációra hajlamos komponensek fel-, illetve beadagolására egyaránt alkalmas. Hátrányt jelent viszont, hogy az eljárás csak megfelelő oldószerrel feloldható polimereknél alkalmazható, a szerves oldószerek használata egészségügyi, környezetvédelmi és tűzvédelmi kockázatokat hordoz, a hosszú száradási idők pedig rontják a módszer gazdaságosságát és hatékonyságát [137,138,141].

2.4.2.3. Alkalmazás – Extrém víztaszító karakterrel rendelkező felületek

A szilárd felületek nedvesedőképességének célzott módosítása – tudományos jelentőségének és a potenciális alkalmazások nagy számának köszönhetően – mára az anyagtudomány egyik legfontosabb kutatási területévé nőtte ki magát. A fentebb ismertetett felületmódosítási technikák segítségével a nedvesíthetőség széles, a teljes nedvesedéstől egészen a nemnedvesedő karakterig terjedő tartományban változtatható, ami lehetővé teszi a különböző felhasználási területek igényeinek leginkább megfelelő nedvesedési jellemzők kialakítását.

2.4.2.3.1. Szilárd felületek nedvesedése

Egy folyadék szilárd felülettel történő érintkezése makroszkopikus kiterjedésű szilárd–folyadék határfelület spontán létrejöttét, azaz a folyadék bizonyos fokú szétterülését eredményezi, melynek mértéke végső soron a két fázis közös határfelületén uralkodó adhéziós kölcsönhatás erősségétől függ. A szilárd–folyadék határfelületi kölcsönhatás nagyságától függően a folyadék részben (kontakt nedvesedés, **9a. ábra**) vagy akár teljes egészében szétterülhet (filmedvesedés, **9b. ábra**) a felületen. A szétterülés (nedvesedés) mértékét az egymással termodinamikai egyensúlyban lévő fázisok találkozásánál – az ún. háromfázisú határel mentén – kialakuló illeszkedési szöggel, a θ peremszöggel jellemezhetjük (**9c. ábra**) [142–144].



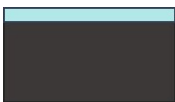
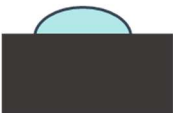
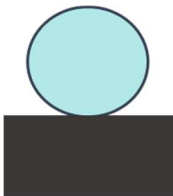
9. ábra. Szilárd–folyadék–gőz rendszer lehetséges egyensúlyi konfigurációi: kontakt nedvesedés (a), filmnedvesedés (b); illetve a háromfázisú határélen ható felületi feszültségek (c). Saját szerkesztésű ábra [142,143] alapján.

Nem deformálható, inert, kémiai összetételét tekintve homogén, sík, vízszintes, szilárd felületen végbemenő kontakt nedvesedés esetén az egyensúlyi peremszöget a három, egymással érintkező fázis határfelületi feszültségei határozzák meg (**9c. ábra**); köztük és a kialakuló véges peremszög között a Young-egyenlet teremt kapcsolatot:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}, \quad (1)$$

ahol θ a peremszög, γ_{SG} , γ_{LG} és γ_{SL} pedig rendre a szilárd–gáz, folyadék–gáz és szilárd–folyadék határfelületek felületi feszültségei (az indexek az egyes fázisokat jelölik: S szilárd; L folyadék; G gáz). A peremszög 0 és 180° között változhat (a határokat nem beleértve); értékét adott folyadék esetén a Young-egyenlet jobb oldalán található $\gamma_{SG} - \gamma_{SL}$ kifejezés – az ún. nedvesedési feszültség – határozza meg (**2. táblázat**). Így 90°-nál nagyobb peremszög („rossz” nedvesedés) kialakulása csak $\gamma_{SG} - \gamma_{SL} < 0$ esetén – $\gamma_{LG} > \gamma_{SG}$ feltétel teljesülése mellett – lehetséges, míg 90°-nál kisebb peremszög („jó” nedvesedés) $\gamma_{SG} - \gamma_{SL} > 0$ esetén jön létre. Érdekes itt megjegyezni, hogy hegyesszög $\gamma_{LG} > \gamma_{SG}$ esetén is kialakulhat, azaz a „jó” nedvesedésnek – ellentétben a teljes szétterüléssel – nem előfeltétele, hogy γ_{SG} nagyobb legyen, mint γ_{LG} . A fent leírtak értelmében tehát azokat a felületeket, melyeken $\theta < 90^\circ$, az adott folyadékkal (pl. víz) jól nedvesedőnek – liofilnak (pl. hidrofil) – nevezzük, míg $\theta > 90^\circ$ esetén nemnedvesedő, liofób (pl. hidrofób) felületekről beszélünk [142–145]. Az előbbieket mellett szokás még elkülöníteni a nedvesedés két, extrém fokozatát is: ha $\theta < 10^\circ$, a felületet szuperliofilnak (pl. szuperhidrofil) mondjuk, $\theta > 150^\circ$ esetén pedig (a felületre) a szuperliofób (pl. szuperhidrofób) megjelölést használjuk [146].

2. táblázat. A nedvesedési feszültség és a szilárd anyag nedvesedése közötti összefüggések. Saját szerkesztés [147] alapján.

Energetikai összefüggés	$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} > \gamma_{LV}$	$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} > 0$	$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} < 0$	$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} < \gamma_{LV}$
Peremszög	$\theta = 0^\circ$	$0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$	$90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$	$\theta = 180^\circ$
Optikai reprezentáció				
Makroszkopikus eredmény	Tökéletes nedvesedés	„Jó” nedvesedés	„Rossz” nedvesedés	Nemnedvesedés

Amennyiben a folyadék tökéletesen nedvesíti a szilárd felületet, vagyis egyenletes vastagságú filmréteget képezve teljesen szétterül rajta, mérhető peremszög nem alakul ki. Ekkor $\theta \rightarrow 0^\circ$ és a Young-egyenlet a filmnedvesedést leíró, ún. egyensúlyi szétterülési együttható (S) definícióegyenletébe megy át:

$$S \equiv \gamma_{SG} - \gamma_{LG} - \gamma_{SL} \geq 0. \quad (2)$$

A (2) egyenlőtlenség alapján belátható, hogy teljes szétterülés (nedvesedés) bizonyosan csak olyan szilárd felületen következhet be, amely esetében teljesül a következő feltétel:

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} \geq \gamma_{LG}. \quad (3)$$

A fentiekből következően tehát spontán teljes szétterülés csak akkor valósulhat meg, ha az adott folyadék felületi feszültsége kisebb (vagy éppen ugyanakkora), mint a nedvesedési feszültség [142,143].

2.4.2.3.2. Peremszög-hiszterézis

Az előző pontban megfogalmazott Young-egyenlet (1) jelentősége abban rejlik, hogy kapcsolatot teremt a közvetlenül nem mérhető – szilárd testre vonatkozó – γ_{SG} és γ_{SL} mennyiségek, valamint a folyadék kísérletileg meghatározható γ_{LG} értéke és a θ peremszög között. Az összefüggés felhasználhatóságát azonban korlátozza, hogy ideális felületekre vonatkozik és csak egyetlen, a szilárd–folyadék–gőz háromfázisú rendszer szabadenergiájának abszolút minimumához tartozó egyensúlyi peremszög létezését feltételezi [142–144,148].

Reális felületek esetén ugyanakkor a stabil termodinamikai egyensúlyi helyzet mellett számtalan – közel azonos energiájú, egymástól alacsony energiagáttakkal elválasztott – metastabil állapot is létezhet; kontakt nedvesedés során a határel ezek bármelyikében megrekedhet, ami – a szilárd–folyadék határfelület haladási irányától függően – rendszerint több, eltérő perem-

szög kialakulását eredményezi [148–151]. A határfelület kialakulásának irányában mozgó határel mentén előálló maximális szöget haladó peremszögnek (θ_A), míg a határel visszahúzódása közben mérhető minimális szöget hátráló peremszögnek (θ_R) nevezzük [142]. A haladó szög mindig nagyobb, mint a hátráló; a kettő különbsége ($\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$), az ún. peremszög-hiszterézis – melyet a szilárd felület fizikai és/vagy kémiai heterogenitása okoz – szoros kapcsolatban áll a folyadéktapadás jelenségével [143,152].

Valamely (pl. vízszintes) szilárd felületre helyezett folyadékcsepp a felületen mindaddig tapadva marad, amíg a rá ható, felülettel párhuzamos külső erő(komponens) el nem ér egy küszöbértéket; ezen érték felett – ha $\theta_R > 0^\circ$ – a csepp elmozdul a felületen [153]. A külső erő által „legyőzendő”, egységnyi hosszúságú peremvonal mentén ható, cseppmérettől független F_{krit} kritikus tapadóerő nagyságát a **(4) összefüggés** adja meg [150,153,154]:

$$F_{krit} = Lk\gamma_{LG}(\cos \theta_R - \cos \theta_A), \quad (4)$$

ahol L az adott csepp érintkezési peremvonalának jellemző mérete (pl. gömbsüveg alakú csepp esetén ez az érintkezési alapkörének sugara), k pedig egy cseppalaktól függő állandó.

Amint az a **(4) egyenletből** látható, a peremszög-hiszterézis csökkenésével F_{krit} nagysága, s ennél fogva a folyadékcsepp mozgásba hozásához szükséges külső erő is csökken [155]. Ezt a gondolatmenetet továbbfűzve pedig az is belátható, hogy hiszterézis hiányában a folyadéktapadás jelensége fel sem lépne, és a csepp már tetszőlegesen kicsiny erő hatására is elmozdulna. A tapadás teljes hiánya bizonyos területeken – pl. öntisztító és páramentes felületek kialakítása, korrózióvédelem – rendkívül előnyös lenne, ugyanakkor roppant mód megnehezítené a nyomtatás, festés, bevonatképzés, folyékony növényvédő- és rovarirtószerekkel történő permetezés stb. folyamatát. A hiszterézis jelensége tehát kétségtelenül alapvető jelentőségű, melynek mind az ipari folyamatokban, mind a mindennapi életben kiemelt szerep jut [150].

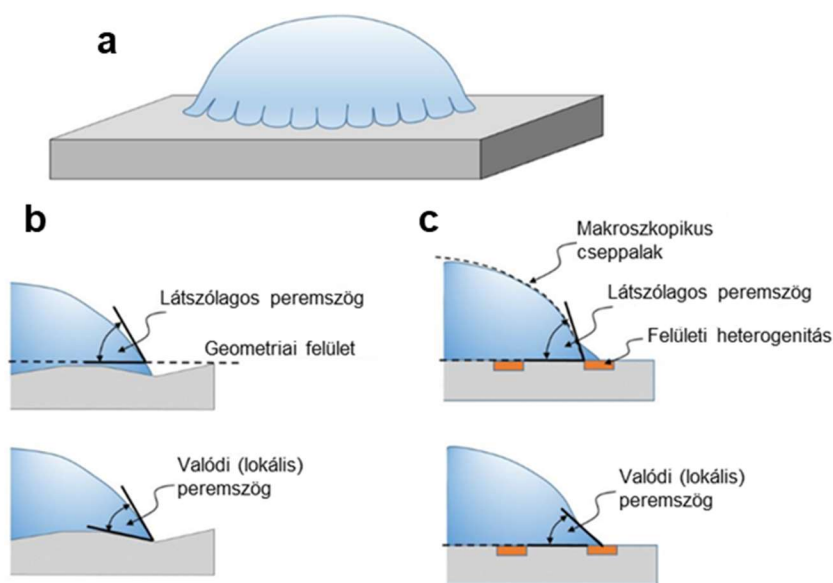
2.4.2.3.3. Érdes és inhomogén felületek nedvesedése

Amint az fentebb már említésre került, ideális szilárd felületen kizárólag egyetlen peremszög alakulhat ki, melynek értékét a Young-egyenlet **(1)** egyértelműen megszabja. A gyakorlatban azonban ritkán találkozhatunk ideális felületekkel: a szilárd testek felszíne a valóságban rendszerint már (szub)mikroszkopikus szinten geometriai egyenetlenségeket mutat és különböző polaritású, mikroszkopikus felületelemekből áll, azaz kémiai-energetikailag heterogén [143,149].

A felület heterogén jellegéből adódóan a peremvonal mentén kialakuló mikroszkopikus, ún. valódi (lokális) peremszög (θ_i) – mely elméleti megfontolások alapján termodinamikai egyensúly esetén megegyezik a Young-féle peremszöggel – pontról pontra változhat. Ez végső

során a csepp torzulásához vezet; ekkor a peremvonal a **10a. ábrán** bemutatott „hullámos” geometriával közelíthető meg.

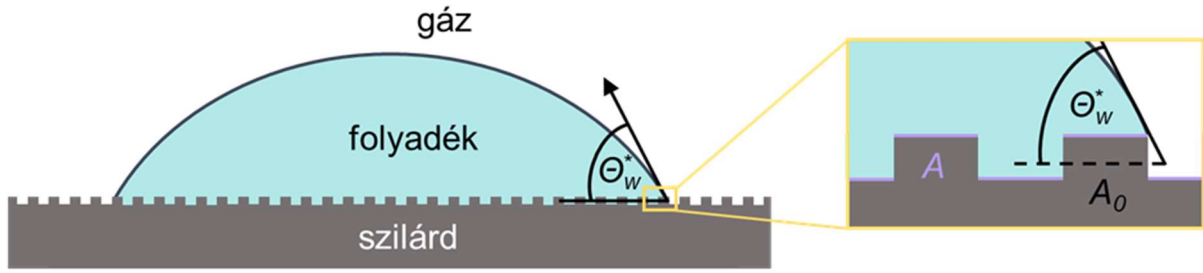
Mivel a peremszögek meghatározása jellemzően mérsékelt nagyítású optikai módszerekkel történik, a szilárd felület geometriájának és kémiai összetételének pontos topográfiája nem érzékelhető a nedvesedési vizsgálatok során, így a valódi peremszög a közvetlen mérés számára nem hozzáférhető. Az egyetlen, kísérletileg közvetlenül meghatározható makroszkopikus szögérték az ún. látszólagos peremszög (θ^*), melyet a tényleges szilárd felszint közelítő, homogén, makroszkopikusan sík (látszólagos vagy geometriai) felület és a folyadék–gáz határfelülethez húzott érintő által bezárt szöggént definiálhatunk (**10b.** és **10c. ábra**) [143,151,156–159].



10. ábra. Folyadékcsepp reális szilárd felületen: a valódi peremszög változása a peremvonal mentén (a); a látszólagos és a valódi peremszög közötti különbség sematikus bemutatása érdes (b), illetve kémiaileg heterogén (c) szilárd felület esetén [151,157].

Az elmondottak és a **10. ábra** alapján könnyen belátható, hogy a szilárd felület fizikai-geometriai és/vagy kémiai-energetikai heterogenitásai jelentős mértékben befolyásolják a makroszkopikusan mérhető peremszögértékeket.

Az érdekesség által okozott, idealitástól való eltérést elsőként Wenzel [160] vette figyelembe egy elsősorban geometriai megfontolások alapján felállított modell bevezetésével. Az 1936-ban közölt – érdes, ámde kémiaileg homogén felületek nedvesíthetőségét leíró – modell alapfeltevése szerint a folyadék tökéletesen leköveti a szilárd felület mikrogeometriáját, vagyis behatol a felületi egyenetlenségekbe és teljes mértékben kitölti azokat (**11. ábra**).



11. ábra. A Wenzel-modell szerinti nedvesedés érdes felületen. Θ_W^* : látszólagos (ún. Wenzel-féle) peremszög, A_0 : nedvesített valós felszín, A : nedvesített valós felszín mértani vetülete. Sajat szerkesztésű ábra [156] alapján.

Az érdes felületen kialakuló – legkisebb szabadenergiájú állapothoz tartozó – Θ_W^* látszólagos (ún. Wenzel-féle) peremszög koszinusza és az ideális felületre adódó θ Young-peremszög koszinusza között a következő lineáris összefüggés áll fenn:

$$\cos \Theta_W^* = r \cos \theta, \quad (5)$$

ahol r a szilárd test nedvesített valós felszínének és az azonos makrogeometriai jellemzőkkel (kiterjedés, alak) bíró, ideálisan sima felület hányadosaként definiált Wenzel-féle érdességi tényező [161]. Értéke az érdesítés hatására bekövetkező felületnövekedés mértékéről tudósít; mivel a valós felszín sosem tökéletesen sima és nagysága mindig többszöröse a mértani felületének, mindig igaz, hogy $r > 1$.

Az **(5) egyenletből** világosan látszik, hogy a felület érdesítése $\theta < 90^\circ$ esetén csökkenti, míg $\theta > 90^\circ$ esetén növeli Θ_W^* értékét. Ez más szóval azt jelenti, hogy az érdesség fokozza a sima felület eredeti nedvesedési karakterét: a kezdetben liofil felületet látszólag még liofilebbé, a liofóbot még liofóbbá teszi.

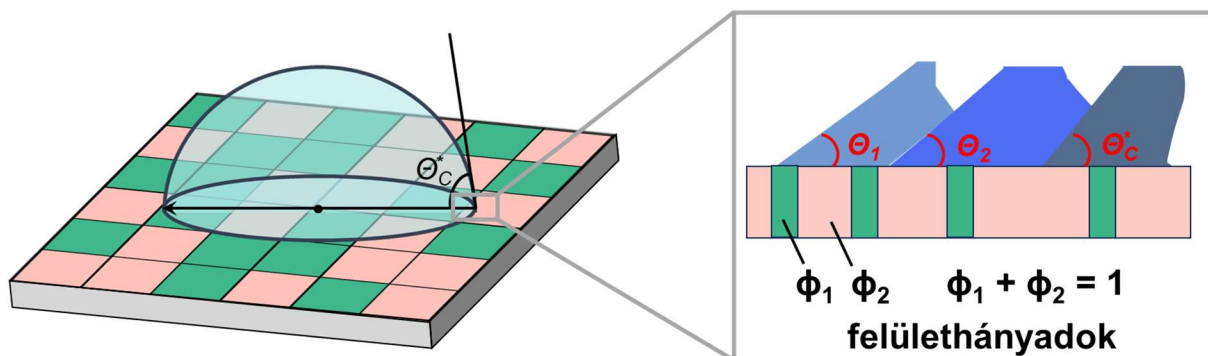
Az érdesség nedvesedésre gyakorolt hatásának leírása során alkalmazott gondolatmenet könnyedén kiterjeszthető sima, kémiai heterogén felületekre is. Kétkomponensű felületet feltételezve, melynek Φ_1 részarányú komponensén a γ_{LG} felületi feszültségű folyadék θ_1 , Φ_2 részarányú komponensén pedig θ_2 peremszöget alkot (**12. ábra**), felállítható a következő összefüggés:

$$\cos \theta_c^* = \Phi_1 \cos \theta_1 + \Phi_2 \cos \theta_2; \quad (6)^4$$

itt θ_c^* a kémiai heterogén felületen kialakult látszólagos peremszöget jelöli, a felülethányadokra pedig fennáll, hogy

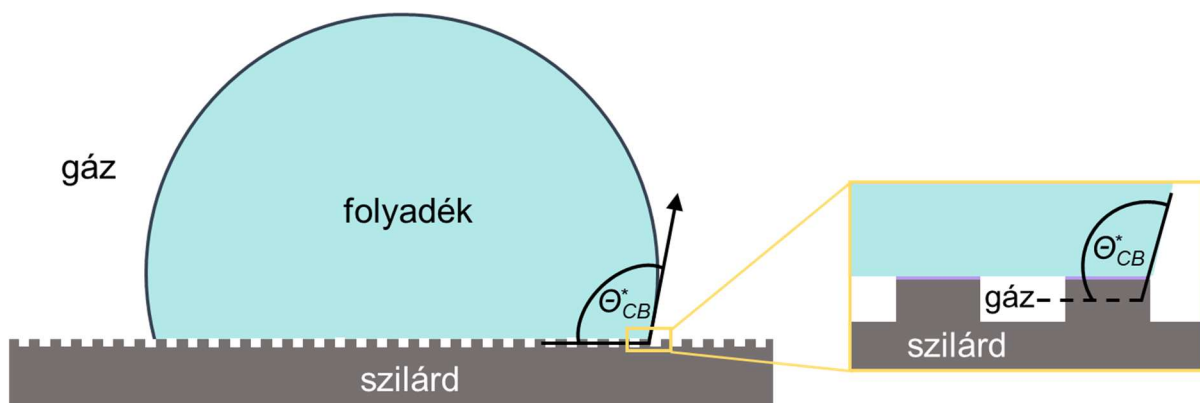
$$\Phi_1 + \Phi_2 = 1. \quad (7)$$

⁴ Ez az összefüggés – amely a szakirodalomban Cassie-egyenletként ismert – általánosítható tetszőleges n számú, kémiai heterogén felületre: $\cos \theta_c^* = \sum_{j=1}^n \Phi_j \cos \theta_j$; $\sum_{j=1}^n \Phi_j = 1$.



12. ábra. Cassie-féle nedvesedés ideálisan sima, ámde kémiailag heterogén felületen. A különböző színek eltérő nedvesedőképességű felületelemeket jelölnek. Saját szerkesztésű ábra [162,163] alapján.

A **(6) egyenletre** támaszkodva Cassie és Baxter [164] egy olyan speciális formulát adott meg 1944-ben, amely az érdesség hatását a Wenzel-féle értelmezéstől eltérő módon veszi figyelembe. Elképzelésük szerint a nedvesített érdes felület egy „kétkomponensű”, inhomogén felületnek tekinthető, mely a folyadékkal ténylegesen érintkező líofób szilárd felszínből (ϕ_1 felülethányad) és az azt tagoló, levegővel kitöltött hézagok „felületéből” (ϕ_2 felülethányad) áll **(13. ábra)**.



13. ábra. A Cassie–Baxter-modell szerinti nedvesedés érdes felületen. θ_{CB}^* : látszólagos (ún. Cassie–Baxter-féle) peremszög. Saját szerkesztésű ábra [156] alapján.

Ekkor – a folyékony és a gázfázis között zérus adhéziót feltételezve – $\theta_2 = 180^\circ$ (azaz $\cos \theta_2 = -1$), amit a **(6) egyenletbe** helyettesítve a klasszikus Cassie–Baxter-egyenlethez jutunk:

$$\cos \theta_{CB}^* = \phi_1 \cos \theta_1 - \phi_2, \quad (8)$$

ahol θ_{CB}^* az ún. kompozit⁵ (vagy összetett) felületen makroszkopikusan mérhető látszólagos – egyensúlyi – peremszöget jelöli, a felülethányadokra pedig azt írhatjuk, hogy

$$\Phi_1 + \Phi_2 \geq 1. \quad (9)^6$$

A Cassie–Baxter-egyenletből kiolvasható, hogy minél nagyobb a Φ_2 felülethányad, azaz minél nagyobb az érdesség által csapdázott levegő mennyisége a szilárd felület és a folyadék között, annál kisebb $\cos \theta_{CB}^*$ értéke, vagyis a szilárd felületet az adott folyadék annál kisebb mértékben nedvesíti [165].

Wenzel, valamint Cassie és Baxter munkáinak jelentőségét jól mutatja, hogy bár több mint nyolc évtizede publikálták őket, mindmáig alapvető szerepet töltenek be a nedvesedési jelenségek értelmezésében. Az általuk kidolgozott modellek nemcsak a felületi topográfia és a kémiai heterogenitások nedvesedésre gyakorolt hatásának elméleti magyarázatához szolgálnak alapul, hanem különböző, akár extrém nedvesedési karakterű – pl. szuperhidrofób, parahidrofób, szuperhidrofil, szuperoleofób stb. – funkcionális (pl. öntisztuló, korrózió-, lerakódás- és párasodásgátló, olaj-, illetve zsírfogó stb.) felületek tudatos tervezését is lehetővé teszik.

2.4.2.3.4. Szuper- és parahidrofób felületek

A felületek folyadékokkal – elsősorban vízzel és vizes oldatokkal – való nedvesíthetőségének szabályozása nagy gyakorlati jelentőséggel bír a mindennapokban és számos ipari-technológiai folyamatban egyaránt [166,167]. Bár az élő természetben nagy számban fordulnak elő olyan felületek, amelyek vízzel szemben meglepő, gyakran extrém viselkedést mutatnak, ezek szintetikus úton történő reprodukálása csak az utóbbi néhány évtizedben került a nedvesedéssel kapcsolatos anyagtudományi kutatások homlokterébe [168].

A természetes rendszerek beható tanulmányozása számos egyedi, gyakorlati és elméleti szempontból is fontos nedvesedési jelenség értelmezését tette lehetővé. Ezek közül kétségtelenül az egyik legfontosabb a lótuusz növény levelének és virágának öntisztuló képességéért felelős, ún. lótuusz effektus („*lotus effect*”), amely – felfedezését, majd fizikai-kémiai hátterének feltárását követően – új távlatokat nyitott a nagymértékben víztaszító, öntisztuló tulajdonságokkal rendelkező, mesterséges felületek fejlesztésében [168–170].

Ez a jelenség abban áll, hogy a növény hierarchikusan strukturált felszínét a víz nem nedvesíti: a felülettel érintkezésbe kerülő folyadék gyakorlatilag nem terül szét, hanem a felü-

⁵ A kompozit elnevezés azt hivatott kifejezni, hogy a folyadékcsepp alatt folyadék–gáz és szilárd–folyadék határfelület egyaránt megtalálható.

⁶ Ez az összefüggés általános érvényű, míg a (7) egyenlet csak koplánáris (egy síkban elhelyezkedő) határfelületek esetén érvényes [250].

lethez véges peremszöggel illeszkedő, mozgékony cseppet képez, ami legördülés közben a növényen található szennyezéseket is eltávolítja [171–174]. Az ilyen viselkedést mutató – természetes vagy mesterséges – felületeket, amelyek tipikusan 150° -ot meghaladó látszólagos vízperemszöggel, rendkívül kicsiny kritikus dőlésszöggel⁷ ($\alpha < 5^\circ$) és igen kismértékű peremszöghiszterézissel ($\Delta\theta < 10^\circ$) jellemezhetők, szuperhidrofóboknak nevezzük [157,162].

Felhasználásuk igen sokrétű; az alkalmazási lehetőségek minden olyan területre – így az öntisztuló, párasodás-, jegesedés-, (bio)lerakódás- és korróziógátló bevonatoktól kezdve a szabályozott hatóanyag-leadó rendszereken át egészen az ipari célokra (pl. olaj–víz emulziók szétválasztására) előállított membránokig – kiterjednek, ahol a vízzel való nedvesíthetőség visszaszorítása a cél.

Noha a szakirodalom nyomatékosan felhívja a figyelmet arra, hogy egy felület csak akkor tekinthető szuperhidrofóbnek, ha eleget tesz a fenti definícióban foglalt követelményeknek, a gyakorlatban mégis rendszeresen előfordul, hogy az adott felület nedvesedési karakterét kizárólag egyetlen paraméterrel, a látszólagos vízperemszöggel jellemzik [175,176]. Ez azonban a nedvesedőképességet illetően könnyen téves következtetésekre vezethet, ugyanis a tapasztalat szerint számos olyan rendszer található környezetünkben, amelyek esetében a 150° -ot meghaladó látszólagos vízperemszög – a szuperhidrofób felületekkel ellentétben – jelentős mértékű – akár 80 – 100° -os [177,178] – hiszterézissel és folyadékadhézióval párosul.

E sajátos nedvesedési viselkedést tanúsító rendszerek legjellegzetesebb példája a rózsaszirom, amelynek a lótoszlevéléhez hasonló, hierarchikusan strukturált felszínén a víz ugyan 150° -nál nagyobb peremszöget alkot, a képződött cseppek mégsem peregnek le, a felületen – annak megdöntését követően is – tapadva maradnak [168]. Ez a jelenség Feng és mtsai. 2008-ban megjelent munkája nyomán rózsaszirm-effektusként („*rose petal effect*”) vált ismertté a szakirodalomban [179].

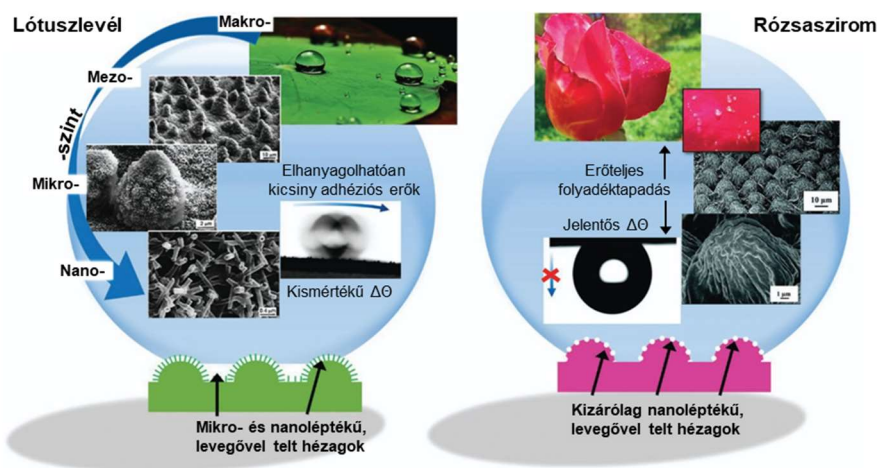
A rózsaszirm-effektust kihasználó felületeket, melyek megjelölésére – megkülönböztetésül a szuperhidrofób felületektől – a parahidrofób elnevezés használatos [157], sikerrel alkalmazzák többek között a párabefogás, a membránszeparációs műveletek, valamint a mikrofluidikai eszközök fejlesztése terén [168]. Mindemellett nemrégiben azt is felismerték, hogy a parahidrofób felületek vízforralás során elősegítik a buborékok képződését, illetve leszakadását a gőzképződési középpontokról, ami a hőátadás hatékonyságának növelése révén számos ipari technológiai folyamat – pl. villamosenergia-termelés, tengervíz-sótalanítás, nagy teljesítményű

⁷ Az a minimális szög, amellyel egy vízszintes szilárd felületet eredeti helyzetéhez képest megdöntve a ráhelyezett folyadékcsepp éppen legördül [143].

elektronikus berendezések és atomreaktorok hűtése stb. – teljesítményét, gazdaságosságát, anyag- és energiafelhasználását egyaránt javíthatja [180].

A fent ismertetett extrém nedvesedési tulajdonságok kialakulása több feltétel egyidejű teljesüléséhez kötött [170,181]. Ezek közül az egyik alapvető követelmény a szilárd felszín hidrofobitását meghatározó – kémiai összetételtől függő – alacsony felületi energia biztosítása. A felületi energia csökkentése azonban önmagában még nem elegendő a kívánt nedvesedési karakter megteremtéséhez, mivel a sima, kémiailag homogén, extrém kis energiájú szilárd felületeken (pl. teflon) elérhető legnagyobb vízperemszög értékek is csak 120–130° körül mozognak [182,183]. Ennek – valamint az előző pontban kifejtettek – értelmében egy adott felület csak abban az esetben ölt szuper- vagy parahidrofób jelleget, ha az alacsony felületi energia hierarchikus, azaz mikro- és nanoléptékű érdességgel társul [184].

A felületi érdesség (l. a 2.4.2.3.3. szakaszt) jelentős mértékben befolyásolja a szilárd test felszínének nedvesíthetőségét. Így pl., ha a víz nem hatol be a mikro- és nanoméretű kiemelkedések közötti térbe – mint ahogyan az a kis felületi energiájú, hierarchikusan strukturált lótuuszlevél esetében is megfigyelhető –, a folyadék javarészt levegővel telt hézagokkal „érintkezik” (**14a. ábra**) [176,179]. Ez elhanyagolhatóan kicsiny adhéziós erők fellépéséhez vezet, ami víz-lepergető, öntisztuló tulajdonságokkal rendelkező (szuperhidrofób/lótuuszszerű) felületet eredményez [170,173]. Ha azonban a hierarchikusan strukturált felszín a lótuuszszerű felületre jellemző méreteknél nagyobb léptékű egyenetlenségeket mutat (l. rózsaszirm), úgy a víz behatol a mikrométeres kiemelkedések közé, miközben a finomabb szerkezetek közti tér – legalábbis részben – szárazon marad. Ekkor – amint azt a **14b. ábra** szemlélteti – a felületen mind a Wenzel-, mind a Cassie–Baxter-féle nedvesedés bekövetkezik, melyek együttes hatása egy nagy adhézióval bíró, hibrid nedvesedési konfiguráció, az ún. „*impregnating*” Cassie-állapot létrejöttéhez vezet [168,179,185].



14. ábra. Hierarchikusan strukturált, különböző mértékű peremszög-hiszterézissel és adhéziós erővel jellemezhető víztaszító felületek prototípusai: szuperhidrofób lótuszlevél (a); parahidrofób rózsaszirm (b) [186].

A felület érdesítésére szolgáló technikáknak rendkívül nagy száma ismeretes; ezeket szubsztraktív (lebontó) vagy asszociatív (felépítő) jellegük szerint két csoportba, ún. „*top-down*” és „*bottom-up*” módszerekre szokás osztani. A „*top-down*” eljárások során a mikro-, illetve nanoméretű érdességet jellemzően a tömbanyag felületének roncsolásával hozzák létre. Ezen eljárások közé tartoznak pl. a különféle – vegyszeres, mechanikai stb. – maratási műveletek, a plazmakezelés, valamint a lézer- és ionsugaras litográfia. Ezzel szemben a „*bottom-up*” eljárásoknál a hierarchikus strukturáltságot az anyag legkisebb építőelemeinek – atomoknak, molekuláknak, klasztereknek – felületre történő kontrollált felvitelével hozzák létre. Ide sorolhatók többek között a különböző – pl. CVD, PVD, forgótárcsás („*spin coating*”), porlasztásos („*spray coating*”) stb. – rétegleválasztási módszerek, valamint a kolloid kölcsönhatások által kiváltott önszerveződési folyamatok is [117,122,166,168,187].

Az előbb említett „*top-down*” és „*bottom-up*” eljárások természetesen egymással kombinálva is alkalmazhatók a megfelelő felületi struktúra kialakításának érdekében. Ezek az ún. hibrid módszerek rendszerint két lépésből tevődnek össze: először „*top-down*” eljárással egy durva felület kerül kialakításra, amelyet ezt követően „*bottom-up*” technikákkal tovább strukturálnak [166].

Amennyiben az érdesítést követően a szilárd felszín felületi szabadenergiájának csökkentése szükséges, úgy azt leggyakrabban szilánalapú felületkezeléssel valósítják meg [117]. Mivel erről a módszerről a 2.4.2.1. pontban már részletesen szó esett, ennek újbóli tárgyalása itt szükségtelen.

3. Célkitűzések

Sokoldalúságuknak köszönhetően a funkcionális polimerek felhasználási köre már napjainkban is rendkívül széles, azonban az olyan korszerű alkalmazások, mint pl. az orvosi biológia és a környezetvédelem, a szükséges funkciók mellett olyan tulajdonságokat is megkövetelnek, mint pl. a biokompatibilitás és a biológiai úton való lebonthatóság. A kívánt tulajdonságok elérése érdekében a legracionálisabb stratégia egy jól ismert, széles körben tanulmányozott, kereskedelmi forgalomban elérhető polimer céltudatos módosítása. Ezt az irányvonalat követve munkánk során kiindulási anyagként a termoplasztikus PVA-t választottuk, amely – noha a poli(vinil-acetát) hidrolízisével előállított szintetikus polimer – biokompatibilis és meghatározott körülmények között biodegradálható tulajdonságokat mutat. A szerkezetében nagy számban jelen lévő hidroxilcsoportok révén könnyedén módosítható, így szintetikus szempontból kiváló alapot nyújt a kívánt funkciók kialakításához.

Sokoldalúságának köszönhetően a PVA felhasználásának köre a csomagolástechnikai és építőipari alkalmazásoktól kezdve a festék-, lakk-, papír- és textiliparon át egészen az elektronikaig és az egészségiparig terjed. A sok hidroxilcsoport miatt azonban a PVA-alapú termékek tiszta állapotban vízzérkenyek, nagymértékben duzzadnak, többnyire elégtelen mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, ami jelentősen lerövidítheti élettartamukat. E hiányosságok mellett a legnagyobb kihívást azonban mégis az jelenti, hogy a PVA kedvezőtlen jellemzőit úgy módosítsuk, hogy azok az előnyös sajátságok (biokompatibilitás, biodegradálhatóság, nemtoxikus jelleg, feldolgozhatóság), melyek a polimert eredetileg vonzóvá tették, ne változzanak meg a folyamat során. Éppen ezért munkám során olyan módosítási stratégiák kidolgozására törekedtünk, amelyek lehetővé teszik a PVA kedvezőtlen anyagi tulajdonságainak kiküszöbölését az előnyös tulajdonságok megtartása mellett.

A felvázolt kihívásokat megoldandó, a doktori munka első részében egy olyan PVA-alapú, térhálós, funkcionális anyagrendszer kialakítását tűztük ki célul, amely dinamikus iminkötések révén képes a polimermátrix mechanikai sérüléseinek kijavítására, és amelynek a termomechanikai tulajdonságai a keresztkötés-sűrűség változtatásával – a felhasználás céljának megfelelően – hangolhatók. Ennek megvalósítása érdekében egy olyan egyszerű, ún. együst („*one-pot*”) szintéziseljárást alkalmaztunk, amely tudomásunk szerint ilyen célra eddig még nem került felhasználásra: a PVA funkcionálizálása során a makromolekula-láncokba kis mennyiségben (0,89–7,12 mol%), egymással dinamikus iminkötések kialakítására képes formil- és aminocsoportokat tartalmazó kismolekulákat építettünk be Steglich-féle észterezésével. A funkcionálizálás sikerességének igazolását követően célunk volt felderíteni a módosítás mértékének

hatását a PVA mechanikai és termikus tulajdonságaira, továbbá a létrehozott rendszerek öngyógyító képességét is jellemezni kívántuk kvalitatív és kvantitatív módon.

A kutatómunka második részében a PVA nedvesedési tulajdonságainak módosítására helyeztük a hangsúlyt. A fentiekben ismertettem, hogy a szilárd felületek nedvesedőképességét a felület kémiai minősége és érdessége határozza meg, ezért a PVA-t a szakirodalomban széles körben alkalmazott szilanizálási eljárással hidrofóbizáltuk, a szükséges érdességet pedig biokompatibilis cellulózrészecskék hozzáadása révén alakítottuk ki. Ezzel az eredetileg erősen hidrofílnak, vízben jól oldódó polimerből olyan anyagot hoztunk létre, amelyből akár extrém nemnedvesedő vékonyrétegek is preparálhatók. További célunk volt annak vizsgálata is, hogy az előállított kompozit vékonyrétegek összetétele miként befolyásolja azok nedvesíthetőségét, valamint annak bemutatása, hogy az összetétel változtatásával a rétegek szabályozott hatóanyag-leadásra alkalmas rendszerekké alakíthatók. A kutatás gyakorlati relevanciáját egy széles körben használt, mérsékelten vízzoldható kemoterápiás szer, a mitomicin C (MMC) – mint modellhatóanyag – segítségével demonstráltuk, amely szabad formában rövid idő alatt kiürül a szervezetből. A gyors elimináció gyakori és nagy dózisok alkalmazását teszi szükségessé, ami fokozza a súlyos mellékhatások kockázatát. Összetétellel szabályozható nedvesedésű kompozit vékonyrétegekbe történő beágyazással a hatóanyag-felszabadulás sebessége azonban befolyásolható, így megfelelő hatástartam és egyenletesebb plazmakoncentráció biztosítható a mellékhatások kialakulási valószínűségének csökkentése mellett.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

A szintézisek, valamint a vizsgálatok során alkalmazott anyagokat további tisztítás nélkül használtuk fel.

3. táblázat. PVA-CHO-NH₂ polimerek előállításához felhasznált anyagok.

Név, rövidítés	Képlet	Gyártó
Polivinil-alkohol (PVA)*	(C ₂ H ₄ O) _n	Nagart Kft.
4-formil-benzoészav (4-FBA)	C ₈ H ₆ O ₃	Sigma-Aldrich
3,4-diamino-benzoészav (3,4-DABA)	C ₇ H ₈ N ₂ O ₂	Sigma-Aldrich
<i>N,N'</i> -diciklohexil-karbodiimid (DCC)	C ₁₃ H ₂₂ N ₂	Sigma-Aldrich
4-(dimetil-amino)-piridin (DMAP)	C ₇ H ₁₀ N ₂	Sigma-Aldrich
Benzoészav (BA)	C ₇ H ₆ O ₂	VWR International Kft.
Dimetil-szulfoxid (DMSO)	C ₂ H ₆ OS	Merck Kft.
Aceton	C ₃ H ₆ O	Molar Chemicals Kft.

* hidrolizáltsági fok: 86–89 mol%, M_w = 46,83 kDa

4. táblázat. A hidrofí, illetve hidrofóbizált, hatóanyagtartalmú vékonyrétegek előállításához felhasznált anyagok.

Név, rövidítés	Képlet	Gyártó
Polivinil-alkohol (PVA)*	(C ₂ H ₄ O) _n	Nagart Kft.
Cellulózpor (CP)	-	Fluka
Mikrokristályos cellulóz (MCC)	-	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Butil-triklórszilán (BTS)	C ₄ H ₉ Cl ₃ Si	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Hexán	C ₆ H ₁₄	Reanal Laborvegyszer Kft.
Mitomycin C (MMC)	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₅	Medac GmbH
Abszolút etanol	C ₂ H ₅ OH	Molar Chemicals Kft.
Desztillált víz	H ₂ O	-

* hidrolizáltsági fok: 86–89 mol%, M_w = 46,83 kDa

5. táblázat. Az állandó relatív páratartalommal rendelkező atmoszférák előállításához felhasznált anyagok.

Relatív páratartalom (%)	Név	Képlet	Gyártó
33	Magnézium-klorid	MgCl ₂	Molar Chemicals Kft.
44	Kálium-karbonát	K ₂ CO ₃	Fluka
54	Magnézium-nitrát	Mg(NO ₃) ₂	Fluka
75	Nátrium-klorid	NaCl	Molar Chemicals Kft.
92	Kálium-nitrát	KNO ₃	Molar Chemicals Kft.

6. táblázat. Foszfáttal pufferelt fiziológiás sóoldat (pH=7,4) előállításához felhasznált anyagok.

Név, rövidítés	Képlet	Gyártó
Dinátrium-hidrogén-foszfát-dodekahidrát	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Molar Chemicals Kft.
Nátrium-dihidrogén-foszfát-monohidrát	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Nátrium-klorid	NaCl	Molar Chemicals Kft.
Desztillált víz	H_2O	-

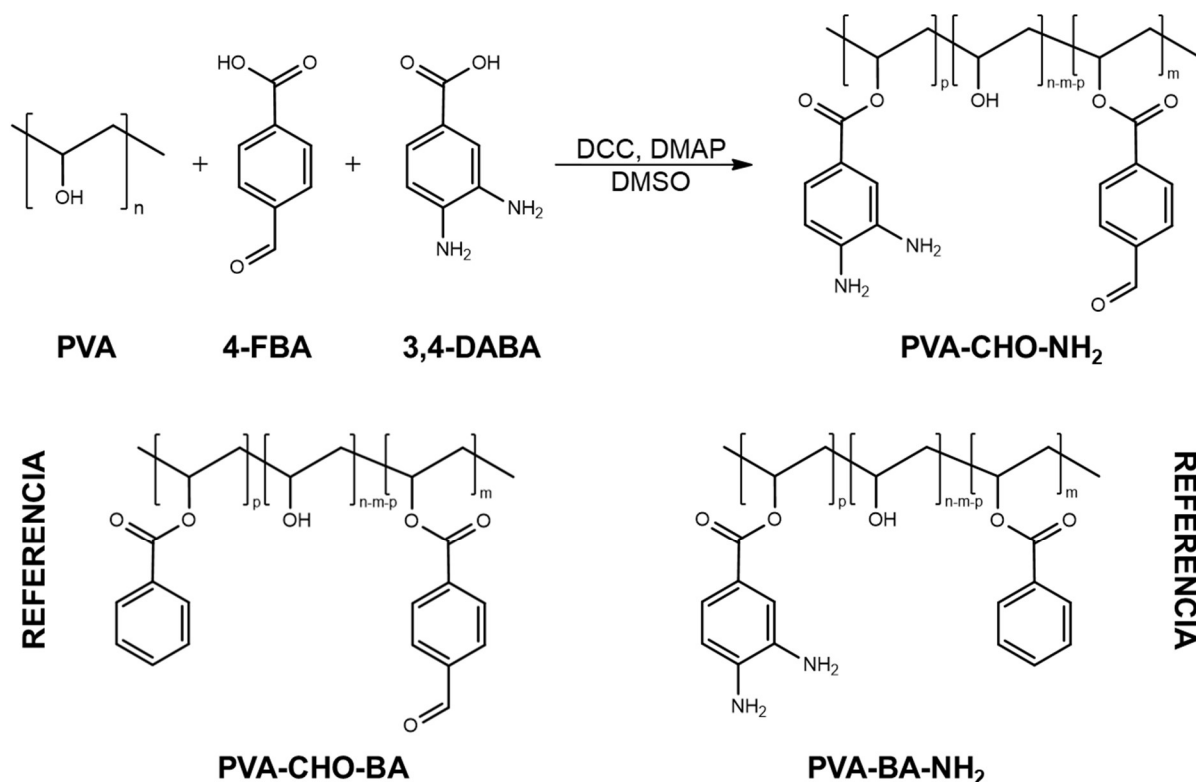
7. táblázat. A vizsgálatokhoz felhasznált további anyagok.

Név, rövidítés	Képlet	Gyártó
Ecetsav-anhidrid	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	Molar Chemicals Kft.
Piridin	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Molar Chemicals Kft.
Nátrium-hidroxid	NaOH	Molar Chemicals Kft.
Etilénglikol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Molar Chemicals Kft.
Benzil-alkohol	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	Sigma-Aldrich
1,4-Dioxán	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Sigma-Aldrich
Toluol	C_7H_8	Molar Chemicals Kft.
Desztillált víz	H_2O	-

4.2. Szintézismódszerek

4.2.1. PVA-CHO-NH₂ polimerek előállítása

A PVA-CHO-NH₂ polimereket Steglich-féle észteresítéssel állítottuk elő, melynek során a kiindulási PVA-t formil-, illetve aminocsoportokkal rendelkező benzoessavszármazékokkal funkcionalizáltuk. A funkcionalizálási reakció sémája **15. ábrán** látható, míg az észteresítés során felhasznált anyagok mennyiségét a **8. táblázat** mutatja be. Egy tipikus szintézis során 5 g PVA-t adtunk 100 mL DMSO-hoz, majd az elegyet szobahőmérsékleten addig kevertettük, amíg a polimer fel nem oldódott. Ezt követően a kapott oldatba számított mennyiségű (l. **8. táblázat**) 4-FBA-t és 3,4-DABA-t mértünk, melyeket DCC és katalitikus mennyiségű DMAP jelenlétében, szobahőmérsékleten 24 órán keresztül intenzív kevertetés mellett reagáltattunk a PVA-val. A reakcióidő leteltét követően az észteresítési reakció melléktermékeként keletkező *N,N'*-diciklohexil-ureát (DCU) szűréssel eltávolítottuk, a reakcióelegyet óvatos bepárlással töményítettük, majd a funkcionizált polimert aceton hozzáadásával kicsaptuk az oldatból. A kicsapott polimert centrifugálással elválasztottuk a folyadékfázistól (5000 rpm, 25 perc), acetonnal mostuk, végül pedig szobahőmérsékleten, tömegállandóság eléréséig szárítottuk.



15. ábra. A PVA-CHO-NH₂ funkcionáliszt polimer, illetve a PVA-CHO-BA és a PVA-BA-NH₂ referenciaminták előállításának reakciósémája [188].

8. táblázat. A PVA funkcionálásához felhasznált anyagok mennyiségei [188].

Minta jelölése	4-FBA (g)	3,4-DABA (g)	DCC (g)	Névleges funkcionálisztási fok (mol%)*
PVA-CHO-NH ₂ -0,89	0,125	0,125	0,341	0,89
PVA-CHO-NH ₂ -1,78	0,250	0,250	0,683	1,78
PVA-CHO-NH ₂ -3,56	0,500	0,500	1,370	3,56
PVA-CHO-NH ₂ -7,12	1,000	1,000	2,750	7,12

* a kiindulási PVA OH-csoportjainak mennyisége (37,18 mmol/g polimer) alapján számolva

Referenciaként olyan különböző mértékben funkcionáliszt (0,89–7,12 mol%) polimereket is szintetizáltunk, melyek esetében a formil- vagy aminocsoportot hordozó benzoészavszármazék helyett benzoészavat használtunk a funkcionálisztási reakció során (**15. ábra**). Ezen referenciaminták szintézisével és jellemzésével azt kívántuk igazolni, hogy a polimer öngyógyuló tulajdonsága valóban a formil- és aminocsoportok között kialakuló iminkötéseknek köszönhető, azok hiányában nem megy végbe. A referenciamintákat a PVA-CHO-NH₂ polimerek esetében már ismertetett eljárással állítottuk elő. A formilcsoportot hordozó benzoészavszármazékkal és benzoészavval funkcionáliszt mintákat PVA-CHO-BA rövidítéssel illettük, míg a

benzoesavat és aminocsoportokat tartalmazó funkcionizált polimereknek a PVA-BA-NH₂ elnevezést adtuk.

4.2.2. Öngyógyító tulajdonsággal rendelkező polimer filmek előállítása

4,5 g kiszáritott PVA-CHO-NH₂ polimert 40 mL desztillált vízben feloldottunk, a polimer oldatot Petri-csészébe öntöttük, majd 40 °C-os szárítószekrényben tömegállandóságig szárítottuk. Az így kapott önhordó polimer filmek számított rétegvastagsága $\sim 0,8 \pm 0,1$ mm volt.

4.2.3. A PVA hidrofóbizálása n-butil-triklórszilánnal történő szilanizálással

Különböző mértékben hidrofóbizált polimer minták (a továbbiakban: BTS-PVA) előállításához 0,5 g PVA port szuszpendáltunk 10 mL, n-butil-triklórszilánt (BTS) rendre 0,01, 0,1, 0,25, 0,5, 1 és 2 térfogat%-ban tartalmazó hexánban, majd a reakcióelegyet 1,5 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertettük. A reakcióidő letelte után a folyadékfázist dekantálással eltávolítottuk, a hidrofóbizált polimereket hexánnal kétszer átmostuk, végül pedig 30 percen keresztül 50 °C-on szárítottuk. A kapott BTS-PVA minták vízzoldhatóságát és nedvesedési tulajdonságait vízben történő diszpergálással ellenőriztük.

4.2.4. A vékonyrétegek előállítása

A vékonyrétegek előállításához minden esetben a kiindulási, hidrofil PVA-t, valamint az 1 térfogat%-os BTS-koncentrációjú szilanizáló oldattal kezelt PVA-t (1%BTS-PVA) használtuk.

4.2.4.1. Hatóanyag-tartalmú PVA- és 1%BTS-PVA-alapú vékonyrétegek előállítása

A vékonyrétegeket öntéses eljárással („*solvent casting*”) állítottuk elő, melynek során először a hidrofil PVA, illetve a hidrofóbizált 1%BTS-PVA etanol–víz 10 térfogat%-os elegyében történő oldásával 10 tömeg%-os polimer oldatokat készítettünk. Ezt követően az elkészített polimer oldat 6,25 g-jához 1,56 mg MMC hatóanyagot adtunk, majd az elegyet pár percen keresztül ultrahangos fürdőben homogenizáltuk. A homogén MMC/PVA-oldatot Petri-csészébe öntöttük, végül 60 °C-os szárítószekrényben 24 órán keresztül szárítottuk. Referenciaként hatóanyagot nem tartalmazó, 0,625 g szárazanyag-tartalommal rendelkező vékonyrétegeket is preparáltunk az előbb leírtakkal megegyező módon.

4.2.4.2. Cellulózkeverékkel érdesített, hatóanyag-tartalmú PVA- és 1%BTS-PVA-alapú kompozit vékonyrétegek előállítása

Az előző pontban bemutatott szintézismódszer alapján cellulózkeverékkel különböző mértékben (20–95 tömeg%) érdesített PVA-, illetve 1%BTS-PVA-alapú vékonyrétegeket is előállítottunk. A vékonyrétegek felületének érdesítéséhez nagyobb részecskeméretű (20–150 µm) cellulózpor és mikrokristályos cellulóz (20 µm) 1:1 tömegarányú keverékét használtuk. A szintézisek során számított tömegű, 5 tömeg%-os polimer oldatba 1,56 mg MMC-t mértünk, majd az elegyhez cellulózkeveréket (a továbbiakban csak cellulóz) adtunk akkora mennyiségben (**9. táblázat**), hogy a polimer és a cellulóz együttes szárazanyag-tartalma minden esetben elérje a 0,625 g értéket. Az elkészített MMC/polimer/cellulóz szuszpenziót ultrahangos fürdőben történő homogenizálást követően Petri-csészébe öntöttük, végül pedig 60 °C-os szárítószekrényben 24 órán keresztül szárítottuk. Referenciaként hatóanyagot nem tartalmazó vékonyrétegeket is készítettünk. A cellulózzal érdesített vékonyrétegek előállítása során bemért anyagok mennyiségét a **9. táblázat** foglalja össze.

9. táblázat. A cellulózzal érdesített, hatóanyag-tartalmú kompozit vékonyrétegek szintézise során felhasznált anyagok mennyiségei [189].

Minta	Cellulóztartalom (tömeg%)	5 tömeg%-os polimer oldat (g)	Cellulóz (g)	MMC (g)*
Polimer80/CK20	20	10,0	0,1250	1,56·10 ⁻³
Polimer60/CK40	40	7,50	0,2500	
Polimer40/CK60	60	5,00	0,3750	
Polimer20/CK80	80	2,50	0,5000	
Polimer10/CK90	90	1,25	0,5625	
Polimer05/CK95	95	0,625	0,5938	

* a kompozit vékonyrétegek előállítása során – a polimer/cellulóz arány szisztematikus változtatása mellett – a szárazanyag-tartalmat minden esetben állandó értéken (0,625 g) tartottuk, a hatóanyagot a már adott szárazanyag-tartalmon felül adtuk a rendszerhez

4.3. Vizsgálati módszerek

4.3.1. Infravörös spektroszkópia

A kiindulási PVA-film, a PVA-CHO-NH₂ polimer filmek, valamint a referenciaminták IR-spektrumait egy ATR belső reflexiós feltétellel felszerelt Bruker Vertex 70 FTIR spektrométerrel vettük fel. A spektrumokat a 4000–600 cm⁻¹ hullámszámtartományban, 4 cm⁻¹ spektrális felbontás mellett rögzítettük.

A kiindulási, hidrofil PVA, valamint a 2 térfogat%-os BTS-koncentrációjú szilanizáló oldattal kezelt biopolimer (2%BTS-PVA) minták esetében az infravörös spektroszkópiás méréseinket egy BioRad FTS-60A FTIR spektrométerrel végeztük. A minták spektrumai 3600–600 cm^{-1} hullámszámtartományban kerültek felvételre 2 cm^{-1} spektrális felbontás mellett.

4.3.2. Röntgendiffraktometria

A kiindulási PVA-film és a funkcionizált polimer filmek röntgendiffraktogramjait egy $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$) sugárforrással ellátott Philips PW 1830 típusú röntgendiffraktométerrel vettük fel szobahőmérsékleten, $0,02^\circ$ 2θ lépésközzel, $2\theta = 10\text{--}60^\circ$ szögtartományban, míg a szabad MMC, valamint a hatóanyagot tartalmazó, illetve nem tartalmazó, PVA-alapú vékonyrétegek esetében a méréseket ugyanezen beállítások mellett, $2\theta = 2\text{--}70^\circ$ szögtartományban végeztük el.

4.3.3. Differenciális pásztázó kalorimetria

A száraz állapotú PVA-film, illetve a PVA-CHO-NH₂ filmek termoanalitikai tulajdonságait differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC) vizsgáltuk. A mérések során a mintákat nitrogénatmoszférában, 25–400 °C hőmérséklet-tartományban hevítettük 5 °C/perc fűtési sebesség mellett, 50 mL/perces nitrogéngázáramot alkalmazva.

A kiindulási PVA-film és a funkcionizált polimer filmek üvegesedési hőmérsékletének, illetve kristályosodási hőinek reprodukálható meghatározásához további méréseket végeztünk, amelyek nitrogénatmoszférában, a 25–250–25 °C hőmérséklet-tartományban, 2,5 °C/perc fűtési és hűtési sebesség, valamint 50 mL/perc nitrogéngázáram alkalmazása mellett zajlottak. A levegő nedvességtartalmának és a filmekben található reziduális víz esetleges zavaró hatásának elkerülése érdekében egy további szárítási lépést iktattunk be. Ennek során a mintákat 60 °C-on tároltuk mindaddig, amíg el nem kezdtük a DSC-görbék felvételét.

A duzzadt állapotú polimer filmek víztartalmának eltávolításához szükséges deszorpciós entalpiákat/párolgáshőket szintén DSC-mérések segítségével határoztuk meg. A vizsgálatokat megelőzően a filmekből kivágott, $\sim 50 \pm 0,6 \text{ mg}$ tömegű száraz polimer mintákat szobahőmérsékleten, 125 μL desztillált vízben tároltuk egy héten keresztül, hogy biztosítsuk a duzzadási egyensúly beállítását. A beduzzasztott polimer filmek DSC-görbéit 25–200 °C hőmérséklet-tartományban, 5 °C/perc fűtési sebességgel végzett mérések során rögzítettük.

A DSC-méréseket minden minta esetében egy Mettler-Toledo DSC822^e típusú készülékkel végeztük.

4.3.4. Termogravimetriás analízis

A kiindulási PVA-film és a PVA-CHO-NH₂ filmek termikus stabilitásának tanulmányozásához a méréseket szintetikus levegőben, 25–600 °C hőmérséklet-tartományban végeztük, 5 °C/perc felfűtési sebesség alkalmazása mellett.

A kiindulási, hidrofil PVA és a hidrofóbizált 1%BTS-PVA hidrofilitását termogravimetriás (TG) mérésekkel vizsgáltuk. A polimerek hidrofilitásának kvantitatív jellemzésére az egyes minták által adott körülmények között felvett víz mennyiségét (duzzadásfokát) használtuk. A víztartalom meghatározásához 0,95 g desztillált vízben 50 mg-ot diszpergáltunk az adott polimerből, majd az elkészített 5 tömeg%-os mintákat 48 órán keresztül, kevertetés nélkül szobahőmérsékleten állni hagytuk, biztosítva ezzel a víz diffúzióját a polimerfázisba. Ezt követően a mintákat centrifugáltuk, a felülúszót eltávolítottuk, majd meghatároztuk a visszamaradó, hidratált polimerfázis víztartalmát. A TG-mérések során a beduzzasztott mintákat 25–200 °C hőmérséklet-tartományban fűtöttük 5 °C/perc felfűtési sebességgel.

A TG-méréseket minden minta esetében egy Mettler-Toledo TGA/SDTA851^e típusú készülékkel végeztük.

4.3.5. Röntgen-mikrotomográfia

A funkcionizált polimer filmek belső szerkezetében bekövetkező változásokat az öngyógyulás folyamán egy Bruker Skyscan 2211 típusú röntgen-mikrotomográfal (mikro-CT) vizsgáltuk. Ehhez a kiválasztott (PVA-CHO-NH₂-3,56) filmből egy ~3×3×0,8 mm³ térfogatú mintatestet vágunk, ezt középen kettémetszünk, a darabokat összeillesztjük, majd a műszerrel felvételeket készítettünk a sérült belső szerkezetről. Ezután a vágási felületeket kevés desztillált vízzel megnedvesítettük, egymással érintkezésbe hoztuk, végül pedig hagytuk a mintát szobahőmérsékleten 24 órán keresztül regenerálódni. 24 óra elteltével az egykori sérülés, azaz a metszés helyén ismételt felvételeket készítettünk a mintáról. A vizsgálatok során 11 MP felbontású CCD kamerát használtunk 60 kV gyorsítófeszültség, 500 µA filamentáram és 400 ms expozíciós idő alkalmazása mellett. Ezekkel a beállításokkal 1 µm élhosszúságú voxeleket kaptunk. Az így nyert vertikális vetületi képek háromdimenziós (3D) rekonstrukcióját NRecon szoftver segítségével végeztük el, a 3D objektumok megjelenítéséhez és elemzéséhez pedig a CTVox és CTAn szoftvereket alkalmaztuk.

A sima (érdesítetlen) felületű, hidrofób 1%BTS-PVA100/CK0, valamint a 60 tömeg% cellulózzal érdesített, parahidrofób 1%BTS-PVA40/CK60 vékonyrétegek belső szerkezetét és porozitását ugyancsak a fent említett készülék segítségével tanulmányoztuk, illetve határoztuk

meg. $\sim 8 \times 2 \text{ mm}^2$ alapterületű mintáink vizsgálatát az előzőekkel közel azonos beállítások (60 kV gyorsítófeszültség, 800 μA filamentáram, 650 ms expozíciós idő) mellett végeztük. A felvételek rekonstrukciójához és megjelenítéséhez a fentebb már említett szoftvereket használtuk.

4.3.6. Pásztázó elektronmikroszkópia

A PVA-CHO-NH₂ polimer filmek felszínén bekövetkező változásokat az öngyógyító folyamat során pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) is vizsgáltuk. A PVA-CHO-NH₂-3,56 filmből vágott mintatestet a 4.3.5. pontban leírtaknak megfelelően készítettük elő a gyógyulás folyamán bekövetkező felületi változások nyomon követésére. A PVA-CHO-NH₂-3,56 minta esetében a SEM-felvételeket meghatározott időközönként egy Thermo Scientific Apreo 2 típusú téremissziós pásztázó elektronmikroszkóppal készítettük, 5 kV gyorsítófeszültség mellett.

A különböző felületi érdességű PVA-, valamint 1%BTS-PVA-alapú vékonyrétegek felületi morfológiáját egy Hitachi S-4700 téremissziós SEM-mel tanulmányoztuk másodlagos elektron üzemmódban, 10 kV gyorsítófeszültség alkalmazása mellett.

4.3.7. Digitális mikroszkópia

A 4.3.5. alfejezetben leírtaknak megfelelően előkészített PVA-CHO-NH₂-3,56 mintatest felszínén bekövetkező változásokat az öngyógyító folyamat során digitális mikroszkóp segítségével is követtük: a mintafelszínről meghatározott időközönként egy Dino-Lite digitális USB mikroszkóppal készítettünk felvételeket.

4.3.8. Szakítóvizsgálatok

Az öntéses eljárással (solvent casting) előállított PVA-CHO-NH₂ filmek mechanikai tulajdonságainak meghatározását szobahőmérsékleten, egy Zwick/Roell Zmart.Pro típusú univerzális szakítógép segítségével végeztük el. A vizsgálatokhoz a kiindulási PVA-filmből, a PVA-CHO-NH₂ polimer filmekből, valamint a referenciamintákból (PVA-CHO-BA-1,78, illetve PVA-BA-NH₂-1,78) piskóta alakú próbatesteket vágunk ki. A mérések megkezdése előtt a próbatest lazaságából eredő hibát 5 N nagyságú előterhelés alkalmazásával küszöböltük ki. A szakítóvizsgálatok során a próbatesteket 50 mm/perc szakítási sebességgel húztuk a hossztenge-lyükkel párhuzamos irányban. A vizsgálatok minden minta esetében 25 °C-os hőmérsékleten zajlottak és a próbatest szakadásáig tartottak.

A kiindulási PVA-film, a PVA-CHO-NH₂-1,78 polimer film és a referenciaminták gyógyulási hatásfokát (η) szintén szakítóvizsgálatok segítségével határoztuk meg. Ennek során a polimer filmekből kivágott piskóta alakú próbatesteket a nyak közepénél kettévágtuk, a szét-

vágott darabokat a vágási felületeknél megnedvesítettük, majd összeillesztettük, gondosan ügyelve arra, hogy a darabok átfedjenek. Ezt követően a próbatesteket az összeillesztett szakaszon (kb. $0,8 \times 0,4 \text{ cm}^2$) finoman összenyomtuk, hogy biztosítsuk a felületek jobb illeszkedését és elősegítsük az öngyógyító folyamat lejátszódását. A próbatesteket 24 órán keresztül hagytuk szobahőmérsékleten gyógyulni, majd szakítóvizsgálatokat végeztünk rajtuk, végül pedig meghatároztuk a minták gyógyulási hatásfokát az **(10) egyenlet** szerint:

$$\eta = \frac{TS_h}{TS_0} \cdot 100 \quad (10)$$

ahol η a gyógyulási hatásfok, TS_h a gyógyult, TS_0 pedig a sérülésmentes próbatest valamely mechanikai tulajdonsága (esetünkben a szakítószilárdság).

A levegő nedvességtartalmának hatását a gyógyult PVA-CHO-NH₂-1,78 polimer filmek mechanikai tulajdonságaira különböző relatív páratartalmú környezetben tárolt minták szakítóvizsgálatával is tanulmányoztuk. A különböző állandó relatív páratartalommal (33%, 44%, 54%, 75%, 92%) rendelkező atmoszférákat a 4.1. alfejezet **5. táblázatában** feltüntetett szilárd sójokkal érintkező telített sóoldatok segítségével biztosítottuk [190]. A szakítóvizsgálatokat megelőzően a kivágott próbatesteket 25 °C hőmérsékleten 3 napon keresztül kondicionáltuk a különböző állandó relatív páratartalmú atmoszférákban.

4.3.9. PVA-CHO-NH₂ filmek kristályossági fokának meghatározása

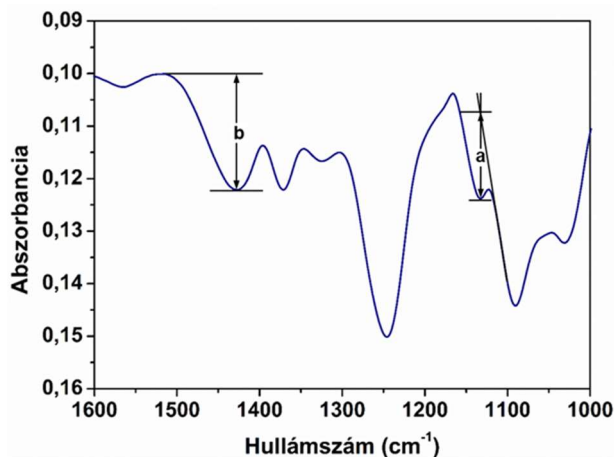
A kiindulási PVA- és a funkcionizált polimer filmek kristályossági fokait három különböző módszerrel határoztuk meg.

4.3.9.1. Kristályossági fok meghatározása ATR-FTIR-spektroszkópiával

A polimer filmek kristályossági fokának IR-spektroszkópiás meghatározását Peppas módszere [191] alapján végeztük el. A rögzített IR-spektrumokon az 1142 cm⁻¹-nél található abszorpciós sáv intenzitása rendkívül érzékenyen reagál a PVA kristályosságában bekövetkező változásokra, ami lehetőséget biztosít a funkcionizált polimer filmek kristályossági fokainak kvantitatív meghatározására. A kristályosság meghatározása során az 1142 cm⁻¹-es sáv és az 1429 cm⁻¹-nél megfigyelhető, CH₂-deformációs rezgéshez rendelhető, referenciaként használt sáv intenzitásának arányát használtuk. A megfelelően megszerkesztett alapvonalak és a kiválasztott sávok csúcsmaximumai között meghatározott vertikális távolságokat, azaz a sávok alapvonalhoz viszonyított csúcsmagasságait a **(11) összefüggésbe** helyettesítve kiszámítható a polimer filmek kristályossági foka:

$$X_c^{FTIR} = A \left(\frac{a}{b} \right) - B \quad (11)$$

ahol X_c^{FTIR} az adott minta ATR-FTIR-spektroszkópiás módszerrel meghatározott kristályossági foka, a és b rendre az 1142 és az 1429 cm^{-1} -es sáv alapvonalhoz viszonyított csúcsmagassága, A és B pedig megfelelő kalibráció alapján számítható együtthatók. Az alapvonalak szerkesztését a kiindulási PVA-film esetében a **16. ábra** mutatja be.



16. ábra. A kiindulási PVA-film ATR-FTIR-spektrumának 1600–1000 cm^{-1} közötti részlete a kristályossági fok meghatározásához használt abszorpciós sávokkal, a megszerkesztett alapvonalakkal, valamint az alapvonalakhoz viszonyított csúcsmagasságokkal.

4.3.9.2. Kristályossági fok meghatározása XRD-mérések alapján

A minták kristályossági fokainak röntgendiffraktometriás módszerrel történő meghatározásához a 4.3.2. alfejezetben ismertetett mérési körülmények mellett felvett diffraktogramok $2\theta = 10\text{--}30^\circ$ szögtartományban elhelyezkedő részleteit dekonvolúcióval több Gauss-görbére bontottuk. Az így nyert görbéket a szakirodalomban közölt adatok [192,193] alapján kristályos, illetve amorf tartományokhoz rendeltük. A kristályos tartományhoz tartozó görbék alatti területeket a kristályos és amorf tartományhoz tartozó görbék területösszegéhez viszonyítva megkaphatók a polimer filmek kristályossági fokai:

$$X_c^{XRD} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \cdot 100 \quad (12)$$

ahol X_c^{XRD} az adott minta röntgendiffraktometriás módszerrel meghatározott kristályossági foka, A_c és A_a pedig rendre a kristályos és amorf tartományhoz tartozó görbék alatti területek összege.

4.3.9.3. Kristályossági fok meghatározása DSC-módszer segítségével

A polimer filmek kristályossági fokait a DSC-mérések során – a 4.3.3. alfejezetben leírtak szerint – regisztrált fűtési görbéken azonosítható oladási csúcsok felhasználásával számítottuk ki. Ehhez az oladási csúcsok integrálásával meghatároztuk a csúcs alatti területeket,

azaz a fajlagos olvadáshőket, majd a kapott értékeket a **(13) egyenletbe** helyettesítve kiszámítottuk a minták kristályossági fokait:

$$X_c^{DSC} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (13)$$

ahol X_c^{DSC} az adott minta differenciális pásztázó kalorimetriás módszerrel meghatározott kristályossági foka, ΔH_m a minta DSC-görbe alapján meghatározott fajlagos olvadáshője, ΔH_m^0 pedig a teljesen (100%) kristályos PVA fajlagos olvadáshője (elméleti érték: 138,6 J/g [194]).

4.3.10. Oldhatósági vizsgálatok

A hidrofil PVA és a hidrofóbizált polimerek oldhatóságát vízben, illetve 10 térfogat%-os etanol-víz elegyben gravimetriásan határoztuk meg. Ennek során a kiindulási polimerből és a BTS-PVA mintákból víz, valamint 10 térfogat%-os etanol-víz elegy felhasználásával 15 tömeg%-os oldatokat/szuszpenziókat készítettünk, majd ezeket 48 órán keresztül intenzíven kevertettük. Ezt követően az oldatokat/szuszpenziókat centrifugáltuk (5000 rpm, 5 perc), a tiszta felülúszót (polimer oldat) eltávolítottuk, a visszamaradt üledéket (fel nem oldódott, szolvatált polimer részecskék) 60 °C-on kiszárítottuk, végül pedig megmértük a száraz üledék tömegét.

4.3.11. Kontakt profilometria

A PVA-, illetve 1%BTS-PVA-alapú vékonyrétegek felületi érdességét egy Veeco Dektak 8 típusú kontakt profilométer segítségével határoztuk meg. A mérések során a mintafelszín letapogatására 5 µm görbületi sugárral rendelkező gyémánttűt használtunk ~30 µN nyomóerő alkalmazása mellett. A pásztázási úthossz minden minta esetében 1000 µm volt.

A különböző felületi érdességű vékonyrétegek vastagságát egy Elcometer 224 típusú digitális rétegvastagság-mérő készülékkel határoztuk meg.

4.3.12. Statikus peremszögmérés

A sima felületű, illetve cellulózzal érdesített PVA-, valamint 1%BTS-PVA-alapú vékonyrétegek nedvesedési tulajdonságait statikus peremszögmérésekkel vizsgáltuk. A látszólagos statikus peremszögeket (θ) ülő csepp módszerrel, egy EasyDrop típusú peremszögmérő készülék (Krüss GmbH) segítségével határoztuk meg. A vizsgálatainkat $25,0 \pm 0,5$ °C-on és légköri nyomáson végeztük, tesztfolyadékként desztillált vizet használva. A mérések során egy 0,5 mm átmérőjű acéltűvel felszerelt fecskendőből 9 ± 2 µL térfogatú cseppet juttattunk a vizsgált minta felületére, a felületre helyezett folyadékcseppről felvételt készítettünk, majd a felvétel alapján DSA100 szoftverrel meghatároztuk a peremszöget.

4.3.13. Dinamikus peremszögmérés

A vékonyrétegek nedvesedési tulajdonságait dinamikus peremszögmérésekkel is tanulmányoztuk. Vizsgálataink során a haladó (θ_A) és hátráló (θ_R) peremszög értékeket a Drelich-féle módszer [195] szerint, cseppfelépítési és cseppelvételi technikával határoztuk meg. A kapott dinamikus peremszög értékek és a desztillált víz felületi feszültségének ismeretében ($\gamma_l = 72,1$ mN/m, 25 °C) az egyes vékonyrétegek látszólagos felületi szabadenergiáit (γ_s^{tot}) is kiszámítottuk az **(14) egyenlet** [196] alapján:

$$\gamma_s^{tot} = \left(\frac{\gamma_l(1 + \cos \theta_{adv})^2}{(2 + \cos \theta_{rec} + \cos \theta_{adv})} \right) \quad (14)$$

A vékonyrétegek teljes felületi szabadenergiáit (γ_s^{tot}), illetve azok poláris (γ_s^P) és diszperziós (γ_s^D) komponenseit – a fent bemutatott eljáráson túl – az Owens-Wendt-Rabel-Kaelble-modellen (OWRK-modell) alapuló módszerrel is megbecsültük. Ennek során a rétegeken hét, különböző felületi feszültséggel rendelkező tesztfolyadékkal statikus peremszögméréseket végeztünk, majd a mért θ értékekből az OWRK-összefüggés [197] **((15) egyenlet)** segítségével kiszámítottuk az adott mintát jellemző γ_s^{tot} , γ_s^P és γ_s^D értékeket.

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_l^D \gamma_s^D)^{1/2} + 2(\gamma_l^P \gamma_s^P)^{1/2} \quad (15)$$

ahol θ a mért peremszög, γ_l , γ_l^P és γ_l^D rendre a tesztfolyadék felületi feszültsége, a tesztfolyadék felületi feszültségének poláris, illetve diszperziós komponense, γ_s^P és γ_s^D pedig rendre a felületi szabadenergia poláris, valamint diszperziós komponensei. A tesztfolyadékok irodalomból vett felületi feszültség, valamint γ_l^P és γ_l^D értékeit a **10. táblázat** tartalmazza [198].

10. táblázat. A felhasznált tesztfolyadékok felületi feszültsége (γ_l), valamint annak poláris (γ_l^P) és diszperziós (γ_l^D) komponensei [189].

Tesztfolyadék	γ_l (mN/m)	γ_l^P (mN/m)	γ_l^D (mN/m)
víz	72,8	51,0	21,8
40 térfogat%-os etilén-glikol-víz elegy	60,3	40,0	20,3
etilén-glikol	47,7	16,8	30,9
benzil-alkohol	40,0	11,4	28,6
1,4-dioxán	33,0	0,0	33,0
toluol	28,4	2,3	26,1
etanol	22,1	4,6	17,5

4.3.14. *In vitro* hatóanyag-leadás vizsgálat

Az *in vitro* hatóanyag-kioldódási vizsgálatokat $37,0 \pm 0,5$ °C-ra temperált, 50 mL térfogatú foszfátpufferolt fiziológiás sóoldatban (PBS, pH = 7,4, 0,9 tömeg% NaCl-tartalom) végez-

tük. A vizsgálatok során a MMC modelldatóanyagot tartalmazó PVA-, illetve 1%BTS-PVA-alapú vékonyrétegekből 1×1 cm²-es mintatesteket vágunk, amiket élelmiszeripari lakkal egy 2,6×7,6 cm²-es műanyag fóliára rögzítettünk az érdekes felületükkel kifelé. Ezt követően az elkészített mintákat 24 órán keresztül 60 °C-on tartottuk, végül pedig folyamatosan kevertetett PBS-kioldóközegbe helyeztük. A kioldódott hatóanyag mennyiségét 364 nm-en, spektrofotometriás módszerrel határoztuk meg előzetes kalibráció alapján, melynek során a kioldóközegből meghatározott időközönként 3 mL mintát vettünk, majd a minta UV-Vis-spektrumát egy Shimadzu UV-1800 típusú spektrofotométerrel rögzítettük. A spektrum felvételét követően a mintát rögtön visszajuttattuk a kioldóközegbe. Referenciaként a szabad MMC „kioldódási” profilját is felvettük, melynek során a szabad hatóanyagot dializáló membránba (12–14 kDa vágási érték, 1 cm átmérő) csomagolva, a fentebb leírtaknak megfelelően végeztük el a méréseket.

4.3.15. A szilanizált PVA hidrofóbizáltsági fokának meghatározása

A BTS-sel különböző mértékben szilanizált PVA (BTS-PVA), valamint a kiindulási polimer szabad OH-csoportjainak mennyiségét ecetsav-anhidrid piridines oldatában végzett acetilezési reakció segítségével határoztuk meg. Ennek során 5 mL frissen elkészített, vízmentes ecetsav-anhidrid–piridin (5:95) elegyben feloldottunk 0,1 g BTS-PVA-t, majd az oldatot 65 °C-on 24 órán keresztül kevertettük. Ezt követően az oldathoz 5 mL desztillált vizet adtunk, hogy az el nem reagált ecetsav-anhidridet ecetsavvá alakítsuk. Az így kialakult ecetsav mennyiségét az elegyben 0,2 M NaOH-mérőoldattal határoztuk meg, fenolftalein indikátor jelenlétében történő titrálással. Referenciaként mérendő polimert nem tartalmazó oldat (vakminta) ecetsavtartalmát is meghatároztuk az előbb leírtaknak megfelelően. A polimer minták szabad OH-csoportjainak mennyisége (I_{OH} , ún. hidroxil-száma) a **(16) egyenlettel** számítható:

$$I_{OH} = \frac{(V_0 - V) \cdot N \cdot 40}{m} \quad (16)$$

ahol V_0 és V rendre a vakminta, illetve a minta titrálásakor fogyott mérőoldat térfogata (mL), N a NaOH-mérőoldat normalitása, m pedig a vizsgált polimer minta tömege (g).

A kiindulási PVA és a vizsgált hidrofóbizált polimer I_{OH} értékének ismeretében a **(17) egyenlet** alapján megadható az adott minta szilanizálási reakcióban elreagált OH-csoportjainak mennyisége, azaz hidrofóbizáltsági foka (DH):

$$DH = \frac{I_{OH}^{PVA} - I_{OH}^{BTS-PVA}}{I_{OH}^{PVA}} \cdot 100 \quad (17)$$

ahol I_{OH}^{PVA} és I_{OH}^{BTS-P} rendre a kiindulási PVA, valamint a BTS-PVA hidroxil-számát jelölik.

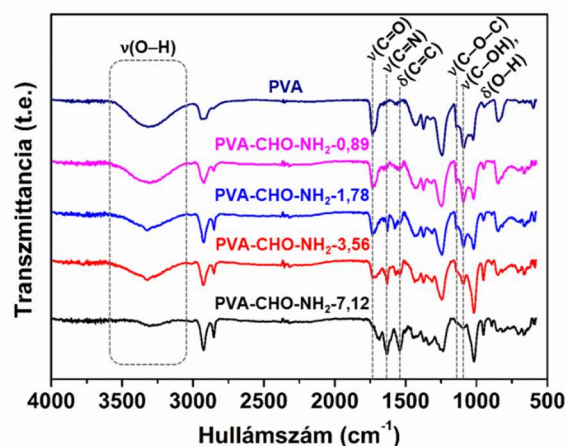
5. Eredmények és értékelésük

5.1. Formil- és aminocsoportokkal funkcionizált, öngyógyító tulajdonsággal rendelkező PVA-filmek jellemzése

5.1.1. PVA-CHO-NH₂ polimer filmek szerkezeti jellemzése

5.1.1.1. ATR-FTIR-spektroszkópia

A dinamikus iminkötések kialakítására képes módosított polimerek jellemzése során a kiindulási PVA- és a különböző névleges funkcionizáltsági fokkal (0,89–7,12 mol%) rendelkező PVA-CHO-NH₂ polimer filmeket ATR-FTIR-spektroszkópiával vizsgáltuk a funkcionizálás sikerességének és az imin keresztkötések létrejöttének bizonyítására. A rögzített ATR-FTIR-spektrumokat a **17. ábra** szemlélteti. A kiindulási PVA-film esetében a 3550–3050 cm⁻¹ hullámszám-tartományban jellegzetes széles sáv figyelhető meg, amely az inter- és intramolekuláris hidrogénkötésekben részt vevő OH-csoportok nyújtórezgéséhez rendelhető [199]. A 3000–2840 cm⁻¹ tartományban a –CH₂-csoportok aszimmetrikus és szimmetrikus C–H nyújtórezgéseinek megfeleltethető karakterisztikus sávok észlelhetők. Az 1734 cm⁻¹-nél található sáv a karbonilcsoport C=O és C–O nyújtórezgéseirek rendelhető, amely a PVA főláncán maradt, a polimerszintézis során el nem hidrolizált acetátcsoporthoz jelenlétére utal. Az ujjlenyomat tartományban 1429 cm⁻¹-nél (δ (CH₂)), 1375 cm⁻¹-nél (γ_{ω} (CH₂)), 1329 cm⁻¹-nél (δ (CH + OH)), 1242 cm⁻¹-nél (γ_{ω} (CH)), 1142 cm⁻¹-nél (ν (C–O–C)), 1091 cm⁻¹-nél (ν (C–OH) és δ (OH)) és 847 cm⁻¹-nél (ν (C–C)) található elnyelési sávok jó egyezést mutatnak az irodalmi adatokkal [199–205]. A PVA-CHO-NH₂ polimer minták esetében a névleges funkcionizáltsági fok (0,89–7,12 mol%) növekedésével a jellegzetes OH-sáv intenzitása fokozatosan csökken, ami a PVA sikeres funkcionizálását jelzi. Az intenzitás-csökkenés mellett a sáv nagyobb hullámszámok felé történő eltolódása is megfigyelhető, ami a polimerláncok között kialakuló hidrogénkötések felszakadására utal. A PVA-film 1734 cm⁻¹-nél található C=O sávja a névleges funkcionizáltsági fok növekedésével kisebb hullámszámok felé tolódik el – a PVA-CHO-NH₂-7,12 minta esetén egészen 1685 cm⁻¹-ig. Ez konjugált aromás észterkötések jelenlétére utal a mintában [206], ami további bizonyítékot szolgáltat a funkcionizálás sikerességére. Emellett a funkcionizált polimerek spektrumain 1648 cm⁻¹ körül nem azonosítható az amidok jellegzetes karbonil sávja, ami alapján kizárható az amidképződés mint nemkívánatos mellékreakció a funkcionizálás során [207].

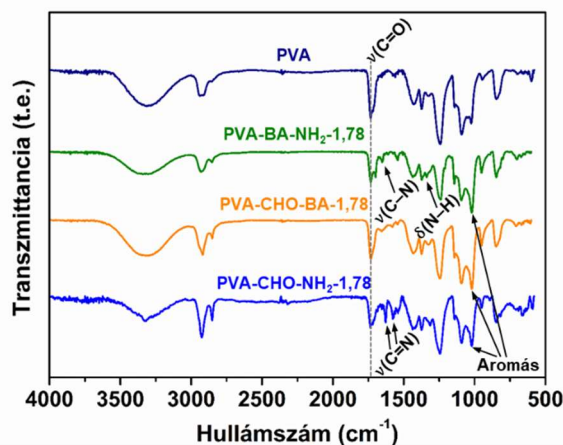


17. ábra. A kiindulási PVA-film és a különböző névleges funkcionálizáltsági fokkal rendelkező polimer filmek ATR-FTIR-spektrumai [188].

A névleges funkcionálizáltsági fok növekedésével párhuzamosan két egyre intenzívebb abszorpciós sáv jelenik meg $1635\text{--}1628\text{ cm}^{-1}$ és 1541 cm^{-1} körül. A megjelenő, növekvő intenzitású sávok a $\text{C}=\text{N}$ nyújtórezgésekhez rendelhetők, amik az imin keresztkötések kialakulását jelzik a beépített formil- és aminocsoportok között [208]. Mivel az aromás $\text{C}=\text{C}$ kötésre jellemző nyújtórezgések átfedhetnek a $\text{C}=\text{N}$ nyújtórezgésekkel az $1650\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ hullámszámtartományban, az 1541 cm^{-1} -es sáv az aromás gyűrű $\text{C}=\text{C}$ vágrezgéseinek is megfeleltethető, ami ugyancsak bizonyítja a funkcionálizálás sikerességét [206]. Az 1142 cm^{-1} -nél található elnyelési sáv rendkívül érzékeny a PVA kristályosságára, ezért a sáv funkcionálizálás hatására bekövetkező intenzitásváltozása értékes információt nyújthat a funkcionálizált polimer filmek kristályosságával kapcsolatban (részletesebben ld. később). Megfigyelhető, hogy a sáv a névleges funkcionálizáltsági fok fokozatos növekedésével szinte teljesen eltűnik, ami a funkcionálizált polimer filmek kristályosságának nagyfokú csökkenésére enged következtetni [191,199]. Mindemellett az 1091 cm^{-1} -nél észlelhető, O-H deformációs és C-OH nyújtórezgésekhez rendelhető sáv intenzitásának fokozatos csökkenése szolgáltat további bizonyítékot a PVA sikeres módosítására.

Annak igazolására, hogy az imin keresztkötések kialakulásához elengedhetetlenül szükséges a formil- és az aminocsoportok együttes jelenléte, referenciamintákat készítettünk (l. a 4.2.1 és 4.2.2. alfejezetet, valamint a **15. ábrát**). Ezeknek a kizárólag formil- vagy aminocsoportokkal funkcionálizált referenciamintáknak az ATR-FTIR-spektrumai a **18. ábrán** láthatóak. Az $1750\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ hullámszámtartományban a beépített formil- és aminocsoportok rezgéseire jellemző karakterisztikus abszorpciós sávok figyelhetők meg, míg 1020 cm^{-1} körül az aromás gyűrű rezgéseire jellemző sáv jelenik meg. Ezzel szemben az $1635\text{--}1628\text{ cm}^{-1}$ hullám-

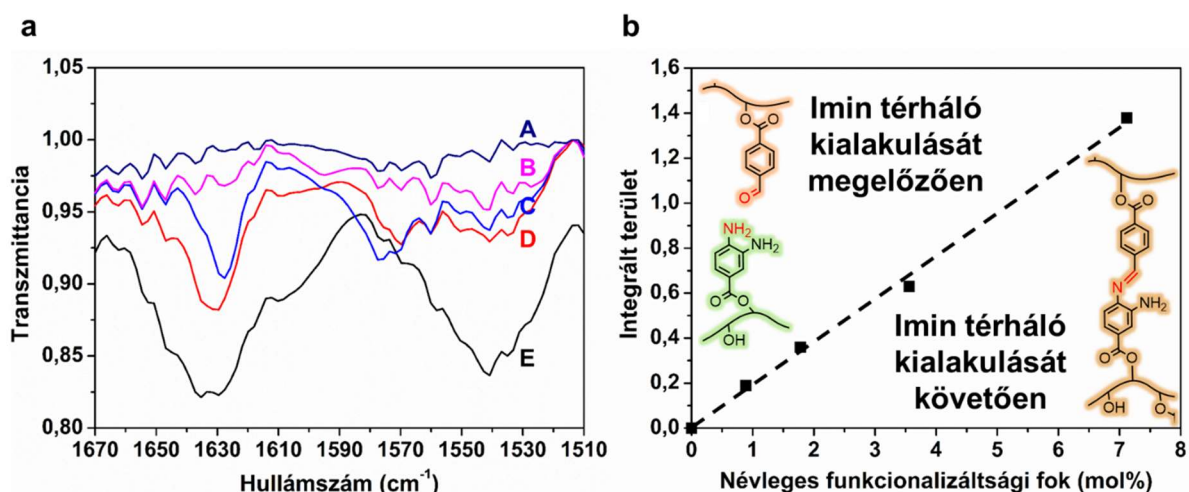
számoknál és 1541 cm^{-1} -nél jelentkező, imin keresztkötésekhez rendelhető karakterisztikus elnyelési sávok nem detektálhatók.



18. ábra. A kiindulási PVA-film, a referenciaminták, valamint a PVA-CHO-NH₂-1,78 polimer film ATR-FTIR-spektrumai [188].

Az IR-spektroszkópia lehetőséget nyújt a polimer filmek térhálósűrűségének kvantitatív jellemzésére is, melyhez a spektrumok $1670\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$ -es részleteit használtuk fel (**19a. ábra**). Ennek során minden minta esetében meghatároztuk a C=N kötés karakterisztikus abszorpciós sávja alatti területet, majd a számított értékeket ábrázoltuk a névleges funkcionálizáltsági fok függvényében – ezt szemlélteti a **19b. ábra**. Látható, hogy a névleges funkcionálizáltsági fok növekedésével a C=N sáv alatti terület lineárisan nő, ami a térhálósűrűség funkciós csoportokkal arányos növekedésére utal.

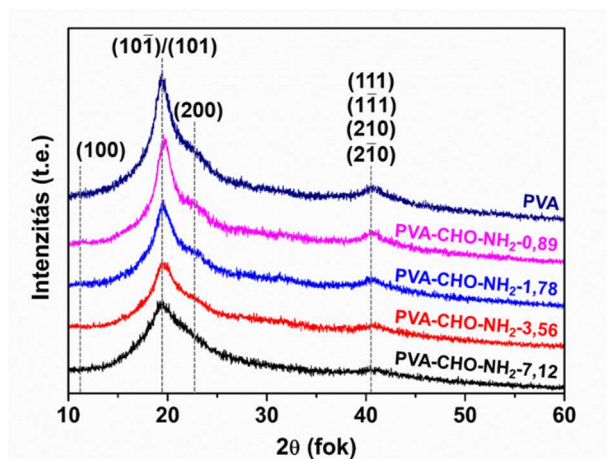
Az ATR-FTIR-spektroszkópia a funkcionálizált polimerek kristályossági fokának becslését is lehetővé teszi, amit Peppas módszere [191] alapján végezhetünk el. A kiindulási PVA-filmre kapott kristályossági fok 46%-nak adódik, ami a névleges funkcionálizáltsági fok növekedésével (0,89–7,12 mol%) párhuzamosan 9%-ra csökken (bővebben l. az 5.1.2.1. pontban).



19. ábra. A kiindulási PVA-film és a funkcionizált polimer filmek ATR-FTIR-spektrumainak 1670–1510 cm^{-1} -es részletei: A – PVA; B – PVA-CHO-NH₂-0,89; C – PVA-CHO-NH₂-1,78; D – PVA-CHO-NH₂-3,56; E – PVA-CHO-NH₂-7,12 (a). Az imin kötéshez rendelhető abszorpciós sávok (1635–1628 cm^{-1}) alatti területek alakulása a névleges funkcionizáltsági fok függvényében (b) [209].

5.1.1.2. Röntgendiffraktometria

A funkcionizálás hatására bekövetkező változásokat a polimer filmek szerkezetében és a kristályossági fokban röntgendiffrakciós mérésekkel is tanulmányoztuk. A kiindulási PVA-film és a módosított polimer filmek röntgendiffraktogramjait a **20. ábra** mutatja be. A kiindulási PVA-film diffraktogramján a $2\theta \sim 11,2^\circ$, $19,4^\circ$, $22,7^\circ$ és $40,5^\circ$ szögeknél megfigyelhető reflexiók jó egyezést mutatnak a szakirodalomban közölt adatokkal [192,193,210]. A $2\theta \sim 11,2^\circ$ -nél található diffrakciós csúcs a (100) rácssíkhöz rendelhető, míg a $2\theta \sim 40,5^\circ$ -nél elhelyezkedő reflexió a (111), ($1\bar{1}1$), (210), ($2\bar{1}0$) rácssíkokról szórt sugárzásból tevődik össze. A $2\theta \sim 19$ – 20° -nál található a PVA legnagyobb intenzitású, ($10\bar{1}$) és (101) reflexiók átlapolódásával létrejövő diffrakciós csúcsa, míg a $2\theta \sim 22,7^\circ$ -nál megjelenő váll a (200) rácssíknak tulajdonítható [192,210]. Ahogy az a **20. ábrán** is látható, a névleges funkcionizáltsági fok növekedésével a diffrakciós csúcsok kiszélesednek, intenzitásuk fokozatosan csökken, ami a minták kristályossági fokának csökkenésére utal. Ez a csökkenő tendencia a polimer filmek diffraktogramjai segítségével megbecsült kristályossági fokok esetében is felfedezhető.

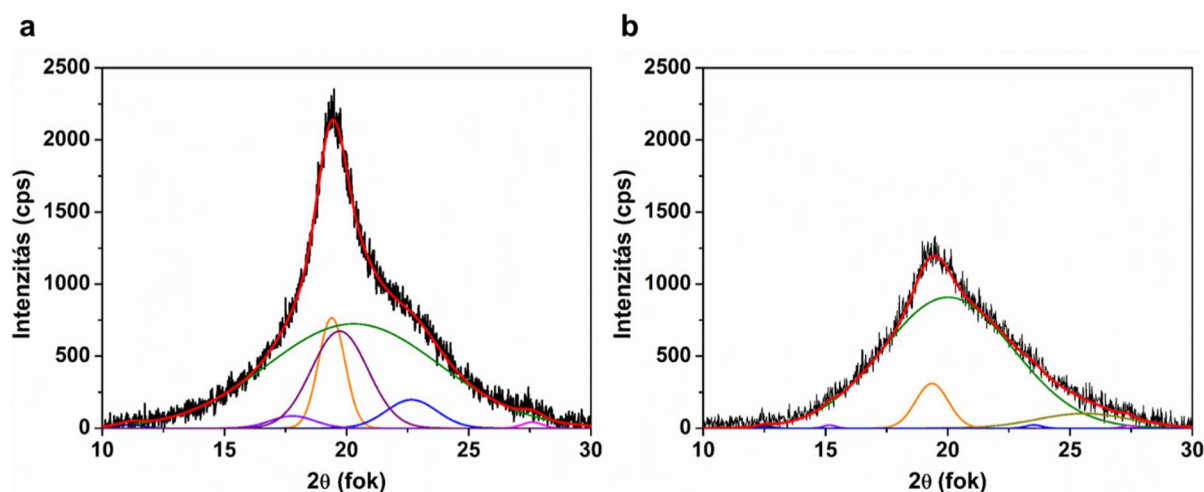


20. ábra. A kiindulási PVA-film és a különböző névleges funkcionizáltsági fokkal rendelkező polimer filmek röntgendiffraktogramjai [209].

A minták kristályossági fokának becsléséhez a diffraktogramok $2\theta = 10$ – 30° szögtartományban elhelyezkedő részleteit dekonvolúcióval kristályos és amorf komponensekre bontottuk fel. A kiindulási PVA-film és a PVA-CHO-NH₂-7,12 polimer film felbontott diffraktogramjait a **21. ábra** mutatja be. A PVA-film diffraktogramjának dekonvolúciója alapján a (100),

(001), (10 $\bar{1}$), (101) és (200) rácscsíktól származó kristályos komponensek csúcsmaximumai rendre $2\theta \sim 11,2^\circ$, $17,8^\circ$, $19,4^\circ$, $19,7^\circ$ és $22,7^\circ$ -nál helyezkednek el (**21a. ábra**). A kapott eredmények jó egyezést mutatnak az irodalmi értékekkel [192,193]. A komponensek intenzitásának és helyzetének változását funkcionálizálás hatására a **21b. ábra** szemlélteti.

A kristályos tartományhoz tartozó csúcsok területe és a diffrakciós csúcsok alatti teljes terület aránya jól használható a polimer filmek kristályossági fokának becslésére. Ezt a módszert alkalmazva a kiindulási PVA-film kristályossági foka 37%-nak adódik, míg az egyre növekvő névleges funkcionálizáltsági fokkal rendelkező polimer filmek kristályossága fokozatosan csökken – a PVA-CHO-NH₂-7,12 minta becsült kristályossági foka már csak 8%.

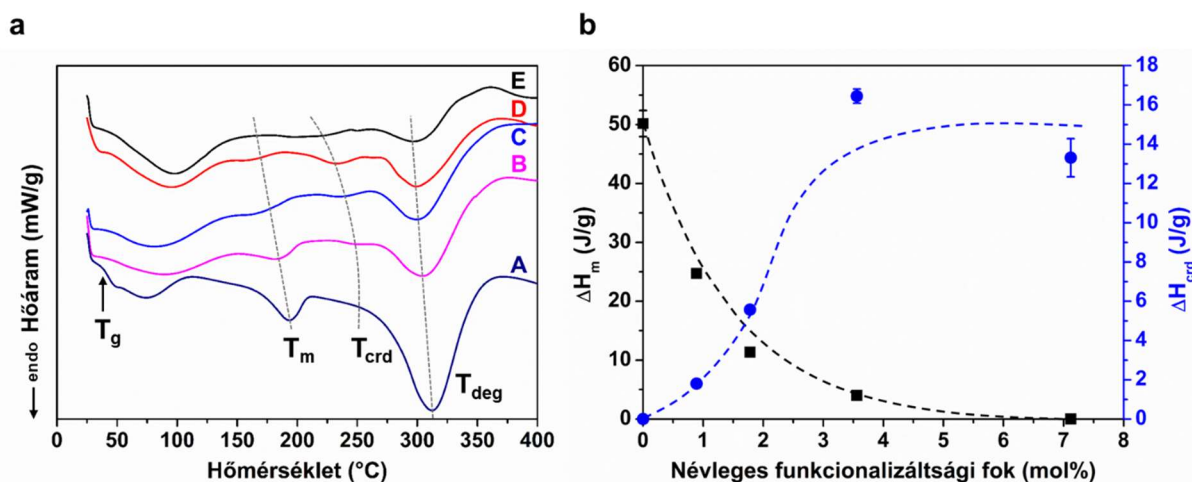


21. ábra. A kiindulási PVA-film (a) és a PVA-CHO-NH₂-7,12 polimer film (b) $2\theta = 10\text{--}30^\circ$ közötti diffraktogramrészleteinek dekonvolúciója [209].

5.1.2. PVA-CHO-NH₂ polimer filmek termoanalitikai vizsgálata

5.1.2.1. Differenciális pásztázó kalorimetria

A funkcionálizálás, illetve a beépített formil- és aminocsoportok között lejátszódó reakció során kialakult imin keresztkötések hatását a kiindulási PVA-film termoanalitikai tulajdonságaira differenciális pásztázó kalorimetriával vizsgáltuk. A **22a. ábrán** a kiindulási PVA és a funkcionálizált PVA-CHO-NH₂ polimer filmek DSC-görbéi láthatók, míg a minták fajlagos olvadáshőinek (ΔH_m), valamint a filmekben található keresztkötések felszakításához szükséges energiamennyiség (ΔH_{crd}) alakulását a névleges funkcionálizáltsági fok függvényében a **22b. ábra** mutatja be. A DSC-mérések eredményeit a **11. táblázat** foglalja össze.



22. ábra. A kiindulási PVA-film és a funkcionálizált polimer filmek DSC-görbéi: A – PVA; B – PVA-CHO-NH₂-0,89; C – PVA-CHO-NH₂-1,78; D – PVA-CHO-NH₂-3,56; E – PVA-CHO-NH₂-7,12 (vizsgálati hőmérséklet-tartomány: 25–400 °C, fűtési sebesség: 5 °C/perc, nitrogén-atmoszféra) (a). Az egyes polimer filmek olvadáshőinek (ΔH_m) és a filmekben található keresztkötések felszakításához szükséges energiamennyiség (ΔH_{crd}) alakulása a névleges funkcionálizáltsági fok függvényében (b) [188,209].

11. táblázat. A kiindulási PVA-film és a különböző névleges funkcionálizáltsági fokkal rendelkező PVA-CHO-NH₂ polimer filmek üvegesedési hőmérsékletei (T_g), olvadási hőmérsékletei (T_m), valamint olvadáshői (ΔH_m) [188].

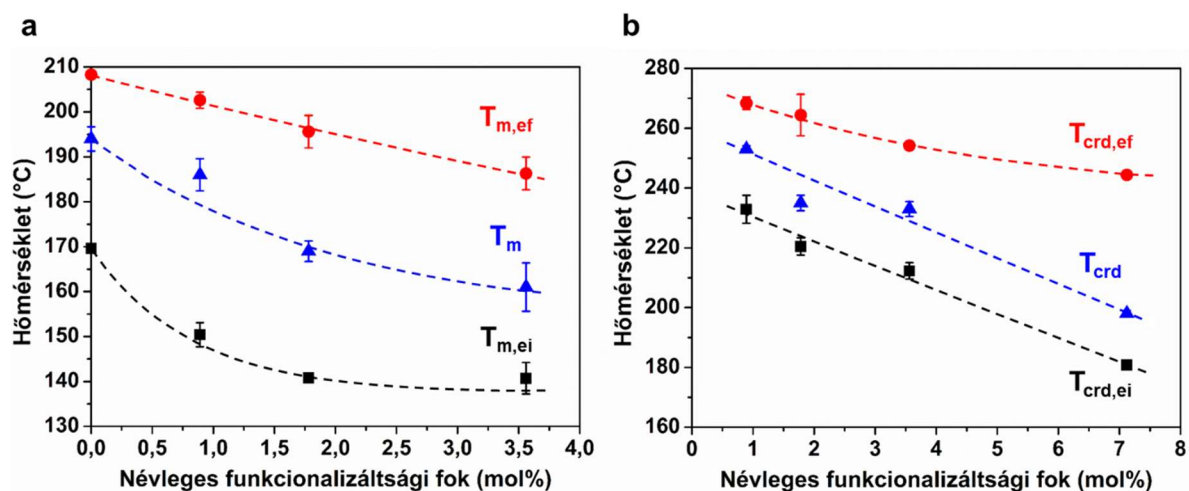
Minta	Névleges funkcionálizáltsági fok (mol%)	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
PVA	0,00	49	194	50,16
PVA-CHO-NH ₂ -0,89	0,89	<49	186	24,71
PVA-CHO-NH ₂ -1,78	1,78	<49	169	11,34
PVA-CHO-NH ₂ -3,56	3,56	<49	161	4,00
PVA-CHO-NH ₂ -7,12	7,12	<49	olvadási csúcs nem detektálható	

A kiindulási PVA-film DSC-görbéjén az alacsony hőmérséklet-tartományban egy lépcső figyelhető meg ~49 °C-nál található inflexiós ponttal, ami az amorf régiót jellemző üvegesedési hőmérsékletnek (T_g) felel meg [211]. Az 55–110 °C hőmérséklet-tartományban található széles endoterm csúcsot a PVA-film felületére adszorbeálódott víz deszorpciója és a mintában lévő reziduális víz párolgása okozza [212–215]. A magasabb hőmérsékleti értékek felé haladva két további endoterm csúcs látható 195 °C és 313 °C-os csúcshőmérséklettel, melyek közül az előbbi az olvadási hőmérséklethez (T_m), utóbbi pedig a polimer film termodegradációs hőmérsékletéhez (T_{deg}) rendelhető [216–219]. A funkcionálizált PVA-CHO-NH₂ filmek DSC-görbéin a kiindulási PVA-film esetében megfigyelt üvegesedési átmenet nem azonosítható (feltehetően alacsonyabb hőmérsékleti értékek felé tolódik el), ami az intermolekuláris hidrogénkö-

tések felszakadásával és az ebből következő, megnövekedett láncmobilitással magyarázható [220]. A névleges funkcionizáltsági fok növekedésével a kiindulási PVA-film jellegzetes olvadási csúcsa fokozatosan kiszélesedik és eltolódik az alacsonyabb hőmérsékletek irányába (a csúcshőmérséklet 195 °C-ról 170 °C-ra csökken, ráadásul a PVA-CHO-NH₂-7,12 minta esetében olvadási csúcs már nem is észlelhető), míg ezzel párhuzamosan a 234–250 °C hőmérséklet-tartományban egy másik endoterm csúcs fokozatos megjelenése figyelhető meg. A kiindulási PVA-film éles olvadási csúcsa aránylag egyenletes méreteloszlású krisztallitok jelenlétére utal a kristályos fázisban, ezzel szemben a módosított polimer filmek kiszélesedett olvadási csúcsai szélesebb krisztallit-méreteloszlásra engednek következtetni. A névleges funkcionizáltsági fok növekedésével tehát a polimerláncokról lelógó oldalcsoportok egyre inkább akadályozzák a krisztallitképződést a polimerekben, ami a minták kristályosságának szisztematikus csökkenéséhez vezet [221]. A formil- és aminocsoportokat hordozó, nagy térkitöltésű szubsztituensek PVA-láncokba történő beépítésének hatására az inter- és intramolekuláris hidrogénkötések felszakadnak. A kiindulási PVA-film kristályos tartományainak rendezettsége a funkcionizálás hatására csökkenésnek indul: a polimerláncokról lelógó nagy térkitöltésű szubsztituensek akadályozzák azok szoros illeszkedését, ami a láncok egyre tökéletlenebb rendeződéséhez vezet a kialakuló krisztallitokban. A makromolekula-láncok tökéletlen illeszkedésének következtében kisméretű, alacsonyabb olvadáspontú (és ennek megfelelően kisebb olvadáshővel rendelkező) krisztallitok alakulnak ki. Ennek megfelelően a névleges funkcionizáltsági fok növekedésével párhuzamosan, a PVA-film csökkenő kristályosságának következtében – amit az ATR-FTIR- és XRD-vizsgálatok is alátámasztanak – egyre alacsonyabb T_g -vel és T_m -mel rendelkező polimer filmek kialakulása várható [222]. A fent említett tényezők együttes hatása okozhatja, hogy a PVA-CHO-NH₂ filmek T_g -i nem azonosíthatók egyértelműen a minták DSC-görbéin.

A fentiek értelmében a PVA-ba épített szubsztituensek mennyiségének növekedésével egyre nehezebbé válik a makromolekula-láncok kristályos fázisba történő rendeződése, amit a T_m csökkenése és az olvadási csúcs kiszélesedése is jelez [223]. Amint azt a **22b. ábra** is mutatja, az olvadási csúcsok alatti területek integrálásával kapott fajlagos olvadáshő (ΔH_m) értékek a névleges funkcionizáltsági fok növekedésével csökkennek, ami ugyancsak igazolja a funkcionizált minták kristályosságának fokozatos csökkenését. Az ábrán látható, hogy a névleges funkcionizáltsági fok növekedésével a ΔH_m értékek szisztematikusan csökkennek (50,16 J/g-ról 4,00 J/g-ra), míg a PVA-CHO-NH₂-7,12 film esetében – olvadási csúcs hiányában – az olvadáshő nem meghatározható. Mind az olvadási csúcsok megváltozása (kiszélesedése, eltolódása), mind az olvadáshők csökkenése a minták fokozatos amorfizációjára enged követ-

keztetni [224] – ahogy azt a fentiekben bemutatott XRD-mérések is igazolták. Továbbá a névleges funkcionális fok növekedésével a magasabb hőmérsékleteknél (234–250 °C) az imin keresztkötések felszakadásához rendelhető endoterm csúcsok (T_{crd}) megjelenése figyelhető meg (**22a. ábra**) [225]. A névleges funkcionális fok növekedésével a megjelenő csúcsokhoz tartozó entalpia (ΔH_{crd}) értékek szisztematikusan nőnek, ami azt jelzi, hogy egyre több energia szükséges az imin kötések által alkotott térháló felbomlásához (**22b. ábra**). A funkcionálásnak a DSC-görbék alapján meghatározott T_m és T_{crd} hőmérsékletekre gyakorolt hatását a **23. ábra** illusztrálja.

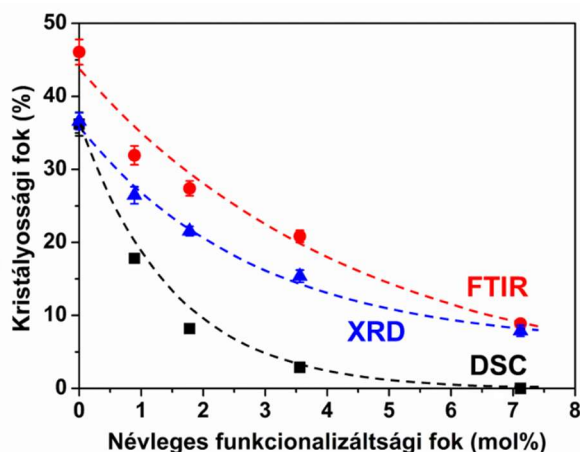


23. ábra. A filmek DSC-görbéiből meghatározott olvadási (T_m), extrapolált kezdeti olvadási ($T_{m,ei}$), illetve extrapolált olvadási véghőmérséklet ($T_{m,ef}$) (a), valamint a keresztkötések felszakadásához rendelhető endoterm csúcsok csúcs- (T_{crd}), extrapolált kezdeti ($T_{crd,ei}$) és véghőmérséklet ($T_{crd,ef}$) értékeinek (b) alakulása a névleges funkcionális fok függvényében [209].

A névleges funkcionális fok növekedésével a PVA-CHO-NH₂ filmek termikus degradációjához köthető csúcsok (T_{deg}) fokozatosan kiszélesednek, intenzitásuk lecsökken és eltolódnak az alacsonyabb hőmérsékletek irányába (312 °C-ról 297 °C-ra), ami a minták termikus stabilitásának csökkenését jelzi [226,227].

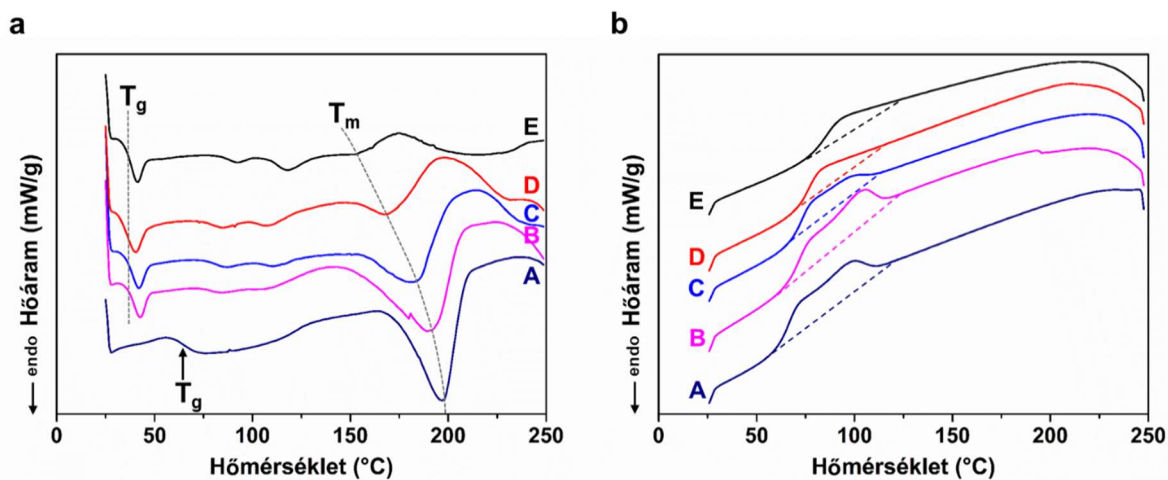
A kiindulási PVA-film, valamint a funkcionális polimer filmek kristályossági fokát is meghatároztuk a **22a. ábrán** látható DSC-görbékből a **(13) egyenlet** segítségével, a 4.3.9.3. alfejezetben leírtaknak megfelelően. A kiindulási PVA-film kristályossága 36%-nak adódott, ami a névleges funkcionális fok növekedésével párhuzamosan 0%-ra csökkent. Mivel a PVA-CHO-NH₂-7,12 minta esetében nem detektáltunk olvadási csúcsot, így a megfelelő ΔH_m -et sem tudtuk meghatározni, ezért a mintát teljesen amorfnak tekintettük, kristályossági fokát pedig 0%-nak vettük. Az így meghatározott kristályosságok (36%–0%) jó egyezést mutatnak a röntgendiffraktometriás (37%–8%; **20. ábrából** származtatva) és IR-spektroszkópiás (46%–

9%; **17. ábrából** származtatva) módszerek segítségével megbecsült értékekkel. A polimer filmek különböző mérési módszerekkel megbecsült kristályossági fokait a **24. ábra** foglalja össze.

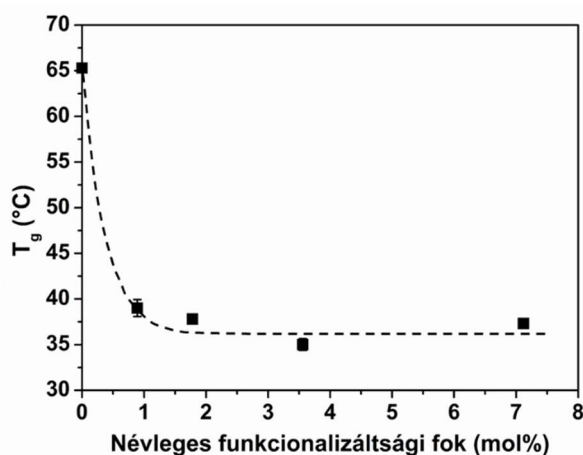


24. ábra. A polimer filmek ATR-FTIR-spektroszkópiás, röntgendiffrakciós (XRD) és differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) módszerekkel megbecsült kristályossági fokainak alakulása a névleges funkcionálisítási fok növekedésével [209].

Mivel a polimer filmekben található reziduális víz és a levegőből adszorbeált nedvesség akadályozták a minták üvegesedési hőmérsékletének meghatározását, további DSC-méréseket végeztünk. A víz bármilyen zavaró hatásának elkerülése érdekében egy további szárítási lépést iktattunk be, melynek során a vizsgált mintákat 60 °C-on tartottuk, egészen a termoanalitikai vizsgálatok megkezdéséig. Az ezt követően rögzített fűtési görbéket a **25a. ábra** mutatja be. Ezeken már egyértelműen azonosíthatóak voltak a minták üvegesedési hőmérsékletei. A kiindulási PVA-film rendelkezik a legmagasabb üvegesedési hőmérséklettel (65,3 °C), míg a névleges funkcionálisítási fok növekedésével a funkcionálisított minták T_g -i fokozatosan csökkennek. A nagy térkitöltésű szubsztituensek kiindulási polimerbe történő beépítése megbontja a minták rendezett térrészeit összetartó hidrogénhidas szerkezetet, ami – a másodrendű kölcsönhatások hiányában megnövekedett láncmobilitás következtében – a polimer filmek üvegesedési hőmérsékleteinek csökkenéséhez (65,3 °C-ról 35,0 °C-ra) vezet. A minták T_g -inek alakulását a névleges funkcionálisítási fok függvényében a **26. ábra** szemlélteti.



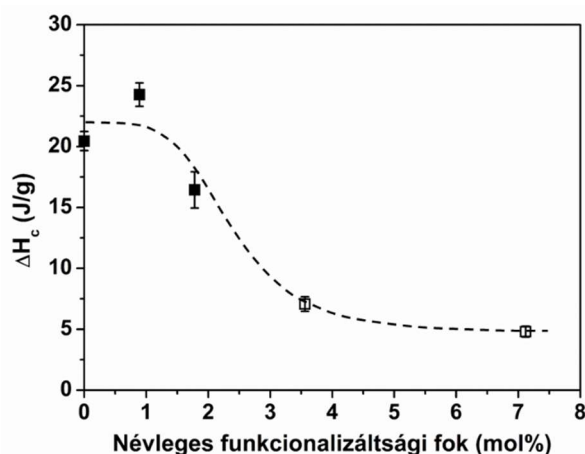
25. ábra. A kiindulási PVA-film és a funkcionáliszt polimer filmek újonnan felvett fűtési (a) és hűtési (b) görbéi a beiktatott szárítási lépést követően: A – PVA; B – PVA-CHO-NH₂-0,89; C – PVA-CHO-NH₂-1,78; D – PVA-CHO-NH₂-3,56; E – PVA-CHO-NH₂-7,12 (vizsgálati hőmérséklet-tartomány: 25–250 °C, fűtési sebesség: 2,5 °C/perc, nitrogénatmoszféra) [209].



26. ábra. A polimer filmek üvegesedési hőmérsékleteinek (T_g) változása a névleges funkcionálisztási fok növekedésével [209].

A kiindulási PVA-film és a funkcionáliszt polimer filmek **25b. ábrán** látható hűtési görbéin jól megfigyelhetők a kristályosodáshoz rendelhető jellegzetes exoterm csúcsok is. A kristályosodási folyamat minden esetben jóval alacsonyabb hőmérséklet-tartományban (60 °C–110 °C) megy végbe, mint az olvadás (194 °C–161 °C). Ez azzal magyarázható, hogy a kristályosodás kinetikai és termodinamikai tényezők által meghatározott fázisátalakulás, míg az olvadás egy tisztán termodinamikai folyamat. Kristályosodáskor a polimerláncoknak szabályos szerkezetekbe kell rendeződniük, ez azonban egy meglehetősen lassú folyamat, így a kristályosodás az olvadáshoz képest alacsonyabb hőmérsékleteken következik be. Ezenfelül a beépített nagy térkitöltésű szubsztituensek akadályozzák a láncok optimális illeszkedését, ami még inkább megnehezíti a kristályos szerkezet kialakulását a polimer filmekben. Ennek megfelelően

alakulnak a visszahűtési görbékől meghatározott kristályosodási hő (ΔH_c) is: a **27. ábrán** látható, hogy a névleges funkcionálizáltsági fok növekedésével a kapott ΔH_c értékek csökkennek, ami a filmek kristályosságának csökkenését jelzi. A **25b. ábrán** továbbá az is megfigyelhető, hogy a névleges funkcionálizáltsági fok növekedésével a minták kristályosodási hajlama fokozatosan megszűnik. A PVA-CHO-NH₂-3,56 és PVA-CHO-NH₂-7,12 filmek hűtési görbéin a kristályosodási csúcsok már nem voltak egyértelműen azonosíthatók, így az ezen minták esetében feltüntetett kristályosodási hő csak csupán becslések.



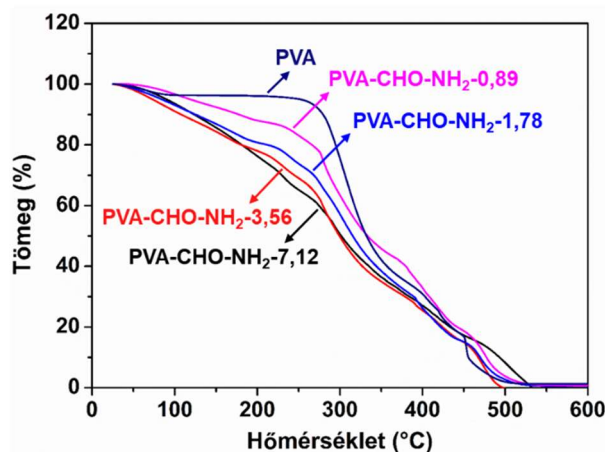
27. ábra. A filmek kristályosodási hőinek (ΔH_c) alakulása a névleges funkcionálizáltsági fok függvényében. A PVA-CHO-NH₂-3,56 és PVA-CHO-NH₂-7,12 filmek esetében (nyitott szimbólumokkal jelölve) feltüntetett kristályosodási hő becslések [209].

5.1.2.2. Termogravimetriás analízis

A kiindulási PVA-film és a módosított PVA-CHO-NH₂ filmek termikus tulajdonságait termogravimetriás (TG) mérésekkel is tanulmányoztuk. A vizsgált minták termogravimetriás görbéit a **28. ábra** mutatja be. A kiindulási PVA-film esetében 105 °C körül megfigyelhető kezdeti 4%-os tömegvesztést a mintában található reziduális víz elpárolgása okozza (l. az előző alfejezetben bemutatott endoterm csúcsot a DSC-görbén ugyanezen a hőmérséklet-tartományon). A reziduális víz eltávolítását követő hőmérséklet-tartományban két fő, bomlási folyamat-hoz rendelhető lépcső különböztethető meg: ~250–380 °C között a PVA oldalcsoportjainak lehasadása játszódik le (l. a **22. ábrán** bemutatott DSC-görbéken T_{deg} -gel jelölt endoterm csúcsokat ugyanezen a hőmérséklet-tartományon), míg ~445–515 °C között a polimer főláncának bomlása következik be (ez a DSC-görbéken a műszer korlátai miatt már nem detektálható) [44,228,229].

A PVA-CHO-NH₂ filmek kisebb termikus stabilitással rendelkeznek, mint a kiindulási PVA-film: a névleges funkcionálizáltsági fok növekedésével a minták termikus stabilitása romlik. A nagy térkitöltésű szubsztituensek egyre nagyobb mennyiségben történő beépítésének a

polimerláncokba ugyan csökkentenie kéne a láncmobilitást (ezzel is növelve a filmek hőstabilitását), mindemellett azonban ez a hidrogénkötött kristályos tartományok felbomlását is magával hozza, ami a minták fokozatos amorfizációjához, végső soron pedig a termikus stabilitásuk csökkenéséhez vezet [230].

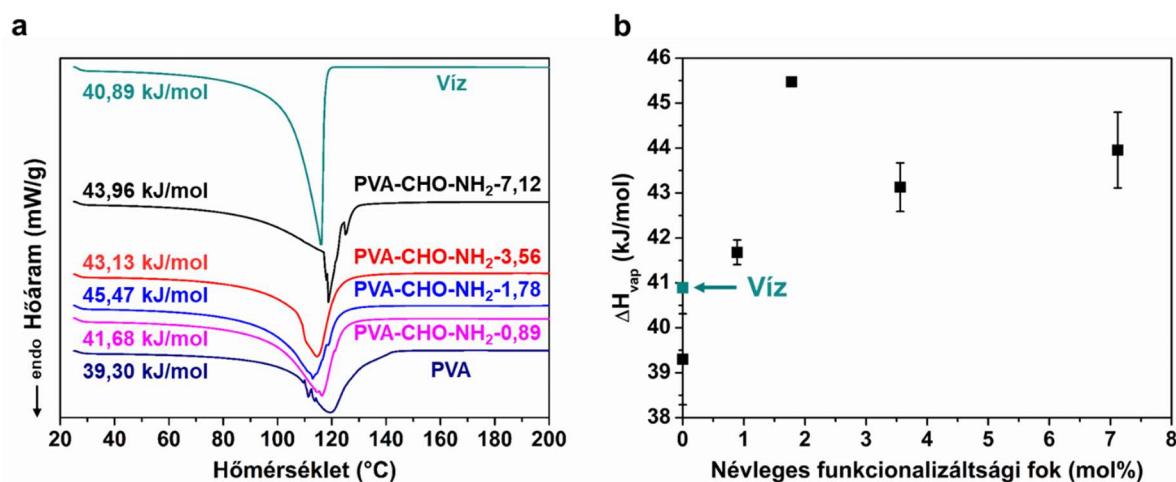


28. ábra. A kiindulási PVA-film és a különböző névleges funkcionálizáltsági fokkal rendelkező polimer filmek TG-görbéi [188].

5.1.3. Duzzadt állapotú polimer filmek termoanalitikai vizsgálata

5.1.3.1. Differenciális pásztázó kalorimetria

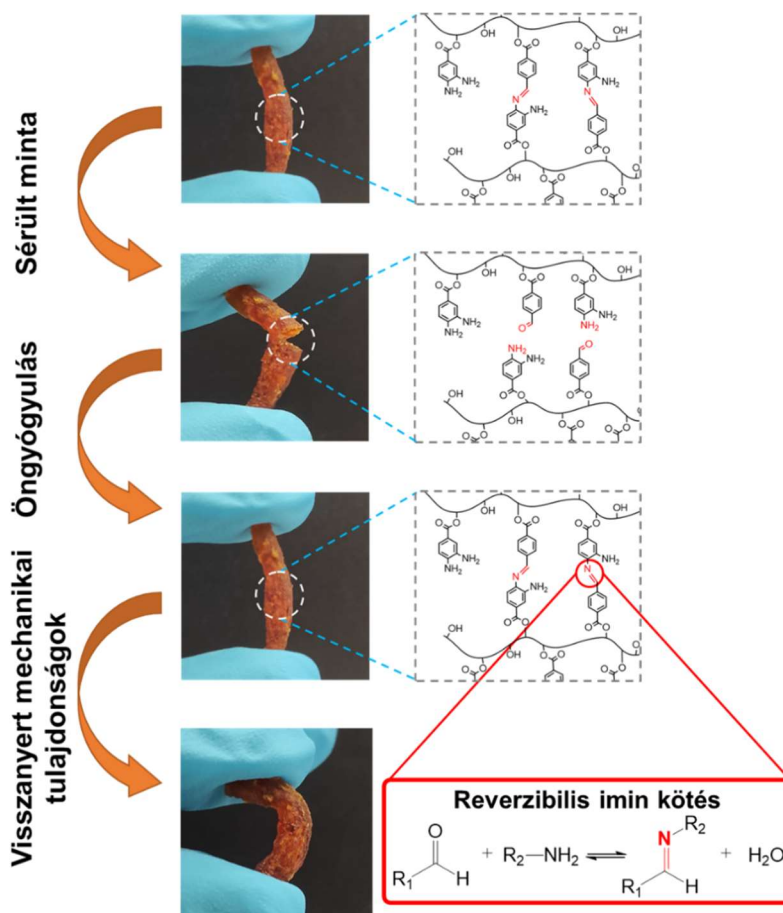
Az egyensúlyi víztartalommal rendelkező, duzzadt polimer filmek víztartalmának eltávolításához szükséges hőmennyiség, azaz a deszorpciós entalpia/párolgáshő (ΔH_{vap}), meghatározása érdekében az egyensúlyi duzzadásfokkal rendelkező mintákat differenciális pásztázó kalorimetriás módszerrel vizsgáltuk. A beduzzasztott polimer filmek és a referenciként szolgáló desztillált víz DSC-görbéit, valamint a csúcsok integrálásával nyert ΔH_{vap} értékeket a **29a. ábra** mutatja be. A desztillált víz párolgáshője (40,89 kJ/mol) közel megegyezik a duzzadt PVA-film esetében meghatározott értékkel (39,30 kJ/mol), ami a víz nagyfokú mobilitására utal a PVA-alapú hidrogél laza (fizikai térháló) szerkezetében. A névleges funkcionálizáltsági fok és ezáltal a térhálósűrűség növekedésével a beduzzasztott polimer filmek esetében meghatározott ΔH_{vap} értékek rendre növekednek: a duzzadt térhálós minták deszorpciós entalpiái nagyobbak (41,68–45,47 kJ/mol), mint a kiindulási PVA-filmre kapott ΔH_{vap} érték (**29b. ábra**). Ez azzal magyarázható, hogy a térhálós minták tömörebb, kompaktabb szerkezete képes erősebben visszatartani a folyadékot, mint a duzzadt PVA-film laza szerkezete.



29. ábra. A beduzzasztott polimer filmek és a desztillált víz mint referencia DSC-görbéi, valamint a meghatározott deszorpciós entalpiák (vizsgálati hőmérséklet-tartomány: 25–200 °C, fűtési sebesség: 5 °C/perc, nitrogénatmoszféra) (a). A duzzadt polimer filmek ΔH_{vap} értékeinek alakulása a névleges funkcionálizáltsági fok növekedésével (b) [209].

5.1.4. PVA-CHO-NH₂ filmek öngyógyító képességének jellemzése

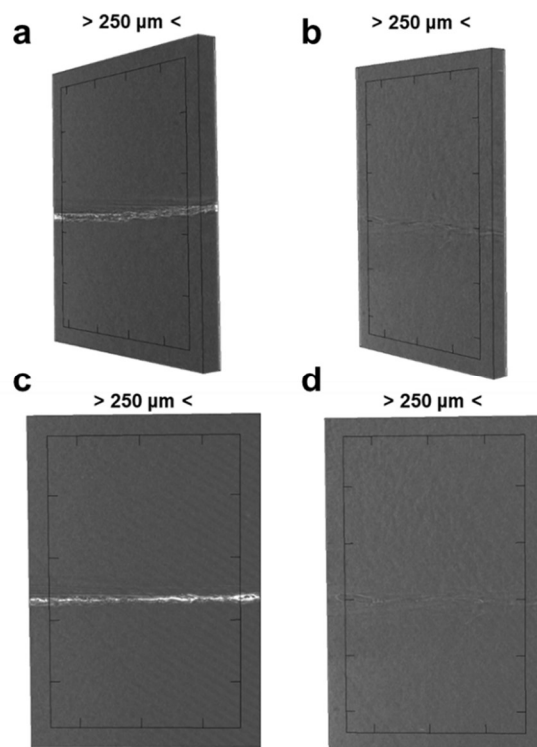
A formil- és aminocsoportok együttes jelenléte a makromolekula-láncokon – amit az 5.1.1.1. alfejezetben bemutatott IR-spektroszkópiás eredmények is igazoltak – öngyógyító képességgel ruházza fel a funkcionizált polimer filmeket. A szabad formil- és aminocsoportok között lejátszódó Schiff-bázis reakció révén ugyanis dinamikus imin keresztkötések alakulhatnak ki (l. a **7.** és **19. ábrákat**), amelyek sérülések hatására (pl. vágás, repedés) felszakadnak, megfelelő körülmények között (nedvesség jelenléte/optimális páratartalom, megfelelő érintkezés a sérült felületek között) pedig újraképződnek. A funkcionizált polimer filmek dinamikus imin kötésekben alapuló öngyógyító folyamatát – a PVA-CHO-NH₂-3,56 polimer példáján keresztül – a **30. ábra** illusztrálja. A polimer mintatesten mesterségesen ejtett sérülés 24 óra alatt teljesen megszűnt.



30. ábra. A funkcionális polimer öngyógyító képességének és mechanizmusának bemutatása egy PVA-CHO-NH₂-3,56 polimerből készített mintatesten [188].

5.1.4.1. A belső szerkezetben bekövetkező változások vizsgálata

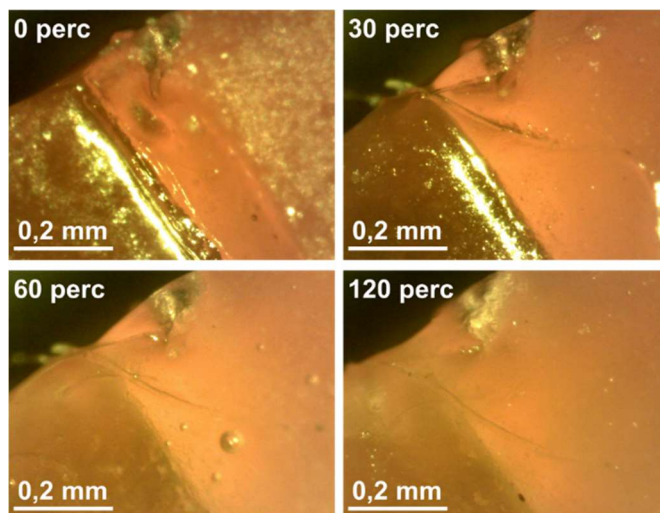
A polimer filmek belső szerkezetének változásait az öngyógyító folyamat során röntgen-mikrotomográfiával (mikro-CT) követtük, a vizsgálatokhoz a PVA-CHO-NH₂-3,56 filmet választottuk. Egy kb. 3×3×0,8 mm³-es filmet középen kettévágtunk, a két darabot összeillesztettük, majd mikro-CT-vel felvételeket készítettünk. Ezt követően – a dinamikus kötések aktiválása, s ezáltal a regenerációs folyamat elindítása érdekében (l. a 2.4.1.2.1. alfejezetet) – a vágási felületeket kevés desztillált vízzel megnedvesítettük, érintkezésbe hoztuk, végül pedig hagytuk a mintát szobahőmérsékleten 24 órán keresztül gyógyulni. 24 óra elteltével a gyógyult mintáról ismételt CT-felvételeket készítettünk. A **31a.** és **31c. ábrán** bemutatott rekonstruált képeken megfigyelhető, hogy a minta kettévágásával – mikroszkopikus szinten – rendkívül egyenetlen, rosszul illeszkedő, érdes felületeket hoztunk létre. Ennek ellenére a 24 órás gyógyulási periódust követően a vágással okozott sérülés szinte teljes mértékben megszűnt és a sérülésmentes polimer mintáéval közel megegyező, folytonos tömbi fázist kaptunk vissza (**31b.** és **31d. ábra**).



31. ábra. A PVA-CHO-NH₂-3,56 polimer film röntgen-mikrotomográfiával (mikro-CT) készült rekonstruált képei a kettévágást (a), (c) és 24 óra gyógyulást követően (b), (d) [188].

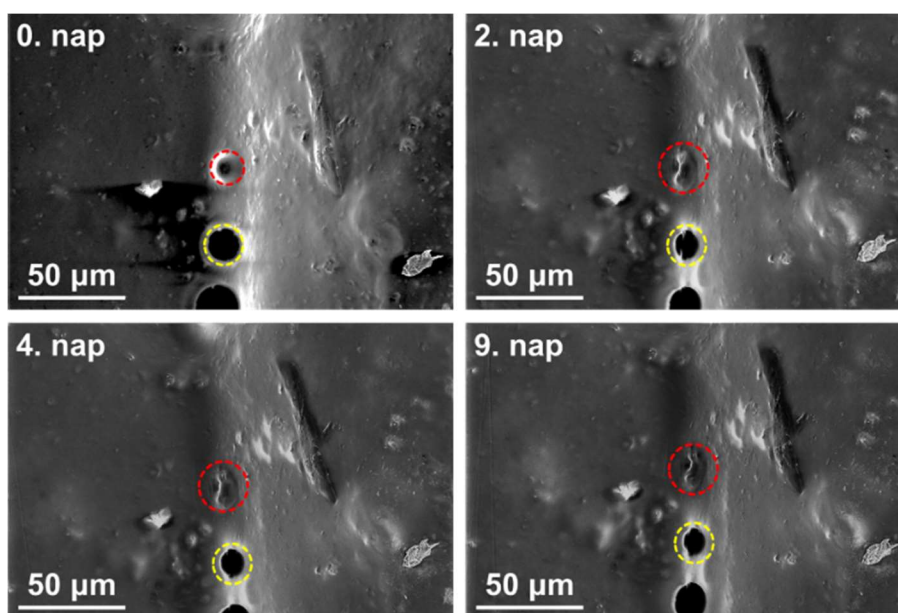
5.1.4.2. A felületen bekövetkező változások vizsgálata

A **32. ábra** a polimer darabok felszínén bekövetkező változásokat mutatja be az öngyógyító folyamat során. A digitális mikroszkóppal készült felvételeken jól látható, hogy a vágási felületek összeillesztését követően a sérülés két óra alatt fokozatosan megszűnik, a minta teljesen regenerálódik és a korábbi vágás helyén csak egy sekély árok marad vissza a mintafelületen. Érdeemes megjegyezni, hogy a funkcionális PVA vizes oldataiból öntött, kiszáritott polimer filmek a fent bemutatott öngyógyító tulajdonságot minimális mennyiségű víz jelenlétében mutatják.



32. ábra. A kettévágott, megnedvesített, majd összeillesztett PVA-CHO-NH₂-3,56 film felületéről készített digitális mikroszkópos felvételek a gyógyulási folyamat során [188].

A **33. ábrán** bemutatott pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeken ugyancsak jól megfigyelhetők az öngyógyító folyamat során bekövetkező változások a polimer film felszínén. A SEM-felvételek szintén igazolják, hogy az összeillesztett polimer darabok felszíne teljes mértékben meggyógyul az első 24 órában, melyet követően már csak apróbb változások következnek be a mintafelszínen. Látható, hogy a szétvágott darabok összeillesztését követően koncentrikus lyukak jelennek meg a sérülés helyének mentén. A kisebb lyukak (vörös karika) viszonylag gyorsan bezáródnak (1–2 nap alatt), míg a nagyobbak (sárga karika) kissé zsugorodnak, oválissá válnak, de még kilenc nap elteltével sem záródnak be.

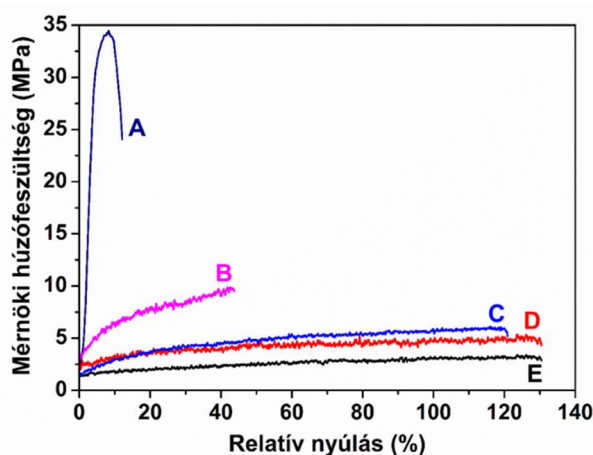


33. ábra. A kettévágott, megnedvesített, majd összeillesztett PVA-CHO-NH₂-3,56 film felületéről készített pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek a gyógyulási folyamat során [188].

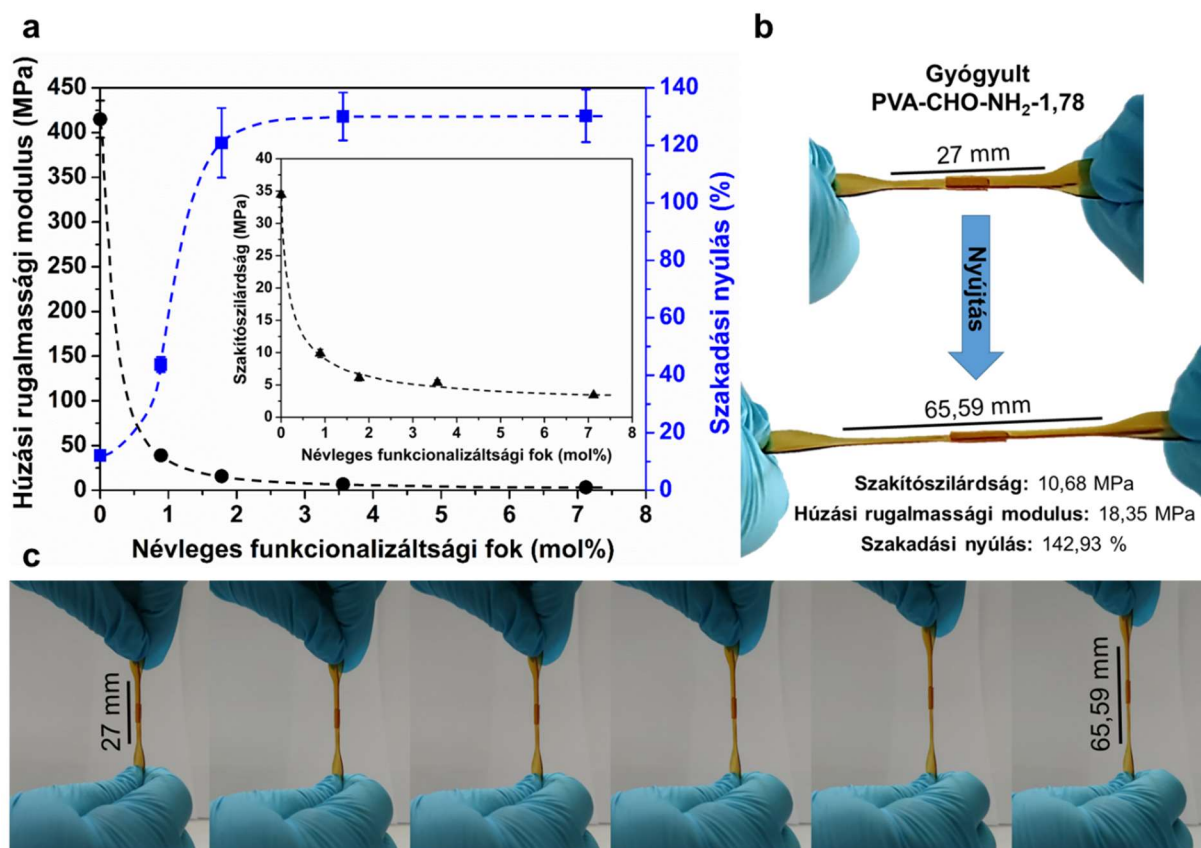
5.1.4.3. A polimer filmek mechanikai vizsgálata és a gyógyulási hatások meghatározása

A kiindulási PVA-film és a PVA-CHO-NH₂ polimer filmek (vastagság: $0,8 \pm 0,1$ mm) mechanikai tulajdonságainak meghatározásához a filmekből piskóta alakú próbatesteket vágunk ki, majd ezeket szakítóvizsgálatoknak vettettük alá. A kiindulási PVA-film és a funkcionális polimer filmek szakítógörbéi a **34. ábrán** láthatók. A **35a. ábra** a sérülésmentes minták húzási rugalmassági modulusának, szakítószilárdságának és szakadási nyúlásának alakulását szemlélteti a névleges funkcionális fok függvényében, míg a **35b.** és **35c. ábrák** a gyógyult PVA-CHO-NH₂-1,78 minta mechanikai tulajdonságait és megnyújthatóságát mutatják be. A kiindulási PVA-film – a rideg, merev anyagokra jellemző [226] – nagy húzási rugalmassági

modulussal (414,90 MPa) és nagy szakítószilárdsággal (34,46 MPa), viszont kis szakadási nyúlással (12,13%) rendelkezik – ahogy ez a minta jellegzetes szakítógörbéjén is látszik (**34. ábra**). A névleges funkcionális fok növekedésével mind a húzási rugalmassági modulus (414,90 MPa-ról 3,44 MPa-ra), mind a szakítószilárdság (34,46 MPa-ról 3,40 MPa-ra) drasztikusan lecsökkent, ezzel szemben a szakadási nyúlás (12,13%-ról 130,25%-ra) jelentős mértékben megnövekedett (**35a. ábra**). A módosítatlan PVA-film ridegsége alighanem a polimer részben kristályos szerkezetéből fakad: a polimer főláncáról lelógó hidroxilcsoportok között létrejövő intra- és intermolekuláris hidrogénkötések lokálisan rendezett szerkezetek kialakulásához vezetnek a filmben. Ezek a rendezett szerkezetek akadályozzák a polimerláncok szabad mozgását, aminek következtében a minta növekvő terhelés hatására kis deformációt követően hirtelen eltörik. A beépített nagy térkitöltésű szubsztituensek mennyiségének növekedésével azonban a hidrogénkötött, rendezett térrészek kialakulása egyre nehezebbé vált a polimer filmekben, ami a minták kristályosságának csökkenéséhez vezetett. (A mechanikai tulajdonságok vizsgálata során tett, kristályosságot érintő megfigyelések összhangban vannak az 5.1.1.1, 5.1.1.2 és 5.1.2.1. alfejezetekben bemutatott ATR-FTIR-, XRD- és DSC-vizsgálatok eredményeivel.) A kristályosság csökkenésével és az imin térhálósűrűség fokozatos növekedésével a PVA-CHO-NH₂ minták a rideg PVA-hoz képest egyre inkább a lágy viskoelasztikus anyagokra jellemző tulajdonságokat mutattak (nagy szakadási nyúlás, kis húzási rugalmassági modulus és szakítószilárdság, folyáshatár hiánya). A magasabb névleges funkcionális fokkal rendelkező minták (1,78–7,12 mol%) nagy szakadási nyúlás értékei (120–130%) szintén a rendezett térrészeket összetartó intermolekuláris kölcsönhatások meggyengülésével, megszűnésével és az ennek eredményeként megnövekedett láncmobilitással magyarázhatók [231,232].



34. ábra. A kiindulási PVA-film és a különböző névleges funkcionális fokkal rendelkező polimer filmek szakítógörbéi: A – PVA; B – PVA-CHO-NH₂-0,89; C – PVA-CHO-NH₂-1,78; D – PVA-CHO-NH₂-3,56; E – PVA-CHO-NH₂-7,12 [188].

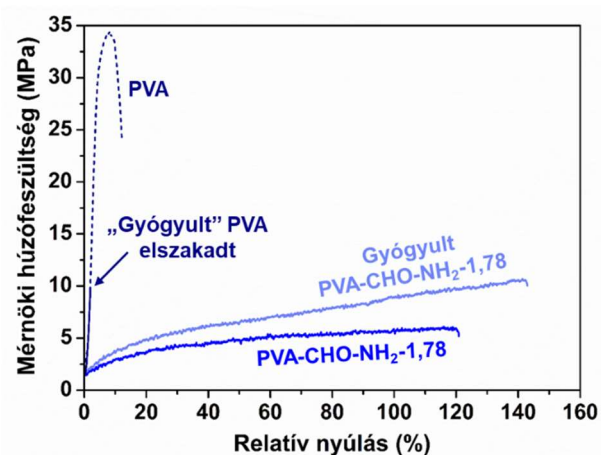


35. ábra. A kiindulási PVA-film és a PVA-CHO-NH₂ polimer filmek húzási rugalmassági modulusának, valamint szakadási nyúlásának alakulása a névleges funkcionálizáltsági fok függvényében. A beszúrt ábra a filmek szakítószilárdságának változását mutatja a névleges funkcionálizáltsági fok növekedésével (a). Egy PVA-CHO-NH₂-1,78 próbatest főbb mechanikai tulajdonságait (b) és megnyújthatóságát (c) szemléltető fényképek az öngyógyulást követően [188].

Mivel már számos kutatás bemutatta, hogy kis húzási rugalmassági modulussal rendelkező lágy polimerek dinamikus kovalens kötések megléte nélkül is képesek öngyógyításra [233], a következőkben azt igyekszünk bizonyítani, hogy esetünkben nem erről van szó és a dinamikus imin keresztkötések jelenléte igenis elengedhetetlen feltétele az öngyógyító karakter megjelenésének. A dinamikus imin keresztkötések szükségességének igazolására és annak bemutatására, hogy már az alacsony névleges funkcionálizáltsági fokkal rendelkező filmek is kiváló mechanikai tulajdonságokkal és öngyógyító képességgel bírnak, a PVA-CHO-NH₂-1,78 mintát választottuk. A PVA-CHO-NH₂-1,78 film sérülésmentes állapotban, illetve az öngyógyító folyamatot követően meghatározott mechanikai tulajdonságait összevetettük a sérülésmentes, majd „gyógyult” PVA-film mechanikai tulajdonságaival. Ehhez a polimer filmekből kivágott piskóta alakú próbatesteket a nyak közepénél kettévágtuk, a szétvágott darabokat a vágási felületeknél megnedvesítettük, majd összeillesztettük, gondosan ügyelve arra, hogy a darabok átfedjenek. Ezt követően a próbatesteket az összeillesztett szakaszon (kb. 0,8×0,4 cm²)

finoman összenyomtuk, hogy biztosítsuk a felületek jobb illeszkedését és elősegítsük az öngyógyító folyamat lejátszódását (**35. ábra**). A próbatesteket 24 órán keresztül hagytuk szobahőmérsékleten gyógyulni, majd szakítóvizsgálatokat végeztünk rajtuk, végül pedig meghatároztuk a minták gyógyulási hatásfokát a **(10) egyenlet** szerint (4.3.8. alfejezet).

A **36. ábrán** a vizsgált minták szakítógörbéi láthatóak. Szembetűnő, hogy a kiindulási PVA-film főbb mechanikai tulajdonságai a sérülést követően – a 24 órás gyógyulási idő ellenére is – erőteljesen romlottak a sérülésmentes állapothoz képest: a szakítószilárdság (34,46 MPa-ról 9,46 MPa) és a szakadási nyúlás (12,13%-ról 1,97%) jelentős mértékben lecsökkent, míg a húzási rugalmassági modulus közel változatlan maradt (414,90 MPa-ról 413,60 MPa). Ugyan a kiindulási PVA-film esetében is meghatározható volt egyfajta látszólagos gyógyulási hatásfok ($\eta \sim 28\%$), az nem a polimer valódi öngyógyító képességét, hanem a megnedvesített polimer felszínének (ön)adhéziójának mértékét minősítette. Ezzel szemben a PVA-CHO-NH₂-1,78 polimer film tényleges, a dinamikus imin keresztkötésektől származó öngyógyító képességgel rendelkezik ($\eta \sim 175\%$), amit a gyógyulási kísérletek és a szakítóvizsgálatok egyaránt igazoltak (**36. ábra** és **12. táblázat**). Itt meg kell jegyezni, hogy a jelen munkában alkalmazott gyógyulási hatásfok (η) nem az anyag öngyógyulásának abszolút mértékét fejezi ki, hanem a mesterséges roncsolást követően regenerálódott és a sérülésmentes próbatestek mechanikai teljesítményének relatív összehasonlítására szolgál. Az η 100%-ot meghaladó értéke esetünkben nem a minta inherens mechanikai tulajdonságainak javulására utal, hanem az alkalmazott átlapoló („*overlapping*” vagy „*side-by-side*”) mérési konfiguráció (**35. ábra**) és az átlapolási zónában kialakuló dinamikus imin keresztkötések lokális erősítő hatásának következménye. Az itt alkalmazott öngyógyulási elrendezés azonban nem pusztán mérés technikai szempontból lényeges, hanem jelentős gyakorlati potenciállal is rendelkezik: alkalmazásával lehetőség nyílik különálló polimeralkatrészek megbízható összekapcsolására, s ezáltal olyan komplex, háromdimenziós szerkezetek moduláris felépítésére, amelyek hagyományos polimerfeldolgozási eljárásokkal csak korlátozottan vagy egyáltalán nem valósíthatók meg [234].

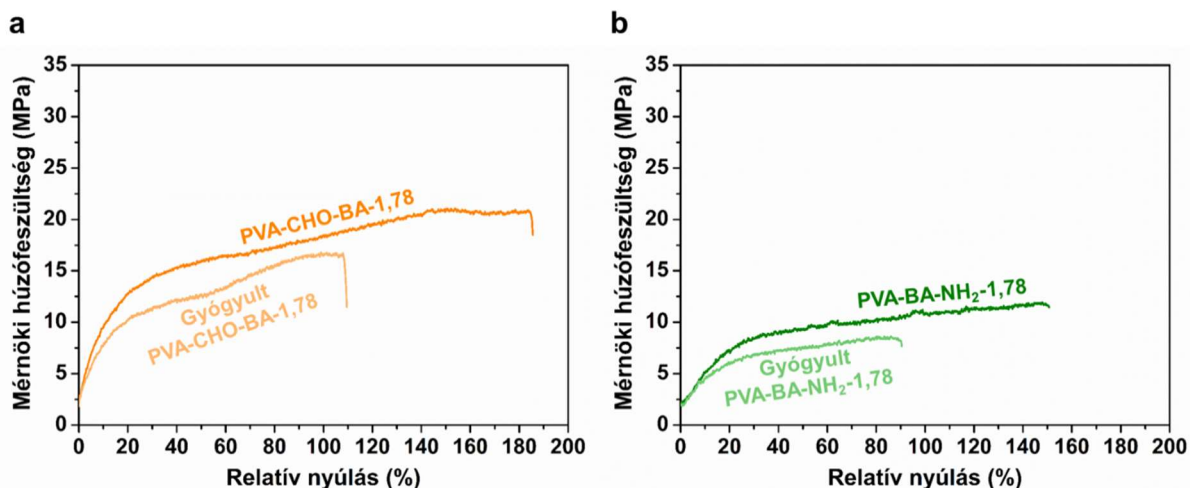


36. ábra. A sérülésmentes, valamint a 24 órán keresztül, szobahőmérsékleten gyógyult PVA- és PVA-CHO-NH₂-1,78 polimer filmek szakítógörbéi [188,209].

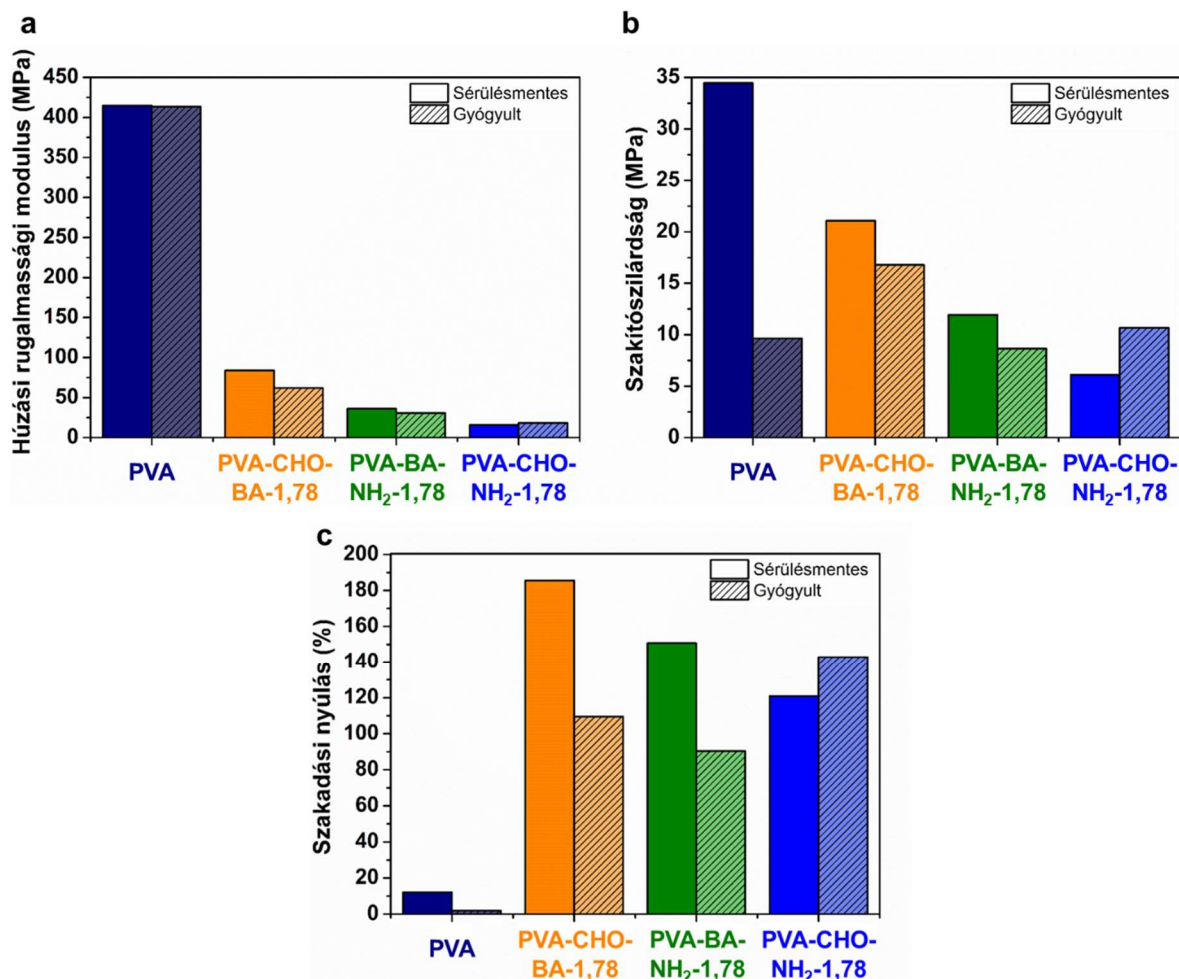
12. táblázat. A kiindulási PVA-film és a PVA-CHO-NH₂-1,78 film gyógyulási hatásfokainak és szakítószilárdságainak összehasonlítása [188].

Minta	Szakítószilárdság (MPa)	Gyógyulási hatásfok (%)
PVA	34,46	28
„Gyógyult” PVA	9,64	
PVA-CHO-NH ₂ -1,78	6,10	175
Gyógyult PVA-CHO-NH ₂ -1,78	10,68	

Annak érdekében, hogy kétséget kizáróan bizonyítsuk az imin keresztkötések szükségességét a funkcionális polimer filmek öngyógyító sajátságának kialakulásához, a referenciamintákkal, melyek nem tartalmaztak formil- és aminocsoportokat, további gyógyulási kísérleteket végeztünk. A sérülésmentes és a gyógyult referenciaminták szakítógörbéit a **37. ábra** mutatja be, míg a referenciák főbb mechanikai tulajdonságainak alakulását a kiindulási PVA-film és a PVA-CHO-NH₂-1,78 film mechanikai tulajdonságaihoz viszonyítva a **38. ábra** szemlélteti. A **37. és 38. ábrákból** egyértelműen kitűnik, hogy azok a gyógyult (kettévágott, majd összeillesztett) minták, amelyek a dinamikus imin keresztkötések kialakulásához szükséges formil- és aminocsoportokat egyaránt tartalmazzák (PVA-CHO-NH₂-1,78), lényegesen jobb mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek a sérülésmentes mintákhoz képest, mint a referenciaminták (PVA-CHO-BA és PVA-BA-NH₂).



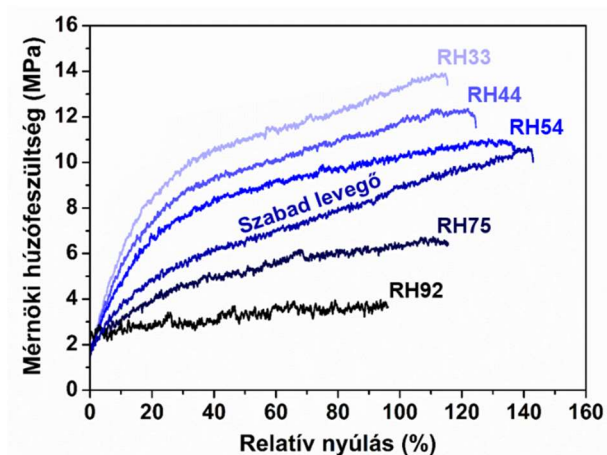
37. ábra. A sérülésmentes és a gyógyult PVA-CHO-BA-1,78 (a), valamint PVA-BA-NH₂-1,78 (b) referenciaminták szakítógörbéi [188].



38. ábra. A kiindulási PVA-film, a PVA-CHO-BA-1,78 és a PVA-BA-NH₂-1,78 referenciaminták, valamint a funkcionizált PVA-CHO-NH₂-1,78 polimer film húzási rugalmassági modulusának (a), szakítószilárdságának (b) és szakadási nyúlás értékeinek alakulása (c) [188].

A meghatározott húzási rugalmassági modulus, szakítószilárdság és szakadási nyúlás értékek (**38. ábra**) alapján kijelenthető, hogy a rideg PVA-val szemben a referenciaminták lágy, viszkoelasztikus anyagokra jellemző tulajdonságokkal rendelkeznek, ami minden bizonnyal a nagy térkitöltésű funkciós csoportok jelenléte miatt bekövetkező kristályosságcsökkenésnek köszönhető. Mindemellett a referenciakísérletekből az is megállapítható, hogy a kis húzási rugalmassági modulussal rendelkező PVA-CHO-BA és PVA-NH₂-BA referenciaminták is rendelkeznek bizonyos fokú öngyógyító képességgel (**37. ábra**), ami a polimerek – fent említett – lágy, viszkoelasztikus jellegének tulajdonítható [233,235]. Ugyanakkor a gyógyulási kísérletek egyértelműen rávilágítottak arra is, hogy a dinamikus iminkötések rendkívül fontos szerepet töltenek be a PVA-CHO-NH₂ polimerek öngyógyító folyamatában: míg a gyógyult (elvágtatott és összeillesztett) referenciaminták szakítószilárdsága és szakadási nyúlása silányabb volt a sérülésmentes polimer filmek esetében meghatározott értékeknél, addig a gyógyulási folyamatot követően a PVA-CHO-NH₂-1,78 minta mechanikai tulajdonságai bizonyultak szembetűnően jobbnak a sérülésmentes mintákéinál (**38. ábra**). Mindezek alapján elmondható, hogy a PVA nagy térkitöltésű szubsztituensekkel történő funkcionálizálása – a kristályosság csökkentése révén – kölcsönözhet bizonyos fokú öngyógyító képességet a polimernek, azonban a formil- és aminocsoportok, valamint a kettejük reakciója során kialakuló dinamikus imin keresztkötések jelenléte nélkülözhetetlen a mechanikai tulajdonságok közel 100%-os hatásfokkal (néhol $\eta > 100\%$) történő visszaállításához.

Végül azt is megvizsgáltuk, hogy a levegő relatív páratartalma hogyan befolyásolja a gyógyult PVA-CHO-NH₂-1,78 polimer filmek mechanikai tulajdonságait. A **39. ábra** a különböző állandó relatív páratartalmú atmoszférákban (33%, 44%, 54%, 60%, 75%, 92%) tartott, gyógyult PVA-CHO-NH₂-1,78 minták szakítógörbéit mutatja be. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a levegő relatív páratartalma jelentős hatással van a gyógyult polimer filmek mechanikai tulajdonságaira: a relatív páratartalom növekedésével (33%-ról 92%-ra) a minták szakítószilárdsága (13,92 MPa-ról 3,96 MPa-ra) és húzási rugalmassági modulusa (49,94 MPa-ról 2,66 MPa-ra) fokozatosan csökkent, ezzel szemben szakadási nyúlásuk a 33–60% páratartalom-tartományban folyamatosan nőtt, míg 60% relatív páratartalomnál el nem érte a maximális értékét (142,93%). Nagyobb relatív páratartalmak (> 60%) esetén a minták szakadási nyúlásának csökkenése (142,93%-ról 96,14%-ra) volt megfigyelhető. A korábban már bemutatott, kb. 60%-os relatív páratartalmú atmoszférának megfelelő laborlevegőn gyógyult minta mechanikai tulajdonságai a legoptimálisabbak: a film kellően rugalmas (maximális szakadási nyúlás, ideális húzási rugalmassági modulus) és elegendően erős (meglehetősen nagy szakítószilárdság).



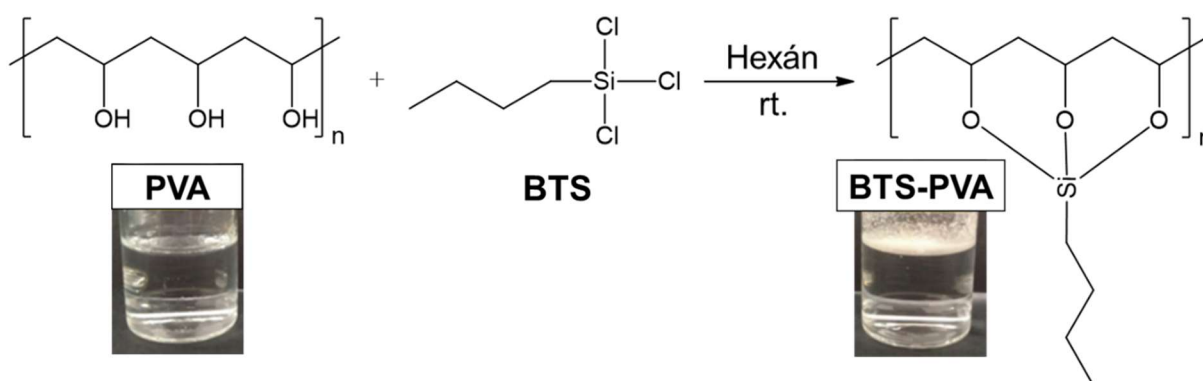
39. ábra. Különböző relatív páratartalmakon (RH) tartott, gyógyult PVA-CHO-NH₂-1,78 filmek szakítógörbéi. A szabad levegő kb. 60%-os relatív páratartalmú környezetnek felel meg [188].

Röviden összefoglalva az eddigieket, az ATR-FTIR-spektroszkópiás és DSC-méréseink, valamint az öngyógyuló tulajdonságokat igazoló kísérletek eredményei igazolták a kereszt-kötések jelenlétét a polimer filmekben. A funkcionális polimer filmek IR-spektrumain az $\sim 1635\text{--}1628$ és 1541 cm^{-1} -nél megjelenő, egyre növekvő intenzitású abszorpciós sávok az imin kereszt-kötések kialakulását jelzik. Továbbá a polimer filmek DSC-görbéin a magasabb hőmérsékleteken ($234\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$) fokozatosan megjelenő endoterm csúcsok ugyancsak a dinamikus imin kereszt-kötések jelenlétére utalnak. Ezenfelül az öngyógyító kísérletek eredményei alapján már az alacsony névleges funkcionális fokkal és nagyobb húzási rugalmassági modulus-sal rendelkező polimer filmek (pl. PVA-CHO-NH₂-1,78, névleges funkcionális fok: 1,78%, húzási rugalmassági modulus: 15,80 MPa) is kiemelkedő öngyógyító sajátosságot mutatnak, amit optikai módszerekkel is igazoltunk. Ezek az eredmények alátámasztják az imin kereszt-kötések polimermátrixbéli jelenlétét és bizonyítják a dinamikus imin kereszt-kötések kulcsfontosságú szerepét a reverzibilis térháló kialakításában.

5.2. Összetétellel szabályozható nedvesedéssel rendelkező PVA- és 1%BTS-PVA-alapú kompozit vékonyrétegek jellemzése

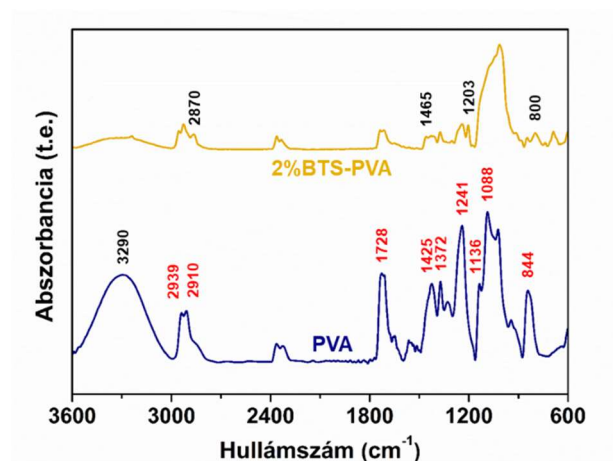
5.2.1. A szilanizált PVA szerkezeti jellemzése

A kiindulási, hidrofil PVA oldhatósági tulajdonságait n-butil-triklórszilánnal (BTS) történő szilanizálással módosítottuk, melynek következtében részlegesen hidrofóbizált biopolimert (BTS-PVA) kaptunk. A szilanizálást követően a kezdetben jó vízoldhatósággal rendelkező PVA hidrofóbbá vált, amit a módosított polimer vizes közegben mutatott viselkedése is igazolt: a kapott BTS-PVA desztillált vízben nem volt diszpergálható, vízbe helyezve szabad szemmel sem nedvesedés, sem oldódás nem volt megfigyelhető (40. ábra).



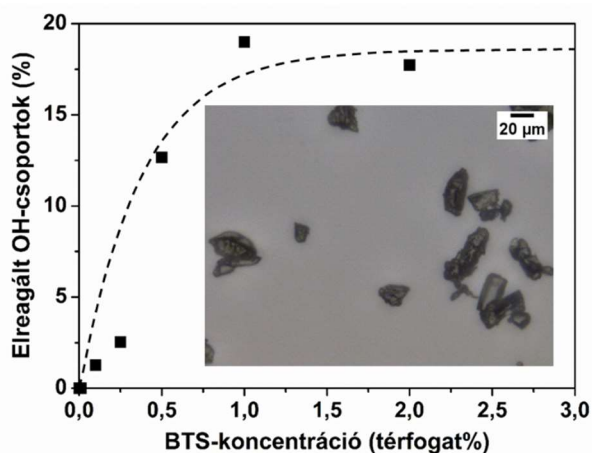
40. ábra. A PVA n-butil-triklórszilánnal (BTS) történő hidrofóbizálásának reakciósémája [189].

A szilanizálás sikerességét a diszpergálási tesztek mellett FTIR-spektroszkópiás vizsgálatokkal is tanulmányoztuk. Ennek során a kiindulási, hidrofil PVA, valamint a 2 térfogat%-os BTS-koncentrációjú szilanizáló oldattal kezelt polimer (2%BTS-PVA) IR-spektrumait hasonlítottuk össze. (41. ábra). A PVA 5.1.1.1. alfejezetben bemutatott IR-spektrumán megfigyelt jellegzetes abszorpciós sávok ebben az esetben is megtalálhatók és jó egyezést mutatnak a már említett irodalmi adatokkal [199–205]. Jól látható, hogy a BTS-sel történő funkcionálizálás következtében a PVA karakterisztikus OH-sávjának ($\sim 3290\text{ cm}^{-1}$) intenzitása jelentősen lecsökkent, ami a szilanizálás sikerességét jelzi. A 2%BTS-PVA spektrumán $\sim 2870\text{ cm}^{-1}$ -nél és 1465 cm^{-1} -nél két sáv jelent meg, amelyek a felületi módosításhoz használt BTS alkilcsoport rezgéseivel rendelhetők: a 2870 cm^{-1} -es sávot a láncvégi metilcsoport C–H nyújtórezgése okozza, míg az 1465 cm^{-1} -nél jelentkező sáv a $-\text{CH}_2$ -csoportok C–H deformációs rezgéséhez köthető [236]. A szilanizálás sikerességére további bizonyítékot az 1203 cm^{-1} -nél megjelenő abszorpciós sáv szolgáltat, amely a PVA és a BTS között lejátszódó reakcióban létrejövő Si–O–C kötéshez rendelhető. $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ -nél az egymással átfedő Si–O és Si–C vegyértékrezgésekhez tartozó széles sáv figyelhető meg [237–239].



41. ábra. A kiindulási PVA és a 2 térfogat%-os BTS/hexán szilanizáló oldattal kezelt PVA (2%BTS-PVA) FTIR-spektrumai (a PVA-ra jellemző, 5.1.1.1. alfejezetben asszignált sávokat piros színnel jelöltük) [189].

A polimer szabad OH-csoportjainak mennyiségi meghatározását a szilanizálás előtt és után a 4.3.15. alfejezetben leírt ecetsav-anhidrid/piridin acetilezési reakción alapuló módszer szerint végeztük el. A funkcionizálás során reakcióba vitt OH-csoportok mennyiségét a kapott adatokból a **(16) egyenlet** alapján számítottuk ki. Az elreagált OH-csoportok mennyiségének alakulását a szilanizáló oldat BTS-koncentrációjának növekedésével a **42. ábra** mutatja be. Látható, hogy az elreagált OH-csoportok mennyiségének változása a vizsgált koncentrációtartományban telítési jellegű görbét ír le, amely ~19%-os hidrofóbizáltsági foknak megfelelő maximumát 1 térfogat%-os BTS-koncentrációnál éri el. A viszonylag alacsony hidrofóbizáltsági fok azzal magyarázható, hogy a PVA nem oldódik, csak diszpergálódik a szilanizáláshoz használt szerves oldószerben (hexán), ezért a funkcionizálási reakcióban főként a 10–20 μm -es polimer szemcsék (l. a beszúrt fénymikroszkópos felvételt a **42. ábrán**) felületén elhelyezkedő OH-csoportok vettek részt. Amint az a későbbiekben részletesen bemutatásra kerül, már ez a részleges hidrofóbizálás is elegendőnek bizonyult ahhoz, hogy a szilanizált PVA felhasználásával – egyéb paraméterek (pl. felületi érdesség) körütekintő beállítása mellett – parahidrofób karakterrel rendelkező, önhordó vékonyrétegeket állítsunk elő.

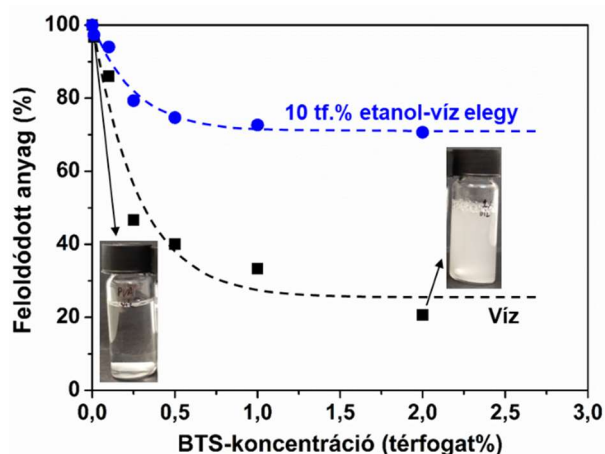


42. ábra. A szilanizálási reakcióban elreagált OH-csoportok mennyiségének alakulása a PVA hidrofóbizálásához használt BTS/hexán oldat BTS-koncentrációjának függvényében. A beszűrt fénymikroszkópos felvétel a PVA mikroszemcséket mutatja [189].

5.2.2. Oldhatósági vizsgálatok

Mivel a hatóanyagot tartalmazó vékonyrétegek szintézise során 10 térfogat%-os etanol–víz elegy használatát terveztük a kismértékben vízoldható (0,9 mg/mL 25 °C-on) [240] MMC modellhatóanyag oldhatóságának növelése érdekében, fontosnak találtuk, hogy a vékonyrétegek előállításához szükséges további komponensek (kiindulási PVA, hidrofóbizált PVA, cellulóz) oldhatóságát is tanulmányozzuk vizes közegben, illetve az említett etanol–víz oldószerelegyen. A hidrofil PVA, valamint a különböző mértékben hidrofóbizált polimerek (BTS-PVA) 4.3.10. alfejezetben leírtak szerint meghatározott oldhatóság értékeinek alakulását vizes közegben, illetve 10 térfogat%-os etanol–víz elegyben a **43. ábrán** láthatjuk. A kapott eredmények azt mutatják, hogy míg a kiindulási PVA az adott kísérleti körülmények között vízben és etanol–víz 10 térfogat%-os elegyében egyaránt maradéktalanul feloldódik, addig a hidrofóbizáltsági fok növekedésével a polimer oldhatósága folyamatosan csökken: 2 térfogat%-os BTS-koncentrációjú szilanizáló oldattal történő kezelést követően a PVA-nak már csak ~21%-a oldódott fel vízben. Az ábrából mindemellett az is kitűnik, hogy a 10 térfogat%-os etanol–víz elegyben vizsgált BTS-PVA minták oldhatósága lényegesen nagyobb volt a vizes közegben meghatározott értékeknél, ráadásul a mért értékek mindegyike meghaladta a 70%-ot. A cellulóz oldhatóságát ugyancsak tanulmányoztuk vízben, illetve 10 térfogat%-os etanol–víz elegyben, melynek során a cellulóz gyakorlatilag mindkét közegben oldhatatlannak bizonyult: vízben és etanol–víz 10 térfogat%-os elegyében a cellulóznak rendre 0,7 és 1,0%-a oldódott fel csupán. A cellulózzal végzett oldhatósági vizsgálatok eredményei jó egyezést mutatnak az irodalomban közölt tapasztalatokkal [241,242]. Mindezek alapján az etanol–víz 10 térfogat%-os elegye alkalmas oldószernek bizonyul a vékonyrétegek előállítására, mivel a hatóanyagot és a réteg alapjául

szolgáló polimereket feloldja, a felületi érdesítéshez használt cellulóz azonban oldhatatlan benne.

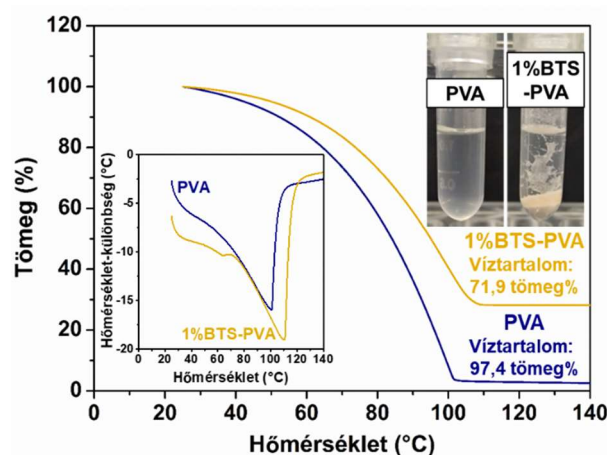


43. ábra. A kiindulási, hidrophil PVA, valamint a különböző mértékben hidrofóbizált polimer minták (BTS-PVA) gravimetriásan meghatározott oldhatóságai vízben, illetve 10 térfogat%-os etanol–víz elegyben [189].

5.2.3. A szilanizált PVA hidrofilitásának vizsgálata

A fenti eredmények alapján a további vizsgálatokhoz, valamint a vékonyrétegek szintéziséhez az 1 térfogat%-os BTS-koncentrációjú szilanizáló oldattal kezelt PVA-t (1%BTS-PVA) választottuk. A kiindulási polimer és az 1%BTS-PVA hidrofilitását termogravimetriás mérésekkel tanulmányoztuk. A vizsgálatokat megelőzően a mintákból készített 5 tömeg%-os vizes rendszereket centrifugálással töményítettük, a felülúszót eltávolítottuk, majd TG-mérésekkel meghatároztuk az üledék víztartalmát. A minták TG- és DTA-görbéit a **44. ábra** szemlélteti. A TG-görbékből jól látható, hogy a kiindulási, hidrophil PVA lényegesen több vizet veszített, mint az ugyanolyan körülmények között beduzzasztott hidrofóbizált polimer: a PVA víztartalma 97,4 tömeg%-nak adódott, míg az 1%BTS-PVA 71,9 tömeg% vizet tartalmazott. A TG-mérések eredményei alapján megállapítható, hogy a szilanizálás jelentősen csökkentette a PVA hidrofilitását, amit a minták adott körülmények között (polimer/víz arány = 95/5, 48 óra szolvatációs idő, szobahőmérséklet, kevertetés nélkül) meghatározott duzzadási értékei⁸ is igazoltak: ez a hidrophil PVA esetében 37,5 g víz/g polimer volt, míg az 1%BTS-PVA-ra 2,6 g víz/g polimer értéket kaptunk.

⁸ A megadott duzzadási értékek nem termodinamikai egyensúlyi állapotot, hanem az adott körülmények között elvégzett előkezelési és elválasztási lépések után fennmaradó, hidratált polimerfázis víztartalmát jellemzik.

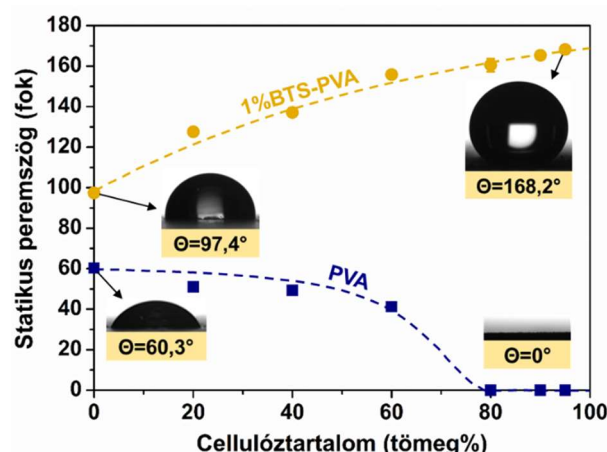


44. ábra. A kiindulási, hidrofil PVA, valamint a hidrofóbizált 1%BTS-PVA TG- és DTA-görbéi. A beszűrt képek (jobb felső sarok) a kiindulási és a szilanizált minták 5 tömeg%-os vizes oldatait/szuszpenzióit mutatják a centrifugálás előtt [189].

5.2.4. Cellulózzal történő érdesítés hatása PVA-ból öntéssel előállított vékonyrétegek tulajdonságaira

5.2.4.1. A kompozit vékonyrétegek nedvesedési tulajdonságai

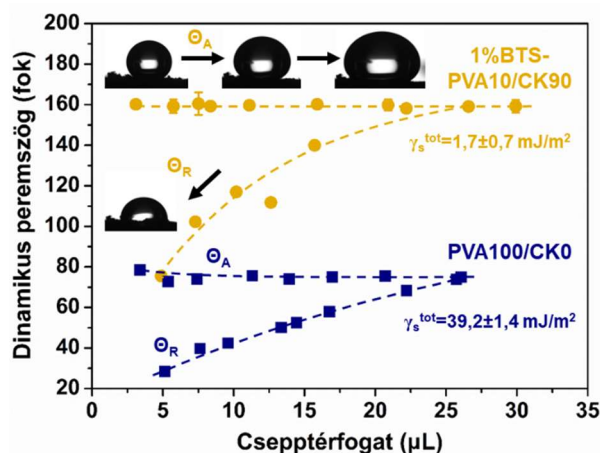
A 4.2.4. alfejezetben leírtak szerint különböző felületi érdességű PVA-, valamint 1%BTS-PVA-alapú vékonyrétegeket állítottunk elő, melyek érdességét, s ezáltal nedvesedését a cellulóztartalom (20–95 tömeg%) változtatásával szabályoztuk. Annak igazolására, hogy a cellulóztartalom – a felület strukturaltságának megváltoztatása révén – nagymértékben meghatározza a vékonyrétegek nedvesíthetőségét, a különböző mennyiségű cellulózzal érdesített PVA- és 1%BTS-PVA-alapú kompozit rétegeken peremszögméréseket végeztünk (**45. és 46. ábra**). A **45. ábra** a látszólagos statikus peremszög (θ^*) értékek változását szemlélteti a vékonyrétegek cellulóztartalmának függvényében. A sima felületű PVA-alapú (PVA100/CK0) vékonyrétegre kapott látszólagos statikus peremszög érték $60,3 \pm 0,8^\circ$ -nak adódott, ami a cellulóztartalom, és ezáltal a felületi érdesség szisztematikus növelésével fokozatosan csökkent. Az ábrán jól látható, hogy ≥ 80 tömeg% cellulóztartalom esetén a PVA-alapú rétegekre mért látszólagos statikus peremszög értékek szuperhidrofil ($\theta^* = 0^\circ$, vízzel teljesen nedvesedő) karakter kialakulását jelzik, ami a megnövekedett felületi érdességnek tulajdonítható.



45. ábra. A különböző mennyiségű (20–95 tömeg%) cellulózzal érdesített PVA-, valamint az 1%BTS-PVA-alapú vékonyrétegekre mért látszólagos statikus peremszög (θ^*) értékek alakulása a rétegek cellulóztartalmának függvényében [189].

A hidrofíl vékonyrétegken végzett peremszögmérések eredményeivel ellentétben az 1%BTS-PVA-alapú rétegek nedvesedési tulajdonságait megvizsgálva azt találtuk, hogy a cellulóztartalom növelésével – a felületi érdesség növekedése révén – fokozódott a rétegek hidrofóbítása: a kapott θ^* értékek 97,4°-ról 168,2°-ra nőttek. Továbbá a ≥ 60 tömeg% cellulóztartalomnál meghatározott látszólagos statikus peremszög értékek azt jelzik, hogy a vékonyrétegek extrém víztaszító karakterre ($\theta^* > 150^\circ$) tettek szert. A statikus peremszögmérések során szerzett tapasztalatok jó összhangban állnak az ismert Wenzel-féle szabályszerűséggel, miszerint az érdesség növelésével az eredetileg hidrofíl felületek még hidrofílebbé, a hidrofóbok pedig még inkább hidrofóbbá tehetők [243,244].

A sima felületű, hidrofíl PVA100/CK0 és a 90 tömeg% cellulózzal érdesített, nagy θ^* -gel jellemezhető, 1%BTS-PVA-alapú (1%BTS-PVA10/CK90) rétegek nedvesedési tulajdonságait dinamikus peremszögmérésekkel is vizsgáltuk – a mért θ értékek alakulását a csepptérfogat függvényében a **46. ábra** mutatja be. A haladó (θ_A) és hátráló (θ_R) peremszög értékeket a 4.3.13. alfejezetben ismertetett Drelich-féle módszer [195] alapján határoztuk meg, majd a kapott θ_A és θ_R értékekből a **(14) egyenlet** felhasználásával kiszámítottuk a vékonyrétegek látszólagos felületi szabadenergiáit (γ_s^{tot}) is. A 90 tömeg% cellulózzal érdesített, extrém víztaszító 1%BTS-PVA10/CK90 vékonyréteg esetében a mért θ_A értékek elhanyagolhatóan kicsi, 160,2°-ról 159,2°-ra történő csökkenést mutattak a csepptérfogat növelésével. Ezzel szemben a csepptérfogat csökkentése során a θ_R peremszög értékek drámaian, 159,2°-ról 75,5°-ra csökkentek, jelentős peremszög-hiszterézist ($\Delta\theta = 84,7^\circ$) eredményezve.



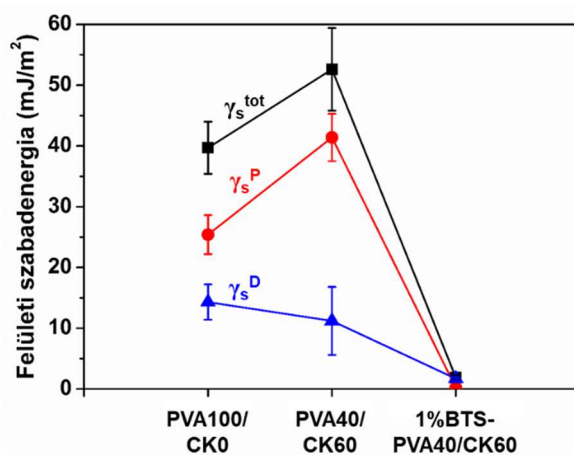
46. ábra. A sima felületű, hidrofil PVA100/CK0, valamint a 90 tömeg% cellulózzal érdesített, extrém víztaszító 1%BTS-PVA10/CK90 vékonyrétegekre mért haladó (Θ_A) és hátráló (Θ_R) víz peremszög értékek alakulása a cseptérfogat függvényében ($T = 25,0 \pm 0,5$ °C). A vékonyrétegek dinamikus peremszögekből számított látszólagos felületi szabadenergiáit (γ_s^{tot}) szintén feltüntettük az ábrán [189].

Ez a nagy peremszög-hiszterézis arra enged következtetni, hogy a 90 tömeg% cellulózzal érdesített 1%BTS-PVA10/CK90 vékonyréteg felületén mind Wenzel-, mind Cassie–Baxter-típusú nedvesedés fellép, ami nagy adhézióval jellemezhető extrém víztaszító, ún. parahidrofób nedvesedési karakter kialakulásához vezet [168,176,179,185]. A sima felületű, hidrofil PVA100/CK0 vékonyrétegre kapott Θ_A értékek csak kismértékben ($78,5^\circ$ -ról $74,9^\circ$ -ra) változtak, míg a Θ_R értékek ezúttal is erőteljes csökkenést ($74,9^\circ$ -ról $28,4^\circ$ -ra) mutattak. A meghatározott dinamikus peremszög értékek és a jelentős, $50,1^\circ$ -os hiszterézis – várakozásainknak megfelelően – a réteg jó nedvesedőképességét és erős víz–vékonyréteg határfelületi kölcsönhatások kialakulását jelezték.

A dinamikus peremszögekből a sima felületű, hidrofil PVA100/CK0 vékonyrétegre számított látszólagos felületi szabadenergia (γ_s^{tot}) $39,2 \pm 1,4$ mJ/m² volt, míg ez az érték a 90 tömeg% cellulózzal érdesített, parahidrofób 1%BTS-PVA10/CK90 vékonyréteg esetében $1,7 \pm 0,7$ mJ/m²-nek adódott. A bemutatott statikus és dinamikus peremszögmérések eredményei alapján elmondható, hogy a rétegek alapjául szolgáló PVA felületét fizikai (pl. érdesítés adalékolással) és kémiai (pl. funkcionálizálás) módszerekkel módosítva lehetőség nyílik olyan biopolimer alapú, parahidrofób vékonyrétegek kialakítására, melyek a rózsaszíroméihoz hasonló nedvesedési tulajdonságokkal rendelkeznek.

A sima felületű, hidrofil PVA100/CK0, a 60 tömeg% cellulózzal érdesített, hidrofil PVA40/CK60, valamint a parahidrofób 1%BTS-PVA40/CK60 vékonyrétegek teljes felületi szabadenergiáit (γ_s^{tot}), illetve azok poláris (γ_s^P) és diszperziós (γ_s^D) komponenseit az Owens–Wendt–Rabel–Kaelble-modell (4.3.13. alfejezet, **(15) egyenlet**) alapján is megbecsültük. Az

egyes rétegekre kapott γ_s^{tot} , γ_s^P és γ_s^D értékeket a **47. ábra** szemlélteti. Mivel a kiindulási PVA egy relatíve hidrofil biopolimer, a belőle kialakított vékonyréteg aránylag nagy γ_s^{tot} ($39,7 \pm 4,3$ mJ/m²) értékkel és jelentős γ_s^P ($25,4 \pm 3,2$ mJ/m²) hozzájárulással rendelkezik. 60 tömeg% cellulózzal történő érdesítés hatására – γ_s^D komponens értékének ~22%-os csökkenése mellett – a γ_s^{tot} ($39,7 \pm 4,3$ mJ/m²-ről $52,6 \pm 6,8$ mJ/m²-re) és γ_s^P ($25,4 \pm 3,2$ mJ/m²-ről $41,4 \pm 3,9$ mJ/m²-re) értékek további növekedését tapasztaltuk, ami a vékonyréteg hidrofil jellegének fokozódására utalt. Ezzel szemben a kezdetben hidrofil polimer szilanizálását, majd 60 tömeg% cellulózzal történő érdesítését követően a vékonyréteg teljes felületi szabadenergiája és annak poláris komponense drasztikusan lecsökkent ($\gamma_s^{tot} = 1,9 \pm 0,3$ mJ/m², illetve $\gamma_s^P = 0,2 \pm 0,1$ mJ/m²), ezáltal a diszperziós komponens hozzájárulása jelentősen megnőtt ($\gamma_s^D = 1,7 \pm 0,3$ mJ/m²), ami az eredetileg hidrofil felület hidrofób karakterének ugrásszerű megerősödését jelezte.

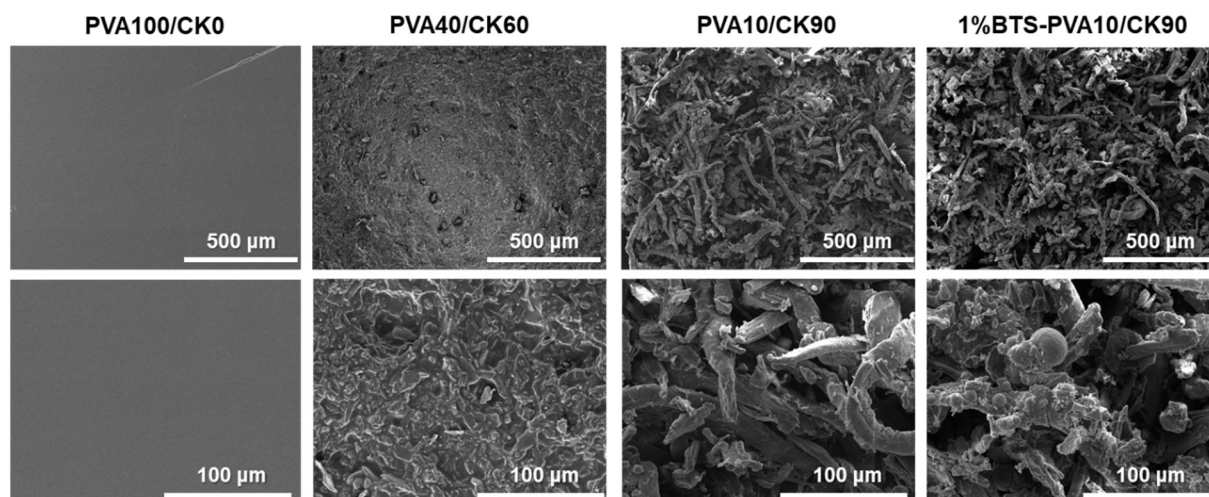


47. ábra. A hidrofil PVA100/CK0 és PVA40/CK60, valamint a parahidrofób 1%BTS-PVA40/CK60 vékonyrétegek teljes felületi szabadenergiáinak (γ_s^{tot}), valamint azok poláris (γ_s^P) és diszperziós (γ_s^D) komponenseinek összehasonlítása [189].

5.2.4.2. A felületi morfológia és érdesség vizsgálata

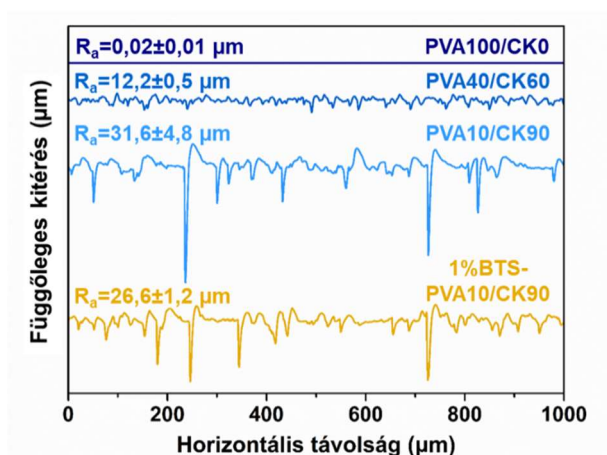
Az előző alfejezetben bemutatásra került, hogy a vékonyrétegek nedvesedési tulajdonságait a kémiai összetétel mellett jelentősen befolyásolja a felület érdessége és morfológiája. A különböző mennyiségű (20–95 tömeg%) cellulóz hozzáadásával kialakított, változatos felületi struktúrával rendelkező kompozit vékonyrétegeket ezért pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) is tanulmányoztuk. A cellulóztartalom felületi topográfiára gyakorolt hatását legszembetűnőbben a 0, 60 és 90 tömeg% cellulózt tartalmazó, hidrofil PVA100/CK0, PVA40/CK60 és PVA10/CK90, illetve a 90 tömeg% cellulózzal érdesített, parahidrofób 1%BTS-PVA10/CK90 vékonyrétegek felületi strukturáltsága között megfigyelhető különbségek érzékeltek. A kiválasztott minták felületéről készített különböző nagyítású SEM-felvételeket a **48. ábra** mutatja. A felvételeken jól látható, hogy a cellulózmentes PVA100/CK0 vékonyréteg fe-

lőlete sima, míg a cellulózzal adalékolt PVA40/CK60, PVA10/CK90 és 1%BTS-PVA10/CK90 vékonyrétegek tagoltsága az egyre növekvő cellulóztartalommal párhuzamosan nő: a 60 és 90 tömeg% cellulózt tartalmazó minták felszínén a durvább, mikrométeres kiemelkedések mellett finomabb topográfiai elemek is megjelennek, ami hierarchikus érdesség kialakulására utal.



48. ábra. A sima felületű, hidrofíl (PVA100/CK0), illetve a cellulózzal érdesített, hidrofíl (PVA40/CK60, PVA10/CK90) és parahidrofób (1%BTS-PVA10/CK90) vékonyrétegekről készített SEM-felvételek [189].

A minták SEM-vizsgálata során tett megfigyelésünket, miszerint a cellulóztartalom növekedése egyre durvább, tagoltabb felületek kialakulásához vezet, profilometriás mérésekkel is alátámasztottuk (**49. ábra**). A sima felületű, hidrofíl PVA100/CK0 vékonyréteg esetében meghatározott átlagos felületi durvaság (R_a) csupán $0,02 \pm 0,01 \mu\text{m}$ volt (**49a. ábra**), míg a 60 és 90 tömeg% cellulózt tartalmazó, hidrofíl PVA40/CK60 és PVA10/CK90 vékonyrétegekre kapott R_a -értékek rendre $12,2 \pm 0,5$ és $31,6 \pm 4,8 \mu\text{m}$ -nek adódtak (**49b.** és **49c. ábra**). A 90 tömeg% cellulózzal érdesített, parahidrofób 1%BTS-PVA10/CK90 vékonyréteg esetében mért R_a -érték $26,6 \pm 1,2 \mu\text{m}$ volt (**49d. ábra**).



49. ábra. A sima felületű, hidrofil (PVA100/CK0), illetve a cellulózzal érdesített, hidrofil (PVA40/CK60, PVA10/CK90) és parahidrofób (1%BTS-PVA10/CK90) vékonyrétegek profilometriás görbéi, valamint az egyes rétegekre meghatározott átlagos felületi durvaság (R_a) értékek [189].

Amint az a fentebb már bemutatott **43. ábrán** látható volt, a kiindulási, hidrofil PVA és a hidrofóbizált 1%BTS-PVA igen eltérő oldhatósággal rendelkezik vízben, illetve 10 térfogat%-os etanol–víz elegyben. Bár a szilanizálás látványosan csökkentette a PVA vízzoldhatóságát, a hidrofóbizált 1%BTS-PVA 10 térfogat%-os etanol–víz elegyben azonban továbbra is nagymértékben oldható maradt. A vékonyrétegeket a 4.2.4. alfejezetben leírtak szerint öntéssel („*solvent casting*”) állítottuk elő, melynek során a polimer/cellulóz szuszpenziókat 60 °C-on szárítottuk. Ezen a hőmérsékleten az etanol–víz elegy etanoltartalma gyorsan elpárolog, melynek eredményeképpen a visszamaradt vizes közegben a hidrofóbizált 1%BTS-PVA esetében – szemben a hidrofil PVA-val – fázisszétválás következik be. Ezek a szeparációs folyamatok ugyan vezethetnek inhomogenitások kialakulásához a vékonyrétegekben, azonban érdemes azt is megjegyezni, hogy a porózus szerkezet (l. következő alfejezet) és a nagy R_a -értékekkel jellemezhető érdes felület (**49. ábra**) létrejötté főként a cellulóz részecskék polimermátrixbéli jelenlétének, mintsem a fázisszétválásnak köszönhető.

A vékonyrétegek cellulóztartalma nemcsak a felületi érdességet, hanem a rétegvastagságot is jelentős mértékben befolyásolta. A mért rétegvastagság értékekből kitűnik, hogy a cellulóztartalom szisztematikus növelése a rétegvastagság fokozatos növekedéséhez vezetett: a cellulózmentes, hidrofil vékonyréteg 19 ± 3 µm-es vastagsága 60 tömeg% cellulóz hatására mintegy 8-szorosára, 147 ± 9 µm-re nőtt, míg 95 tömeg% cellulóztartalom már 202 ± 6 µm vastagságú vékonyréteget, azaz több, mint 10-szeres vastagságnövekedést eredményezett. Mindemellett azonban – a PVA-, valamint az 1%BTS-PVA-alapú kompozit rétegek **12. táblázatban** feltüntetett, közel azonos vastagság értékeit szemügyre véve – az is megjegyzendő, hogy a vékonyrétegek alapjául szolgáló polimer hidrofilitása/hidrofóbitása a rétegek vastagságát gyakorlatilag nem befolyásolta. A fenti eredmények alapján tehát megállapítható, hogy a különböző hidrofilitású/hidrofóbitású polimermátrixokba ágyazott cellulózrészecskék mennyiségének változtatásával egyszerűen szabályozható a vékonyrétegek vastagsága és felületi érdessége.

5.2.4.3. A cellulóztartalom hatása a vékonyrétegek belső szerkezetére

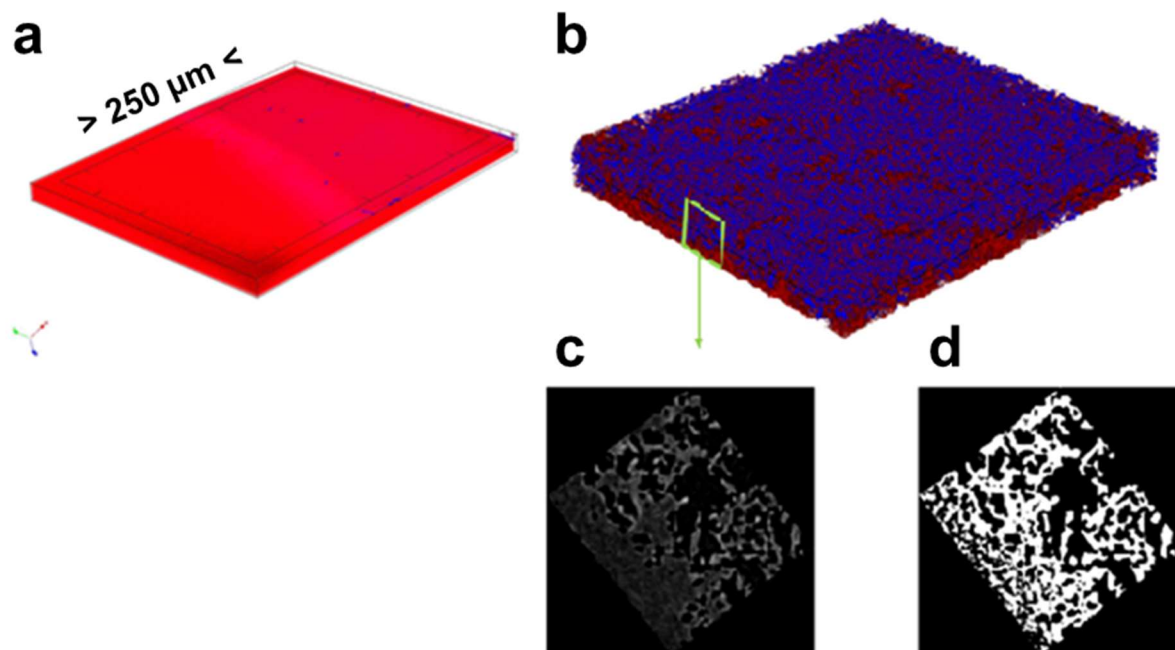
Mivel esetünkben a gyakorlati felhasználás (szabályozott hatóanyag-leadás) szempontjából a parahidrofób kompozit vékonyrétegek jutnak kiemelt szerephez (l. az 5.2.5. alfejezetet), ebben a pontban kizárólag a hidrofóbizált, 1%BTS-PVA-alapú rétegeket érintő mérési eredmé-

nyek tárgyalására szorítkozunk. A vékonyrétegek belső szerkezetének tanulmányozása érdekében röntgen-mikrotomográfiás (mikro-CT) vizsgálatokat végeztünk. Az **50. ábrán** a sima felületű, hidrofób 1%BTS-PVA100/CK0, valamint a 60 tömeg% cellulózt tartalmazó, parahidrofób 1%BTS-PVA40/CK60 vékonyrétegek mikro-CT-felvételeinek háromdimenziós reprezentációi láthatók. A két minta között fennálló szerkezetbeli különbségek azonnal szembetűnnek: míg a hidrofóbizált 1%BTS-PVA-ból preparált, cellulózmentes polimer vékonyréteg kis porozitású (0,7%), tömör szerkezettel rendelkezik, addig a 60 tömeg% cellulózzal érdesített 1%BTS-PVA40/CK60 vékonyréteg esetében nagy porozitású (64,9%), pórusos szerkezet alakul ki. A cellulózmentes és a cellulózzal különböző mértékben érdesített, 1%BTS-PVA-alapú vékonyrétegek mikro-CT-vel meghatározott porozitás értékeit a **13. táblázat** foglalja össze.

13. táblázat. Az előállított parahidrofób vékonyrétegek digitális rétegvastagság-mérő készülékkel mért rétegvastagság és röntgen-mikrotomográfiával meghatározott porozitás értékei. Zárrójelben a hidrophil, PVA-alapú vékonyrétegekre mért vastagság értékek láthatók [189].

Minta	Cellulóztartalom (%)	Rétegvastagság (μm)	Porozitás (%)
1%BTS-PVA100/CK0	0	19 $\pm$ 6 (19 $\pm$ 3)	0,7 $\pm$ 0,1
1%BTS-PVA80/CK20	20	61 $\pm$ 6 (60 $\pm$ 8)	24,1 $\pm$ 2,3
1%BTS-PVA60/CK40	40	98 $\pm$ 6 (95 $\pm$ 6)	41,5 $\pm$ 3,9
1%BTS-PVA40/CK60	60	150 $\pm$ 9 (147 $\pm$ 9)	64,9 $\pm$ 3,7
1%BTS-PVA20/CK80	80	175 $\pm$ 8 (173 $\pm$ 10)	72,3 $\pm$ 3,8
1%BTS-PVA10/CK90	90	193 $\pm$ 10 (193 $\pm$ 9)	76,5 $\pm$ 4,7
1%BTS-PVA05/CK95	95	207 $\pm$ 10 (202 $\pm$ 6)	77,3 $\pm$ 6,5

A kapott értékek azt mutatják, hogy a cellulóztartalom növelésével párhuzamosan a vékonyrétegek porozitása fokozatosan nőtt. Mindezek alapján tehát elmondható, hogy a cellulóztartalom változtatásával nemcsak a felületi érdesség és a rétegvastagság, hanem a vékonyrétegek porozitása is szabályozható. Mindemellett érdemes azt is megjegyezni, hogy a parahidrofób vékonyrétegek érdes felülete és pórusos szerkezete képes levegő csapdázására, melynek következtében tovább csökken a felület nedvesíthetősége, így a rétegek hatóanyag-leadó rendszerként történő alkalmazása esetén időben elnyújtott hatóanyag-felszabadulás biztosítható a polymátrixból. Ez a következő fejezetben kerül ismertetésre.

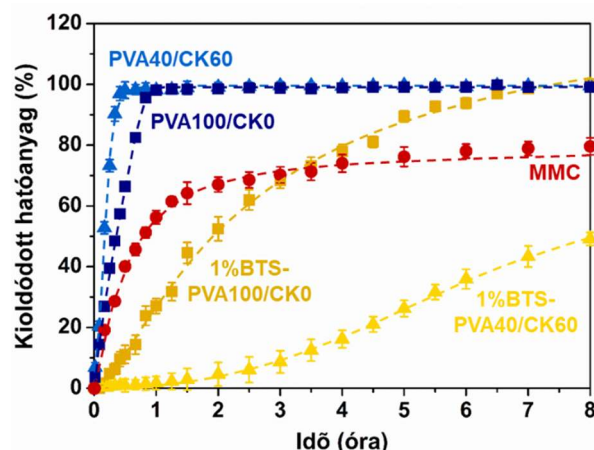


50. ábra. A sima felületű, hidrofób 1%BTS-PVA100/CK0 (a), valamint a 60 tömeg% cellulózzal érdesített, parahidrofób 1%BTS-PVA40/CK60 (b) vékonyrétegek röntgen-mikrotomográfias felvételeinek háromdimenziós reprezentációi, illetve a porozitás számításához kiválasztott, a teljes mintatérfogatot hűen reprezentáló térfogatrészletről (zöld keretben) készített szürkeárnyaltos (c) és szegmentált (d) szelet [189].

5.2.5. MMC modellhatóanyag különböző nedvesedési tulajdonságokkal rendelkező kompozit vékonyrétegekből történő *in vitro* kioldódásának vizsgálata fiziológiai körülmények között

Az előző pontban bemutatásra került, hogy a cellulóztartalom változtatásával, valamint a felület kémiai úton történő módosításával szabályozhatók a vékonyrétegek nedvesedési tulajdonságai. Jelen alfejezetben azt vizsgáljuk meg, hogy az összetétellel szabályozott nedvesedés hogyan befolyásolja a biopolimer alapú vékonyrétegekbe zárt modellhatóanyag felszabadulásának sebességét.

A különböző összetételű és nedvesedőképességű biopolimer alapú vékonyrétegekből felszabaduló MMC *in vitro* kioldódási profiljait az **51. ábra** mutatja be. Referenciaként a szabad (nem vékonyrétegbe zárt) MMC „kioldódási” profilját is rögzítettük a 4.3.14. alfejezetben leírtaknak megfelelően.

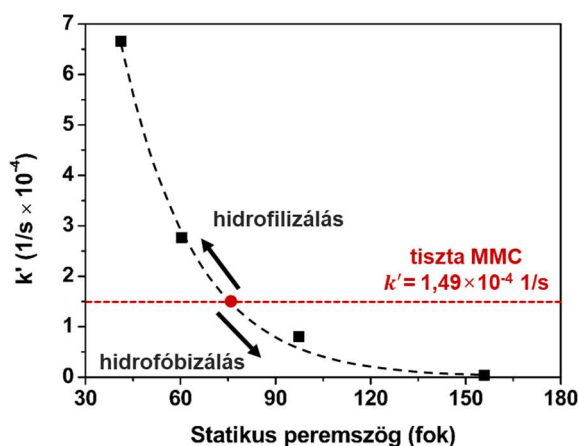


51. ábra. A hidrofil PVA100/CK0 és PVA40/CK60, a hidrofób 1%BTS-PVA100/CK0, valamint a parahidrofób 1%BTS-PVA40/CK60 vékonyrétegekből felszabaduló MMC modellhatóanyag kioldódási profiljai fiziológias körülmények között (PBS-puffer, pH ~ 7,4, 0,9 tömeg% NaCl, 37 °C). Referenciaként a szabad MMC „kioldódási” profilját is feltüntettük [189].

A hatóanyag-felszabadulás vizsgálatának első 1,5–2 órájában a szabad MMC gyors „kioldódása” volt megfigyelhető, ezt követően azonban a hatóanyag „kioldódási” sebessége fokozatos csökkenésnek indult. A hatóanyag-leadás gyors kezdeti szakaszában a rendelkezésre álló MMC ~67%-a szabadult fel, míg a „kioldódott” hatóanyag mennyisége 8 óra elteltével is csak ~80% volt, ami a kristályos MMC mérsékelt vízzoldhatóságával magyarázható. A lassú kioldódási sebesség a hatóanyag csökkent biológiai hasznosíthatóságát eredményezheti, azonban megfelelő hordozóba történő beágyazással ez a probléma kiküszöbölhető. Ezt mi sem bizonyítja jobban, mint hogy a hatóanyagot a PVA100/CK0 vékonyrétegben elosztatva jelentősen növelhető volt a MMC kioldódási sebessége. A hidrofil ($\theta^* = 60,3^\circ$) PVA100/CK0 vékonyrétegből történő felszabadulás során a MMC kioldódási görbéje – a szabad MMC „kioldódását” jellemző görbéhez képest – rövid időn belül telítésbe fordult. A csupán 4 óra elteltével bekövetkező telítési szakaszt a MMC gyors, pillanatszerű felszabadulása előzi meg, melynek során a hatóanyag közel teljes mennyisége (~98%, $t = 1$ óra) kioldódik a vékonyrétegből. Ahogy azt az 5.2.4.1. alfejezetben bemutatott eredmények is tanúsítják, a sima felületű PVA100/CK0 vékonyréteg nedvesedése cellulózzal történő érdesítéssel tovább fokozható. Ennek megfelelően a 60 tömeg% cellulózzal érdesített, hidrofil PVA40/CK60 vékonyréteg esetében – a megnövekedett nedvesíthetőség ($\theta^* = 41,2^\circ$) következtében – még tovább nőtt a hatóanyag-felszabadulás sebessége: a rétegbe zárt MMC ~99%-a már a kísérlet első órájában kioldódott, majd a görbe a második órát követően telítésbe fordult át. Ezzel szemben a különböző összetételű vékonyrétegek hidrofóbizálása drasztikusan lecsökkentette a hatóanyag-kioldódás sebességét. Ezt jól mutatja, hogy az azonos összetételű, hidrofil PVA100/CK0 réteg gyors hatóanyag-leadásához ké-

pest (100%, $t = 4$ óra), a hidrofób ($\theta^* = 97,4^\circ$) 1%BTS-PVA100/CK0 vékonyrétegből a beágyazott hatóanyag teljes mennyisége csak 8 óra elteltével szabadult fel. A sima felületű, hidrofób 1%BTS-PVA100/CK0 vékonyréteg 60 tömeg% cellulózzal történő érdesítése a MMC kioldódásának további lassulásához vezetett: 8 óra elteltével a beágyazott hatóanyag mennyiségének csupán ~49%-a szabadult fel a parahidrofób ($\theta^* = 155,8^\circ$) 1%BTS-PVA40/CK60 rétegből, míg a sima felületű 1%BTS-PVA100/CK0 réteg ennyi idő alatt jóformán a hatóanyag-tartalmának 100%-át leadta.

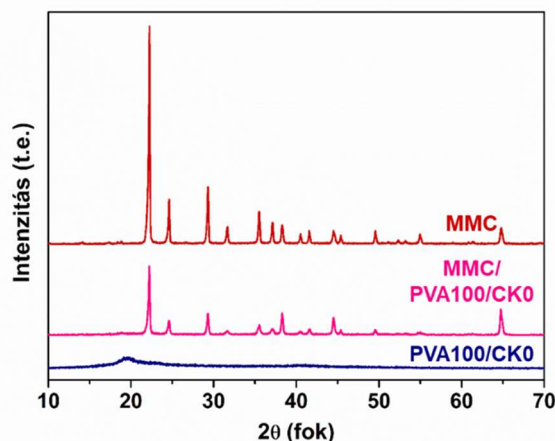
A MMC különböző összetételű vékonyrétegekből történő felszabadulásának sebességét a hatóanyag-leadás vizsgálatok során felvett kioldódási görbék kezdeti szakaszára illesztett egyenesek meredekségéből meghatározott látszólagos sebességi együtthatókkal (k') jellemeztük. A kapott sebességi együtthatók változását az egyes vékonyrétegekre mért látszólagos statikus peremszög értékek függvényében az **52. ábra** mutatja be.



52. ábra. A vékonyrétegek felületi nedvesedésének hatása a látszólagos sebességi együtthatók (k') értékeire [189].

A vörös szaggatott vonal a szabad, kristályos MMC „kioldódására” meghatározott látszólagos sebességi együttható értékét ($k' = 1,49 \times 10^{-4}$ 1/s) jelöli. Amint az az **52. ábrán** jól látható, a MMC sima felületű PVA100/CK0, illetve 60 tömeg% cellulózzal érdesített PVA40/CK60 hidofil vékonyrétegekbe történő beágyazása a sebességi együtthatók látványos növekedését eredményezte ($k'_{PVA100/CK0} = 2,8 \times 10^{-4}$ 1/s és $k'_{PVA40/CK60} = 6,7 \times 10^{-4}$ 1/s). Ennek háttérében a vékonyréteg polimer matrixában elosztatott hatóanyag csökkent kristályossága, azaz részleges amorfizációja állhat, amit XRD-mérésekkel is igazoltunk (**53. ábra**). A hatóanyagot tartalmazó PVA100/CK0 vékonyréteg diffraktogramján megfigyelhető, MMC-hez rendelhető reflexiók intenzitáscsökkenése, valamint kiszélesedése a hatóanyag részleges amorfizációját jelzi a polimermatrixban, ami az oldhatóság javulását és a hatóanyag-kioldódás sebességének növekedését eredményezte [245]. A MMC-felszabadulás sebessége azonban jelentős

mértékben csökkenthető volt a hatóanyag különböző felületi érdességgel rendelkező, (para)hidrofób vékonyrétegekbe történő beágyazásával, amit a sebességi együtthatók alakulása is alátámaszt (**52. ábra**): míg a MMC sima felületű, hidrofób 1%BTS-PVA100/CK0 vékonyrétegbe történő ágyazásának hatására a sebességi együttható értéke egy nagyságrenddel csökkent ($k'_{1\%BTS-PVA100/CK0} = 8,0 \times 10^{-5}$ 1/s) a szabad hatóanyag esetében meghatározott értékhez képest, addig a MMC kioldódását a 60 tömeg% cellulózzal érdesített, parahidrofób 1%BTS-PVA40/CK60 vékonyréteg két nagyságrenddel lassította ($k'_{1\%BTS-PVA40/CK60} = 3,7 \times 10^{-6}$ 1/s).

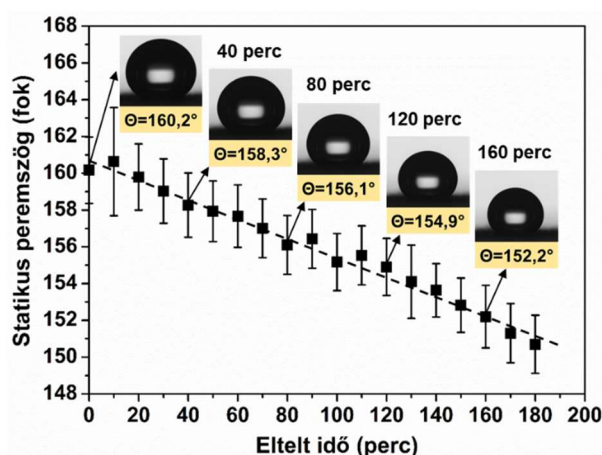


53. ábra. A szabad, kristályos MMC, a 10 tömeg% MMC-t tartalmazó PVA100/CK0 vékonyréteg, valamint a hatóanyagot nem tartalmazó PVA100/CK0 vékonyréteg röntgendiffraktoqramjai [189].

A MMC részleges amorfizációja a hatóanyag-leadás szempontjából azért lényeges, mert a megváltozott szerkezet a kristályos formáitól nagymértékben különböző – a kioldódás sebességét döntően befolyásoló – oldhatósági tulajdonságok megjelenéséhez vezethet. Az amorf forma a kristályos formához képest kevésbé stabil, energiagazdagabb állapot, ahol a kristályrács, s ezáltal a rácsenergia hiányából fakadóan az oldódásnak nincs termodinamikai gátja. A kristályos hatóanyag hidrofíl hordozóban történő diszpergálása – a hatóanyag részleges amorfizációja révén – jobb vízoldhatósághoz és nagyobb kioldódási sebességhez vezetett, ami végső soron a hatóanyag jobb biológiai hasznosíthatóságát eredményezheti.

Annak igazolására, hogy a hatóanyag-kioldódás sebességének alakításában valóban a vékonyrétegek felületi nedvesedése játssza a meghatározó szerepet, a 4.3.12. alfejezetben leírtak szerint megvizsgáltuk a parahidrofób 1%BTS-PVA40/CK60 vékonyréteg nedvesedési tulajdonságainak időbeli változását is (**54. ábra**). A kapott peremszög értékek alapján látható, hogy a vékonyréteg parahidrofób jellege 3 óra elteltével is megmaradt. Amint az korábban már bemutatásra került, a MMC hidrofíl polimermátrixba történő beágyazása a hatóanyag kristályosságának csökkenését, azaz részleges amorfizációját okozta (**53. ábra**), ami a kioldódási

sebesség növekedéséhez és a vízdoldhatóság javulásához vezetett. Ezzel szemben az 1%BTS-PVA40/CK60 parahidrofób vékonyréteg esetében a kioldódási sebesség drámai csökkenését figyelhetjük meg, ami a réteg csökkent felületi nedvesedésének köszönhető: a réteg parahidrofób jellegéből adódóan lényegesen romlik az érintkezés a víz és a minta felülete között, ami nagymértékben visszaveti a vékonyréteg nedvesíthetőségét, s ezáltal a rétegbe ágyazott hatóanyag felszabadulásának sebességét. Az extrém víztaszító tulajdonság meglétét az is alátámasztja, hogy a vékonyréteg vízbe merítésekor a felület tükörszerű megjelenést mutatott, ami a strukturált mintafelszín–víz határfelületen csapdázott levegő jelenlétére utal. Ez a metastabil levegőréteg kezdetben csökkenti a szilárd–folyadék érintkezési felület nagyságát, ezáltal késlelteti a vékonyréteg átnedvesedését. Ugyanakkor jól ismert az is, hogy a folyadékba merített szilárd test felületén létrejött levegőréteg stabilitását számos tényező (pl. hidrosztatikai nyomás, gázdiffúzió, nyíróerők) befolyásolja, amelyek hatására a levegő–víz határfelület idővel megszűnik, és a felület egésze Wenzel-állapotba kerül [246–248]. A levegőréteg összeomlása és a felületen bekövetkező Cassie-Baxter → Wenzel átmenet közvetve befolyásolhatja a vékonyrétegbe ágyazott hatóanyag vízzel való érintkezését, s ezáltal a kioldódási folyamat időbeli lefutását.



54. ábra. A parahidrofób 1%BTS-PVA40/CK60 vékonyréteg felületére cseppentett ($V=10\ \mu\text{L}$), párolgó csepp látszólagos vízperemszög értékeinek alakulása az eltelt idő függvényében [189].

Összegzésként elmondható, hogy az összetétel szisztematikus változtatásával szabályozható felületi érdességgel és nedvesedéssel rendelkező, PVA-alapú kompozit vékonyrétegeket állítottunk elő. Megmutattuk, hogy a vékonyrétegek nedvesedési tulajdonságai a szuperhidrofil–parahidrofób tartományon belül a felületi érdesség és a polimermátrix hidrofilitásának/hidrofóbításának megfelelő megválasztásával igény szerint finomhangolhatók. A kezdetben hidrofil PVA felületét szilanizálási reakcióban *n*-butil-triklórszilánnal (BTS) módosítottuk (hidrofóbizáltuk), majd a funkcionizálás sikerességét, valamint a hidrofóbizáltság mértékét különféle analitikai technikákkal vizsgáltuk. Az eredmények alapján már ~19%-os hidrofóbi-

zátsági fok is elegendő ahhoz, hogy a szilanizált polimerből (BTS-PVA) extrém víztaszító karakterrel rendelkező vékonyrétegeket preparáljunk. A vékonyrétegeket különböző mennyiségű (20–95 tömeg%) cellulózzal érdesítve az adott, hidrofil vagy hidrofóbizált biopolimer alapú vékonyréteg már meglévő nedvesedési sajátsága tovább erősödött. A cellulózzal érdesített, parahidrofób 1%BTS-PVA-alapú vékonyrétegek esetében a felület egyenetlenségeiben csapdázódott levegő lényegesen lecsökkentette az érintkezést a víz és a mintafelszín között, ami megnehezítette a réteg átnedvesedését. Ezt a jelenséget kihasználva sikerült olyan felületi nedvesedés által vezérelt hatóanyag-leadó rendszert előállítanunk, amely lehetővé tette a rétegbe ágyazott antifibrotikus MMC modellhatóanyag időben elnyújtott felszabadulását. A fent bemutatott eredményeket alapul véve a későbbiekben olyan összetétellel szabályozható nedvesedéssel rendelkező hatóanyag-leadó rendszerek fejleszthetők, amelyek lehetővé teszik, hogy belőlük a hatóanyag – a biológiai hasznosíthatóság növelése, illetve a káros mellékhatások csökkentése érdekében – szabályozottan, a kívánt helyen és időben, megfelelő sebességgel oldódjon ki.

6. Összefoglalás

Az alkalmazásorientált funkcionális polimerek fejlesztése a modern anyagtudomány egyik legdinamikusabban fejlődő területe. Nem véletlen, hiszen ezen újfajta anyagok speciális tulajdonságaiknak köszönhetően számos olyan alkalmazási területen – pl. az orvosi biológiában (pl. hatóanyag-leadó rendszerek), a szenzorikában (pl. viselhető érzékelők), az energiatárolásban (pl. üzemanyagcella-alkatrészek), intelligens (pl. öngyógyító) bevonatok és csomagolóanyagok kialakításában stb. – bevetethők, ahol a hagyományos polimerek csődöt mondanának.

Az ilyen rendszerek fejlesztése ugyanakkor sok esetben komoly kihívást jelent, mivel az adott alkalmazási terület követelményeinek leginkább megfelelő tulajdonságokkal rendelkező polimerstruktúrák céltudatos megtervezése és előállítása rendszerint jelentős idő- és költségárfordítást igényel. Erre a célra ezért elsősorban olyan jól ismert, széles körben tanulmányozott polimereket érdemes választani, melyek tulajdonságai viszonylag egyszerű, gyors és gazdaságos módszerekkel célirányosan a felhasználók igényeihez igazíthatók.

A fenti elvárásoknak megfelelő polimerek egyik legismertebb és legigéretesebb képviselője a polivinil-alkohol (PVA), amelyet széles skálán hangolható fizikai és kémiai tulajdonságai, valamint biokompatibilitása ideális alapanyaggá tesznek funkcionális polimerrendszerek előállításához.

A PVA szabad hidroxilcsoportjai által biztosított reakciókészséget kihasználva munkám első részében olyan homogén szerkezetű, egykomponensű makromolekulás rendszert állítottam elő, amely sérülést követően a légköri nedvesség által aktivált reverzibilis kovalens kötések révén képes spontán módon helyreállítani szerkezetének integritását. Az alappolimer funkcionálisítását egymással dinamikus iminkötések kialakítására képes formil- és aminocsoportokat hordozó kismolekulák (4-formil-benzoészav; 3,4-diamino-benzoészav) kis koncentrációban (0,89–7,12 mol%) történő beépítésével valósítottam meg, egy Steglich-féle észterezésen alapuló együst („one-pot”) eljárás alkalmazásával.

A funkcionálisítás sikerességét, azaz a formil- és aminocsoportok jelenlétét, illetve az általuk kialakított iminkötéseket ATR-FTIR-mérésekkel igazoltam. A minták infravörös spektrumainak 1640–1630 cm⁻¹ tartományában megjelenő abszorpciós sávok iminkötések jelenlétére utalnak; ezek integrált területe a névleges funkcionálisítási fok növekedésével lineárisan nőtt, ami a térhálósűrűség fokozatos növekedésére engedett következtetni.

Termoanalitikai (DSC, TG) és röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatokkal kimutattam, hogy a funkciós csoportokat hordozó, nagy térkitöltésű molekulák beépítése a makromolekulaláncokba jelentős hatást gyakorol a polimer karakterisztikus hőmérsékleti értékeire és kristá-

lyosságára. A PVA üvegesedési hőmérséklete (T_g) a névleges funkcionizáltsági fok növekedésével 65,3 °C-ról 35,0 °C-ra csökkent, ami a polimerláncok között ható hidrogénhidak nagy térkitöltésű szubsztituensek általi megbontásának és az ebből következő láncmobilitás-növekedésnek az eredménye. Az olvadáspont (T_m , 195 °C $\rightarrow$ 170 °C) és az olvadási csúcsok alatti területek integrálásával kapott fajlagos olvadáshőértékek (ΔH_m) felhasználásával meghatározott kristályossági fok (X_c^{DSC} , 36% $\rightarrow$ 0%) ugyancsak csökkenő tendenciát mutatott. Ezenfelül a 234–250 °C-os hőmérséklet-tartományban egy további, a névleges funkcionizáltsági fok növekedésével párhuzamosan erősödő endoterm csúcs (T_{crd}) jelent meg, amely az iminkötések felbomlásához és a dinamikus térháló átrendeződéséhez rendelhető.

Az XRD-vizsgálatok a funkcionizáltság növekedésével fokozódó amorfizációt mutattak (X_c^{XRD} , 37% $\rightarrow$ 8%), ami összhangban állt a DSC és az IR-spektroszkópiás (X_c^{FTIR} , 46% $\rightarrow$ 9%) módszerek segítségével megbecsült értékek alakulásával, valamint a TG-mérések eredményeivel is.

A funkcionizálás következtében a minták vízmegtartó képessége is megváltozott: a víztartalom eltávolításához szükséges hőmennyiség (ΔH_{vap}) a névleges funkcionizáltsági fok növekedésével fokozatosan nőtt (39,3 kJ/mol $\rightarrow$ 45,5 kJ/mol), ami arra utal, hogy a keresztkötött minták sűrűbb hálószerkezetűje erősebben képes visszatartani a folyadékot, mint az alappolimer lazább szerkezete.

Egytengelyű szakítóvizsgálatok során a funkcionizálás mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatását is tanulmányoztam. A mechanikai tesztek eredményei alapján a névleges funkcionizáltsági fok növekedésével a rideg alappolimer egyre lágyabb, viszkoelasztikus karakterű anyaggá vált: a húzási rugalmassági modulus 414,9 MPa-ról 3,44 MPa-ra, a szakítószilárdság 34,46 MPa-ról 3,40 MPa-ra csökkent, miközben a szakadási nyúlás 12,13%-ról 130,25%-ra nőtt.

Annak szemléltetésére, hogy már az alacsony névleges funkcionizáltsági fokkal rendelkező minták is kielégítő öngyógyuló képességgel rendelkeznek, a kiindulási PVA és az 1,78 mol% névleges funkcionizáltsági fokú minta (PVA-CHO-NH₂-1,78) gyógyulási hatásfokát (η) szakítóvizsgálatok segítségével szintén meghatároztam. A kapott eredmények alapján a funkcionizált minta a dinamikus iminkötéseknek köszönhetően képes teljes mértékben regenerálódni ($\eta \sim 175\%$), míg a PVA – minimális (ön)adhéziótól eltekintve – nem mutat öngyógyító viselkedést ($\eta \sim 28\%$).

Az öngyógyulás folyamatát röntgen-mikrotomográfiával (mikro-CT), digitális mikroszkópos és pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatokkal is igazoltam. A felvételek alap-

ján egyértelműen megállapítható, hogy a kettévágott mintatestek összeillesztést követően szobahőmérsékleten 24 órán belül gyakorlatilag maradéktalanul „összeforrtak”: a polimerek a dinamikus iminkötéseik révén képesek voltak visszaállítani szerkezetük integritását mind tömbi, mind felületi szinten.

Munkám másik részében olyan PVA-alapú kompozit filmeket állítottam elő – majd tanulmányoztam azok nyújtott hatóanyag-leadásra képes terápiás rendszerként való alkalmazhatóságát –, amelyek felületi érdessége, s ezáltal nedvesedőképessége az összetétel szabályozásával a 0–168° peremszögtartományban tetszés szerint hangolható volt.

E hatóanyag-leadó rendszerek előállításához először a mátrixként szolgáló polimer szisztematikusan változtatott mennyiségű n-butil-triklórszilánt (BTS) tartalmazó hexános szilanizáló oldattal különböző mértékben hidrofóbizáltam. A hidrofóbizálás sikerességét FTIR-spektroszkópiával igazoltam: a PVA karakterisztikus OH-sávjának ($3550\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$) intenzitáscsökkenése, valamint a Si–O–C ($\sim 1200\text{ cm}^{-1}$) és Si–C ($\sim 800\text{ cm}^{-1}$) kötésekhez rendelhető sávok megjelenése a minták spektrumában egyértelműen a szilanizálás sikerességét jelezte.

Gravimetriás oldhatósági vizsgálataim alapján már a ~19%-os hidrofóbizáltsági fokot eredményező módosítás (szilanizálás) is elegendőnek bizonyult ahhoz, hogy az alappolimer (PVA) kitűnő vízdoldhatósága jelentősen lecsökkenjen, ugyanakkor az önhordó filmek preparálásához használt öntéses eljárás 10 térfogat%-os etanol–víz oldószerében továbbra is megfelelő maradjon.

A kiindulási és a hidrofóbizált PVA (1%BTS-PVA) hidrofilitását/hidrofóbitását termogravimetriás analízissel kvantifikáltam. A TG-mérések eredményei alapján megállapítható, hogy a szilanizálás jelentősen csökkentette a PVA hidrofilitását, amit a minták egyensúlyi duzzadási értékei is igazoltak: ez a hidrofil PVA esetében 37,5 g víz/g polimer volt, míg az 1%BTS-PVA-ra csupán 2,6 g víz/g polimer érték adódott.

Ezt követően megmutattam, hogy hidrofil PVA-ból, illetve hidrofóbizált 1%BTS-PVA-ból készült filmek felületi morfológiája, érdessége, s ezáltal vízzel való nedvesíthetősége különböző mennyiségű (20–95 tömeg%), cellulózpor (0,02–0,15 mm) és mikrokristályos cellulóz (20 μm) 1:1 tömegarányú keverékéből álló „töltőanyag” hozzáadása révén gyakorlatilag tetszés szerint hangolható.

Statikus és dinamikus peremszögmérésekkel demonstráltam, hogy cellulózrészecskékkel történő érdesítés hatására a PVA-alapú, hidrofil filmek még hidrofilabbá ($\theta^* = 60,3^\circ \rightarrow 0^\circ$), az 1%BTS-PVA-alapú, hidrofób filmek pedig még inkább hidrofóbbá ($\theta^* = 97,4^\circ \rightarrow 168,2^\circ$) váltak. Különösen figyelemreméltó, hogy ≥ 60 tömeg% cellulóztartalomnál az 1%BTS-PVA-alapú filmek jelentős ($\Delta\theta > 80^\circ$) peremszög-hiszterézissel jellemezhető extrém víztaszító

($\theta^* > 150^\circ$), ún. parahidrofób karakterre tettek szert. Ez a csökkent nedvesedőképesség előnyös a nyújtott hatóanyag-leadás szempontjából, mivel a hidrofób jelleg gátolja a film gyors átnedvesedését és a hatóanyag hirtelen felszabadulását, hosszabb hatástartamot és egyenletesebb plazmakoncentrációt biztosítva ezzel.

Mivel az extrém víztaszító karakter megjelenése kémiai-energetikai és fizikai-geometriai feltételek egyidejű teljesüléséhez kötött, a ≥ 60 tömeg% cellulózzal adalékolt, 1%BTS-PVA-ból készült filmeknek kis energiájú, hierarchikusan érdes felülettel kell rendelkezniük. Ez a feltevés a mintákon végzett pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok, profilometriás és röntgen-mikrotomográfiás mérések eredményei, illetve a meghatározott felületi szabadenergia-értékek alapján beigazolódott. A profilometriás és mikro-CT-vizsgálatok alapján a cellulóztartalom növelésével a filmek felszíne fokozatosan érdesebbé és porózusabbá vált: a cellulózmentes, sima PVA-film mindössze $0,02 \pm 0,01 \mu\text{m}$ -es R_a -értékével szemben a 90 tömeg% cellulózzal adalékolt, parahidrofób 1%BTS-PVA10/CK90 filmre $26,6 \pm 1,2 \mu\text{m}$ -es R_a -érték adódott. Emellett SEM-felvételek is megerősítették a hierarchikusan strukturált, többszintű érdesség jelenlétét a felületen, amely a pórusos szerkezettel, az abban csapdázott levegővel és az alacsony lát-szögű felületi szabadenergiával (pl. $\gamma_{S,1\%BTS-PVA10/CK90}^{tot} = 1,7 \pm 0,7 \text{ mJ/m}^2$) társulva végső soron parahidrofób karakter kialakulásához vezetett.

Végezetül az összetétellel szabályozható nedvesedésű kompozit filmek hatóanyag-leadó rendszerekként történő alkalmazhatóságát is igazoltam *in vitro* körülmények között, modellhatóanyagként daganatellenes, antifibrotikus és antibiotikus hatással rendelkező mitomicin C (MMC) kemoterápiás szert használva. A várakozásoknak megfelelően a hatóanyag-leadás sebessége szoros összefüggést mutatott a minták nedvesedési tulajdonságaival: míg a PVA-alapú, hidrofil filmekből a hatóanyag közel teljes mennyisége (98–99%) gyorsan, 1–2 óra alatt felszabadult, addig a hidrofóbizált PVA-ból öntött, cellulózzal érdesített filmekből történő kioldódás jelentősen lelassult – már az 1%BTS-PVA40/CK60 minta ($\theta^* = 155,8^\circ$) esetén is jelentős hatóanyag-visszatartás volt megfigyelhető, 8 óra elteltével a beágyazott MMC-nek csupán ~49 %-a szabadult fel a dózisformából.

7. Summary

The application-oriented development of functional polymers represents one of the most rapidly advancing fields in modern materials science. Owing to their unique and tunable properties, these special materials have found use in a wide range of applications, including biomedicine (e.g., drug delivery systems), sensor technology (e.g., wearable sensors), energy storage (e.g., fuel cell components), and the fabrication of smart (e.g., self-healing) coatings and packaging materials – just to mention a few –, where conventional polymers would fail or underperform.

However, the development of such systems is often a demanding task, as the design and fabrication of new polymer structures with specific desired properties typically necessitate substantial expenditure of time and money. Consequently, it is recommended to select well-known and extensively studied polymers whose properties can be tuned in a relatively simple, rapid and cost-effective manner to meet end-user requirements.

Among such materials, poly(vinyl alcohol) (PVA) is one of the most prominent and promising candidates, as its biocompatibility and broad range of tunable physical and chemical properties make it an ideal base polymer for the fabrication of functional polymer systems.

Exploiting the reactivity provided by the free hydroxyl groups of PVA, the first part of this work focused on developing a homogeneous, single-component macromolecular system (denoted as PVA-CHO-NH₂-z) capable of local and autonomous self-healing at ambient conditions, using atmospheric moisture as an external stimulus. To impart dynamic self-healing ability, low concentrations ($z = 0.89\text{--}7.12\text{ mol\%}$) of 4-formylbenzoic acid and 3,4-diaminobenzoic acid – small molecules bearing formyl and amino groups capable of forming reversible imine linkages by reacting with each other – were introduced into PVA via a one-pot synthetic method based on Steglich esterification.

The success of the functionalisation, namely the presence of formyl and amino groups and the formation of imine linkages was confirmed by using ATR-FTIR spectroscopy. The absorption bands appearing in the $1640\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ region of the spectra indicated the presence of imine bonds; their integrated areas increased linearly with the nominal degree of functionalisation, suggesting a gradual increase in the cross-link density.

Thermal (DSC, TG) analysis and X-ray diffractometry (XRD) revealed that the incorporation of bulky substituents into the macromolecules had a pronounced effect on the polymer's thermal transitions (T_g , T_m), stability and crystallinity (X_c). The glass transition temperature (T_g) of PVA decreased from $65.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $35.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ with increasing extent of modification,

indicating the disruption of interchain hydrogen bonds by the bulky substituents and the consequent enhancement of chain mobility. Similarly, both the melting temperature (T_m , 195 °C $\rightarrow$ 170 °C) and the degree of crystallinity (X_c^{DSC} , 36% $\rightarrow$ 0%) – calculated from the heat of fusion values (ΔH_m) obtained by integrating the melting peaks – exhibited a decreasing trend. In addition, the appearance of an endothermic peak (T_{crd}) in the temperature range of 234–250 °C, whose intensity increased progressively with the nominal degree of functionalisation, was attributed to the cleavage of imine bonds and the subsequent rearrangement of the dynamic network.

Furthermore, the results of TG and XRD measurements (X_c^{XRD} , 37% $\rightarrow$ 8%) – consistent with the crystallinity values extracted from the DSC curves (X_c^{DSC} , 36% $\rightarrow$ 0%) and IR spectra (X_c^{FTIR} , 46% $\rightarrow$ 9%) – also showed that the extent of amorphization increased with higher levels of modification.

As a consequence of functionalisation, the samples' ability to retain water changed as well: the energy required to remove water (ΔH_{vap}) increased gradually with the nominal degree of functionalisation (39.3 kJ/mol $\rightarrow$ 45.5 kJ/mol), indicating that the denser structure of the cross-linked samples retained liquid more effectively than the looser matrix of the unmodified polymer.

The influence of functionalisation on the mechanical properties was assessed using uniaxial tensile testing. The results revealed that increasing the nominal degree of functionalisation led to a decrease in the tensile strength (34.46 MPa $\rightarrow$ 3.40 MPa) and Young's modulus (414.9 MPa $\rightarrow$ 3.44 MPa), and a concomitant increase in the elongation at break values (12.13% $\rightarrow$ 130.25%), indicating the gradual transformation of PVA from an initially brittle polymer into a softer, more viscoelastic material.

To demonstrate that even samples with low nominal degree of functionalisation possess excellent self-healing properties, the healing efficiency (η) of pristine PVA and the modified PVA-CHO-NH₂-1.78 sample was determined by conducting tensile tests. It was shown that owing to the dynamic imine linkages, the PVA-CHO-NH₂-1.78 sample made a full recovery, achieving 100% healing efficiency, whereas the pristine PVA – apart from minimal self-adhesion – exhibited no self-healing behaviour ($\eta \sim 28\%$).

The inner structural and surface changes during the healing process were studied by employing X-ray micro-computed tomography (micro-CT), digital microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The obtained images clearly showed that the bisected specimens, once wetted and rejoined, virtually fused together at room temperature within 24 hours: the

dynamic imine bonds present in the polymers enabled them to successfully restore their integrity, both in the bulk phase and on the surface.

In the second part of this work, PVA-based composite thin films were fabricated and their potential applicability for controlled drug delivery was tested. By varying their composition, the surface roughness, and thus the wettability of the films could be precisely adjusted across a wide range of contact angles (0–168°).

For the preparation of the drug delivery systems, the polymer serving as the matrix was first hydrophobised to varying extent using hexane-based silanization solutions containing different amounts of n-butyltrichlorosilane (BTS). The success of the hydrophobisation was confirmed by FTIR spectroscopy: the decrease in the intensity of the characteristic O–H stretching band (3550–3050 cm⁻¹) of PVA, together with the appearance of absorption bands corresponding to Si–O–C (~1200 cm⁻¹) and Si–C bonds (~800 cm⁻¹), clearly indicated the successful silanization of the polymer.

Gravimetric solubility tests revealed that even a moderate degree of hydrophobisation (~19%) was sufficient to significantly reduce the excellent water-solubility of PVA, while still maintaining adequate solubility in the 10 vol% ethanol–water solvent system employed for the preparation of free-standing films by solvent casting.

The hydrophilicity/hydrophobicity of the initial PVA and the one treated with a silanization solution containing 1 vol% BTS (1%BTS-PVA) was assessed by thermogravimetric analysis (TGA). The TGA results showed that silanization considerably reduced the hydrophilicity of PVA, which was supported by the calculated swelling capacities: the hydrophilic base polymer absorbed 37.5 g of water per gram of polymer, whereas the 1%BTS-PVA sample exhibited a markedly lower value of only 2.6 g of water per gram of polymer.

Subsequently, it was demonstrated that the surface morphology, roughness, and thus the wettability of the PVA and 1%BTS-PVA films could be tuned by incorporating varying amounts (20–95 wt%) of “filler” composed of a 1:1 mixture (by weight) of cellulose powder (0.02–0.15 mm) and microcrystalline cellulose (20 µm).

Static and dynamic contact angle measurements provided clear evidence that roughening the surface with cellulose particles rendered the PVA films more hydrophilic ($\theta^* = 60.3^\circ \rightarrow 0^\circ$), while the 1%BTS-PVA films became substantially more hydrophobic ($\theta^* = 97.4^\circ \rightarrow 168.2^\circ$). It was particularly noteworthy that when the cellulose content was moderate/high (≥ 60 wt%), the 1%BTS-PVA films exhibited extreme water-repellency (parahydrophobicity, $\theta^* > 150^\circ$) characterized by a large contact angle hysteresis ($\Delta\theta > 80^\circ$). Such reduced wettability is beneficial for sustained drug release, as a parahydrophobic surface impedes rapid water

penetration and prevents the initial burst release of the drug, resulting in a more prolonged therapeutic effect and a more consistent plasma concentration.

Since extreme water-repellency can be achieved only if two key conditions – low surface energy (chemical criterion) and dual-scale, i.e., hierarchical roughness (geometric criterion) – are met, the 1%BTS-PVA films with ≥ 60 wt% cellulose content must possess a surface that satisfies both requirements simultaneously. This assumption was confirmed by scanning electron microscopy (SEM), contact profilometry and X-ray microtomography (micro-CT), as well as by surface energy values calculated from contact angles. The results of profilometric and micro-CT measurements showed that increasing the cellulose content gradually enhanced the roughness and porosity of the films: the cellulose-free PVA sample displayed a low ($0.02 \pm 0.01 \mu\text{m}$) arithmetic mean roughness (R_a) value typical of very smooth surfaces, while the parahydrophobic 1%BTS-PVA10/CK90 composite film containing 90 wt% cellulose had a higher R_a value ($26.6 \pm 1.2 \mu\text{m}$) indicating a much more coarse and textured surface. Furthermore, SEM images confirmed the presence of a hierarchically structured, porous, air-trapping surface, which, in combination with low apparent surface free energy ($\gamma_{s,1\%BTS-PVA10/CK90}^{tot} = 1.7 \pm 0.7 \text{ mJ/m}^2$), gave rise to the extremely water-repellent, i.e., parahydrophobic nature of the film.

Finally, *in vitro* dissolution tests were conducted to predict the *in vivo* drug release behaviour of the composite films with composition-dependent wettability, using mitomycin C (MMC) – an antineoplastic, antifibrotic, antibiotic, moderately water-soluble, antiproliferative bifunctional alkylating agent – as a model drug. As anticipated, the drug release kinetics were closely tied to the wettability of the surface of the films. For the hydrophilic, PVA-based samples, 98–99% of the drug was liberated over a two-hour period, whereas the release rate of MMC from the hydrophobised, cellulose-roughened 1%BTS-PVA films was significantly reduced. For instance, even at moderate cellulose loadings, a substantially prolonged retention time was observed; in the case of the 1%BTS-PVA40/CK60 film ($\theta^* = 155.8^\circ$) releasing only 49% of the embedded MMC took up to 8 hours.

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt szeretnék köszönetet mondani Prof. Dr. Kónya Zoltánnak, az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, valamint Prof. Dr. Tóth Ágotának, a Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék vezetőjének, hogy lehetővé tették számomra, hogy doktori kutatómunkámat e tanszékeken végezhessem.

Köszönet illeti témavezetőimet, Prof. Dr. Kukovecz Ákost és Dr. Janovák Lászlót, hogy doktori munkám során hasznos szakmai tanácsokkal láttak el.

Köszönettel tartozom az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, valamint a Kolloidok és Nanoszerkezetek Kutatócsoport valamennyi volt és jelenlegi munkatársának a mindennapi munkavégzés során nyújtott segítségükért.

Külön szeretném megköszönni Prof. Dr. Tóth Ágotának – mint a Kémia Doktori Iskola vezetőjének –, hogy a doktori képzés során mindig készséggel állt rendelkezésemre a felmerült adminisztratív nehézségek leküzdése érdekében.

Végül, hatalmas elismerés illeti családomat az évek során tanúsított támogatásért és türelméért.

Irodalomjegyzék

- [1] G. Marosi, Funkcionális polimer rendszerek, technológiák – evolúció, *Magy. Kém. Foly.* 129 (2023) 7–14.
- [2] D. Szabó, L. Janovák, M.M. Abdelghafour, T. Takács, M. Csanády Jr., G. Spengler, L. Szakács, M. Csanády, L. Rovó, Új minimálinvazív kezelési lehetőségek jó- és rosszindulatú fül-orr-gégészeti betegségekben nanoszerkezetű hatóanyag-leadó rendszerek alkalmazásával, *Orv. Hetil.* 165 (2024) 370–378.
- [3] W.B. Jensen, The Origin of the Polymer Concept, *J. Chem. Educ.* 85 (2008) 624–625.
- [4] H. Staudinger, J. Fritsch, Über die Hydrierung des Kautschuks und über seine Konstitution, *Helv. Chim. Acta* 5 (1922) 785–806.
- [5] H. Staudinger, Über die Konstitution des Kautschuks, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 57 (1924) 1203–1208.
- [6] 'macromolecule' in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 5th ed. International Union of Pure and Applied Chemistry; 2025.
- [7] 'polymer' in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 5th ed. International Union of Pure and Applied Chemistry; 2025.
- [8] P.C. Hiemenz, T. Lodge, *Polymer chemistry*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [9] B. Pukánszky, J. Móczó, *Műanyagok*, Typotex Kiadó, Budapest, 2011.
- [10] R.J. Young, P.A. Lovell, *Introduction to polymers*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, 2011.
- [11] 'plastic' in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 5th ed. International Union of Pure and Applied Chemistry; 2025.
- [12] C.E. Carraher Jr., *Introduction to polymer chemistry*, 4th ed., CRC Press, 2017.
- [13] T. Tábi, Tények és tévhitek a biopolimerekkel kapcsolatban – 1. rész, *Polimerek* 7 (2021) 298–301.
- [14] T. Czvikovszky, P. Nagy, J. Gaál, *A polimertechnika alapjai*, BME Gépészmérnöki Kar, Budapest, 2013.
- [15] B. Iván, Makromolekuláris építészeti funkciók polimerekkel, *Magy. Kém. Foly.* 122 (2016) 5–12.
- [16] M. Gomes, H. Azevedo, P. Malafaya, S. Silva, J. Oliveira, G. Silva, R.S. João Mano, R. Reis, Natural polymers in tissue engineering applications, in: *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*, Elsevier Inc., 2013: pp. 385–425.
- [17] Enrique. Saldivar-Guerra, Eduardo. Vivaldo-Lima, Introduction to polymers and polymer types, in: *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2013: pp. 3–14.
- [18] C.W.H. Rajawasam, O.J. Dodo, M.A.S.N. Weerasinghe, I.O. Raji, S. V. Wanasinghe, D. Konkolewicz, N. De Alwis Watuthanthrige, Educational series: Characterizing crosslinked polymer networks, *Polym. Chem.* 15 (2024) 219–247.

- [19] M.A.S.N. Weerasinghe, O.J. Dodo, C.W.H. Rajawasam, I.O. Raji, S. V. Wanasinghe, D. Konkolewicz, N. De Alwis Watuthanthrige, Educational series: Turning monomers into crosslinked polymer networks, *Polym. Chem.* 14 (2023) 4503–4514.
- [20] S. Tang, B.M. Richardson, K.S. Anseth, Dynamic covalent hydrogels as biomaterials to mimic the viscoelasticity of soft tissues, *Prog. Mater. Sci.* 120 (2021) 100738.
- [21] Q. Zhu, M. Saeed, R. Song, T. Sun, C. Jiang, H. Yu, Dynamic covalent chemistry-regulated stimuli-activatable drug delivery systems for improved cancer therapy, *Chin. Chem. Lett.* 31 (2020) 1051–1059.
- [22] G. Odian, *Principles of polymerization*, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2004.
- [23] G. Bodor, Polimerek kristályosságának vizsgálata a kristályos részecskénagyság függvényében, *Kémiai Közlemények* 27 (1967) 279–322.
- [24] T. Moritani, K. Kajitani, Functional modification of poly(vinyl alcohol) by copolymerization: 1. Modification with carboxylic monomers, *Polymer* 38 (1997) 2933–2945.
- [25] A. Karewicz, Polymeric and liposomal nanocarriers for controlled drug delivery, in: *Biomaterials for Bone Regeneration: Novel Techniques and Applications*, Elsevier Ltd, 2014: pp. 351–373.
- [26] Y. Lei, L. Liu, C.A. Scholes, S.E. Kentish, Crosslinked PVA based polymer coatings with shear-thinning behaviour and ultralow hydrogen permeability to prevent hydrogen embrittlement, *Int. J. Hydrogen Energy* 54 (2024) 947–954.
- [27] L. Liu, M. Wei, H. Li, Y. Chen, Y. Jiang, T. Ju, Z. Lu, G. Mu, L. Cai, D. Min, Y. Xie, J. Li, S. Xiao, Polyvinyl alcohol solvent-free adhesives for biomass bonding via rapid water activation and heat treatment, *Green Chem.* 26 (2024) 11873–11884.
- [28] K. Li, X. Li, C. Li, Y. Shen, D. Wang, Cross-linked polyvinyl alcohol modified by aziridine cross-linker for effective paper sizing, *Prog. Org. Coat.* 161 (2021) 106482.
- [29] W. Chen, S. Zhu, Y. Gu, F. Xiong, H. Lu, X. Wu, Z. Qin, S. Deng, B.R. Yang, Polyvinyl alcohol/sodium alginate hybrid materials with high conductivity and transparency performance for woven electrode fibers, *Compos. Sci. Technol.* 261 (2025) 110989.
- [30] N. Asthana, K. Pal, A.A.A. Aljabali, M.M. Tambuwala, F.G. de Souza, K. Pandey, Polyvinyl alcohol (PVA) mixed green-clay and aloe vera based polymeric membrane optimization: Peel-off mask formulation for skin care cosmeceuticals in green nanotechnology, *J. Mol. Struct.* 1229 (2021) 129592.
- [31] W. Zhang, A. Khan, P. Ezati, R. Priyadarshi, M.A. Sani, N.B. Rathod, G. Goksen, J.W. Rhim, Advances in sustainable food packaging applications of chitosan/polyvinyl alcohol blend films, *Food Chem.* 443 (2024) 138506.
- [32] M.H. Tai, H.S. Thiam, S.F. Tee, Y.S. Lim, L.H. Saw, S.O. Lai, Self-healing sulfonated poly(ether ether ketone)/polyvinyl alcohol membrane reinforced with sulfonated silica for direct methanol fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy* 104 (2025) 487–495.
- [33] G. Rivera-Hernández, M. Antunes-Ricardo, P. Martínez-Morales, M.L. Sánchez, Polyvinyl alcohol based-drug delivery systems for cancer treatment, *Int. J. Pharm.* 600 (2021) 120478.

- [34] M.C. Gutiérrez, Z.Y. García-Carvajal, M. Jobbágy, F. Rubio, L. Yuste, F. Rojo, M.L. Ferrer, F. Del Monte, Poly(vinyl alcohol) scaffolds with tailored morphologies for drug delivery and controlled release, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 3505–3513.
- [35] Y. Liu, X. Ren, Y. Zheng, M. Yin, M. Zuo, Fabrication of liquid antibacterial wound dressing with flexible mechanical properties based on polyvinyl alcohol/xanthan gum, *Mater. Des.* 257 (2025) 114503.
- [36] Y. Guo, S. Wang, H. Wang, D. Zhang, L. Shen, X. Han, X. Zhao, B. Guo, Z. Deng, Fast-crosslinking, shape-adaptable, conductive, and dual-antibacterial hydrogels based on oxidized dextran and polyvinyl alcohol- ϵ -polylysine for infected skeletal muscle healing, *Carbohydr. Polym.* 370 (2025) 124382.
- [37] *Polyvinyl alcohol market size, share, trend and forecast 2035*.
<https://www.chemanalyst.com/industry-report/polyvinyl-alcohol-market-2852>
 (accessed January 9, 2026).
- [38] C.M. Hassan, N.A. Peppas, Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods, in: *Advances in polymer science*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2000: pp. 37–65.
- [39] S. Aruldass, V. Mathivanan, A.R. Mohamed, C.T. Tye, Factors affecting hydrolysis of polyvinyl acetate to polyvinyl alcohol, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103238.
- [40] C.C. DeMerlis, D.R. Schoneker, Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA), *Food Chem. Toxicol.* 41 (2003) 319–326.
- [41] M.L. Hallensleben, R. Fuss, F. Mummy, Polyvinyl compounds, others, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem* (2015) 1–23.
- [42] V. Mathivanan, Study on hydrolysis of polyvinyl acetate to polyvinyl alcohol, 2018.
- [43] M. Krumova, D. López, R. Benavente, C. Mijangos, J.M. Pereña, Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol), *Polymer* 41 (2000) 9265–9272.
- [44] H. Awada, C. Daneault, Chemical modification of poly (vinyl alcohol) in water, *Appl. Sci.* 5 (2015) 840–850.
- [45] S. Moulay, Review: Poly(vinyl alcohol) functionalizations and applications, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 54 (2015) 1289–1319.
- [46] X. Tang, S. Alavi, Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability, *Carbohydr. Polym.* 85 (2011) 7–16.
- [47] H. Adelnia, R. Ensandoost, S. Shebbrin Moonshi, J.N. Gavgani, E.I. Vasafi, H.T. Ta, Freeze/thawed polyvinyl alcohol hydrogels: Present, past and future, *Eur. Polym. J.* 164 (2022) 110974.
- [48] G. Bodor, *A polimerek szerkezete*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982.
- [49] A. Khalyavina, L. Häußler, A. Lederer, Effect of the degree of branching on the glass transition temperature of polyesters, *Polymer* 53 (2012) 1049–1053.
- [50] L.E. Nielsen, Cross-linking—effect on physical properties of polymers, *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* 3 (1969) 69–103.

- [51] E. Wolfram, *Kolloidika II/2.*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1990.
- [52] L. Pék, *Anyagszerkezetten és anyagvizsgálat*, Nyugat-magyarországi Egyetem Kiadó, Szombathely, 2015.
- [53] ISO 527-1:2019 - *Plastics — Determination of tensile properties — Part 1: General principles*. <https://www.iso.org/standard/527-1> (accessed January 9, 2026).
- [54] R.B. Seymour, C.E. Carraher Jr., Mechanical properties of polymers, in: *Structure—Property Relationships in Polymers*, Springer, Boston, MA, Boston, MA, 1984: pp. 57–72.
- [55] E.J. Clark, Molecular and microstructural factors affecting mechanical properties of polymeric cover plate materials, (1985).
- [56] R. Benavente, C. Mijangos, J.M. Perena, M. Krumova, D. López, Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol), *Polymer* 41 (2000) 9265–9272.
- [57] R. Rudra, V. Kumar, P.P. Kundu, Acid catalysed cross-linking of poly vinyl alcohol (PVA) by glutaraldehyde: Effect of crosslink density on the characteristics of PVA membranes used in single chambered microbial fuel cells, *RSC Adv.* 5 (2015) 83436–83447.
- [58] F. Ávila-Salas, A. Marican, S. Pinochet, G. Carreño, O. Valdés, B. Venegas, W. Donoso, G. Cabrera-Barjas, S. Vijayakumar, E.F. Durán-Lara, Film dressings based on hydrogels: Simultaneous and sustained-release of bioactive compounds with wound healing properties, *Pharmaceutics* 11 (2019) 447.
- [59] S.R. Stauffer, N.A. Peppas, Poly(vinyl alcohol) hydrogels prepared by freezing-thawing cyclic processing, *Polymer* 33 (1992) 3932–3936.
- [60] T. Fukumori, T. Nakaoki, High-tensile-strength polyvinyl alcohol films prepared from freeze/thaw cycled gels, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014).
- [61] I.M. Ward, *Mechanical properties of solid polymers*, 2nd ed., Wiley, 1983.
- [62] R.K. Tubbs, H.K. Inskip, P.M. Subramanian, Relationships between structure and properties of polyvinyl alcohol and vinyl alcohol copolymers, in: *Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol*, Society of Chemical Industry, London, 1968: pp. 88–103.
- [63] G. Baschek, G. Hartwig, F. Zahradnik, Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures, *Polymer* 40 (1999) 3433–3441.
- [64] R. Zelkó, *Amorf polimer segédanyagok fizikai öregedésének hatása a gyógyszerforma fizikai stabilitására*, Akadémiai nagydoktori mű, Semmelweis Egyetem, 2007.
- [65] L. Li, X. Xu, L. Liu, P. Song, Q. Cao, Z. Xu, Z. Fang, H. Wang, Water governs the mechanical properties of poly(vinyl alcohol), *Polymer* 213 (2021) 123330.
- [66] E. Földes, *Fizikai tényezők szerepe a polimerek adalékanyagainak hatékonyságában*, Akadémiai nagydoktori mű, MTA Kémiai Kutatóközpont, 2005.
- [67] B.A. Miller-Chou, J.L. Koenig, A review of polymer dissolution, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1223–1270.

- [68] A. Eckelt, J. Eckelt, B. Wolf, Solubility of polymers, in: *Encyclopedia of polymer science and technology*, John Wiley & Sons, Inc, 2011: pp. 1–37.
- [69] S.K. Mallapragada, N.A. Peppas, Dissolution mechanism of semicrystalline poly(vinyl alcohol) in water, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 34 (1996) 1339–1346.
- [70] F. Liu, Y. Zhang, X. Xiao, Y. Cao, W. Jiao, H. Bai, L. Yu, Q. Duan, Effects of polyvinyl alcohol content and hydrolysis degree on the structure and properties of extruded starch-based foams, *Chem. Eng. J.* 472 (2023) 144959.
- [71] G. Belletti, G. Ronconi, V. Mazzanti, E. Buratti, L. Marchi, G. Sotgiu, M. Calosi, F. Mollica, M. Bertoldo, Morphology and mechanical properties of poly (vinyl alcohol)/poly (lactic acid) blend films prepared from aqueous dispersions, *Macromol. Mater. Eng.* 309 (2023) 2300237.
- [72] D.N. Schulz, A.O. Patil, Functional polymers: An overview, in: *Functional polymers: Modern synthetic methods and novel structures*, 1st ed., American Chemical Society, Washington, DC, 1998: pp. 1–14.
- [73] G. Kasza, *Lineáris és elágazó szerkezetű funkciós polimerek előállítása élő polimerizációval és kémiai módosítással*, Doktori dolgozat, ELTE TTK, 2017.
- [74] M.A. Gauthier, M.I. Gibson, H.-A. Klok, Synthesis of functional polymers by post-polymerization modification, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 48–58.
- [75] V. V Korshak, The synthesis of polymers by modification methods, *Russ. Chem. Rev.* 49 (1980) 1135–1148.
- [76] F.G. Thorpe, Chemical modification of preformed polymers, in: *New methods of polymer synthesis*, Springer, Dordrecht, 1991: pp. 138–161.
- [77] L.A. Bultema, X. Huang, D.D. Brauer, P. Theato, Polymer functionalization, in: *Functional polymers. Polymers and polymeric composites: A reference series*, Springer, Cham, 2019: pp. 53–103.
- [78] S. Munawar, A.F. Zahoor, S.M. Hussain, S. Ahmad, A. Mansha, B. Parveen, K.G. Ali, A. Irfan, Steglich esterification: A versatile synthetic approach toward the synthesis of natural products, their analogues/derivatives, *Heliyon* 10 (2024) e23416.
- [79] A. Jordan, K.D. Whymark, J. Sydenham, H.F. Sneddon, A solvent-reagent selection guide for Steglich-type esterification of carboxylic acids, *Green Chem.* 23 (2021) 6405–6413.
- [80] T.D. Martins, M.T. Viciosa, M.B. Oliveira, A. Fernandes, J.F. Mano, C. Baleizão, J.P.S. Farinha, Reversible imine crosslinking in waterborne self-healing polymer coatings, *Prog. Org. Coat.* 180 (2023) 107552.
- [81] X. Wan, T. Xu, Water-assisted self-healing of polymeric materials, *Eur. Polym. J.* 217 (2024) 113310.
- [82] S. Wang, M.W. Urban, Self-healing polymers, *Nat. Rev. Mater.* 5 (2020) 562–583.
- [83] B. Willocq, F. Khelifa, J. Odent, V. Lemaure, Y. Yang, P. Leclère, J. Cornil, P. Dubois, M.W. Urban, J.-M. Raquez, Mechanistic insights on spontaneous moisture-driven healing of urea-based polyurethanes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 46176–46182.

- [84] S. Islam, G. Bhat, Progress and challenges in self-healing composite materials, *Mater. Adv.* 2 (2021) 1896–1926.
- [85] B.J. Blaiszik, S.L.B. Kramer, S.C. Olugebefola, J.S. Moore, N.R. Sottos, S.R. White, Self-healing polymers and composites, *Annu. Rev. Mater. Res.* 40 (2010) 179–211.
- [86] B. Li, P.F. Cao, T. Saito, A.P. Sokolov, Intrinsically self-healing polymers: From mechanistic insight to current challenges, *Chem. Rev.* 123 (2023) 701–735.
- [87] J.C. Cremaldi, B. Bhushan, Bioinspired self-healing materials: Lessons from nature, *Beilstein J. Nanotechnol.* 9 (2018) 907–935.
- [88] Y. Yang, X. Ding, M.W. Urban, Chemical and physical aspects of self-healing materials, *Prog. Polym. Sci.* 49 (2015) 34–59.
- [89] Y. Yang, M.W. Urban, Self-healing polymeric materials, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7446–7467.
- [90] S. V. Wanasinghe, O.J. Dodo, D. Konkolewicz, Dynamic bonds: adaptable timescales for responsive materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* 61 (2022) e202206938.
- [91] S. Samanta, S. Kim, T. Saito, A.P. Sokolov, Polymers with dynamic bonds: Adaptive functional materials for a sustainable future, *J. Phys. Chem. B* 125 (2021) 9389–9401.
- [92] Y. Jin, C. Yu, R.J. Denman, W. Zhang, Recent advances in dynamic covalent chemistry, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 6634–6654.
- [93] V. Zhang, B. Kang, J. V. Accardo, J.A. Kalow, Structure–reactivity–property relationships in covalent adaptable networks, *J. Am. Chem. Soc.* 144 (2022) 22358–22377.
- [94] G. Bánhegyi, Mechanikai úton recikálható gyanták és elasztomerek, *Műanyagipari Szemle* (2023) 43–48.
- [95] I. Hermecz, Z. Török, Dinamikus kombinatorikus kémia, *Magy. Kém. Foly.* 111 (2005) 185–193.
- [96] M. Hayashi, Implantation of recyclability and healability into cross-linked commercial polymers by applying the vitrimer concept, *Polymers* 2020, Vol. 12, Page 1322 12 (2020) 1322.
- [97] M.K. McBride, B.T. Worrell, T. Brown, L.M. Cox, N. Sowan, C. Wang, M. Podgorski, A.M. Martinez, C.N. Bowman, Enabling applications of covalent adaptable networks, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 10 (2019) 175–198.
- [98] C.L. He, F.C. Liang, L. Veeramuthu, C.J. Cho, J.S. Benas, Y.R. Tzeng, Y.L. Tseng, W.C. Chen, A. Rwei, C.C. Kuo, Super tough and spontaneous water-assisted autonomous self-healing elastomer for underwater wearable electronics, *Adv. Sci.* 8 (2021) 2102275.
- [99] P. Taynton, K. Yu, R.K. Shoemaker, Y. Jin, H.J. Qi, W. Zhang, Heat- or water-driven malleability in a highly recyclable covalent network polymer, *Adv. Mater.* 26 (2014) 3938–3942.
- [100] P. Chakma, D. Konkolewicz, Dynamic Covalent Bonds in Polymeric Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58 (2019) 9682–9695.

- [101] M. Ciaccia, S. Di Stefano, Mechanisms of imine exchange reactions in organic solvents, *Org. Biomol. Chem.* 13 (2015) 646–654.
- [102] A. Liguori, M. Hakkarainen, Designed from biobased materials for recycling: Imine-based covalent adaptable networks, *Macromol. Rapid Commun.* 43 (2022) 2100816.
- [103] M. Ciaccia, R. Cacciapaglia, P. Mencarelli, L. Mandolini, S. Di Stefano, Fast transimination in organic solvents in the absence of proton and metal catalysts. A key to imine metathesis catalyzed by primary amines under mild conditions, *Chem. Sci.* 4 (2013) 2253–2261.
- [104] A. Chao, I. Negulescu, D. Zhang, Dynamic covalent polymer networks based on degenerative imine bond exchange: Tuning the malleability and self-healing properties by solvent, *Macromolecules* 49 (2016) 6277–6284.
- [105] S.K. Schoustra, V. Asadi, M.M.J. Smulders, Probing the solubility of imine-based covalent adaptable networks, *ACS Appl. Polym. Mater.* 6 (2024) 79–89.
- [106] R. Hajj, A. Duval, S. Dhers, L. Avérous, Network design to control polyimine vitrimer properties: Physical versus chemical approach, *Macromolecules* 53 (2020) 3796–3805.
- [107] S. Yang, S. Park, S. Kim, S.-K. Kim, Vitrimer with dynamic imine bonds as a solid-state electrolyte for lithium metal batteries, *Mater. Today Energy* 45 (2024) 101690.
- [108] B. Spitzbarth, *Applications of dynamic covalent bonds in chemical reaction networks*, Doktorij dolgozat, Delft University of Technology, 2024.
- [109] T. Jiao, G. Wu, Y. Zhang, L. Shen, Y. Lei, C.Y. Wang, A.C. Fahrenbach, H. Li, Self-assembly in water with N-substituted imines, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 18350–18367.
- [110] F. García, J. Pelss, H. Zuilhof, M.M.J. Smulders, Multi-responsive coordination polymers utilising metal-stabilised, dynamic covalent imine bonds, *Chem. Commun.* 52 (2016) 9059–9062.
- [111] S.K. Schoustra, J.A. Dijkman, H. Zuilhof, M.M.J. Smulders, Molecular control over vitrimer-like mechanics—tunable dynamic motifs based on the Hammett equation in polyimine materials, *Chem. Sci.* 12 (2021) 293–302.
- [112] Y. Liu, Z. Tang, J. Chen, J. Xiong, D. Wang, S. Wang, S. Wu, B. Guo, Tuning the mechanical and dynamic properties of imine bond crosslinked elastomeric vitrimers by manipulating the crosslinking degree, *Polym. Chem.* 11 (2020) 1348–1355.
- [113] M.E. Belowich, J.F. Stoddart, Dynamic imine chemistry, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 2003–2024.
- [114] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, Nucleophilic substitution at C=O with loss of carbonyl oxygen, in: *Organic Chemistry*, Oxford University Press Inc., New York, 2001.
- [115] Y. Yuan, H. Chen, L. Jia, X. Lu, S. Yan, J. Zhao, S. Liu, Aromatic polyimine covalent adaptable networks with superior water and heat resistances, *Eur. Polym. J.* 187 (2023) 111912.
- [116] R.W. Layer, The chemistry of imines, *Chem. Rev.* 63 (1963) 489–510.

- [117] I. Bertóti, G. Marosi, A. Tóth, *Műszaki felülettudomány és orvosi biológiai alkalmazásai*, B+V Kiadó, Budapest, 2003.
- [118] S.J. Ebbens, *Chemical and electrical modification of polypropylene surfaces*, Doktori dolgozat, Durham University, 2000.
- [119] M. Ozdemir, C.U. Yurteri, H. Sadikoglu, Physical polymer surface modification methods and applications in food packaging polymers, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 39 (1999) 457–477.
- [120] S.K. Nemani, R.K. Annavarapu, B. Mohammadian, A. Raiyan, J. Heil, M.A. Haque, A. Abdelaal, H. Sojoudi, Surface modification of polymers: Methods and applications, *Adv. Mater. Interfaces* 5 (2018) 1801247.
- [121] L.S. Penn, H. Wang, Chemical modification of polymer surfaces: A review, *Polym. Adv. Technol.* 5 (1994) 809–817.
- [122] A.B.Á. Csanády, E. Kálmán, G. Konczos, *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 2009.
- [123] C.L. Bagwell, D.M.L. Leonard, J.P. Griffiths, M.G. Moloney, N.J. Stratton, D.P. Travers, Post-polymerization modification of materials using diaryldiazomethanes: Changes to surface macroscopic properties, *Macromol. React. Eng.* 8 (2014) 170–180.
- [124] J.N. Cabrera, M.M. Ruiz, M. Fascio, N. D’Accorso, R. Minchev, P. Dubois, L. Lizarraga, R.M. Negri, Increased surface roughness in polydimethylsiloxane films by physical and chemical methods, *Polymers (Basel)* 9 (2017) 331.
- [125] Y. Xie, C.A.S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai, Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 41 (2010) 806–819.
- [126] A. Norström, *Adsorption of silane coupling agents on glass fibre surfaces*, Doktori dolgozat, Åbo Akademi University, 2019.
- [127] M.B. Sands, V. Subramanian, G. Mao, Thermal characterization of the interaction of silanes with a dihydroxy vulcanized fluoroelastomer, in: K.L. Mittal (Ed.), *Silanes and other coupling agents*, 1st ed., CRC Press, London, 2007: pp. 49–66.
- [128] F. Ahangaran, A.H. Navarchian, Recent advances in chemical surface modification of metal oxide nanoparticles with silane coupling agents: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 286 (2020) 102298.
- [129] E.P. Plueddemann, *Silane coupling agents*, 2nd ed., Springer, New York, 1991.
- [130] N. Adányi, *Immun- és bakteriális szenzorok fejlesztése optikai hullámvezető fénymódus-spektroszkópiai detektálással, és alkalmazásuk az élelmiszerbiztonság, valamint a környezetvédelem területén*, Akadémiai nagydoktori mű, Központi Környezet- és Élelmiszer-tudományi Kutatóintézet, 2014.
- [131] A.Y. Fadeev, T.J. McCarthy, Self-assembly is not the only reaction possible between alkyltrichlorosilanes and surfaces: Monomolecular and oligomeric covalently attached layers of dichloro- and trichloroalkylsilanes on silicon, *Langmuir* 16 (2000) 7268–7274.
- [132] L. Gao, T.J. McCarthy, A perfectly hydrophobic surface ($\theta_A/\theta_R = 180^\circ/180^\circ$), *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 9052–9053.

- [133] S. Gilles, *Chemical modification of silicon surfaces for the application in soft lithography*, Jülich, 2007.
- [134] U. Jönsson, G. Olofsson, M. Malmqvist, I. Rönnberg, Chemical vapour deposition of silanes, *Thin Solid Films* 124 (1985) 117–123.
- [135] C.-H. Xue, S.-T. Jia, J. Zhang, J.-Z. Ma, Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: An overview, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 11 (2010) 033002.
- [136] P.N. Manoudis, I. Karapanagiotis, Modification of the wettability of polymer surfaces using nanoparticles, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 331–338.
- [137] N. Bisht, J. Vishwakarma, S. Jaiswal, P. Kumar, A.K. Srivastava, C. Dhand, N. Dwivedi, Synergizing chemistry: Unveiling the potential of hybrid fillers for enhanced performance in shape memory polymers, *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 8 (2025) 7.
- [138] H.W. Toh, D.W.Y. Toong, J.C.K. Ng, V. Ow, S. Lu, L.P. Tan, P.E.H. Wong, S. Venkatraman, Y. Huang, H.Y. Ang, Polymer blends and polymer composites for cardiovascular implants, *Eur. Polym. J.* 146 (2021) 110249.
- [139] R. Salles Kurusu, *Polymer blending as a surface modification technique to alter the wettability of hydrophobic electrospun mats*, Doktori dolgozat, Université du Québec, 2016.
- [140] E.F. Hansen, M.R. Derrick, M.R. Schilling, R. Garcia, The effects of solution application on some mechanical and physical properties of thermoplastic amorphous polymers used in conservation: Poly(vinyl acetate)s, *J. Am. Inst. Conserv.* 30 (1991) 203–213.
- [141] U. Siemann, Solvent cast technology – a versatile tool for thin film production, in: *Scattering methods and the properties of polymer materials. Progress in colloid and polymer science*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005: pp. 1–14.
- [142] E. Wolfram, Folyadékadhézió és nedvesedés kis energiájú szilárd felületeken, *Kémiai Közlemények* 27 (1967) 383–461.
- [143] E. Wolfram, Kontakt nedvesedés, in: *A Kémia újabb eredményei*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1971: pp. 9–130.
- [144] F. Szántó, A szilárd-folyadék határfelület, in: *A kolloidkémia alapjai*, Gondolat, Budapest, 1987: pp. 72–114.
- [145] Á. Detrich, *Nanoszerkezetű bevonatok előállítása és jellemzése*, Doktori dolgozat, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2013.
- [146] K. Koch, W. Barthlott, Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials, *Philos. Trans. R. Soc. A* 367 (2009) 1487–1509.
- [147] F. Rupp, R.A. Gittens, L. Scheideler, A. Marmur, B.D. Boyan, Z. Schwartz, J. Geis-Gerstorfer, A review on the wettability of dental implant surfaces I: Theoretical and experimental aspects, *Acta Biomater.* 10 (2014) 2894–2906.
- [148] T. Huhtamäki, X. Tian, J.T. Korhonen, R.H.A. Ras, Surface-wetting characterization using contact-angle measurements, *Nat. Protoc.* 13 (2018) 1521–1538.
- [149] P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of colloid and surface chemistry*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, 1997.

- [150] H.J. Butt, J. Liu, K. Koynov, B. Straub, C. Hinduja, I. Roismann, R. Berger, X. Li, D. Vollmer, W. Steffen, M. Kappl, Contact angle hysteresis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 59 (2022).
- [151] A. Marmur, A guide to the equilibrium contact angles maze, in: *Contact angle, wettability and adhesion*, 1st ed., CRC Press, London, 2009: pp. 3–18.
- [152] E. Wolfram, Nedvesedés és folyadékadhézió, in: *Értekezések-émlékezések*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1982.
- [153] C.W. Extrand, Y. Kumagai, Liquid drops on an inclined plane: The relation between contact angles, drop shape, and retentive force, *J. Colloid Interface Sci.* 170 (1995) 515–521.
- [154] C.W. Extrand, A.N. Gent, Retention of liquid drops by solid surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 138 (1990) 431–442.
- [155] P.N. Manoudis, I. Karapanagiotis, Modification of the wettability of polymer surfaces using nanoparticles, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 331–338.
- [156] R. Hensel, *Robust omniphobic surfaces by mimicking the springtail skin morphology*, Doktori dolgozat, Technische Universität Dresden, 2014.
- [157] A. Marmur, C. Della Volpe, S. Siboni, A. Amirfazli, J.W. Drelich, Contact angles and wettability: Towards common and accurate terminology, *Surf. Innov.* 5 (2017) 3–8.
- [158] A. Marmur, Thermodynamic aspects of contact angle hysteresis, *Adv. Colloid Interface Sci.* 50 (1994) 121–141.
- [159] H.B. Eral, D.J.C.M. 't Mannetje, J.M. Oh, Contact angle hysteresis: A review of fundamentals and applications, *Colloid Polym. Sci.* 291 (2013) 247–260.
- [160] R.N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988–994.
- [161] R.N. Wenzel, Surface roughness and contact angle, *J. Phys. Chem.* 53 (1949) 1466–1467.
- [162] E.Yu. Bormashenko, Superhydrophobicity and superoleophobicity: The Wenzel and Cassie wetting regimes, in: *Physics of wetting: Phenomena and applications of fluids on surfaces*, De Gruyter, Berlin, Boston, 2017: pp. 177–200.
- [163] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, Special interfaces, in: *Capillarity and wetting phenomena*, 1st ed., Springer, New York, 2004: pp. 215–259.
- [164] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 546–551.
- [165] E. Wolfram, *Kolloidika I.*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1980.
- [166] X.M. Li, D. Reinhoudt, M. Crego-Calama, What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces, *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 1350–1368.
- [167] A.V. Rao, S.S. Lathe, C. Kappenstein, V. Ganesan, M.C. Rath, S.N. Sawant, Wetting behavior of high energy electron irradiated porous superhydrophobic silica films, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 3027–3032.

- [168] C.R. Szczepanski, F. Guittard, T. Darmanin, Recent advances in the study and design of parahydrophobic surfaces: From natural examples to synthetic approaches, *Adv. Colloid Interface Sci.* 241 (2017) 37–61.
- [169] S. Parvate, P. Dixit, S. Chattopadhyay, Superhydrophobic surfaces: Insights from theory and experiment, *J. Phys. Chem. B* 124 (2020) 1323–1360.
- [170] E. Celia, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, Recent advances in designing superhydrophobic surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 402 (2013) 1–18.
- [171] W. Barthlott, Z. Cerman, A.K. Stosch, Der Lotus-Effekt: Selbstreinigende Oberflächen und ihre Übertragung in die Technik, *Biol. Unserer Zeit* 34 (2004) 290–296.
- [172] L. Janovák, Á. Deák, L. Mérai, S.P. Tallósy, I. Dékány, Öntisztuló felületek alkalmazása szerves anyagok eliminálására, ill. biológiai rendszerek ártalmatlanítására, *Magy. Kém. Foly.* 125 (2019) 83–90.
- [173] Z. Hegedűs, A lótosz és a virágok vetélkedése, *Ars Naturae* 5–6 (2015) 208–233.
- [174] Á. Patzkó, *A kolloidika alapjai*, 3. javított kiadás, JATEPress, Szeged, 2013.
- [175] S. Li, J. Huang, Z. Chen, G. Chen, Y. Lai, A review on special wettability textiles: Theoretical models, fabrication technologies and multifunctional applications, *J. Mater. Chem. A Mater.* 5 (2017) 31–55.
- [176] B. Bhushan, M. Nosonovsky, Rose petal effect, in: *Encyclopedia of nanotechnology*, 1st ed., Springer, Dodrecht, 2012: pp. 2265–2272.
- [177] S. Parra-Vicente, P.F. Ibáñez-Ibáñez, M. Cabrerizo-Vílchez, I. Sánchez-Almazo, M.Á. Rodríguez-Valverde, F.J.M. Ruiz-Cabello, Understanding the petal effect: Wetting properties and surface structure of natural rose petals and rose petal-derived surfaces, *Colloids Surf. B Biointerfaces* 236 (2024) 113832.
- [178] M. Chakraborty, J.A. Weibel, J.A. Schaber, S. V. Garimella, The wetting state of water on a rose petal, *Adv. Mater. Interfaces* 6 (2019) 1900652.
- [179] L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia, L. Jiang, Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force, *Langmuir* 24 (2008) 4114–4119.
- [180] T.P. Allred, J.A. Weibel, S. V. Garimella, Enabling highly effective boiling from superhydrophobic surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 120 (2018) 174501.
- [181] M. Zaman Khan, J. Militky, M. Petru, B. Tomková, A. Ali, E. Tören, S. Perveen, Recent advances in superhydrophobic surfaces for practical applications: A review, *Eur. Polym. J.* 178 (2022) 111481.
- [182] T. Darmanin, E.T. de Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, Superhydrophobic surfaces by electrochemical processes, *Adv. Mater.* 25 (2013) 1378–1394.
- [183] T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, Y. Ueda, The lowest surface free energy based on –CF₃ alignment, *Langmuir* 15 (1999) 4321–4323.
- [184] A. Diouf, T. Darmanin, S.Y. Dieng, F. Guittard, Superhydrophobic (low adhesion) and parahydrophobic (high adhesion) surfaces with micro/nanostructures or nanofilaments, *J. Colloid Interface Sci.* 453 (2015) 42–47.

- [185] B. Bhushan, E.K. Her, Fabrication of superhydrophobic surfaces with high and low adhesion inspired from rose petal, *Langmuir* 26 (2010) 8207–8217.
- [186] M.N. MacGregor-Ramiasa, K. Vasilev, Questions and answers on the wettability of nano-engineered surfaces, *Adv. Mater. Interfaces* 4 (2017) 1700381.
- [187] M. Ma, R.M. Hill, Superhydrophobic surfaces, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 11 (2006) 193–202.
- [188] T. Takács, M.M. Abdelghafour, Ł. Lamch, I. Szenti, D. Sebők, L. Janovák, Á. Kukovecz, Facile modification of hydroxyl group containing macromolecules provides autonomously self-healing polymers through the formation of dynamic Schiff base linkages, *Eur. Polym. J.* 168 (2022) 111086.
- [189] T. Takács, M.M. Abdelghafour, Á. Deák, D. Szabó, D. Sebők, I. Dékány, L. Rovó, Á. Kukovecz, L. Janovák, Surface wetting driven release of antifibrotic Mitomycin-C drug from modified biopolymer thin films, *Eur. Polym. J.* 139 (2020) 109995.
- [190] L. Greenspan, Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A (Phys. Chem.)* 81 (1977) 89–96.
- [191] N.A. Peppas, Infrared spectroscopy of semicrystalline poly(vinyl alcohol) networks, *Die Makromolekulare Chemie* 178 (1977) 595–601.
- [192] H.E. Assendert, A.H. Windle, Crystallinity in poly(vinyl alcohol). 1. An X-ray diffraction study of atactic PVOH, *Polymer* 39 (1998) 4295–4302.
- [193] P. Liu, W. Chen, C. Liu, M. Tian, P. Liu, A novel poly (vinyl alcohol)/poly (ethylene glycol) scaffold for tissue engineering with a unique bimodal open-celled structure fabricated using supercritical fluid foaming, *Sci. Rep.* 9 (2019) 9534.
- [194] N.A. Peppas, P.J. Hansen, Crystallization kinetics of poly(vinyl alcohol), *J. Appl. Polym. Sci.* 27 (1982) 4784–4794.
- [195] J. Drelich, Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique, *Surf. Innov.* 1 (2013) 248–254.
- [196] E. Chibowski, Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis, *Adv. Colloid Interface Sci.* 103 (2003) 149–172.
- [197] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741–1747.
- [198] I. Torchinsky, G. Rosenman, Wettability modification of nanomaterials by low-energy electron flux, *Nanoscale Res. Lett.* 4 (2009) 1209–1217.
- [199] H.S. Mansur, C.M. Sadahira, A.N. Souza, A.A.P. Mansur, FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde, *Mater. Sci. Eng. C* 28 (2008) 539–548.
- [200] S. Krimm, Infrared spectra of high polymers, in: *Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung. Advances in polymer science*, Vol 2/1., Springer, Berlin, Heidelberg, 1960: pp. 51–172.
- [201] S. Krimm, C.Y. Liang, G.B.B.M. Sutherland, Infrared spectra of high polymers. V. Polyvinyl alcohol, *J. Polym. Sci.* 22 (1956) 227–247.

- [202] L. V Smirnov, N.P. Kulikova, N. V Platonova, Infrared spectra of polyvinylalcohol, *Polym. Sci. U.S.S.R.* 9 (1967) 2849–2856.
- [203] I.M. Jipa, A. Stoica, M. Stroescu, L.-M. Dobre, T. Dobre, S. Jinga, C. Tardei, Potassium sorbate release from poly(vinyl alcohol)-bacterial cellulose films, *Chem. Pap.* 66 (2012) 138–143.
- [204] M. Zhu, B. He, W. Shi, Y. Feng, J. Ding, J. Li, F. Zeng, Preparation and characterization of PSSA/PVA catalytic membrane for biodiesel production, *Fuel* 89 (2010) 2299–2304.
- [205] E.G. Crispim, J.F. Piai, I.T.A. Schüquel, A.F. Rubira, E.C. Muniz, Functionalization of poly(vinyl alcohol) by addition of methacryloyl groups: characterization by FTIR and NMR and optimization of reaction conditions by RSM, *e-Polymers* 6 (2006) 062.
- [206] Z. Dinya, *Infravörös spektroszkópia*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1981.
- [207] L. Guo, S. Jia, C.S. Diercks, X. Yang, S.A. Alshimri, O.M. Yaghi, Amidation, esterification, and thioesterification of a carboxyl-functionalized covalent organic framework, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 2023–2027.
- [208] K. Li, J. Wang, P. Li, Y. Fan, Ternary hydrogels with tunable mechanical and self-healing properties based on the synergistic effects of multiple dynamic bonds, *J. Mater. Chem. B* 8 (2020) 4660–4671.
- [209] T. Takács, M.M. Abdelghafour, D. Sebők, Á. Kukovecz, L. Janovák, Structural and thermoanalytical characterization of self-healing polymer: the effect of cross-linking density, *J. Therm. Anal. Calorim.* 149 (2024) 2765–2775.
- [210] M. Guimarães Junior, F.G. Teixeira, G.H.D. Tonoli, Effect of the nano-fibrillation of bamboo pulp on the thermal, structural, mechanical and physical properties of nanocomposites based on starch/poly(vinyl alcohol) blend, *Cellulose* 25 (2018) 1823–1849.
- [211] K. Krishnan, M. Aono, T. Tsuruoka, Thermally stable resistive switching of a polyvinyl alcohol-based atomic switch, *J. Mater. Chem. C Mater.* 6 (2018) 6460–6464.
- [212] L. Sánchez-Silva, S. Víctor-Román, A. Romero, I. Gracia, J.L. Valverde, Tailor-made aerogels based on carbon nanofibers by freeze-drying, *Sci. Adv. Mater.* 6 (2014) 665–673.
- [213] N.A. Peppas, E.W. Merrill, Differential scanning calorimetry of crystallized PVA hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.* 20 (1976) 1457–1465.
- [214] C.M. Hassan, N.A. Peppas, Structure and morphology of freeze/thawed PVA hydrogels, *Macromolecules* 33 (2000) 2472–2479.
- [215] S. Lin, X. Liu, J. Liu, H. Yuk, H.-C. Loh, G.A. Parada, C. Settens, J. Song, A. Masic, G.H. McKinley, X. Zhao, Anti-fatigue-fracture hydrogels, *Sci. Adv.* 5 (2019) eaau8528.
- [216] L.C. Raju, J.L. Rao, B.C. V Reddy, K. Veera Brahmam, Thermal and IR studies on copper doped polyvinyl alcohol, *Bull. Mater. Sci.* 30 (2007) 215–218.
- [217] P. Sakellariou, A. Hassan, R.C. Rowe, Phase separation and polymer interactions in aqueous poly(vinyl alcohol)/hydroxypropyl methylcellulose blends, *Polymer* 34 (1993) 1240–1248.

- [218] B.V.K. Naidu, S.D. Bhat, M. Sairam, A.C. Wali, D.P. Sawant, S.B. Halligudi, N.N. Mallikarjuna, T.M. Aminabhavi, Comparison of the pervaporation separation of a water-acetonitrile mixture with zeolite-filled sodium alginate and poly(vinyl alcohol)-polyaniline semi-interpenetrating polymer network membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 96 (2005) 1968–1978.
- [219] P.R. Somani, R. Marimuthu, A.K. Viswanath, S. Radhakrishnan, Thermal degradation properties of solid polymer electrolyte (poly(vinyl alcohol)+phosphoric acid)/methylene blue composites, *Polym. Degrad. Stab.* 79 (2003) 77–83.
- [220] S. Xu, L. Shen, C. Li, Y. Wang, Properties and pervaporation performance of poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with various dianhydrides, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 46159.
- [221] E. Fathi, N. Atyabi, M. Imani, Z. Alinejad, Physically crosslinked polyvinyl alcohol-dextran blend xerogels: Morphology and thermal behavior, *Carbohydr. Polym.* 84 (2011) 145–152.
- [222] C. Gaina, O. Ursache, V. Gaina, D. Ionita, Study on the chemical modification of poly(vinyl alcohol) with 4-maleimidophenyl isocyanate, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 51 (2012) 65–70.
- [223] S. Jeong Kim, S. Jun Park, I. Young Kim, Y. Hee Lee, S.I. Kim, Thermal characteristics of poly(vinyl alcohol) and poly(vinylpyrrolidone) IPNs, *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) 1844–1847.
- [224] J.S. Park, J.-W. Park, E. Ruckenstein, On the viscoelastic properties of poly(vinyl alcohol) and chemically crosslinked poly(vinyl alcohol), *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001) 1816–1823.
- [225] R. Dinu, A. Pidvorotnia, D.D. Swanson, A. Mija, Bio-derived epoxy thermosets incorporating imine linkages: Towards sustainable and advanced polymer materials, *Chem. Eng. J.* 499 (2024) 156486.
- [226] F. Li, H. Xia, Dopamine-functionalized poly(vinyl alcohol) elastomer with melt processability and self-healing properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017) 45072.
- [227] F.H. Abd El-Kader, N.A. Hakeem, I.S. Elashmawi, A.M. Ismail, A.I. Journal, Structural, optical and thermal characterization of ZnO nanoparticles doped in PEO/PVA blend films, *Nano Sci. Nano Technol.: An Indian J.* 7 (2013) 179–188.
- [228] B.J. Holland, J.N. Hay, The thermal degradation of poly(vinyl alcohol), *Polymer* 42 (2001) 6775–6783.
- [229] V. Ciménez, A. Mantecón, V. Cádiz, Modification of poly(vinyl alcohol) with acid chlorides and crosslinking with difunctional hardeners, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 34 (1996) 925–934.
- [230] N.Z. Tomić, Thermal studies of compatibilized polymer blends, in: A. A. R., S. Thomas (Eds.), *Compatibilization of polymer blends*, Elsevier, 2020: pp. 489–510.
- [231] M.L. Sanyang, S.M. Sapuan, M. Jawaid, M.R. Ishak, J. Sahari, Effect of plasticizer type and concentration on tensile, thermal and barrier properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch, *Polymers (Basel)* 7 (2015) 1106–1124.

- [232] M. Gholami, A. Shakeri, M. Zolghadr, G. Yamini, Non-Isocyanate polyurethane from the extracted tannin of sumac leaves: Synthesis, characterization, and optimization of the reaction parameters, *Ind. Crops Prod.* 161 (2021) 113195.
- [233] T. Wang, Y. Zhang, Q. Liu, W. Cheng, X. Wang, L. Pan, B. Xu, H. Xu, A self-healable, highly stretchable, and solution processable conductive polymer composite for ultrasensitive strain and pressure sensing, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1705551.
- [234] C. Liang, V. Dudko, O. Khoruzhenko, X. Hong, Z.-P. Lv, I. Tunn, M. Umer, J.V.I. Timonen, M.B. Linder, J. Breu, O. Ikkala, H. Zhang, Stiff and self-healing hydrogels by polymer entanglements in co-planar nanoconfinement, *Nat. Mater.* 24 (2025) 599–606.
- [235] Y. Zhao, H. Wu, R. Yin, K. Matyjaszewski, M.R. Bockstaller, The importance of bulk viscoelastic properties in “self-healing” of acrylate-based copolymer materials, *ACS Macro Lett.* 13 (2023) 1–7.
- [236] R. Al-Oweini, H. El-Rassy, Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and R''Si(OR')₃ precursors, *J. Mol. Struct.* 919 (2009) 140–145.
- [237] M.S. Lee, N.J. Jo, Coating of methyltriethoxysilane—modified colloidal silica on polymer substrates for abrasion resistance, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 24 (2002) 175–180.
- [238] S. Kim, A. Cho, S. Kim, W. Cho, M.H. Chung, F.S. Kim, J.H. Kim, Multi-purpose overcoating layers based on PVA/silane hybrid composites for highly transparent, flexible, and durable AgNW/PEDOT:PSS films, *RSC Adv.* 6 (2016) 19280–19287.
- [239] A. Valadez-Gonzalez, J.M. Cervantes-Uc, R. Olayo, P.J. Herrera-Franco, Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent, *Compos. B Eng.* 30 (1999) 321–331.
- [240] M. Paborji, J.B. Bogardus, S.N. Agharkar, W.P. Coppola, Stable solutions of mitomycin C, *U.S. Patent 5216011* (1993).
- [241] S. Naz, N. Ahmad, J. Akhtar, N.M. Ahmad, A. Ali, M. Zia, Management of citrus waste by switching in the production of nanocellulose, *IET Nanobiotechnol.* 10 (2016) 395–399.
- [242] G. Cheng, P. Varanasi, C. Li, H. Liu, Y.B. Melnichenko, B.A. Simmons, M.S. Kent, S. Singh, Transition of cellulose crystalline structure and surface morphology of biomass as a function of ionic liquid pretreatment and its relation to enzymatic hydrolysis, *Biomacromolecules* 12 (2011) 933–941.
- [243] H.J. Lee, S. Michielsen, Preparation of a superhydrophobic rough surface, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 45 (2007) 253–261.
- [244] K. Grundke, K. Pöschel, A. Synytska, R. Frenzel, A. Drechsler, M. Nitschke, A.L. Cordeiro, P. Uhlmann, P.B. Welzel, Experimental studies of contact angle hysteresis phenomena on polymer surfaces — Toward the understanding and control of wettability for different applications, *Adv. Colloid Interface Sci.* 222 (2015) 350–376.
- [245] L. Janovák, Á. Turcsányi, É. Bozó, Á. Deák, L. Mérai, D. Sebők, Á. Juhász, E. Csapó, M.M. Abdelghafour, E. Farkas, I. Dékány, F. Bari, Preparation of novel tissue acidosis-responsive chitosan drug nanoparticles: Characterization and in vitro release properties of Ca²⁺ channel blocker nimodipine drug molecules, *Eur. J. Pharm. Sci.* 123 (2018) 79–88.

- [246] X. Zhong, S. Xie, Z. Guo, The challenge of superhydrophobicity: Environmentally facilitated Cassie–Wenzel transitions and structural design, *Adv. Sci.* 11 (2024) 2305961.
- [247] Y.A. Mehanna, E. Sadler, R.L. Upton, A.G. Kempchinsky, Y. Lu, C.R. Crick, The challenges, achievements and applications of submersible superhydrophobic materials, *Chem. Soc. Rev.* 50 (2021) 6569–6612.
- [248] Y. Xue, P. Lv, H. Lin, H. Duan, Underwater superhydrophobicity: Stability, design and regulation, and applications, *Appl. Mech. Rev.* 68 (2016) 030803.
- [249] M.M. Sprung, A summary of the reactions of aldehydes with amines, *Chem. Rev.* 26 (1940) 297–338.
- [250] A.J.B. Milne, A. Amirfazli, The Cassie equation: How it is meant to be used, *Adv. Colloid Interface Sci.* 170 (2012) 48–55.

Közlemények jegyzéke

Magyar Tudományos Művek Tára (MTMT) azonosító: 10071803

Az értekezés tárgykörébe tartozó közlemények

1. **T. Takács**, M.M. Abdelghafour, Á. Deák, D. Szabó, D. Sebők, I. Dékány, L. Róvó, Á. Kukovecz, L. Janovák, *Surface wetting driven release of antifibrotic Mitomycin-C drug from modified biopolymer thin films*. European Polymer Journal, 2020, 139: 109995.
DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109995 SJR indikátor: Q1
Független hivatkozás: 0 Impakt faktor: 4,598
2. **T. Takács**, M.M. Abdelghafour, Ł. Lamch, I. Szent, D. Sebők, L. Janovák, Á. Kukovecz, *Facile modification of hydroxyl group containing macromolecules provides autonomously self-healing polymers through the formation of dynamic Schiff base linkages*. European Polymer Journal, 2022, 168: 111086.
DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111086 SJR indikátor: Q1
Független hivatkozás: 26 Impakt faktor: 6,0
3. **T. Takács**, M.M. Abdelghafour, D. Sebők, Á. Kukovecz, L. Janovák, *Structural and thermoanalytical characterization of self-healing polymer: the effect of cross-linking density*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2024, 149: 2765-2775.
DOI: 10.1007/s10973-023-12862-2 SJR indikátor: Q2
Független hivatkozás: 6 Impakt faktor: 3,1

Egyéb közlemények

1. R. Saker, O. Jójárt-Laczkovich, G. Regdon Jr, **T. Takács**, I. Szent, N. Bózsity-Faragó, I. Zsupkó, T. Sovány, *Surface modification of titanate nanotubes with a carboxylic arm for further functionalization intended to pharmaceutical applications*. Pharmaceutics, 2023, 15: 2780
DOI: 10.3390/pharmaceutics15122780 SJR indikátor: Q1
Független hivatkozás: 1 Impakt faktor: 5,4
2. D. Szabó, L. Janovák, M.M. Abdelghafour, **T. Takács**, M. Csanády Jr, G. Spengler, L. Szakács, M. Csanády, L. Róvó, *Új minimálinvazív kezelési lehetőségek jó- és rosszindulatú fül-orr-gégészeti betegségekben nanoszerkezetű hatóanyag-leadó rendszerek alkalmazásával*. Orvosi hetilap, 2024, 165: 370-378.
DOI: 10.1556/650.2024.32978 SJR indikátor: Q4
Független hivatkozás: 0 Impakt faktor: 0,9

Tudományometriai adatok

Összes referált közlemény: 5

Összesített impakt faktor: 19,998

Összes független hivatkozás: 33

Ebből az értekezéshez kapcsolódik: 3

Ebből az értekezéshez kapcsolódik: 13,698

Ebből az értekezéshez kapcsolódik: 32

Előadások

1. **T. Takács**, M.M. Abdelghafour, Ł. Lamch, I. Szent, D. Sebők, L. Janovák, Á. Kukovecz, *Dinamikus Schiff-bázis kötéseken alapuló, öngyógyító tulajdonságokkal rendelkező polivinil-alkohol*. XLIV. Kémiai Előadói Napok, Szeged (Magyarország), 2021. október 26–27.
2. **T. Takács**, M.M. Abdelghafour, Ł. Lamch, I. Szent, D. Sebők, L. Janovák, Á. Kukovecz, *Self-healing polyvinyl alcohol with dynamic Schiff base linkages*. Chemietage 2024, Graz (Ausztria), 2024. szeptember 23–25.