

Újszerű, poli(dimetilsziloxán) alapú nanoszerkezetű amfifil kotérhálók

Budai Eszter Anna

Vegyész Mesterszak

Témavezetők:

Petróczy Anna, tudományos segédmunkatárs
HUN-REN TTK AKI Polimer Kémiai és Fizikai Kutatócsoport

Dr. Szanka István, tudományos munkatárs
HUN-REN TTK AKI Polimer Kémiai és Fizikai Kutatócsoport

Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár
ELTE TTK Kémiai Intézet, Szerves Kémiai Tanszék
és HUN-REN TTK AKI Polimer Kémiai és Fizikai Kutatócsoport



**Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Kémiai Intézet**

Lezárva: 2025. 01. 08.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném megköszönni Dr. Iván Bélának, az MTA rendes tagjának, az ELTE TTK Kémiai Intézete egyetemi magántanárának, a HUN-REN TTK kutatóprofesszorának a munkámhoz nyújtott segítségét és tanácsait. Köszönöm, hogy biztosította számomra a lehetőséget a kutatócsoportjánál, ahol eddig részletesen még nem vizsgált, teljesen újszerű anyagok szintézisét és vizsgálatát végezhettem el.

Köszönöm Petróczy Anna tudományos segédmunkatársnak a lelkiismeretes támogatását, segítségét a laboratóriumi munkámban és tanácsait, odafigyelését a dolgozatom elkészítése során.

Továbbá köszönöm Dr. Szanka István tudományos munkatársnak a segítségét, amelyet a dolgozatom elkészítése során nyújtott.

Köszönettel tartozom a HUN-REN TTK AKI Polimer Kémiai és Fizikai Kutatócsoport minden tagjának a hasznos tanácsaikért.

Köszönöm Dr. Wacha András és Dr. Varga Zoltán segítségét a SAXS mérések kivitelezésében és a kapott eredmények kiértékelésében.

Köszönettel tartozom a Freiburgi Egyetem Anyagtudományi Intézet Mikroszkópos Laboratóriumának, elsősorban Dr. Yi Thomann és Dr. Ralf Thomann tudományos munkatársaknak az AFM mérések kivitelezésében nyújtott segítségükért.

Köszönöm Nagyné Bereczki Laurának a DSC mérések kivitelezésében és a kapott eredmények kiértékelésében nyújtott segítségét.

Szeretném megköszönni a HUN-REN Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézetének, hogy a munkámhoz biztosította a szükséges feltételeket.

Végül de nem utolsósorban köszönöm családomnak és barátaimnak a sok támogatást, és hogy megteremtették a lehetőséget, hogy elérjem céljaimat a tanulmányaim során.

TARTALOMJEGYZÉK

Tartalomjegyzék.....	6
1. Bevezetés.....	6
2. Irodalmi áttekintés.....	8
2.1. Polimerizációs eljárások	8
2.1.1. A lépcsős polimerizáció és láncpolimerizáció összehasonlítása.....	8
2.1.2. A gyökös láncpolimerizáció.....	10
2.1.3. A polimerizációs reakciók kivitelezésének körülményei.....	13
2.1.4. A polimerekre jellemző átlag molekulatömegek	13
2.2. Polimer kotérhálók	14
2.2.1. Amfifil polimer kotérhálók	14
2.2.2. Az amfifil polimer kotérhálók előállításának módjai	15
2.2.3. A polimer kotérhálók alkalmazásai.....	18
2.2.4. Intelligens amfifil polimer kotérhálók	18
3. Célkitűzések	21
4. Kísérleti rész.....	22
4.1. Felhasznált vegyszerek	22
4.2. Felhasznált anyagok tulajdonságai	22
4.2.1. Poli(dimetilsziloxán) hidrofób makromonomer.....	22
4.2.2. Hidrofil monomerek.....	23
4.3. A felhasznált anyagok tisztítása	23
4.4. A polimer kotérhálók és a homopolimerek előállítása	24
4.5. Az előállított kotérhálók tisztítása extrakcióval	26
4.6. Ezüst só és arany só redukciója PHEMA- <i>l</i> -PDMS kotérhálóban nátrium-borohidriddel	26
4.7. Az alkalmazott analitikai módszerek.....	27

4.7.1. Mágneses magrezonancia spektroszkópia	27
4.7.2. Kíszögű röntgenszórás	27
4.7.3. Atomerő mikroszkópia.....	27
4.7.4. Duzzadási vizsgálatok.....	28
4.7.5. Differenciális pásztázó kalorimetria	28
4.7.6. UV-VIS spektrofotometria.....	28
5. Eredmények és értékelésük	30
5.1. A Poli(dimetilsziloxán) tisztítása.....	30
5.2. A Poli(dimetilsziloxán) számátlag molekula tömegének meghatározása	30
5.3. A polimer kotérhálók szintézise	31
5.3.1. Az iniciátor bemérési mennyiségének meghatározása.....	31
5.3.2. A polimer kotérhálók szintézisének körülményei.....	31
5.3.3. Az előállított polimer kotérhálók	32
5.4. A polimer kotérhálók tisztítása extrakcióval	33
5.5. A polimer kotérhálók összetételének meghatározása	34
5.6. A polimer kotérhálók analízise	36
5.6.1. Az előállított kotérhálók kíszögű röntgenszórása (SAXS).....	36
5.6.2. Atomerő mikroszkópiával végzett vizsgálatok	37
5.6.3. Duzzadási vizsgálatok.....	38
5.6.3.1. PNIPAAm- <i>l</i> -PDMS kotérhálók egyensúlyi duzzadásának vizsgálata a hőmérséklet függvényében.....	40
5.6.4. A kotérhálók üvegesedési hőmérsékletének meghatározása differenciális pásztázó kalorimetria méréssel	41
5.6.5. A kotérhálók fényelnyelésének meghatározása UV-VIS spektroszkópiával.....	44
5.6.6. A PNIPAAm- <i>l</i> -PDMS tartalmú minták kritikus szételegyedési hőmérséklet értékeinek meghatározása	45
5.6.7. A PHEMA- <i>l</i> -PDMS tartalmú kotérháló katalizátor hordozó képességének vizsgálata	46

Összefoglalás.....	51
Irodalomjegyzék.....	53
Függelék.....	56
Ábrák	57
Táblázatok	68

RÖVIDÍTÉS JEGYZÉK

AgNR	ezüst nanorészecske
AFM	a tomic f orce m icroscopy (atomerő-mikroszkópia)
AIBN	α,α' -azo-bisz-izobutironitril
APKH	a mfil p olimer k otér h áló
AuNR	arany nanorészecske
BHT	2,6-di-terc-butil-4-metilfenol
DSC	d ifferential s canning c alorimetry (differenciális pásztázó kalorimetria)
FTIR-ATR	F ourier- t ransformation i nfrared spectroscopy a ttenuated t otal r eflection (Fourier-transzformációs gyengített teljes reflexiós infravörös spektroszkópia)
HEMA	2-hidroxietil-metakrilát
-l-	<i>linked by</i> (összekapcsolva)
LCST	l ower c ritical s olution t emperature (alsó kritikus szételegyedési hőmérséklet)
MA-PDMS-MA	metakrilát telekelikus poli(dimetilsziloxán)
NaBH ₄	nátrium-borohidrid
4-NF	4-nitrofenol
NIPAAm	<i>N</i> -izopropil-akrilamid
NMR	n uclear m agnetic r esonance (mágneses magrezonancia spektroszkópia)
PDMS	poli(dimetilsziloxán)
PE	polietilén
PET	poli(etilén-tereftalát)
PHEA	poli(2-hidroxietil-akrilát)
PHEMA	poli(2-hidroxietil-metakrilát)
PNIPAAm	poli(<i>N</i> -izopropil-akrilamid)
PP	polipropilén
SAXS	s mall a ngle X -ray s cattering (kisszögű röntgenszórás)
THF	tetrahidrofurán
TMSEMA	2-trimetil-sziloxi-etil-metakrilát
UV-VIS	u ltra v iolet- v isible (ultraibolya és látható)

1. BEVEZETÉS

Munkám során különféle polimerekből felépülő térhálós polimerek, úgynevezett amfifil kotérhálók szintézisével, szerkezetük és tulajdonságaik vizsgálatával foglalkoztam. A polimerek monomerek (kismolekulák) kovalens összekapcsolódásából létrejövő makromolekulák. Tulajdonságaikat befolyásolja a monomerek anyagi minősége és mennyisége, továbbá az általuk létrehozott szerkezet. Ennek köszönhetően különböző monomerek kombinációjával különféle tulajdonságú és szerkezetű polimerek állíthatóak elő. Nem meglepő tehát, hogy ezek az anyagok az emberiség életében kulcsfontosságú szerepet töltenek be. A természetes polimerek (pl. fehérjék, polinukleotidok, poliszacharidok, lipidek stb.) magának az életnek elengedhetetlen építőelemei. A mesterséges polimerek pedig mára már mind az iparban, mind pedig a mindennapi életben a legtöbbet használt, nélkülözhetetlen anyagokká váltak. A polimerek feldolgozása révén előállított műanyagok tömege a 2020-as évek elejére már meghaladta a 400 millió tonnát évente, és termelésük évről-évre jelentősen növekszik [1]. Megállapítható, hogy a polimereket valószínűleg még jó ideig nem fogja semmi felváltani.

Az első mesterséges polimert, a bakelitet Leo Hendrik Baekeland állította elő 1907-ben, a makromolekuláris kémiának háttérét Hermann Staudinger munkássága alapozta meg az 1920-as években [2]. Kezdetben a természetes gumi és az állati eredetű anyagok (szaru, csont) lecserélése volt a cél. Azóta ezeknek az anyagoknak a segítségével képesek vagyunk rakétákat juttatni az űrbe [3], tárolni az energiát [4] és akár életet is menteni [5].

Napjainkban igen intenzíven vizsgált polimer szerkezetek közé tartoznak a kovalens kötésekkel egymáshoz kapcsolt hidrofíl és hidrofób polimer láncokból felépülő amfifil kotérhálók. Ezek olyan térhálós makromolekulák, amelyekben nanofázis-szeperált szerkezet jön létre az ellentétes filicitású, egymással nem elegyedő komponenseknek köszönhetően [6]. Az így szintetizált polimerek tehát rendelkezni fognak a szerkezet adta kedvező tulajdonságokkal, illetve komponensektől függően további jellemzőkkel is, mint például összetételtől függő selektív duzzadás egy adott komponens jó oldószerében. Ennek köszönhetően ezeket az anyagokat használják kontaktlencse alapanyagaként, a gyógyászatban implantátumok előállítására és gyógyszerhatóanyag hordozóként, de alkalmazhatók továbbá az elválasztástechnikában, és a katalízisben is [7-11].

Munkám során két, ismereteink szerint eddig még nem vizsgált poli(dimetilsziloxán) (PDMS) alapú amfifil polimer kotérháló sorozatot állítottam elő különböző összetételekben, melyekben a PDMS mint makromolekuláris keresztkötő vesz részt, és vizsgáltam a kapott kotérhálók tulajdonságait. Az egyikben a PDMS a gyógyászatban is sokat használt, oxigén

áteresztő képességgel rendelkező poli(2-hidroxietil-metakrilát)ot (PHEMA) köti össze, a másikban pedig egy intelligens, hőre érzékeny, úgynevezett termoreszponzív polimert, a poli(*N*-izopropil-akrilamid)ot (PNIPAAm). Gélhányad meghatározásával vizsgáltam az alkalmazott előállítási körülmények hatását a kotérhálók szintézisének sikerességének szempontjából. Ezt követően tanulmányoztam a kapott kotérhálók fáziselkülönülését differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC), nanofázisú szerkezetét kisszögű röntgenszórással (SAXS) és atomerő mikroszkópai (AFM) mérésekkel, duzzadási tulajdonságaikat többféle oldószerben. Továbbá kísérleteket végeztem annak megállapítására, hogy képesek-e a kotérhálók nanoreaktorként viselkedni nemesfém (ezüst és arany) nanorészecskék képződéséhez, azoknak a kotérhálókba történő beágyazódásához, illetve az így kapott kotérháló-fém nanohibridek alkalmasak-e 4-nitrofenol redukciós reakciójának a katalizálására.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. POLIMERIZÁCIÓS ELJÁRÁSOK

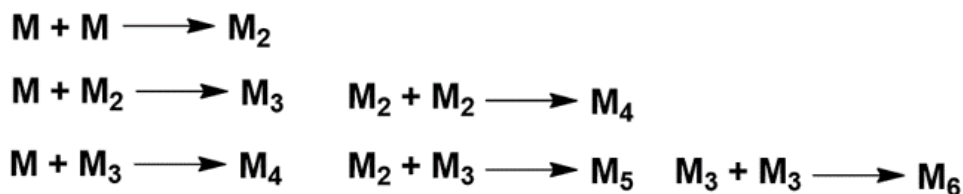
Azt a folyamatot, amely során monomerek kovalens összekapcsolódásából makromolekulák, polimerek képződnek, polimerizációnak nevezzük [12]. A polimereket és a polimerizációs folyamatokat különböző szempontok szerint csoportosíthatjuk. Az egyik ilyen szempont a létrejövő polimer szerkezete. Ekkor megkülönböztetünk addíciós és kondenzációs polimereket. A másik szempont a polimerizáció mechanizmusa szerinti csoportosítás, mely során a lépcsős polimerizációval és láncpolimerizációval létrejövő polimereket különböztetjük meg. Megtérvesztő lehet, hogy gyakran szinonimaként alkalmazzák az addíciós és lánc, illetve a kondenzációs és lépcsős szavakat. Ennek oka, hogy a legtöbb addíciós polimert láncpolimerizációval, a kondenzációs polimereket lépcsős polimerizációval állítják elő. Ez azonban nem minden esetben állja meg így a helyét [13].

2.1.1. A LÉPCSŐS POLIMERIZÁCIÓ ÉS LÁNCPOLIMERIZÁCIÓ ÖSSZEHASONLÍTÁSA

A lépcsős polimerizáció és a láncpolimerizáció számos jellemzőben különböznek egymástól. Az egyik legfontosabb eltérés, hogy a különböző mechanizmusok során eltérnek az egymással reagáló specieszek. A lépcsős polimerizáció során olyan két- vagy többfunkciós monomereket használunk, amelyek különböző funkciós csoportjaik révén tudnak összekapcsolódni. Gyakran használt funkciós csoportok, például a hidroxil csoport (-OH), a karboxil csoport (-COOH), és az amin csoport (-NH₂). Két típusát különböztetjük meg a lépcsős polimerizációnak attól függően, hogy milyen monomereket használunk. Alkalmazhatunk két vagy több fajta bi- és/vagy multifunkciós monomert, vagy egyfajta, különböző funkciós csoporttal rendelkező monomereket. Ezek közül az előbbit használják gyakrabban. Hidroxil és karboxil csoport összekapcsolódásával készülnek például a poliészterek, melyek közül a legjelentősebb a poli(etilén-tereftalát) (PET) [14].

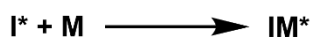
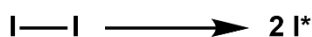
A láncpolimerizáció esetében az egymással reagálni tudó specieszek lehetnek gyökök, ionok, vagy akár komplex molekulák. Az iniciátorból képződő speciesz szerkezete alapján a láncpolimerizáció lehet gyökös, anionos, kationos vagy komplex molekula esetében koordinatív. Az autógumik előállítása során például a butadién és az izoprén anionos láncpolimerizációját alkalmazzák [15]. A rágógumi alapanyagának előállítására az izobutilén karbokationos polimerizációját [16], míg a mindennapokból ismert polietilén és polipropilént előállítására, Ziegler-Natta katalizátor segítségével, a koordinatív polimerizációt használják [17,18].

A másik jelentős különbség, hogy a létrejövő polimerek mérete és annak eloszlása más módon függ a konverzió értékétől a különböző mechanizmusok esetében. Ahogy fentebb említettem, a lépcsős polimerizáció során a reakciók lépésenként játszódnak le különböző funkciós csoportok között. A polimerizáció előre haladtával különféle, egyre hosszabb láncok (dimer, trimer, tetramer stb.) tudnak egymással reagálni (1. ábra). Ez vezet ahhoz, hogy a polimer mérete csak lassú ütemben növekszik. Nagy molekulatömegű polimer csak magas konverzió értéknél (>98%) keletkezik (lásd később a 3. ábrán).



1. ábra. A lépcsős polimerizáció lépései, ahol M a monomert, az alsó indexben feltüntetett szám az egymáshoz kapcsolódott monomerek számát jelöli.

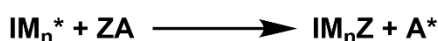
1. Iniciálás:



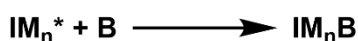
2. Láncnövekedés:



3. Láncletörő lépések: Láncátadás:



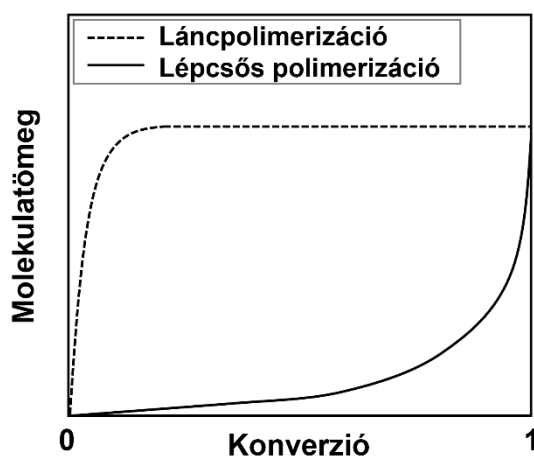
Termináció:



2. ábra. A láncpolimerizáció lépései, ahol I : iniciátor, M : monomer, B : lánczáró molekula, ZA : láncátadószer, (* a láncnövekedésre való képességet jelöli).

Mint az a 2. ábrán látható, a láncpolimerizáció első lépése a monomerrel reagálni képes specieszek kialakítása valamely molekula (iniciátor) reakciója segítségével. Ezt követően a monomerek az így létrejövő reaktív molekulával fognak reagálni. Ez egy láncreakció, amely során minden monomer, amely reagál az aktív centrummal, egy új aktív centrumot hoz létre a láncnövekedési folyamatban. A monomerek kapcsolódása a létrejött makromolekulához csak akkor áll le, ha az adott aktív centrum inaktívvá válik valamely láncletörő lépés, azaz láncátadás vagy lánczáródás (termináció) következtében (2. ábra). Mint azt a 3. ábrán is megfigyelhető, a láncpolimerizáció esetén már kis konverzió értékeken is megjelennek a nagy

molekulatömegű polimerek, míg a lépcsős polimerizációnál ez csak nagy konverzió értékeknél valósul meg [13].



3. ábra. A számátlag molekulatömeg változása a konverzió függvényében láncpolimerizáció és a lépcsős polimerizáció esetén.

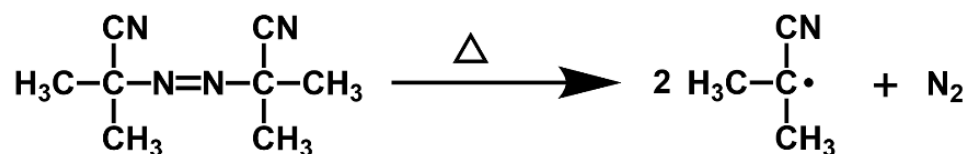
2.1.2. A GYÖKÖS LÁNCPOLIMERIZÁCIÓ

Nem minden monomer alkalmas minden típusú iniciálásra. Számít, hogy az adott monomeren belül milyen elektronhatások (pl.: indukciós hatás, rezonanciahatás stb.) jelentkeznek. Ez azt jelenti, hogy egyes esetekben a polimerizáció végbemegy, de alacsony hatékonysággal. Gyökös polimerizációban leggyakrabban vinil típusú monomerek vesznek részt, tehát a polimerizáció során két szénatom közötti π -kötés felhasadása teszi lehetővé a polimerizáció lejárásodását. A kötés felhasadása homolitikusan és heterolitikusan is történhet. Az előbbi esetben gyökök, utóbbiban ionok jönnek létre. Azt, hogy melyik a kedvezőbb, azt befolyásolhatják a kettős kötés körüli funkciós csoportok. Például az elektronvonzó csoportok (halogének, ciano, nitro csoportok) segítik a gyökös polimerizációt azáltal, hogy csökkentik a kettős kötés elektronsűrűségét, és ezzel reaktívabbá teszik azt a gyökökkel szemben. Ezek a csoportok továbbá stabilizálják a reakció közben keletkező szabad gyököket, ami segíti a lánc növekedését. Amennyiben a kettős kötés elektroneeloszlása túl poláris, akkor már az ionos polimerizáció a kedvezőbb. Az 1. táblázatban felsoroltam néhány gyakran használt monomert, és plusz jellel jelöltem azt az iniciálási típust, amely az adott monomer esetében nagy molekulatömegű polimert eredményez [19]. Vastaggal emeltem ki azokat a monomer típusokat, amelyeket munkám során használtam.

1. táblázat. A láncpolimerizáció alkalmazható típusai különböző telítetlen monomerek esetében.

Monomer	Iniciálás típusa			
	gyökös	kationos	anionos	koordinatív
etilén	+	-	+	+
α -olefinek	-	-	+	+
sztírol	+	+	+	+
akrilátok, metakrilátok	+	-	+	-
akrilamidok, metakrilamidok	+	-	+	-
aldehidek, ketonok	-	+	+	-

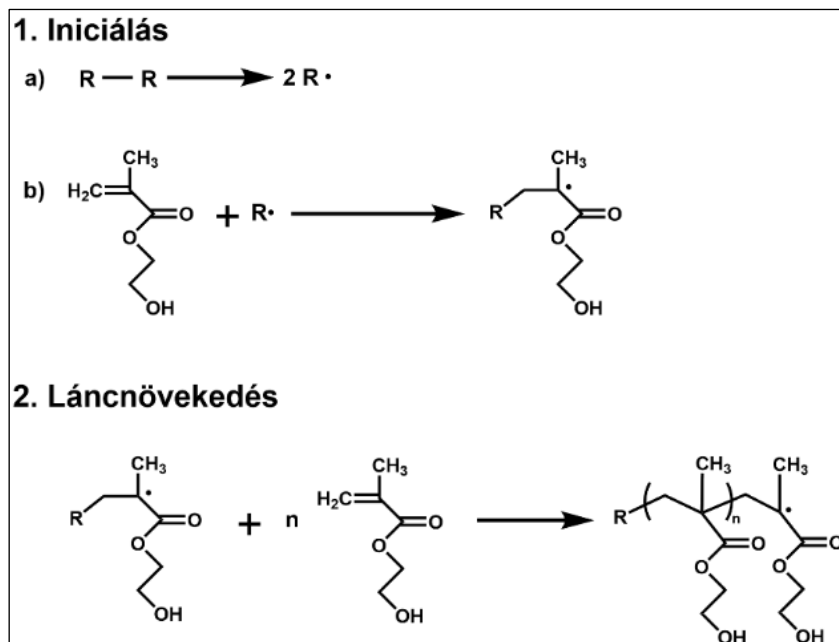
Mivel az általam alkalmazott láncpolimerizáció típusa a szabad gyökös polimerizáció volt, így erre szeretnék a továbbiakban részletesebben kitérni. Ezen folyamat során az iniciáláshoz szükséges gyökök képződhetnek hőbomlás által, redoxi folyamatok révén vagy fotokémiai úton. Leggyakrabban használt gyökképző anyagok a peroxidok (pl. benzil-peroxid) és az azidok (pl. α,α' -azobisz(izobutironitril) (AIBN)). Ezekből az iniciátorokból rendszerint hőbomlás során nyerhető gyök (4. ábra).



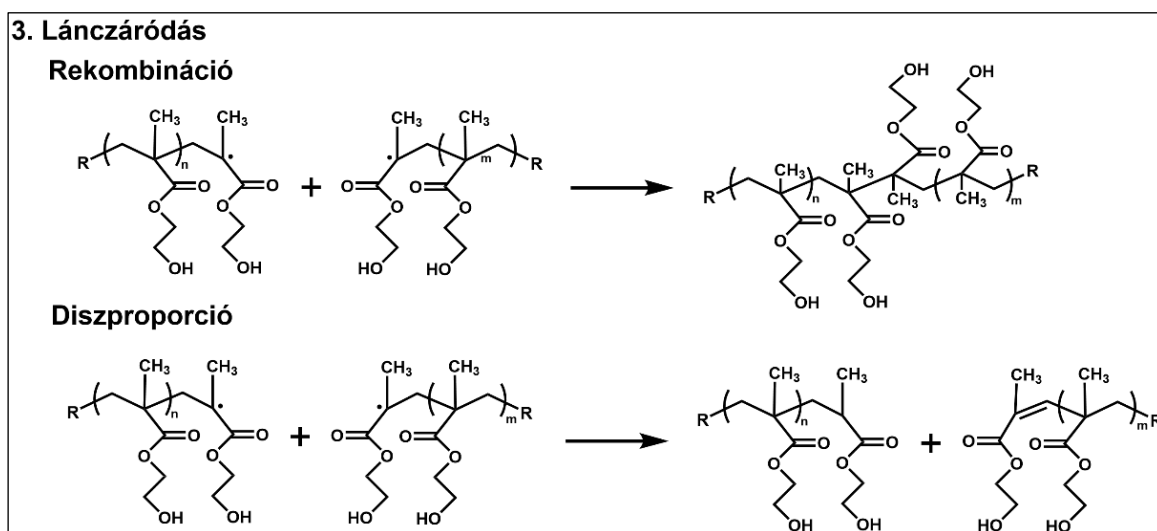
4. ábra. Az α,α' -azobisz(izobutironitril) (AIBN) hőbomlása.

A láncnövekedés (propagáció) folyamata a már fentebb említett módon történik, tehát a keletkezett láncnövekedésre képes polimer gyök a monomer kettős kötésére addícióval kapcsolódik. Az iniciálás és a láncnövekedés folyamata, a 2-hidroxiethyl-metakrilát (HEMA) gyökös polimerizációjának példáján bemutatva az 5. ábrán látható.

A lánczáródás során két folyamat is végbe mehet. Az egyik a rekombináció, amely során két polimer gyök egyesül. A másik pedig a diszproporció, amely esetében β -hidrogén absztrakció történik, tehát az egyik láncnövekedésre képes polimer egy másik szintén láncnövekedésre képes polimerről lehasít egy β -hidrogént. Az így kialakult telített és telítetlen polimer lánc egyike sem lesz képes újabb monomerrel reagálni, megszűnik a láncnövekedésre való képességük. A rekombináció és a diszproporció folyamatát a 6. ábrán a poli(2-hidroxiethyl-metakrilát) (PHEMA) példáján keresztül szemléltetem.



5. ábra. A 2-hidroxietyl-metakrilát (HEMA) gyökös polimerizációjának első két elemi lépése, az iniciálás és a láncnövekedés.



6. ábra. A lánczáródás folyamata rekombinációval, illetve diszproporcióval a 2-hidroxietyl-metakrilát (HEMA) gyökös polimerizációja során.

2.1.3. A POLIMERIZÁCIÓS REAKCIÓK KIVITELEZÉSÉNEK KÖRÜLMÉNYEI

A polimerizáció kivitelezésére az egyik leggyakrabban használt módszer az oldatpolimerizáció. Az oldatpolimerizáció során szükség van olyan oldószerre, amelyben a monomer, az iniciátor és a képződött polimer is oldódik. Ennek előnye a homogénebb termék és a szűkebb molekulatömeg-eloszlás, azonban hátránya, hogy az oldószer a szintézis után el kell távolítani. Az oldószer eltávolítása történhet kicsapással vagy elpárologtatással. Főleg olyan polimereket érdemes készíteni ezzel a módszerrel, amelyeknek később közvetlen oldatát lehet hasznosítani, például lakkokat, festékeket, ragasztókat.

Egy másik kedvelt kivitelezési módszer a tömbfázisú polimerizáció, melyet csak abban az esetben lehet alkalmazni, ha az iniciátor oldódik a monomerben. Ennek a módszernek az előnye, hogy a szintézis után egyből oldószermentes terméket kapunk. Hátránya azonban, hogy felléphetnek hőelvezetési problémák és zsugorodás következhet be, ha a polimer sűrűsége nagyobb, mint a monomeré. Ebből adódóan a termék inhomogénné válhat. A tömbpolimerizációnak további hátránya, hogy a polimerizáció során erős és bonyolult keverőberendezésre van szükség a növekvő viszkozitás miatt. Az iparban erre a problémára gyakran alkalmazott megoldás, hogy a polimerizáció utolsó fázisát magasan a képződött polimer olvadási hőmérséklete felett végzik.

Ezekon kívül ismertek még a heterogén polimerizációs eljárások is, mint az emulziós, a szuszpenziós és a kicsapásos polimerizáció. Az emulziós polimerizációs eljárás során a polimerizáció micellákban játszódik le. A szuszpenziós polimerizációban a monomer 50-500 μm átmérőjű cseppekbe szuszpenzálják a vele nem elegyedő oldószerrel. A kicsapásos polimerizációs eljárást azoknál a polimereknél lehet alkalmazni, amelyek oldhatatlanok a monomerben vagy oldószerben, így ezt kihasználva könnyen elválaszthatóvá válnak a reakcióelegytől [20].

2.1.4. A POLIMEREKRE JELLEMZŐ ÁTLAG MOLEKULATÖMEGEK

A polimerizáció során a kapott polimer láncok hossza, így a molekulatömege is eltérhet, ezért ezek átlagát és a molekulatömeg-eloszlását használják a termék jellemzésére. A molekulatömeg-eloszlásból meghatározhatjuk a számátlag molekulatömeget (M_n) és a tömeg szerinti átlag molekulatömeget (M_w). Ezek hányada, azaz M_w/M_n adja a diszperzitás (D) értékét, amely a molekulatömeg-eloszlásról, annak szélességéről szolgál információval. Ha ez az érték egy, akkor csak egyfajta molekulatömegű makromolekula van a rendszerben. A fentebb leírt átlag molekulatömegeket az (1) és (2), a diszperzitást pedig a (3) összefüggés alapján lehet kiszámolni.

$$M_n = \frac{\sum_i n_i \cdot M_i}{\sum_i n_i} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_i n_i \cdot M_i^2}{\sum_i n_i \cdot M_i} \quad (2)$$

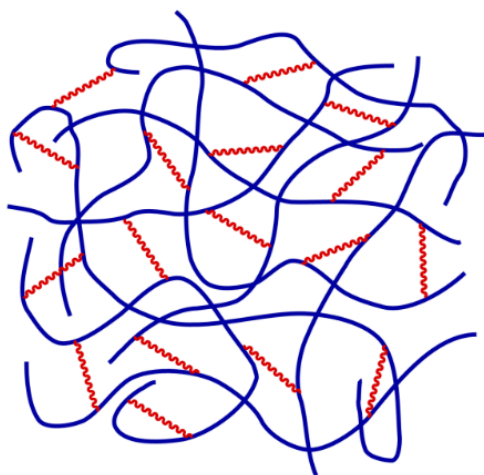
$$D = \frac{M_w}{M_n} \quad (3)$$

ahol n_i azon polimerek száma, amelyek i monomer egységből állnak, M_i pedig az i monomer egységből álló polimer molekulatömege.

2.2. POLIMER KOTÉRHÁLÓK

2.2.1. AMFIFIL POLIMER KOTÉRHÁLÓK

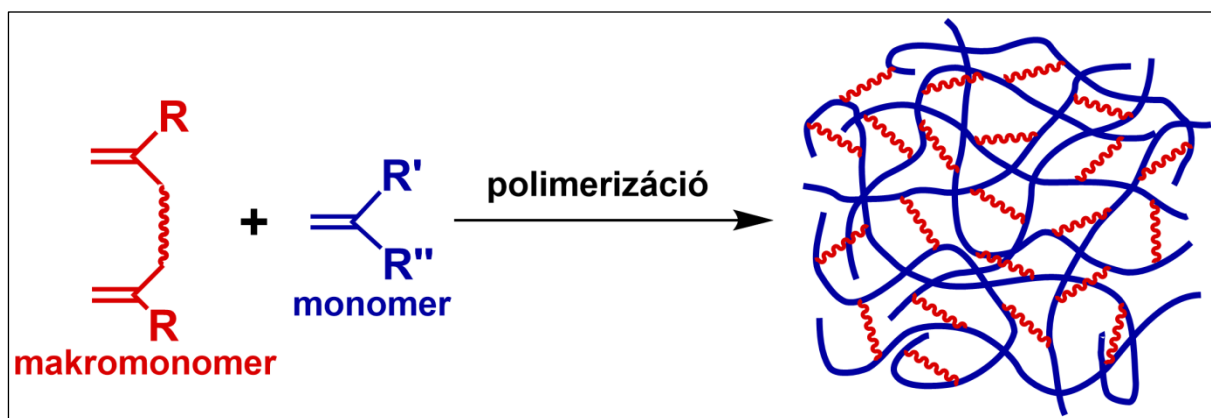
Az amfifil polimer kotérhálók (APKH) olyan kopolimerek melyek kémiai térhálós szerkezete két vagy több különböző polimer lánc kovalens kötással történő összekapcsolódása révén alakul ki. Erre a 7. ábra mutat egy példát. A térhálós szerkezetnek köszönhetően a polimer oldhatatlanná válik, de megfelelő oldószerben duzzadásra képes. Duzzadás után már géleknek nevezzük a kapott anyagokat, amelyek polimer vázanyagból és oldószerből álló diszperz anyagok. A térhálós polimerek tulajdonságait jelentős mértékben befolyásolja a térhálósűrűség, amelyet a lánconkénti keresztkötések gyakoriságával vagy a keresztkötések közötti távolsággal jellemezhetünk [21]. Az amfifil kotérhálókban a polimer láncok filicitása eltér (hidrofób és hidrofil), így azok külön fázisokat hoznak létre. Ezeknek a fázisoknak a mérete a nanométeres tartományba esik, így ezt a jelenséget nanoméretű fázisszeeparációnak nevezik. Ez annak köszönhető, hogy az eltérő filicitású polimer láncok erős kovalens kötással kapcsolódnak egymáshoz. Ez a fázisszeeparáció szabad szemmel nem látható, ezért a kotérháló jó optikai tulajdonságokkal rendelkezik, rendszerint átlátszó. Attól függően, hogy milyen arányban van a két lánc-típus jelen a kotérhálókban, különböző szerkezetek jöhetnek létre. Ha az „A” polimerből van több, akkor a „B” polimerből gömbszerű domének jelennek meg. Ahogy nő a „B” aránya úgy először megnyúlt doméneket, majd kölcsönösen folytonos (kofolytonos) szerkezetet láthatunk. Amennyiben a „B” polimerből van több, akkor diszpergált rendszerről beszélhetünk [22]. A nanofázis-szeeparált térhálós szerkezetből adódóan a polimer nem oldódik, de szelektíven duzzad a megfelelő oldószerben. Továbbá előnyös tulajdonságuk a biokompatibilitás (tehát az a képesség, hogy nem váltanak ki immunválaszt, allergiás reakciókat vagy gyulladást az élő szervezetben) és a nagy kémiai stabilitásuk [6].



7. ábra. Az amfifil polimer kotérhálók (APKH) szerkezete, melyben az egyik polimer lánc hidrofób (piros), míg a másik hidrofil (kék) tulajdonságú.

2.2.2. AZ AMFIFIL POLIMER KOTÉRHÁLÓK ELŐÁLLÍTÁSÁNAK MÓDJAI

A polimer kotérhálót többféle módon is elő lehet állítani. A három leggyakrabban alkalmazott eljárás, ami kotérhálót eredményez, a funkciós csoportokat tartalmazó kopolimerek térhálósítása, funkciós csoportokkal rendelkező, anyagi minőségében eltérő polimer láncok összekapcsolása, valamint a harmadik eljárás az úgynevezett makromonomer módszer [23].



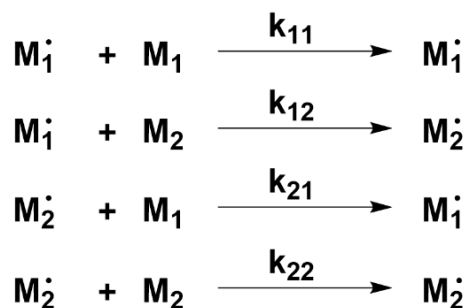
8. ábra. A kotérhálók makromonomer módszerrel történő előállítása makromonomer térhálósító és kismolekulájú monomer kopolimerizációjával.

Munkám során a kotérhálók előállításához a makromonomer módszert alkalmaztam, ezért ezt az eljárást szeretném kifejteni részletesebben. Mint azt a 8. ábra mutatja, a makromonomer eljárással kotérhálóhoz úgy jutunk, hogy egy adott kismolekulájú monomert egy olyan makromolekulával kopolimerizáljuk, amelynek mindkét végén polimerizációra képes funkciós csoport található. Az ilyen láncvégi funkciós csoporttal rendelkező polimereket általánosan

telekelikus polimereknek nevezzük. A polimerizációra képes funkciós polimerekre elterjedt a makromonomer megnevezés, és innét ered a makromonomer módszer megjelölés is a kotérhálók szintézise esetében. A kotérhálók ilyen módon történő előállítása többnyire vinil-csoportot tartalmazó makromonomerek és ugyancsak vinil-csoporttal rendelkező kis molekulatömegű monomerek kopolimerizációjával történik, mint ahogy ezt a 8. ábra szemlélteti. Ezzel a módszerrel számos APKH-t állítottak már elő, többek között a poli(*N,N*-dimetilaminoetil-metakrilát)-*l*-poliizobutilént (PDMAEMA-*l*-PIB) [24], poli(*N*-vinylimidazol)-*l*-politetrahydrofuránt (PVIIm-*l*-PTHF) [25], vagy a poli(2-hidroxiethyl-akrilát)-*l*-poli(dimetilsziloxán) (PHEA-*l*-PDMS) [7] kotérhálókat, melyek jelölésében az „*l*” az angol „*linked by*” = „összekapcsolva (térhálósítva)” kifejezést rövidíti.

Az amfifil kotérhálók előállítása kapcsán fontos kihangsúlyozni, hogy olyan reakcióközeget kell találni, amelyben az összes komponens (monomer, polimer, iniciátor) oldódik. Amennyiben ilyen oldószer nincs, vagy nem áll rendelkezésre, úgy segíthet a védőcsoportok alkalmazása, mint például a PHEA-*l*-PDMS kotérhálók szintézisekor [26]. A PDMS apoláris oldószerekben (pl. hexán, THF) jól oldódik, azonban a HEA nem, ezért a homogén reakcióelegy létrehozásához HEA-t trimetilszilil védőcsoporttal látják el, és a kapott trimetilszililoxiethyl-akrilát (TMSEA) oldhatóvá válik az apoláros oldószerben. A védőcsoport a szintézist követően kerül eltávolításra [7,23,29].

Mint azt a 9. ábra mutatja, abban az esetben, ha gyökös mechanizmusú kopolimerizációs reakcióban két eltérő monomer (M_1 és M_2) reagál, akkor két fajta láncvégi gyök fog képződni ($M_1\cdot$, $M_2\cdot$). Ha feltételezzük, hogy a propagáló specieszek reaktivitása csak a lánc végén lévő monomer egységtől függ, akkor négy különböző láncnövekedési reakció játszódhat le eltérő reakciósebességgel. Ez azért fontos, mert a szintetizált kopolimer összetétele függeni fog az egyes láncnövekedési folyamatok relatív sebességétől.



9. ábra. Gyökös mechanizmusú kopolimerizáció négy láncnövekedési reakciója. (M_1 az egyik, M_2 a másik monomert, míg $M_1\cdot$ és $M_2\cdot$ a megfelelő monomerek láncvégi gyökös szerkezetét jelöli).

Egy adott láncvéggel történő láncnövekedési reakciósebességi állandókból (k_{11} , k_{12} , k_{21} , és k_{22}) a (4) és (5) egyenletben megadott hányadosok segítségével megadható a monomerek relatív reaktivitási tényezője (r_1 és r_2).

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (4)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (5)$$

A relatív reaktivitási tényezők alapján meghatározható, hogy a makrogyök inkább a saját monomerjével ($r_1 > 1$), vagy a másik monomerrel ($r_1 < 1$) fog nagyobb sebességgel reagálni. Ezek ismeretében megadható a kopolimerben a monomerek láncon belüli elhelyezkedésének a típusa. Amennyiben az $r_1 \cdot r_2 = 1$, úgy random kopolimerizáció történik, tehát a különböző monomerek random sorrendben épülnek be a láncba. Ideális esetben $r_1 = r_2 = 1$, de ez igen ritkán valósul meg. Ha r_1 és r_2 is kisebb, mint egy, akkor alternáló kopolimer jön létre, tehát változva követik egymást a különböző monomerek. Ennek oka, hogy ilyenkor a keresztpropagáció a kedvezőbb. Ha mind a kettő nagyobb mint 1, akkor blokk-kopolimer képződik, melyben a különböző monomerek külön láncszakaszokat, blokkokat hoznak létre. Ekkor ugyanis a homopropagáció a kedvezőbb. Kotérhálók szintézisekor azért fontos a kopolimerizációs állandók ismerete, mert különben az elágazási pontok között túl hosszú vagy túl rövid láncokat kapunk [27]. Ha a kismolekulájú monomer reaktivitása jóval nagyobb a makromonomerénél, akkor nem keletkezik elég kapcsolódási pont, mivel az adott monomer szinte csak önmagával reagál. Ezen kívül a túl rövid lánc sem kedvező, a keletkező polimer láncnak ugyanis elég hosszúnak kell lennie ahhoz, hogy legalább két keresztkötés létrejöjjön. Ellenkező esetben térháló helyett elágazó polimert kapunk [28]. Kotérhálók esetében tehát érdemes olyan monomereket választani, amelyek relatív reaktivitási tényezője közel egyenlő vagy a szorzatuk közel esik egyhez. A legtöbbet használt makromonomerek a telekelikus poliizobutilén és poli(tetrahidrofurán) [29-32], illetve a biokompatibilis telekelikus poli(dimetilsziloxán) [7,33,34]. Az általam használt monomerek és makromonomer (MA-PDMS-MA) metakrilát funkciós csoportja r értékeit a 2. táblázatban tüntettem fel [35,36].

2. táblázat. Felhasznált anyagok relatív reaktivitási tényező (r) értékei.

	r_1 (monomer)	r_2 (MA-PDMS-MA)
NIPAAm	0,91	1,83
HEMA	0,55	1,82

2.2.3. A POLIMER KOTÉRHÁLÓK ALKALMAZÁSAI

A kotérhálók tulajdonságait elsősorban azok térhálós és nanofázis szeparált szerkezete, illetve az APKH-at felépítő polimerek jellemzői határozzák meg. Egy a hétköznapiakban is ismert APKH az úgynevezett „szilikon-hidrogél” alapú lágy kontaktlencse, melynek alapanyaga például PDMAAm-*l*-PDMS vagy PHEMA-*l*-PDMS kotérháló. Ennek oka, hogy ezek az APKH-k jó optikai tulajdonsággal rendelkeznek, kémiai ellenállóak, valamint rugalmasságuk mellett is tartósak. A komponenseknek köszönhetően ez az APKH oxigénáteresztő képességgel és biokompatibilitással is rendelkezik [37]. Érdekes felhasználása egy hasonló APKH-nak, a PHEA-*l*-PDMS-nek a kereskedelmi forgalomban kapható Sympatex membrán bevonása. Az így nyert anyag képes az önzáródásra és vízlepergető képessége mellett megtartja légáteresztő tulajdonságát [38].

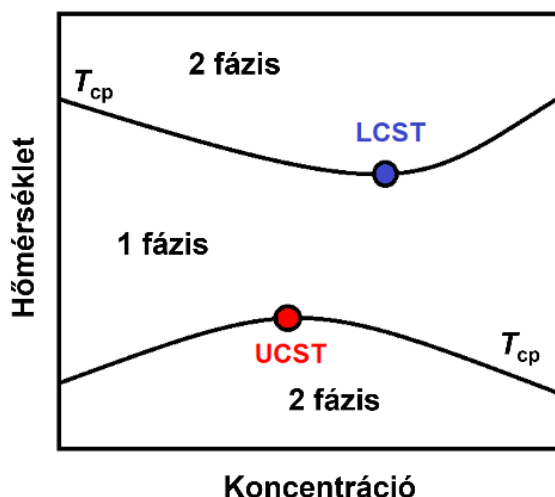
További felhasználásuk során a térhálós szerkezet adta duzzadási tulajdonságaikat, illetve a komponensek adta biokompatibilitásukat használják ki amikor a gyógyászatban például gyógyszerhatóanyag hordozóként vagy szövettenyésztéshez használják ezeket az anyagokat. Ezeket a funkciókat gyakran hidrogélek töltik be, melyek nagymértékű duzzadásra képesek, azonban ennek következtében romlik a mechanikai stabilitásuk. Ezen javíthat, ha növeljük a hidrogél térhálósűrűségét, de ez azonban csak merevebbé teszi azt, ellenállóbbá nem. Az APKH-k alkalmazása megoldást jelenthet erre, hiszen a hidrofil fázis szelektív duzzadása mellett a hidrofób fázis egy rugalmas, stabil szerkezetet biztosít, így növelve a mechanikai stabilitást. Nagysikerű példa erre a cukorbetegség kezelésére tervezett mesterséges hasnyálmirigy, melynek nem biológiai alapját PDMAAm és PDMS doménekből álló, poli(metil-hidrosziloxán)nal (PMHS) keresztkötött APKH adja. Az APKH szerkezetének köszönhetően a glükóz és inzulin részecskék szabadon áramolhatnak be és ki, míg a problémát jelentő nagyméretű immun-proteinek nem férnek be az APKH belsejébe [39].

Egy speciálisabb felhasználása az APKH-nak a katalizátor hordozóként vagy nanoreaktorként való alkalmazása. Ezen katalizátorok lehetnek akár szerves (pl. enzimek) vagy szervetlen anyagok (pl. nanoméretű ezüst, arany vagy palládium részecskék). A hidrofil fázis duzzadása során az adott katalizátor bevihető az APKH-ba, majd a katalizátort magába zárva a szerves oldószerben is duzzadva megnövelt reakciófelületet biztosít a reagensek számára [7].

2.2.4. INTELLIGENS AMFIFIL POLIMER KOTÉRHÁLÓK

Az úgynevezett intelligens (reszponzív) anyagok közé azokat sorolják, amelyek képesek a környezeti hatásra egy mérhető, gyors és reverzibilis választ adni [40-44]. Ez a környezeti hatás lehet kémiai, mint a pH vagy ionerősség változása, biológiai, mint az enzim hatások, vagy

fizikai, mint a hőmérséklet, a fény vagy a mágneses tér változása. Amennyiben a polimer a hőmérséklet változására reagál, úgy azt termoreszponzív polimernek nevezzük. Munkám során ilyen tulajdonsággal rendelkező polimerekkel is foglalkoztam, így ezek működésére szeretnék részletesebben kitérni. A termoreszponzív polimerek esetében lejátszódó változás gyakran az oldatban oldódó polimer kicsapódását jelenti, egy úgynevezett kritikus szételegyedési hőmérsékleten (CST = critical solution temperature) vagy másnéven felhősödési ponton (T_{cp}). Ez a kicsapódás, koncentrációtól függően, eltérő hőmérsékleten történik (10. ábra)



10. ábra. Termoreszponzív polimerek fázisdiagramja.

A polimereket csoportosíthatjuk attól függően, hogy a fázisátalakulás a hőmérséklet emelésének vagy csökkentésének hatására következik be. A hőmérséklet növelésének hatására megkülönböztetünk egy úgynevezett alsó kritikus szételegyedési koncentrációt (LCSC), amelyhez tartozó hőmérsékletet, alsó kritikus szételegyedési hőmérsékletnek (LCST) nevezzük. Ezek az értékek a legkisebb átalakulási hőmérsékletéhez tartoznak. A hőmérséklet csökkentésének hatására történő kicsapódás esetén, felső kritikus szételegyedési koncentrációról (UCSC) és felső kritikus szételegyedési hőmérsékletről (UCST) beszélhetünk [40-42]. Gyakori hiba azonban az LCST és a T_{cp} szinonimaként történő használata. A két fogalom ugyanis nem ugyanazt jelenti [41]. Míg a T_{cp} a binodális fázisdiagram görbéjének bármely pontja lehet, úgy az LCST csak a görbe minimuma. Így az LCST és az UCST csak az adott polimerre jellemző fix koncentráció és hőmérsékleti érték, a T_{cp} pedig koncentrációtól függően változó hőmérsékleti érték [41].

Az irodalomban igen széles körben ismert LCST típusú polimer a poli(*N*-izopropil-akrilamid) (PNIPAAm) [41-44]. A PNIPAAm számos előnyének köszönhetően sokoldalú felhasználással rendelkezik, azonban a homopolimer géljeinek a hátránya a lassú átalakulás és a

gyenge mechanikai stabilitás. A PNIPAAm kotérhálókba ágyazása feltehetően előnyös lenne, azonban csak néhány ilyen kotérháló ismert [31,43,44]. Kérdéses azonban a makromolekuláris keresztkötő hatása a termoreszponzív viselkedésre a PNIPAAm-t tartalmazó kotérhálók esetén. A PNIPAAm-*l*-poliizobutilén (PNIPAAm-*l*-PIB) APKH-ként való használata során a termoreszponzív viselkedés egyértelműen látható, hasonlóan, mint a homopolimer gélek esetén, azonban lassabb átmenettel, mivel a kovalens kötéssel összekötött polimer kotérhálóban limitált a polimer szegmensek dinamikus mozgása [43]. A PNIPAAm homopolimer térhálók géljeihez képest ugyanakkor a mechanikai stabilitása jelentős mértékben megnőtt [43]. Feltételezésünk szerint PNIPAAm alapú kotérhálókban egy hidrofóbabb és rugalmasabb polimer használatával, mint például a PDMS [45], feltehetően jobb tulajdonságú kotérhálók nyerhetők.

Összefoglalva az APKH-k olyan térhálós polimerek, amelyekben hidrofil és hidrofób polimer szegmensek kovalens kötéssel kapcsolódnak egymáshoz, nanofázis-szeparált szerkezetet hozva létre. Ezt a különleges szerkezetet kihasználva javítható a homopolimerből álló hidrogélek mechanikai stabilitása kedvező tulajdonságaik megtartása mellett. Munkám során ilyen APKH-kat terveztem szintetizálni és vizsgálni.

3. CÉLKITŰZÉSEK

A munkám célja különböző poli(dimetilsziloxán) (PDMS) alapú, eddig még nem vizsgált, újszerű amfifil polimer kotérhálók előállítása volt makromonomer módszerrel, melyet PDMS-dimetakrilát makromonomer (MA-PDMS-MA) alkalmazásával, szabadgyökös kopolimerizációval terveztem kivitelezni. Sikeres szintézis esetén céljaim között szerepelt a kotérhálók szisztematikus vizsgálata, az előállítási körülmények, az összetétel, a szerkezet és a kapott kotérhálók alapvető tulajdonságai közötti kapcsolatok feltárása.

Az egyik vizsgált kotérháló típus, a poli(dimetilsziloxán)nal térhálósított poli(2-hidroxi-etil-metakrilát) (PHEMA-*l*-PDMS). Ezt egy kétlépéses eljárással terveztem előállítani, először a védőcsoporttal ellátott HEMA monomer alkalmazásával egy védőcsoportokat tartalmazó kotérhálókhoz jutok, melyekről a második lépésben eltávolítom a védőcsoportokat. Ezt követően az így kapott kotérhálók szerkezetét és tulajdonságait terveztem felderíteni kisszögű röntgenszórással (SAXS), atomerő mikroszkópos (AFM) mérésekkel és differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC). Továbbá célom volt a PHEMA-*l*-PDMS kotérháló minták katalizátor hordozóként való felhasználása. Ehhez ezüst nanorészecskéket (AgNR), illetve arany nanorészecskéket (AuNR) terveztem a kotérhálókba juttatni, és ezen újszerű nanohibridek katalitikus aktivitását szándékoztam vizsgálni a 4-nitrofenol (4-NF) nátrium-borohidriddel való reakciója során. A 4-NF redukcióját UV-VIS spektrofotometriás mérésekkel terveztem követni.

Céljaim között egy másik kotérháló típus, a poli(*N*-izopropil-akrilamid)-*l*-poli(dimetilsziloxán) (PNIPAAm-*l*-PDMS) vizsgálata is szerepelt, melyek érdekes termoreszponzív (intelligens) anyagok lehetnek, és melyekről tudomásunk szerint nem található semmilyen irodalom. Ezeket a kotérhálókat két sorozatban terveztem előállítani két különböző oldószer (THF és dioxán) használatával 30-70 m/m% PDMS tartalommal. Célom volt az előállított kotérhálók összetételének meghatározása gravimetriás és ¹H-NMR spektroszkópiai mérések segítségével, szerkezetük vizsgálata kisszögű röntgenszórással (SAXS), atomerő mikroszkópos (AFM) mérésekkel és differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC). Továbbá terveztem a kotérhálók duzzadási tulajdonságainak szerkezettől és összetételtől, illetve hőmérséklettől való függését meghatározni. Ezen felül céljaim közt szerepelt a minták hőmérséklet érzékenységének vizsgálata UV-VIS spektrofotometriás mérésekkel.

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

4.1 . FELHASZNÁLT VEGYSZEREK

A felhasznált vegyszereket és jellemzőiket a 3. táblázatban foglaltam össze.

3. táblázat. A felhasznált vegyszerek és alapvető sajátságai.

Vegyszer neve	Gyártó	CAS-szám	M (g/mol)	ρ (g/cm) (20 °C)	Tisztaság (%)
PDMS_R18	Gelest	58130-03-3	4500-5500	0,977	-
NIPAAm	Sigma-Aldrich	2210-25-5	113,16	1,022	97
TMSEMA	Sigma-Aldrich	868-77-9	130,14	1,07	97
AIBN	Sigma-Aldrich	78-67-1	164,21	-	98
THF	VWR Chemicals International	109-99-9	72,11	0,89	100,0
hexán	VWR Chemicals International	110-54-3	86,18	0,65	97,0
dioxán	VWR Chemicals International	123-91-1	88,11	1,03	99
metanol	VWR Chemicals International	67-56-1	32,04	0,79	98,5
magnézium- szulfát	Sigma-Aldrich	7487-88-9	120,37	-	98
ezüst-nitrát	Lachner	7761-88-8	169,88	-	99,98
arany(III)klorid- trihidrát	Sigma-Aldrich	16961-25-4	393,83	-	99,99
nátrium-boro- hidrid	Sigma Aldrich	16940-66-2	37,83	-	98,0
4-nitrofenol	TCL	100-02-7	139,11	-	99,0

Az α,ω -metakril-oxipropil-poli(dimetilsziloxán) (PDMS_R18) egy telekelikus makro-monomer, melynek mindkét végén propil-metakrilát csoport található.

4.2 . FELHASZNÁLT ANYAGOK TULAJDONSÁGAI

4.2.1. POLI(DIMETILSZILOXÁN) HIDROFÓB MAKROMONOMER

A poli(dimetilsziloxán) (PDMS) az egyik legegyszerűbb tagja a szilikon polimer családnak. A nagy mértékű hidrofóbicitásáról, alacsony üvegesedési hőmérsékletéről, kiváló hőstabilitásáról (-50 és + 200 °C között) és rugalmasságáról vált ismertté. Biokompatibilis és kémiaailag a legtöbb esetben inert, így előszeretettel használják az orvostechnológiában, és

kiváló optikai tulajdonságának köszönhetően elterjedt alapanyaga a lágy kontaktlencséknek [44]. A kotérhálók szintézise során a kereskedelmi forgalomban is kapható propil-metakrilát láncvégű telekelikus PDMS-t (MA-PDMS-MA) használtam.

4.2.2. HIDROFIL MONOMEREK

A 2-hidroxietil-metakrilát (HEMA) hidrofil oldallánccal rendelkező monomer, mely szobahőmérsékleten egy áttetsző, színtelen viszkózus folyadék. Térhálósított homopolimerje szárazon kemény és jól megmunkálható, míg vízben duzzasztva puha és rugalmas hidrogélt képez. A homopolimere optikailag átlátszó, biokompatibilis anyag, amelyet felhasználnak az orvostechológiában, szövetek regenerációjához, sebgyógyításhoz, továbbá a lágy kontaktlencse készítéséhez. Polimerének hátránya, hogy nem lebomló [45]. Mivel a HEMA nem jól oldódik apoláros közegben, a PHEMA-*l*-PDMS kotérhálók szintéziséhez a HEMA trimetilszilil (TMS) védőcsoporttal ellátott változatát, a 2-trimetil-sziloxi-etil-metakrilátot (TMSEMA) használtam.

Az *N*-izopropil-akrilamid (NIPAAm) szobahőmérsékleten fehér, kristályos anyag. Homopolimerjének kritikus szételegyedési hőmérséklete (T_{cp}) az emberi testhőmérsékletéhez közeli értéket vesz fel ($\sim 32-38\text{ }^{\circ}\text{C}$) [46]. Ezen hőmérséklet alatt a poláris oldószer molekulák (pl. víz) szolvatálják a hidrofil amid csoportokat, így a polimer oldott állapotban egy feltekeredett szerkezetet vesz fel. A T_{cp} hőmérsékletén a polimer láncok hidratációja (szolvatációja) jelentősen csökken, vagy akár meg is szűnik, és a polimer molekulák egy gömbszerű (globuláris) szerkezetet vesznek fel, melyek aggregálódnak, és így vízben oldhatatlanná válnak. Ezt a fázisszevárációt jelentős mértékű zsugorodás [47] és csökkenő hidrofilicitás [48] kíséri. A PNIPAAm hidrogélek lassú reagálási idővel és alacsony mechanikai stabilitással rendelkeznek, így főleg a NIPAAm kopolimerjeit alkalmazzák [49].

4.3. A FELHASZNÁLT ANYAGOK TISZTÍTÁSA

A MA-PDMS-MA-t a benne lévő gyökfogó inhibitor, a 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) miatt tisztítottam. A kapott polimerek tisztaságát $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiai vizsgálattal ellenőriztem. A Függelékben található F1. ábrán a tisztítás előtti, a későbbi 5.2. alfejezetben bemutatott 11. és az F2. ábrán pedig az adalékoktól és szennyezőktől megtisztított MA-PDMS-MA $^1\text{H-NMR}$ spektruma látható. A PDMS tisztítását a következő módon hajtottam végre: PDMS-ből 20 m/m%-os hexános oldatot készítettem. Ezután ezt az oldatot nagy mennyiségű ($V(\text{MeOH}) = 10 \cdot V(\text{PDMS oldat})$), intenzíven kevertetett metanolba csepegtettem. A

metanolban a PDMS kicsapódott, így a csepegtetést követően a PDMS leülepedett. A dekantálást követően a kapott PDMS-t újra feloldottam friss hexánban, majd a folyamatot még egyszer megismételtem. Az így kapott PDMS-t háromszor kiráztam desztillált vízzel, majd MgSO_4 -on szárítottam. Végül rotációs vákuumbepárlón bepároltam. A tiszta terméket felhasználásig, a fénytől és hőtől való védelem érdekében, bealufóliázva $0\text{ }^\circ\text{C}$ -on nitrogén atmoszféra alatt tároltam.

A felhasznált TMSEMA monomert vákuumdesztillációval tisztítottam. Ennek sikerességéről ^1H -NMR spektrumfelvétel segítségével győződtem meg (F3. ábra).

A NIPAAm monomert $35\text{ }^\circ\text{C}$ -on *n*-hexánban kristályosítottam át, majd a szűrést követően szobahőmérsékleten vákuumszáritó szekrényben tömeg-állandóságig szárítottam. A tisztított NIPAAm-ról ^1H -NMR spektrumfelvétel készült (F4. ábra), és a kotérhálók szintéziséig nitrogén alatt, $0\text{ }^\circ\text{C}$ -on tároltam.

Az α,α' -azobisz(izobutironitril) (AIBN) iniciátort kétszer szobahőmérsékleten metanolban átkristályosítottam, majd a szűrést követően szobahőmérsékleten vákuum száritószekrényben tömeg-állandóságig szárítottam. A szintézisig nitrogén alatt, $0\text{ }^\circ\text{C}$ -on tároltam.

A THF és a dioxán oldószert a bennük oldott állapotban lévő O_2 , víz és esetleges egyéb gyökök (peroxid stb.) miatt tisztítottam. Ezek a specieszek ugyanis a polimerizáció során reagálhatnak az aktív speciesszel ezzel csökkentve annak hatékonyságát. Ehhez a fentebb említett oldószereket nitrogén alatt, nátrium-benzofenonról desztilláltam.

4.4. A POLIMER KOTÉRHÁLÓK ÉS A HOMOPOLIMEREK ELŐÁLLÍTÁSA

Mind a PHEMA-*l*-DPMS, mind pedig a PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálók szintézisét két sorozatban végeztem el (4. táblázat). PHEMA-*l*-DPMS kotérhálókat nemcsak oldatban (THF-ben), hanem mivel a TMSEMA a PDMS jó oldószereinek bizonyult, tömbpolimerizációval (azaz oldószer alkalmazása nélkül) is előállítottam. A PNIPAAm-*l*-PDMS mindkét sorozatának mintáit oldatfázisú polimerizációval, de eltérő oldószerek (THF és dioxán) felhasználásával szintetizáltam. A THF oldószerral készült kotérháló mintákat a kotérhálók PDMS tartalmára nézve 30, 40, 50, 60 és 70 m/m%-os, míg a dioxán oldószerben készült mintákat 40, 50 és 60 m/m%-os bemérések alapján készítettem el.

Az előállított kotérhálókat mintaazonosítóval láttam el, mely a 4. táblázatban látható. A mintatazonosítóban a „H” a poli(2-hidroxietil-metakrilát)-ot, az „N” a poli(*N*-izopropil-akrilamidot), a „D” a poli(dimetilsziloxán)-t, az 5.1, és 5.6 pedig a PDMS ^1H -NMR alapján meghatározott számátlag molekulatömegét jelöli kg/mol-ban megadva. Az m/m% helyére, az egyes

minták m/m%-ban megadott PDMS tartalma kerül. Az azonosító végén az oldatfázisú polimerizációk esetében oldószer kezdőbetűje szerepel („t” a THF-et, „d” a dioxánt jelöli).

4. táblázat. A PHEMA-*l*-PDMS és PNIPAAm-*l*-PDMS kotérháló sorozatok száma, típusa és mintaazonosítója.

Sorozat sorszáma	Kotérháló típusa	Mintaazonosító
I.	PHEMA- <i>l</i> -PDMS	HD-5.1-m/m%_t
II.	PHEMA- <i>l</i> -PDMS	HD-5.1-m/m%
III.	PNIPAAm- <i>l</i> -PDMS	ND-5.6-m/m%_t
IV.	PNIPAAm- <i>l</i> -PDMS	ND-5.6-m/m%_d

A kotérhálók szintézisét minden esetben szabadgyökös polimerizációval, makromonomer módszerrel végeztem, ahol a keresztkötő makromolekula, a metakril-oxipropil-telekelikus PDMS volt. A reakció iniciáláshoz α, α' -azobisz(izobutironitril) (AIBN) iniciátort használtam, mely hőre a 2.1.3. alfejezetben látható 4. ábra szerint bomlik.

Az oldatfázisú polimerizációs eljárással a PHEMA-*l*-PDMS minták esetében 2 grammos minták készültek, míg a PNIPAAm-*l*-PDMS minták esetében 1 grammos minták előállítása volt a célom. Ehhez először az AIBN-ből törzsoldatot készítettem. A felhasznált anyagokat átnitrogéneztem, majd az összemérésüket N₂ atmoszféra alatt, gloveboxban végeztem el. A minták térfogatát az összeméréskor oldószerrel egészítettem ki, hogy minden esetben a reakcióelegy koncentrációja 0,25 g/ml legyen. Ez csak a IV. sorozat (PNIPAAm-*l*-PDMS_d) esetében tért el, ahol a rosszabb oldhatóság miatt hígabb, 0,20 g/ml koncentrációjú reakcióelegyet készítettem. Az alaposan homogenizált reakcióelegyeket teflon öntőformába (moldba) öntöttem (F5. ábra). Végezetül a gloveboxban jól lezárt moldot 60 °C-os szárítószekrénybe helyeztem 72 órára. A bemért mennyiségeket az F1-F4. táblázatok tartalmazzák. A reakcióidő letelte után a mintákat az oldószer lassú elpárolgatása érdekében három napig lefedve, majd három napig lefedés nélkül szobahőmérsékleten hagytam száradni. Ezt követően vákuum szárítószekrénybe helyeztem és 60 °C-on vákuum alatt tömegállandóságig szárítottam a mintákat.

A PHEMA-*l*-PDMS tömbfázisú polimerizációjával történő szintézisekor 1 grammos minták előállítását vittem véghez. A bemért mennyiségeket az F2. táblázat tartalmazza.

A kotérhálók szintézisével azonos körülmények között elkészítettem a TMSEMA és a NIPAAm homopolimerét is. A szintézishez felhasznált vegyszerek mennyiségét az F5. táblázatban tüntettem fel.

4.5. AZ ELŐÁLLÍTOTT KOTÉRHÁLÓK TISZTÍTÁSA EXTRAKCIÓVAL

Az el nem reagált anyagok (monomerek) extrakcióját két lépésben hajtottam végre, melynek első lépése során a PHEMA-*l*-PDMS kotérháló sorozatok esetében a trimetilszilil védőcsoportot is lehasítottam. Ez oly módon történt, hogy a PHEMA-*l*-PDMS kotérháló mintákat egy napon keresztül metanol és desztillált víz 50:50 V/V%-os, majd egy napon át metanol és desztillált víz 75:25 V/V% arányú elegyében, végül pedig tiszta metanolban áztattam. Ezzel az eljárással mind az el nem reagált monomerek eltávolításra kerültek, mind pedig a trimetil-szilil csoport lehasítása végbement.

A védőcsoport nélküli PNIPAAm-*l*-PDMS mintákat az első lépés során desztillált vízben három napon keresztül extraháltam, minden nap cserélve az extrahálószeret. A vizes extrakciót követően a mintákat tömegállandóságig szárítottam vákuum szárítószekrényben 60 °C-on. Ezt követően minden mintát hexánban extraháltam három napon keresztül az oldószer naponta kenti cserélésével. Ezután a mintákat ismét tömegállandóságig szárítottam vákuum szárítószekrényben 60 °C-on.

Az extrakciós maradékokat minden esetben külön főzőpohárba gyűjtöttem. Megmértem ezek tömegét és ¹H-NMR spektrumaik alapján megállapítottam az összetételüket. A minták extrahálás előtti és utáni szárított tömegét, illetve az extrakciós maradékok össztömegét az F6. táblázatban tüntettem fel.

4.6. EZÜST SÓ ÉS ARANY SÓ REDUKCIÓJA PHEMA-*l*-PDMS KOTÉRHÁLÓBAN

NÁTRIUM-BOROHIDRIDDEL

PHEMA-*l*-PDMS kotérhálók katalizátor hordozó képességének vizsgálatát PDMS-re nézve 31 m/m%-os mintákon végeztem el. Az ezüst nanorészecskéket tartalmazó minták összesített felszíne ~ 85 mm², az arany nanorészecskéket tartalmazó minták összesített felszíne pedig ~ 110 mm² volt. A desztillált vízben egyensúlyi duzzadási fokot elért mintákat ezüst-nitrát (AgNO₃) oldatban (20 mmol/L) 24 órán keresztül, illetve arany(III)klorid-trihidrát (HAuCl₄·3H₂O) oldatban (20 mmol/L) 4 órán keresztül duzzasztottam. Ezt követően a sóoldatban duzzasztott mintákat NaBH₄ oldatba (c = 0,5 M) tettem és 15 percig intenzíven kevertettem. Ezután a mintákat desztillált vízbe helyeztem, és N₂ alatt, fénytől elzárt helyen tároltam.

4.7. AZ ALKALMAZOTT ANALITIKAI MÓDSZEREK

4.7.1. MÁGNESES MAGREZONANCIA SPEKTROSKÓPIA

A mágneses magrezonancia spektroszkópiát felhasználtam a kiindulási anyagok tisztaságának, az MA-PDMS-MA számátlag molekulatömegének és az extrakciós maradékok összetételének meghatározására. A mérések során az ^1H -NMR spektrumfelvételek az 500 MHz-es Varian Inova-500 és a 300 MHz-es Varian Inova-300 készülékekkel készültek. Oldószerként a NIPAAm esetében DMSO- d_6 -ot a többi esetben deuterált kloroformot használtam. A vizsgálathoz 10 mg-ot mértem be a vizsgált anyagból, majd ahhoz 0,7 ml CDCl_3 -at adtam.

4.7.2. KISSZÖGŰ RÖNTGENSZÓRÁS

A kisszögű röntgenszórás (SAXS) vizsgálattal az átlagos doméntávolságokat, a nanofázisszeeparáció mértékét határoztam meg. A vizsgálat a CREDO (Creative Research Equipment for Diffraction) [50] nevű műszerrel történt. A mérés során a körülbelül 2 mm x 5 mm x 1 mm-es mintákat röntgensugárral sugározzák be, majd a minta és a sugárnyaláb kölcsönhatásakor kialakuló szóródásból nyerhető információ a minta szerkezetéről. A mérési program négy lépésből állt. Az első lépésben sötétmérést végeztek, amely 120 másodpercig tartott. A második lépésben üresnyalábbal sugároztak szintén 120 másodpercig. A harmadik lépés során a két referencia minta mérése következett. Az egyik referencia minta az üveges szén, amellyel a függőleges tengelyt lehet kalibrálni, a másik referencia minta pedig ezüst-behenát szilika (SBA15) keverék, amelyet a vízszintes tengely kalibrációjára lehet alkalmazni. Az utolsó lépésben történt a minták mérése. Minden minta mérése többször történt és 300 másodpercig tartott.

4.7.3. ATOMERŐ MIKROSKÓPIA

Az atomerő mikroszkópia (AFM) segítségével a kotérhálók morfológiáját, azaz fázisszeeparált szerkezetét vizsgáltam. A mérést Freiburgi Egyetemen végezték egy BRUCKER MultiMode 8 készülék segítségével. A mérés során az 1 cm x 5 mm x 1 mm-es mintából krioultramikrotómmal (mely egy metsző szerkezet) $-120\text{ }^\circ\text{C}$ -on 150 nm vastagságú darabokat szeltek le, majd az utolsó szeletelés után visszamaradt felületen végezték az AFM vizsgálatot. Az AFM készülék érzékelője egy hátulról lézernyalábbal megvilágított laprugó, amelynek végén egy rendkívül hegyes, atomi méretű görbülettel rendelkező tű (kantilever) található. A kantilevert szinuszosan változó erővel érintik hozzá a mintához. A tű behatolási mélysége függ attól, hogy az adott pontban milyen kemény az anyag. A tű elhajlásakor a lézerfény a fotodetektor

más-más szegmensébe jut el. A kapott képen a kontrasztkülönbséget a fázisok merevségbeli eltérései határozzák meg. A mérés normál légköri körülmények között történt.

4.7.4. DUZZADÁSI VIZSGÁLATOK

A duzzadási vizsgálatok során oldószerként desztillált vizet és hexánt használtam. A méréshez használt minták tömege körülbelül 100 mg volt. A mintákat kiszárítottam, megmértem a tömegüket, majd nagy feleslegben oldószert adtam hozzájuk. A minták tömegét fokozatosan növekvő időintervallumonként szobahőmérsékleten mértem, az egyensúlyi duzzadási fok eléréséig, tehát addig a pontig amíg a minták tömege időben már tovább nem változott.

A PNIPAAm-*l*-PDMS-*t* sorozat (III.) mintáinak esetében hőmérséklet szerinti duzzadást is végeztem. A vizsgálatot ismert száraz tömegű, de az egyensúlyi duzzadási fokot már elért mintákon végeztem el. A minták tömegét az 5-70 °C hőmérséklet tartományban különböző hőmérsékleten határoztam meg.

4.7.5. DIFFERENCIÁLIS PÁSZTÁZÓ KALORIMETRIA

A differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) segítségével a minták üvegesedési hőmérsékletét (T_g) állapítottam meg. Ez a mérés egy termoanalitikai vizsgálati módszer, melynek alapja a minta és a referencia közötti energiakülönbség mérése egy kontrolált hőmérséklet programmal. A mért DSC görbéken a minta és a referencia közötti energiakülönbség (elektromos potenciál) látható a hőmérséklet ($T / ^\circ\text{C}$) függvényében.

A mérésekhez minden alkalommal előzetesen 60 °C-on kiszárított mintát helyeztem egy alumínium tégelybe, melyek tömege mintánként 15 és 20 mg között változott. A referencia szerepét egy ismert tömegű, üres tégely töltötte be. A mérési folyamat három ciklusból állt: egy felfűtési, egy lehűtési, majd ismét egy felfűtési ciklusból. A fűtés és hűtés sebessége mindkét esetben 10 °C/perc és a N₂ áram 80 ml/perc volt. A T_g -t a második felfűtés során kapott DSC görbéből határoztam meg.

4.7.6. UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIA

A UV-VIS spektrofotométer segítségével a kotérhálók fényelnyelését, az arany és ezüst tartalmú PHEMA-*l*-PDMS kotérhálók katalitikus aktivitását, továbbá a PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálók kritikus szételegyedési hőmérsékletét (T_{cp}) vizsgáltam. A vizsgálat során használt műszer típusa JASCO MCB-100. A mérés során a besugárzott anyag fény-abszorbancia mérésével nyerhetünk kvalitatív és kvantitatív információt. Minden mérést 1 cm x 1 cm-es kvarc küvettában végeztem, referenciaként pedig desztillált vizet használtam.

A kotérhálók fényelnyelésének mérését minden esetben 200-800 nm-es hullámhossz tartományban, 400 nm/perc mérési sebességgel, desztillált vízben, egyensúlyi duzzadást elért mintákon végeztem. A mintákból körülbelül 1 mm vastagságú szeletet vágtam, amelyet a fény útjában kivágott szilikon tartóba helyeztem, így merítettem a desztillált vizes küvettába. A méréseket minden esetben szobahőmérsékleten hajtottam végre.

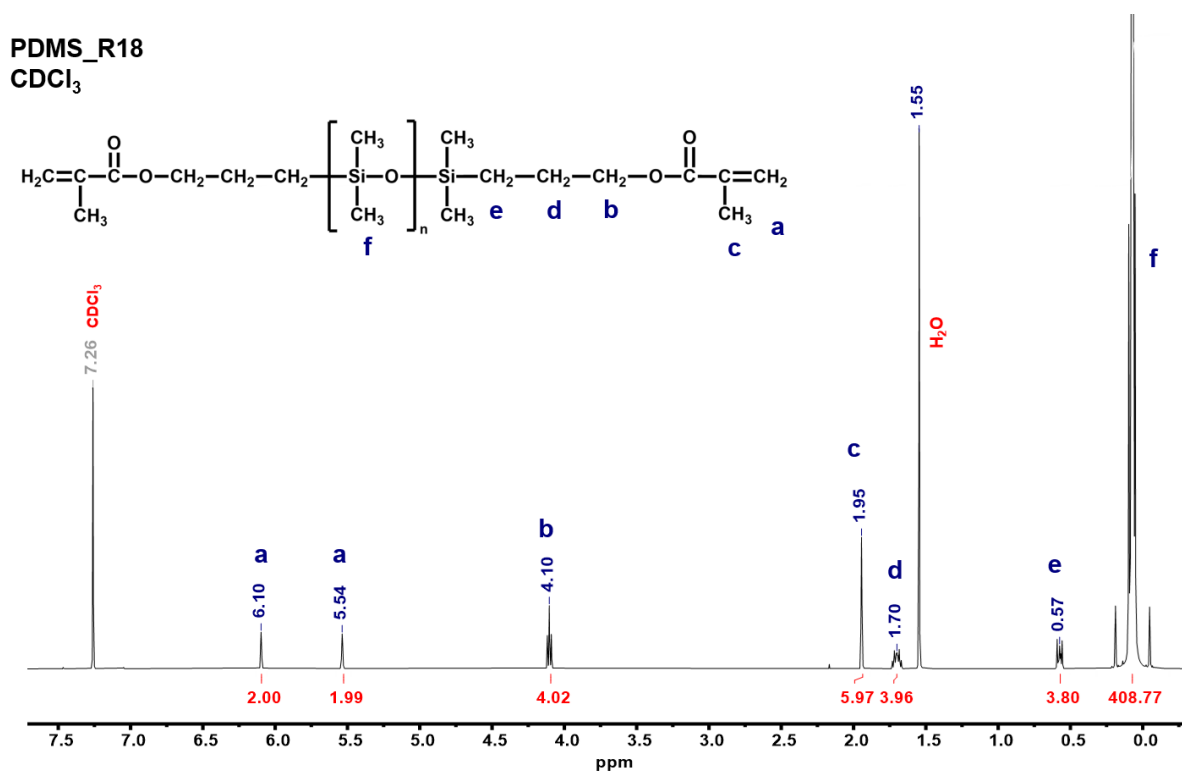
Az AgNR-t és AuNR-t tartalmazó kotérháló minták katalitikus aktivitását a 4-nitrofenol (4-NF) NaBH_4 -gyel történő redukciója során vizsgáltam. A reakcióhoz ultra tiszta vizet használtam oldószernek. A 3 ml-es reakcióelegyben a 4-NF koncentrációja $1,33 \cdot 10^{-2}$ mM, a 4-NF/ NaBH_4 molaránya pedig 1:2000 volt. A reakció előrehaladtáról a 4-nitrofenolát 400 nm-nél megjelenő abszorbancia csúcsának időbeni változása alapján nyerhetünk információt. Az ezüst, illetve az arany tartalmú PHEMA-*l*-PDMS kotérhálók katalitikus hatásának mérését szobahőmérsékleten, 200-600 nm-es hullámhossz tartományban, 400 nm/perc mérési sebességgel, kvarc küvettában végeztem. Mind a két esetben a fém-nanorészecskéket tartalmazó mintákat a fentebb leírt reakció elegyet tartalmazó küvettákba helyeztem és elkezdtem kevertetni. A reakciót 60 percen keresztül követtem UV-VIS spektrofotometriás méréssel. A redukció első 20 percében gyakrabban, 2 percenként, majd a reakció előrehaladtával ritkábban mértem.

A termoreszponzív polimerek T_{cp} (kritikus szételegyedési hőmérséklet) értékének meghatározását turbidimetriás méréssel végeztem, amely egy széles körben alkalmazott módszer. A módszer népszerűségét okozza, hogy a mérés egy egyszerű hőmérséklet-szabályozással rendelkező UV-VIS spektrofotométeren is elvégezhető. A méréshez, vízben egyensúlyi állapotig duzzasztott PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálók T_{cp} meghatározását a fentebb említett szilikon tartóban, desztillált vízben történt. A mérést 488 nm hullámhosszon, 5-70 °C hőmérséklettartományon, 0,1 °C/perc-es hűtési és fűtési sebességgel és 1 perces egyensúlyi idő tartásával végeztem el. Végül a kapott transzmittancia-hőmérséklet görbéknek az inflexiós pontja alapján számoltam ki a minták T_{cp} értékét [41,51].

5 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

5.1. A POLI(DIMETILSZILOXÁN) TISZTÍTÁSA

A poli(dimetilsziloxán)ról ^1H -NMR spektrumot vettem fel a felhasználás előtt, hogy meggyőződjek a tisztaságáról. A kereskedelmi forgalomban kapható PDMS-hez ugyanis di-terc-butyl-hidroxi-toluol (2,6-bisz(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol)) (BHT) gyökfogó inhibitort kevertek, melynek jeleit a Függelékben az F1. ábrán látható spektrumon piros g, h, i, és j betűkkel jelöltem. Ezt követően a PDMS-t a 4.3-as alfejezetben említett módon tisztítottam, majd a tisztított polimerről is készítettem ^1H -NMR spektrumfelvételt. Ez a PHEMA-*l*-PDMS kotérhálók előállításához használt PDMS-ről az F2. ábrán, míg a PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálók szintézisekor alkalmazott PDMS-ről a 11. ábrán látható, melyekből megállapítható, hogy a BHT-hoz tartozó jelek mindkét esetben eltűntek.



11. ábra. A tisztított MA-PDMS-MA ^1H -NMR spektruma (5600 g/mol)

5.2. A POLI(DIMETILSZILOXÁN) SZÁMÁTLAG MOLEKULA TÖMEGÉNEK MEGHATÁROZÁSA

A tisztított poli(dimetilsziloxán) számátlag molekula tömegének meghatározásához a polimer ^1H -NMR spektrumát használtam fel (11. ábra). Az integrálás során a láncvégi $=\text{CH}_2$

csoportok különböző kémiai környezetben elhelyezkedő hidrogén atomjainak integrálját ketőre állítottam (11. ábra „a” betűvel jelölt). Ezek a jelek jól elkülönülnek a többi jeltől, így az integráljuk megbízhatóbb. Ezután az ismétlődő egység (-Si(CH₃)₂-O-) metil protonjainak jelére (11. ábra „f” betűvel jelölt) kapott integrál és a moláris tömegek alapján kiszámítottam az ismétlődő egységek számát, abból pedig a polimer számátlag molekulatömegét. A számított értékek alapján a PDMS molekulatömege, amelyet a PNIPAAm-*l*-PDMS mintákhoz használtam fel 5600 g/mol, míg a PHEMA-*l*-PDMS mintákhoz felhasználté pedig 5100 g/mol (F2. ábra) volt. Mindkét esetben a kapott értékek közel esnek a gyártó által meghatározott értékhez (PDMS_R18 4500-5500 g/mol).

5.3. A POLIMER KOTÉRHÁLÓK SZINTÉZISE

5.3.1. AZ INICIÁTOR BEMÉRÉSI MENNYISÉGÉNEK MEGHATÁROZÁSA

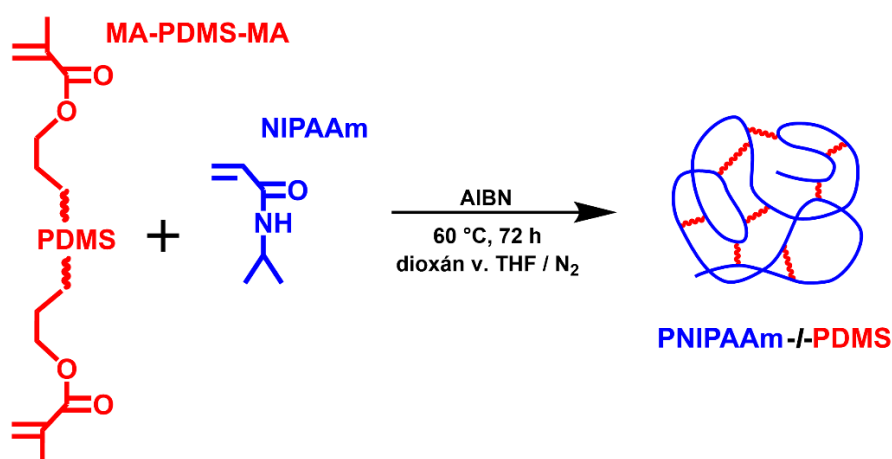
Az iniciátor mennyiségének meghatározásához az iniciátor koncentráció ([I]) gyökének és az összmonomer koncentrációnak ([M]_{össz}) a hányadosát egy állandó értéknek, 0,05-nak vettem. Ez az érték, arányos a számátlag polimerizáció fok (DP_n) reciprokával (6). Az iniciátor koncentrációja tehát arányosan változik a polimerizálható csoportok koncentrációjával, így szabályozni lehet a polimer lánc hosszát, hogy elég hosszú legyen legalább két keresztkötés létrehozásához [52,53].

$$\frac{1}{DP_n} \sim \frac{\sqrt{[I]}}{[M]_{össz}} = 0,05 \quad (6)$$

5.3.2. A POLIMER KOTÉRHÁLÓK SZINTÉZISÉNEK KÖRÜLMÉNYEI

A kotérhálók szintézise mind a négy sorozat esetében nitrogén atmoszférában 60 °C-on, 72 óra alatt játszódott le, AIBN iniciátor segítségével. Két sorozat esetében desztillált THF felhasználásával, egy sorozat esetében dioxán oldószer jelenlétében, és egy esetben (PHEMA-*l*-PDMS II. sorozat) oldószer nélkül. Az utóbbit azért valósíthattam meg, mert úgy találtam, hogy a TMSEMA és a PDMS elegyedek egymással. Ez a NIPAAm és a PDMS esetében nem valósult meg, ezért ott mindkét sorozat szintézise oldószer jelenlétében zajlott. Korábbi tapasztalatok alapján az ilyen típusú kotérhálók előállításához a THF és a dioxán bizonyult a legalkalmasabb oldószernek [24,52,53,62], így ezeket használtam a szintézisek során. Ezek a PNIPAAm térhálók előállítása során is gyakran alkalmazott oldószerek [54]. A nitrogén atmoszférára azért volt szükség, mert a levegő oxigénje gyökfogó tulajdonsággal rendelkezik, ami a gyökös

polimerizáció során képződő gyököket inaktíválja, így a polimerizáció még azelőtt leáll, hogy teljesen végbement volna. A szintézist 60 °C-on végeztem el, hogy az alacsonyabb forráspontú THF forráspontját (66 °C) ne érjem el, mivel ez a mintákban inhomogenitások kialakulásához vezethet. Továbbá a 60 °C elégséges ahhoz, hogy a polimerizáció megfelelő sebességgel lejátszódjon. A THF kiváló oldószerének bizonyult a felhasznált makromonomernek, monomereknek, illetve az iniciátornak. A dioxán szintén jó oldószere a felhasznált anyagoknak, azonban határozottan kisebb ebben az oldhatóságuk. Ezt mutatja az is, hogy a 0,25 g/ml-es reakcióelegyek szobahőmérsékleten THF-ben tiszták, míg dioxánban opálosak. A dioxánban a reakcióelegyet 0,20 g/ml-re kellett hígítani ahhoz, hogy homogén oldatot kapjunk. A PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálók szintézisének folyamata a 12. ábrán, a PHEMA-*l*-PDMS kotérhálók szintézise az F6. ábrán látható. Az AIBN hőbomlásának egyenletét a 4. ábra mutatja, mely során két gyök és nitrogéngáz keletkezik.

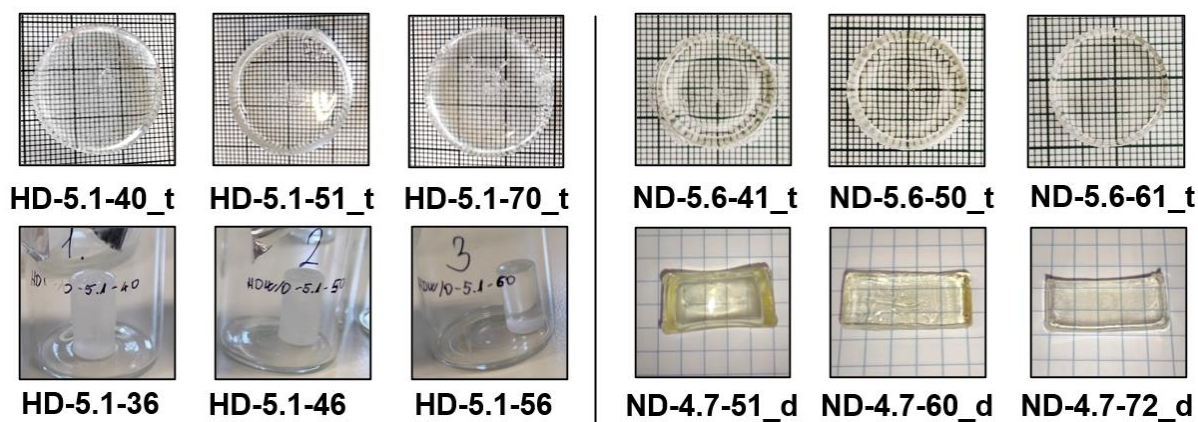


12. ábra. A PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálók szintézisének sematikus ábrája. Pirossal a PDMS, kékkel a PNIPAAm van jelölve.

5.3.3. AZ ELŐÁLLÍTOTT POLIMER KOTÉRHÁLÓK

Az összes előállított PHEMA-*l*-PDMS és PNIPAAm-*l*-PDMS kotérháló minta szilárd, a szintézishez használt teflon mold falától könnyen elváltak. A mintáknál megfigyelhető, hogy a PDMS tartalom növekedésével a kotérhálók egyre puhábbak. A PNIPAAm-*l*-PDMS_t (III.) sorozat mintái a PHEMA-*l*-PDMS_t (I.) sorozat mintáihoz hasonlóan átlátszóak, míg a tömbpolimerizációval kapott a PHEMA-*l*-PDMS minták (II. sorozat) esetében megfigyelhető opálosodás. A dioxánban szintetizált PNIPAAm-*l*-PDMS (IV.) sorozat mintái átlátszóak, de a

PNIPAAm tartalom növekedésével egyre intenzívebb halványsárgás színt mutatnak (13. ábra). A sárga szín megjelenése jellemző a nitrogén tartalmú szerves vegyületekre [55].



13. ábra. Bal oldalon a PHEMA-*l*-PDMS kotérháló sorozatok, jobb oldalon a PNIPAAm-*l*-PDMS kotérháló sorozatok három-három mintájának fényképe látható.

5.4. A POLIMER KOTÉRHÁLÓK TISZTÍTÁSA EXTRAKCIÓVAL

A szintézis utáni a kotérhálókat először hidrofil, majd hidrofób oldószerben duzzasztottam, hogy mind a hidrofil monomereket, mind pedig a hidrofób be nem épült polimer láncokat eltávolítsam. A PHEMA-*l*-PDMS kotérhálók esetében hidrofil oldószerként MeOH és H₂O elegyét használtam, mert így a védőcsoportokat is el tudtam távolítani [7,8,52] az extrakció során. A TMS védőcsoportok lehasadtáról ATR-FTIR mérés segítségével győződtem meg. Az FTIR spektrumok az F7-10. ábrákon láthatók. Jól láthatók ezeken az ábrákon, hogy a 840 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő, a trimetil-sziloxi (TMS) csoportra jellemző elnyelési sáv a metanolos-vizes kezelés hatására a szililoxi csoport hidrolízise következtében eltűnik, azaz ez igazolja a védőcsoport eltávolításának a sikerességét és így a PHEMA-*l*-PDMS kotérhálók sikeres szintézisét.

A PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálók esetében a hidrofil oldószer a desztillált víz volt. Ezt követően pedig a be nem épült PDMS láncok eltávolítását hexán oldószerben végeztem. Végül az extrakciós maradékokról készített ¹H-NMR spektrumfelvételek alapján határoztam meg a kotérhálók összetételét (lásd 5.5. fejezet).

Az extrakció után kapott kotérhálók tömege és a bemérések alapján várt kotérhálók tömege alapján meghatároztam a gélhányadot (7. egyenlet).

$$\text{Gélhányad} = \frac{m_{\text{extrakció után}}}{m_{\text{tot}}} \quad (7)$$

ahol $m_{\text{extrakció után}}$ az extrakció után kiszárított kotérhálók tömege, m_{tot} pedig a bemérések alapján meghatározott tömeg. PHEMA-*l*-PDMS kotérhálók esetében ez a deprotektált kotérhálókra megadott érték. A kapott gélhányad értékeket a PNIPAAm-*l*-PDMS esetében az 5., a PHEMA-*l*-PDMS kotérhálók esetén pedig az F7. táblázat tartalmazza.

5. táblázat. THF, illetve dioxán oldószerben szintetizált PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálók gélhányad értékei.

Mintaazonosító	Gélhányad (%)	Mintaazonosító	Gélhányad (%)
ND-5.6-31_t	99,5	ND-4.7-51_d	77,3
ND-5.6-41_t	98,3	ND-4.7-60_d	82,6
ND-5.6-50_t	99,8	ND-4.7-72_d	83,5
ND-5.6-61_t	97,4		
ND-5.6-74_t	91,9		

A gélhányad értékéből megtudhatjuk, hogy a kiindulási anyagoknak mekkora része épült be a kotérhálókba. Minél nagyobb a gélhányad értéke egy mintának, annál sikeresebb volt a szintézis, hiszen annál több kiindulási komponens épült be. A nagy gélhányad értékek alapján kijelenthető, hogy a kotérhálók szintézise mind a négy sorozat esetében sikeres volt. Mind a PHEMA-*l*-PDMS, mind a PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálók esetében megfigyelhető, hogy azok a minták, amelyek THF oldószerrel készültek, nagyobb (95% körüli), míg a tömbfázisú polimerizációval és a dioxán oldószerben előállított minták valamivel kisebb (80% körüli) gélhányad értékeket mutatnak. Ez köszönhető annak, hogy az oldatfázisú polimerizáció során megfelelő oldószer használatával könnyebben keverednek el az összetevők, ami kedvez a kotérhálók kialakulásának.

5.5. A POLIMER KOTÉRHÁLÓK ÖSSZETÉTELÉNEK MEGHATÁROZÁSA

A kotérhálók extrakciós maradékainak ^1H -NMR spektrumainak a kiértékelésével meghatároztam az kotérháló minták összetételét. Ezeket az alábbi, 8. egyenlet alapján számoltam ki.

$$m_{PDMS} = \frac{m_{PDMS \text{ extr.}}}{m_{\text{extrakció után}}} \quad (8)$$

ahol $m_{\text{PDMS}_{\text{extr}}}$ a bemért PDMS tömegének és az extrakciós maradékból meghatározott PDMS tömegének különbsége, $m_{\text{extrakció után}}$ pedig az extrakció után kiszárított kotérhálók tömege. Az így kapott értékeket a 6. és az F8. táblázatban tüntettem fel.

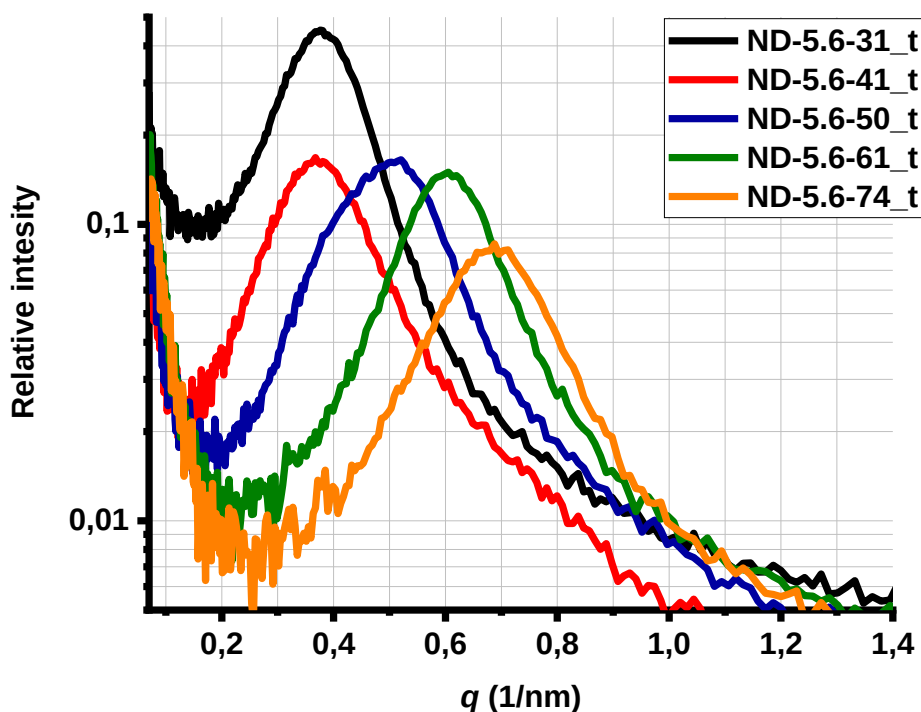
6. táblázat. THF és dioxán jelenlétében előállított PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálók tervezett (m_{PDMS} tervezett) és a kotérhálók extrakciós maradékainak $^1\text{H-NMR}$ spektrumai alapján meghatározott összetétele (m_{PDMS} $^1\text{H-NMR}$ alapján).

Minta- azonosító	m_{PDMS} (%) tervezett	m_{PDMS} (%) $^1\text{H-NMR}$ alapján	Minta- azonosító	m_{PDMS} (%) tervezett	m_{PDMS} (%) $^1\text{H-NMR}$ alapján
ND-5.1-31_t	30	31,2	ND-5.6-51_d	40	51,3
ND-5.1-41_t	40	41,4	ND-5.6-60_d	50	60,0
ND-5.1-50_t	50	50,5	ND-5.6-72_d	60	71,6
ND-5.1-61_t	60	60,9			
ND-5.1-74_t	70	73,8			

Az extrakciós maradékok $^1\text{H-NMR}$ spektruma alapján meghatározott értékek jó egyezést mutatnak a tervezett összetétel értékekkel. A kapott értékekből látható, hogy a THF-ben, oldatpolimerizációs eljárással szintetizált minták összetétele jobb egyezést mutatott a tervezettel mind a PHEMA-*l*-PDMS, mind pedig a PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálók esetében is. A legnagyobb eltérést a dioxánban készített mintáknál tapasztaltam, ahol a PNIPAAm-*l*-PDMS_d kotérhálók PDMS tartalma minden esetben a bemért aránynál körülbelül 10 m/m%-kal magasabb értékeket mutat. Ez alapján is megállapítható, hogy az oldószer alkalmazása, illetve a THF használata alkalmasabb az ilyen típusú kotérhálók előállításához, mint az oldószer nélküli szintézis vagy a dioxán használata. Továbbá a dioxánban szintetizált minták esetében feltehetően kevesebb NIPAAm monomer épült be, mint PDMS, az összetétel értékek meghatározása alapján [56]. Ez nem meglepő, hiszen a monomerek r értéke alapján (2. táblázat) a PDMS és a NIPAAm csak közel random módon kopolimerizálódik, a PDMS önmagával történő polimerizációja kis mértékben kedvezőbb.

5.6. A POLIMER KOTÉRHÁLÓK ANALÍZISE

5.6.1. AZ ELŐÁLLÍTOTT KOTÉRHÁLÓK KISSZÖGŰ RÖNTGENSZÓRÁSA (SAXS)



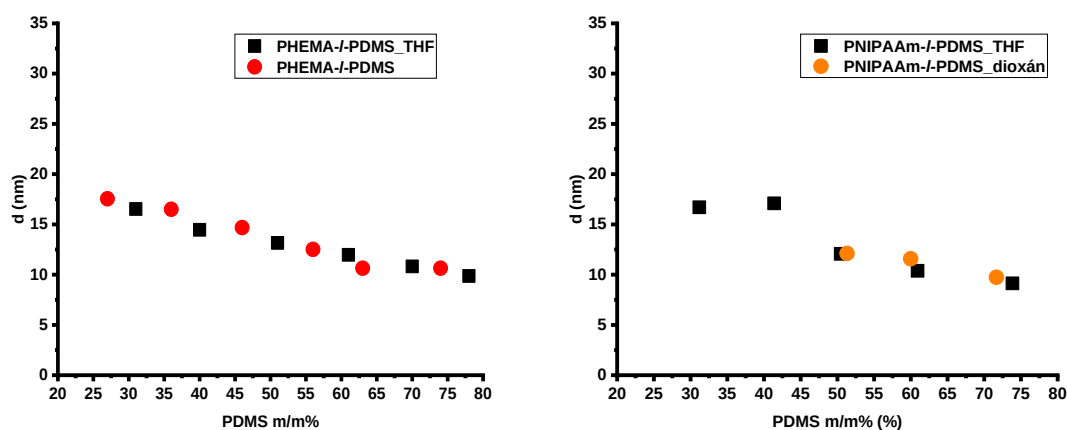
14. ábra. A PNIPAAm-IPDMS THF-ben előállított kotérhálók SAXS szórási görbéi.

A kisszögű röntgenszórás mérése során az anyag kölcsönhatásba lép a röntgensugárnyalábbal, és ennek következtében a sugárnyaláb szóródik az anyag elektronjain. Így amennyiben az anyag eltérő elektronsűrűséggel rendelkezik (pl.: különböző fázisok vannak benne), információt kaphatunk az elektronsűrűségének térbeli változásairól. A mérés során egy szórási képet kapunk, amely matematikai átalakítások segítségével szórási görbévé alakítható át. Ez a görbe, a szórási vektorok függvényében ábrázolt relatív intenzitás (14. és F11-F13. ábrák). Szórási maximummal rendelkező szórási görbék esetén a 9. egyenlet felhasználásával kiszámolhatóak az átlagos doméntávolságok (d), amely az eltérő elektronsűrűségű komponensek átlagos távolságáról ad információt.

$$d = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad (9)$$

A 9. egyenletben $q_{\max}$ a legnagyobb relatív intenzitással rendelkező szórási vektor értéke.

A 14. ábrán a PNIPAAm-*l*-PDMS_t (III.) sorozat mintáinak szórási görbéi láthatók. Az ábrán jól látható, hogy mindegyik minta rendelkezik szórási csúccsal, mely arra utal, hogy az előállított kotérhálók nanofázis-szeperált szerkezettel rendelkeznek. Az I. és II. sorozat átlagos doméntávolság értékeit az F9. táblázatban, a III. és IV. sorozat értékeit az F10. táblázatban tüntettem fel. Mind a négy kotérháló sorozat esetében a PDMS tartalom növekedésével az átlagos doméntávolság csökken, melynek értéke 9,1 és 17,5 nm között változik (15. ábra). Összességében elmondható, hogy az oldószer típusa és az oldószer hiánya nem okoz szignifikáns eltérést a minták átlagos doméntávolság értékeiben. Továbbá a két különböző hidrofil monomert tartalmazó kotérháló sorozat (PHEMA-*l*-PDMS és a PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálók) mintáinak *d* értékei között sem lehet megfigyelni releváns különbséget.

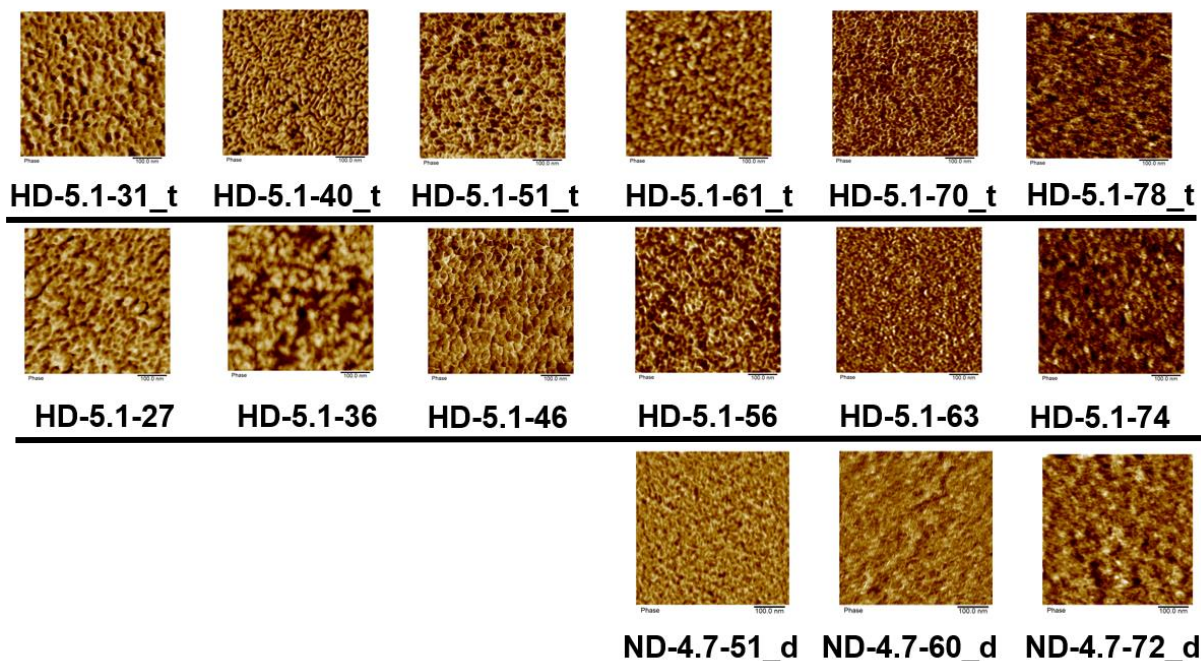


15. ábra. Bal oldalt a két PHEMA-*l*-PDMS kotérháló sorozat, jobb oldalt pedig a két PNIPAAm-*l*-PDMS kotérháló sorozat mintáinak átlagos doméntávolsága látható a PDMS tartalom függvényében.

5.6.2. ATOMERŐ MIKROSKÓPIÁVAL VÉGZETT VIZSGÁLATOK

Az atomerő mikroszkópiával (AFM) a PHEMA-*l*-PDMS kotérháló (I. és II.) sorozatok és a PNIPAAm-*l*-PDMS_d (IV.) sorozat minden mintájáról készült felvétel. A készített felvételeken (16. ábra) sötétebb és világosabb területek láthatóak. A sötétebb részek a puhább PDMS-re, a világosabb részek pedig a keményebb PHEMA-ra és PNIPAAm-ra utalnak. A színkontraszt oka, hogy a puhább anyagban az AFM kantilevere mélyebbre be tudott hatolni. Minél több a PDMS tartalma az adott mintának, annál több sötét rész, míg minél több a PHEMA vagy a PNIPAAm tartalma, annál több világosabb rész figyelhető meg. A 16. ábra egyik szélén viszonylag kis (31 és 27 m/m%), míg a másik szélén viszonylag nagy (78, 74 és 72 m/m%) PDMS

tartalmú minták AFM képe látható, középen pedig a kettő közötti átmenet. Az AFM felvételeken megfigyelhető, hogy a képek színárnyalata a minták összetételének megfelelően a nagyobb PDMS tartalmú, HD-5.1-74, HD-5.1-78_t és ND-5.6-72_d minták felé haladva egyre sötétebbek.



16. ábra. Az oldatban (felül), a tömbpolimerizációval (középen) előállított PHEMA-I-PDMS kotérhálók és dioxánban előállított PNIPAAm-I-PDMS kotérhálók fázis módusú AFM felvételei. A képméret (500×500 nm).

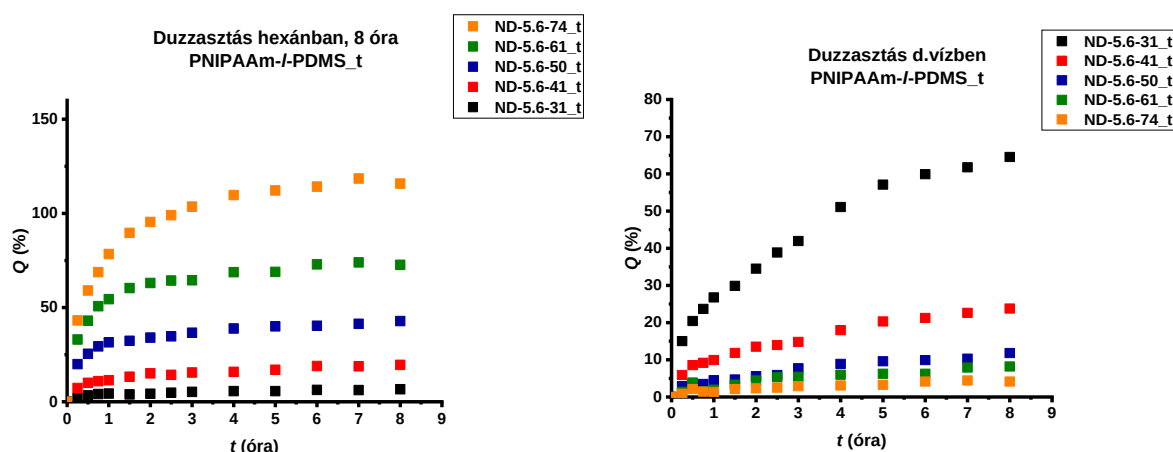
Az AFM mérések eredményei alátámasztják a SAXS mérések eredményeit, azaz az előállított kotérhálók nanofázis-szeperált morfológiával rendelkeznek. Továbbá az AFM képek alapján mindegyik mintánál megfigyelhető a kofolytonos (kölsönösen folytonos) szerkezet. Ez azt jelenti, hogy a kotérhálót kialakító két polimer szerkezete külön-külön folytonos ugyanazon térfogatrészen belül [57].

5.6.3. DUZZADÁSI VIZSGÁLATOK

A duzzadási vizsgálatokat a 4.7.5-ös fejezetben leírtak alapján végeztem el. A minták kezdeti (száraz) és adott oldószerben duzzasztott tömegei alapján meghatároztam a duzzadási fokot (Q) a 10-es egyenlet segítségével.

$$Q = \frac{m_d - m_0}{m_0} \quad (10)$$

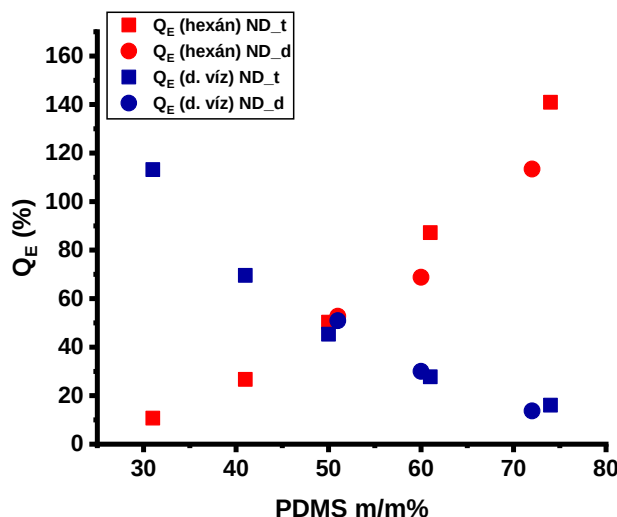
ahol m_d a duzzadt minta, m_0 pedig a száraz (kiindulási) minta tömege. A kapott értékeket ábrázoltam az idő függvényében. Erre két példa a 17. ábrán látható. A bal oldali ábrán megfigyelhető, hogy a hidrofób közegben (hexánban) annál nagyobb a duzzadás, minél több apoláros, hidrofób poli(dimetilsziloxán)t tartalmaz az adott minta. Ezt a tendenciát tapasztaltam a többi sorozat mintáinál is (F14-F20. ábrák). A 17. ábra jobb oldalán, a poláros, hidrofil közegben, ezzel ellentétes duzzadási hajlam figyelhető meg. Csökkenő hidrofób poli(dimetilsziloxán) tartalmú minták egyre jobban duzzadnak desztillált vízben. Ugyanez a tendencia figyelhető meg a többi sorozat esetén is.



17. ábra. A PNIPAAm-l-PDMS_t (III. sorozat) kotérhálók duzzadási foka az első 8 órában az idő függvényében, hexánban (bal oldalt) és desztillált vízben (jobb oldalt).

Az egyensúlyi duzzadás beálltakor a duzzadt minta tömege időben állandó marad, mert ekkor már nem képes további oldószer felvételére. Ez a 17. ábrán is megfigyelhető, ugyanis a duzzadási idő előrehaladtával egyre kisebb mértékben nő a minták duzzadási foka. Hexánban gyorsabban, már 4 óra eltelte után beáll az egyensúly, míg vízben lassabban, körülbelül 5 nap után. Az F11. és F12. táblázatok tartalmazzák az egyes sorozatok mintáinak egyensúlyi duzzadási fok értékeit hexánban és desztillált vízben. Ezeket az értékeket a PNIPAAm-l-PDMS kotérhálók esetében a PDMS tartalom szerint a 18. ábrán, a PHEMA-l-PDMS kotérhálók esetében az F21. ábrázoltam. A 18. ábrán jól látható, hogy a kotérhálók az összetétel függvényében máshogy duzzadnak hidrofób (hexán) és hidrofil (desztillált víz) közegben. Ez alapján a két különböző polimer fázis szelektíven duzzasztható, tehát a kotérhálók fázisszeparált szerkezettel rendelkeznek. Másrészt pedig a kapott duzzadási eredmények egyértelműen igazolják ezeknek a kotérhálóknak az amfifil tulajdonságát, azaz ezek az anyagok képesek kölcsönhatni mind hidrofíllal, mind pedig hidrofób anyagokkal. Továbbá a szintézishez alkalmazott oldószer minősége

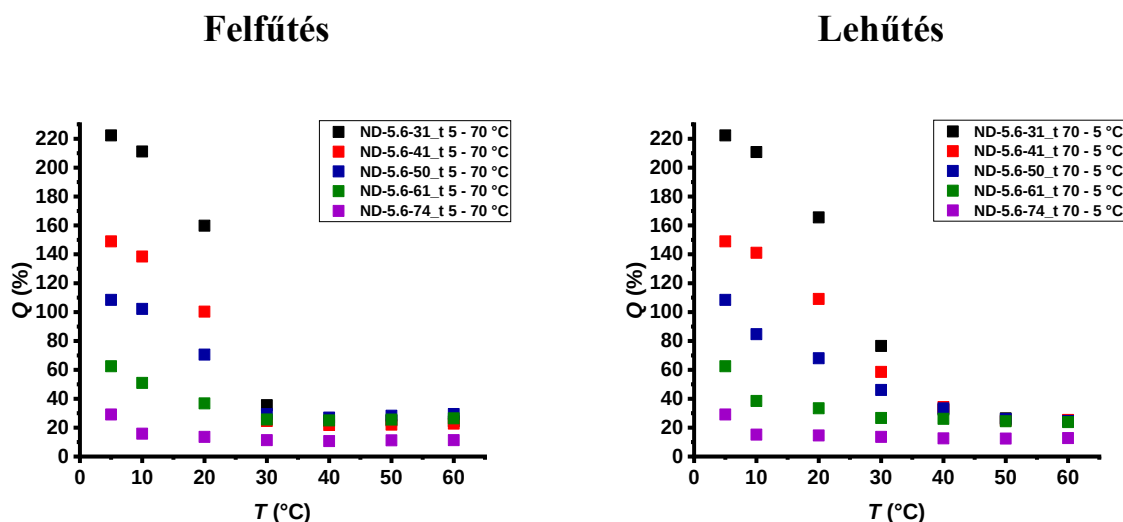
nem befolyásolta a minta duzzadási tulajdonságait. A 18. ábrán látható, hogy az eltérő oldószerekben, azaz THF-ben, illetve dioxánban előállított PNIPAAm-*l*-PDMS minták egyensúlyi duzzadási értékei jelentős különbséget nem mutatnak.



18. ábra. A III. és IV. sorozat egyensúlyi duzzadási értékei az összetétel függvényében hexánban (pirossal) és desztillált vízben (kékkel).

5.6.3.1. PNIPAAm-*l*-PDMS KOTÉRHÁLÓK EGYENSÚLYI DUZZADÁSÁNAK VIZSGÁLATA A HŐMÉRSÉKLET FÜGGVÉNYÉBEN

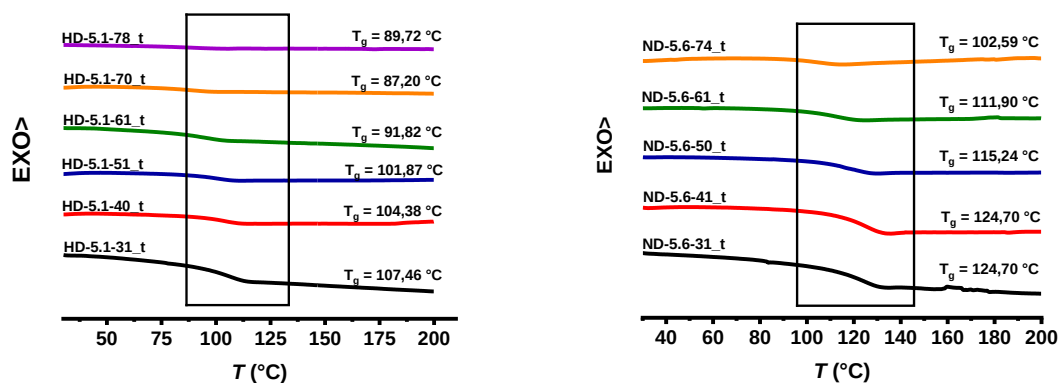
Mivel a szerkezetvizsgálatok során a THF-ben előállított PNIPAAm-*l*-PDMS_t kotérhálók (III. sorozat) mutattak sikeresebb szintézist, így ennek a sorozatnak vizsgáltam a továbbiakban a tulajdonságait. Többek között a hőmérséklet szerinti duzzadását, melynek menete a 4.7.5.-ös fejezetben leírtak alapján történt. A T_{cp} alatt a PNIPAAm hidrophil amid csoportjait a vízmolekulák hidratálják, így a PNIPAAm jó vízoldhatósággal rendelkezik. A hőmérséklet emelésével a T_{cp} értéke felett a PNIPAAm vízben dehidratálódik és oldhatatlanná válik. A polimer szerkezet láncai összezsugorodnak, és a víz távozik a szerkezetből [58]. A PNIPAAm térhálók rendszerint ennek a termikus átmenetnek köszönhetően jelentős mértékben zsugorodnak [59]. A 19. ábrán az egyensúlyi duzzadási értékeket ábrázoltam a hőmérséklet függvényében. Az ábrán jól látható, hogy növekvő PDMS tartalommal a minták egyensúlyi duzzadási értékei egyre kevésbé változnak a hőmérséklet változásával. Ez alapján a PDMS tartalom emelésével csökkenthető a termoreszponzív polimer kotérhálók zsugorodása.



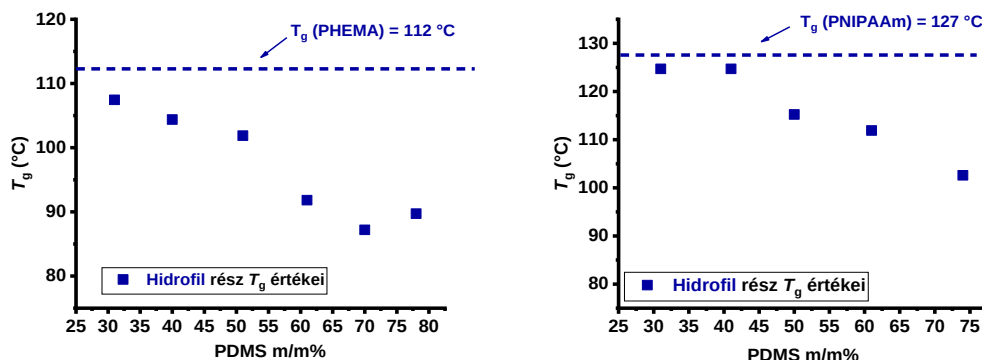
19. ábra. A PNIPAAm-l-PDMS_t (III. sorozat) kotérhálók egyensúlyi duzzadási értékei a hőmérséklet függvényében. Balra a hőmérséklet emelése szerinti (5 – 70 °C), jobbra a hőmérséklet csökkentése szerinti (5 – 10 °C) értékek láthatóak.

5.6.4. A KOTÉRHÁLÓK ÜVEGESEDÉSI HŐMÉRSÉKLETÉNEK MEGHATÁROZÁSA DIFFERENCIÁLIS PÁSZTÁZÓ KALORIMETRIA MÉRÉSEL

A differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) segítségével a minták üvegesedési hőmérsékletét (T_g) állapítottam meg. A mérést elvégeztem minden sorozat mintájára és a homopolimerekre is. A mérés során kapott adatokat ábrázolva megadható a minták DSC görbéje, mely szigmoidális részének inflexiós pontja határozza meg a T_g értékét (20. és F22. ábra). A 20. ábrán a kotérhálók hidrophil komponenseinek, azaz a PHEMA-nak, illetve a PNIPAAm-nak az üvegesedési átmeneteit lehet megfigyelni. A DSC görbék inflexiós pontjai alapján meghatároztam a minták hidrophil fázisának T_g értékét.



20. ábra. A PHEMA-l-PDMS_t (I. sorozat) (balra) és a PNIPAAm-l-PDMS_t (III. sorozat) (jobbra) kotérhálók DSC görbéi.



21. ábra. A PHEMA-*l*-PDMS_t (I. sorozat) (balra) és a PNIPAAm-*l*-PDMS (III. sorozat) (jobbra) kotérhálók T_g értékei a PDMS tartalom függvényében. Szaggatott vonallal a homopolimerek T_g értékei vannak jelölve. A számátlag molekulatömege a PHEMA-nak 57 200 g/mol, a PNIPAAm-nak 69 700 g/mol.

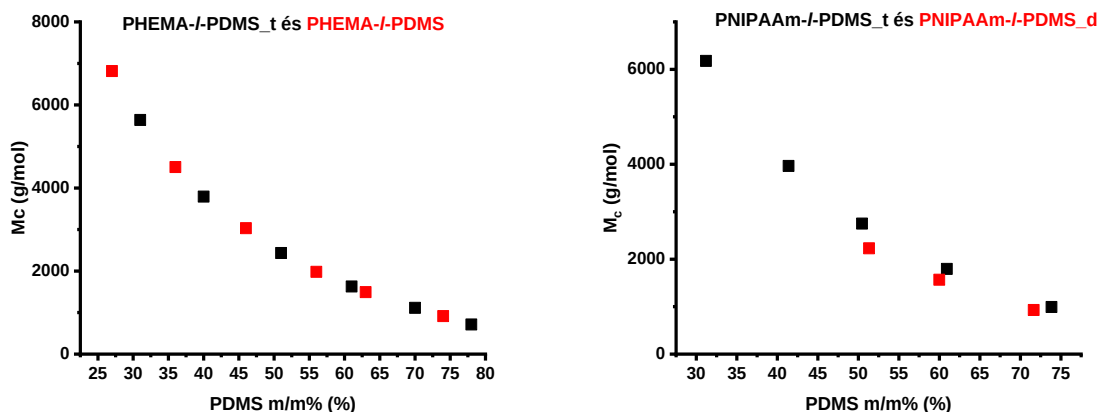
Mindkét esetben megfigyelhető, hogy a T_g értékek a PDMS mennyiségének növelésével csökkennek (21. és F23. ábra). Ez egy meglepő eredmény, hiszen a PDMS keresztkötőként van jelen a kotérhálóban. A keresztkötés mennyiségének növelésével (növekvő keresztkötő PDMS tartalom) a polimer láncok mozgása gátoltabbá válik. Ez alapján a T_g értékek növekedését várnánk [60].

A PDMS mennyiségének növelésével a kotérhálóban egyre több a keresztkötés jön létre, ami azzal jár, hogy két keresztkötő pont között egyre rövidebbek a polimer láncok. A kotérhálóban a két keresztkötő pont közötti polimer lánc átlagos molekulatömegét (M_c) a következő összefüggéssel (11) számíthatjuk ki:

$$M_c = \frac{w_{\text{polimer}} \cdot M_{n\text{PDMS}}}{2 \cdot w_{\text{PDMS}}} \quad (11)$$

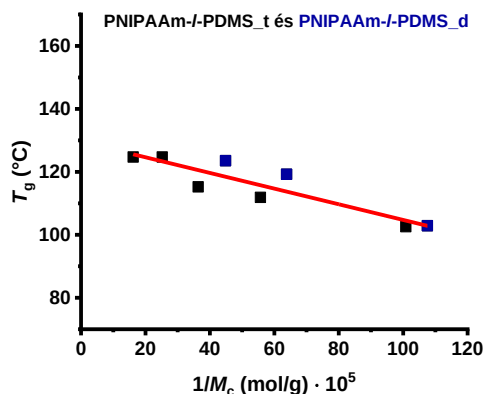
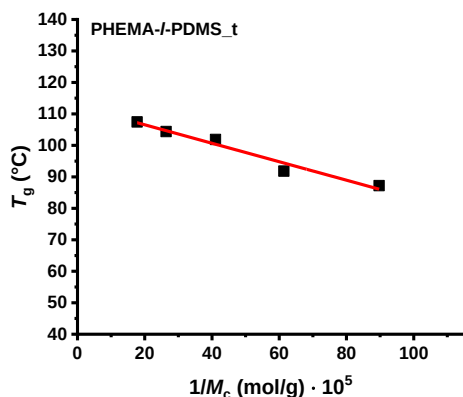
ahol w_{polimer} a PHEMA vagy a PNIPAAm hidrofíl polimer tartalom az adott mintában tömegszázalékban kifejezve, $M_{n\text{PDMS}}$ a PDMS moláris tömege, és a w_{PDMS} a PDMS tartalom az adott mintában tömegszázalékban kifejezve.

A 22. ábrán látható a kiszámított M_c értékek a kotérháló PDMS tartalmának a függvényében. Ez jól mutatja, hogy a keresztkötő (PDMS) mennyiségének növelésével az M_c értékek csökkennek, azaz a hidrofíl polimer láncok hossza csökken a keresztkötési pontok között.



22. ábra. A polimer szegmensek keresztkötési pontok közötti átlagos molekulatömege (M_c) az összetétel szerint. Balra az PHEMA-*l*-PDMS I. (feketével) és II. (pirossal) sorozatának értékei, jobbra a PNIPAAm-*l*-PDMS III. (feketével) és IV. (pirossal) sorozatának értékei láthatóak.

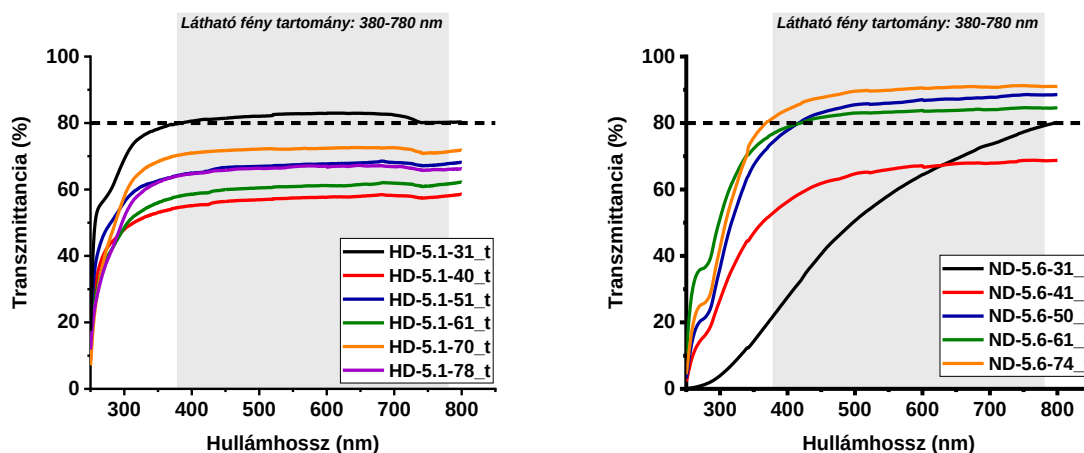
A $T_g - M_c$ értékek közötti összefüggés vizsgálata során megállapítható, hogy az M_c értékek csökkenésével párhuzamosan csökken a T_g . Ezt a tendenciát megfigyelték már más kotérhálóknál is, például a PVIm-*l*-PTHF és PMMA-*l*-PIB kotérhálók esetén [61,62]. Ezt az összefüggést az úgynevezett „olló effektus” jelenlétével magyarázzák, ami azt jelenti, hogy a keresztkötő, mint egy olló „felszabdálja” a térhálósított polimer láncot. Ezeknek a polimer láncoknak a T_g értékeit detektálhatjuk a DSC mérés során. Korábbi publikációk alapján [61,62] ábrázoltam a PHEMA-*l*-PDMS (I. sorozat) és PNIPAAm-*l*-PDMS (III. és IV. sorozat) minták T_g értékeit az $1/M_c$ függvényében. A 23. ábrán látható, hogy ezen kotérháló típusok esetén is az ábrázolt pontok jól illeszkednek egy egyenesre. A tömbpolimerizációval szintetizált PHEMA-*l*-PDMS kotérhálók esetében a T_g értékek nagy szórást mutatnak, feltehetően a minták inhomogenitása miatt, de az megfigyelhető, hogy a nagyobb M_c értékkel rendelkező minták egészen jól illeszkednek az egyenesre (F24. ábra). Ez tehát azt jelenti, hogy az üvegesedési átmenet szempontjából mind a PHEMA-*l*-PDMS, mind pedig a PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálók esetében érvényesül az „olló effektus”, hasonlóan a kotérhálókra vonatkozó eddig ismert példákhoz.



23. ábra. A PHEMA (balra) és PNIPAAm (jobbra) komponensek T_g -je az $1/M_c$ függvényében a PHEMA-I-PDMS és PNIPAAm-I-PDMS kotérhálóknban.

5.6.5. A KOTÉRHÁLÓK FÉNYELNYELÉSÉNEK MEGHATÁROZÁSA UV-VIS SPEKTROSZKÓPIÁVAL

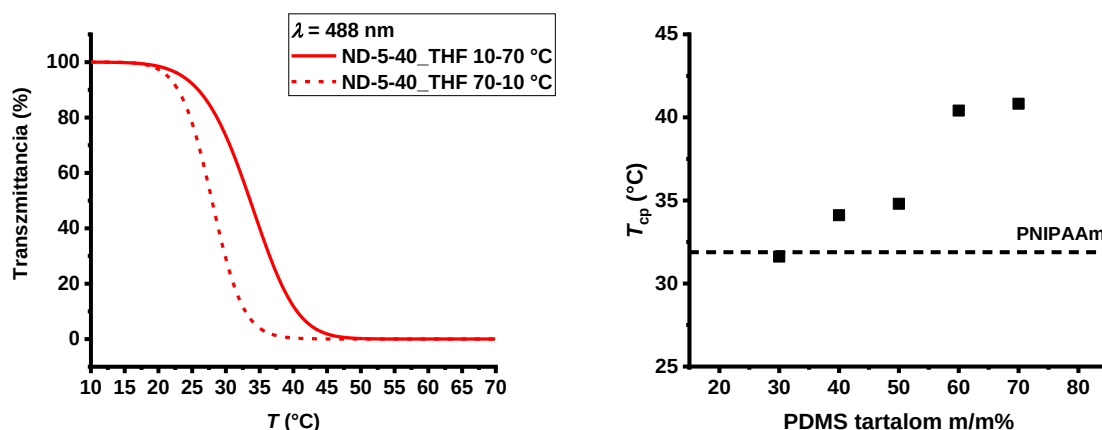
A kotérhálók transzparenciájának vizsgálata során a vízben egyensúlyi duzzadást elért kotérhálók transzmittanciáját mértem 200-800 nm-es hullámhossz tartományban (24. és F25. ábra). A 24. ábra alapján a vízben duzzasztott, THF-ben szintetizált PHEMA-I-PDMS kotérhálók nagyfokú transzparenciával rendelkeznek, mivel transzmittanciájuk 10-80 % között van. Míg a szintén THF-ben szintetizált, vízben duzzasztott PNIPAAm-I-PDMS minták, az első két minta kivételével, szobahőmérsékleten átlátszóak. Ezt alátámasztja a transzmittanciájuk, mely meghaladja a 80%-ot [63]. Az első két minta alacsonyabb transzmittanciája annak köszönhető, hogy ezek a minták szobahőmérséklethez közeli T_{cp} értékekkel rendelkeznek. Ezt megerősítik a turbidimetriás mérések, melyekről az 5.6.7-es fejezetben lesz részletesebben szó.



24. ábra. Az I. (balra) és III. (jobbra) kotérháló sorozatpk transzmittancia értékei a hullámhossz szerint.

5.6.6. A PNIPAAm-*l*-PDMS TARTALMÚ MINTÁK KRITIKUS SZÉTELEGYEDÉSI HŐMÉRSÉKLET ÉRTÉKEINEK MEGHATÁROZÁSA

A THF-ben szintetizált PNIPAAm-*l*-PDMS kotérháló (III.) sorozat mintáinak T_{cp} értékeit a 4.7.7. fejezetben leírtak alapján UV-Vis spektrofotométerrel, turbidimetriás módszerrel határoztam meg. A szakirodalomban általában ezt a mérést termoreszponzív tulajdonságú polimer oldatokon szokták elvégezni. A méréshez az adott polimert rendszerint vízben oldják, majd egy hőmérséklet-programmal melegítik az oldatot a spektroszkópban, miközben folyamatosan mérik annak fényáteresztő-képességét. A T_{cp} felett az addig homogén oldatból kicsapódik a polimer. A kicsapódott diszpergált cseppek szórják az érkező fényt, ami az áteresztőképesség csökkenéséhez vezet. Mivel a mérés során a hőmérséklet folyamatosan változik ez a módszer dinamikus módszernek számít. Emiatt a mérések során alkalmazott hőmérséklet-változtatás sebessége befolyásolhatja az eredményeket. Precíz mérések során $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ vagy ez alatti hőmérséklet-változtatási sebességet alkalmaznak [41,51,64]. Manapság azonban sok esetben a mérések gyorsítása érdekében gyakori az $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ felfűtési sebesség, amely azonban többnyire nem elegendő a termikus egyensúlyi állapot eléréséhez, így hamis T_{cp} eredmények kaphatók ilyen mérései paraméterrel. Különösen egy széles turbiditási görbe esetén fontos meghatározni azt, hogy a görbe mely pontja tekinthető a T_{cp} értékének. A szakirodalomban több lehetőséget találhatunk, például az áteresztőképesség csökkenésének kezdete, 80%-os vagy 50%-os transzmittancia, valamint a turbiditási görbe inflexiós pontja, mely a legkarakterisztikusabb érték ilyen típusú jelenségek esetén [41,51].



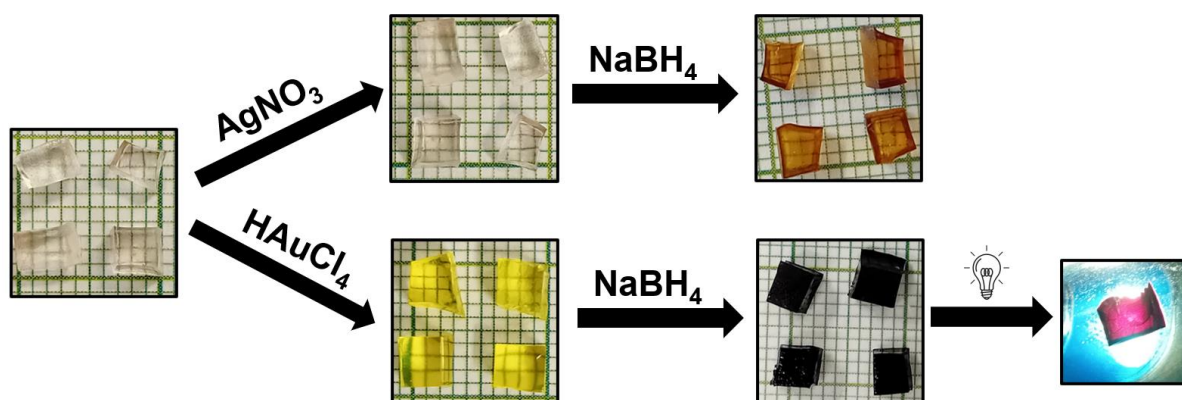
25. ábra. ND-5-40_t minta transzmittancia értékei a hőmérséklet függvényében (balra) és T_{cp} értékei a PDMS tartalom szerint (jobbra).

A vízben egyensúlyi duzzadást elért PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálók melegítés hatására történő transzmittanciájának a változását UV-Vis méréssel követtem. Az így kapott transzmittancia értékeket ábrázoltam a hőmérséklet függvényében (25. és F26. ábra), majd meghatároztam a görbék inflexiós pontját. Aztán a kapott értékeket ábrázoltam a kotérhálók PDMS tartalma függvényében (25. ábra). A visszahűtés során azt tapasztaltam, hogy az ND-5.6-40_t-es minta kivételével a többi minta a kiindulási hőmérsékletre visszaérve nem tisztult ki (F26. ábra). Továbbá az alacsony PDMS tartalmú minták esetében olyan nagy a hiszterézis, hogy a lehűtéshez tartozó T_{cp} valószínűleg 5 °C alatt van. A PNIPAAm-*l*-PDMS minták felfűtése során kapott UV-Vis mérések alapján megállapítható, hogy az alacsony PDMS tartalmú minta (31 m/m%) T_{cp} értéke közel esik a tiszta PNIPAAm LCST értékéhez, a többi minta esetén pedig a T_{cp} értékek a PDMS tartalom növekedésével közel lineárisan nőnek a 31,62 – 40,82 °C tartományban. Ez az eredmény érdekesnek tekinthető, ugyanis amennyiben hidrofób monomerrel kopolimerizáljuk a NIPAAm-ot, úgy a teljes polimerben a hidrofób csoportok arányát növeljük. Ekkor vizes duzzasztás esetén a hidrofil csoportok és a víz közötti erős kölcsönhatás csökken, és ezáltal a polimer hidrofilicitása is csökken. Hidrofil monomert használva ez a hatás ellentétes. Tehát egy hidrofil komonomer beépítése a T_{cp} értékek növekedéséhez vezet, míg a hidrofób komonomer beépítése ezek csökkenését okozza. Meglepő módon azonban a PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálók esetén a hidrofób PDMS komonomer tartalom növekedésével a T_{cp} növekvő értékeket mutat. Ennek az lehet az oka, hogy a PDMS gátolja, lelassítja a hidrofil csoportok és a víz közötti kölcsönhatás megszűnését. A víz nehezebben tud kidiffundálni a kotérhálóból, ami összhangban van duzzadási vizsgálatokkal, mivel a vízben való duzzadás során a minták, az egyensúlyi duzzadási fokukat jóval lassabban érik el, mint egy apoláris oldószerben pl. hexánban.

5.6.7. A PHEMA-*l*-PDMS TARTALMÚ KOTÉRHÁLÓ KATALIZÁTOR HORDOZÓ KÉPESSÉGÉNEK VIZSGÁLATA

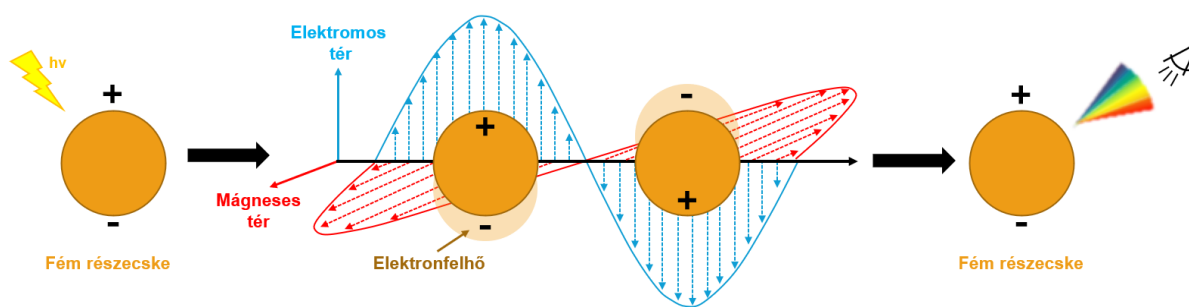
A 4-nitrofenol széles körben használt szintetikus köztes anyag a gyógyszerek, festékek, lágyítók, növényvédő szerek, gombaölő szerek és robbanóanyagok gyártásában. Ennek az anyagnak előnye, hogy jó kémiai és biológiai stabilitással rendelkezik, de hátránya, hogy mérgező és nehezen távolítható el természetes lebomlással. Ezért a vegyipari, petrokémiai és gyógyszeripari szennyvízben található 4-nitrofenol kezelésre szorul, mielőtt a környezetbe kerülne. Ennek egyik megoldása a 4-aminofenollá történő redukálása. Ehhez a folyamathoz gyakran NaBH₄ redukálószer és fém katalizátort alkalmaznak [65,66].

Munkám során a 4-nitrofenol redukciójához katalizátorként PHEMA-*l*-PDMS kotérhálóba ágyazott Ag és Au részecskéket terveztem használni. A fém részecskék mérete várhatóan a nanoméretes tartományba esik, mivel a katalizátort hordozó kotérháló szerkezete nanofázis-szeparált a SAXS és az AFM mérések alapján. Ehhez a THF-ben szintetizált PHEMA-*l*-PDMS kotérháló sorozat, PDMS-re nézve 31 m/m%-os mintáját (HD-5.1-31_t) használtam fel. Egy desztillált vízben egyensúlyi duzzadást elért mintát AgNO_3 oldatban, egy másikat HAuCl_4 oldatba helyeztem, majd kotérhálókban lévő fém ionokat NaBH_4 oldat segítségével elemi ezüssté, illetve elemi arannyá redukáltam (26. ábra).



26 ábra. A HD-5.1-31_o minta a d.vízben történő duzzasztás után, redukció előtt és után Ag (felül) és Au (alul) részecskék esetén.

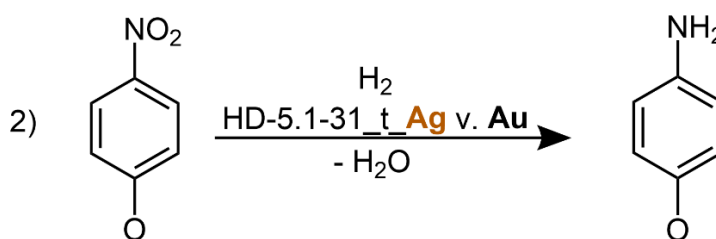
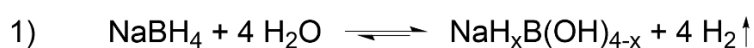
A 26. ábrán jól látszik, hogy az AgNR-et tartalmazó minták színe sötét narancssárga, míg az AuNR-et tartalmazó minták fekete színűek. Az utóbbi esetben egy vékonyabb minta felhasználásával is megismételtem az arany só redukcióját. Ekkor szintén egy fekete színű mintához jutottam, viszont, ha keresztül világítok rajta, akkor láthatóvá válik, hogy a minta színe valójában sötét lila. Ezeket a színeket a nemesfém nanorészecskék lokális felületi plazmon rezonanciája (LSPR) miatt láthatjuk [67-68]. Amikor egy beeső fény melynek hullámhossza illeszkedik az elektronok rezgési frekvenciájához, besugározza a fém NR-ket, a felületi vezetési elektronok gerjesztődnek, mely hatására egy oszcillációs mozgást végeznek. Relaxáció során az emittált energia hullámhossza a látható fény tartományába esik (27. ábra). A fény hullámhosszát befolyásolja a NR alakja, mérete, illetve a közeg, amelyben van.



27. ábra. Lokális felületi plazmon rezonancia sematikus ábrája [69].

Ez az optikai jelenség az LSPR, melyet tehát jellemzően nemesfém (pl.: Ag, Au) NR-k felületi vezetési elektronjainak kollektív rezgése generál. Mind az AgNR-et tartalmazó mintákban, mind az AuNR-et tartalmazó mintákban feltehetően a NR 20 nm-nél kisebb és gömbalakú [67,68]. A NR méretének, alakjának és mennyiségének pontos meghatározásához további mérések szükségesek.

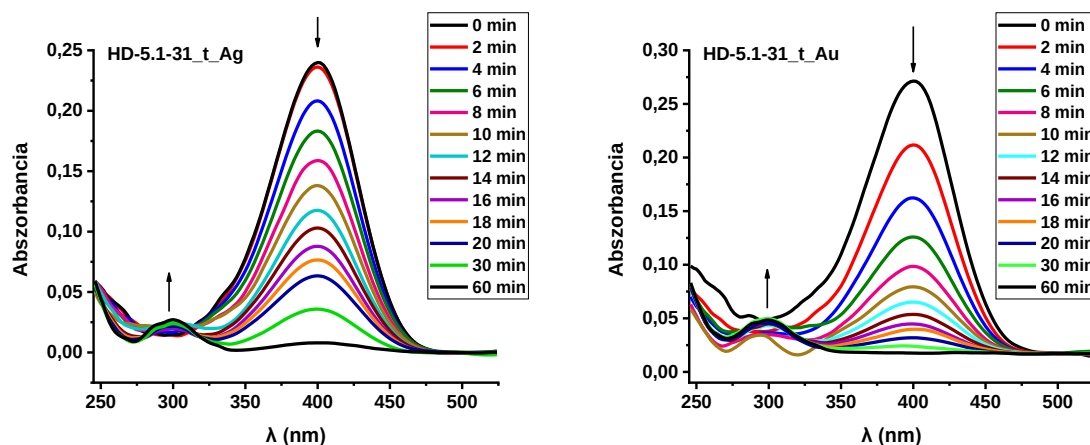
A 4-nitrofenol NaBH_4 redukálószerrel a kotérhálóba ágyazott fém nanorészecskék, mint katalizátorok jelenlétében történő redukciójának időben való előrehaladását UV-Vis spektrofotometria segítségével követtem. A NaBH_4 hidrolízise során H_2 gáz fejlődik (28. ábra). A képződő H_2 gáz a fém NR-rel egy aktív M-H specieszt hoz létre a fém felületén. A 4-NF a lúgos közeg miatt az oldatban deprotonált (4-nitrofenolát) formában van jelen. Az aktív M-H speciesz ezt követően a kotérhálóba ágyazott fém NR-k segítségével redukálja a 4-nitrofenolátot 4-aminofenolláttá (28. ábra).



28. ábra. A NaBH_4 hidrolízisének (1) és a 4-nitrofenol NaBH_4 redukálószerrel és a kotérhálóba ágyazott fém nanorészecskék jelenlétében történő redukciójának (2) a reakcióegyenlete.

A 4-nitrofenolát 400 nm-en nyel el, míg a keletkezett termék, a 4-aminofenolát 300 nm-en, így az ezeken a hullámhosszokon látható abszorbanancia csúcsok vizsgálatával nyerhetünk

információt a reakció előrehaladásáról. A F27. ábrán az első ciklus során mért eredmények, a 29. ábrán a második ciklus során mért eredmények láthatóak.



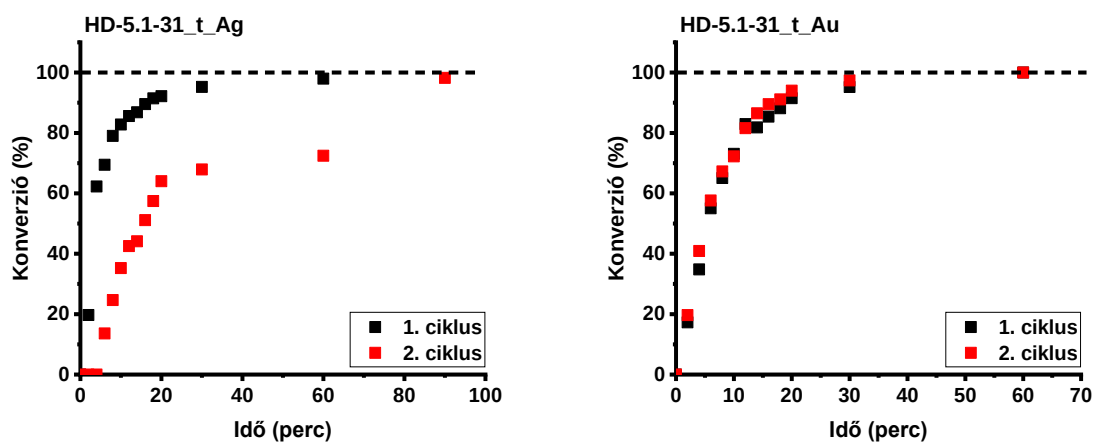
29. ábra. A 4-nitrofenolát abszorbanciájának csökkenése az idő előrehaladtával a 2. ciklus során. Balra az Ag nanorészecskéket, jobbra az Au nanorészecskéket tartalmazó minták esetén.

Az 29. ábrán látható, hogy a 400 nm-hez tartozó csúcs az idő előrehaladtával folyamatosan csökken, míg a 300 nm-hez tartozó csúcs folyamatosan nő, tehát a fém nanorészecskéket tartalmazó HD-5.1-31_t kotérháló minta katalitikus aktivitással rendelkezik. Az abszorbancia értékek ismeretében az alábbi összefüggés (12. egyenlet) felhasználásával kaphatunk információt.

$$X_P = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (12)$$

ahol X_P a konverzió, A_t a mért abszorbancia értéke adott t időben, A_0 pedig a mért abszorbancia $t = 0$ percben. Az abszorbancia alapján meghatározott konverzió értékeket ábrázoltam az idő függvényében (30. ábra). A 30. ábrán telítődési görbék láthatóak, melyek alapján mind az ezüst, mind az arany tartalmú PHEMA-*l*-PDMS kotérháló minta esetén, 1 órán belül közel 100 %-os átalakulás érhető el. A fém NR tartalmú PHEMA-*l*-PDMS minták ezt a hatékonyságukat a második ciklus során is megtartották. A 30. ábra alapján látható, hogy a HD-5.1-31_t_Au minta esetében a két ciklus görbéjének lefutása között nincs jelentős változás. A HD-5.1-31_t_Ag mintánál a 2. ciklusra valamivel kisebb katalitikus aktivitást mutat, de ugyanúgy 1 órán belül eléri a közel 100%-os konverziót. Ez az eredmény azt mutatja, hogy az általam előállított

újszerű PHEMA-*l*-PDMS kotérhálók ezüst és arany nanorészecskékkel alkotott nanohibridjei több cikluson keresztül felhasználható katalizátorként képesek funkcionálni.



30. ábra. A 4-nitrofenol HD-5.1-31_Ag (balra) és HD-5.1-31_Au (jobbra) mintákkal katalizált redukciójának konverziója az idő függvényében. Feketével az első ciklus, pirossal a 2. ciklus van feltüntetve.

ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám során két különböző típusú, újszerű, az irodalomban eddig nem közölt, poli(dimetilsziloxán) (PDMS) alapú amfifil polimer kotérhálót állítottam elő sikeresen, melyekben a PDMS mint makromolekuláris keresztkötő vesz részt. Céljaim között szerepelt a kotérhálók szisztematikus vizsgálata, az előállítási körülmények, összetétel, szerkezet és a kapott kotérhálók alapvető tulajdonságai közötti kapcsolatok feltárása.

A kotérhálók PDMS tartalma 30-80 m/m% között változott. A szintézist makromonomer módszerrel hajtottam végre, amelyhez 5100 g/mol és 5600 g/mol számátlag molekulatömegű metakrilátelekelikus PDMS-t használtam. A PHEMA-*l*-PDMS kotérhálók szintézisét oldatban (THF oldószerben) és tömbfázisban, míg a PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálók szintézisét oldatban, két különböző oldószer (THF és dioxán) használatával hajtottam végre.

Az alapanyagok tisztaságát ^1H -NMR spektrumok segítségével vizsgáltam, majd a szintézist követően a kotérhálókat extrakcióval tisztítottam. A PHEMA-*l*-PDMS kotérhálókat első lépésben metanol és víz elegyében, a PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálókat desztillált vízben, míg a második lépésben minden kotérhálót hexánban extraháltam. Ezt követően meghatároztam a kotérhálók gélhányadát, amely minden esetben magas gélhányad értékeket eredményezett. A PHEMA-*l*-PDMS kotérhálók esetében ezek az értékek az oldószer jelenlétében előállított mintáknál ~95%-os, az oldószer használata nélkül ~80% voltak. A PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálók esetében pedig a gélhányad a THF oldószer használatával előállított mintáknál ~95%-os, a dioxán oldószer használatával előállított mintáknál ~80%-os volt. A kotérhálók összetételét a bemérések, az extrakció során mért tömegadatok és az extrakciós maradékok ^1H -NMR spektrumai alapján határoztam meg. Az így kapott összetételek jó egyezést mutatnak a bemérések alapján várt összetételekkel. Mindezek az eredmények meggyőzően igazolják a célul kitűzött újszerű polimer kotérhálók szintézisének a sikerességét.

Az előállított kotérhálók szerkezetét különféle eljárásokkal vizsgáltam. DSC mérések alapján az adódott, hogy a vizsgált kotérhálók elkülönülő fázisokból épülnek fel, továbbá a PHEMA és PNIPAAm összetevőik üvegesedési hőmérséklet (T_g) értékei a PDMS keresztkötő mennyiségének növelésével csökkenek, azaz az úgynevezett „olló effektus” jelenlétét lehet megfigyelni. Ez arra utal, hogy a PDMS keresztkötő mintegy olló viselkedik a T_g szempontjából ezekben a kotérhálóknak.

SAXS és AFM vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a PHEMA-*l*-PDMS és PNIPAAm-*l*-PDMS polimer kotérhálók kofolytonos nanofázis-szeparált szerkezettel rendelkeznek. Az elkülönülő, egymással nem elegyedő hidrofil és hidrofób fázisok átlagos domén távolság értékei a SAXS mérések alapján a PHEMA-*l*-PDMS kotérhálók esetén 10-18 nm, a PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálóknak pedig 9-17 nm között találhatók. AFM mérések megerősítik ezeket az eredményeket, továbbá arra utalnak, hogy az előállított kotérhálók kölcsönösen folytonos (kofolytonos) nanofázis-szeparált szerkezettel rendelkeznek.

A duzzadási mérések alapján a kotérhálók elkülönülő polimer fázisai szelektíven duzzaszthatók mind apoláris, mind pedig poláris oldószerben. Ezek az eredmények egyértelműen igazolják az előállított kotérhálók amfifil tulajdonságát. A hőmérséklet változtatásával egybekötött duzzadási mérések szerint a PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálók hidrogéljei termoreszponzív (intelligens) viselkedéssel rendelkeznek, és növekvő PDMS tartalommal csökkenő zsugorodást mutatnak a hőmérséklet emelésének a hatására. Meghatároztam továbbá a PNIPAAm-*l*-PDMS kotérhálók vízzel duzzasztott géljeinek kritikus szételegyedési hőmérséklet (T_{cp}) értékeit, melynek során az a meglepő eredmény adódott, hogy a várt tendenciával ellentétben a PDMS tartalom növekedésével a 31,6 – 40,8 °C értékek között növekednek ezek az értékek. Ez arra utal, hogy a nanofázisú kotérhálókból a növekvő mennyiségben jelenlévő hidrofób PDMS gátolja a PNIPAAm láncok dehidratációját.

Sikeresen előállítottam AgNR-t és AuNR-t tartalmazó PHEMA-*l*-PDMS kotérhálókat, amelyeket katalizátorként felhasználtam 4-nitrofenol NaBH_4 -gyel történő redukálásában. Azt találtam, hogy a reakció mind az AgNR-et, mind pedig az AuNR-t tartalmazó kotérhálók esetében egy óra alatt közel 100%-os volt. Ezáltal kísérletileg igazoltam a fém tartalmú PHEMA-*l*-PDMS minták katalitikus aktivitását. Egyúttal kimutattam, hogy ezek az újszerű nanohibridek újra felhasználhatók az elsővel azonos katalitikus aktivitással.

Összességében kijelenthető, hogy sikeresen szintetizáltam az irodalomban eddig fel nem lelhető PHEMA-*l*-PDMS, illetve PNIPAAm-*l*-PDMS amfifil polimer kotérhálókat, amelyek különleges kofolytonos nanofázisú szerkezettel és több egyedi tulajdonsággal rendelkeznek. Valamint megállapítottam, hogy a PHEMA-*l*-PDMS kotérháló alkalmas ezüst és arany nanorészecskékkel nagy hatékonyságú katalitikus aktivitást mutató nanohibridek létrehozására.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] <https://ourworldindata.org/plastic-pollution>
- [2] H. Frey, T. Johann, *Polym. Chem.*, **2020**, 11, 8-14.
- [3] S. A. Whitmore, Z. W. Peterson, S. D. Eilers, *J. Propuls. Power*, **2013**, 29, 582-592.
- [4] Q. Chen, Y. Shen, S. Q. Zhang, M. Zhang, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2015**, 45, 433-458.
- [5] T. Hu, C. Yang, S. Lin, Q. Yu, G. Wang, *Mater. Sci. Eng. C*, **2018**, 91, 163-178.
- [6] G. Erdodi, J. P. Kennedy, *Prog. Polym. Sci.*, **2006**, 31, 1-18.
- [7] N. Bruns, J. C. Tiller, *Nano Lett.*, **2005**, 5.1, 45-48.
- [8] M. Hanko, N. Bruns, J. C. Tiller, J. Heinze, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, 386, 1273-1283.
- [9] S. Meskath, G. Urban, J. Heinze, *Sens. Actuators, B*, **2011**, 151, 327-332.
- [10] K. Schöller, S. Küpfer, L. Baumann, P. M. Hoyer, D. De Courten, R. M. Rossi, L. J. Scherer, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24, 5194-5201.
- [11] J. Tobis, L. Boch, Y. Thomann, J. C. Tiller, *J. Membr. Sci.*, **2011**, 372, 219-227.
- [12] Náray-Szabó G., Iván B., Makroszkopikus anyagok szerkezete, Polimerek, Átalakulások, Polimerizációs reakciók, In: *Kémia*, Szerk.: Náray-Szabó G., Akadémiai Kiadó, **2006**, pp. 105, 503-513.
- [13] G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, **2004**, pp. 1., 6-9.
- [14] G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, **2004**, pp. 92-96.
- [15] D. C. Blackley, Synthetic Rubbers, *Appl. Sci.*, **1981**, pp. 21-51, 155-203, 233-269.
- [16] R. W. Hartel, J. H. von Elbe, R. Hofberger, *Confectionery science and technology*, **2018**, 393-420.
- [17] K. Soga, *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, 22, 1503-1546.
- [18] A. Shamiri, M. Chakrabarti, S. Jahan, M. Hussain, W. Kaminsky, P. Aravind, W. Yehye, *Materials*, **2014**, 7, 5069-5108.
- [19] G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2004**, pp. 198-202.
- [20] G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2004**, pp. 297-298, 350-354.
- [21] B. Pukánszky, J. Móczó, *Műanyagok*, Typotext Kiadó, **2011**, pp. 17-18.
- [22] Cs. Fodor, G. Kali, R. Thomann, Y. Thomann, B. Iván, R. Mülhaupt, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 6827-6834.
- [23] Á. Szabó, P. Mezey, Cs. Fodor, A. Domján, G. Kali, T. Stumphauser, G. Erdődi, R. Thomann, P. Németh, I. Szanka, G. Illés, M. Haraszi, Sz. Pásztor, A. Bóta, A. Wacha, K. Süvegh, B. Iván, *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2015**, 121, 89-92.
- [24] K. Süvegh, A. Domján, Gy. Vankó, B. Iván, A. Vértes, *Macromolecules*, **1998**, 31, 7770-7775.
- [25] Cs. Fodor, G. Kali, B. Iván, *Macromolecules*, **2011**, 44, 4496-4502.
- [26] I. Schoenfeld, S. Dech, B. Ryabenky, B. Daniel, B. Glowacki, R. Ladisch, J. C. Tiller, *Biotechnol. Bioeng.*, **2013**, 110, 2333-2342.
- [27] B. Pukánszky, J. Móczó, *Műanyagok*, Typotext Kiadó, **2011**, pp. 29-31.
- [28] S. Szabó L., B. Iván, J. Scherble, R., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **2004**, 91, 486-487

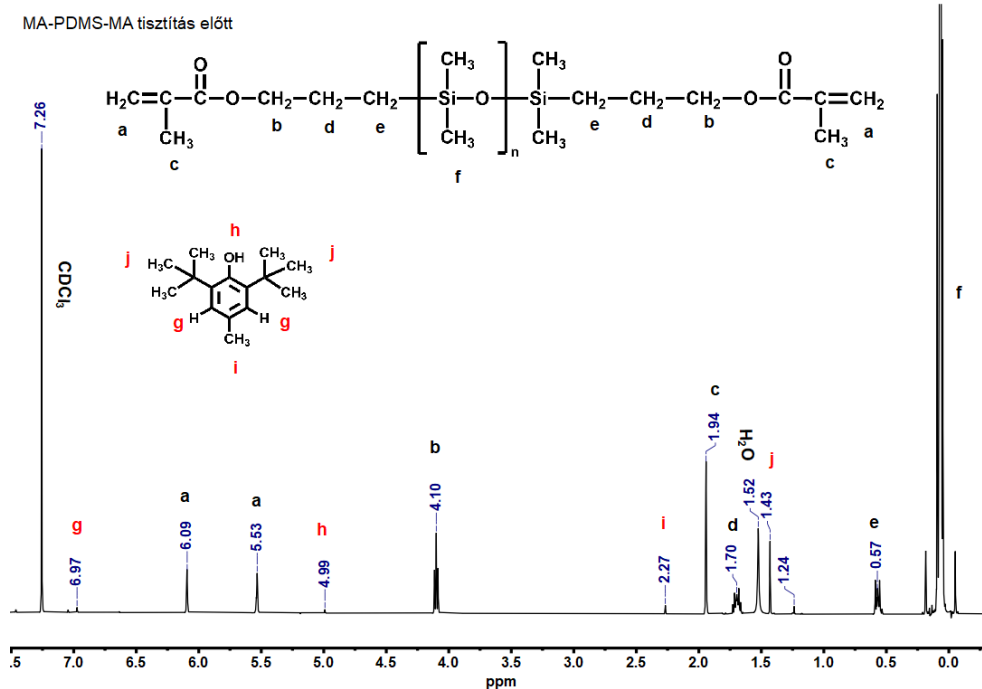
- [29] B. Iván, M. Haraszti, G. Erdődi, J. Scherble, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Macromol. Symp.*, **2005**, 227, 265-274
- [30] G. Erdődi, B. Iván, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 959-962.
- [31] W. Lequeieu, F. E. Du Prez, *Polymer*, **2004**, 45, 749-757.
- [32] Y. Guan, W. Jiang, W. Zhang, G. Wan, Y. Peng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 85, 351-357.
- [33] M. S. Hansen, M. E. Vigild, R. H. Berg, S. Ndoni, *Polym. Bull.*, **2004**, 51, 403-409.
- [34] L. Schulte, A. Grydgaard, M. R. Jakobsen, P. P. Szewczykowski, F. Guo, M. E. Vigild, R. H. Berg, S. Ndoni, *Polymer*, **2011**, 52, 422-429.
- [35] R. O. Huber, J. M. Beebe, P. B. Smith, B. A. Howell, D. Ahn, *Macromolecules*, **2018**, 51, 4259-4268.
- [36] J. Brandrup, *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **1999**, pp. 182-288
- [37] G. Guzman, S. S. Es-haghi, T. Nugay, M. Cakmak, *Adv. Healthcare Mater.*, **2017**, 6, 1600775.
- [38] M. Rother, J. Barmettler, A. Reichmuth, J. V. Araujo, C. Rytka, O. Glaied, U. Pielles, N. Bruns, *Adv. Mater.*, **2015**, 27, 6620-6624.
- [39] G. Erdodi, J. Kang, B. Yalcin, M. Cakmak, K.S. Rosenthal, S. Grundfest-Broniatowski, J. P. Kennedy, Biomedical microdevices, **2009**, 11, 297-312.
- [40] S. Ulrich, L. F. Boesel, N. Bruns, *Functional Membranes Based on Amphiphilic Polymer Co-networks*, In: Amphiphilic Polymer Co-Networks: Synthesis, Properties, Modelling and Applications, (Ed.: C. S. Patrickios), Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2000**, pp. 331-363.
- [41] Zs. Osváth, B. Iván, *Macromol. Chem. Phys.*, **2017**, 218, 1600470.
- [42] S. Lanzalaco, E. Armelin, *Gels*, **2017**, 3, 36.
- [43] G. Kali, S. Vavra, K. László, B. Iván, *Macromol.*, **2013**, 46, 5337-5344.
- [44] Á. Némethy, K. Solti, L. Kiss, B. Gyarmati, M. A. Deli, E. Csányi, A. Szilágyi, *A. Eur. Polym. J.*, **2013**, 49, 2392-2403.
- [45] Z. Mutlu, S. Shams Es-haghi, M. Cakmak, *Adv. Healthcare Mater.*, **2019**, 8, 1801390.
- [46] M. Zare, A. Bigham, M. Zare, H. Luo, E. Rezvani Ghomi, S. Ramakrishna, *Int. J. Mol. Sci.*, **2021**, 22, 6376.
- [47] M. Wang, Y. Gao, C. Cao, K. Chen, Y. Wen, D. Fang, X. Guo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53, 18462-18472.
- [48] L. W. Xia, R. Xie, X. J. Ju, W. Wang, Q. Chen, L. Y. Chu, *Nature Commun.*, **2013**, 4, 2226.
- [49] T. Sun, W. Song, L. Jiang, *Chem. Commun.*, **2005**, 13, 1723-1725.
- [50] A. Wachá, Z. Varga, A. Bóta, *J. Appl. Crystallogr.*, **2014**, 47, 1749-1754.
- [51] Zs. Osváth, T. Tóth, B. Iván, *Polymer*, **2017**, 108, 395-399.
- [52] B. Iván, J. P. Kennedy, P. W. Mackey, *ACS Symp. Ser.*, **1991**, 469, 194-202.
- [53] B. Iván, K. Almdal, K. Mortensen, I. Johannsen, J. Kops, *Macromolecules*, **2001**, 34, 1579-1585.
- [54] M. M. Rana, A. Rajeev, G. Natale, H. De la Hoz Siegler, *J. Mater. Res. Technol.*, **2021**, 13, 769-786.
- [55] G. N. Lewis, M. Calvin, *Chem. Rev.*, **1939**, 25, 273-328.
- [56] R. O. Huber, J. M. Beebe, P. B. Smith, B. A. Howell, D. Ahn, *Macromolecules*, **2018**, 51, 4259-4268.
- [57] C. Yu, D. Shi, J. Wang, H. Shi, T. Jiang, Y. Yang, R. K. Y. Li, *Mater. Des.*, **2016**, 107, 171-177.

- [58] T. Sarwan, P. Kumar, Y. E. Choonara, V. Pillay, V. *Frontiers Mater.*, **2020**, 7, 73.
- [59] L. W. Xia, R. Xie, X. J. Ju, W. Wang, Q. Chen, L. Y. Chu, *Nature Commun.*, **2013**, 4, 2226.
- [60] T. Sasaki, T. Uchida, K. Sakurai, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2006**, 44, 1958-1966.
- [61] Cs. Fodor, A. Domján, B. Iván, *Polym. Chem.*, **2013**, 4, 3714-3724.
- [62] Sz. Pásztor, B. Becsei, Gy. Szarka, Y. Thomann, R. Thomann, R. Mühlhaupt, B. Iván, *Materials*, **2020**, 13, 4822.
- [63] S. Guzman-Puyol, J. J. Benítez, J. A. Heredia-Guerrero, *Int. Food Res.*, **2022**, 161, 111792.
- [64] C. E. G. C. Boutris, E. G. Chatzi, C. Kiparissides, *Polymer*, **1997**, 38, 2567-2570.
- [65] R. Grzeschik, D. Schäfer, T. Holtum, S. Küpper, A. Hoffmann, S. Schlücker, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, 2939-2944.
- [66] J. Strachan, C. Barnett, A. F. Masters, T. Maschmeyer, *ACS Catal.*, **2020**, 10, 5516-5521.
- [67] T. Huang, X. H. N. Xu, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 9867-9876.
- [68] X. Q. Wu, X. W. Wu, Q. Huang, J. S. Shen, H. W. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 331, 210-218.
- [69] S. Peiris, J. McMurtrie, H. Y. Zhu, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 320-338.

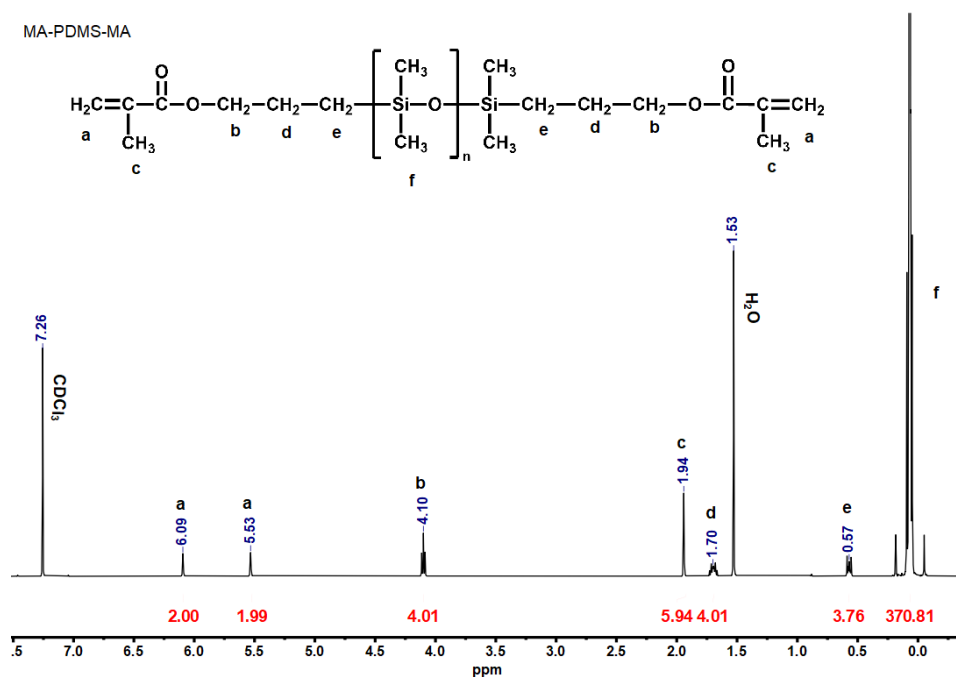
FÜGGELÉK

Ábrák	54
Táblázatok	66

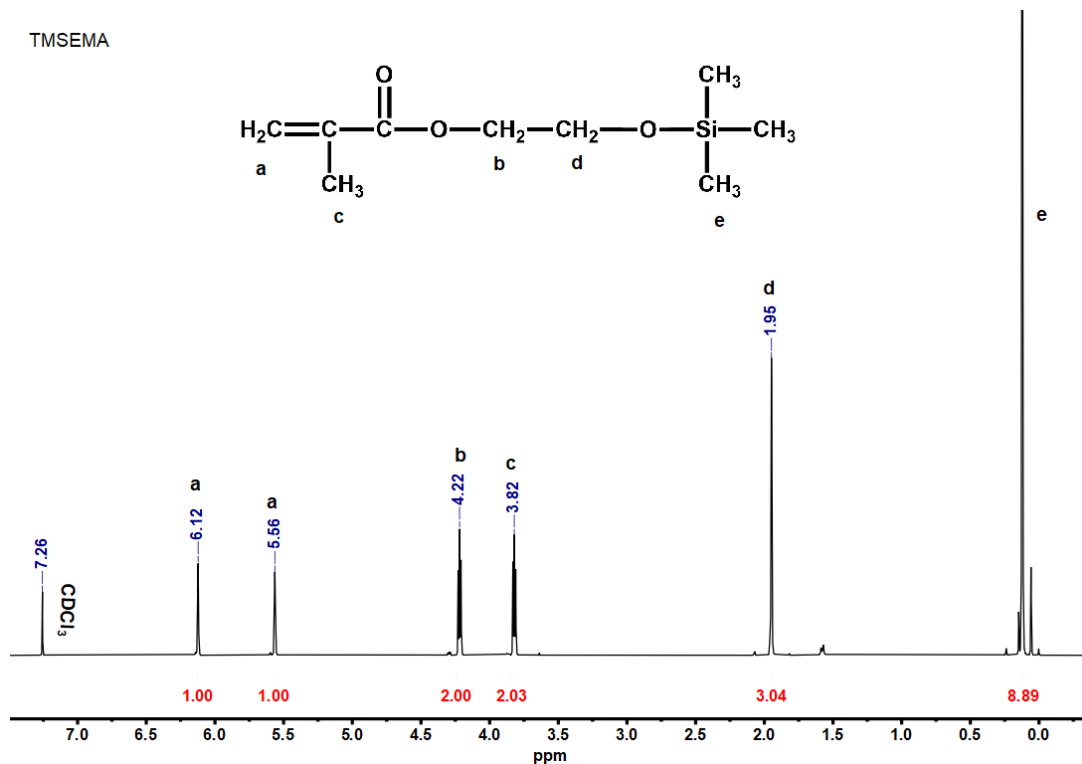
ÁBRÁK



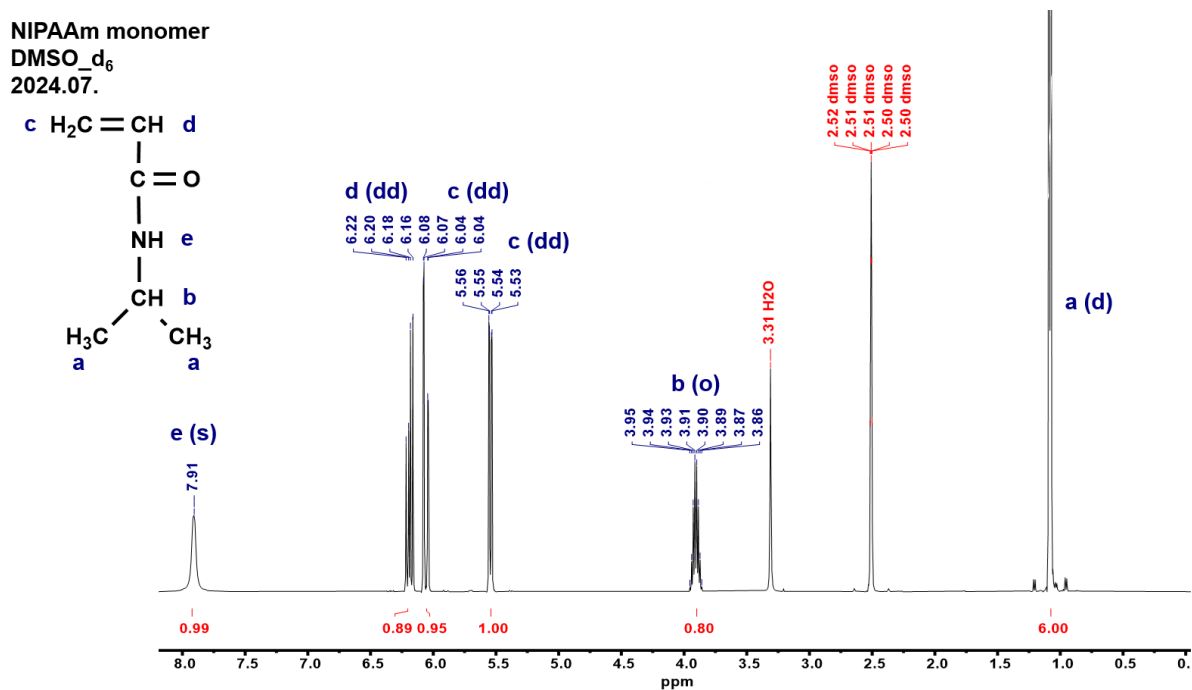
F1. ábra. Tisztítás előtti MA-PDMS-MA ¹H-NMR spektruma. Fekete betűkkel a MA-PDMS-MA hidrogénjeinek jele, pirossal pedig a BHT hidrogénjeinek jele látható.



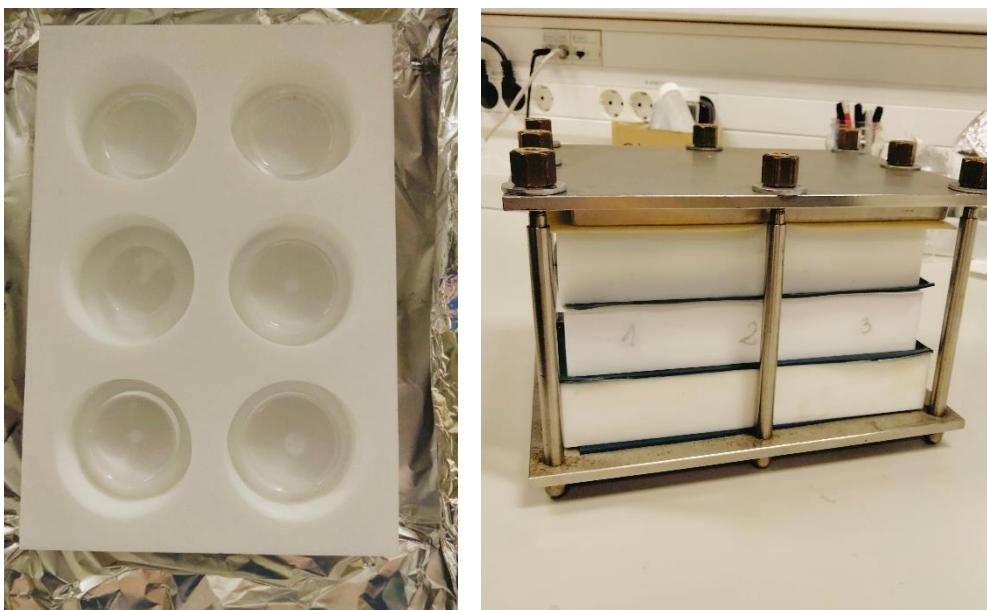
F2. ábra. A tisztított MA-PDMS-MA ¹H-NMR spektruma (5100 g/mol)



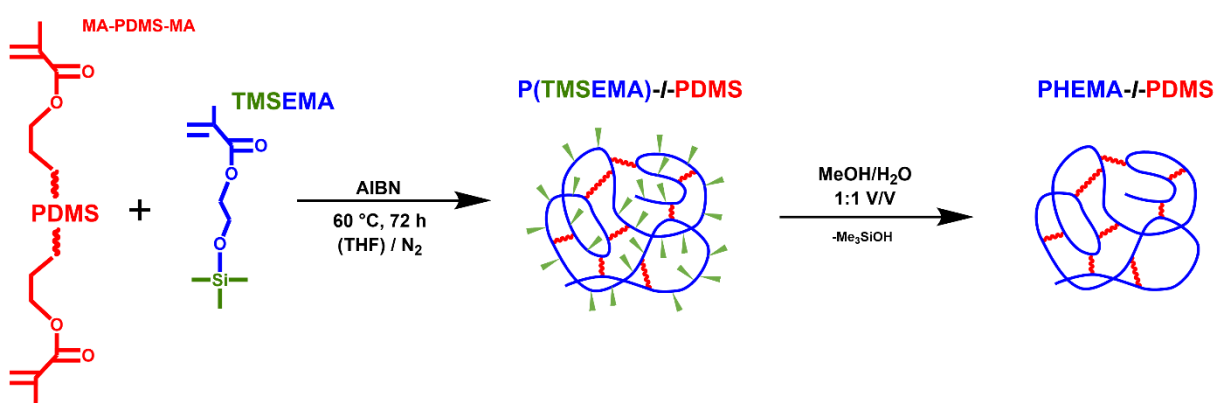
F3. ábra. Tisztított TMSEMA ¹H-NMR spektruma.



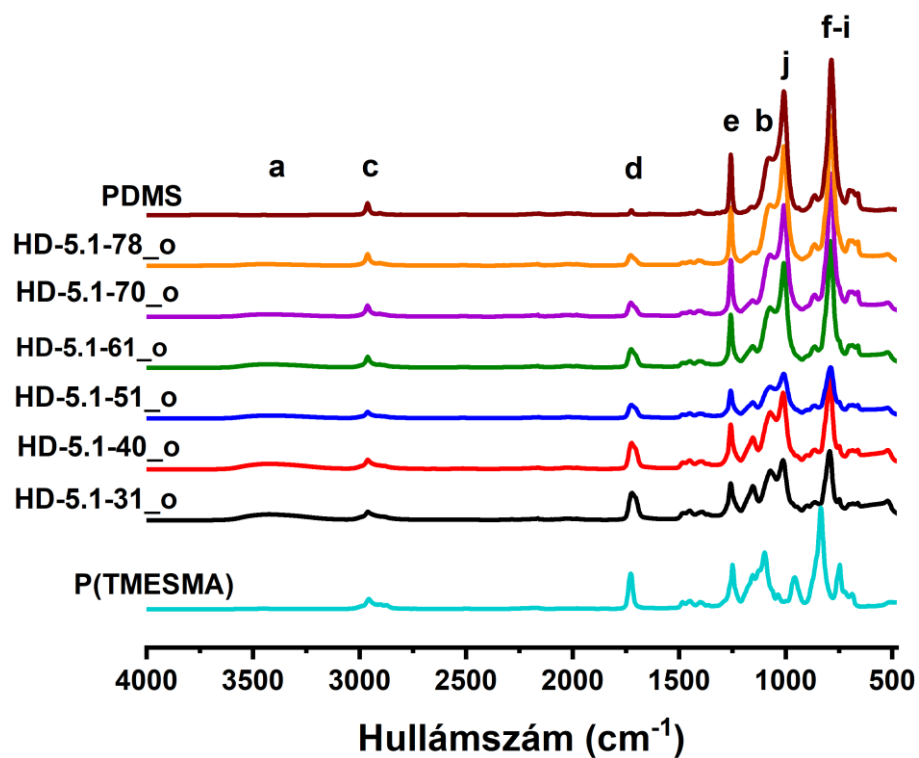
F4. ábra. Tisztított NIPAAm ¹H-NMR spektruma.



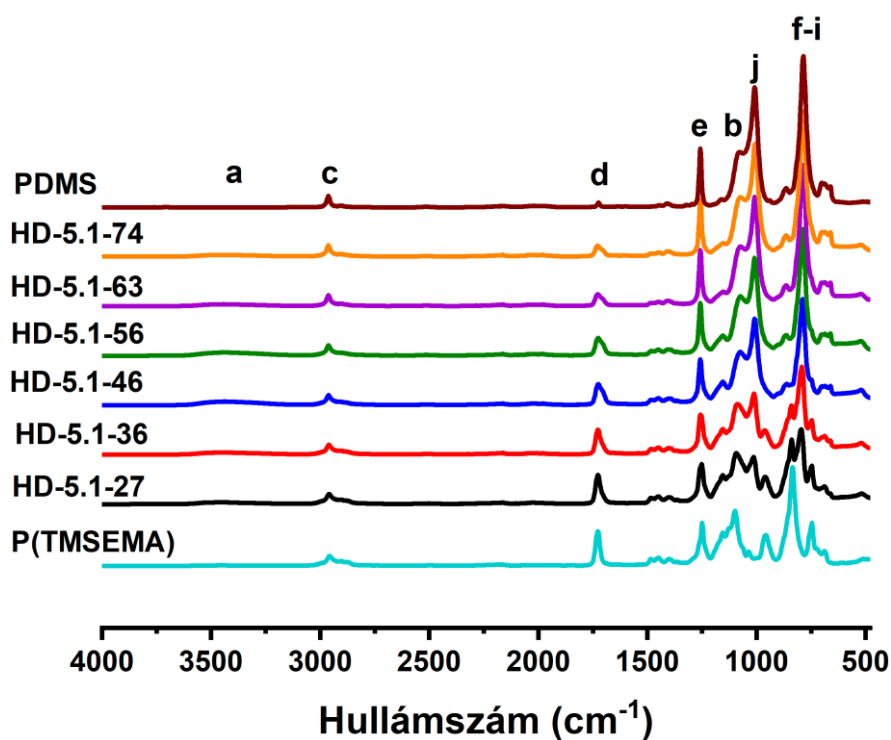
F5. ábra. A teflon mold, az előállított P(TMSEMA)-l-PDMS mintákkal (bal oldalon), és a jól lezárt teflon mold, középen a mintákat tartalmazó molddal (jobb oldalon).



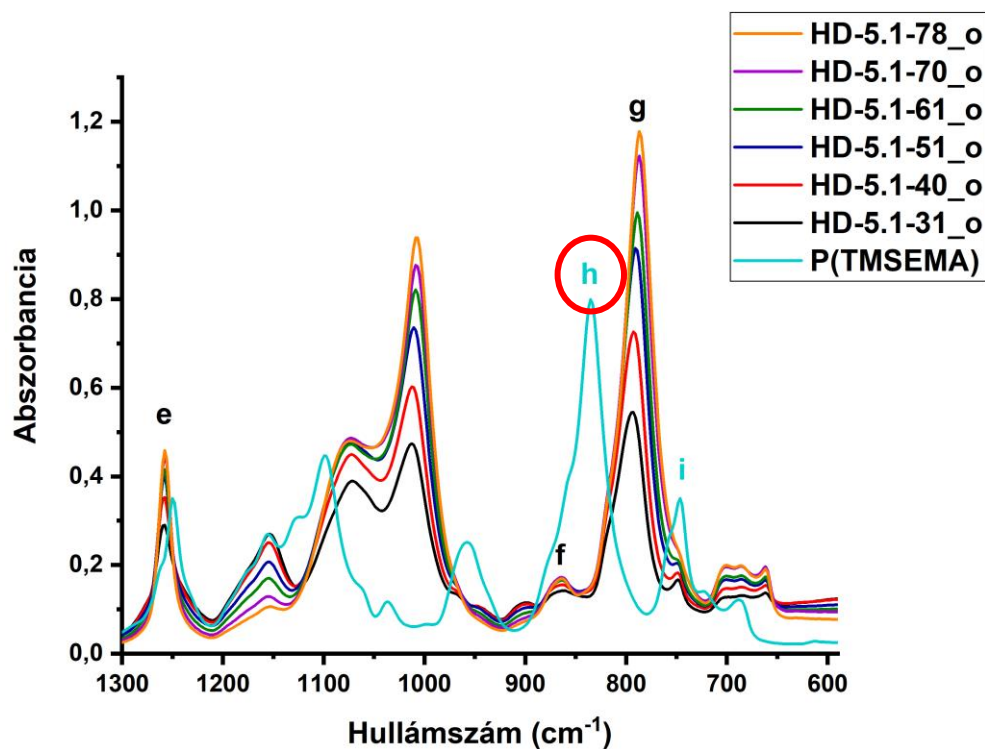
F6. ábra. A PHEMA-l-PDMS kotérhálók szintézisének folyamata. Pirossal a PDMS, késsel a PHEMA, zölddel a trimetilszilil védőcsoport van jelölve.



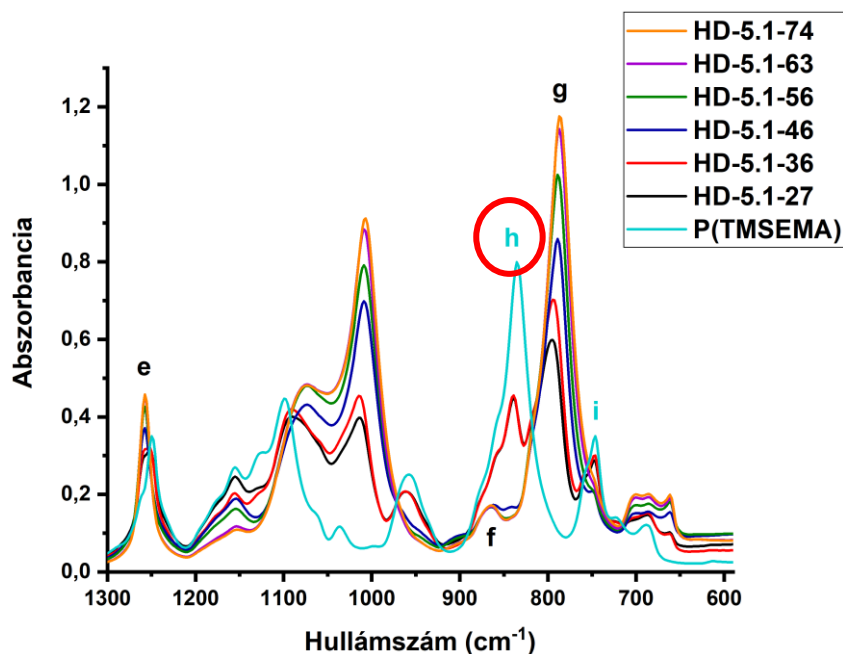
F7. ábra. A PHEMA-l-PDMS oldatfázisú polimerizációs kotérhálók és a PDMS, P(TMSEMA) polimerek FTIR-ATR spektruma.



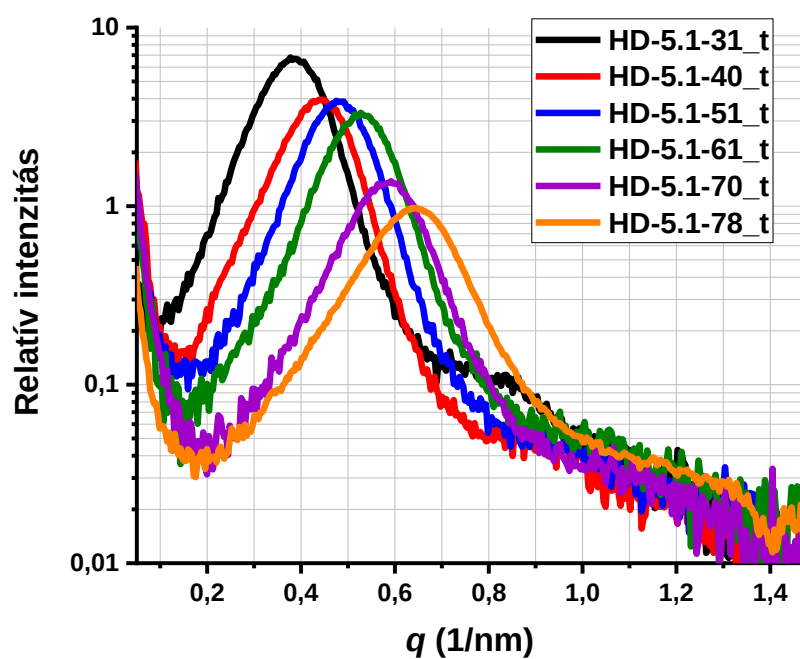
F8. ábra. A PHEMA-l-PDMS tömbfázisú polimerizációs kotérhálók és a PDMS, P(TMSEMA) polimerek FTIR-ATR spektruma.



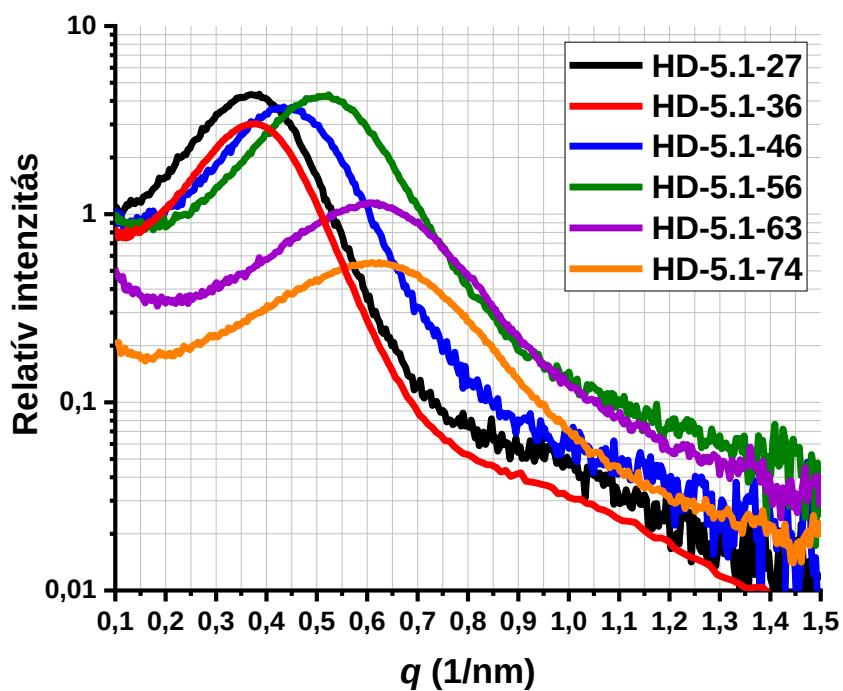
F9. ábra. A PHEMA-I-PDMS oldatban készült mintáinak (I. sorozat) és a P(TMSEMA) polimernek az FTIR-ATR spektruma az 1300-600 cm^{-1} hullámszámtartományban. A pirossal bekarikázott, 840 cm^{-1} -nél megjelenő h csúcs a TMS csoporthoz tartozó hullámszám érték.



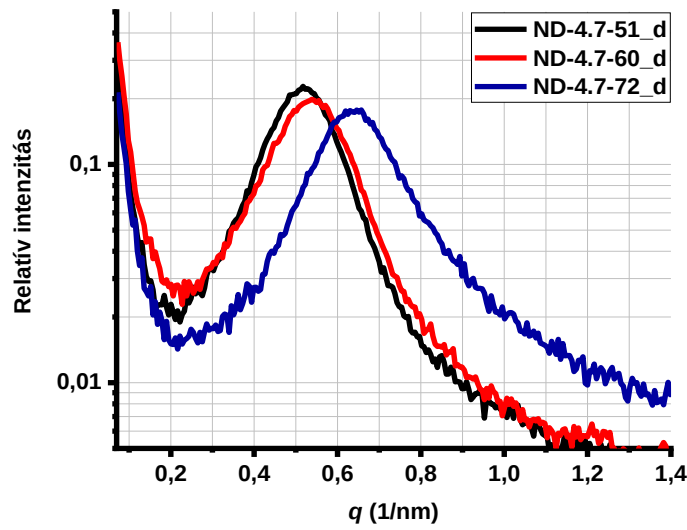
F10. ábra. A PHEMA-I-PDMS oldószer nélkül készült mintáinak (II. sorozat) és a P(TMSEMA) polimernek az FTIR-ATR spektruma az 1300-600 cm^{-1} hullámszámtartományban. A pirossal bekarikázott, 840 cm^{-1} -nél megjelenő h csúcs a TMS csoporthoz tartozó hullámszám érték



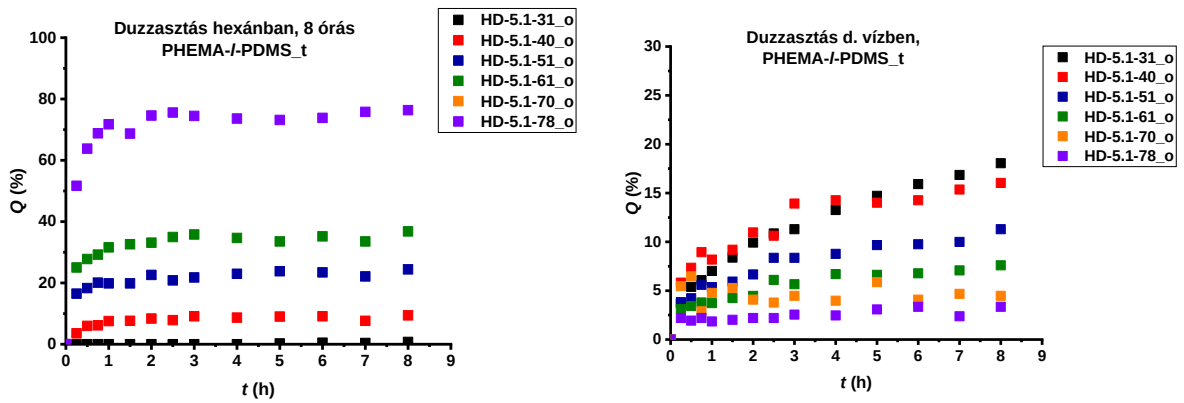
F11. ábra. A PHEMA-I-PDMS_t kotérháló (I.) sorozat mintáinak SAXS szórési görbéi.



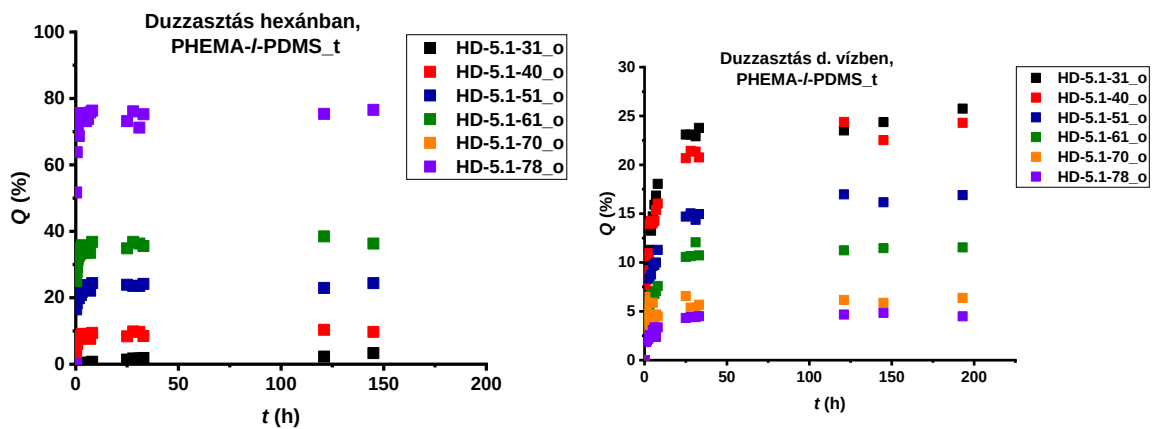
F12. ábra. A PHEMA-I-PDMS kotérháló (II.) sorozat mintáinak SAXS szórési görbéi.



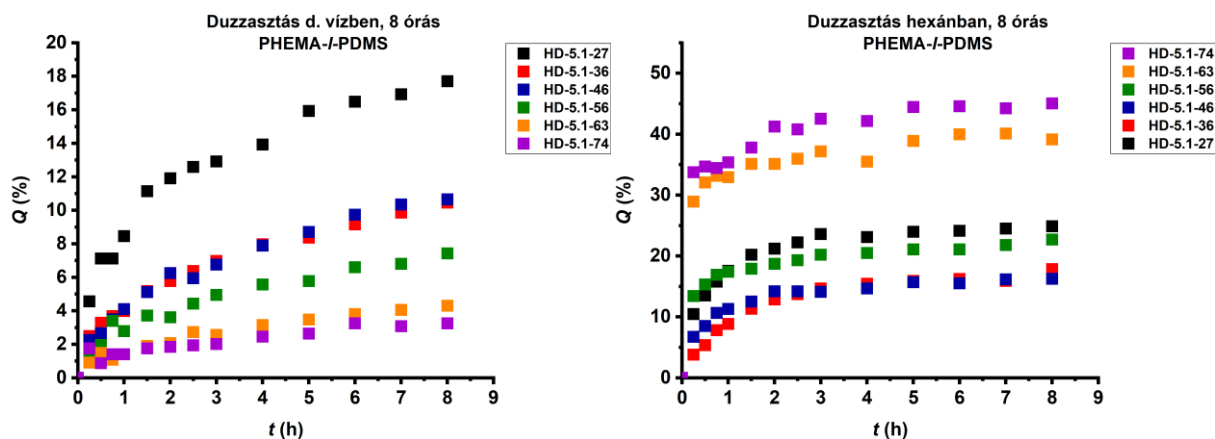
F13. ábra. A PNIPAAm-*l*-PDMS_d kotérháló (IV.) sorozat mintáinak SAXS szórési görbéi.



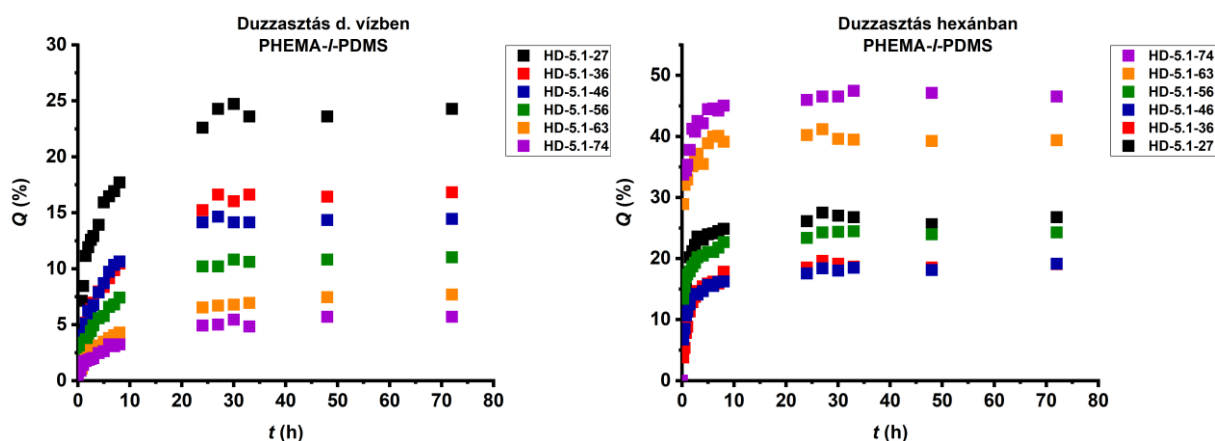
F14. ábra. PHEMA-*l*-PDMS_t kotérháló (I.) sorozat duzzadási fokai az első 8 órában, d. vízben (balra) és hexánban (jobbra).



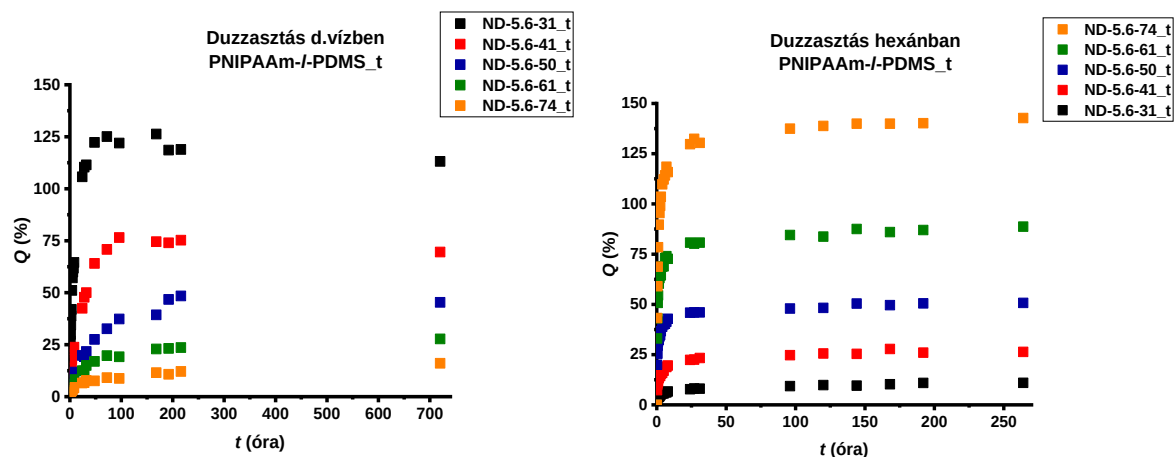
F15 ábra. I. sorozat duzzadási fokai az egyensúly beálltáig, d.víz (balra) és hexán (jobbra) oldószerben.



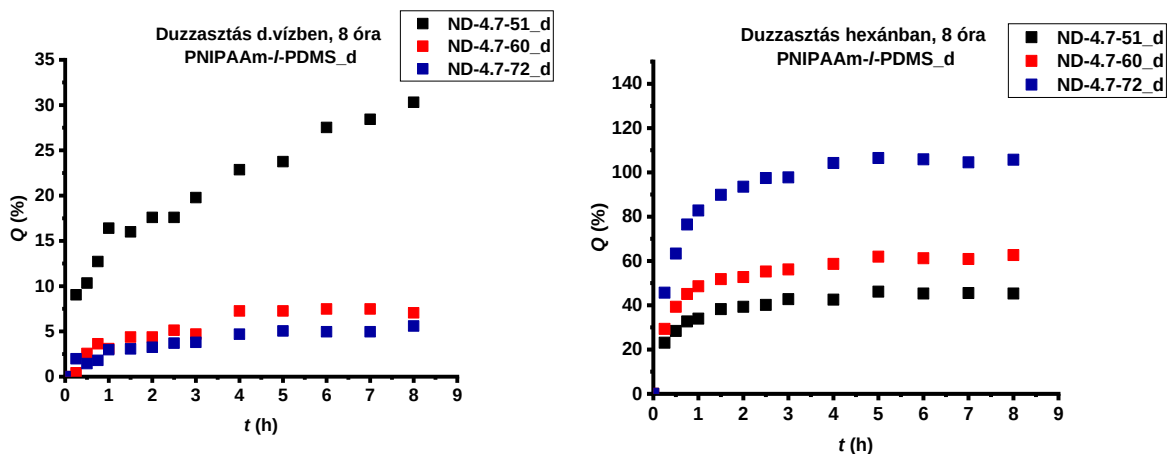
F16. ábra. PHEMA-I-PDMS kotérháló (II.) sorozat duzzadási fokai az első 8 órában, d. vízben (balra) és hexánban (jobbra).



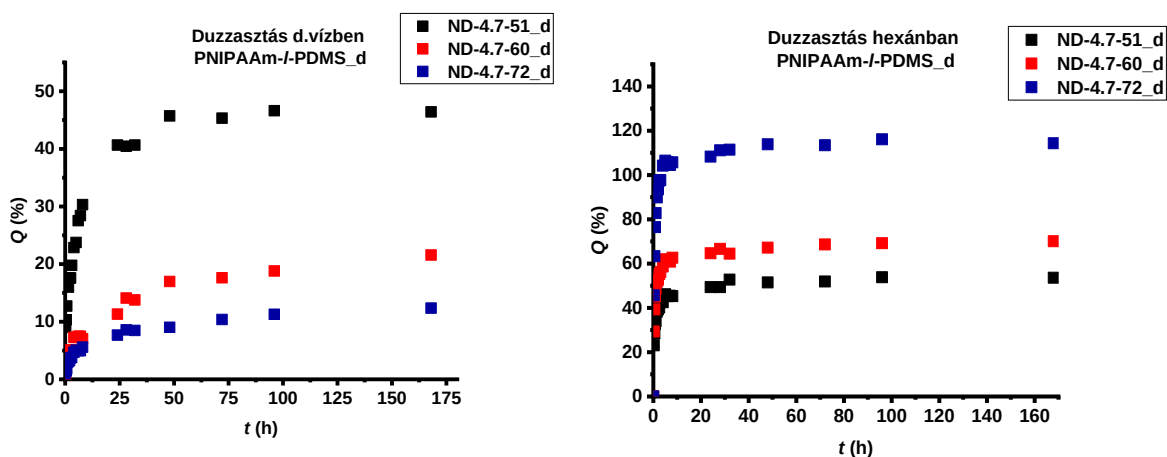
F17. ábra. PHEMA-I-PDMS kotérháló (II.) sorozat duzzadási fokai az egyensúly beálltaig, d. vízben (balra) és hexánban (jobbra).



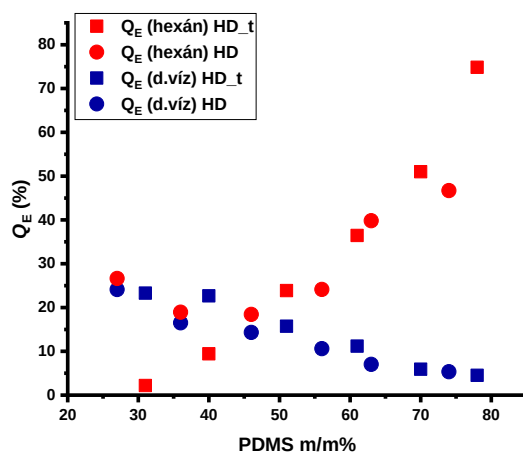
F18. ábra. PNIPAAm-I-PDMS_t kotérháló (III.) sorozat duzzadási fokai az egyensúly beálltaig, d. vízben (balra) és hexánban (jobbra).



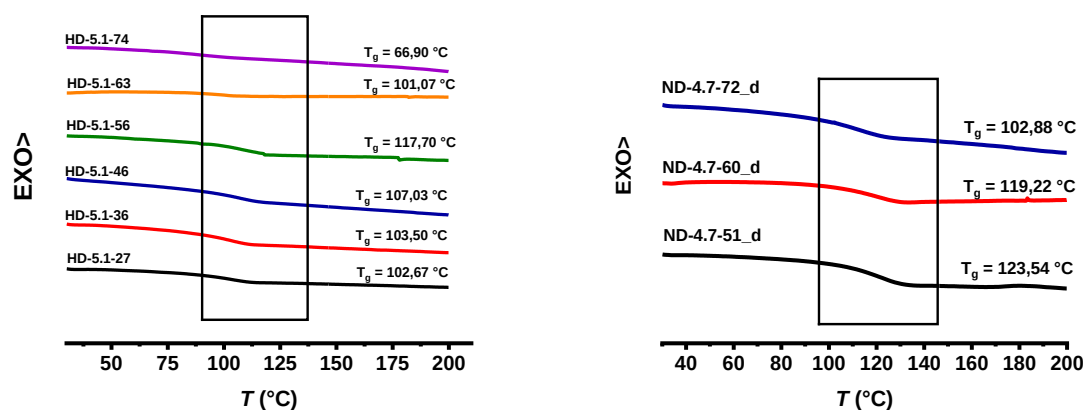
F19. ábra. PNIPAAm-l-PDMS_d kotérháló (IV.) sorozat duzzadási fokai az első 8 órában, d. vízben (balra) és hexánban (jobbra).



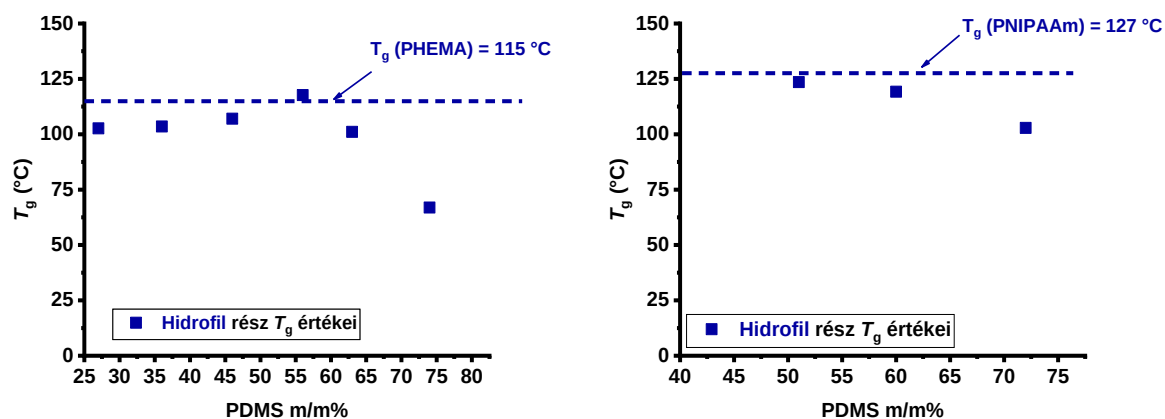
F20. ábra. PNIPAAm-l-PDMS_d kotérháló (IV.) sorozat duzzadási fokai az egyensúly beálltáig, d. vízben (balra) és hexánban (jobbra).



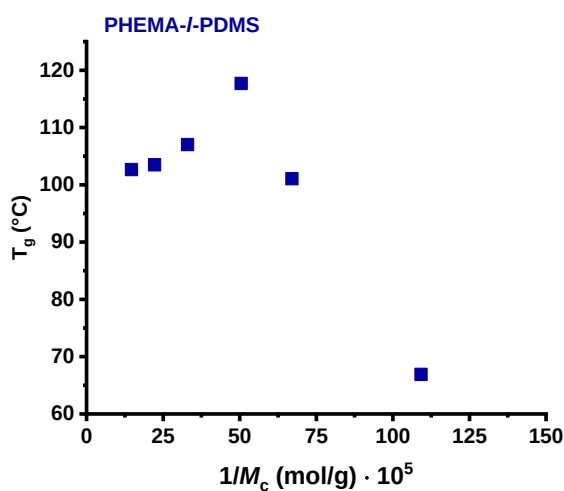
F21. ábra. PHEMA-l-PDMS kotérháló (I. és II.) sorozatok mintáinak egyensúlyi duzzadási (Q_E) értékei az összetétel függvényében hexánban (pirossal) és desztillált vízben (kékkel).



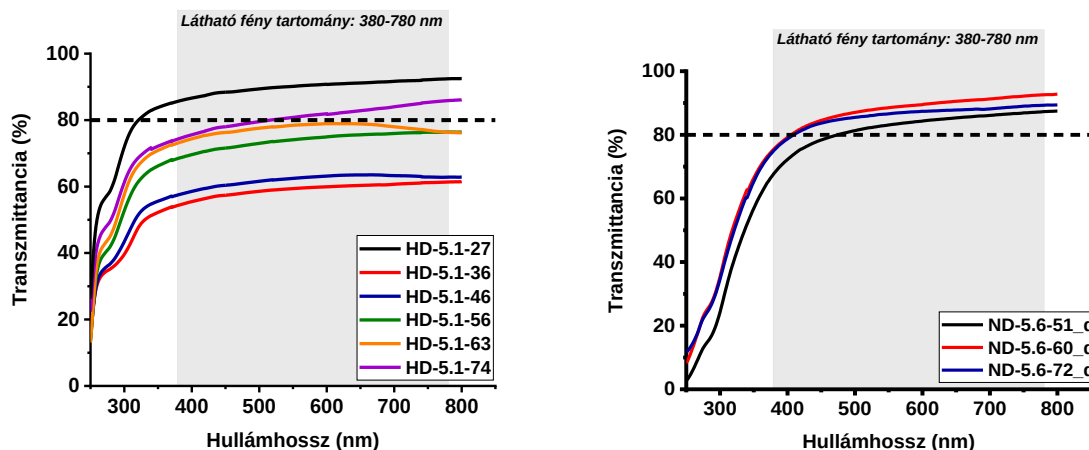
F22. ábra. PHEMA-l-PDMS kotérháló (II.) (balra) és PNIPAAm-l-PDMS_d kotérháló (IV.) sorozatok mintáinak DSC görbéi.



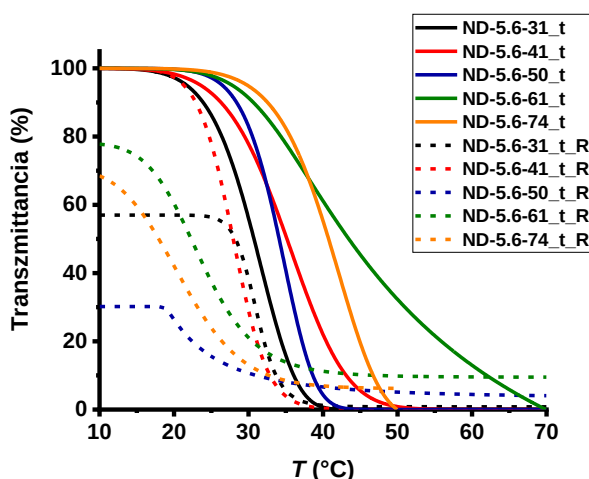
F23. ábra. PHEMA-l-PDMS kotérháló (II.) (balra) és PNIPAAm-l-PDMS_d kotérháló (IV.) sorozatok mintáinak T_g értékei az összetétel szerint.



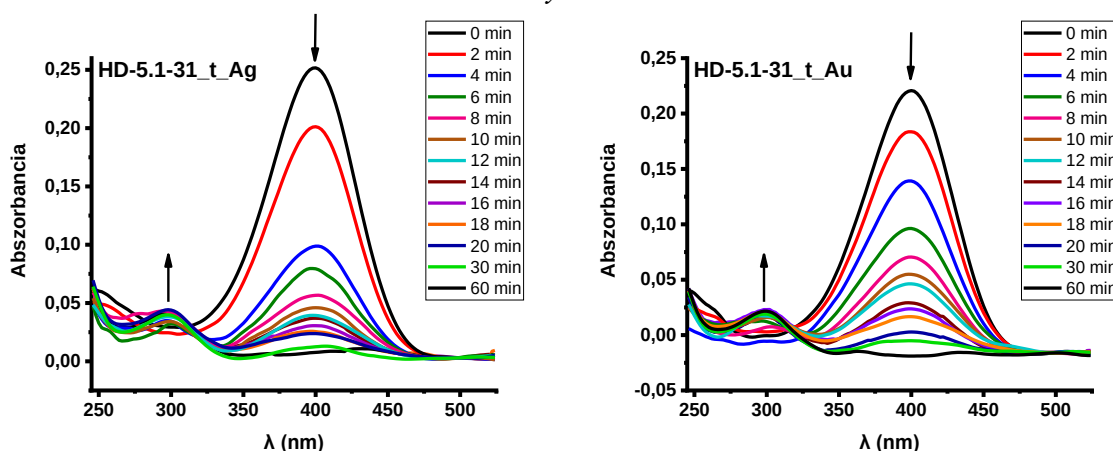
F24. ábra. A PHEMA komponensek T_g -je az $1/M_c$ függvényében a PHEMA-l-PDMS (II.) sorozat kotérhálóiban



F25. ábra. A PHEMA-I-PDMS kotérháló (II.) (balra) és a PNIPAAm-I-PDMS_d kotérháló (IV.) sorozat mintáinak transzmittancia értékei a hullámhossz szerint.



F26. ábra. PNIPAAm-I-PDMS_t (III.) sorozat transzmittancia értékei a hőmérséklet függvényében.



F27. ábra. A 4-nitrofenolát abszorbanciájának csökkenése az idő előrehaladtával az első ciklus során. Balra az Ag nanorészecskéket, jobbra az Au nanorészecskéket tartalmazó minták esetén.

TÁBLÁZATOK

F1. táblázat. A PHEMA-l-PDMS kotérhálók THF oldószerrel készült sorozatának bemérési adatai.

Mintaazonosító	Bemért PDMS tartalom (m/m%)	m_{PDMS} (g)	V_{TMSEMA} (ml)	m_{AIBN} (mg)	V_{THF} (ml)
HD-5.1-31_t	30	0,4511	1,759	3,4	6,110
HD-5.1-40_t	40	0,6020	1,509	2,6	5,878
HD-5.1-51_t	51	0,8012	1,293	2,0	5,888
HD-5.1-61_t	61	1,0018	1,077	1,5	5,899
HD-5.1-70_t	70	1,2005	0,862	1,0	5,910
HD-5.1-78_t	78	1,4049	0,647	0,6	5,921

F2. táblázat. A PHEMA-l-PDMS kotérhálók tömbfázisú polimerizációjával készült sorozatának bemérési adatai.

Mintaazonosító	Bemért PDMS tartalom (m/m%)	m_{PDMS} (g)	V_{TMSEMA} (ml)	m_{AIBN} (mg)
HD-5.1-27	30	0,3010	1,173	8,4
HD-5.1-36	40	0,4002	1,006	6,6
HD-5.1-46	51	0,5080	0,823	4,8
HD-5.1-56	61	0,6104	0,656	3,4
HD-5.1-63	70	0,7003	0,503	2,2
HD-5.1-74	78	0,7846	0,363	1,4

F3. táblázat. A PNIPAAm-l-PDMS kotérhálók THF oldószerrel készült sorozatának bemérési adatai.

Mintaazonosító	Bemért PDMS tartalom (m/m%)	m_{PDMS} (g)	V_{NIPAAm} (ml)	m_{AIBN} (mg)	V_{THF} (ml)
ND-5.1-31_t	30	0,3012	2,893	6,6	4,493
ND-5.1-41_t	40	0,4081	2,482	4,2	4,700
ND-5.1-50_t	50	0,5033	2,031	3,2	4,928
ND-5.1-61_t	60	0,6042	1,620	2,3	5,136
ND-5.1-74_t	70	0,7054	1,242	1,6	5,326

F4. táblázat. A PNIPAAm-l-PDMS kotérhálók dioxán oldószerrel készült sorozatának bemérési adatai.

Mintaazonosító	Bemért PDMS tartalom (m/m%)	m_{PDMS} (g)	V_{NIPAAm} (ml)	m_{AIBN} (mg)	V_{THF} (ml)
ND-5.6-51_d	40	0,6002	2,893	6,6	4,493
ND-5.6-60_d	50	0,7988	2,482	4,2	4,700
ND-5.6-72_d	60	1,0181	2,031	3,2	4,928

F5. táblázat. Oldatfázisú polimerizációval készült homopolimerek (PHEMA és PNIPAAm) bemérési adatai.

Mintaazonosító	TMSEMA, V/ml	NIPAAm, m/mg	AIBN, m/mg	THF, V/ml
PHEMA	1,675	-	6,1	6,325
PNIPAAm	-	1,0009	8,0	4,000

F6. táblázat. A kiszáritott PHEMA-l-PDMS és PNIPAAm-l-PDMS kotérhálók extrakció előtti ($m_{\text{száraz}}$), extrakció utáni ($m_{\text{extr.}}$) tömegei, illetve az extrakciós maradékok ($m_{\text{extr.maradék}}$) tömegei.

Mintaazonosító	$m_{\text{száraz}}$ (g)	$m_{\text{extr.}}$ (g)	$m_{\text{extr.maradék}}$ (mg)
HD-5.1-31_t	2,0472	1,5465	52,5
HD-5.1-40_t	1,9754	1,5268	16,6
HD-5.1-51_t	1,9861	1,5812	18,8
HD-5.1-61_t	1,9763	1,6405	20,8
HD-5.1-70_t	1,9489	1,7025	30,3
HD-5.1-78_t	1,9520	1,7393	26,0
HD-5.1-27	1,2647	0,9985	20,3
HD-5.1-36	1,2223	0,9437	36,5
HD-5.1-46	1,1482	0,8613	63,7
HD-5.1-56	1,1088	0,8501	67,5
HD-5.1-63	0,9346	0,6667	147,0
HD-5.1-74	1,0160	0,7676	135,6
ND-5.6-31_t	1,0687	0,9657	72,1
ND-5.6-41_t	1,0304	0,9837	38,7
ND-5.6-50_t	1,0191	0,9942	16,9
ND-5.6-61_t	0,9937	0,9774	15,7
ND-5.6-74_t	0,9657	0,9080	41,9
ND-4.7-51_d	0,7893	0,7615	16,1
ND-4.7-60_d	0,8367	0,8148	11,1
ND-4.7-72_d	0,8604	0,8250	24,2

F7. táblázat. Az oldatfázisú és tömbfázisú polimerizációval előállított PHEMA-I-PDMS kotérhálók gélhányad értékei.

Mintaazonosító	Gélhányad (%)	Mintaazonosító	Gélhányad (%)
HD-5.1-31_t	95,7	HD-5.1-27	89,6
HD-5.1-40_t	97,8	HD-5.1-36	88,9
HD-5.1-51_t	98,3	HD-5.1-46	85,3
HD-5.1-61_t	97,7	HD-5.1-56	85,4
HD-5.1-70_t	95,9	HD-5.1-63	67,5
HD-5.1-78_t	96,0	HD-5.1-74	78,5

F8. táblázat. Az oldatfázisú és tömbfázisú polimerizációval előállított PHEMA-I-PDMS kotérhálók tervezett (m_{PDMS} tervezett) és a kotérhálók extrakciós maradékainak $^1\text{H-NMR}$ spektrumi alapján meghatározott összetétele (m_{PDMS} $^1\text{H-NMR}$ alapján).

Minta- azonosító	m_{PDMS} (%) tervezett	m_{PDMS} (%) $^1\text{H-NMR}$ alapján	Minta- azonosító	m_{PDMS} (%) tervezett	m_{PDMS} (%) $^1\text{H-NMR}$ alapján
HD-5.1-31_t	30	31,1	HD-5.1-27	30	27,2
HD-5.1-40_t	40	40,2	HD-5.1-36	40	36,2
HD-5.1-51_t	51	51,2	HD-5.1-46	51	45,7
HD-5.1-61_t	61	61,0	HD-5.1-56	61	56,3
HD-5.1-70_t	70	69,6	HD-5.1-63	70	63,1
HD-5.1-78_t	78	78,1	HD-5.1-74	78	73,6

F9. táblázat. A PHEMA-I-PDMS kotérháló (I. és II.) sorozat maximális szórási vektor értékei (q_{max}) és az átlagos doméntávolság (d) értékek.

Mintaazonosító	q_{max} (1/nm)	d (nm)	Mintaazonosító	q_{max} (1/nm)	d (nm)
HD-5.1-31_t	0,380	16,5	HD-5.1-27	0,358	17,5
HD-5.1-40_t	0,435	14,5	HD-5.1-36	0,381	16,5
HD-5.1-51_t	0,478	13,2	HD-5.1-46	0,428	14,7
HD-5.1-61_t	0,525	12,0	HD-5.1-56	0,502	12,5
HD-5.1-70_t	0,581	10,8	HD-5.1-63	0,590	10,6
HD-5.1-78_t	0,637	9,9	HD-5.1-74	0,590	10,6

F10. táblázat. A PNIPAAm-I-PDMS kotérháló (II. és IV.) sorozat maximális szórási vektor ($q_{\max}$) értékei és az átlagos doméntávolság (d) értékek.

Mintaazonosító	$q_{\max}$ (1/nm)	d (nm)	Mintaazonosító	$q_{\max}$ (1/nm)	d (nm)
ND-5.6-31_t	0,376	16,7	ND-4.7-51_d	0,518	12,1
ND-5.6-41_t	0,368	17,1	ND-4.7-60_d	0,542	11,6
ND-5.6-50_t	0,521	12,1	ND-4.7-72_d	0,645	9,7
ND-5.6-61_t	0,605	10,4			
ND-5.6-74_t	0,688	9,1			

F11. táblázat. A PHEMA-I-PDMS kotérháló (I. és II.) sorozat mintáinak egyensúlyi duzzadási fok értékei hexánban és desztillált vízben.

Mintaazonosító	$Q_{E,HEX}$ (%)	Q_{E,H_2O} (%)	Mintaazonosító	$Q_{E,HEX}$ (%)	Q_{E,H_2O} (%)
HD-5.1-31_t	2,2	23,3	HD-5.1-27	26,6	24,1
HD-5.1-40_t	9,4	22,7	HD-5.1-36	18,9	16,5
HD-5.1-51_t	23,9	15,7	HD-5.1-46	18,4	14,3
HD-5.1-61_t	36,5	11,2	HD-5.1-56	24,1	10,6
HD-5.1-70_t	51,0	5,9	HD-5.1-63	39,8	7,0
HD-5.1-78_t	74,9	4,5	HD-5.1-74	46,7	5,4

F12. táblázat. A PNIPAAm-I-PDMS kotérháló (II. és IV.) sorozat mintáinak egyensúlyi duzzadási fok értékei hexán és desztillált víz oldószerben.

Mintaazonosító	$Q_{E,HEX}$ (%)	Q_{E,H_2O} (%)	Mintaazonosító	$Q_{E,HEX}$ (%)	Q_{E,H_2O} (%)
ND-5.6-31_t	10,7	113,2	ND-4.7-51_d	52,7	50,9
ND-5.6-41_t	26,7	69,6	ND-4.7-60_d	68,8	30,0
ND-5.6-50_t	50,3	45,4	ND-4.7-72_d	113,4	13,7
ND-5.6-61_t	87,2	27,8			
ND-5.6-74_t	140,9	16,1			