

——— Országos Tudományos Diákköri Dolgozat ———

STUMPHAUSER TÍMEA

Poli(*N*-vinil-imidazol) alapú amfifil kotérhálók előállítása és alapvető tulajdonságaik

Témavezetők:

Fodor Csaba, tudományos munkatárs
MTA TTK AKI, Polimer Kémiai Osztály
és

Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár
ELTE TTK Kémiai Intézet, Szerves Kémiai Tanszék
és MTA TTK AKI, Polimer Kémiai Osztály



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———
——— Természettudományi Kar ———
—— Budapest, 2014 ——

Tartalomjegyzék

Köszönetnyilvánítás	4
Rövidítésjegyzék	5
I. Bevezetés	6
II. Irodalmi áttekintés.....	7
II.1 <i>Amfifil kotérhálók.....</i>	7
II.2 <i>Az amfifil kotérhálók előállítási módszerei</i>	7
Szabad gyökös kopolimerizáció	8
Szekvenciális élő polimerizáció	9
Polimer láncok kopolimerizációja.....	9
II.3 <i>Az amfifil kotérhálók tulajdonságai</i>	10
Duzzadás	10
Szerkezet	11
Termikus tulajdonságok	11
Mechanikai tulajdonságok.....	11
Biokompatibilitás	12
II.4 <i>Az amfifil kotérhálók felhasználása</i>	12
Nanohibridek	12
Orvosbiológiai felhasználás	13
Pervaporációs membránok	13
Intelligens polimerek.....	13
III. Célkitűzések.....	15
IV. Kísérleti rész.....	16
IV.1 <i>Poli(N-vinil-imidazol) alapú kotérhálók előállítása</i>	16
Felhasznált vegyületek	16
A kotérhálók előállítása.....	16
IV.2 <i>Vizsgálati módszerek.....</i>	18
Elemanalízis	18
Differenciális pásztázó kalorimetria.....	18
Termogravimetriás analízis	19
Kisszögű röntgenszórás (SAXS)	19
Duzzadási vizsgálatok	20

V. Eredmények és tárgyalásuk	21
V.1 <i>Az amfifil kotérhálók előállítása</i>	21
V.2 <i>DSC eredmények értékelése</i>	25
V.3 <i>TGA eredmények értékelése</i>	30
V.4 <i>Kisszögű röntgenszórás eredmények értékelése.....</i>	35
V.5 <i>Duzzadási vizsgálatok</i>	38
VI. Összefoglalás.....	43
VII. Irodalomjegyzék.....	44
VIII. Függelék.....	48

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék mondani Prof. Iván Bélának, az MTA levelező tagjának munkámban nyújtott segítségért, hasznos tanácsokért és támogatásért.

Köszönet illeti Dr. Fodor Csaba tudományos munkatársat, aki lelkiismeretes munkájával nagyban hozzájárult munkám sikerességéhez, segítsége és útmutatása nélkülözhetetlen volt a sikeres eredmény eléréséhez.

Köszönettel tartozom az MTA TTK AKI Polimer Kémiai Osztály mindazon dolgozóinak, akik segítséget nyújtottak mind gyakorlati, mind elméleti munkám kivitelezésében. Külön köszönet Szabó Tímeának, aki gyengélkedésem idején segítséget nyújtott a minták mérésre való eljuttatásában, illetve az eredmények hozzám való eljuttatásában.

Hálás vagyok Dr. Medzihradszky-Schweigelt Hedvignek, aki az elemanalízis vizsgálatokat végezte el, Szauer Juditnak, aki a differenciális pásztázó kalorimetriás és a termogravimetriás méréseket végezte és Dr. Wacha András Ferencnek a kisszögű röntgenszórási spektroszkópiai mérésekért.

Végül, de nem utolsó sorban, szeretném megköszönni szüleimnek, testvéremnek és barátaimnak a sok segítséget és támogatást a dolgozatom megírása alatt.

Rövidítésjegyzék

PHEMA – poli(2-hidroxi-etil-metakrilát)

PPO – poli(propilén-oxid)

PAAm – poli(akrilamid)

PTHF – poli(tetrahydrofurán)

PMAAm – poli(metakrilsav)

PNIPAAm – poli(*N*-izopropil-akrilamid)

PS – polisztirol

PDMS – poli(dimetil-sziloxán)

PI – poli(izoprén)

PB – poli(butilén)

PEG – poli(etilén-glikol)

PPI – poli(propilén-imin)

PD5 – poli(pentametil-ciklopentasziloxán)

PEO-MA – poli(etilén-oxid)-metakrilát

DSC – differenciális pásztázó kalorimetria

TGA – termogravimetriás analízis

SAXS – kisszögű röntgenszórás

spektroszkópia

VIm – vinil-imidazol

PVIm – poli(vinil-imidazol)

PEGDMA – poli(etilén-glikol)-dimetakrilát

PIBDMA – poli(izobutilén)-dimetakrilát

PPODMA – poli(propilén-oxid)-dimetakrilát

AIBN – α,α' -azobisz-izobutiro-nitril

THF - tetrahydrofurán

EtOH - etanol

CuO – réz-oxid

NMR – mágneses magrezonancia

spektroszkópia

ml - milliliter

-*l*- - keresztkötött („*linked by*”)

-*co*- - kopolimer („*copolymer*”)

-*b*- - blokk („*block*”)

M_c – keresztkötési pontok közötti

szegmensek molekulatömege

m/m% - tömegszázalék

M – számátlag molekulatömeg

Q - duzzadásfok

m - tömeg

MHz - megahertz

T – hőmérséklet

nm - nanométer

I. Bevezetés

Az amfifil kotérhálók (AKTH, az angol amphiphilic polymer conetwork, APCN elnevezés alapján) vizsgálata a kémia és az anyagtudomány nanoméretű tartományába eső anyagok kutatásának egyik fontos területe. Ezek a rendszerek két, eltérő filicitással rendelkező polimer lánc kovalens összekapcsolásával jönnek létre. Az egyik lánc hidrofí, a másik hidrofób, így a kapott térháló, mind poláris, mind apoláris oldószerekben képes duzzadni, ez adja amfifil karakterét. A két különböző minőségű polimer láncból adódóan a szerkezete képes nanofázis szeparációra. Általánosan elmondható, hogy a hidrogéleknél jobb mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, megfelelő változatuk képes lehet komplexeket kialakítani, ezen kívül vannak biokompatibilis rendszerek is köztük. Különleges tulajdonságaiknak köszönhetően sokrétű kutatás indult meg a kotérhálók szerkezetének és felhasználásának vizsgálatára. Mai ismereteink szerint széleskörűen felhasználhatóak. Szerkezetük alkalmassá teszi őket nanoreaktorok megalkotására, ha ehhez pedig hozzávesszük a biokompatibilitást is, akkor gyógyszerhordozóként, hatóanyag leadó kapszulaként alkalmazhatók, esetlegesen kontaktlencsék, implantátumok készíthetők belőlük. Mindazonáltal a komplexképző tulajdonságuk különböző katalizátorhordozók létrehozását könnyítheti meg.

Munkám során különböző összetételű poli(*N*-vinil-imidazol) (PVI_m) alapú amfifil kotérhálókat hoztam létre különböző fajtájú térhálósítószer alkalmazva. A minták vizsgálata során meghatároztam összetételüket, termikus viselkedésüket, duzzadási tulajdonságaikat és szerkezetüket.

Dolgozatom első része, összefoglalóan mutatja be az amfifil kotérhálók irodalmát, külön kitérve előállítási módjaikra, tulajdonságaik feltérképezésére és felhasználhatóságukra. Ezután a kísérleti rész tartalmazza a polimer minták előállítását, illetve a kotérháló mintákon végzett vizsgálatok leírását, amelyek eredményeit a harmadik részben tárgyalom. Itt leírásra kerülnek a mérési eredmények mellett az ezekből levonható következtetések is. Majd ezt követi egy rövid összefoglalás.

II. Irodalmi áttekintés

II.1 Amfifil kotérhálók

Az amfifil kotérhálók olyan polimer rendszerek, ahol egy hidrofil és egy hidrofób polimer lánc kapcsolódik össze kovalens kötéssel [1-3]. Különleges szerkezetükből adódóan a legkülönbözőbb tulajdonságaik közül a legfontosabb a duzzadási viselkedésük. Mind poláros (poláros oldószerek), mind apoláros (apoláros szerves oldószerek) közegben képesek duzzadni. A vízfelvétel miatt gyakran sorolják őket a hidrogének közé, annak egy különleges csoportjába.

A két eltérő szerkezetű polimer lánc összekapcsolódásából adódóan nanofázis szeparáció léphet fel a polimer szerkezetében. Ez abból ered, hogy a kovalens kötések miatt a két komponens makroszkopikusan nem választható el egymástól, csak a nanofázis tartományban alakulnak ki esetleges elkülönülések a filicitás különbség miatt. Ez a különleges szerkezet sokféle lehetőséget kínál, illetve fontos kutatási terület, alapvetően meghatározza a felhasználási módokat. A tulajdonságok jól hangolhatóak az összetétel és szerkezet változtatásával, így biokompatibilitást, biodegradációt, vagy komplexképzést is elérhetünk.

Az előzőekben felvázoltak alapján az amfifil kotérhálók felhasználása egyre szélesebb körben terjed el. Ma már katalizátor hordozóként [4], szabályozott hatóanyag leadó gyógyszerhordozókat [5], nanoreaktorként [6], heterogén katalizátorként, különböző típusú membránok [7-9] létrehozására, illetve analitikai célokra [10] alkalmazzák őket.

II.2 Az amfifil kotérhálók előállítási módszerei

Az amfifil kotérhálókat a szintézisük szerint három nagy csoportba sorolhatjuk [1, 11]. Melyek a következők:

- szabad gyökös kopolimerizáció
- szekvenciális élő polimerizáció
- polimer láncok kopolimerizációja

A csoportok további alcsoportokat is tartalmaznak, így ezeket mutatnám be néhány példán keresztül.

Szabad gyökös kopolimerizáció

A szabad gyökös kopolimerizáció első lépése a gyökképzés, amit valamilyen peroxi-, diazo-, vagy azo-vegyület kémiai vagy fizikai bontásával érnek el. Fizikai behatás lehet a fény, ebben az esetben foto-iniciálásról beszélünk, vagy lehet hő, ezt a termo-iniciálásnak nevezzük. Nézzünk néhány példát az ebbe a csoportba tartozó előállítási módszerek közül.

Reaktív végcsoporttal rendelkező telekelikus makromonomer kopolimerizációja megfelelő komonomerrel

A módszer lényege, hogy komonomerekből, melyek kis molekulatömegűek, polimer láncok jönnek létre, amiket a nagy molekulatömegű makromonomerek kötnek össze. (Ezen kapcsolat miatt a *co* kopolimerizációra utaló összekötő jelölés helyett, az *-l-* jelölést használjuk, ami az angol „*linked by*” kifejezés rövidítése). Erre példa a poli(2-hidroxi-etil-metakrilát) és poli(propilén-oxid) térháló (PHEMA-*l*-PPO) [12], a poli(akrilamid) és poli(tetrahidrofurán) térháló (PAAm-*l*-PTHF) [13], a poli(metakrilsav) és poli(tetrahidrofurán) térháló (PMAAm-*l*-PTHF) [14] és a poli(N-izopropil-akrilamid) és poli(tetrahidrofurán) térháló PNIPAAm-*l*-PTHF [15].

Funkciós csoporttal rendelkező blokk-kopolimerek kopolimerizációja megfelelő monomerrel

A módszer lényege, hogy az alapvetően kettős rendszerű ABA-triblokk kopolimer láncait, ha megfelelő polimerizálható funkciós csoportokat tartalmaznak, lehetőség van összekapcsolni bifunkciós térhálósítószerekkel. Így készülnek például a poli(sztírol) és poli(dimetil-sziloxán) blokk kopolimer (PS-*b*-PDMS) [16], a poli(sztírol) és poli(izobutilén) blokk kopolimer (PS-*b*-PI) [17], és a poli(1,2-butilén) poli(dimetil-sziloxán) blokk kopolimer (1,2PB-*b*-PDMS) [18].

Csillag polimer kopolimerizációja

A módszer alapja, hogy egy megfelelő funkciós csoportokat tartalmazó csillag polimert, reagáltatunk egy általában lineáris, egy funkciós csoportot a végén tartalmazó polimerrel. Ennek hibája lehet, hogy a kétféle kiindulási anyag önmagával kapcsolódik össze, azonban ez a megfelelő kiindulási anyagok kiválasztásával és funkciós csoportok beépítésével elkerülhetőek [19].

Funkciós csoporttal rendelkező lineáris blokk-kopolimerek kopolimerizációja polifunkciós keresztkötővel

Ebbe a szintézistípusba meghatározott molekulák felépítése tartozik. Ilyenek például a dietilamin alapú poliuretánok [20]. Az eljárás lényege, hogy a keresztkötő polifunkciós molekula és ezen keresztül építjük be a térhálópontokat összekötő polimer láncokat.

Szekvenciális élő polimerizáció

Mint ahogy általában elmondható, hogy a polimerek előállítására alkalmas eljárások fontos csoportját képezi az élő polimerizáció, ez az amfifil kotérhálókra is igaz. Lehet anionos [21], kationos [22], vagy csoporttranszfer (group transfer polymerization, GTP) [23] élő polimerizációs eljárást alkalmazni a térhálók előállítására, mert az ezekkel előállított blokk-kopolimerek megfelelő keresztkötővel összekapcsolhatóak.

Polimer láncok kopolimerizációja

Az eljárás lényege, hogy megfelelő hidrophil és hidrophob polimer láncokat kémiai úton kapcsolnak össze önmagukban, vagy lánchosszabbító reagens segítségével.

Polimer láncvég polimer főláncához való kapcsolása

Közös oldószerben feloldjuk a kétféle polimer láncot, ahol az egyik végcsoportot, a másik pedig láncközi funkciós csoportokat tartalmaz [24].

Lánchosszabbító vegyületek alkalmazása mellett történő véletlenszerű láncvégek kapcsolódás

A reakcióban egy csillag polimer, az ezzel ellentétes polaritású funkciós csoportban végződő telekelikus lánc és a kettőt összekapcsoló kapcsolószer vesz részt. Ilyenek például egyes poli(etilén-glikol) és poli(izobutilén) (PEG-PIB) [25], valamint poli(tetrahidrofurán) és poli(propilén-imin) (PTHF-PPI) [26] rendszerek.

Véletlenszerű láncvégek kapcsolódás térhálósítószer segítségével

A módszert egy irodalmi példán tudom bemutatni, ahol PEG és PDMS polimereket térhálósítottak PD5 térhálósítószer segítségével [27].

Amfifil blokk-kopolimerek térhálósítása besugárással

Az eljárás alapja, hogy a blokk-kopolimerekbe olyan lánc részleteket építenek be, melyek besugárzásra érzékenyek, így fény hatására térhálósodás megy végbe. Ilyen módszerrel jön létre a poli(izobutilén) (PIB) és poli(poli(etilén-oxid)-metakrilát) (P(PEO-MA)) polimerek összekapcsolódása UV-fény hatására, ahol az oldalláncok PEO csoportjai kapcsolódnak össze [28].

II.3 Az amfifil kotérhálók tulajdonságai

Duzzadás



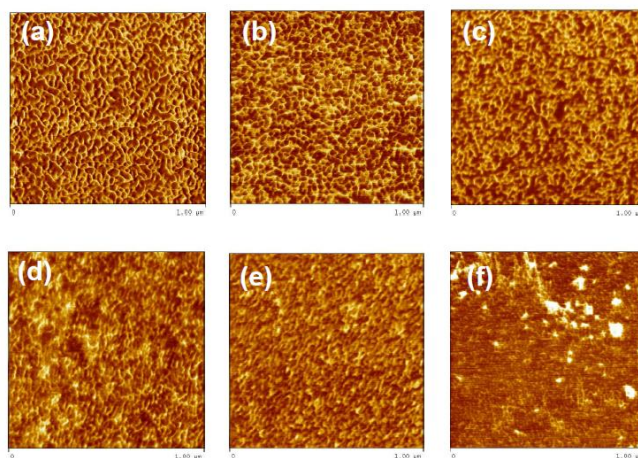
1. ábra: Amfifil kotérháló duzzadása [57]

A duzzadási viselkedés a duzzadási nyomástól függ, amit három tényező befolyásol. Az ionos viselkedés csak polielektrolitoknál számít, mivel ilyenkor a polimerlánc töltése és az oldat ellenionjai együtt határozzák meg a

duzzadást. A másik két duzzadást befolyásoló tényező az elasztikus és a keveredési viselkedést írja le. A duzzadás ezen kívül számos egyéb paraméter függvénye, mint a hőmérséklet, az oldószer és a térháló minősége, vagy a polimer szerkezete és összetétele. Ezek közül a térhálók szerkezete az, amit a legnehezebb figyelembe venni, mert ez az elasztikusságot változtatja meg, de mivel nagyon összetett hatás, így nehéz leírni a pontos viselkedését.

Mivel a mintáim pozitív töltést hordoznak, ezért csak a pH befolyásolja a viselkedésüket, az oldószerben lévő sók nem. Annyi bizonyos, hogy minél kisebb a pH, annál nagyobb részben lesznek protonálva az imidazolgyűrű nitrogénjei, mely főleg a vezetőképességet, illetve a komplexképzés lehetőségét befolyásolja. Ezzel szemben a duzzadásra komoly hatást gyakorol az oldószer minősége. Az amfifil kotérhálók azért különlegesek, mert mind poláros, mind apoláros oldószerben képesek duzzadni, a térhálósítószer illetve a polimerlánc minőségétől és arányától függően. Általánosan igaz, hogy azokban a rendszerekben, ahol a hidofil szerkezeti elem van többségben, ott inkább poláris oldószerben tapasztalunk duzzadást, míg fordított esetben apoláris oldószerben indul meg a térháló duzzadása. [29]

Szerkezet



2. ábra: AFM felvételek amfifil kotérhálóról [11]

A kotérhálókbán a polimer láncokat kovalens kötések kapcsolják össze, így makroszkopikusan homogén anyagnak tekinthető, azonban nano és mikro mérettartományban fázisszeparáció következhet be. Az ilyen jellegű fázisszeparációt különféle analitikai módszerekkel vizsgálják, mint az atomerő mikroszkópia (AFM) [30], a pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) [31], a transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) [30], a kisszögű neutronszórás (SANS) [32] vagy a kisszögű röntgenszórás (SAXS) [30].

Termikus tulajdonságok

Általános elmondható az AKTH, hogy amennyiben a szerkezetükben nanofázis szeparáció lép fel a DSC mérésüknél két üvegesedési hőmérséklet várható, ilyenkor szételegyedő a rendszer. Azonban olyan eset is előfordul, amikor a két polimer teljesen vagy részlegesen elegyedik egymással, ilyenkor egy üvegesedési hőmérséklet mérhető ki, a két alkotó üvegesedési hőmérséklete közötti tartományban. [33].

Mechanikai tulajdonságok

Az amfifil kotérhálók szerkezetéből adódóan mechanikai tulajdonságaik kedvezőbbek, mint a hidrogéleké. Ennek oka, hogy a hidrofób fázis szilárdságot és elaszticitást kölcsönöz a rendszernek, de ez függ a komponens tulajdonságaitól, illetve a keresztkötések mennyiségétől és az alkotóelemek duzzadási fokától. [34]

Biokompatibilitás

A biokompatibilitás azt jelenti, hogy az adott anyagot biológiai rendszerbe helyezve, annak működését nem zavarja meg, de a funkcióját ellátja. Ennek megfelelően bizonyos esetekben különleges tulajdonságokkal is rendelkeznie kell, mint a biostabilitás, biofunktionalitás, hemokompatibilitás, vagy a megfelelő mechanikai igénybevételek tűrése. A poli(dimetil-akrilamid)-co-poli(izobutilén) (PDMA-co-PIB) térhálót *in vitro* [35], míg a poli(etilén-oxid) (PEO) alapú, poli(tetrahidrofurán)-nal (PTHF) ojtott csillag polimert és a poli(izobutilén)-co-poli(tetrahidrofurán) (PIB-co-PTHF) térhálót *in vivo* [36-37] kísérletekben felhasználták már, további kutatásuk komoly eredményeket hozhat az orvostudományban.

II.4 Az amfifil kotérhálók felhasználása

Az előzőekben bemutatott tulajdonságok miatt az amfifil kotérhálókat széles körben lehet alkalmazni. Néhány példát mutatnék be a lehetőségekre.

Nanohibridek

A nanohibridek olyan kompozitanyagok, ahol a különböző minőségű anyagok közül az egyik mérete a nanométeres tartományba esik. Az eljárással tulajdonképpen a rendszerek tulajdonságait igyekeznek hangolni, illetve új, addig nem jellemző tulajdonságokat kívánnak létrehozni. Általában szerves és szervetlen anyagok keverése jelenik meg a rendszerekben, amire remek példa a polimer mátrixba, mint hordozóba ágyazott nanoméretű szervetlen szemcsék. [38]

Az egyik legnagyobb terület a félvezetők, vagy kvantumpöttyök kutatása, ahol többféle rendszert is alkalmaznak. Ilyenek például a CdS és polisztirol [39] vagy poli(2-hidroxi-etil-metakrilát)-*l*-poliizobutilén [40] rendszerek. Másik kedvelt terület az ezüstrészecskékkel foglalkozik, mivel ezek antibakteriális anyagok és például poli(etilén-glikol)-ban próbálták ezeket a rendszereket előállítani. [41] Több titán-dioxid és cirkónium-oxid alapú nanohibridet is ismerünk, melyek széleskörűen alkalmazhatóak a fotokatalízisben, katalízisben, szenzorikában, festékgyártásban, illetve optikai tulajdonságok kialakításában. [42-44]

Orvosbiológiai felhasználás

Az előző fejezetben bemutatott biokompatibilitás miatt, ez a terület sem maradhat ki a felhasználásból. Sokféle módon alkalmaznak amfifil kotérhálókat az orvoslásban. Lehetőség van implantátumok kialakítására [45], illetve kontaktlencseként [46] való alkalmazásra is. Amennyiben sikerül a különleges tulajdonságokat is kialakítani, mint a hemokompatibilitás, vagy a fehérjék adszorpciójának megakadályozása, akkor például szövetpótlékként, ér pótlóként vagy csontpótlóként is lehet alkalmazni ezeket az anyagokat. [47-50]

Pervaporációs membránok

Ezek olyan membránok, amelyek folyadékok, vagy hőmérsékletre érzékeny anyagok elválasztására alkalmasak. Ennek alapja, hogy a különböző anyagok a membránba való beoldódásuk után, más diffúziós sebességgel kezdenek el vándorolni, így végül eltérő időben kerülnek át a membrán másik oldalára. Ennek megfelelően fontos tulajdonság a duzzadás, a térhálósítószer sűrűség, illetve a szerkezet, amik az amfifil kotérhálók esetén jól hangolhatóak. [51-53]

Intelligens polimerek

Az intelligens polimerek, olyan anyagok, amelyek a környezet valamely tulajdonságának kis változására gyors, jellemző, követhető tulajdonságbeli változást ad. A környezeti változásokat és a rájuk adott lehetséges válaszokra példákat az 1. táblázatban foglalom össze. Jelen esetben az amfifil karaktert, illetve a stabil szerkezetet lehet kihasználni a kutatás során. Általában a duzzadási viselkedést használják ki hatóanyag leadásra, amit már több gyógyszermolekulán kipróbáltak, mint a teofilin [54], az inzulin [55], vagy a kobalaminok [56].

1. táblázat: Az intelligens viselkedés példái

Hőmérséklet					
szín	duzzadás	alak	viszkozitás	tapadási szilárdság	deformáció
Fény (látható, UV)					
szín		deformáció		forgatóképesség	
Elektromosság					
alak		szín		viszkozitás	
Oldószer					
szín		duzzadás		hatóanyagleadás	
Húzóerő					
szín	alak	kémiai tulajdonságok	elektromos tulajdonságok	oldhatóság	viszkozitás
Mágnesesség					
alak		áteresztőképesség		mechanikai tulajdonságok	
				viszkozitás	

III. Célkitűzések

Az irodalmi részben láthattuk, hogy az amfifil kotérhálók különleges tulajdonságokkal rendelkeznek, melyek az egymással nem elegyedő polimerek nanofázis szerkezetű morfológiájából következnek. Ezek a duzzadási viselkedés, termikus viselkedés, mechanika szilárdság és biokompatibilitás. A tulajdonságok a kotérhálókat alkotó komponensek minőségétől és mennyiségétől, illetve a szerkezettől függenek.

Munkám célja különböző keresztkötőkkel kialakítani poli(*N*-vinil-imidazol) alapú kotérhálókat. A térhálósítószerkezetek poli(etilén-glikol), poli(izobutilén) és poli(propilén-oxid). A különböző minőségű keresztkötőkkel, többféle összetételű kotérháló szintézisét terveztem megvalósítani makromonomer módszert felhasználva, gyökös kopolimerizációval, a lehető legnagyobb összetétel tartomány átfogásával. Célom volt a keletkezett kotérhálók tulajdonságainak vizsgálata. Ez magában foglalta az elemanalízisüket, amiből az összetétel határozható meg, a termikus tulajdonságokat, melyeket DSC és TGA mérésekből állapítottam meg, illetve vizsgáltam duzzadási tulajdonságaikat is. Néhány minta szerkezetét SAXS vizsgálattal sikerült feltérképezni.

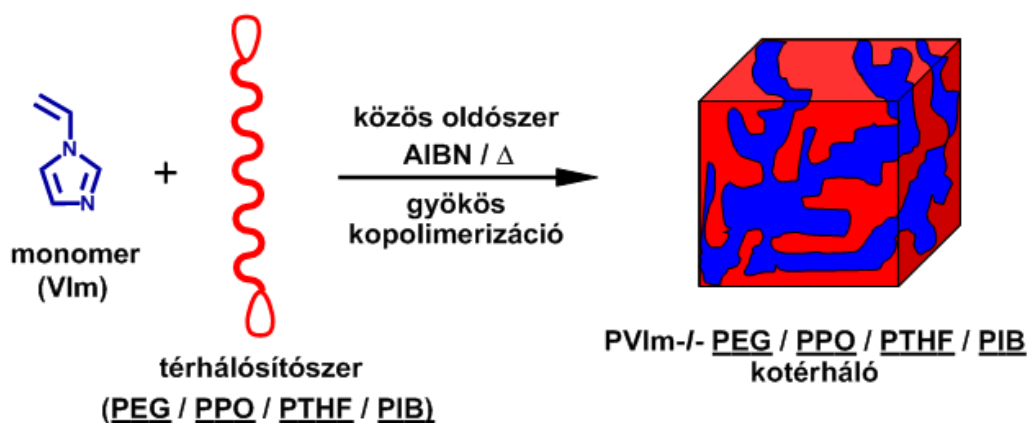
IV. Kísérleti rész

IV.1 Poli(*N*-vinil-imidazol) alapú kotérhálók előállítása

Felhasznált vegyületek

N-vinil-imidazol (VIm, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) tisztítását vákuum-desztillációval kiviteleztem, ahol a frakciót 72 °C-on szedtem. A poli(izobutilén-dimetakrilát) (PIBDMA) térhálósítószer rendelkezésre álltak, melyeket a csoport korábban állított elő karbokationos polimerizációval, majd az így kapott allil végcsoportú poli(izobutilén)-t (PIB-et) először PIB-boránná, majd PIB-hidroxiddá alakították és ebből végül PIBDMA-t állítottak elő. A poli(etilén-glikol-dimetakrilát) (PEGDMA) szintén rendelkezésemre állt, amit hidroxil-végű PEG-ből (PEG-OH) állítottak elő korábban a csoportban. (Sigma-Aldrich, molekulatömeg: 2000, 750). Az eljárás menete a következő volt: a PEG-OH tetrahydrofuranban (THF-ben) került feloldásra, majd a reakcióelegy lehűtése után először trietil-amin, majd metakrilil-klorid kerül a rendszerhez. A reakció leállítását, kvencselésére metanolt alkalmaztak. A tisztítási folyamatokat követően rendelkezésre állt a PEGDMA. A poli(propilén-oxid-dimetakrilát) (PPODMA) (Sigma-Aldrich, molekulatömeg: 560) kereskedelmi forgalomban kapható térhálósítószer. A termikus iniciátor α,α' -azobisz-izobutiro-nitril volt (AIBN, Sigma-Aldrich, 98%), amit metanolból történő átkristályosítással tisztítottam. Oldószernek abszolút etanolt (EtOH, Molar Chemicals Kft. >99,95%), illetve THF-et alkalmaztam (THF, Spektrum 3D), amely tisztítását kalcium-hidridről (CaH_2), valamint THF esetében lítium-alumínium-hidridről (LiAlH_4) való desztillációval végeztem el.

A kotérhálók előállítása



3. ábra: Az általam választott reakció vázlatos sémája

A módszer, amit választottam a makromonomer módszer volt, ami az irodalmi áttekintés II.2 Az amfifil kotérhálók előállításai módszerei alfejezetben bemutatásra került. Az eljárás lényege, hogy a megfelelő komonomer, jelen esetben a poláris VIm, kopolimerizál egy apoláris megfelelő végcsoporttal rendelkező makromonomerrel, amit itt a különféle típusú térhálósítók (PIB, PEG, PPO) adnak.

Az eljárás szabad gyökös kopolimerizáció, amit AIBN iniciátor segítségével, abszolút etanol, illetve a PIB-es minták esetén abszolút THF oldószerben végeztem el. Mivel az AIBN hőre bomló iniciátor, így a kopolimerizációs reakció magasabb hőmérsékleten játszódik le, amit ebben az esetben is látni fogunk. Az iniciátorból megfelelő összetételű törzsoldatot készítettem az oldószerben. Ezután kezdtem meg a minták összemérését üveg mintatartó edényekbe. Minden esetben először a térhálósítószerből mértem be a megfelelő mennyiséget, majd ehhez hozzáadtam az oldószert és rázatás mellett feloldottam, illetve homogenizáltam az oldatokat. Ezután automata pipettával bemértem a mintákba a megfelelő mennyiségű *N*-vinilimidazolt. Utolsó lépésként adtam az elegyhez, szintén pipettával az iniciátor törzsoldat megfelelő mennyiségét. Az iniciátort háromszoros feleslegben alkalmaztam, kivéve a PPO-s mintákat, ahol csak kétszeres volt a felesleg. (A pontos összemérési adatokat a Függelékben tüntettem fel.) Az így kapott oldatokat rázatással homogenizáltam, majd szeptummal zártam le az üvegeket. Nitrogén gázt buborékolttam át az oldaton az oxigén kiűzésére, hiszen ez elreagált volna a gyökökkel és a polimerizáció nem ment volna végbe. A szeptumokat kívülről dróttal erősítettem meg, hogy az esetleges forrás ne kilye a szeptumot, majd így tettem be felnitrogénezett vákuum szárítószekrénybe. A reakció 60 °C-on három napig zajlott. Miután a reakcióidő letelt, a mintákat hagytam szobahőmérsékletűre hűlni, majd kalapács segítségével letörtem róluk a mintatartókat, így megkaptam a kopolimert.

A kopolimerek még tartalmaztak el nem reagált kiindulási anyagokat, amiket extrakcióval távolítottam el. A PIB makromonomer eltávolítására *n*-hexánt, majd második oldószerként az etanolt választottam, mert ez mind a VIm-et, mind pedig a makromonomert oldja. A PPO-s és PEG-es minták esetén már az első extrakciós lépést is etanolban végeztem, így már ebben a lépésben kioldottam minden szennyezőt. Az extrakciók úgy történtek, hogy a mintákat egy-egy felcímkézett 500 ml-es főzőpohárba tettem és nagy feleslegben adtam hozzájuk a megfelelő oldószert, amit pár naponta lecseréltem. Két extrakciós lépés esetén, mindkét oldószert kétszer alkalmaztam, közös oldószer esetén pedig háromszor végeztem el a cserét. A mintákról az oldószert mindig dekantáltam, majd a kapott anyalúgot rotációs-vákuumbepárlón távolítottam el és tömegállandóságig vákuum-száritószekrényben szárítottam ki. Ezután tömegméréssel állapítottam meg, hogy az egyes frakciókban mennyi

oldott anyagot kaptam. A mintákat először levegőn, majd vákuum-szárítószekrényben szárítottam ki tömegállandóságig. Ezeknek mind a duzzadt, mind a száraz tömegét lemértem az adott lépésekben. (Az extrakciós adatokat a Függelékben tüntettem fel.)

IV.2 Vizsgálati módszerek

Elemanalízis

A minták pontos összetételét elemanalízis segítségével állapíthatóak meg. Ehhez a vizsgálathoz a mintákat porítani kell, amit úgy végeztem, hogy adott mennyiségű polimert tefloncsónakba helyeztem, majd ezt folyékony nitrogénbe mártottam körülbelül egy fél órára. A megfagyott polimert két fémlemez között kalapáccsal porítottam. A vizsgálatot egy Heraeus CHN-O-RAPID készüléken végezték. A mérés elve, hogy a polimert CuO katalizátor jelenlétében elégetik, a keletkező gázokat elnyeletik, majd ezek mennyiségét gravimetrikus úton határozzák meg. Általában több párhuzamos mérés eredményének átlagát fogadjuk el, mint pontos összetétel (2-3 eredmény).

Differenciális pásztázó kalorimetria

Ezt a módszert elterjedten alkalmazzák szilárd anyagok átalakulási hőmérsékletének és hőjének mérésére. Ennek oka, hogy a hőmérsékletet folyamatosan változtatjuk a rendszerben, így fokozatosan érjük el azt a hőmérsékletet, ahol az adott minta kristályszerkezete, vagy halmazállapota megváltozik. Ez a változás a hőmennyiség változásával is jár, amit érzékelni vagy mérni tudunk, általában valamiféle feszültséggel formájában. Amennyiben a kapott grafikont már ismert szerkezetű anyagokra kapott ábrákkal hasonlítjuk össze, lehetőség van a szerkezet megmutatására, illetve kristályosodás esetén, a görbe integráljából megkaphatjuk az olvadáshőt, amiből a kristályos összetétel számítható. A megfelelő inflexiós pontokból az üvegesedési hőmérséklet állapítható meg. A mérések során Mettler TG50 berendezést alkalmaztak, Mettler Toledo Stare System kiértékelő szoftverrel. A felfűtési idő 10 °C/perc volt, a nitrogénáram 50 ml/perc, és a mérést -120-200 °C tartományban végezték el.

Termogravimetriás analízis

Ezen módszer nagyon hasonló az előzőhöz, de nem a hőváltozást, hanem a hőmérsékletre bekövetkező tömegváltozást méri. Így a mérés végén egy százalékos tömegváltozás – hőmérséklet grafikont kapunk, amit ismert grafikonokkal összevetve megkaphatjuk az adott rendszer szerkezetére vonatkozó adatokat. Ezen túl az inflexiós pontokból megállapíthatóak az 50%-os bomláshoz tartozó hőmérsékletértékek, illetve az is vizsgálható, hogy a hőmérséklettartomány végén mennyi anyag marad vissza. Körülbelül 20%-os tömegvesztésnél leolvasva a hőmérsékletadatokat, arra következtethetünk, hogy a vegyület hány fokig hőálló. A mérést az előzőekben jelzett Mettler TG50 készüléken, a Mettler Toledo Star System kiértékelő szoftverrel végezték. A felfűtési idő 10 °C/perc, a nitrogén áramlás sebessége 100 ml/perc volt, a görbét pedig 35-750 °C tartományban vették fel.

Kisszögű röntgenszórás (SAXS)

A kisszögű röntgenszórás (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS) vizsgálatok lehetőséget teremtenek a mikro és nanoméretű részecskék esetén arra, hogy feltérképezzük a molekulák alakját, szerkezetét, az esetleges pórusok méretét, vagy a fázisok elhelyezkedését, méretét a rendszeren belül. Az eljárás lényege, hogy egy röntgensugarat bocsájtanak a mintára, aminek egy része szóródik, míg a másik része áthalad a mintán. A műszer feladata elválasztani a gyenge szóródó sugarakat, amikből a szerkezetre tudunk következtetni. A kisszögű röntgenszórás méréseket az MTA Természettudományi Kutatóközpont Molekuláris Farmakológiai Intézet Biológiai Nanokémia Osztályán újonnan fölépült berendezésen végeztük. A monokromatikus Cu K α ($\lambda=1,5418$ Å) röntgensugárzást egy GeniX^{3D} Cu ULD (Xenocs, Sassenage, Franciaország) típusú, mikrofókuszos röntgensőből és egy hozzá szervesen integrált parabolikus multiréteg tükörből álló 30 W-os névleges teljesítményű generátor szolgáltatta. A mintákat száraz állapotban szereltük a berendezés vákuumtérben elhelyezett mintatartójára. Speciális mintaelőkészítésre nem volt szükség. A mintáról szórt sugárzást egy kétdimenziós, helyérzékeny, Pilatus-300k típusú CMOS hibrid pixel félvezető detektorral rögzítettük (Dectris, Baden, Svájc). Annak érdekében, hogy a szórási változó ($q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ ahol θ a szórási szög fele) szélesebb tartományát tudjuk lefedni, két mintadetektor távolsággal végeztük a méréseket: 454 és 1214 mm-rel. A levegő szórásának hatását úgy minimalizáltuk, hogy a röntgenforrástól a detektorig a berendezést vákuum alatt tartottuk (<0.07 mbar).

Az elkészült szórási képeken a szükséges korrekciókat (minta ön-abszorpciója, geometriai effektusok, “üres nyaláb” háttér levonása, abszcissa és ordináta kalibrálása fizikai egységekbe) a berendezés vezérlő programjába beépített rutinokkal végeztük. A korrigált kétdimenziós képekből azimutális átlagolással radiális szórási görbéket (intenzitás q függvényében) készítettünk, majd a különböző minta-detektor távolságokhoz tartozó görbéket az átlapolási tartomány felhasználásával összeskálázva egyesítettük.

Duzzadási vizsgálatok

Mivel a duzzadási viselkedés legmeghatározóbb tulajdonsága az amfifil kotérhálóknak, ezért részletes duzzadási vizsgálatokat végeztem. Mivel szerettem volna vizsgálni a kotérhálók mind a hidrofil, mind a hidrofób viselkedését, így oldószerként THF-et és ioncserélt vizet alkalmaztam. A polimereket daraboltam, ezek tömegét meghatároztam analitikai mérleggel, majd 50 ml-es mintatartókba helyeztem őket és a megfelelő oldószerből felesleget öntöttem hozzájuk. A mintákat közel egy hétig hagytam duzzadni, hogy elérjék az egyensúlyi értéket, majd egymás után több nap megmértem a tömegüket, addig, míg további tömegváltozást már nem tapasztaltam. Tehát lemértem a kiindulási tömeget (m_0), a duzzadt tömeget (m_d) és a két adat segítségével kiszámoltam a duzzadási fokot (Q). A kapott eredményekre harmadfokú polinomot illesztettem.

$$Q = \frac{m_d - m_0}{m_0} \cdot 100$$

V. Eredmények és tárgyalásuk

V.1 Az amfifil kotérhálók előállítása

Az amfifil kotérhálók előállításához több követelménynek is meg kell felelni, hogy megfelelő összetételű rendszereket kapjunk. Egyrészt szükség van arra, hogy a funkciós csoportokat tartalmazó térhálósítószer és a monomer kopolimerizálhatóak legyenek egymással. Ennek eléréséhez a térhálósítószernek teljes funkcionalitással kell rendelkeznie, illetve el kell érni, hogy a keletkező PVIm láncok kellően hosszúak legyenek és megfelelő mennyiségű keresztkötési helyet tartalmazzanak. Az utolsó kikötés, hogy közös oldószert kell alkalmazni, hogy fázisszeparáció ne léphessen fel. [57] A követelményeknek eleget téve közös oldószert választottam, amely mindkét komponenst oldja (abszolútizált tetrahidrofurán, valamint etanol) Ezen kívül a makromonomernek megfelelő minőségű és mennyiségű funkciós csoporttal kell rendelkeznie, amit jelen esetben a metakrilát csoport volt. Fontos még, hogy a makromonomer megfelelő hosszúságú legyen, ezzel biztosítva a keresztkötő helyek számát.

A kotérhálókat a kísérleti részben közölt módon állítottam elő. A térhálósítószernek poli(etilén-glikol) (PEG) (számtlag molekulatömeg: 2000 g/mol és 750 g/mol), poli(izobutilén) (PIB) (számtlag molekulatömeg: 5000 g/mol és 13000 g/mol), és poli(propilén-oxid) (PPO) (számtlag molekulatömeg: 560 g/mol). A beméréseket a Függelék F1.-F5. táblázatai tartalmazzák. A sikeres kopolimerizáció következtében oldhatatlan térhálókat állítottam elő, mely a térhálósító reakció sikeresen lezajlását jelenti. Az extrakciós eredményeket is figyelembe véve (Függelék F6.-F9. táblázatai) azt tapasztalhatjuk, hogy a PIB-es polimerek esetén a 20% kotérhálót tartalmazó minták nagy része az extrakció során kioldódott, míg a többi esetben 1-32% között van az oldható hányad. A PEG-es polimereknél azt látjuk, hogy kis molekulatömegű keresztkötő esetén a kioldódás 7-18% között volt, míg a nagyobb molekulatömeg esetén 13-35% között volt, azonban a 70% térhálósítószer tartalomnál már 66% a kioldódás, így ebben az esetben valószínűsíthetően nem volt teljesen sikeres a reakció.

Összességében arra következtettem, hogy a reakció lezajlott, széles összetétel tartományban kaptam további vizsgálatokra alkalmas kotérhálókat. A polimer kotérhálók összetételét elemanalízissel állapítottam meg. A minták összetételét a C, N és H tömegszázalékos aránya alapján számoltam ki, melyeket a 2.-6. táblázatokban tüntetek fel. A minták jelölése a keresztkötő számtlag molekulatömegét és az elméletileg várt

tömegszázalékos keresztkötő tartalmat tartalmazza. Az összetétel mellett kiszámoltam a PVIm molekula két elágazó szegmens közötti molekulatömegét. Ezt a következő képlettel kaptam meg:

$$M_c = \frac{w_{PVIm} \cdot M_{kereszt\ köt\ \ddot{o}}}{w_{kereszt\ köt\ \ddot{o}}}$$

A képletben M_c a két elágazás közötti molekularészlet tömege, w_{PVIm} az adott kopolimerben lévő PVIm tömegszázalékos tartalom, $w_{kereszt\ köt\ \ddot{o}}$ az adott kopolimerben lévő tömegszázalékos keresztkötő tartalom, $M_{kereszt\ köt\ \ddot{o}}$ pedig a használt keresztkötő számátlag molekulatömege.

2. táblázat: A PVIm-*l*-PEG (2k) polimerek elemi összetétele és a PVIm elágazások közti átlag molekulatömeg (M_c)

Minta jele	Elméleti összetétel		Elemanalízis eredménye			Valódi összetétel		M_c g/mol
	PEG m/m%	PVIm m/m%	C %	H %	N %	PEG m/m%	PVIm m/m%	
Im2k20	20	80	56,20	7,27	19,46	35	65	1860
Im2k30	30	70	54,95	7,19	16,30	45	55	1220
Im2k40	40	60	54,67	7,50	14,97	50	50	1000
Im2k50	50	50	54,68	7,68	11,16	63	37	590
Im2k60	60	40	54,53	8,10	7,07	76	24	320
Im2k70	70	30	54,37	8,48	3,43	88	12	140

3. táblázat: A PVIm-*l*-PEG (750) polimerek elemi összetétele és a PVIm elágazások közti átlag molekulatömeg (M_c)

Minta jele	Elméleti összetétel		Elemanalízis eredménye			Valódi összetétel		M_c g/mol
	PEG m/m%	PVIm m/m%	C %	H %	N %	PEG m/m%	PVIm m/m%	
Im75020	20	80	55,79	8,35	12,82	57	43	280
Im75030	30	70	57,61	8,84	11,55	61	39	240
Im75040	40	60	57,58	9,05	9,00	70	30	160
Im75050	50	50	56,78	8,86	6,79	77	23	110
Im75060	60	40	56,32	8,83	5,19	83	17	80*
Im75070	70	30	55,41	8,40	3,35	89	11	50*

4. táblázat: A PVIm-*l*-PIB (5k) polimerek elemi összetétele és a PVIm elágazások közti átlag molekulatömeg (M_c)

Minta jele	Elméleti összetétel		Elemanalízis eredménye			Valódi összetétel		M_c g/mol
	PIB m/m%	PVIm m/m%	C %	H %	N %	PIB m/m%	PVIm m/m%	
Im5k20	20	80	68,56	9,71	16,33	45	55	3060
Im5k30	30	70	71,20	10,43	14,72	51	49	2400
Im5k40	40	60	71,27	10,66	13,57	54	46	2130
Im5k50	50	50	74,74	11,27	11,05	63	37	1470
Im5k60	60	40	76,68	12,23	7,82	74	26	880
Im5k70	70	30	78,47	12,84	5,94	80	20	630

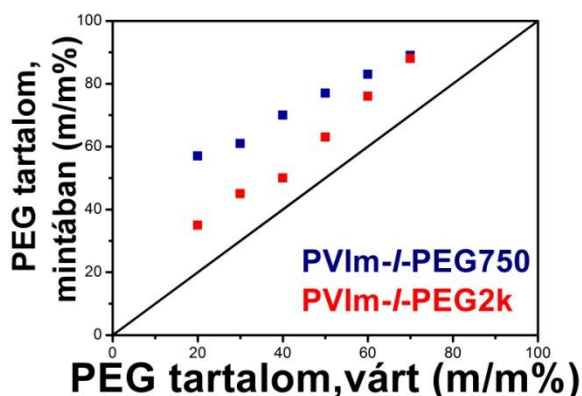
5. táblázat: A PVIm-*l*-PIB (13k) polimerek elemi összetétele és a PVIm elágazások közti átlag molekulatömeg (M_c)

Minta jele	Elméleti összetétel		Elemanalízis eredménye			Valódi összetétel		M_c g/mol
	PIB m/m%	PVIm m/m%	C %	H %	N %	PIB m/m%	PVIm m/m%	
Im13k20	20	80	75,86	11,99	13,20	56	44	5110
Im13k30	30	70	72,32	10,88	12,31	59	41	4520
Im13k40	40	60	74,35	11,45	9,73	67	33	3200
Im13k50	50	50	75,70	11,55	9,35	69	31	2920
Im13k60	60	40	79,37	12,49	5,77	81	19	1530
Im13k70	70	30	81,99	13,64	3,43	88	12	890

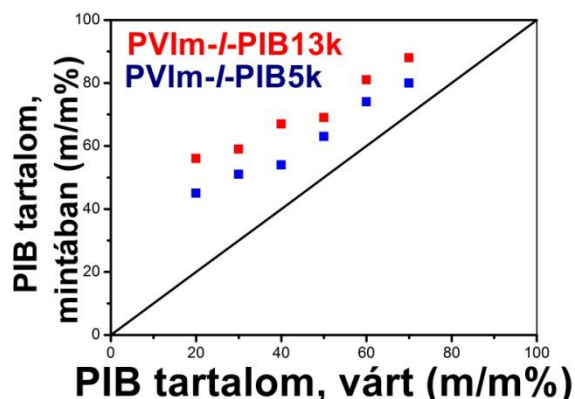
6. táblázat: A PVIm-*l*-PPO (560) polimerek elemi összetétele és a PVIm elágazások közti átlag molekulatömeg (M_c)

Minta jele	Elméleti összetétel		Elemanalízis eredménye			Valódi összetétel		M_c g/mol
	PPO m/m%	PVIm m/m%	C %	H %	N %	PPO m/m%	PVIm m/m%	
Im56020	20	80	60,96	8,22	19,61	34	66	540
Im56030	30	70	57,80	7,95	14,40	52	48	260
Im56040	40	60	60,40	8,60	13,40	55	45	230
Im56050	50	50	62,20	8,83	9,73	67	33	140
Im56060	60	40	56,07	7,61	6,88	77	23	80*
Im56070	70	30	59,69	8,43	6,41	78	22	80*

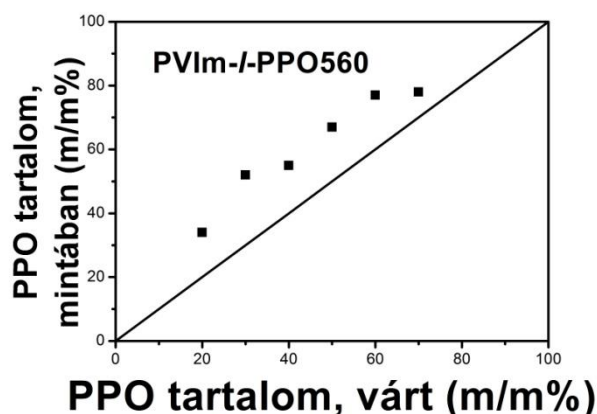
A következő ábrákon (4.-6. ábra) a valós összetétel elméletitől való eltérését szemléltetem.



4. ábra: A PVIm-*l*-PEG kopolimerek várt és mért összetételének összehasonlítása. A vonal az ideális esetet mutatja, mikor a teljes PVIm mennyiség beépül



5. ábra: A PVIm-*l*-PIB kopolimerek várt és mért összetételének összehasonlítása. A vonal az ideális esetet mutatja, mikor a teljes PVIm mennyiség beépül



4. ábra: A PVIm-*l*-PPO kopolimerek várt és mért összetételének összehasonlítása. A vonal az ideális esetet mutatja, mikor a teljes PVIm mennyiség beépül

A PEG tartalmú minták esetén azt látjuk, hogy a nagyobb molekulatömegű keresztkötő esetén a tartomány szélesebb, illetve jobban közelíti az elméletileg várt összetételt, mint a kis molekulatömegű keresztkötő esetén tapasztaltuk. A PIB tartalmú mintáknál az összetétel tartomány pont ellentétesen változik, ugyanis a kisebb molekulatömegű keresztkötő az, ami jobban közelíti a várt összetételt. A PPO tartalmú mintákra azt mondhatjuk, hogy viszonylag jól közelítik az összetételek a vártat.

Az összetételek minden esetben pozitív irányban térnek el, tehát a vártnál nagyobb mennyiségű keresztkötő épül be a polimerbe. Ennek oka, hogy az *N*-vinil-imidazol és a metakrilát-csoportok reaktivitási állandói közül az utóbbi a nagyobb, ezért ennek a beépülése

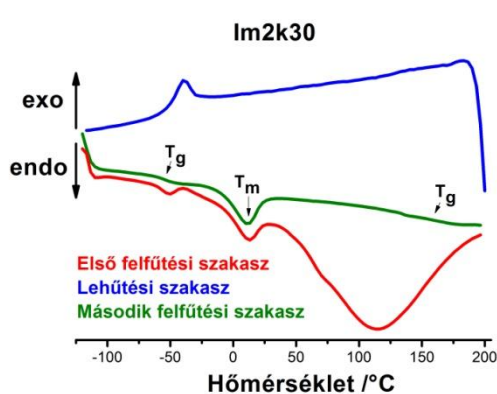
a kedvezményezett a polimerbe. Ez általánosan igaz a rendszerekre, de vannak kivételek. [58] Mivel a két állandó szorzata közel egy, így random kopolimer alakul ki a reakciójuk során.

Ahogy az várható, a két elágazó szegmens közötti PVIm lánc molekulatömege minden esetben csökken a térhálósítószer tartalom növekedésével. A kapott adatokból arra is következtethetünk, hogy nagy térhálósítószer tartalom esetén, e molekulák egymással kapcsolódtak össze.

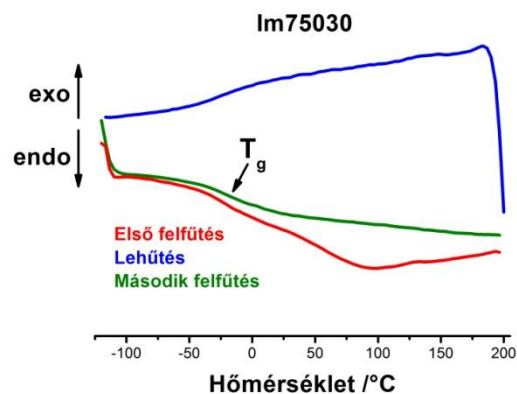
Összességében az eredmények alapján kijelenthető, hogy sikerült különböző bifunkciós metakrilát végű makromonomerek és *N*-vinil-imidazol gyökös kopolimerizációjával viszonylag széles összetétel tartományban több kotérháló sorozatot előállítanom. A kopolimerizációs reaktivitási állandók különbözősége következtében a bemérési arányoknál nagyobb keresztkötő tartalommal képződtek a kotérhálók.

V.2 DSC eredmények értékelése

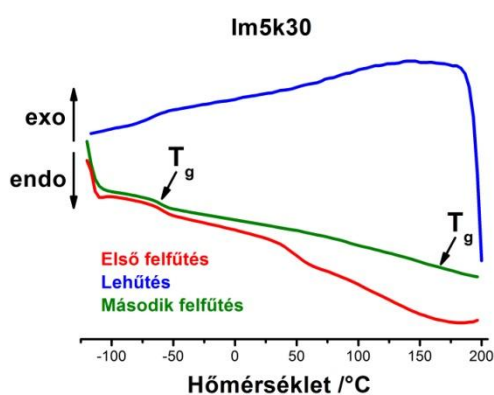
A kotérhálók termikus viselkedését differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC), valamint termogravimetrikus analízissel (TGA) vizsgáltam. A DSC méréssel az üvegesedési átmenetekről, illetve a mintákban fellelhető kristályos fázisok olvadásáról kapunk információt. A kalorimetriás mérések során három görbét vesznek fel az első felfűtési, a lehűtési, valamint a második felfűtési szakaszra. A makromolekuláris rendszerek vizsgálatánál a második felfűtési szakasz az érdekes, mivel az első felfűtés során a termikus előéletét veszíti el a minta, azaz az oldószerek, az illékony anyagok eltávoznak a rendszerből. A különböző mintasorozatok 30-as jelzésű mintáin mutatom be a DSC görbéket (7-11. ábra).



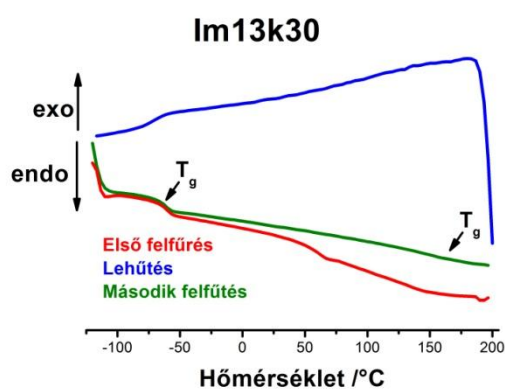
7. ábra: A PVIm-*l*-PEG 2000 sorozat Im2k30-as jelű mintájának három DSC görbéje



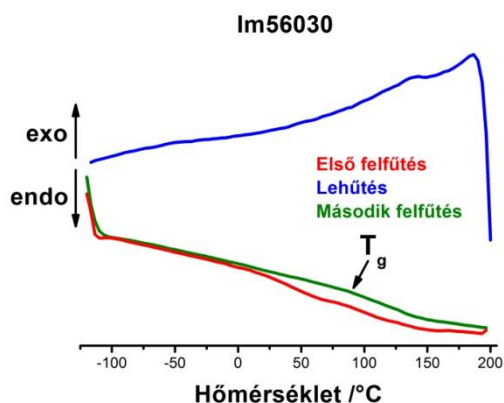
8. ábra: A PVIm-*l*-PEG 750-es sorozat Im75030-as jelű mintájának három DSC görbéje



9. ábra: A PVIm-*l*-PIB 5000-es sorozat Im5k30-as jelű mintájának három DSC görbéje



10. ábra: A PVIm-*l*-PIB 13000-es sorozat Im13k30-as jelű mintájának három DSC görbéje



11. ábra: A PVIm-*l*-PPO 560-as sorozat Im56030-as jelű mintájának három DSC görbéje

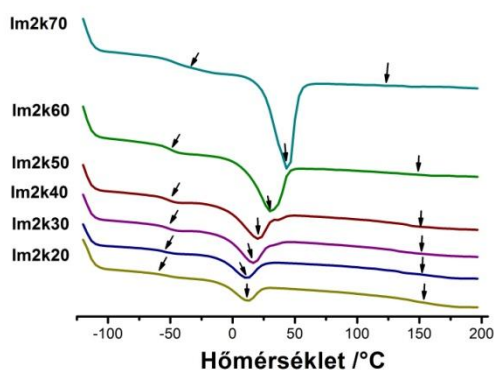
Minden görbén jól látható, az első felfűtési szakasz végén egy endoterm csúcs, amit az oldószerek, mint víz, acetón, THF, etanol eltávozása, illetve a zárványok megszűnése okoz. A termikus tulajdonságok vizsgálatához a már említett második felfűtési szakaszt alkalmazzuk, hiszen itt már nincsenek zavaró hatások, és a polimer termikus viselkedéséről kapunk képet.

A PVIm-*l*-PEG 2000-es sorozat tagjai esetén jól láthatóan két különböző fázishoz tartozó átmenet, valamint egy kristályosságra utaló csúcsot is felfedezhetünk a görbén. Az első átmenet a PEG térhálósítószerhez tartozó üvegesedési hőmérsékletet jelöli. Az endoterm csúcs a PEG részleges kristályossága miatt jelentkezik, mely a kristályos fázis olvadásával áll kapcsolatban. Ekkor a PVIm fázis még üveges, ennek üvegesedési hőmérséklete a magasabb hőmérsékletnél jelentkező átmenethez társítható. Ez alapján arra következtethetünk, hogy a PVIm és a PEG nem, vagy csak részben elegyedő polimerek, illetve a PEG szemikristályos fázisként is jelen van a rendszerben. Ez utóbbi feltevésem igazolást is nyer, mivel a lehűtési görbén is megjelenik egy exoterm csúcs, ami a PEG kristályosodáshoz tartozik. A kristályosodási hőmérséklet valamivel alacsonyabb, mint az oladási hőmérséklet, aminek az az oka, hogy a kristályosodás csak akkor indul el, hogyha túlhűlés jön létre, ami segíti az első kristálygócok kialakulását.

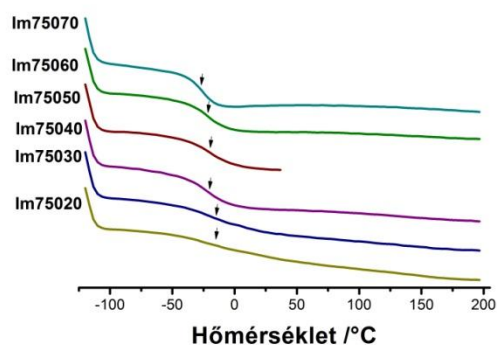
A PVIm-*l*-PEG 750-es, illetve a PVIm-*l*-PPO 560-as sorozatok DSC görbéi hasonlóak. Mindkét esetben csak egyetlen üvegesedési hőmérsékletet látunk a rendszerben, tehát a két komponens elegyedik egymással, külön nem érvényesülnek a DSC görbén. Mivel nem jelentkezik endoterm csúcs, így kristályos fázis sem található a rendszerben.

A PVIm-*l*-PIB mindkét sorozatán azt látjuk, hogy két külön üvegesedési hőmérséklet jelenik meg. Az első a PIB térhálósítószerre, a második pedig a PVIm-re jellemző értéktartományban. Ez alapján arra következtethetünk, hogy a két komponens nem, vagy csak elhanyagolható mértékben elegyedik egymással.

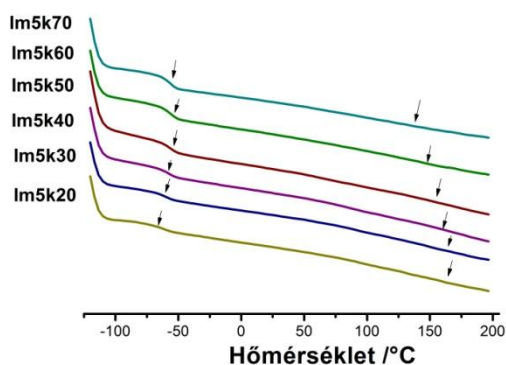
A következő ábrákon az különböző mintasorozatok üvegesedési hőmérsékletit, illetve az esetleges olvadáspontok változását mutatom be a különböző térhálósítószerre az összetétel függvényében. A görbék a második felfűtési szakaszból készültek (12-16. ábra).



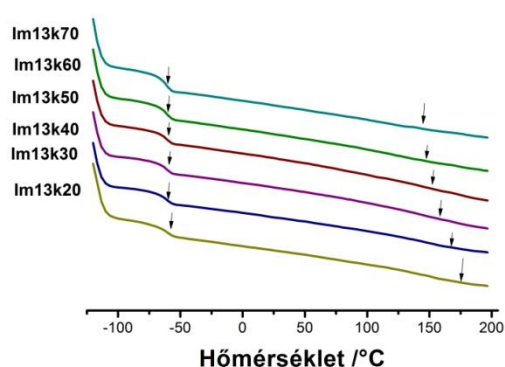
12. ábra: A PVIm-*l*-PEG 2000-es sorozat második felfűtési görbéinek összehasonlítása



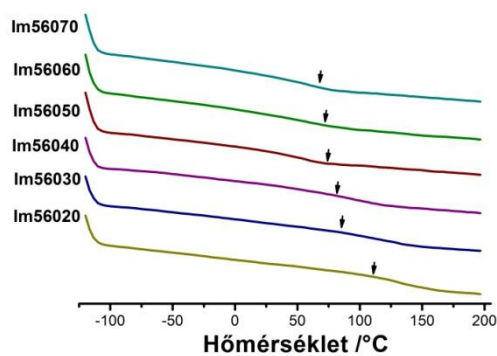
13. ábra: A PVIm-*l*-PEG 750-es sorozat második felfűtési görbéinek összehasonlítása



14. ábra: A PVIm-*l*-PIB 5000-es sorozat második felfűtési görbéinek összehasonlítása



15. ábra: A PVIm-*l*-PIB 13000-es sorozat második felfűtési görbéinek összehasonlítása



16. ábra: A PVIm-*l*-PPO 560-as sorozat második felfűtési görbéinek összehasonlítása

Az DSC görbékéből nyert eredmények táblázatos összefoglalása a könnyebb áttekinthetőség miatt a 7. táblázatban látható.

7. táblázat: A DSC görbékről leolvasható hőmérsékletek összefoglalása

Minta neve	Első üvegesedési hőmérséklet /°C	Olvasáspont /°C (ahol van)	Második üvegesedési hőmérséklet /°C (ahol van)
Im2k20	-53	11	161
Im2k30	-51	11	160
Im2k40	-51	16	158
Im2k50	-51	20	157
Im2k60	-50	29	155
Im2k70	-49	43	139
Im75020	-15		
Im75030	-15		
Im75040	-19		
Im75050	-19		
Im75060	-21		
Im75070	-26		
Im5k20	-60		161
Im5k30	-60		161
Im5k40	-58		158
Im5k50	-57		152
Im5k60	-57		146
Im5k70	-57		136
Im13k20	-61		173
Im13k30	-62		168
Im13k40	-62		158
Im13k50	-62		152
Im13k60	-62		147
Im13k70	-62		141
Im56020	114		
Im56030	85		
Im56040	80		
Im56050	74		
Im56060	71		
Im56070	65		

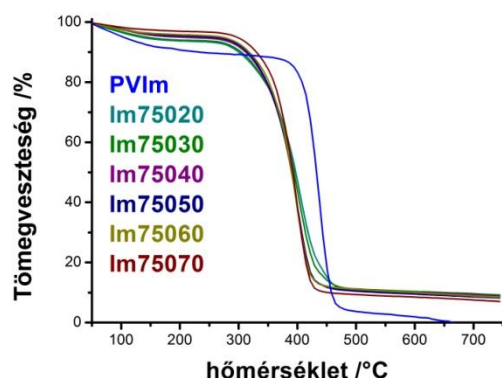
Az eredmények alapján a következő következtetéseket vonhatjuk le. A szemikristályos PEG 2000-es sorozat esetében látjuk, hogy az üvegesedési hőmérsékletek egymás felé tartanak, a térhálósítószerre vonatkozó érték fokozatosan nő, míg a PVIm-hez rendelhető érték csökken. A tendenciák szerint a PVIm-hez tartozó üvegesedési hőmérséklet csökkenése sokkal látványosabb és nagyobb mértékű. Az olvadási hőmérséklet szintén növekszik a térhálósítószer tartalmával, valamint a polimer szerkezete hatással van a kristályok kialakulására, stabilizálja azokat.

A PEG 750-es és a PPO 560-as sorozatok esetén, ahogyan az ábrákon is láttuk, csak egyetlen üvegesedési hőmérséklet van jelen. E hőmérséklet a két komponens üvegesedési hőmérsékletei közé esik, és ahogy növekszik a térhálósítószer mennyisége az érték csökken. Ez várható tendencia, hiszen egyre inkább a térhálósítószer tulajdonságai kerülnek előtérbe mennyiségének növekedésével.

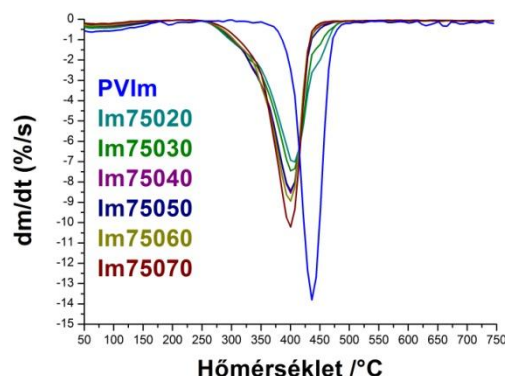
A két PIB-es mintasorozat (5000 és 13000) esetén megint csak két üvegesedési hőmérséklet látható minden összetétel esetén. Hasonló tendencia figyelhető meg, mint a PEG 2000 esetében, az első üvegesedési hőmérséklet nő, vagy stagnál, míg a második üvegesedési hőmérséklet fokozatosan csökken a térhálósítószer mennyiségének növekedésével. Ennek oka, hogy a két komponens mennyisége hat egymásra, befolyásolják egymás tulajdonságait.

V.3 TGA eredmények értékelése

A termogravimetriás mérés célja, hogy a polimerek degradálódását vizsgáljuk. A termogrammmokról meghatározhatjuk, hogy meddig tekinthető stabilnak a polimer, mikor kezd degradálódni, ennek mekkora a sebessége, hány lépésben történik, illetve azt is láthatjuk, hogy a bomlás teljes, vagy van visszamaradt szén maradék. Minden rendszerről két görbét készítettem, az első a tömegváltozást mutatja százalékban kifejezve a hőmérséklet függvényében (TGA), míg a második ennek differenciális alakját (DTGA). Először a PEG 750-es mintasorozat adatait mutatom be.



17. ábra: A PVIIm-*l*-PEG 750-es sorozat TGA görbéinek összehasonlítása



18. ábra: A PVIIm-*l*-PEG 750-es sorozat DTGA görbéinek összehasonlítása

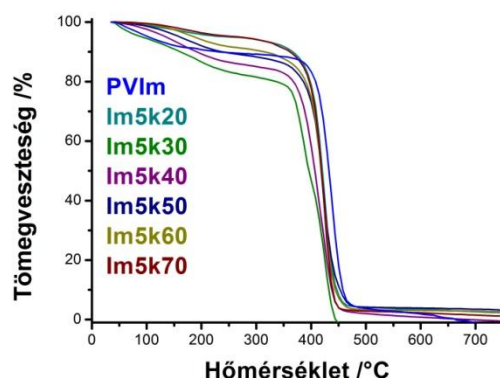
Az 17. ábrán a felfűtés első szakaszában, nagyjából 100 °C környékén láthatunk egy nagyobb veszteséget, ami a valóságban csak pár százalék. Ezen a szakaszon a zárványolt oldószerek távoznak a mintából, amit vákuumszáritással nem lehetett belőlük eltávolítani. Ezután már csak a polimerekre jellemző bomlási görbéket láthatjuk. Ami egyértelműen látszik, hogy a bomlás egyetlen lépcsőben történik meg, mert csak egyetlen inflexiós pont van. Ezt a 18. ábra is alátámasztja, amin egyetlen csúcs jelenik meg minden görbén, amik az inflexiós pontok helyét mutatják és a 375 – 425 °C intervallumban helyezkednek el. Minden görbe esetén igaz, hogy a 10%-os tömegvesztés, amíg stabilnak tekintjük a kotérhálókat, 240 és 250 °C fok közötti tartományban következik be, tehát ezek a rendszerek magas hőmérsékleten is stabilak. Ami egyértelműen kiderül az ábrákról, hogy a kotérhálók a PVIIm homopolimernél alacsonyabb hőmérsékleten degradálnak, ugyanakkor bomlásuk nem teljes, végeredményként visszamarad pár százaléknyi szenes maradék. A pontos adatokat a következő táblázatban foglalom össze (8. táblázat).

8. táblázat: A PVIm-*l*-PEG 750-es sorozat bomlására vonatkozó adatai

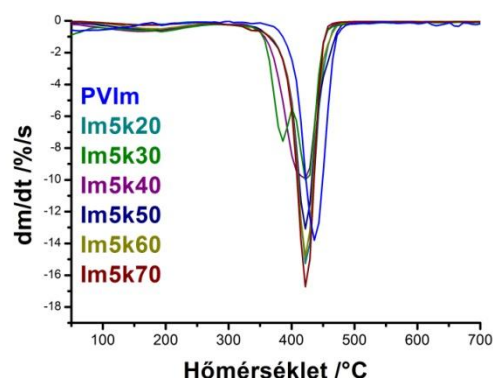
Minta neve	Oldószeresztés hőmérséklete/°C	10%-os bomláshoz tartozó T /°C	50%-os bomláshoz tartozó T /°C	Teljes bomlás hőmérséklete /°C	Elszenesedett maradék /%
Im75020	97	248	395	517	10,857
Im75030	99	249	392	518	11,277
Im75040	105	255	387	519	11,477
Im75050	105	261	388	518	10,841
Im75060	96	265	387	555	11,542
Im75070	98	266	390	444	9,639

A táblázat első oszlopában a már korábban említett oldószeresztéshez tartozó hőmérsékletértékeket tüntettem fel. A második oszlop azokat a hőmérsékleteket tartalmazza, ahol a bomlás mértéke eléri a 10%-ot. Azt mondhatjuk, hogy eddig a hőmérsékleti pontig tekintjük a polimereket hőállónak, ami ebben az esetben 245 és 270 °C közötti tartományra tehető. Ezután fokozott sebességgel indul meg a degradáció. A harmadik érték a bomlás 50 %-os értékéhez tartozó hőmérsékleteket mutatja be. Ezeket a főszakasz inflexiós pontja, vagy a DTG görbék csúcspontja alapján lehet megállapítani. A bomlások legnagyobb sebességét mutatják, itt a leggyorsabb a degradáció. Ami megfigyelhető, hogy minden kopolimer esetén az érték 390 °C körüli. A teljes bomlás hőmérsékletének azt tekintjük, amikor az elszenesedett maradék mennyisége már nem változik. Ezen polimerek esetében a 70-es jelzésű mintát kivéve ez a pont csak 500 °C fölött következik be, utána már számottevő változás nincs a polimer tömegének megváltozásában.

A következő mintasorozat, amit bemutatok a PIB 5000-es.



19. ábra: A PVIm-*l*-PIB 5000-es sorozat TGA görbéinek összehasonlítása



20. ábra: A PVIm-*l*-PIB 5000-es sorozat DTGA görbéinek összehasonlítása

A kapott TG analízis adatokat a 9. táblázatban foglaltam össze. Az ábrákon is jól látható, hogy az Im5k30 jelölésű minta mérése során hiba történt, mert a TGA görbe szerint a tömegvesztés több, mint 100%, illetve a DTGA görbe két bomlási szakaszt mutat, ami ennél a kotérhálónál nem indokolt. Éppen ezért ennek az adatait nem tüntetem fel a táblázatban sem.

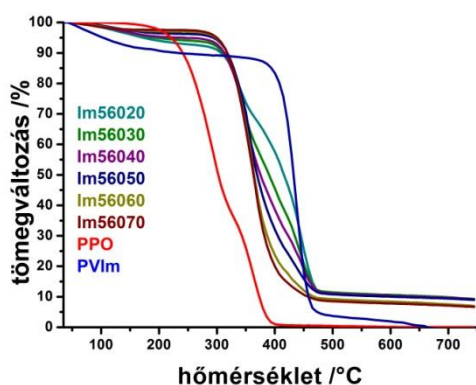
9. táblázat: A PVIm-*l*-PIB 5000-es sorozat bomlására vonatkozó adatai

Minta neve	Oldószeresztés hőmérséklete /°C	10%-os bomláshoz tartozó T /°C	50%-os bomláshoz tartozó T /°C	Teljes bomlás hőmérséklete /°C	Visszamaradt hányad /%
Im5k20	179	337	423	535	4,313
Im5k40	162	217	424	479	2,37
Im5k50	162	298	422	528	4,18
Im5k60	180	301	422	519	3,367
Im5k70	193	330	423	481	3,066

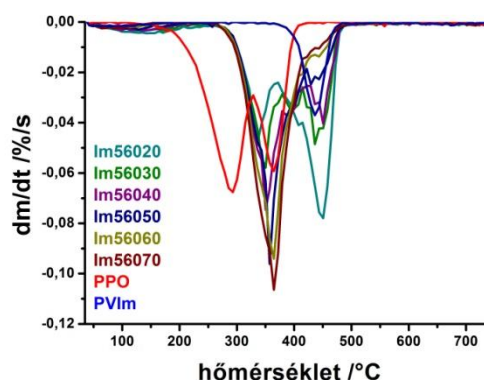
A táblázat első oszlopában itt is az oldószer eltávozásához tartozó hőmérsékletet mutattam be, ami jóval magasabb, mint az előző esetben, 150 °C felett következik be, bár már 100 °C környékén elkezdődik a lépcső. Tulajdonképpen a 10%-os bomlást ennek a szakasznak a végén éri el a polimer, ami jelen esetben 300 °C környékét jelent, tehát eddig tekinthetjük a polimert hőstabilnak. A görbék alapján az is látható, hogy ez a kotérháló egyetlen lépcsőben bomlik, amit a TGA görbe meredeksége és a DTGA görbén látható egyetlen csúcs mutat meg. A harmadik oszlopban e bomlási ponthoz tartozó legnagyobb

sebességhez tartozó értékeket tüntettem fel, itt a leggyorsabb a degradáció. A rendszerek a teljes bomlást 470 és 540 °C között érik el, azonban a degradáció nem teljes 3-4% szén maradék marad vissza a mintákból.

Végül a PPO 560-as mintasorozat eredményeit szeretném bemutatni.



21. ábra: A PVIm-l-PPO 560-as sorozat TGA görbéinek összehasonlítása



22. ábra: A PVIm-l-PPO 560-as sorozat DTGA görbéinek összehasonlítása

A görbék alapján táblázatba foglaltam az adatokat, amit a 10. táblázatban láthatunk. Itt már csak a visszamaradt hányadot jelöltem, a különböző bomlási százalékokat nem.

10. táblázat: A PVIm-l-PPO 560-as sorozat bomlására vonatkozó adatai

Minta neve	Oldószeresztés hőmérséklete /°C	10%-os bomláshoz tartozó T /°C	Első főszakasz inflexiós pontja /°C	Második főszakasz inflexiós pontja /°C	Visszamaradt hányad /%
Im56020	142	250	335	441	11,178
Im56030	127	271	348	436	11,400
Im56040	101	270	353	432	11,065
Im56050	128	264	357		10,822
Im56060	98	255	361		9,232
Im56070	83	249	366		8,545

Az ábrák és a táblázat adatai alapján különleges viselkedést figyelhetünk meg. A homopolimer PPO két lépésben bomlik, amelyek közül a második sebessége a nagyobb, míg a PVIm egyetlen lépésben degradálódik, jóval magasabb hőmérsékleten. A kopolimerek ezzel szemben különleges viselkedést mutatnak.

A szokásos viselkedés itt is megmutatkozik, azaz 80 és 150 °C között megtörténik az oldószerek eltávozása a rendszerből. Ezután azonban azt látjuk, főleg a differenciális

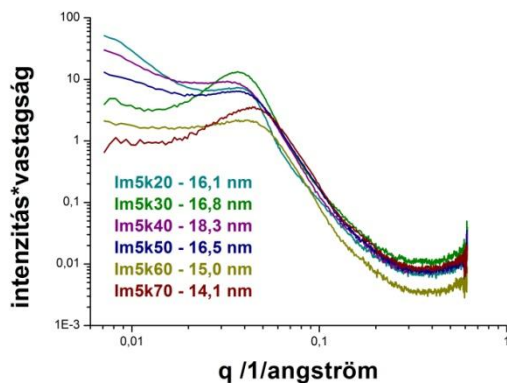
görbéken, hogy a PPO-ra vonatkozó első bomlási szakasz teljesen eltűnik a kopolimerekben. Ebből arra következtethetünk, hogy a két polimer közötti kémiai kapcsolat megváltoztatja a PPO bomlási sémáját. Az is látható, hogy a PVIm bomlására vonatkozó szakaszt csak nagy PVIm tartalom esetén látjuk, amikor a térhálósítószer kerül többségbe, akkor eltűnik ez a csúcs a görbékről. Ezzel együtt a TGA görbék meredekségéből, illetve a DTGA görbék csúcsának növekedéséből azt látjuk, hogy a térhálósítószer tartalom növekedésével nő a bomlási sebessége a PPO-nak és csökken a PVIm-nek, ami nagy térhálósítószer tartalom esetén el is tűnik teljesen. Ezek a kotérhálók körülbelül 250 °C-ig stabilak, utána kezdődik meg a degradációjuk. Itt is jellemző a visszamaradt szenes maradék, ami 8 és 11% közé esik.

Ez alapján tehát általánosan elmondható a TGA mérések eredményeiről, hogy a kotérhálók magas hőmérsékletig hőállóak, tehát e tulajdonságukat a későbbiekben ki lehet használni. Általánosságban igaz, hogy a bomlást megelőzi egy oldószervesztési szakasz, és a kotérhálók degradációja sosem teljes, mindig marad vissza néhány százaléknyi szenes maradék. A PEG és PIB térhálósítószeres esetében a bomlás egyetlen lépésben játszódik le, míg a PPO-s mintasorozatnál azt tapasztaltam, hogy bár a PPO két lépcsőben bomlanak, ennek első fázis eltűnik a kotérhálókban, de amíg a PVIm mennyisége nagy, addig ennek degradálódása is megjelenik a görbéken.

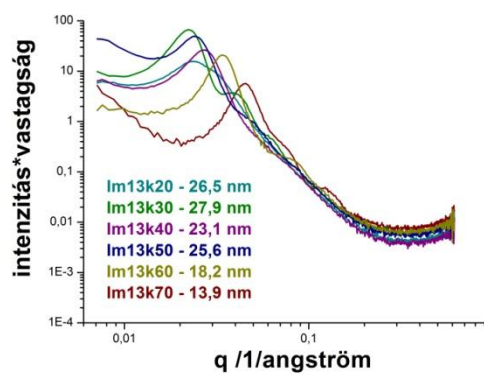
V.4 Kísszögű röntgenszórás eredmények értékelése

A DSC vizsgálatokból nyert eredmények alapján tudhatjuk, hogy a poli(*N*-vinilimidazol)-*l*-poliizobutilén amfifil kotérhálók fázisszeparációt mutatnak. A szerkezeti paraméterek az összetétel függvényében változnak. A SAXS görbék kiértékeléskor láthatjuk, hogy valamilyen szintű rövidtávú rendezettség figyelhető meg a szerkezetben. SAXS mérések során a szeparált nanomérettartományba eső fázisok mellett számos szimmetriaviszonnyról is képet kaphatunk.

A SAXS méréseket száraz mintákon végeztem el. A száraz állapotban felvett SAXS görbéket az 23-24. ábrán mutatom be.



23. ábra: A PVIm-l-PIB 5000-es sorozat SAXS görbéinek összehasonlítása. száraz minták esetén.



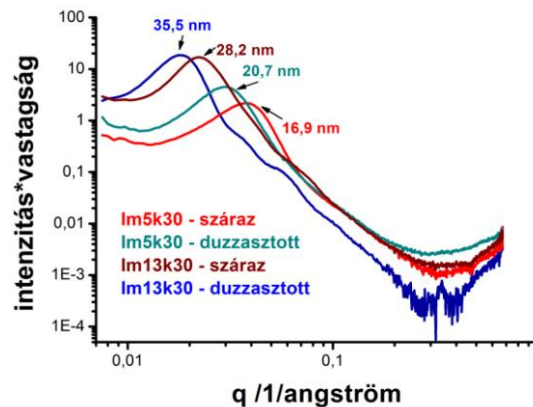
24. ábra: A PVIm-l-PIB 13000-es sorozat SAXS görbéinek összehasonlítása száraz minták esetén.

A vizsgálatnak alávetett amfifil kotérháló minták fázisszeparációra hajlamosak, melyeket a SAXS mérések is igazoltak, a fázisszeparáció tipikus távolsága a csúcs helyéből adódik. A korrelációs csúcsok a mintákban rövidtávú periodicitásra utalnak. A görbék jellegzetes korrelációs csúcsot, szórási maximumot mutatnak melyeknél a csúcs helye q^* , így a fázisok távolság a következő összefüggés alapján számolható:

$$d = \frac{2 * \pi}{q^*}$$

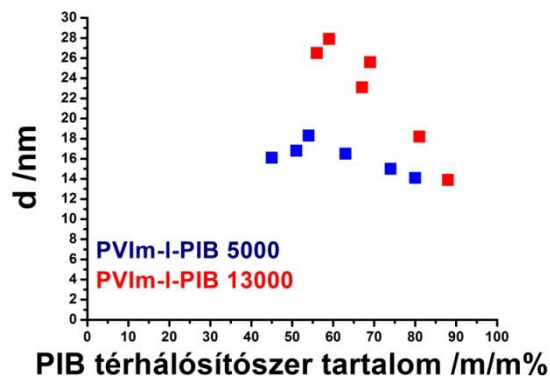
Tehát a szórási maximumokból kiszámítható a szórócentrumokhoz rendelt domének nagysága, azaz az átlagos doméntávolság értéke, mely a hidrofób PIB és a hidrofil PVIm. A PIB13k mintasorozatot alkotó mintáknál az első, nagyon intenzív csúcs után enyhe hullámmás figyelhető meg a SAXS görbéken, mely monodiszperz fázisok jelenlétére utal. A többrendű maximumok intenzitása, illetve a görbéken látható több lokális minimum arra utal, hogy a minta nagyon monodiszperz vagyis a fázisok méreteloszlása nagyon szűk. Ez a jelenség a kisebb molekulatömegű térhálósítószer alkotta mintasorozat görbéin nem figyelhető meg.

A duzzadt állapotú minták esetében más jellegű információhoz juthatunk, mivel vizes duzzasztás során csak a hidrofil PVIm fázist kíséri változás az oldószerrel való kölcsönhatása miatt. A duzzadt mintákat lezárt kapillárisba helyezve kerültek mérésre, hogy elkerüljük az esetleges száradás következtébe fellépő változásokat. A minták esetében a duzzadási tulajdonságokkal összhangban figyelhetőek meg változások. A száraz valamint a duzzadt állapotú mintákról felvett SAXS görbék a két mintasorozta egy-egy tagján mutatom be (25. ábra).



25. ábra: A PVIm-I-PIB sorozatok Im5k30, illetve Im13k30 jelzésű mintái esetén, a száraz és duzzadt kotérhálók SAXS felvételeinek összehasonlítása

A nagyobb fokú duzzadás során a szórési maximumok értéke változik. A minták duzzadása során a szórési kép változik, a maximumok eltolódnak, és egyben torzulás is fellép. A szórési maximumok a kisebb q értékek felé tolódnak, tehát nagyobb domének alakulnak ki, és kisfokú rendezettségcsökkenés tapasztalható. A görbékről, mind duzzadt mind száraz állapotban elmondható, hogy a kotérháló fázisszeparált szerkezeti jellegét megtartja mindkét állapotban. Száraz minták esetén az ismétlődő domének mérete 14-28 nm között változik összetételtől függően (26. ábra) és a szerkezetre periodicitás jellemző.



26. ábra: A kapott doménméretek ábrázolása a térhálósítószer tartalom függvényében

V.5 Duzzadási vizsgálatok

A polimer kotérhálók duzzadási tulajdonságai több paramétértől is függnnek. Ami általános elmondható, hogy minden térháló esetén van úgynevezett egyensúlyi duzzadási érték, ami azt jelenti, hogy a kotérháló csak bizonyos mennyiségű oldószert képes felvenni. A legfontosabb meghatározó tényezők a polimer-polimer és polimer-oldószer kölcsönhatás mértéke, a kotérhálók összetétele és ezzel együtt a keresztkötés sűrűsége.

A 6-10. táblázatokban a mért tömegeket és a belőlük számolt duzzadási fokokat mutatom be. A duzzadási fokot a kísérleti részben leírt képlettel számoltam.

11. táblázat: A PVIm-*l*-PEG (2k) mintasorozat egyensúlyi duzzadási fok értékei

Minta jele	PEG m/m%	Duzzadás THF-ben			Duzzadás vízben		
		Száraz tömeg /g	Duzzadt tömeg /g	Q /%	Száraz tömeg /g	Duzzadt tömeg /g	Q /%
Im2k20	35	0,0726	0,0841	16	0,0558	0,9754	1648
Im2k30	45	0,0600	0,0826	38	0,0581	0,6750	1062
Im2k40	50	0,0572	0,0944	65	0,0586	0,6073	936
Im2k50	63	0,0905	0,1821	101	0,0965	0,8055	735
Im2k60	76	0,0865	0,2206	155	0,0742	0,6342	755
Im2k70	88	0,0381	0,0986	159	0,0303	darabokban	

12. táblázat: A PVIm-*l*-PEG (750) mintasorozat egyensúlyi duzzadási fok értékei

Minta jele	PEG m/m%	Duzzadás THF-ben			Duzzadás vízben		
		Száraz tömeg /g	Duzzadt tömeg /g	Q /%	Száraz tömeg /g	Duzzadt tömeg /g	Q /%
Im75020	57	0,0693	0,1130	63	0,0630	0,0630	418
Im75030	61	0,0960	0,1699	77	0,0805	0,0805	399
Im75040	70	0,0957	0,1903	99	0,1124	0,1124	320
Im75050	77	0,0840	0,1686	101	0,0720	0,0720	245
Im75060	83	0,0743	0,1544	108	0,0665	0,0665	197
Im75070	89	0,1105	0,2504	127	0,1114	0,1114	188

13. táblázat: A PVIm-*l*-PIB (5k) mintasorozat egyensúlyi duzzadási fok értékei

Minta jele	PIB m/m%	Duzzadás THF-ben			Duzzadás vízben		
		Száraz tömeg /g	Duzzadt tömeg /g	Q /%	Száraz tömeg /g	Duzzadt tömeg /g	Q /%
Im5k20	45	0,0324	0,0398	23	0,0240	0,0422	76
Im5k30	51	0,0888	0,1243	40	0,0748	0,1022	37
Im5k40	54	0,1116	0,1637	47	0,1030	0,1380	34
Im5k50	63	0,0974	0,1621	66	0,0895	0,1044	17
Im5k60	74	0,0791	0,1559	97	0,0810	0,0864	7
Im5k70	80	0,0899	0,2630	193	0,0780	0,0822	5

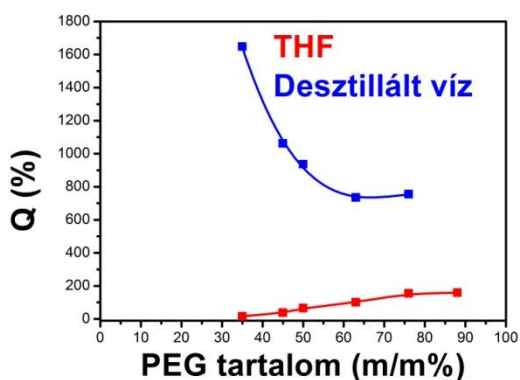
14. táblázat: A PVIm-*l*-PIB (13k) mintasorozat egyensúlyi duzzadási fok értékei

Minta jele	PIB m/m%	Duzzadás THF-ben			Duzzadás vízben		
		Száraz tömeg /g	Duzzadt tömeg /g	Q /%	Száraz tömeg /g	Duzzadt tömeg /g	Q /%
Im13k20	56	0,0255	0,0298	17	0,0492	0,0692	41
Im13k30	59	0,0362	0,0489	35	0,0305	0,0426	40
Im13k40	67	0,0667	0,1135	70	0,0583	0,0790	36
Im13k50	69	0,0585	0,1225	109	0,0646	0,0754	17
Im13k60	81	0,0511	0,1761	245	0,0866	0,0956	10
Im13k70	88	0,0677	0,4481	562	0,0808	0,0863	7

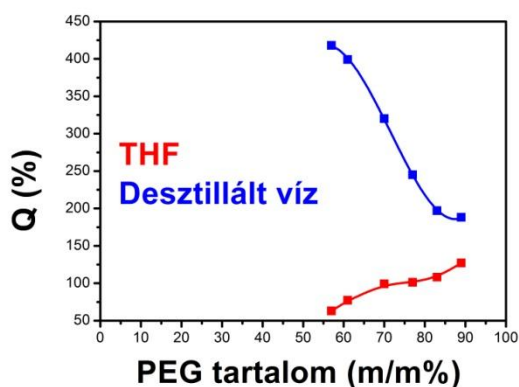
15. táblázat: A PVIm-*l*-PPO (560) mintasorozat egyensúlyi duzzadási fok értékei

Minta jele	PPO m/m%	Duzzadás THF-ben			Duzzadás vízben		
		Száraz tömeg /g	Duzzadt tömeg /g	Q /%	Száraz tömeg /g	Duzzadt tömeg /g	Q /%
Im56020	34	0,0431	0,0567	32	0,0566	0,1456	157
Im56030	52	0,0569	0,0875	54	0,0694	0,1390	100
Im56040	55	0,0452	0,0707	56	0,0750	0,1379	84
Im56050	67	0,0499	0,0851	71	0,0588	0,0945	61
Im56060	77	0,0596	0,1259	111	0,0477	0,0666	40
Im56070	78	0,0570	0,1803	216	0,0635	0,0867	37

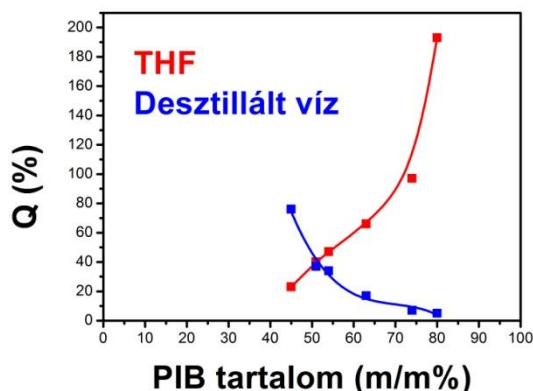
Az kapott eredmények alapján elkészítettem a duzzadási fok-összetétel grafikonokat, melyeket a 27-31. ábrákon mutatok be.



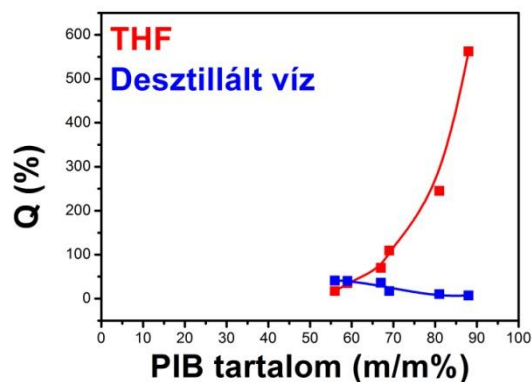
27. ábra: A PVIm-*l*-PEG 2000-es sorozat duzzadásfokának ábrázolása a térhálósítószer tartalom függvényében



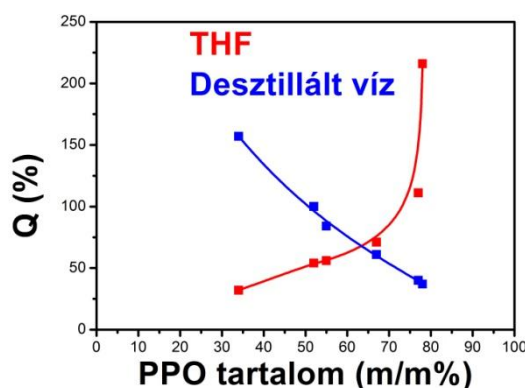
28. ábra: A PVIm-*l*-PEG 750-es sorozat duzzadásfokának ábrázolása a térhálósítószer tartalom függvényében



29. ábra: A PVIm-*l*-PIB 5000-es sorozat duzzadásfokának ábrázolása a térhálósítószer tartalom függvényében



30. ábra: A PVIm-*l*-PIB 13000-es sorozat duzzadásfokának ábrázolása a térhálósítószer tartalom függvényében



31. ábra: A PVIm-*l*-PPO 560-as sorozat duzzadásfokának ábrázolása a térhálósítószer tartalom függvényében

Az ábrákon jól látható, miszerint attól függően, hogy a komponensek mennyire hidrofil, vagy hidrofób jellegűek változik a polimerek duzzadási tulajdonsága, illetve ezt befolyásolja az összetétel is, ahogyan ez várható is. A duzzasztást éppen ezért mind a poláros vízben, mind az apoláros THF-ben elvégeztem, hogy meg tudjam mutatni a duzzadás tulajdonságfüggését. Ha a mintasorozatok közötti különbséget nézzük, akkor azt láthatjuk, hogy a PEG és PIB keresztkötők esetén ellentétes tendenciát látunk. Ennek oka, hogy PEG keresztkötő a PVIm-hez hasonlóan hidrofil, tehát inkább a vizet veszi fel, ebben duzzad sokkal erőteljesebben, mint az apoláris THF-ben. Ezzel szemben a PIB keresztkötő esetén, a hidrofóbicitás sokkal erősebb, ami azzal jár, hogy a duzzadás hangsúlyosabb lesz a THF esetén. A PVIm-*l*-PPO kotérhálók esetén a két eltérő filicitású komponens által kifejtett hatás közel egyező, ezért mindkét típusú oldószerben azonos mértékű duzzadást tapasztaltunk.

Amennyiben egy adott keresztkötő típuson belül vizsgáljuk a két különböző számátlag molekulatömeget azt látjuk, hogy a nagyobb molekulatömeg esetén a hidrofób hatás sokkal erőteljesebb, tehát a THF-ben való duzzadás jelentősebb. Ennek oka, hogy a nagyobb molekulatömegű keresztkötő hidrofil vagy hidrofób minősége sokkal erőteljesebben jelentkezik, mint a kis molekulatömegűé. Ezért a PEG-es esetben a 2000-es tömegnél sokkal erőteljesebb hidrofil karaktert látunk a molekula egészére, sokkal jobban segíti a vízfelvételt. Ugyanígy a PIB-es esetben a 13000-es molekulatömegű keresztkötő, szinte teljesen elnyomja a vízfelvételt, csak a hidrofób karakter jelentkezik. A PVIm-*l*-PPO minták esetében csak egyféle molekulatömegű PPO-t használtunk, ezért ilyenfajta következtetést nem tudunk levonni.

Adott mintasorozaton belül az összetétellel változnak a duzzadási tulajdonságok. A 2000-es molekulatömegű PEG mintasorozat esetén annyira erőteljes a PVIm-*l*-PEG kotérhálók duzzadása, hogy általában a polimer darabokra esett szét, összetöredezett a duzzasztás folyamán vízben. Látható, hogy általánosan nagynak mondható a duzzadásfok vízben és ehhez képest nagyon kicsinek a THF-ben. Természetesen a PEG mennyiségének növekedésével, csökken a vízben való oldhatóság és nő a THF-ben való, mivel valamennyivel kisebb a PEG molekula hidrofilitása, mint a PVIm molekuláé. A 750-es PEG térhálósítószer esetén a kisebb mértékben látható ez a tendencia. Maga a duzzadási képesség is jóval kisebb, mint a 2000-es PEG tartalmú kotérhálók esetében. Ezen kívül, ahogy nő a térhálósítószer mennyisége a kotérhálókban, egyre közelebb kerül a THF-ben és vízben kapott duzzadásfok mértéke.

A PVIm-*l*-PIB kotérhálók esetében azt látjuk az 5000-es sorozatnál, hogy kezdetben a PVIm hatása kiegyenlíti a PIB-ét, így inkább vízben duzzad jól a polimer. Ennek okát

megtalálhatjuk az összetételben, ugyanis a két elágazás közti PVIm tömege összemérhető a PIB molekulatömegével, így a két hatás verseng egymással és a PVIm hidrofilitása erősebben hat. Ahogy a PIB mennyisége nő a kotérhálóban elnyomja a PVIm hidrophil jellegét és már inkább a PIB hidrofóbicitása lesz a meghatározó. Így a duzzadás a THF-ben lesz jelentős. A 13000-es PIB-et tartalmazó kotérháló sorozat esetén, mivel a térhálósítószer molekulatömege nagy, ez szinte teljesen elnyomja a PVIm hidrophil tulajdonságát. Mivel a két elágazás közötti PVIm átlagos molekulatömege jóval kisebb, mint a PIB molekulatömege, így ennek a hatása nem lesz jelentős. Éppen ezért ezek a kotérhálók inkább THF-ben duzzadnak, és ehhez képest a vízben való duzzadásuk nem jelentős. Ahogy nő a keresztkötő tartalom, egyre erőteljesebb ez a hatás, így egyre nagyobb a duzzadási fok THF-ben és egyre kisebb vízben.

A PVIm-*l*-PPO minták esetén azt látjuk, hogy a két hatás közel megegyezik, mert a legkisebb keresztkötő tartalom esetén a vízben mért duzzadásfok nagyjából megegyezik a legnagyobb keresztkötő tartalomnál mért THF-ben való duzzadásfokkal. A tendencia jól megfigyelhető, és nagyjából a 70%-os összetételig inkább vízben, utána inkább THF-ben duzzadnak jól a kotérhálók.

VI. Összefoglalás

Ahogy az a dolgozatomból is kitűnik, a hidrofil és hidrofób polimer láncokból felépülő amfifil kotérhálók, fontos kutatási területet képviselnek, ugyanis különleges szerkezeti, termikus és duzzadási viselkedéssel rendelkeznek. Munkám célja poli(*N*-vinil-imidazol) alapú amfifil kotérhálók előállítása, különböző minőségű és molekulatömegű térhálósítószerrel felhasználásával, illetve a kapott polimerek tulajdonságainak vizsgálata volt.

A kotérhálókat makromonomer módszerrel állítottam elő, ahol poli(izobutilén) (számtlag molekulatömeg: 5000, 13000), poli(etilén-glikol) (számtlag molekulatömeg: 2000, 750) és poli(propilén-oxid) (számtlag molekulatömeg: 560) térhálósítószereket alkalmaztam. A kísérletek során öt sorozatot készítettem a mintákból, egy sorozaton belül csak a térhálósítószer és a PVIm arányát változtatva, hogy különböző összetételű kotérhálókat kapjak. Az el nem reagált vegyületek eltávolítása után a polimerek pontos összetételét elemáanalízissel állapítottam meg. A további vizsgálatokban a kapott új anyagok termikus, szerkezeti és duzzadási sajátságait vizsgáltam meg. A mérések kiértékelése során azt tapasztaltam, hogy az előállított kotérhálók nem azonosan viselkednek, ami a térhálósítószer minőségével és mennyiségével is kapcsolatba hozható volt. A szerkezeti elemzés alapján nanofázis mérettartományban elegyedő és nem, vagy csak részlegesen elegyedő szerkezeteket is sikerült létrehozni. A PIB sorozatok SAXS vizsgálata azt is megmutatta, hogy nem elegyedő rendszerekben lehetőség van a fázisok nagyságának mérésére is. A duzzadási viselkedések vizsgálata során kiderült, hogy mind poláros, mind apoláros oldószerben duzzaszthatóak ezek a kotérhálók, erre azonban erőteljes befolyással van a térhálósítószer filicitása. A termikus mérések egyrészt a szerkezet megállapításában játszottak fontos szerepet, illetve megállapítottam, hogy a kotérhálók jó hőtürésí tulajdonságokkal rendelkeznek, és bomlási folyamataik milyenségéről is következtetést tudtam levonni.

Összegezve elmondható, hogy a PVIm alapú amfifil kotérháló sorozatok szintézise sikeres volt. Tulajdonságaikat és szerkezetüket széleskörűen igyekeztem vizsgálni, így összetételüket, termikus tulajdonságaikat, duzzadási viselkedésüket és szerkezetüket kutattam. Igazoltam, hogy a térhálósítószer minősége hatással van a tulajdonságokra, illetve azok az összetétellel is változnak.

VII. Irodalomjegyzék

- [1] Erdődi, G; Kennedy, J. P.; *Prog. Polym. Sci.* **2006** 31 1–18
- [2] Rikkou-Kalourkoti, M.; Patrickios, C. S.; Georgiou, T. K.; *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, **2012** 6 293-308
- [3] Mespouille, L.; Hedrick, J. L.; Dubois, P.; *Soft Matter*, **2009** 5 4878–4892
- [4] Hensle, E. M.; Tobis, J.; Tiller, J. C.; Bannwarth, W.; *J. Fluorine Chem.* **2008** 129 968–973
- [5] Brown, G. O.; Bergquist, C.; Ferm, P.; Wooley, K. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005** 127 11238-11239
- [6] Pizarro G. C., Marambio, O.G.; Henríque, C. M. G.; Vallejos, M. S.; Geckeler, K. E.;
Articel in press
- [7] Gudipati, C. S.; Finlay, J. A.; Callow, J. A.; Callow, M. E.; Wooley, K. L.; *Langmuir* **2005** 21 3044-3053
- [8] Kennedy, J. P.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005** 43 2951–2963
- [9] Du Prez, F. E.; Goethals, E. J.; Schue, R.; Qariouh, H.; Schue, F.; *Polym. Int.* **1998** 46 117-125
- [10] Reyntjens, W. G.; Jonckheere, L.E.; Goethals, E. J.; *Macromol. Rapid Commun.* **2002** 23 282-285
- [11] Fodor Csaba doktori disszertációja
- [12] Doura, M.; Naka, Y.; Aota, H.; Matsumoto, A.; *Macromolecules* **2003** 36 8477-8482
- [13] Shiho, H.; DeSimone, J. M.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000** 38 3783–3790
- [14] Guan, Y.; Jiang, W.; Zhang, W.; Wan, G.; Peng, Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2002** 85 351–357
- [15] Guan, Y.; Ding, X.; Zhang, W.; Wan, G.; Peng, Y.; *Macromol. Chem. Phys.* **2002** 203 900-908

- [16] Ndoni, S.; Vigild, M. E.; Berg, R. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003** 125 13366-13367
- [17] Stupp, S.I.; LeBonheur, V.; Walker, K.; Li, L. S.; Huggins, K. E.; Keser, M.; Amstutz, A.; *Science* **1997** 276 384-389
- [18] Schulte, L.; Grydgaard, A.; Jakobsen, M. R.; Szewczykowski, P. P.; Guo, F.; Vigild, M. E.; Berg, R. H.; Ndoni, S.; *Polymer* **2011** 52 422-429
- [19] Krasia, T.C.; Patrickios, C. S.; *Macromolecules* **2006** 39 2467-2473
- [20] Ilavsky, M.; Ulmer, H. W.; te Nijenhuis, K.; Mijs, W. J.; *Eur. Polym. J.* **2001** 37 887-896
- [21] Girard-Reydet, E.; Sovignon, A.; Pascault, J.-P.; Hoppe, C. E.; Galante, M. J.; Oyanguren, P. A.; Williams, R. J. J.; *Macromol. Chem. Phys.* **2002** 203 947-952
- [22] Hadjikyriacou, S.; Faust, R.; *Macromolecules* 1996 29 5261-5267
- [23] Simmons, M. R.; Yamasaki, E. N.; Patrickios C. S.; *Macromolecules* **2000** 33 3176-3179
- [24] Delerba, M.; Ebdun, J. R.; Rimmer, S.; *Macromol. Rapid Commun.* **1997** 18 723-728
- [25] Erdődi, G.; Iván, B.; *Chem. Mater.* **2004** 16 959-962
- [26] Tanghe, L. M.; Goethals, E. J.; Du Prez, F.; *Polym. Int.* **2003** 52191–197
- [27] Kurian, P.; Kennedy, J. P.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002** 40 3093-3102
- [28] Szabó Ákos, Iván Béla kézirat
- [29] Kali Gergely doktori disszertáció
- [30] Scherble, J.; Thomann, R.; Iván, B.; Mülhaupt, R.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phy.* **2001** 39 1429-1436
- [31] Sun, Y.; Rimmer, S.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005** 44 8621-8625
- [32] Iván, B.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Johannsen, I.; Kops, J.; *Macromolecules* **2001** 34 1579-1585
- [33] Haraszti, M.; Tóth, E.; Iván, B.; *Chem. Mater.* **2006** 18 4952-4958
- [34] Park, D.; Keszler, B.; Galiatsatos, V.; Kennedy, J. P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1997** 66 901–910

- [35] Blezer , R.; Lindhout, T.; Keszler, B.; Kennedy, J. P.; *Polym. Bull.* **1995** 34 101-107
- [36] Alexandre, E.; Schmitt, B.; Boudjema, K.; Merrill, E. W.; Lutz, P. J.; *Macromol. Biosci.* **2004** 4 639–648
- [37] Gadkari, A.; Kennedy, J. P.; Kory, M. M.; Ely, D. L.; *Polym. Bull.* **1989** 22 25-32
- [38] Mezey Péter doktori disszertáció
- [39] Du, H.; Xu, G. Q.; Chin, W.S.; *Chem. Mater.* **2002** 14 4473-4479
- [40] Scherble, J.; Thomann, R.; Iván, B.; Mülhaupt, R.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phy.* **2001** 39 1429-1436
- [41] Luo, C.; Zhang, Y.; Zeng, X.; Zeng, Y.; Wang, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005** 288 444–448
- [42] Kim, S. H.; Ahn, S. Y.; Kwak S. Y.; *Appl. Catal., B* **2008** 79 296–305
- [43] Yuwono, A. H.; Liu, B.; Xue, J.; Wang, J.; Elim, H. I.; Ji, W.; Li, Y.; White, T. J.; *J. Mater Chem.* **2004** 14 2978–2987
- [44] Christodoulakis, K. E.; Palioura, D.; Anastasiadis, S. H.; Vamvakaki, M.; *Top Catal* **2009** 52 394–411
- [45] Haigh, R.; Fullwood, N.; Rimmer, S.; *Biomaterials* **2002** 23 3509–3516
- [46] Nicolson, P. C.; Vogt, J.; *Biomaterials* **2001** 22 3273–3283
- [47] Tanahashi, K.; Jo, S.; Mikos, A. G.; *Biomacromolecules* **2002** 3 1030-1037
- [48] Jo, S.; Shin, H.; Mikos, A. G.; *Biomacromolecules* **2001** 2 255-261
- [49] Keszler, B.; Kennedy, J. P.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994** 32 3153-3160
- [50] He, S.; Yaszemski, M. J.; Yasko, A. W.; Engel, P. S.; Mikos, A. G.; *Biomaterials* **2000** 21 2389-2394
- [51] Kennedy, J. P.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005** 43 2951–2963
- [52] Kennedy, J. P.; Fenyvesi, Gy.; Levy, R. P.; Rosenthal, K. S.; *Macromol. Symp.* **2001** 172 56-66

- [53] Isayeva, I. S.; Yankovski, S. A.; Kennedy, J. P; *Polym. Bull.* **2002** 48 475–482
- [54] Keszler, B.; Kennedy, J. P.; Mackey, P. W.; *J. Controlled Release* **1993** 25 115- 121
- [55] Kennedy, J. P.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005** 43 2951–2963
- [56] Yu, H.; Grainger, D. W.;. *J. Controlled Release* **1995** 34 117-127
- [57] Fodor, Cs.; Kali, G.; Iván, B.; *Macromolecules* **2011** 44 4496–4502
- [58] Fodor, Cs.; Iván, B.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011** 49 4729–4734

VIII. Függelék

F1. táblázat: A PVIm-*l*-PEG (2k) mintasorozat előállításának bemérési adatai

Minta jele	Elméleti összetétel		VIm			PEGDMA		AIBN	AIBN törzsoldat	EtOH
	PEG m/m%	PVIm m/m%	m (g)	n (mol)	V (ml)	m (g)	n (mol)	n (mol)	V (ml)	V (ml)
Im2k20	20	80	1,6000	$1,70 \cdot 10^{-2}$	1,540	0,4000	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$5,05 \cdot 10^{-5}$	2,3676	2,092
Im2k30	30	70	1,4000	$1,49 \cdot 10^{-2}$	1,347	0,6000	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$3,93 \cdot 10^{-5}$	1,8429	2,810
Im2k40	40	60	1,2000	$1,27 \cdot 10^{-2}$	1,155	0,8000	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$2,95 \cdot 10^{-5}$	1,3839	3,461
Im2k50	50	50	1,0000	$1,06 \cdot 10^{-2}$	0,962	1,0000	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$2,11 \cdot 10^{-5}$	0,9905	4,047
Im2k60	60	40	0,8000	$8,50 \cdot 10^{-3}$	0,770	1,2000	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-5}$	0,6627	4,567
Im2k70	70	30	0,6000	$6,73 \cdot 10^{-3}$	0,577	1,4000	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$8,55 \cdot 10^{-6}$	0,4006	5,022

F2. táblázat: A PVIm-*l*-PEG (750) mintasorozat előállításának bemérési adatai

Minta jele	Elméleti összetétel		VIm			PEGDMA		AIBN	AIBN törzsoldat	EtOH
	PEG m/m%	PVIm m/m%	m (g)	n (mol)	V (ml)	m (g)	n (mol)	n (mol)	V (ml)	V (ml)
Im75020	20	80	1,6000	$1,70 \cdot 10^{-2}$	1,540	0,4000	$5,33 \cdot 10^{-4}$	$5,25 \cdot 10^{-5}$	2,4603	2,000
Im75030	30	70	1,4000	$1,49 \cdot 10^{-2}$	1,347	0,6000	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$4,19 \cdot 10^{-5}$	1,9664	2,686
Im75040	40	60	1,2000	$1,27 \cdot 10^{-2}$	1,155	0,8000	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$3,26 \cdot 10^{-5}$	1,5278	3,317
Im75050	50	50	1,0000	$1,06 \cdot 10^{-2}$	0,962	1,0000	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-5}$	1,1445	3,893
Im75060	60	40	0,8000	$8,50 \cdot 10^{-3}$	0,770	1,2000	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	0,8164	4,414
Im75070	70	30	0,6000	$6,73 \cdot 10^{-3}$	0,577	1,4000	$1,87 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$	0,5436	4,879

F3. táblázat: A PVIm-*l*-PIB (5k) mintasorozat előállításának bemérési adatai

Minta jele	Elméleti összetétel		VIm			PIBDMA		AIBN	AIBN törzsoldat	THF
	PIB m/m%	PVIm m/m%	m (g)	n (mol)	V (ml)	m (g)	n (mol)	n (mol)	V (ml)	V (ml)
Im5k20	20	80	1,6000	$1,70 \cdot 10^{-2}$	1,540	0,4000	$8,00 \cdot 10^{-5}$	$4,98 \cdot 10^{-5}$	2,3347	2,125
Im5k30	30	70	1,4000	$1,49 \cdot 10^{-2}$	1,347	0,6000	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$3,84 \cdot 10^{-5}$	1,7995	2,853
Im5k40	40	60	1,2000	$1,27 \cdot 10^{-2}$	1,155	0,8000	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$2,85 \cdot 10^{-5}$	1,3339	3,511
Im5k50	50	50	1,0000	$1,06 \cdot 10^{-2}$	0,962	1,0000	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	0,9378	4,100
Im5k60	60	40	0,8000	$8,50 \cdot 10^{-3}$	0,770	1,2000	$2,40 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,6113	4,619
Im5k70	70	30	0,6000	$6,73 \cdot 10^{-3}$	0,577	1,4000	$2,80 \cdot 10^{-4}$	$7,56 \cdot 10^{-6}$	0,3544	5,068

F4. táblázat: A PVIm-*l*-PIB (13k) mintasorozat előállításának bemérési adatai

Minta jele	Elméleti összetétel		VIm			PIBDMA		AIBN	AIBN törzsoldat	THF
	PIB m/m%	PVIm m/m%	m (g)	n (mol)	V (ml)	m (g)	n (mol)	n (mol)	V (ml)	V (ml)
Im13k20	20	80	1,6000	$1,70 \cdot 10^{-2}$	1,540	0,4000	$3,08 \cdot 10^{-5}$	$4,95 \cdot 10^{-5}$	2,3213	2,139
Im13k30	30	70	1,4000	$1,49 \cdot 10^{-2}$	1,347	0,6000	$4,62 \cdot 10^{-5}$	$3,80 \cdot 10^{-5}$	1,7818	2,871
Im13k40	40	60	1,2000	$1,27 \cdot 10^{-2}$	1,155	0,8000	$6,15 \cdot 10^{-5}$	$2,80 \cdot 10^{-5}$	1,3136	3,531
Im13k50	50	50	1,0000	$1,06 \cdot 10^{-2}$	0,962	1,0000	$7,69 \cdot 10^{-5}$	$1,96 \cdot 10^{-5}$	0,9166	4,121
Im13k60	60	40	0,8000	$8,50 \cdot 10^{-3}$	0,770	1,2000	$9,23 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$	0,5908	4,639
Im13k70	70	30	0,6000	$6,73 \cdot 10^{-3}$	0,577	1,4000	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$7,18 \cdot 10^{-6}$	0,3363	5,086

F5. táblázat: A PVIm-*l*-PPO (560) mintasorozat előállításának bemérési adatai

Minta jele	Elméleti összetétel		VIm			PPODMA			AIBN	AIBN törzsoldat	EtOH
	PPO m/m%	PVIm m/m%	m (g)	n (mol)	V (ml)	m (g)	n (mol)	V(ml)	n (mol)	V (ml)	V (ml)
Im56020	20	80	0,8000	$8,50 \cdot 10^{-3}$	0,770	0,2000	$3,57 \cdot 10^{-4}$	0,198	$3,21 \cdot 10^{-5}$	0,804	0,728
Im56030	30	70	0,7000	$7,44 \cdot 10^{-3}$	0,674	0,3000	$5,36 \cdot 10^{-4}$	0,297	$2,60 \cdot 10^{-5}$	0,651	0,878
Im56040	40	60	0,6000	$6,37 \cdot 10^{-3}$	0,577	0,4000	$7,14 \cdot 10^{-4}$	0,396	$2,06 \cdot 10^{-5}$	0,515	1,012
Im56050	50	50	0,5000	$5,31 \cdot 10^{-3}$	0,481	0,5000	$8,93 \cdot 10^{-4}$	0,495	$1,58 \cdot 10^{-5}$	0,394	1,129
Im56060	60	40	0,4000	$4,25 \cdot 10^{-3}$	0,385	0,6000	$1,07 \cdot 10^{-3}$	0,594	$1,16 \cdot 10^{-5}$	0,290	1,231
Im56070	70	30	0,3000	$3,19 \cdot 10^{-3}$	0,289	0,7000	$1,25 \cdot 10^{-3}$	0,693	$8,07 \cdot 10^{-6}$	0,202	1,316

F6. táblázat: A PVIm-*l*-PEG (2k) mintasorozat extrakciós eredményei

Minta jele	Oldható rész tömege a közös oldószerben	
	Tömeg (g)	Mennyiség (%)
Im2k20	0,3450	24,50
Im2k30	0,1878	13,76
Im2k40	0,1749	12,91
Im2k50	0,3097	22,02
Im2k60	0,5852	35,17
Im2k70	0,5907	62,32

F7. táblázat: A PVIm-*l*-PEG (750) mintasorozat extrakciós eredményei

Minta jele	Oldható rész tömege a közös oldószerben	
	Tömeg (g)	Mennyiség (%)
Im75020	0,3450	24,50
Im75030	0,1878	13,76
Im75040	0,1749	12,91
Im75050	0,3097	22,02
Im75060	0,5852	35,17
Im75070	0,5907	62,32

F8. táblázat: A PVIm-*l*-PIB (5k) mintasorozat extrakciós eredményei

Minta jele	Oldható rész tömege				Összes extraktum	
	apoláros oldószer		poláros oldószer			
	tömeg (g)	mennyiség (%)	tömeg (g)	mennyiség (%)	tömeg (g)	mennyiség (%)
Im5k20	0,0054	0,4528	0,6487	54,39	0,6541	54,84
Im5k30	0,0067	0,4374	0,3867	25,24	0,3934	25,68
Im5k40	0,0136	0,7895	0,1	5,805	0,1136	6,594
Im5k50	0,0252	1,454	0,0436	2,516	0,0688	3,971
Im5k60	0,0264	1,639	0,0092	0,5710	0,0356	2,210
Im5k70	0,0171	1,103	0,0054	0,3483	0,0225	1,451

F9. táblázat: A PVIm-*l*-PIB (13k) mintasorozat extrakciós eredményei

Minta jele	Oldható rész tömege				Összes extraktum	
	apoláros oldószer		poláros oldószer			
	tömeg (g)	mennyiség (%)	tömeg (g)	mennyiség (%)	tömeg (g)	mennyiség (%)
Im13k20	0,0129	1,656	0,4858	62,38	0,4987	64,03
Im13k30	0,0395	3,605	0,3083	28,14	0,3478	31,74
Im13k40	0,1149	9,913	0,1004	8,662	0,2153	18,57
Im13k50	0,1143	9,084	0,0045	0,3576	0,1188	9,44
Im13k60	0,1656	14,94	0,0043	0,3880	0,1699	15,33
Im13k70	0,2522	22,71	0,0090	0,8103	0,2612	23,52