

Az IN64295 számú kiegészítő pályázat szakmai zárójelentését az – alábbi – eredeti, kiegészítéssel támogatott T46759 projekt jelentésével együtt adtam meg (lásd különösen a 6., 7. és 8. fejezeteket).

Z Á R Ó J E L E N T É S

a T46759 és az ehhez kapcsolódó IN64295 azonosító számú,

„NANOSZERKEZETŰ AMFIFIL KOTÉRHÁLÓK ÉS GÉLEK”

című OTKA pályázat kutatási eredményeiről
2004-2008

Témavezető: Iván Béla

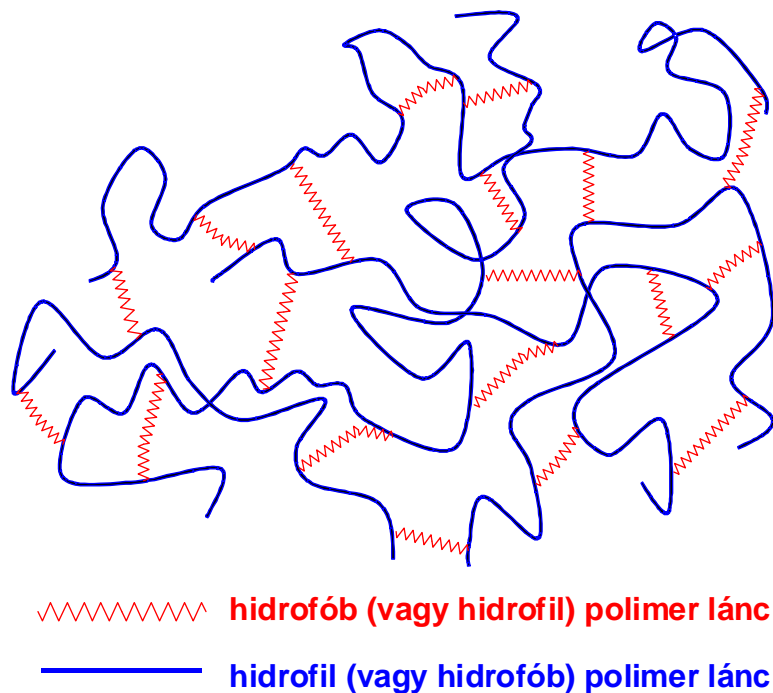
Polimer Kémiai és Anyagtudományi Osztály
MTA Kémiai Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet
1025 Budapest, Pusztaszeri u. 59-67.

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés	3
2. Poli(N,N-dimetil-akrilamid)- <i>l</i> -poliizobutilén (PDMAAm- <i>l</i> -PIB) kotérhálók és ezeken alapuló nanohibridek	5
2.1. A PDMAAm- <i>l</i> -PIB kotérhálók szintézise, szerkezete és duzzadásuk	5
2.2. Újfajta, PDMAAm- <i>l</i> -PIB amfifil kotérhálókon alapuló nanohibrid anyagok előállítása	10
3. Poli(N,N-dimetil-akrilamid)- <i>l</i> -poli(dimetil-sziloxán) amfifil kotérhálók	13
4. Polimetakrilsav- <i>l</i> -poliizobutilén polielektrolit kotérhálók	16
5. Poli(N-vinil-imidazol) alapú kotérhálók	20
6. Blokk-kopolimerekből felépülő kotérhálók	27
7. Amfifil kotérhálók morfológiájának függése az összetételtől	32
8. Szupramolekuláris kapcsolódású poli(etilén-oxid)-poliizobutilén kotérhálók	35
9. Összefoglalás	37
10. Irodalomjegyzék	38

1. Bevezetés

A két- és többféle polimer láncból felépülő anyagi rendszerek iránt jelentősen megnőtt az érdeklődés az utóbbi években. Ezek közé tartoznak a többkomponensű polimer keverékek (blendek), a blokk-kopolimerek és a térhálós polimerek. Az utóbbiak között csak nemrég jelentek meg a kotérhálók, amelyek kovalens kötéssel összekapcsolt polimer láncokból állnak. Ezek közül is kiemelkednek az amfifil kotérhálók, amelyek viszonylag új anyagoknak tekinthetők, és az utóbbi időben egyre jelentősebb mértékű kutatások folynak ezekkel az anyagokkal világszerte [1-52].



1. ábra: Az amfifil kotérhálók (AKT) sematikus szerkezete

Az amfifil polimer kotérhálók (AKT) olyan térhálós polimerek, amelyekben egymással nem elegyedő (inkompatibilis) hidrofil és hidrofób polimer láncok vannak kovalens kötésekkel összekötve (1. ábra). Az amfifil kotérhálók nevében a “ko” előtag utal rá, hogy ezek a makromolekuláris anyagok különböző polimerekből épülnek fel, vagyis kopolimerekről van szó. Szerkezetük egyik fontos következménye, hogy egyedülálló módon úgy poláros, mint apoláros oldószerekben is duzzaszthatóak. Mivel vízben is duzzadnak, ezért különleges

szerkezetű hidrogéleknek is tekinthetők. Az amfifil kotérhálók, a felépítő polimer szegmensek méretétől függő mértékben fázisszeparálódott szerkezettel rendelkeznek, megközelítően 2 - 50 nanométeres átlagos domén mérettel. Az amfifil polimer kotérhálók a hagyományos, inkompatibilis polimer keverékektől abban különböznek, hogy míg az azokban kialakult morfológia a polimer láncok szabad makroszkópikus mozgása révén jön létre, és például oldószer hatására az egyik, vagy mindkét komponens feloldódhat, az amfifil kotérhálókból a nem elegyedő polimer láncok közötti permanens kovalens kötés következtében a láncok mozgása korlátozott, és a kotérhálók csak duzzadni képesek.

Az amfifil kotérhálók tehát egy újfajta, különlegesnek tekinthető anyagcsaládot alkotnak, melyek szintézise, szerkezetük és tulajdonságaik ismerete és felhasználási lehetőségeik terén számos nyitott kérdés lelhető fel. Ennek megfelelően ezen irányokban folytattunk szisztematikus alapvető kutatásokat.

Bevezetőül szeretnénk megjegyezni azt is, hogy – eddigi eredményeink elismerésének tekinthetően is – kutatócsoportunk szervezte és bonyolította le a világon a tématerülettel kapcsolatos első nemzetközi konferenciát több, mint száz résztvevővel 2005-ben „*Polymer Conetworks, Gels and Membranes: Science, Technology and Applications*” címmel.

A fentiekben túl előljáróban azt is meg szeretnénk jegyezni, hogy a témában folyó nemzetközi együttműködésünkhöz az OTKA kiegészítő pályázatán elnyert támogatásával (IN64295 azonosító számmal) is hozzájárult.

A továbbiakban a pályázati időszakban elért új kutatási eredményeinket foglaljuk össze. Ezekből az eredményekből több publikáció már megjelent, újabb közlemények kéziratok pedig elkészültek, illetve előkészületben vannak, elsősorban további kiegészítő vizsgálatok elvégzésének szükségessége miatt. Eredményeinket az elmúlt időben számos nemzetközi és hazai tudományos konferencián mutattuk be, nem egy esetben meghívott előadóként (pl. *American Chemical Society Meeting*, Philadelphia, 2004; *Science and Art in Europe - Polymers: Materials in Nature and in Advanced Technologies*, Berlin-Drezda, 2005; *1st European Chemical Congress*, Budapest, 2006; *European Polymer Federation Congress*, Portorož, 2007; *IUPAC International Symposium on Ionic*

Polymerizations and Related Processes, Kloster Banz, 2007; *International Symposium on Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts and at Interfaces*, Drezda, 2007; *Rolduc Polymer Meeting*, Kerkrade, 2008; *Polymer Networks Group Conference*, Larnaca, 2008).

2. Poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén (PDMAAm-*l*-PIB)

kotérhálók és ezeken alapuló nanohibridek

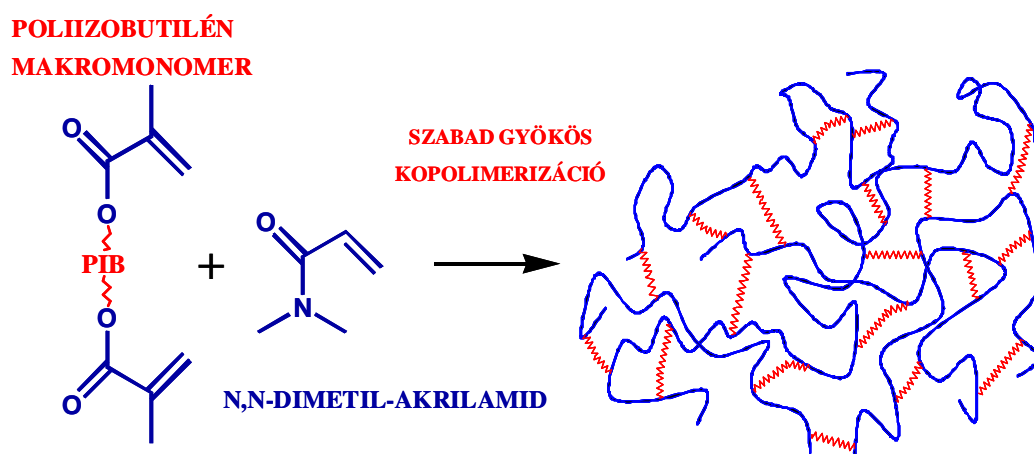
2.1. A PDMAAm-*l*-PIB kotérhálók szintézise, szerkezete és duzzadásuk

Kutatásaink során poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén (PDMAAm-*l*-PIB) amfifil polimer kotérhálókat állítottunk elő, valamint tanulmányoztuk szerkezetüket különböző analitikai módszerek segítségével (az amfifil kotérhálók elnevezésében az „*l*” a „*linked by*” rövidítése). A megismert szerkezetű és tulajdonságú anyagokat ezután felhasználtuk újfajta szerves-szervetlen ún. nanohibrid anyagok előállítására. Ezek az újszerű többkomponensű anyagok számos különleges felhasználási területen tarthatnak számot érdeklődésre.

Minta	Összetétel az elemanalízis alapján		M _c (PDMAAm) [g/mol]
	PIB [m/m%]	PDMAAm [m/m%]	
MP38	38	62	-
MP44	44	56	3180
MP54	54	46	2130
MP60	60	40	1670
MP73	73	27	930
MP82	82	18	550

1. táblázat: A PDMAAm-*l*-PIB amfifil kotérhálók összetétele és a PDMAAm lánc elágazások közötti átlagos molekulatömege (M_c)

A munka első lépéseként elvégeztük a PDMAAm-*l*-PIB amfifil kotérhálók szintézisét. A kapott kotérhálók elemanalízissel meghatározott összetételét és a PDMAAm lánc elágazások közötti átlagos molekulatömegét adja meg az 1. táblázat. A szintézis alapja az úgynevezett makromonomer módszer. Az eljárás során a hidrofil sajátságú *N,N*-dimetil-akrilamid monomert a rendkívül hidrofób poliizobutilénnel kopolimerizáltuk. A sikeres szintézis szempontjából elsődleges fontosságú, hogy a poliizobutilén makromonomer jól definiált molekulatömeggel, illetve szűk molekulatömeg-eloszlással rendelkezzen, továbbá, hogy a láncvégek funkcionalitása 100%-os legyen. Ezen követelményeknek megfelelő poliizobutilén előállításában csoportunknak nagy tapasztalata van az ún. kvázielő karbokationos polimerizáció [53-56] területén. Ezzel a kifinomult technikával olyan egységes szerkezetű poliizobutilén állítható elő, mely rendkívül szűk molekulatömeg-eloszlással rendelkezik (GPC adatok alapján a polidiszperzitás, azaz $M_w/M_n = 1,02$), és a láncok mindkét végén kvantitatívan jelen vannak a kopolimerizációhoz nélkülözhetetlen funkciós csoportok. Az így nyert poliizobutilént a hidrofil monomerral THF közös oldószerben kopolimerizáltuk 72 órán át szabad gyökös polimerizációs rendszerben (az alkalmazott iniciátor AIBN volt). A szintézis vázlatát mutatja be a 2. ábra.

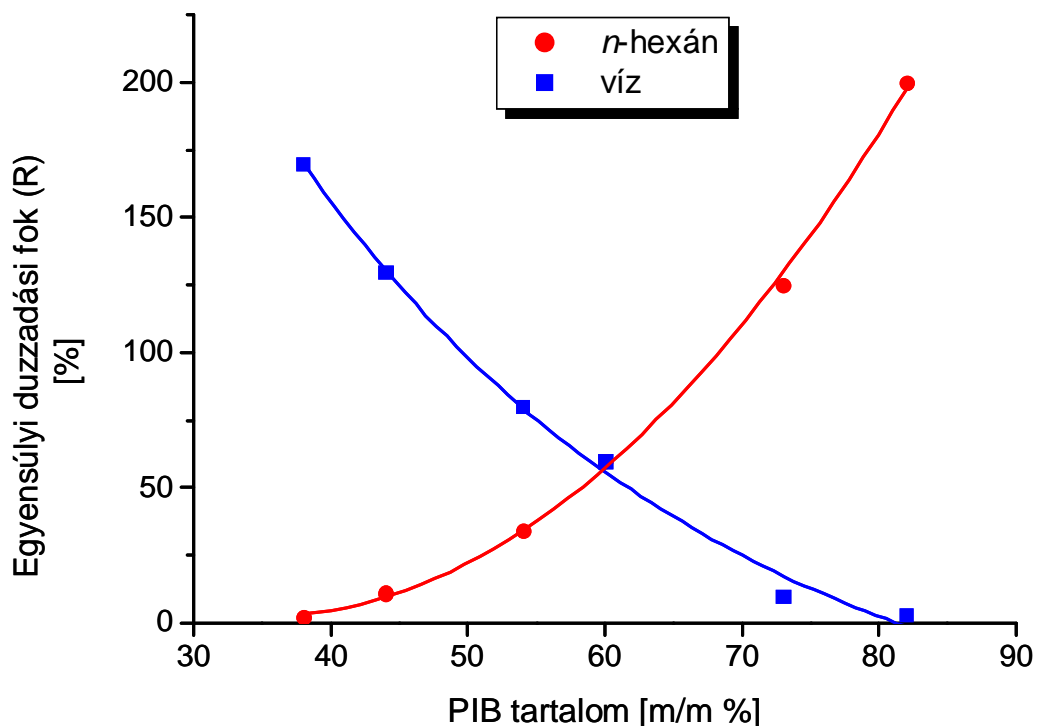


iniciátor: AIBN
oldószer: THF
65 °C; 72 h

extrakció metanollal, majd *n*-hexánnal

2. ábra: PDMAAm-*l*-PIB amfifil kotérhálók szintézise (makromonomer módszer)

Az amfifil kotérhálók legjellegzetesebb tulajdonsága, hogy poláros és apoláros anyagokkal is képesek kölcsönhatásba lépni. Gyakorlati szempontból ez a tulajdonságuk a különböző oldószerekben történő duzzadást jelenti. A poliizobutilén fázisnak köszönhetően az anyagok képesek apoláros (hidrofób) oldószerben, a poli(*N,N*-dimetil-akrilamid) fázis jelenléte miatt pedig poláros (hidrofil) oldószerben is megduzzadni (3. ábra). Az ábrán megfigyelhető, hogy a minták duzzadási foka egyértelműen függ az összetételtől. Míg kis poliizobutilén tartalom esetén kicsi a duzzadási fok az apoláros heptánban, addig vízben éppen ellenkezőleg, nagymértékű duzzadás tapasztalható. A poliizobutilén tartalom növekedésével a tendencia változik és a duzzaszthatóság egyre jobb lesz heptánban, míg a poláros vízben egyre kisebb mértékűvé válik.

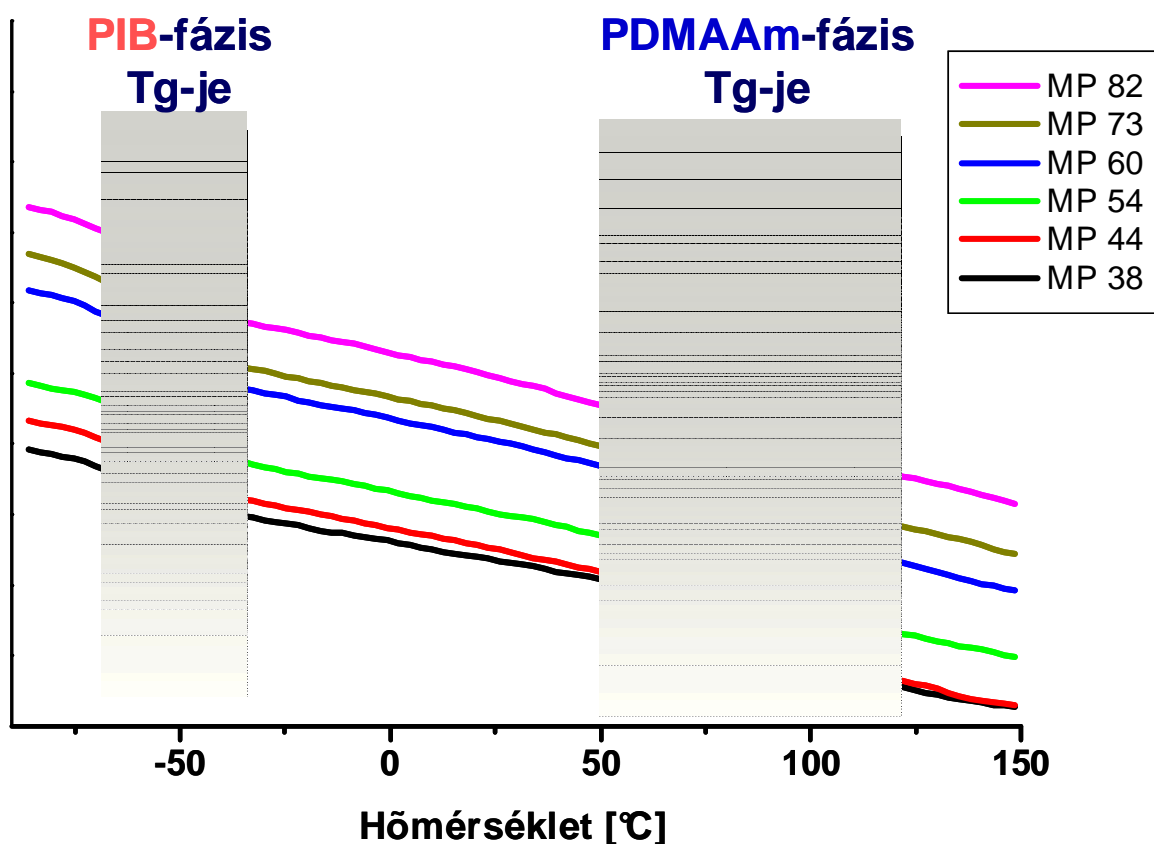


R= felvett oldószer tömege/minta száraz tömege [%]

3. ábra: PDMAAm-*l*-PIB amfifil kotérhálók duzzadási viselkedése

Egy anyag termikus viselkedéséből is fontos következtetések vonhatók le. Kristályos anyagok esetében az olvadáspont a jellemző átalakuláshoz tartozó adat, míg amorf anyagok esetén az üvegesedési átmenet hőmérséklete, azaz a T_g .

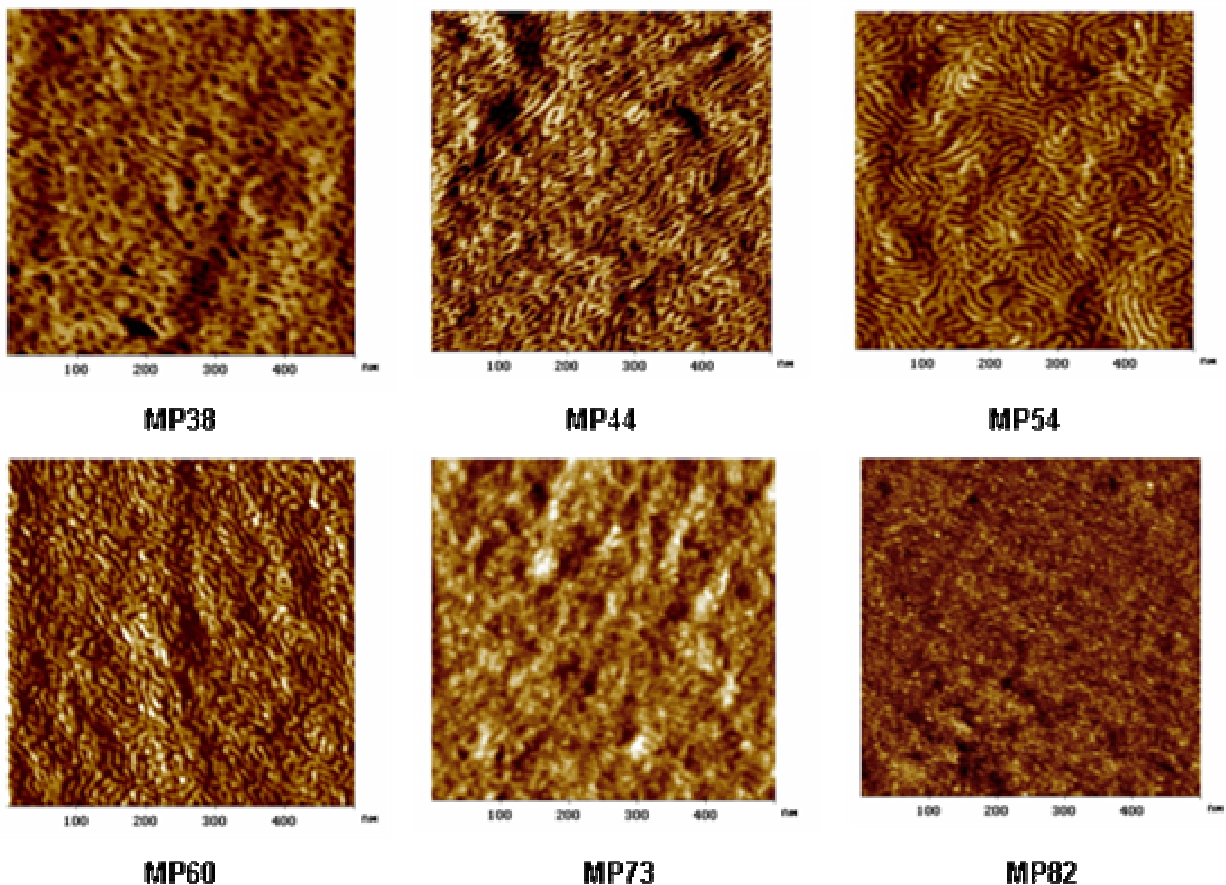
Jelen esetben a PDMAAm-*l*-PIB kotérhálók DSC-vel készült termogramjain két üvegesedési átmenet figyelhető meg (4. ábra). Kétkomponensű rendszer esetén egy közös T_g érték arra utal, hogy az alkotó fázisok elegyednek egymással. Mivel mindkét anyag T_g -je megjelenik a DSC görbéken, az eredmények tehát arra engednek következtetni, hogy a poliizobutilén és a poli(*N,N*-dimetil-akrilamid) külön fázisban helyezkednek el. Másszóval, a PDMAAm-*l*-PIB kotérhálók fázisszeperált szerkezettel rendelkeznek, vagyis a PDMAAm és a PIB nem elegyednek ezekben a kotérhálókban, hanem külön doménekből helyezkednek el.



4. ábra: A PDMAAm-*l*-PIB amfifil kotérhálók DSC görbéi

A fázisszerkezet további vizsgálata céljából az anyagokról nemzetközi együttműködésben fázis módú AFM felvételek készültek. Jellegzetes AFM felvételeket mutat az 5. ábra. Látható erről az ábráról, hogy a kotérhálók alkotó két fázis valóban szeparálódva helyezkedik el, mégpedig az összetételtől függően különböző módokon. Kétféle csoportba sorolhatjuk a kotérhálók

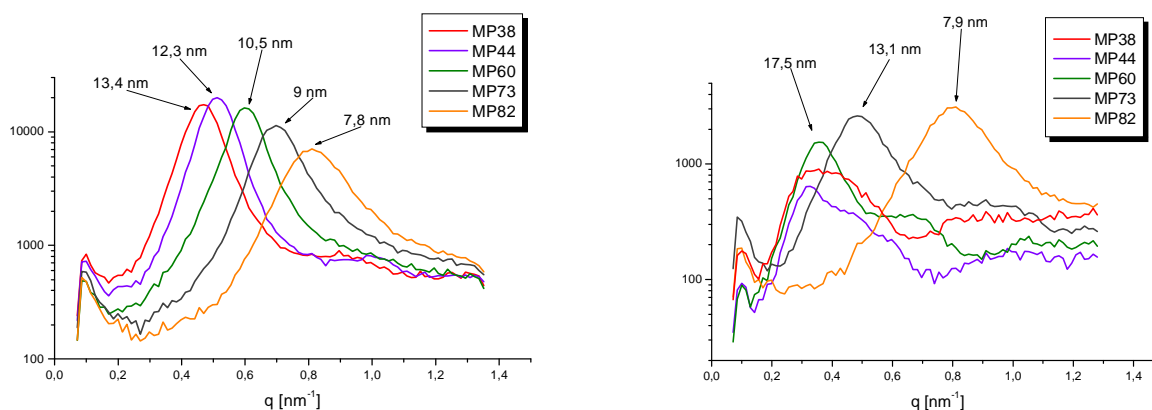
morfológiáját. Az első esetben (MP38, MP44, MP73, MP82 minták) az egyik fázis összefüggő mátrixot alkot, melyben a másik fázis diszpergálva található, többnyire gömbszerű fázisok formájában. Az MP38, illetve MP44 minták esetében a mátrixot alkotó fázis a poli(*N,N*-dimetil-akrilamid), az MP73 és MP82 mintáknál pedig a poliizobutilén. A második esetben a köztes összetétel tartományban (MP54 és MP60) a kotérhálók különleges, úgynevezett *kofolytonos* morfológiájúak. Ez annyit jelent, hogy mind a poliizobutilén, mind a poli(*N,N*-dimetil-akrilamid) önmagukban folytonos fázist alkotnak és egymáson átfűződve alakítják ki a kölcsönösen folytonos, másszóval kofolytonos morfológiát.



5. ábra: A PDMAAm-*l*-PIB amfifil kotérhálók AFM felvételei (fázis mód)

Látható az 5. ábrán továbbá az is, hogy a kotérhálókat alkotó fázisok mérettartománya minden esetben a nanométeres tartományba (5-15 nm) esik. Ennek további vizsgálatát szolgálták a kisszögű röntgenszórási (SAXS) mérések

(6. ábra). Ilyen típusú vizsgálatoknál a szórási maximumokból lehet következtetni a vizsgált anyagban fennálló rendezettség mértékéről. A maximum helyzete a periodicitás értékét adja meg vagyis azt, hogy a kotérhálóknak a szórócentrumként viselkedő ismétlődő szerkezeti egységeknek mekkora az átlagos távolsága. Az adatokból kiderül, hogy a száraz állapotú kotérhálók ismétlődő fázisainak távolsága a 8-20 nm tartományba esik, ami jó egyezésben van az AFM mérésekből kapott 5-15 nm átlagos domén méret adatokkal. Hasonló a helyzet vízben megduzzasztott kotérhálók esetén is, bár a szerkezet itt már kisebb rendezettséget mutat, ám a fázisok mérettartománya lényegében változatlan marad. Megállapítható tehát, hogy a két különböző szerkezetmeghatározó módszer (AFM és SAXS) ugyanarra az eredményre vezetett, igazolva ezzel a nanofázisú morfológiai szerkezetet a PDMAAm-*l*-PIB kotérhálóknak.

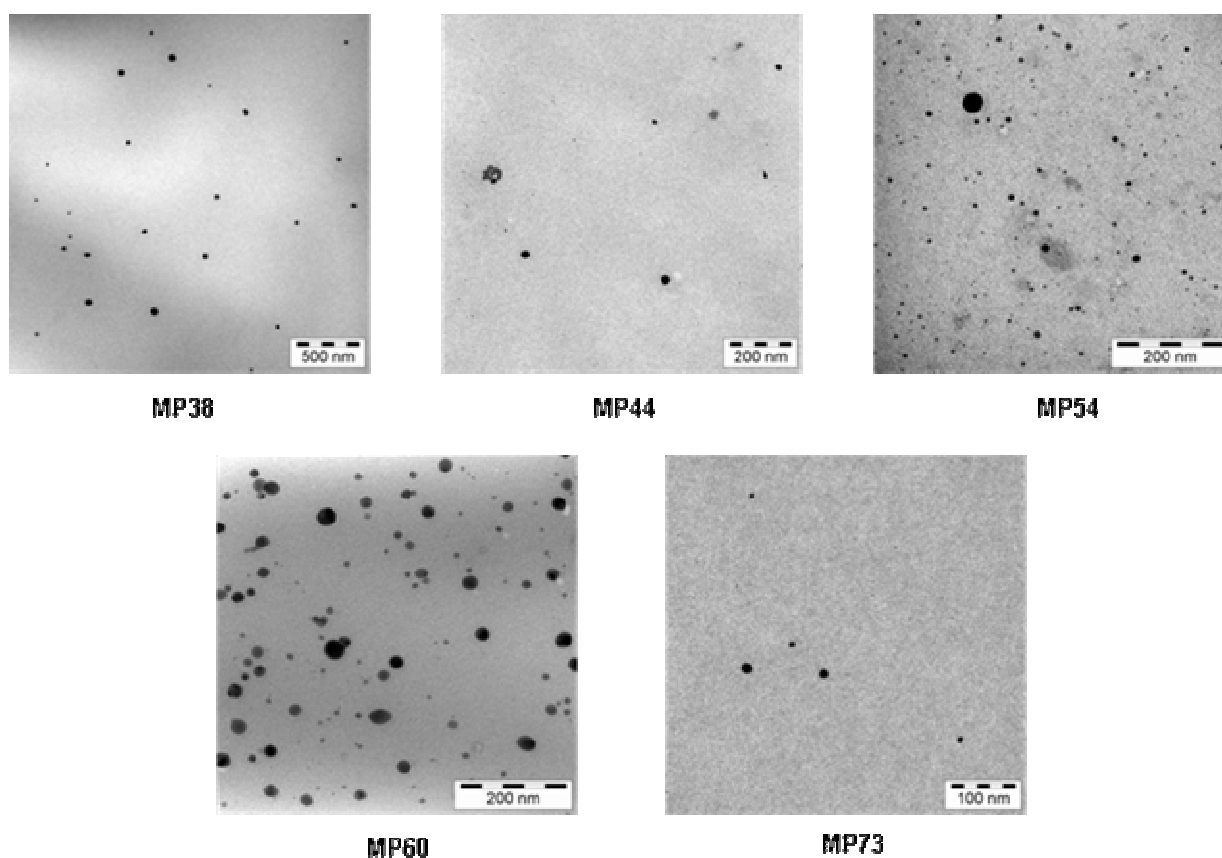


6. ábra: SAXS mérések eredményei
(baloldalt száraz, jobboldalt vízben duzzasztott minták)

2.2. Újfajta, PDMAAm-*l*-PIB amfifil kotérhálókon alapuló nanohibrid anyagok előállítása

A fent leírt szerkezeti sajátosságok nyújtanak lehetőséget arra, hogy különleges módon hasznosítsuk az amfifil kotérhálókat kémiai reakciókban. Egyrészt fontos tulajdonság, hogy poláros és apoláros anyag is képes a térháló belsejébe jutni. Ez az anyag nem kizárólag tiszta oldószer lehet, mint a duzzadási

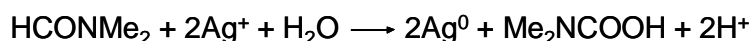
vizsgálatoknál, hanem oldat is. A másik fontos jellemző, hogy – még duzzadt állapotban is – a fázisok átlagos mérete a nanométeres tartományba esik (lásd 6. ábra). Ha egy vizes oldattal duzzasztjuk meg az amfifil kotérhálót, az oldószer, illetve az oldott szerves anyag a kotérháló belsejébe jut, mégpedig csak azokba a fázisokba, melyekkel képes kölcsönhatásba lépni. Ez esetünkben a poli(*N,N*-dimetil-akrilamid) fázis, míg a rendkívül hidrofób (apoláros) poliizobutilén fázisba a vizes oldat nem képes bejutni. Így a poliizobutilén mintegy „falat” biztosít a poli(*N,N*-dimetil-akrilamid) fázisoknak, így képezve „nanoreaktort” a térhálós anyag belsejében. A már bejuttatott anyag mellé reagenst is juttathatunk hasonló módon a poli(*N,N*-dimetil-akrilamid) fázisokba, és így kémiai reakció fog lejátszódni a poliizobutilén falakkal határolt nanoreaktorokban, azaz a kotérháló belsejében.



7. ábra: PDMAAm-*l*-PIB kotérhálóknban képződött ezüst nanorészecskékről készült TEM képek

Vizsgálataink során ezüst-nitrátból készítettünk vizes oldatot, mellyel megduzzasztottuk az amfifil kotérhálókat. Az egyensúlyi duzzadás elérése után a

mintákat *N,N*-dimetil-formamidba helyeztük át. A koncentrációkülönbség hatására ekkor megindul a vizes oldat kidiffundálása a térháló belsejéből, valamint egyidejűleg a DMF molekulák bediffundálása a térháló belsejébe. A kémiai reakcióban a DMF az ezüst-ionokat fémezüstté redukálja:



Ez a fémezüst már nem képes oldatban maradni, így a kotérhálók belsejében marad, kristályosodása során azonban nem képes a néhány 10 nm-es méretnél nagyobbra növekedni, és így ezüst nanorészecskék keletkeznek a térhálóban. Az említett koncentrációgradiens eredményeképpen a képződő ezüstrészecskék nagy része az anyag felszínének közelében jelenik meg, míg a kotérhálók belsejében a részecskék mennyisége csökken. A reakció folyamán az egyébként víztiszta átlátszó kotérháló sárgás színeződést kap, ami a nanoméretű ezüst részecskék megjelenésére utal. Az ezüst nanorészecskéket tartalmazó mintákról készült transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételeket mutatja a 7. ábra. Látható, hogy szabályos alakú és szűk méreteloszlású részecskék keletkeznek a kotérhálók belsejében. A 82 m/m % PIB-et tartalmazó mintában nem képződtek ezüst nanorészecskék a vízben mutatott rendkívül kis duzzadási fok miatt.

Természetesen nem az ezüst-ionok redukciója az egyetlen reakció, mely kivitelezhető amfifil kotérháló belsejében. Oldhatósági, valamint kompatibilitási feltételek teljesülése esetén számtalan más kémiai reakció is lejátszódhat ezen az egyszerű módon, például mint egy korábbi munkánk esetében [26], kadmium-klorid és kén-hidrogén reakciójában kadmium-szulfid nanorészecskéket állítottunk elő ezzel a technikával. Az itt bemutatott, sikeresnek bizonyult kísérleteink eredményei alapján tovább kívánjuk folytatni ezt a kutatási irányt további különleges, új, rendkívül érdekes és hasznos nanohibrid anyagok előállítására céljából.

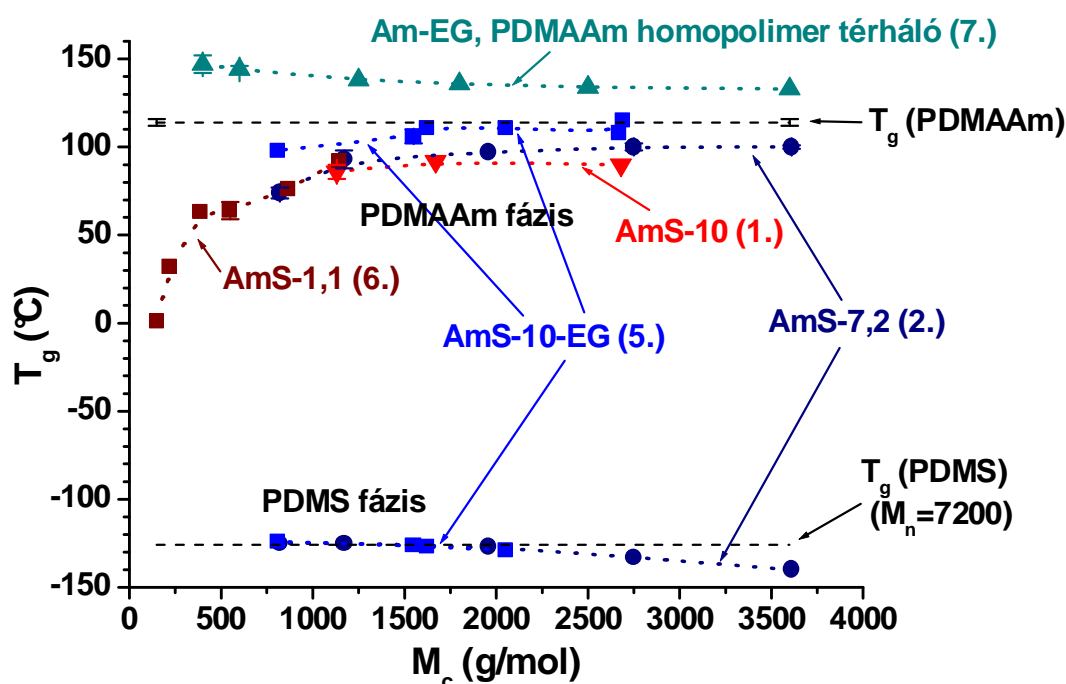
3. Poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-*l*-poli(dimetil-sziloxán) amfil kotérhálók

Ebben a tudomásunk szerint először általunk előállított amfil kotérháló (AKT) típusban hidrofób poli(dimetil-sziloxán) (PDMS) láncok kötik össze a poli(*N,N*-dimetil-akrilamid) (PDMAAm) láncokat (PDMAAm-*l*-PDMS). A PDMS-re azért esett a választásunk, mivel ez a PIB-hez hasonlóan nagy flexibilitással rendelkezik és biokompatibilis, valamint a PIB-től eltérően nagy az oxigénáteresztő képessége. A PDMS jelentőségét mutatják olyan vegyipari termékek, mint az implantátumok, a sebfedő tapaszok és a kontaktlencsék.

Munkánk során a PDMAAm-*l*-PDMS AKT-eket is a makromonomer módszerrel állítottuk elő, DMAAm monomer és metakrilát-telekelikus PDMS (MA-PDMS-MA) keresztkötő szabad gyökös kopolimerizációja révén (lásd a 2. ábrát). Iniciátorként azo-bisz-izobutironitrilt (AIBN), közös oldószerként tetrahidrofuránt használtunk, a reakciót inert atmoszférában, teflon moldban, 60°C-on, 84 órán át végeztük. Kísérleteink során három paramétert változtattunk a következő kombinációkban. Az első két mintasorozatban (AmS-10 és AmS-7,2 jelű sorozatok) „hosszú” MA-PDMS-MA láncokat alkalmaztunk ($M_n = 10000$, $M_w/M_n = 1,36$, illetve 7200 g/mol, $M_w/M_n = 1,46$), a következő két sorozatban is „hosszú” láncú MA-PDMS-MA-t használtunk, de megnöveltük két fokozatban az iniciátor koncentrációt (AmS-7,2-2,5 és AmS-7,2-0,5), ezután kis molekulatömegű keresztkötőt, etilén-glikol-dimetakrilátot (EGDMA) adtunk a mintákhoz (AmS-10-EG), végül „rövid” láncú MA-PDMS-MA-t alkalmaztunk ($M_n = 1100$, $M_w/M_n = 1,24$, AmS-1,1 sorozat). Az egyes sorozatokon belül 30 és 80 m/m % közt változtattuk a MA-PDMS-MA (hidrofób) DMAAm monomerhez (hidrofil) viszonyított mennyiségét. Referenciaanyagként pedig előállítottunk különböző DMAAm/EGDMA arányokkal PDMAAm homopolimer térhálót is (Am-EG). A szintézis minden esetben az elreagálatlan, illetve nem térhálós komponensek extrakciójával zárult.

A szintézist követően elemanalízissel meghatároztuk a keletkezett kotérhálóknak a beméréshez képest többnyire megváltozott összetételét, majd ebből a PDMAAm hidrofil lánc keresztkötési pontjai közötti átlag molekulatömeget (M_c) számítás útján. Tapasztalataink szerint hosszú ($M_n = 10$

kDa és 7,2 kDa) MA-PDMS-MA esetén csak 65 %-nál (AmS-10), illetve 50 %-nál (AmS-7,2) nagyobb PDMS-tartalommal lehet előállítani PDMAAm-*l*-PDMS AKT-kat, ha kevés az AIBN iniciátor. Megnövelt iniciátor koncentrációval azonban minden esetben előállíthatók a kotérhálók a teljes vizsgált összetétel-tartományban.

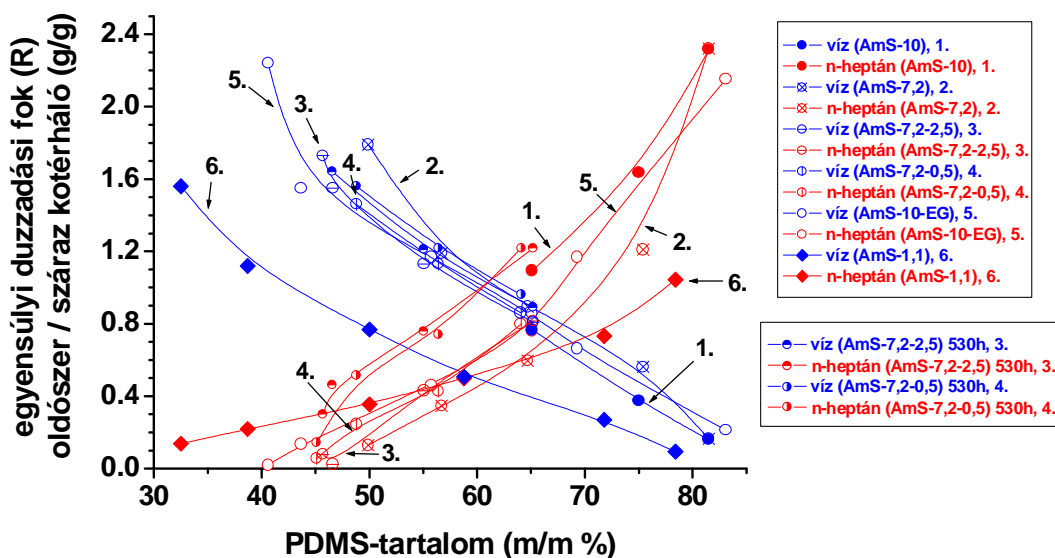


8. **ábra:** Az egyes PDMAAM-*l*-PDMS kotérháló sorozatok és a homopolimer térhálók T_g értékei az M_c (PDMAAm) függvényében

Megvizsgáltuk differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) segítségével a PDMAAm-*l*-PDMS AKT-k üvegesedési átmenet (T_g) értékeit. Megállapítottuk, hogy mindkét polimer komponens T_g -je külön megjelenik a DSC görbéken, ami fáziselkülönült morfológiára utal. A 8. ábrán láthatóak az így meghatározott T_g értékek az M_c (PDMAAm átlagos molekulatömege két keresztükési pont között) függvényében. Az AKT-k PDMAAm fázisának T_g értékei az M_c csökkenésével egyre csökkennek. Ennek oka a flexibilis PDMS lánc lágyító hatása. Az EGDMA-t nem tartalmazó AKT-k T_g -i jó közelítéssel egy görbére esnek, vagyis az M_c szabja meg a MA-PDMS-MA móltömegétől függetlenül a T_g -t. Az AmS-10-EG sorozat T_g értékei a térhálós polimerekre jellemző módon nagyobbak adódtak a

homopolimer T_g értékeinél. A PDMS fázis vizsgált T_g értékei az M_c csökkenésével növekedve eléri a PDMS homopolimer T_g értékét.

A fáziselkülönült morfológia megvalósulásának módjáról adnak közvetlen információt az atomi erőmikroszkópos (AFM) felvételek. Ezek szerint például az AmS-7,2 sorozat 57 és 75 % PDMS-tartalommal rendelkező mintáiban egyedülálló, kölcsönösen folytonos (kofolytonos) morfológiát találtunk.



9. ábra: Az egyes PDMAAm-*l*-PDMS kotérháló sorozatok egyensúlyi duzzadási fokai vízben és *n*-heptánban szobahőmérsékleten

A PDMAAm-*l*-PDMS AKT-k amfil tulajdonságának vizsgálatára különböző poláros (*n*-heptán) és apoláros (desztillált víz, absz. metanol, etanol és *n*-propanol) oldószerekben duzzasztottuk meg azokat. Felvettük gravimetriás módszerrel minden esetben a duzzadási görbét, vagyis meghatároztuk a duzzadási fokot, mint a felvett oldószer és a száraz kotérháló hányadosát az idő függvényében. Az egyensúlyi duzzadási fokokat mutatja vízben és heptánban a PDMS-tartalom függvényében a 9. ábra. Minden esetben növekszik a duzzadási fok a PDMS-tartalom függvényében *n*-heptánban, és csökken vízben és *n*-alkoholokban. Vízben egyedül a rövid PDMS láncokat magába foglaló AmS-1,1 sorozat egyensúlyi duzzadási fokai térnek el a többiétől, kisebbek azoknál. Ennek oka a rövid PMDS láncok következtében kialakuló kis M_c értékekben keresendő, mely nem engedi kitágulni a szerkezetet a duzzasztószer befogadásához. Heptán

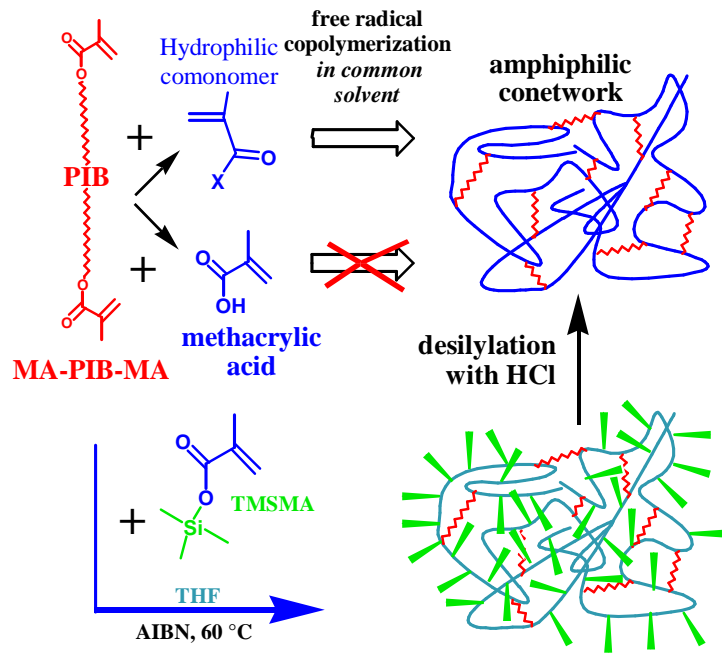
esetében szintén ez a sorozat a kivétel, ennél a sorozatnál az egyensúlyi duzzadási fok kevésbé érzékeny az összetételbeli változásra.

Alkoholok esetében a duzzadási fok értékek sokkal érzékenyebbek a szerkezetbeli változásra, így azok változnak az összetétellel, az MA-PDMS-MA lánchosszával és az EGDMA jelenlétével is. A duzzadási fokok minden sorozatnál a metanol < etanol < *n*-propanol sorrendben növekszenek, egyes esetekben elérik a 20-as értéket is. Mindezt az alkoholok amfipatikus karakterével lehet magyarázni, vagyis azzal, hogy képesek mindkét komponenssel kölcsönhatásba lépni.

Munkánk során tehát hat, különböző szerkezeti paraméterekkel rendelkező PDMAAm-*l*-PDMS AKT sorozatot állítottunk elő. Ezeket részletes elemvizsgálatok, DSC, AFM és duzzadási vizsgálatoknak vetettük alá, valamint meghatároztuk számításokkal az M_c értékeit. Ezen szerkezeti paraméterek és a vizsgált tulajdonságok közötti összefüggések felderítésével kapott eredmények alapján bizonyos peremfeltételekkel tervezhetővé válik a továbbiakban a PDMAAm-*l*-PDMS AKT-k összetétele, M_c -je, egyensúlyi duzzadási foka és üvegesedési hőmérséklete. Az így kapott új eredmények további kutatások és alkalmazási lehetőségek alapját szolgáltathatják.

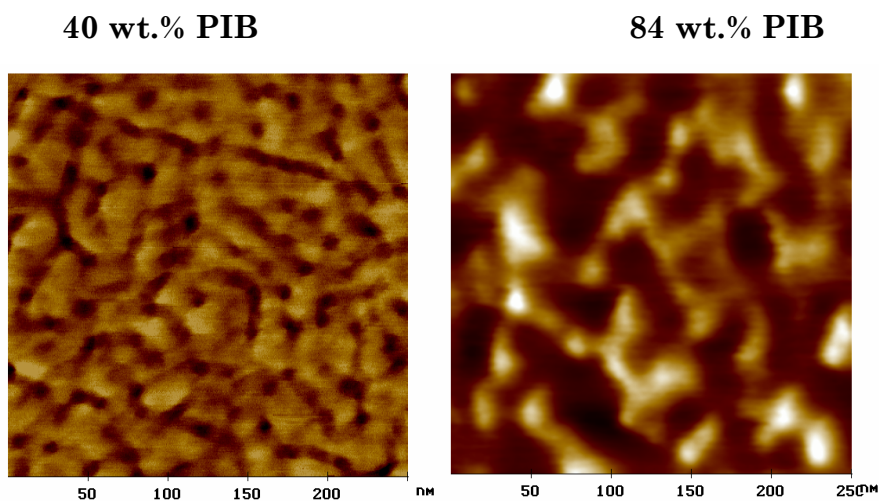
4. Polimetakrilsav-*l*-poliizobutilén polielektrolit kotérhálók

Elsőként dolgoztuk ki a savas polielektrolit tartalmú polimetakrilsav-*l*-poliizobutilén amfifil kotérhálók (PMAA-*l*-PIB AKTk) előállításának megbízhatóan működő, reprodukálható eljárását. Mint azt a 10. ábra mutatja, a PMAA-*l*-PIB kotérhálók előállítása közvetlen úton metakrilsavból nem lehetséges ennek erősen poláros jellege miatt. Így a szintézist védőcsoportot tartalmazó monomer alkalmazásával oldottuk meg. A térhálókat széles összetétel-tartományban, három különböző sorozatban állítottuk elő az ún. makromonomer módszerrel úgy, hogy mindegyik sorozatban más molekulatömegű (M_n : 2, 5 és 13 kDa) bifunkciós poliizobutilén térhálósító láncot használtunk.

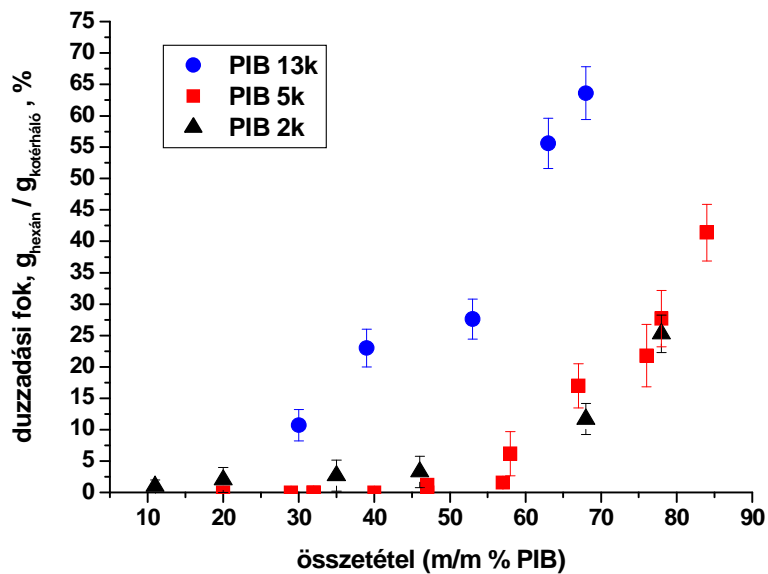


10. ábra: PMAA-*l*-PIB AKT-k előállítási reakciósémája a makromonomer módszerrel

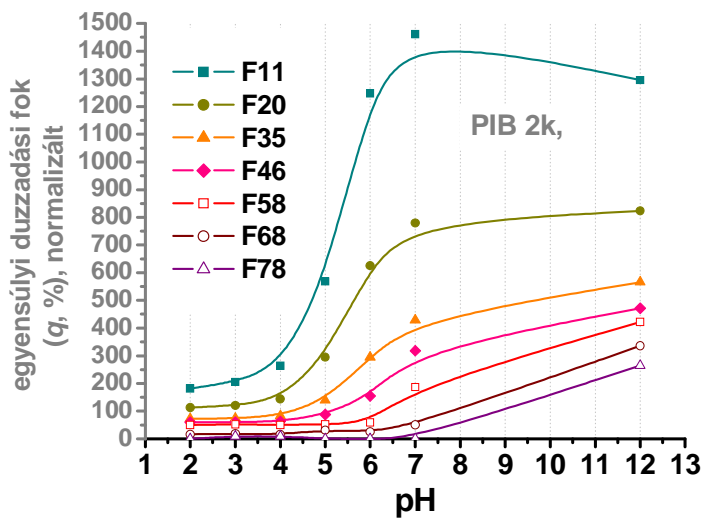
Az előállított kotérhálókat kiterjedt vizsgálatoknak vetettük alá. Az elemanalízis és a viszonylag kevés extraktum magas reakció hatásfokra és pontos szintézisre utalt. Az atomerő mikroszkópos (11. ábra) és a DSC (differential scanning calorimetry) eredmények nanofázis-szeparált szerkezetet jeleztek. A PMAA-*l*-PIB kotérhálókat amfil jellegét a vízben és szerves oldószerben egyaránt elvégzett duzzasztási kísérletekkel igazoltuk (12. és 13. ábra).



11. ábra: PMAA-*l*-PIB AKT-k atomerő mikroszkópos képe



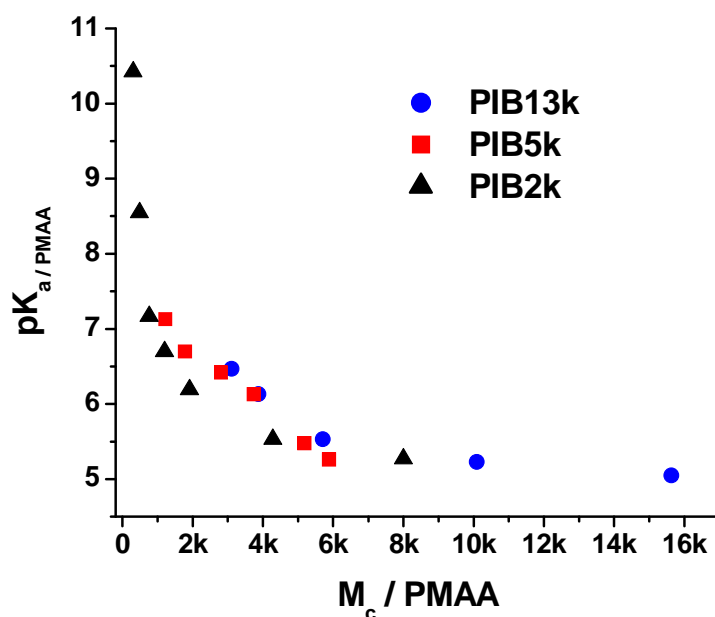
12. ábra: PMAA-*l*-PIB kotérhálók egyensúlyi duzzadási foka hexánban



13. ábra: Különböző PMAA-*l*-PIB kotérhálók pH-függő egyensúlyi vizes duzzadása

Ugyancsak elsőként tártuk fel a PMAA-*l*-PIB anyagra vonatkoztatva, de a kotérhálók anyagcsaládjában széles körben alkalmazhatóan a fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságok és szerkezeti paraméterek közötti világos és számszerűsíthető összefüggéseket, amelyek a továbbiakban lehetővé teszik az alkalmazásorientált anyagtervezést és szintézist. Az eredmények elemzése során

kimutattuk, hogy a kotérhálóba épített poliizobutilén üvegesedési hőmérsékletének összetétellel való változása szorosan a térhálósűrűség függvénye. A vizes közegben duzzasztott kotérhálók vizsgálata rávilágított arra, hogy az összetételfüggő és széles határok között mozgó duzzadási tulajdonságok változása egyértelmű összefüggéssel vezethető vissza a polisav keresztkötések közötti átlagos számolt molekulatömegére (M_c). Ezt mutatja a 14. ábra, amelyen a polimetakrilsav látszólagos pK értékei szerepelnek az M_c függvényében. Meglepő módon azt láthatjuk, hogy a pK értékek mintegy öt nagyságrendet változnak a kotérhálók szerkezetének függvényében. Kimutattuk továbbá, hogy a legfontosabb duzzadási paraméterek: a duzzadási fok, a duzzadás sebességét megadó kinetikai együttható, a polimetakrilsav kotérhálón belüli disszociációs állandója, valamint a sókoncentráció változásra adott duzzadási válasz mind jól meghatározhatóan és legelsősorban az M_c értékétől függenek.



14. ábra: Vizes duzzadásból nyert átfogó adatsor: $pK_{a/PMAA}$ az $M_c/PMAA$ függvényében

A nemzetközi együttműködésben végzett biológiai vizsgálatok során szintén alapvetően M_c -függőnek bizonyult a kotérháló felületére vonatkozó sejtlepedési hajlandóság, ugyanakkor a nonspecifikus immunfehérje-

megkötést inkább a felületi összetétel hidrofil/hidrofób kiegyensúlyozása révén találtuk minimalizálhatónak.

Az amfifil kotérhálók különleges tulajdonságainak és a strukturális paraméterek bemutatott hatásainak eredete egyértelműen a nanofázis-szeperált szerkezet, mely ugyanakkor a szintézis körülményeinek változtatásával széleskörűen befolyásolható. A hagyományos hidrogélekhez viszonyított kiemelkedő mechanikai stabilitásuk, az általunk kidolgozott módszerrel precízen tervezhető és létrehozható szerkezetük, valamint speciális anyagtulajdonságaik révén a PMAA-*l*-PIB amfifil kotérhálók értékes alapanyagot szolgáltathatnak egy sor különleges felhasználási terület alkalmazásaihoz.

5. Poli(*N*-vinil-imidazol) alapú kotérhálók

Kutatásokat kezdtünk új, fémionokkal kelátképzésre alkalmas poli(*N*-vinil-imidazol)t tartalmazó kotérhálókkal. Mint az eddigiekben bemutatott eredményeink mutatják, az AKT-k különleges nanofázisú morfológiájából eredően új nanohibrid szerkezetek szintézisére és a szerkezetekből eredő tulajdonságok létrehozására van lehetőség. A szerves polimer kotérháló templát által előre megadott szerkezet célzottan befolyásolhatja a képződő szervetlen részecskék méretét, hiszen a makromonomerek által összekapcsolt szerkezetekben nanoméretű fázisszeperáció történik a hidrofil és a hidrofób fázisok között. Ilyen módon az amfifil kotérhálók nanoreaktorként működhetnek, és lehetséges előállítani előre meghatározott szerkezettel rendelkező szerves-szervetlen nanohibrid anyagokat. Az egyes szervetlen részecskékből létrehozott nanoméretű szerkezetek rendezettsége miatt az újszerű nanohibridek tulajdonságai az egyes atomok, illetve a tömbfázisú szervetlen anyagok tulajdonságai között helyezkednek el.

A fentiekén kívül a különböző ipari eljárások által kibocsátott nehézfémionok megkötése napjainkban is rendkívüli fontossággal bír. A kelátképző, azaz a nehézfémionokat megkötő polimerek és térhálók könnyű kezelhetőségéből adódóan nagy jelentőséggel bírnak a környezetvédelmi felhasználások tekintetében. Ahhoz, hogy újszerű nanoszerkezettel rendelkező

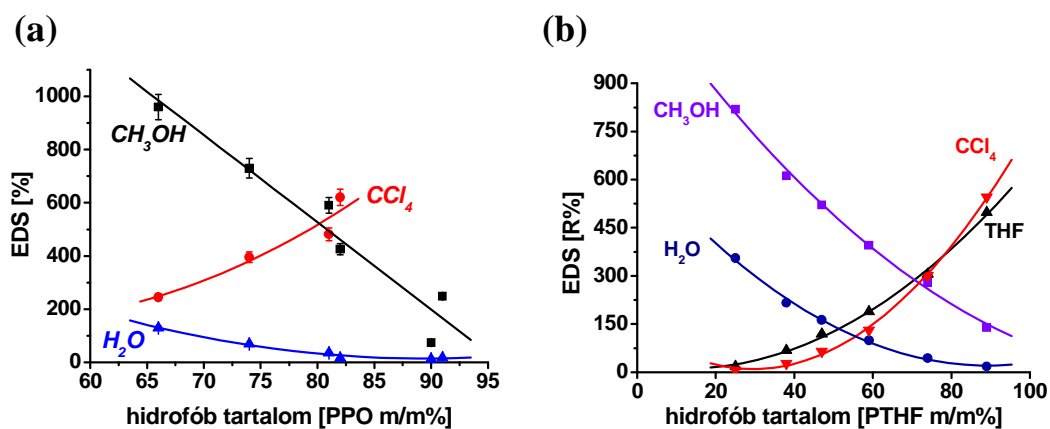
szerves/szervetlen hibrid anyagokat (fémek, fémionok, fémoxidok és szerves fémvegyületek az AKT-ban) hozzunk létre fontos, hogy a kotérhálók tartalmazzanak olyan jellegű csoportot, mely erősen képes megkötni a kiválasztott fémionokat. A poli(*N*-vinil-imidazol) (PVI_m) komplexképzése eltérő fémionokkal (Ag⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, stb.) mind tudományos, mind gyakorlati szempontból figyelemre méltó a szennyvizek tisztítása valamint a fémionok eltávolítása végett. Számos tanulmány foglalkozik ehhez hasonló polimer-fémion komplexek vizsgálatával, melyet felhasználhatnak/alkalmazhatnak a fémionokkal feldúsult ipari és városi szennyvizek kezelésében. A PVI_m különböző fémionokkal komplexek kialakítására képes. A polimer lánc ilyen jellegű adottságát kihasználva az imidazol alapú AKT-k alkalmasak lehetnek szennyezett vizekből fémionok eltávolítására

Különböző *N*-vinil-imidazol alapú poli(*N*-vinil-imidazol)-*l*-poli(propilénoxid) (PVI_m-*l*-PPO) és poli(*N*-vinil-imidazol)-*l*-poli(tetrahidrofurán) (PVI_m-*l*-PTHF) AKT-k szintézisét valósítottuk meg *N*-vinil-imidazol monomer és a megfelelő metakrilát-telekelikus polimer kopolimerizációjával. Metakrilát-telekelikus polimernek poli(propilénoxid) dimetakrilátot (PPODMA) és poli(tetrahidrofurán) diemetakrilátot (PTHFDMA) alkalmaztunk.

A kereskedelmi forgalomban kapható PPO polimer láncok jó mechanikai és termikus tulajdonságaiból eredően leginkább hidrofób jellegű makromonomerként alkalmazható az AKT-k szintézisében. A PTHF láncok igen kiváló flexibilitásából és számos előnyös tulajdonságából adódóan, mint a stabilitása vizes közegben és a hidrolízis ellenállósága a PTHF makromonomer jól használható új, a környezeti behatásoknak ellenálló képességű anyagok kifejlesztésére.

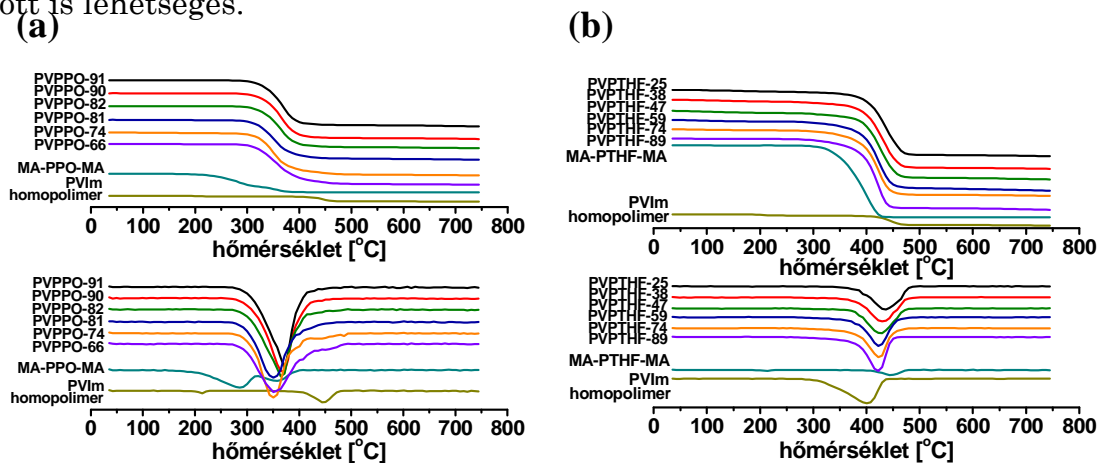
Az előállított PVI_m-*l*-PPO és PVI_m-*l*-PTHF AKT sorozatok mintáiból az oldható hidrofób, illetve hidrofil anyagok (el nem reagált makromonomerek, illetve monomerek) extrakcióját követően tanulmányoztuk duzzadásukat apoláros (tetrahidrofurán, széntetraklorid) és poláros (desztillált víz, metanol) oldószerekben, valamint vizes puffer rendszerekben (15. ábra). A vizsgált AKT-k különböző összetételükből és szerkezetükből adódóan eltérően viselkednek a

duzzasztó közegekben. A duzzadási vizsgálatok eredményei egyértelműen igazolták az új anyagok amfifil tulajdonságát valamint pH-függő duzzadásukat.



15. ábra: PVIm-*l*-PPO AKT sorozat egyensúlyi duzzadási foka (EDS) a hidrofób tartalom függvényében; (a) PVIm-*l*-PPO AKT sorozatra és (b) PVIm-*l*-PTHF AKT sorozatra

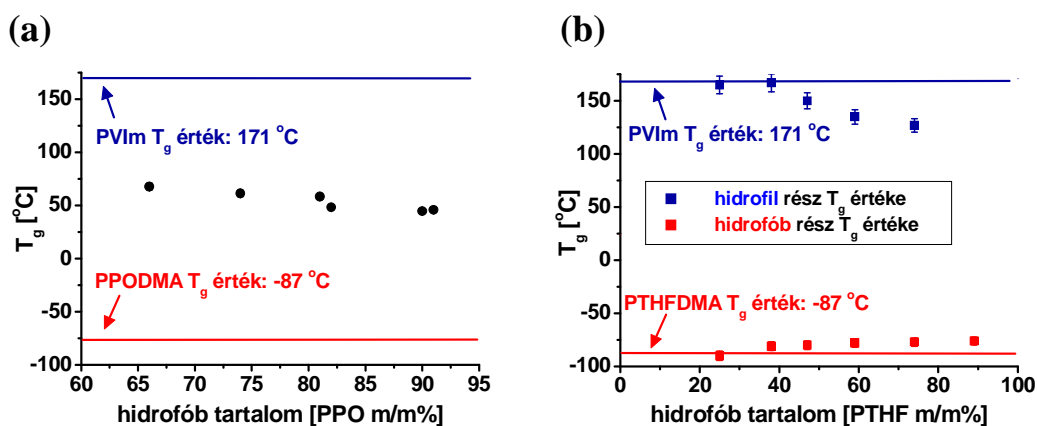
Az AKT sorozatok termikus tulajdonságairól termogravimetrikus analízis (TGA) vizsgálatok adtak átfogó képet (16. ábra). A TGA vizsgálatok alapján meghatározott bomlási hőmérsékletek (T_d) arra utalnak, hogy ezen új AKT-k nagy hőmérsékletek esetében is stabilak, így felhasználásuk ilyen körülmények között is lehetséges.



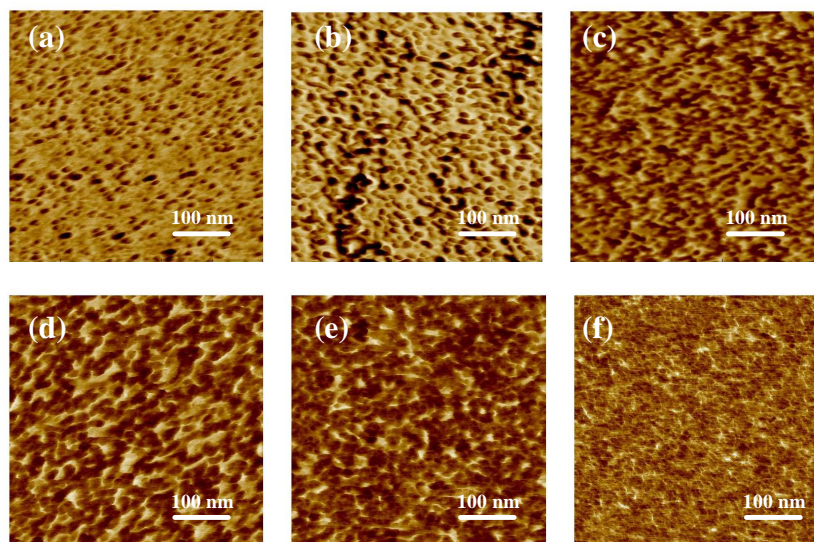
16. ábra: Termogravimetrikus (TG) és derivatív termogravimetrikus (DTG) görbék; (a) PVIm-*l*-PPO AKT sorozatra és (b) PVIm-*l*-PTHF AKT sorozatra

Az AKT-k morfológiájáról DSC, valamint atomerő mikroszkópos (AFM) vizsgálatok szolgáltatottak információkat. DSC vizsgálatok alapján megállapított üvegesedési hőmérsékletek arra utalnak, hogy a PVIm-*l*-PPO kotérhálók

esetében a két polimer elegyedik, míg a PVIm-*l*-PTHF kotérháló sorozat fázisszeeparált szerkezettel rendelkezik (17. ábra). Azt, hogy a PVIm-*l*-PTHF kotérháló sorozat fázisszeeparált szerkezettel rendelkezik AFM vizsgálatokkal is alátámasztottuk, melyek rámutattak arra, hogy a kotérhálóknak a morfológiája összetételüfüggő, és a keresztükötőként alkalmazott PTHF fázis átlagos domén mérete 8 és 20 nm között változik (18. ábra).

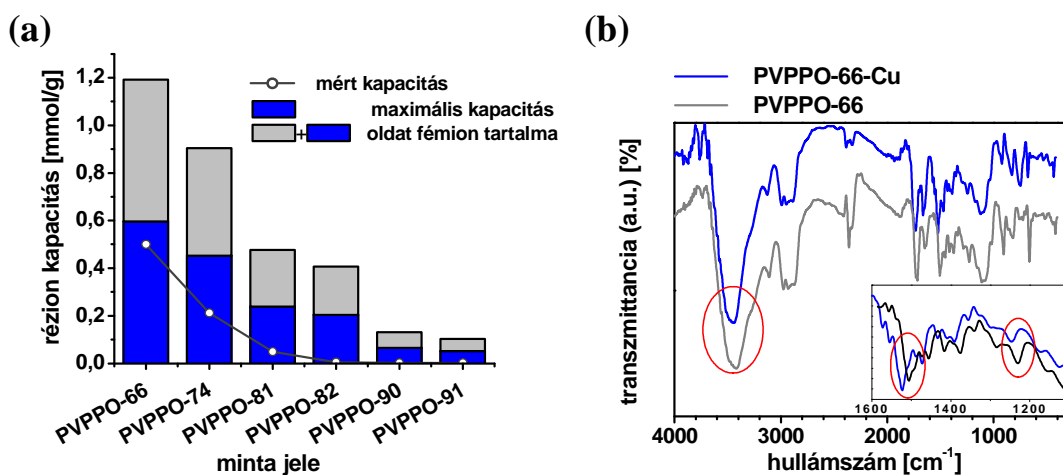


17. ábra: DSC-vel meghatározott üvegesedési hőmérséklet (T_g) értékek: (a) PVIm-*l*-PPO AKT sorozatra; (b) PVIm-*l*-PTHF AKT sorozatra (a piros vonal a megfelelő keresztükötő makromonomer T_g értékét, a kék vonal a PVIm homopolimer térháló T_g értékét jelöli)



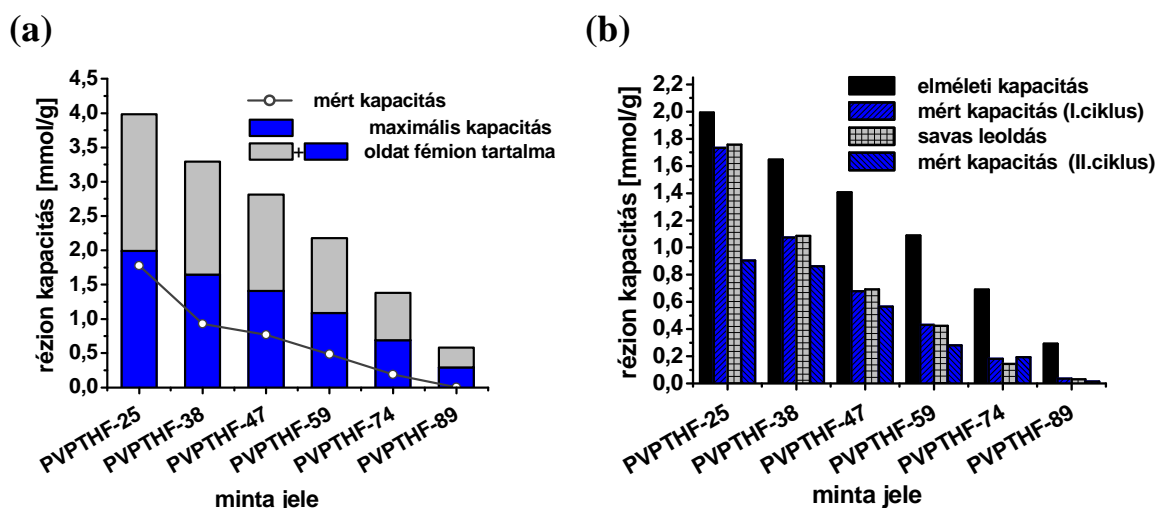
18. ábra: AFM képek PVIm-*l*-PTHF AKT sorozatról (500 nm x 500 nm)
 (a) P2-25 (25 wt% PTHF); (b) P2-38 (38 wt% PTHF);
 (c) P2-47 (47 wt% PTHF); (d) P2-59 (59 wt% PTHF);
 (e) P2-74 (74 wt% PTHF); (f) P2-89 (89 wt% PTHF);
 (a rugalmas PTHF fázis sötétbarna, a kemény PVIm fázis világosbarna színű)

Az AKT-k nehézfémion megkötő képességét, valamint regenerálhatóságát, azaz ismételt felhasználhatóságát kvantitatíve láng atomabszorpciós spektrometriás (FAAS) mérésekkel (19. ábra (a) és 20. ábra), kvalitatíve infravörös spektroszkópiával (IR) (19. ábra (b)), valamint szilárd fázisú ^{13}C -NMR spektroszkópiás állapotuk meg (21. ábra).



19. ábra: Rézion megkötési vizsgálatok PVIm-*l*-PPO AKT sorozatra (a) kvantitatív FAAS mérések alapján a PVIm-*l*-PPO sorozat rézion kapacitása; (b) kvalitatív IR vizsgálatok fémion tartalmú (P2-66-Cu) és kezeletlen (P2-66) PVIm-*l*-PPO mintákra

A FAAS mérések során kapott eredmények alapján kijelenthetjük, hogy a PVIm-*l*-PTHF minták fémion megkötő képessége összetételfüggést mutat. Nagyobb *N*-vinil-imidazol tartalom esetén megközelíti az elméletileg lehetséges maximális koordinációs számú értéket az alkalmazott fémionra vonatkoztatva. Regenerálási kísérletek (20. ábra) adatai alapján megállapítottuk, hogy a savas leoldás hatására fellépő protonálódás, illetve esetleges roncsolódás befolyásolhatja az AKT minták újbóli maximális felhasználhatóságát. A szilárd fázisú ^{13}C -NMR spektroszkópiás vizsgálatok (21. ábra) eredményei igazolták várakozásunkat, miszerint a ^{13}C -NMR spektrumokon a tapasztalható jeleltolódás a koordináció létrejöttét jelöli a rézion és az imidazol gyűrű között. Az megfigyelhető jelkiszélesedés a réz paramágneses jellegére vezethető vissza. A spektrumok esetében nem láthatóak az imidazol gyűrűre vonatkozó éles jelek, mely kizárja a hidrofil zárványok képződését.

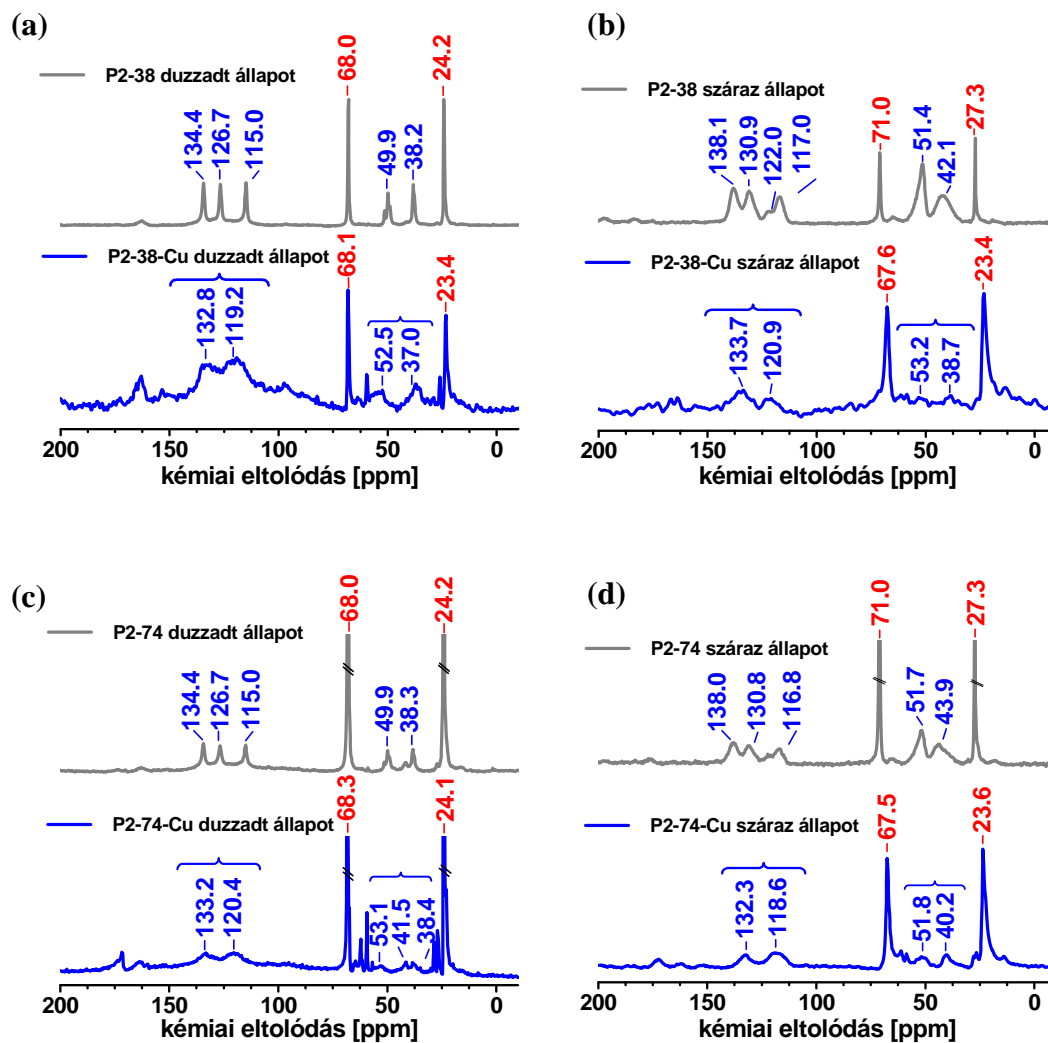


20. ábra: FAAS mérések PVIIm-*l*-PTHF AKT sorozatra

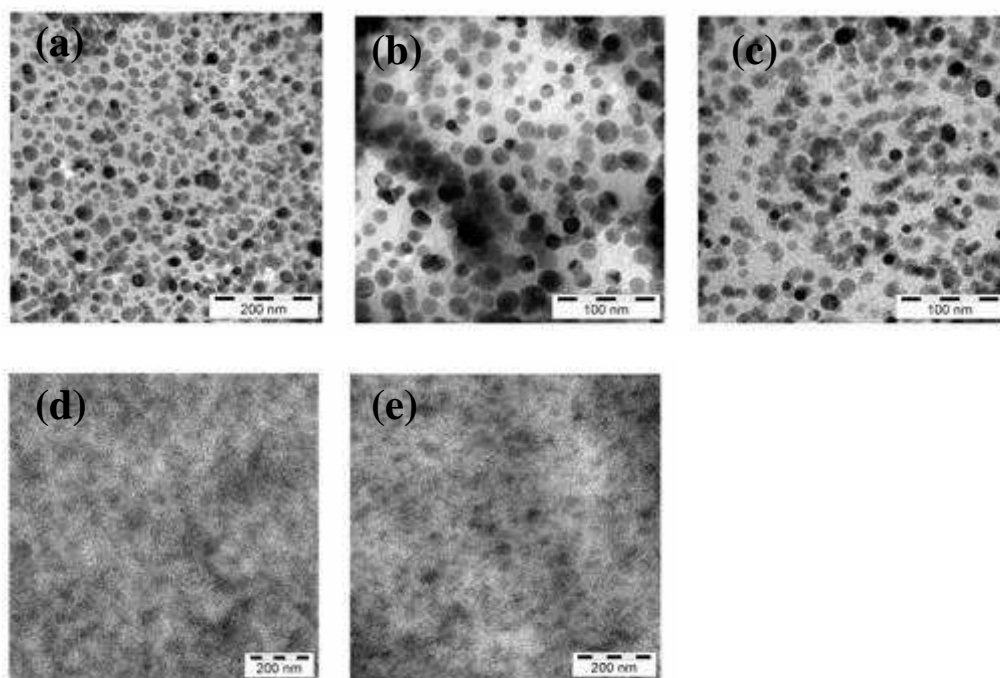
(a) rézion kapacitás meghatározása; (b) megkötés-leoldás-megkötés ciklus meghatározása (az (a) ábrán a kék és szürke oszlopok együttesen az oldat réziontartalmát, az oszlopdiaagram kék része az AKT minta maximális rézionkapacitását jelöli)

A rézion tartalmú oldatokkal kezelt, majd kiszárított PVIIm-*l*-PTHF AKT sorozat mintáin végzett transzmissziós elektron mikroszkópiás (TEM) vizsgálatok alapján képet kaptunk a polimer által koordinált szeretlen nanorészecske komplex aggregátumok méretéről és a polimer mátrixban lévő elhelyezkedésükről (22. ábra). A nagy hidrofil tartalmú minták esetében szivacsos szerkezethez hasonló rendszert láthatunk. A hidrofil tartalom csökkenésével a koordináló csoportok száma csökken, melyből következően méretcsökkenés is fellép. Megállapítható volt az is, hogy a szeretlen nanorészecskék a kereszt kötő tartalom növekedésével leginkább a felszíni rétegben találhatóak meg.

Tekintettel arra, hogy különösen jelentősek lehetnek az olyan amfifil kotérhálók, amelyek környezetre és egészségre káros nehézfémionokat képesek nagy hatékonysággal megkötni, eddigi sikeres eredményeink alapján a továbbiakban tervezzük többféle ilyen kotérháló szintézisét és fémion megkötő képességük tanulmányozását. Az ilyen irányú kutatások utat nyithatnak az eddig ismerteknél nagyobb hatékonyságú, szabályozható fémion megkötő kapacitással rendelkező új típusú membránok és többféle, különleges szerkezetű és tulajdonságú nanohibrid anyag előállításához.



21. ábra: PVIm-*l*-PTHF AKT sorozat szilárd fázisú ^{13}C -NMR spektrumai: (a) nagy hidrofil tartalmú minta esetén duzzadt állapotban; (b) nagy hidrofil tartalmú minta esetén száraz állapotban; (c) kis hidrofil tartalmú minta esetén duzzadt állapotban; (d) kis hidrofil tartalmú minta esetén száraz állapotban (az ábrákon a szürke spektrumok a kezeletlen, a kék spektrumok a rézionnal kezelt AKT mintákat jelölik)



22. ábra: TEM képek réz nanorészecske komplex aggregátumokat tartalmazó PVI_m-*l*-PTHF AKT sorozatról: (a) P2-25 (25 wt% PTHF), skála 200 nm; (b) P2-38 (38 wt% PTHF), skála 100 nm; (c) P2-47 (47 wt% PTHF), skála 100 nm; (d) P2-59 (59 wt% PTHF), skála 200 nm; (e) P2-74 (74 wt% PTHF), skála 200 nm

6. Blokk-kopolimerekből felépülő kotérhálók

A Ciprusi Egyetemmel nemzetközi együttműködés keretében több kotérhálósorozatot is készítettünk és vizsgáltunk. Először állítottunk elő csoport transzfer polimerizációval (GTP) anionos amfifil modell kotérhálókat. A szintézis során először ismert összetételű, szerkezetű és lánchosszúságú polimerek szintézisét hajtottuk végre, melyek mindkét végén reagálásra képes csoportokat tartalmaznak. Ezután etilén-glikol-dimetakrilát keresztkötővel kapcsoltuk össze ezeket a láncokat kotérhálóvá. Ezeknek a kotérhálóknak az a jelentősége, hogy szemben a makromonomer módszerrel nyert kotérhálókkal, ezekben a keresztkötési pontok között jól definiált szerkezetű és molekulatömegű amfifil blokk-kopolimerek találhatóak, és ilyen értelemben modell kotérhálóknak is tekinthetők.

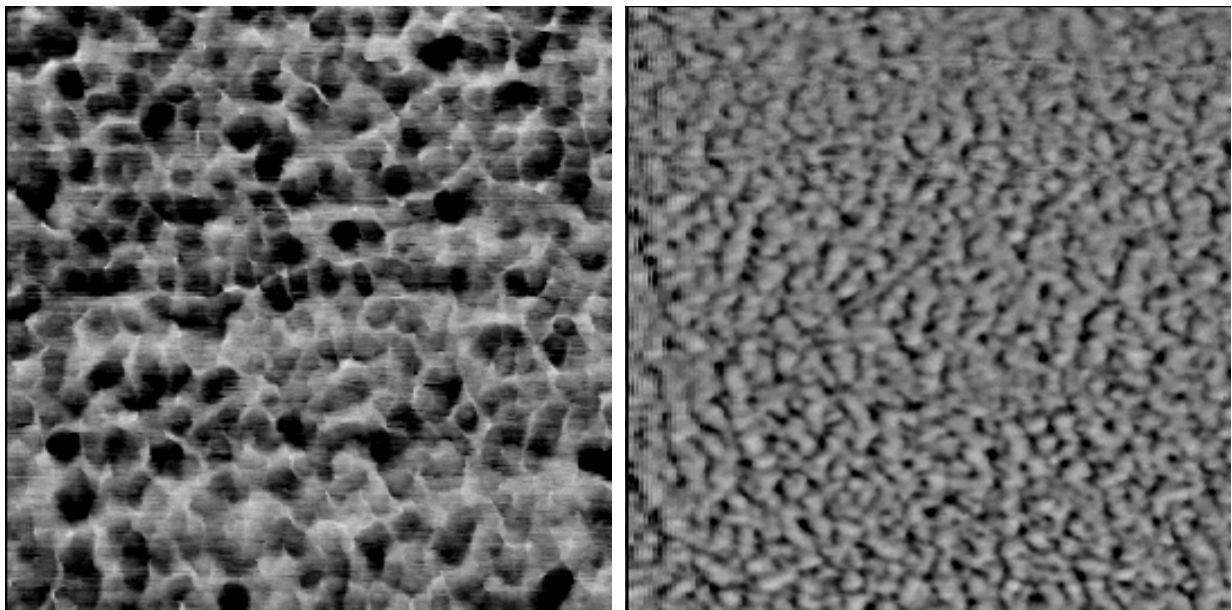
Három anionos AKT sorozatot szintetizáltunk metakrilsavból, különböző hidrofób monomerekkel. Az első esetben a hidrofób monomer a metil-metakrilát

volt, mely egy széleskörűen alkalmazott anyag. A belőle készített polimer, a poli(metil-metakrilát), több orvosbiológiai felhasználás mellett, az élet számos területén jelenlévő plexiüveg alapanyaga is. Második esetben a hidrofób monomer a 2-butil-1-oktil-metakrilát volt. Ezt a monomert, legjobb tudomásunk szerint mi szintetizáltuk először és alkalmaztuk AKT-k szintézisében. A poli(metil-metakrilát)-tal szemben a poli(2-butil-1-oktil-metakrilát) nem üvegszerű, hanem gumirugalmas polimer, így a belőle készített AKT-k is rugalmasak lesznek. Ezek az AKT-k tehát nem törékenyek, és alkalmazhatóak nagyobb mechanikai igénybevételt kívánó felhasználások során is. A harmadik anionos AKT hidrofób monomere poliizobutilén-metakrilát volt. Ez egy monofunkciós makromonomer, melyet kváziélő karbokationos polimerizációval és azt követő végcsoportmódosítási lépésekkel állítottunk elő. A poliizobutilén egy erősen hidrofób, igen rugalmas, mechanikailag ellenálló, jó gázzáró és kiemelkedő biokompatibilitással rendelkező anyag. Ezen tulajdonságai miatt alkalmazzák például rágógumik, tömlő nélküli gumiabroncsok, sebészeti tapasztok stb. alapanyagaként is.

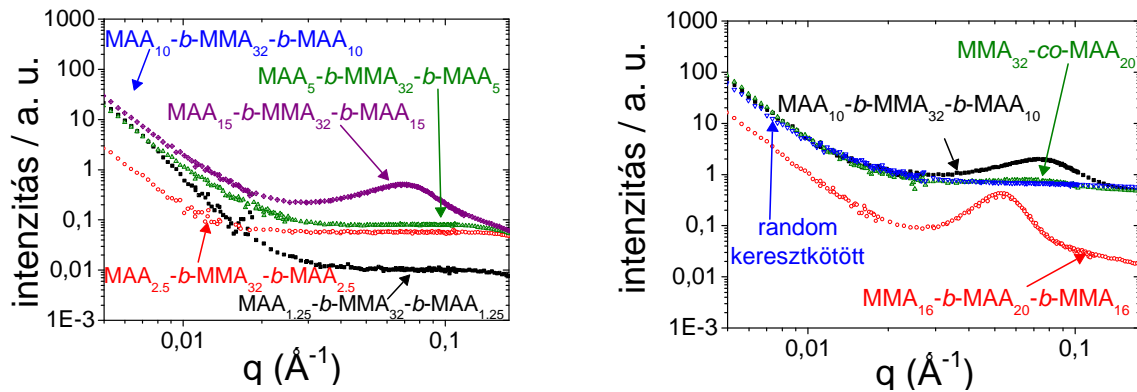
A három sorozatot széles összetétel-tartományban és különböző szerkezetekkel állítottuk elő. A szerkezet szempontjából különböző ABA, BAB blokk-kopolimer alapú és statisztikus kopolimer alapú amfil modell kotérhálókat is szintetizáltunk. Az ABA és BAB triblokk-kopolimer alapú AKT-k esetében először szekvenciális monomer adagolással előállítottuk a megfelelő kopolimert, és ezt térhálósítottuk. A statisztikus kopolimer alapú AKT-k esetében nem alkalmaztunk szekvenciális monomer adagolást, hanem a két monomert egyszerre adtuk a rendszerhez, és az így nyert, ismert lánchosszúságú random kopolimert térhálósítottuk. Végül mindhárom sorozat esetében állítottunk elő egy véletlenszerűen térhálósított statisztikus kopolimer térhálót is. Ebben az esetben mindkét monomer és a térhálósító szer is egyszerre került a rendszerbe, immáron széles molekulatömeg-eloszlású láncokat eredményezve a térhálópontok között.

A kotérhálósorozatokat különböző modern szerkezetvizsgáló módszerrel tanulmányoztuk, feltérképezve a térhálópontok közötti lánchossz és láncszerkezet hatását az AKT-k nanoméretű fázisokból álló felépítésére. Atomerő

mikroszkópiás (AFM) felvételeken (23. ábra) jól észlelhető az eltérő szerkezetű kotérhálók esetében a különböző fázisviselkedés. A triblokk-kopolimer alapú modell AKT-k minden sorozat esetében nanofázis szeparált szerkezettel rendelkeznek, míg a kisebb rendezettségű statisztikus kopolimer alapú AKT-k és a véletlenszerűen térhálósított statisztikus kopolimer térhálók már nem mutatnak fázisszeparációt a nanométeres tartományban. Kiszögű neutronszerzési (SANS) vizsgálatok megerősítették ezeket az eredményeket (24. ábra). Minden nehézvízben duzzasztott triblokk-kopolimer alapú modell AKT rendelkezett olyan szórési centrummal, mely a fázisszeparáció jelenlétével magyarázható. Az eredmények alapján számított szórócentrum távolságok jól követik az összetétel változását, tehát a fázisok mérete az összetétellel változtatható. A kisebb rendezettségű kotérhálók a SANS vizsgálatok során sem mutattak fázisszeparációra utaló eredményeket. Az eredmények alapján az előállított triblokk-kopolimer alapú AKT-k alkalmazhatóak lehetnek szabályozott méretű nanoreaktorokként is.



23. ábra: AFM felvételek az ABA triblokk-kopolimer (baloldali kép) és statisztikus kopolimer (jobb oldali kép) alapú poli(metil-metakrilát)-tartalmú amfifil kotérhálókról



24. ábra: A különböző összetételű és szerkezetű poli(metil-metakrilát) alapú amfil kotérhálók SANS görbéi

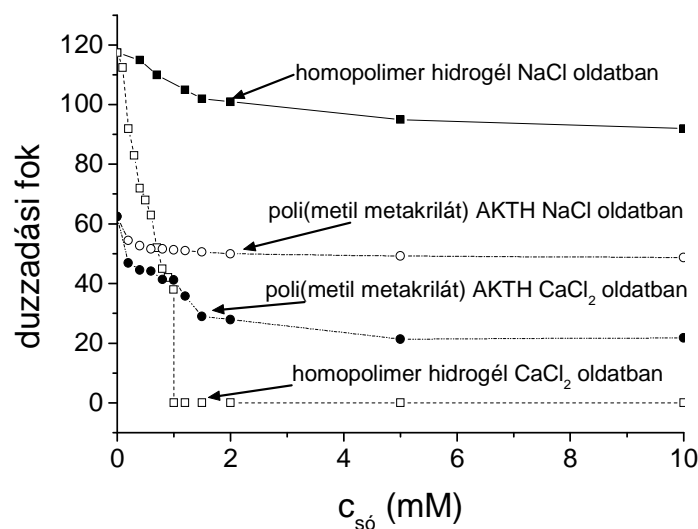
A kotérhálók termikus és mechanikai tulajdonságait is megvizsgáltuk. A dinamikus mechanikai analízis (DMA) jól bizonyította a különböző hidrophil monomerekből felépülő kotérhálók eltérő viselkedését. A poli(metil-metakrilát) alapú kotérhálók üvegesek és törékenyek voltak, míg a két másik sorozat már rugalmas mechanikai tulajdonságokat mutatott. Ezek a különbségek nagyban befolyásolják és behatárolják az adott AKT-k felhasználási területeit.

Kiindulva az AKT-k egyik legkülönlegesebb tulajdonságából, a duzzadási viselkedésükből, tanulmányoztuk az általunk előállított kotérhálók duzzadását különböző oldószerben. Vizes közegben, a gyengén savas polimetakrilsav szegmenseknek köszönhetően, pH-függő duzzadást tapasztaltunk. Az oldat pH-jának növekedésével, azaz a polisav ionizációja révén, a kotérhálók egyre jobban duzzadnak. Szerves oldószerben, tetrahidrofuránban is megvizsgáltuk a polisav ionizáltságának hatását a kotérhálók duzzadására. Ebben az esetben pont ellenkező tendenciát tapasztaltunk. Az AKT-k ionizációjának növekedésével tehát egyre csökkenő duzzadást figyeltünk meg. Elmondható, hogy a pH, és így az ionizáltság beállításával szabályozható a kotérhálók duzzadása a kívánt oldószerben. Az eltérő viselkedés alapja a szegmensek eltérő kompatibilitása adott oldószerrel. Míg THF-el a nem ionizált polimetakrilsav és a hidrofób láncszegmensek, addig vízzel csak az ionizált savi szegmensek igazán kompatibilisek. Az összetétel és a szerkezet is hatással van a duzzadási viselkedésre. Vizes közegben az ionizált metakrilsav tartalom növekedésével növekvő duzzadást tapasztaltunk. A többi esetben szignifikáns, egyirányú eltérés

nem volt megfigyelhető. A szerkezet hatása a duzzadásra azonban már jóval érdekesebb volt. A különböző szerkezetű, de azonos összetételű kotérhálók különböző mértékű duzzadást eredményeztek. Ennek oka a triblokk- és statisztikus-kopolimer alapú modell kotérhálók esetében az eltérő fázisviselkedés, míg a véletlenszerűen térhálósított statisztikus kopolimer térháló esetében a térhálópontok közötti széles lánc hosszúság-eloszlás. A pK értékeket is meghatároztuk a kotérhálósorozatok esetében, és nemcsak a sorozatok között találtunk eltérést, hanem összetételfüggést is felfedeztünk. A kotérhálók polisav tartalmának változásával ugyanis azok pK értékei is változnak, egyre közelítve az irodalomban a homopolimer térhálóra közölt pK értéket.

Az AKT-k egyik legfontosabb felhasználási területe biológiai és orvosi területekre koncentrálódik. Ebből kiindulva nem csak a pH és oldószerfüggő duzzadásra, hanem a biológiailag releváns sók hatására is megkíséreltük kiterjeszteni a vizsgálatainkat. Az emberi szervezetben legnagyobb mennyiségben előforduló ilyen sók a nátrium és a kalcium sói, így vizsgálatainkhoz is ezeket alkalmaztuk. Az irodalomban közöltek szerint a polimetakrilsav és poliakrilsav homopolimer hidrogélek duzzadása a NaCl só koncentrációjának növelésével folyamatosan csökken, míg CaCl₂ koncentrációjának növelésével egy adott sókoncentrációnál nemfolytonos hirtelen gélzsugorodás, ún. gélkollapszus lép fel. Ez a sókoncentráció az irodalom szerint 1,0 mM körül van. A kollapszus lényegesen leszűkíti ezen hidrogélek biológiai alkalmazhatóságát. Megvizsgáltuk a sókoncentráció hatását az AKT sorozatok duzzadására is. NaCl só esetében egy folyamatos zsugorodást, duzzadás csökkenést tapasztaltunk, ami az irodalmi, homopolimer gélekre kapott eredményekkel jól korrelál. Vizsgálatokat végeztünk növekvő koncentrációjú CaCl₂ oldatban és egy olyan különleges elegyben mely fiziológiás koncentrációban tartalmazott NaCl-ot és növekvő koncentrációban CaCl₂-t. Korábbi kutatások alapján várható volt, hogy a gélek hirtelen gélkollapszust szenvednek, de a várakozástól eltérő viselkedést tapasztaltunk. Az AKT-kban jelen levő hidrofób szegmensek és láncok meggátolták a hirtelen gélzsugorodást és a változás folyamatos maradt. Az irodalmi mérésstartományon túllépve

megvizsgáltuk a kotérhálók duzzadását lényegesen nagyobb sókoncentrációknál is, és azt tapasztaltuk, hogy jóval a homopolimer hidrogélek esetében közölt érték, vagyis az 1 mM küszöbkoncentráció felett, 10 mM CaCl_2 tartalomnál sem omlanak össze a gélek. Kísérleteink hasonló eredményekre vezettek mind a tiszta CaCl_2 , mind a sókeverék esetében (25. ábra). Elmondható tehát, hogy az általunk előállított AKT-k nagymértékben ellenállnak a kalcium ionok duzzadáscsökkentő, kollapszust kiváltó hatásának, és így jobban alkalmazhatók biológiai rendszerek esetében, mint az azonos hidrofíl polimerből felépülő homopolimer hidrogélek.



25. ábra: Egy polimetakrilsav homopolimer hidrogél és egy polimetakrilsav-poli(metil-metakrilát) AKT duzzadási fok függése a sókoncentrációtól

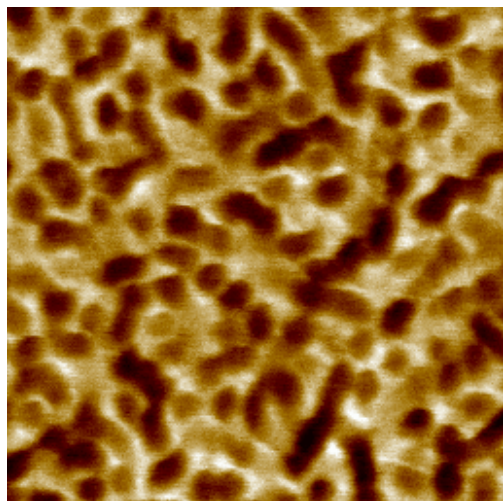
7. Amfifil kotérhálók morfológiájának függése az összetételtől

Mint az eddigiekből kitűnik, az egymással nem elegyedő polimer láncokból kovalens kötéssel felépülő amfifil kotérhálók esetében makroszkópikus fázisszétválásra nincs lehetőség, és az elkülönülő domének mérete a néhány tíz nanométer tartományba esik. Így alapvető kérdésként merült fel, hogy ezekben az anyagokban milyen elrendeződésben található az egymással nem elegyedő fázisok. Ez annál is inkább fontos kérdés, mivel a többkomponensű polimer rendszerek fázisszerkezete – a komponensek kémiai szerkezete mellett –

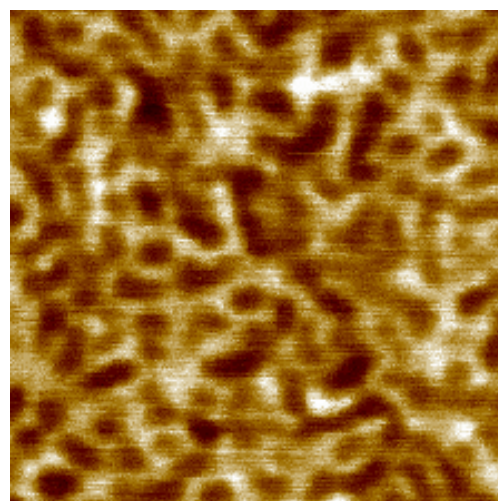
meghatározó az ilyen anyagok tulajdonságai és ennek alapján felhasználási lehetőségeik tekintetében is. Egy kétoldalú együttműködés keretében a Freiburgi Egyetem munkatársaival közösen szisztematikus vizsgálatokat folytattunk az amfifil kotérhálók összetétele és fázisszerkezete közötti összefüggések felderítése érdekében. Ehhez széles összetétel tartományban (20-80%) poli(2-hidroxiethylmetakrilát)-*l*-poliizobutilén (PHEMA-*l*-PIB) kotérháló sorozatot állítottunk elő, és atomerő mikroszkópos (AFM), valamint transzmissziós elektronmikroszkópiai (TEM) vizsgálatokat végeztünk ezekkel az anyagokkal.

Ezekből a vizsgálatokból kiderült, hogy szemben a blokk-kopolimerekkel – amelyek különböző szimmetriával rendelkező rendezett (ordered) fázisszerkezettel rendelkeznek –, az amfifil kotérhálók nem rendezett (disordered) nanofázis morfológiájú anyagok. Jól tükrözi ezt a 26. ábra, amely különböző összetételű PHEMA-*l*-PIB amfifil kotérhálók AFM-mel kapott fázisszerkezetét mutatja. Jól látható ezen az ábrán, hogy az elkülönülő domének mérete az 5-15 nm tartományba esik, és csökken a PIB tartalom növekedésével. Különleges sajátága ezeknek az anyagoknak, hogy széles összetétel tartományban (~50-70% PIB tartalom) eredményeznek úgynevezett kofolytonos fázisszerkezetet (hasonlóan a 2. fejezetben bemutatott PDMAAm-*l*-PIB kotérhálókhoz). Ez egy igen fontos eredmény, ugyanis a rendezett fázisszerkezettel rendelkező blokk-kopolimerek esetében csak bizonyos esetekben és igen szűk összetételi tartományban (néhány %) tapasztalható, termikusan instabil kofolytonos fázisszerkezet. Megjegyzendő, hogy rendkívül intenzív kutatás folyik világszerte kofolytonos morfológiájú blokk-kopolimerek előállítására és alkalmazási lehetőségeinek kutatására.

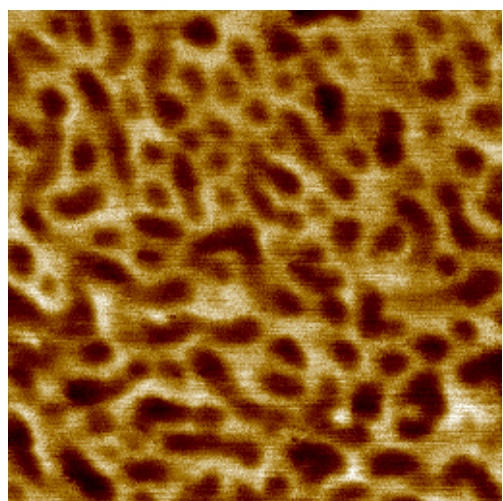
A 26. ábráról az is kitűnik, hogy kis PIB tartalom esetén szférikus PIB domének találhatók a PHEMA mátrixban, majd nagyobb PIB tartalomnál mindkét összetevő nyújtott alakú doméneket alkot. A már említett 50-70% PIB tartalmú tartományban pedig mindkét fázis folytonos fázisszerkezetet mutat, azaz kofolytonos morfológia jön létre. Nagyobb PIB tartalomnál (77% PIB) megjelennek elszeparált PHEMA domének is a PIB fázisban. Ezek az ismeretek véleményünk szerint rendkívül fontosak további kutatások és alkalmazások szempontjából.



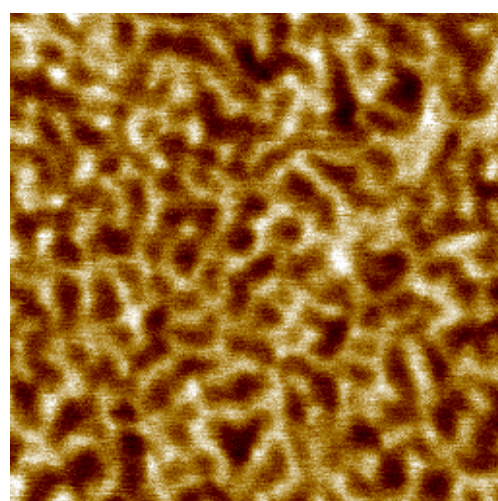
27% PIB 73% PHEMA



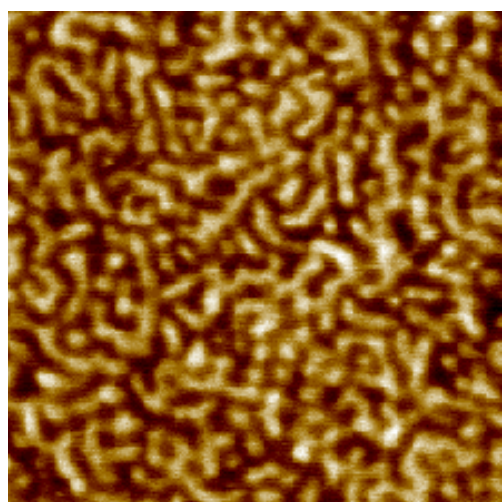
35% PIB 65% PHEMA



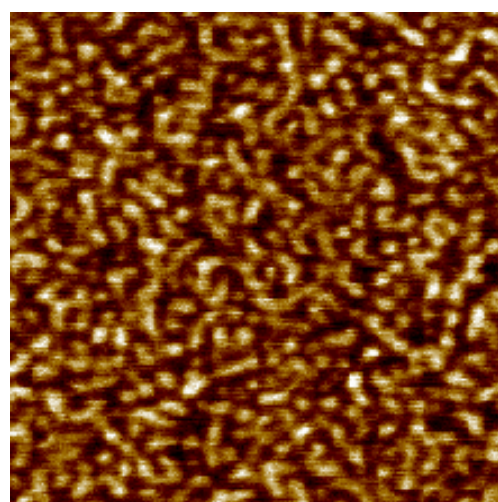
50% PIB 50% PHEMA



63% PIB 37% PHEMA



69% PIB 31% PHEMA

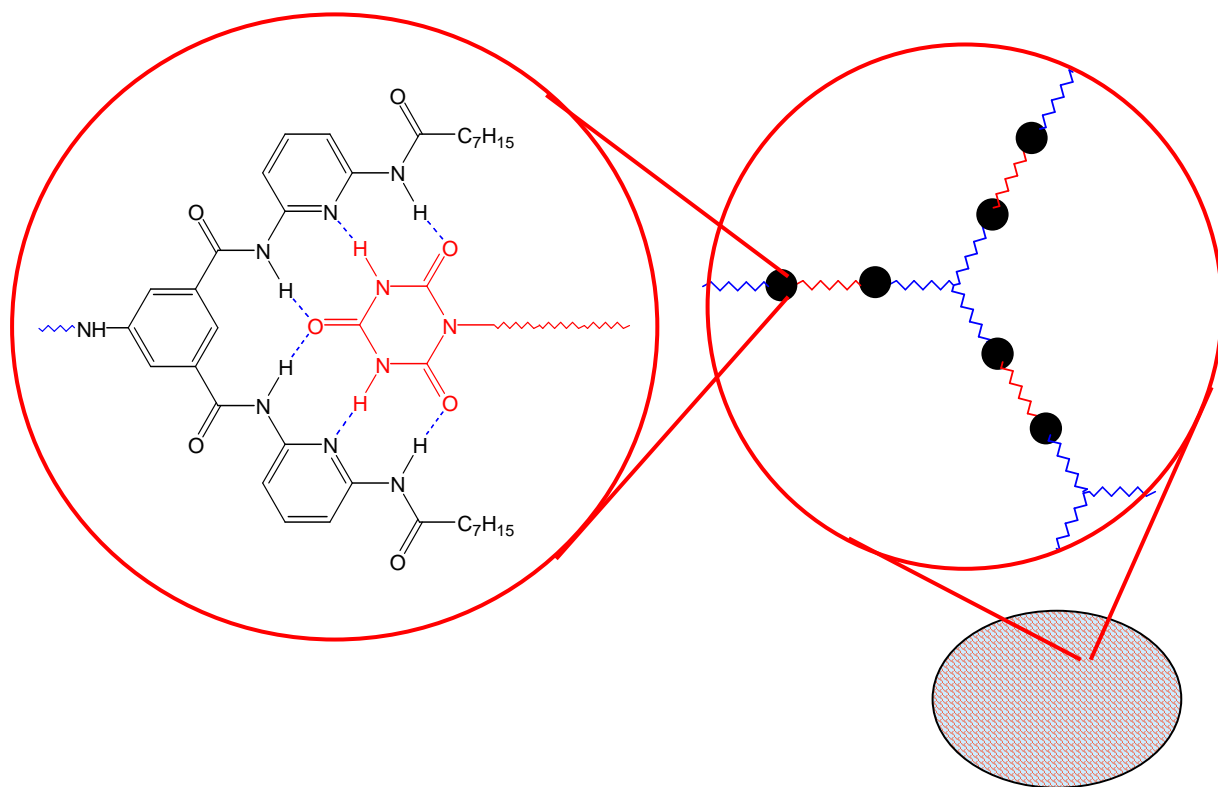


77% PIB 23% PHEMA

26.ábra: Poli(2-hidroxietyl-metakrilát)-*l*-polyizobutilén (PHEMA-*l*-PIB) amfifil kotérhálók atomerő mikroszkópos (AFM) képei (250 x 250 nm)

8. Szupramolekuláris kapcsolódású poli(etilén-oxid)-poliizobutilén kotérhálók

Kidolgoztuk két szupramolekuláris kölcsönhatás révén létrejövő, poli(etilén-oxid) (PEO) és poliizobutilén (PIB) láncokból álló kotérháló szintézisét. Az egyik esetben – együttműködésben a Bécsi Műszaki Egyetem munkatársaival – háromágú telekelikus poliizobutilén csillag polimert és polietilén-glikol funkcionizálásával hoztunk létre komplementer hidrogén-híd kialakítására képes polimereket. Ezek elegyítésével a létrejövő amfifil kotérháló hálópontjait a poliizobutilén központi háromágú elágazást biztosító magja, míg a PEO és a PIB közötti kapcsolódást a láncok közötti hidrogén-híd biztosítja. Ezt mutatja a 27. ábra.

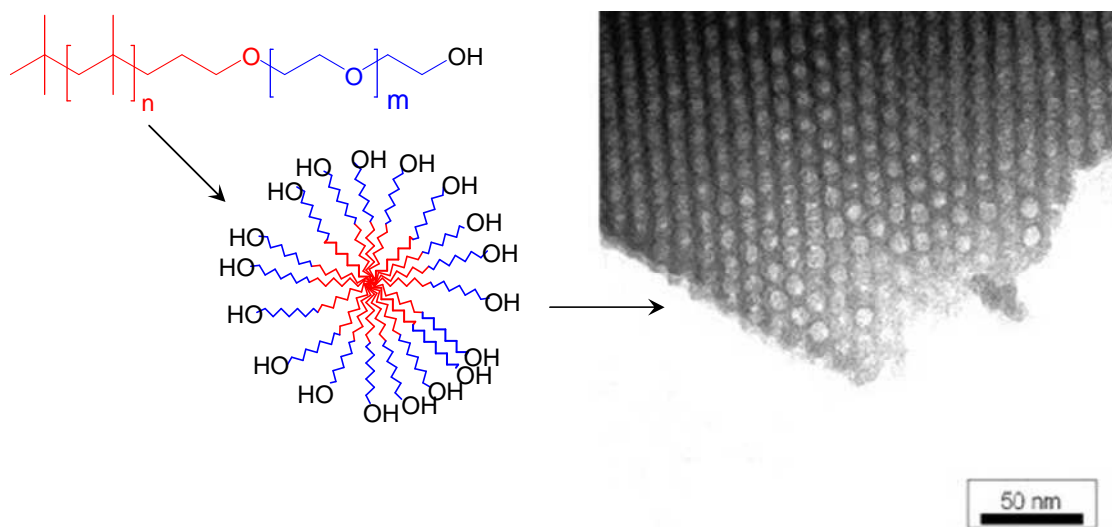


27. ábra: Szupramolekuláris poli(etilén-oxid)-poliizobutilén amfifil kotérháló hidrogén-hidas kapcsolódással (piros szín a PEO, kék szín a PIB láncokat jelöli)

A kapott térhálós anyagokról bebizonyosodott, hogy termikusan reverzibilis térhálók, azaz nagyobb hőmérsékleten a hidrogén-hidak felszakadása

miatt hígan folyós anyagokat kapunk, míg szobahőmérsékleten gumyszerű anyag képződik. Mágneses vas-oxid nanorészecskékkel elegyítve a kotérhálót, mágneses hatásokra érzékeny szupramolekuláris gél jött létre.

A másik esetben a Felület- és Kolloidkémiai Max Planck Intézet (Golm) kutatóival közösen első lépésben poli(etilén-oxid)-*b*-polizobutilén (PEO-*b*-PIB) diblokk-kopolimereket állítottunk elő. Ebben az esetben fizikai amfifil kotérháló jön létre a hidrofil PEO és a hidrofób PIB külön fázisokba történő szétválása eredményeként. Kiderült ezekről az anyagokról, hogy már enyhén poláros oldószer jelenlétében is nagyfokú önrendeződésre képesek, és stabil szférikus micellák képződnek. A micellák külső burkát a PEO, míg magját a PIB szolgáltatja. Poláros közegben szervesetlen anyagok (pl. SiO₂, TiO₂) prekursoraival elegyítve a PEO-*b*-PIB-et szintén elérhető ez az önrendeződés, és a prekuruorok a PEO fázisban helyezkednek el. Megfelelő kémiai eljárással rendkívül kis méretű (<10 nm) pórusos szervesetlen részecskék képződnek jól kivehető szabályos elrendezésben, mint az a 28. ábrán látható.



28. ábra: A PIB-*b*-PEO blokk-kopolimer szűk méreteloszlású nagyfokú micelláris **önrendeződése és nanotemplátként** való alkalmazása rendezett szerkezetű, nanopórusos SiO₂ előállítására.

9. Összefoglalás

A nanoszerkezetű amfifil kotérhálók és gélek területén az OTKA pályázat támogatásával több új eredményt is sikerült elérnünk. Többféle új szintézis eljárást dolgoztunk ki, és alkalmaztuk ezeket különleges szerkezetű amfifil kotérhálók előállítására, továbbá tanulmányoztuk a kotérhálók összetétele és szerkezete közötti összefüggéseket, valamint vizsgáltuk a kotérhálók néhány alkalmazási lehetőségét. A széles körben alkalmazott makromonomer módszerrel polimetakrilsav alapú kotérhálókat védőcsoportot tartalmazó monomerek alkalmazásával sikerült előállítanunk oly módon, hogy a védőcsoport eltávolítása a kialakult térhálós anyagban történt. Jól definiált szerkezetű és molekulatömegű blokk-kopolimerek térhálósításával modell kotérhálónak tekinthető anyagokat állítottunk elő, és felderítettük az összetétel, szerkezet és tulajdonságok közötti alapvető összefüggéseket. Kétféle, szupramolekuláris kapcsolódással létrejövő poli(etilén-oxid)-poliizobutilén (PEO-PIB) kotérháló előállítását valósítottuk meg. Hidrogén-hidas kapcsolódással kialakított kotérhálók esetében mágneses vas-oxid nanorészecskék bevitelével a kotérhálóba mágneses térre érzékeny termikusan reverzibilis szupramolekuláris gél eredményezett. A másik esetben PEO-*b*-PIB blokk-kopolimer képezte egy fizikai térháló és gél kialakulását. Bizonyos körülmények között nanoméretű szférikus micellák képződtek, amelyek kiváló nanotemplátnak bizonyultak nanopórusos szervetlen anyagok (pl. SiO₂ és TiO₂) létrehozására.

Véleményünk szerint elért eredményeink közül kiemelkedő fontosságúnak tekinthető, hogy – tudomásunk szerint a világon elsőként – sikerült felderíteni a kotérhálók összetétele és nanofázis szerkezetű morfológiája, azaz az elkülönülő domének egymáshoz viszonyított elrendezése, és a doménméret közötti összefüggéseket. A kotérhálók nanofázis szerkezetét kihasználva ezüst és rézszó tartalmú nanohibrideket sikerült előállítanunk.

Poli(N-vinil-imidazol) tartalmú amfifil kotérhálókról bebizonyosodott, hogy hatékony nehézfémion megkötő anyagok, és ennek alapján környezetvédelmi alkalmazásuk lehetséges. Polimetakrilsav-*l*-poliizobutilén kotérhálók biokompatibilitásának tanulmányozása arra az eredményre vezetett, hogy mind a

sejtletapadás, mind pedig a fehérjeadszorpció jól szabályozható a kotérhálók szerkezeti paramétereivel. Így ezek az eredmények lehetőséget biztosítanak előre meghatározott tulajdonságokkal rendelkező, amfil kotérhálók alapuló bioanyagok létrehozására.

10. Irodalomjegyzék

- (1) Weber, M.; Stadler, R. *Polymer* **1988**, *29*, 1071.
- (2) Chen, D.; Kennedy, J. P.; Allen, A. J. *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1988**, *A25*, 389.
- (3) Chen, D.; Kennedy, J. P.; Kory, M. M.; Ely, D. L. *J. Biomat. Mater. Res.* **1989**, *23*, 1327.
- (4) Iván, B.; Kennedy, J. P.; Mackey, P. W. *ACS Symp. Ser.* **1990**, *469*, 194.
- (5) Iván, B.; Kennedy, J. P.; Mackey, P. W. *ACS Symp. Ser.* **1990**, *469*, 203.
- (6) Iván, B.; Kennedy, J. P.; Mackey, P. W. *US Patent*, 5,073,381, Dec. 17, **1991**.
- (7) Kennedy, J. P.; Iván, B. *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*, Hanser Publishers: Munich, New York, **1992**.
- (8) Iván, B.; Feldthusen, J.; Müller, A. H. E. *Macromol. Symp.* **1996**, *102*, 81.
- (9) Süvegh, K.; Domján, A.; Vankó, Gy.; Iván, B.; Vértes, A. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7770.
- (10) Künzler, J.; Ozark, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *65*, 1081.
- (11) Lai, Y. C.; Friends, G. D. *J. Biomed. Mater. Res.* **1997**, *35*, 349.
- (12) Haraszti, M.; Tóth, E.; Iván, B. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4952.
- (13) Du Prez, F.; Goethals, E. J.; Schué, R.; Qariouh, H.; Schué, F. *Polym. Int.* **1998**, *46*, 117.
- (14) Reytjens, W.; Jonckheere, L. E.; Goethals, E.; Du Prez, F. *Macromol. Symp.* **2001**, *164*, 293.
- (15) Lequieu, W.; Du Prez, F. E. *Polymer* **2004**, *45*, 749.
- (16) Reytjens, W. G.; Jonckheere, L. E.; Goethals, E. J. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 282.
- (17) Rimmer, S.; Tattersal, P.; Ebdon, J. R.; Fullwood, N. *React. Funct. Polym.* **1999**, *41*, 177.
- (18) Carrot, G.; Schmitt, B.; Lutz, P. *Polym. Bull.* **1998**, *40*, 181.

- (19) Guan, Y.; Ding, X.; Zhang, W.; Wan, G.; Peng, Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 900.
- (20) Erdódi, G.; Kennedy, J. P. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 1-18.
- (21) Erdódi, G.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4965.
- (22) Kennedy, J. P.; Rosenthal, K. S.; Kashibhatla, B. *Designed Mon. Polym.* **2004**, *7*, 485.
- (23) Haigh, R.; Fullwood, N.; Rimmer, S. *Biomaterials* **2002**, *23*, 3509.
- (24) Rimmer, S.; German, M. J.; Maughan, J.; Sun, Y.; Fullwood, N.; Ebdon, J.; MacNeil, S. *Biomaterials* **2005**, *26*, 2219.
- (25) Tanahashi, K.; Mikos, A.G. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2003**, *67A*, 448.
- (26) Scherble, J.; Thomann, R.; Iván, B.; Mülhaupt, R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2001**, *39*, 1429.
- (27) Iván, B.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Johannsen, I.; Kops, J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1579.
- (28) Adriaensens, P.; Storme, L.; Carleer, R.; Gelan, J.; Du Prez, F. E. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3965.
- (29) Domján, A.; Erdódi, G.; Wilhelm, M.; Neidhöfer, M.; Iván, B.; Spiess, H. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3965.
- (30) Lequieu W.; Van De Velde, P.; Du Prez, F.; Adriaensens, P.; Storme, L.; Gelan, J. *Polymer* **2004**, *45*, 7943.
- (31) Gitsov, I.; Zhu, C. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8418.
- (32) Zhu C.; Hard, C.; Lin, C. P.; Gitsov, I. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4017-4029.
- (33) Doura, M.; Naka, Y.; Aota, H.; Matsumoto, A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5955.
- (34) Brown, G. O.; Bergquist, C.; Ferm, P.; Wooley, K. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11238.
- (35) Gudipati, C. S.; Finlay, J. A.; Callow, J. A.; Callow, M. E.; Wooley, K. L. *Langmuir* **2005**, *21*, 3044.
- (36) Gan, D.; Mueller, A.; Wooley, K. L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3531.
- (37) Patrickios, C.; Georgiou, T. *Curr. Opinion Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 76.
- (38) Krasia, T. C.; Patrickios, C. S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2467.
- (39) Králik, M.; Zecca, M.; Bianchin, P.; D'Archivio, A. A.; Galantini, L.; Corain, B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *130*, 85.
- (40) Bruns, N.; Tiller, J. C. *Nano Letters* **2005**, *5*, 45.

- (41) Bruns, N.; Scherble, J.; Hartmann, L.; Thomann, R.; Iván, B.; Mülhaupt, R.; Tiller, J. C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2431.
- (42) Savin, G.; Bruns, N.; Thomann, Y.; Tiller, J. C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7536.
- (43) Tiller, J. C. ; Sprich, C. ; Hartmann, L. *J. Controlled Rel.* **2005**, *103*, 355.
- (44) Bruns, N.; Tiller, J. C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4386.
- (45) Hanko, M. ; Bruns, N.; Rentmeister, S.; Tiller, J. C., Heinze, J. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 6376.
- (46) Erdódi, G.; Iván, B. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 959.
- (47) Iván, B.; Haraszti, M.; Erdódi, G.; Scherble, J.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Macromol. Symp.* **2005**, *227*, 265.
- (48) Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S.; Loizou, E.; Thomann, Y.; Tiller, J. C. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2192.
- (49) Georgiou, T. K.; Groh, P. W.; Iván, B.; Patrickios, C. S. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2335.
- (50) Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S.; Loizou, E.; Thomann, Y.; Tiller, J. C. *Langmuir* **2007**, *23*, 10746.
- (51) Groenewolt, M.; Brezesinski, T.; Schlaad, H.; Antonietti, M.; Groh, P. W.; Iván B. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1158.
- (52) Binder, W. H.; Petraru, L.; Roth, T.; Groh, P. W.; Pálfi, V.; Iván, B. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1317.
- (53) Iván, B.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **1990**, *28*, 89.
- (54) Iván, B.; Kennedy, J. P.; Chang, V. S. C. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 3177.
- (55) Iván, B. *Macromol. Symp.* **1998**, *132*, 65.
- (56) Iván, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2621.