



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

Alakmemória poli(*N*-izopropil-akrilamid) hidrogélekben

TDK dolgozat

Készítette:

Sári Gréta

Vegyészmérnöki szak (BSc)

Műanyag, textil és anyagtudományi specializáció

Témavezető:

Dr. Szilágyi András Ferenc

Egyetemi docens

BME Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék,
Lágy Anyagok Kutatócsoport

Konzulens:

Solti Katalin

PhD hallgató

BME Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék,
Lágy Anyagok Kutatócsoport



SOFT MATTERS
GROUP

2014

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom *Dr. Szilágyi Andrásnak*, témavezető tanáromnak, aki mindvégig figyelemmel kísérte munkámat, valamint tanácsaival segítette dolgozatom elkészülését.

Köszönöm továbbá *Solti Katalin* PhD hallgatónak, aki segítségemre volt eredményeim kiértékelésében. Szeretném megemlíteni a Lágyszervezet Kutatócsoport többi hallgatóját és dolgozóját is, akik mellett minden nap egy barátságos és segítőkész munkakörnyezetben dolgozhattam.

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés.....	5
2	Irodalmi áttekintés.....	6
2.1	Polimer gélek.....	6
2.1.1	Polimer gélek csoportosítása	6
2.2	Polimer gélek jellemzésére szolgáló alapmennyiségek.....	7
2.2.1	Térhálósági fok és duzzadásfok	7
2.2.2	Mechanikai tulajdonságok.....	8
2.3	Alakmemória.....	9
2.3.1	Alakmemória definiálása, típusai	9
2.3.2	Alakmemória meghatározásának lehetőségei.....	11
2.4	Alakmemóriát mutató polimerek.....	13
2.4.1	Hőmérsékletérzékeny alakemlékező polimerek	13
2.4.2	Fényérzékeny alakemlékező polimerek.....	14
2.4.3	Oldószer-érzékeny alakemlékező polimerek.....	14
2.4.4	Alakmemóriát mutató polimerek felhasználása	15
2.5	Alakmemóriát mutató polimer gélek.....	16
2.6	PNIPAAm-Laponite tartalmú nanokompozit hidrogélek.....	17
2.6.1	Poli(<i>N</i> -izopropil-akrilamid).....	18
2.6.2	Laponite agyagásvány	20
2.6.3	A poli(<i>N</i> -izopropil-akrilamid) alapú NC hidrogél.....	22
3	Célkitűzés.....	24
4	Kísérleti rész.....	25
4.1	Felhasznált anyagok	25
4.2	Preparatív munka.....	25
4.2.1	PNIPAAm-Laponite hidrogélek előállítása.....	25
4.2.2	PNIPAAm-BAAm kémiai gélek előállítása	27
4.2.3	PNIPAAm polimer előállítása az FTIR méréshez.....	28
4.3	Laponite agyagásvány jellemzése	28
4.3.1	Fajlagos felület meghatározása BET módszerrel	28
4.3.2	Laponite agyagásványok (XLG és XLS) és PNIPAAm nanokompozit gélek jellemzése röntgendiffrakciós módszerrel [XRD].....	28
4.3.3	Laponite agyagásványok (XLG és XLS) és PNIPAAm nanokompozit gélek vizsgálata infravörös spektroszkópiás módszerrel [FTIR]	29

4.4	A PNIPAAm-Laponite gélek mechanikai vizsgálata	29
4.4.1	Rugalmassági modulus mérése.....	29
4.4.2	Szakítóvizsgálat.....	29
4.5	A PNIPAAm-Laponite gélek oldószer-indukált alakmemóriás viselkedésének igazolása ...	30
4.5.1	A gélek duzzadásfokának vizsgálata acetonitril-víz és DMSO-víz elegyekben.....	30
4.5.2	A gélek alakmemóriás tulajdonságainak jellemzése	31
5	Eredmények.....	32
5.1	Laponite agyagásvány jellemzése	32
5.1.1	Fajlagos felület meghatározása BET módszerrel	32
5.1.2	Laponite agyagásványok (XLG és XLS) és PNIPAAm nanokompozit gélek jellemzése röntgendiffrakciós módszerrel [XRD].....	32
5.1.3	Laponite agyagásványok (XLG és XLS) és PNIPAAm nanokompozit gélek vizsgálata infravörös spektroszkópiás módszerrel [FTIR]	34
5.2	A PNIPAAm-Laponite gélek mechanikai vizsgálata	36
5.3	A PNIPAAm-Laponite gélek oldószer-indukált alakmemóriás viselkedésének igazolása ...	38
5.3.1	A gélek duzzadásfokának vizsgálata acetonitril-víz és DMSO-víz elegyekben.....	38
5.3.2	A gélek alakmemóriás tulajdonságainak jellemzése szögmérés alapján	41
6	Összefoglalás.....	45
7	Irodalomjegyzék.....	46

1 Bevezetés

Napjainkban a tudomány számos területén előtérbe kerültek a polimer hidrogélekkel kapcsolatos kutatások. Ezek az anyagok a megfelelően megválasztott polimerváz esetén intelligens tulajdonságokkal rendelkezhetnek, vagyis bizonyos környezeti paraméterek (pH, hőmérséklet, mágneses- és elektromos tér, ionerősség, fény) kismértékű megváltozására állapotuk ugrásszerű megváltoztatásával válaszolnak. Az intelligens hidrogélek felhasználási lehetőségei, főként az orvosbiológia területén, igen széleskörűek. Magas víztartalmuknak és biokompatibilitásuknak köszönhetően kiválóan alkalmazhatóak mesterséges szövetek, bioszenzorok és szabályozott hatóanyag leadó rendszerek előállítására. [1]

Az intelligens polimer gélek egy különleges csoportját alkotják az alakmemóriával rendelkező rendszerek, melyek a környezeti paraméterek megváltozására makroszkopikus alakváltozással reagálnak, vagyis képesek előre meghatározott módon megváltoztatni az alakjukat. Polimer gélek esetén a folyamat kiváltó oka általában a hőmérséklet megváltozása, de a kívánt eredmény más környezeti tényezők (pl. oldószer, fény) befolyásolásával is elérhető. [2-3]

Bár az alakmemóriás gélek felhasználás szempontjából rengeteg lehetőséget hordoznak magukban, az irodalomban kevés adat található róluk. Jelenleg alapkutatások folynak a jelenség felderítésére, konkrét gyakorlati alkalmazásról még nem beszélhetünk. Dolgozatomban egy olyan alakemlékező hidrogélről lesz szó, melynek alakmemóriás tulajdonságairól ismereteim szerint még nem született tudományos publikáció.

Kutatómunkám során a szintetikus hektorittal (Laponite XLG és XLS típusú agyagásvány) térhálósított poli(*N*-izopropil-akrilamid) alapú hidrogélek oldószer indukált alakemlékező tulajdonságaival foglalkoztam. Vizsgáltam a gélek duzzadásfokát különböző acetonitril-víz és DMSO-víz elegyekben, majd a megfelelő oldószerkeverégek kiválasztása után nyomon követtem a különböző összetételű gélek oldószer indukált alakemlékező viselkedését és az agyagásvány tartalom függvényében jellemeztem az alakmemória teljességét.

2 Irodalmi áttekintés

2.1 Polimer gélek

A gélek összefüggő vázszerkezettel rendelkező kohezív kolloid rendszerek, melyekben a vázalkotó komponens a diszperz rész, a vázszerkezetet kitöltő komponens pedig a diszperziós közeg. A váz felépítésében kolloid részecskék, felületaktív anyagok és polimer láncok is részt vehetnek. Ez utóbbi anyagokat polimer géleknek nevezzük. [4-5]

A polimer gélek tehát polimer láncokból felépülő, térhálós szerkezetű rendszerek, melyek a térháló láncai között nagymennyiségű folyadékot képesek megkötni. A háromdimenziós vázszerkezetnek köszönhetően ezek az anyagok a szilárd halmazállapotra jellemző deformálhatósággal és mechanikai stabilitással rendelkeznek. Különlegességük abban rejlik, hogy az alakállandóságuk nagy mennyiségű folyadék (akár több mint 90 %) jelenléte esetén sem szűnik meg. A duzzasztószer minősége alapján beszélhetünk víz által duzzasztott hidrogégelekről és szerves oldószert tartalmazó organogégelekről. [4-7]

A megfelelő polimer váz kiválasztásával a gélek úgynevezett intelligens sajátságokkal ruházhatók fel. A polimer géleknek azon csoportját, melyek közvetlen környezetük fizikai illetve kémia állapotának egy vagy több jellemzőjét érzékelik, e jeleket feldolgozzák, majd pedig ezekre, állapotuk jelentős megváltoztatásával, gyors és egyértelmű választ adnak, „intelligens” géleknek nevezzük. Napjainkban az intelligens anyagok rendkívül nagy népszerűségnek örvendenek, felhasználásuk pedig igen sokrétű. Az intelligens hidrogéleket biokompatibilitásuknak és magas víztartalmuknak köszönhetően sikerrel alkalmazzák az orvosi biológia területein, például szabályozott hatóanyag leadórendszerek és bioszenzorok előállításához. [1]

2.1.1 Polimer gélek csoportosítása

A polimer gélek tulajdonságait alapvetően meghatározzák a polimer láncok között fellépő kölcsönhatások. Attól függően, hogy a polimer gél vázát milyen jellegű erők tartják össze, beszélhetünk fizikai, illetve kémiai polimer gélekről. [4-5]

Bármely folyamat, ami kedvez a polimer láncok ideiglenes összekapcsolódásának, fizikai géleket eredményezhet. A fizikai térhálós szerkezet létrejöhet másodrendű kötések kialakulása révén, melyek a polimer lánc minőségétől függően lehetnek hidrogén-hidak, Coulomb erők, Van der Waals kölcsönhatások vagy komplex képzés. Ezen kívül fontos szerepük van a lánchurkolódásokból és a szegmensrészek összekristályosodásából

származó hálópontoknak is. A fizikai hálópontok természetüknél fogva nem stabilak, helyük fluktuál, így a gélek vázszerkezete hőmérsékletemelés hatására könnyen felbomolhat. Fizikai polimer géleket legkönnyebben oldatukból hűtéssel vagy töményítéssel állíthatunk elő. Így készül például az étkezési zselatin. [4-5]

A kémiai polimer gélekben a háromdimenziós vázszerkezetet elsőrendű kovalens keresztkötések tartják össze. A létrejövő kötések erős és hosszú élettartamú kapcsolatot eredményeznek, melyek csak kémiai úton bonthatóak fel. A kémiai térháló többféleképpen alakulhat ki. Az egyik lehetőség, hogy a már meglévő polimert vagy polimereket utólagos térhálósítással kötjük össze a megfelelő többfunkciós keresztkötő molekula segítségével (pl. poli(vinil-alkohol) keresztkötése glutáraldehiddel), a másik lehetőség pedig az, hogy a monomerek polimerizációját a keresztkötő molekula jelenlétében hajtjuk végre (pl. poli(*N*-izopropil-akrilamid) gélek előállítás). Utóbbi esetben a polimer láncok létrejötte és a hálópontok kiépülése egy időben történik. [4-5, 8]

Léteznek olyan rendszerek is, melyek mind a fizikai, mind a kémiai gélek kategóriájába is besorolhatók. Ezek közül a legismertebbek az interpenetrációs [IPN] és a topológiai gélek. Míg az IPN rendszerekben a háromdimenziós szerkezetet két egymásba hatoló térháló alakítja ki [9], addig a topológiai géleket a polimer láncra felfűzött ciklodextrin gyűrűk tartják össze. [10]

2.2 Polimer gélek jellemzésére szolgáló alapmennyiségek

2.2.1 Térhálósági fok és duzzadásfok

Egy kémiai polimer térhálóban a keresztkötések számát a térhálósági fok (Ψ) jellemzi, amely a polimer ismétlődő egységeinek (n_{monomer}) és a keresztkötő molekula anyagmennyiségének ($n_{\text{térhálósító}}$) a hányadosa (1. egyenlet).

$$\Psi = \frac{n_{\text{monomer}}}{n_{\text{térhálósító}}} \quad (1)$$

A polimer géleket ezen kívül leggyakrabban a duzzadásfokukkal szokás jellemezni, amely a polimer váz oldószermegkötő képességét számszerűsíti. Az adott oldószerben duzzasztott gél duzzadásfoka megmutatja, hogy a gél tömege ($m_{\text{gél}}$) vagy térfogata ($V_{\text{gél}}$) hányszorosa a szárított gél tömegéhez ($m_{\text{szárított gél}}$) vagy térfogatához ($V_{\text{szárított gél}}$) képest. A fenti definíció alapján a tömeg (Q_m) vagy térfogat szerinti duzzadásfok (Q_v) az alábbi egyenletekkel írható le:

$$Q_m = \frac{m_{gél}}{m_{száritott\ gél}} \qquad Q_v = \frac{V_{gél}}{V_{száritott\ gél}} \qquad (2, 3)$$

A duzzadásfok helyett gyakran alkalmazzák a gélek jellemzésére a polimer térfogati törtjét (Φ) is, mely a térfogati duzzadásfok reciprokaként adható meg (4. egyenlet).

$$\Phi = \frac{1}{Q_v} \qquad (4)$$

A polimer gélek duzzadásfokát az oldószer minősége és a térhálósági fok együttesen határozza meg. Ha az alkalmazott duzzasztószer jó oldószere a polimernek, az erős polimer-oldószer kölcsönhatások kialakulása következtében nagymennyiségű oldószer molekula képes behatolni a polimer láncok közé, aminek hatására a duzzadásfok nőni fog. Ezzel szemben a térhálósági fok növelése a duzzadásfok csökkenéséhez vezet, mivel a keresztkötések jelenléte elasztikus térfogatsökkentő erőként hat a rendszerben. A polimer gélek egyensúlyi duzzadásfoka a két egymással ellentétes folyamat egyensúlyából származik. [9]

2.2.2 Mechanikai tulajdonságok

A polimer gélek mechanikai tulajdonságait legegyszerűbben egytengelyű deformáció alkalmazásával lehet vizsgálni. A gélek külső erőhatásra kialakuló deformációja reverzibilis, kismértékű deformáció hatására nem lineáris alakváltozást szenvednek és az erőhatás megszüntetésével felveszik az eredeti alakjukat. A mérések során a nominális feszültséget (σ) követjük nyomon a relatív méretváltozás (ε) függvényében. Ezek az alábbi egyenletekkel definiálhatók:

$$\sigma = \frac{f}{A_0} \quad [\text{MPa}] \qquad \varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0} \cdot 100 \quad [\%] \qquad (5, 6)$$

ahol f a mindenkori erő, L a próbatest mindenkori hossza, L_0 és A_0 pedig a próbatest kiindulási hossza és keresztmetszete. Egy másik jellemző a deformáció arány (λ), amely az L és L_0 hányadosaként írható fel (7. egyenlet).

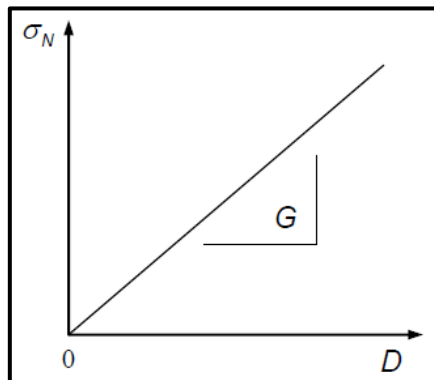
$$\lambda = \frac{L}{L_0} \qquad (7)$$

Ideális entrópia-rugalmas viselkedést feltételezve a polimer gélek esetén a feszültség-deformáció kapcsolatot a gumirugalmasság alapegyenlete írja le.

$$\sigma = G(\lambda - \lambda^{-2}) \qquad (8)$$

ahol G a gél rugalmassági modulusa. A rugalmassági modulus kis deformációk (<10 % összenyomás) esetén független az alkalmazott feszültségtől és az időtől, és az adott anyag

merevségéről ad információt. Segítségével különböző anyagtípusok mechanikai tulajdonságai összehasonlíthatóvá válnak. A G grafikus meghatározása az 1. ábrán látható. [4]



1. ábra: A rugalmassági modulus meghatározása, ahol $D = \lambda \cdot \lambda^{-2}$.

Egytengelyű nyújtás alkalmazása esetén meghatározható a gélek szakadási nyúlása és szakítószilárdsága is. A szakadási nyúlás a minta elszakadásának pillanatában mért megnyúlás, a szakítószilárdság pedig az ehhez tartozó feszültség.

2.3 Alakmemória

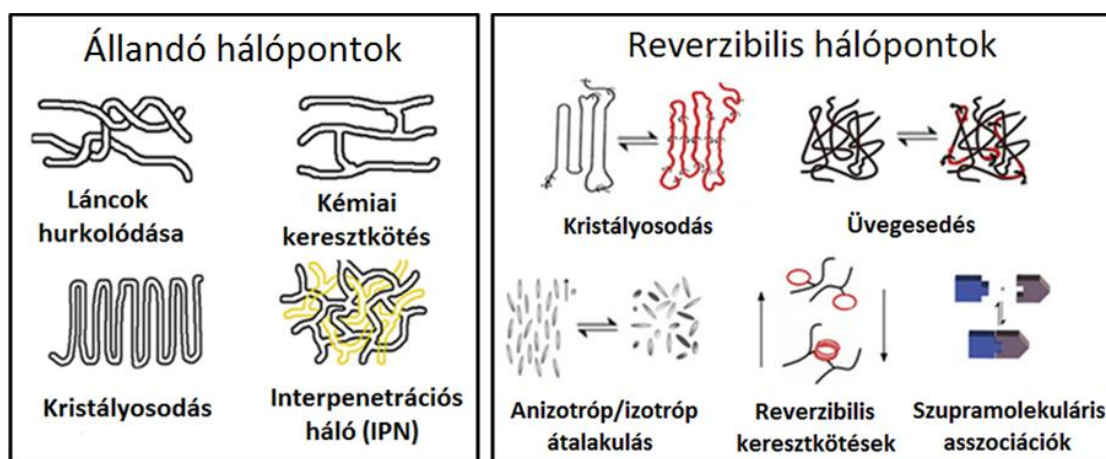
2.3.1 Alakmemória definiálása, típusai

Alakmemóriának azt a rezponzív viselkedést nevezzük, amikor az anyag valamilyen külső környezeti hatásra képes előre meghatározott módon változtatni az alakját. A folyamatnak két fő része van, a programozás és a visszaalakulás. A programozás során a mintát az eredeti, permanens alakból egy új, átmeneti alakba deformáljuk és ezt az alakot rögzítjük. Az átmeneti alak egészen addig megmarad, míg az anyagot egy specifikus külső hatás (pl. hőmérsékletváltozás, fény, elektromos tér) nem éri, mely kiváltja a permanens alak visszaalakulását. [3]

Alapanyagot tekintve beszélhetünk alakmemóriás ötvözetekről, kerámiákról, illetve polimerekről. Az alakemlékező polimerek egyik különleges csoportját alkotják az alakmemóriás gélek, melyekkel a 2.5-ös fejezetben fogok foglalkozni. Bár a legismertebb és a legrégebb óta használt alakmemóriás anyagok a nikkel-titán fémötvözetek, dolgozatomban szempontjából fontosabbak a polimerek alakemlékező tulajdonságai, így a továbbiakban ezekre térnék ki részletesebben. [2-3]

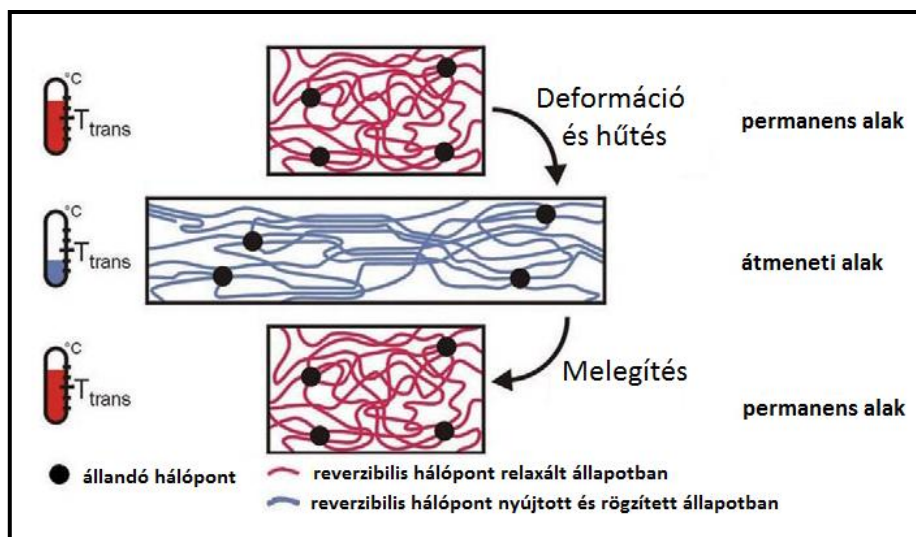
Az alakmemóriás polimerek legfontosabb jellemzője, hogy bennük a polimer háló egyaránt tartalmaz állandó és reverzibilis keresztkötéseket. Míg az állandó hálópontok, melyek lehetnek fizikai, illetve kémiai jellegűek (2. ábra), a permanens alak megtartását biztosítják,

addig a reverzibilis hálópontoknak az átmeneti alak rögzítésében van szerepük. Ez utóbbiak a rendszertől függően létrejöhetnek kristályosodással, üvegesedéssel, anizotróp/izotróp átalakulással, esetleg reverzibilis keresztkötések vagy szupramolekuláris asszociációk létrejöttével (2. ábra). [11] A reverzibilis hálópontok kialakulását és megszűnését valamilyen specifikus környezeti hatás váltja ki. Ez alapján beszélhetünk többek között hőmérséklet, oldószer és fény indukált alakmemóriáról. [12-13]



2. ábra: Állandó és reverzibilis hálópontok létrejötte az alakemlékező polimerekben. [11]

Az alakemlékező polimerek legnagyobb csoportját a hőmérsékletérzékeny polimerek alkotják. Ezekben a rendszerekben a reverzibilis kötések általában egy hűtés hatására bekövetkező fázisátalakulás (pl. kristályosodás, üvegesedés) során jönnek létre. A fázisátalakulási hőmérséklet [T_{trans}] fölött a polimer hálót csak az állandó hálópontok tartják össze, közöttük a polimer láncok mozgása szabad. Ebben az állapotban az anyag könnyen deformálható és az alakját (permanens alak) kizárólag az állandó hálópontok határozzák meg. A hőmérséklet csökkentésével ($T < T_{trans}$) a fázisátalakulás következtében kialakulnak a reverzibilis hálópontok, melyek egy új alak rögzítésére is alkalmasak lehetnek. A programozás folyamata tehát abból áll, hogy a mintadarabot T_{trans} fölött az átmeneti alakba deformáljuk, majd T_{trans} alatt a másodlagos térháló kialakulása révén rögzítjük azt. Az átmeneti alak egészen addig megmarad, míg a hőmérsékletet újra T_{trans} fölé nem emeljük, ami a reverzibilis kötések megszűnéséhez vezet. A permanens alak visszanyerését ilyenkor az állandó hálópontok jelenléte biztosítja, miközben a polimer láncok ismét gombolyodott konformációt vesznek fel. A folyamat sematikus rajza az 3. ábrán látható [2, 12-13]



3. ábra: A hőmérséklet indukált alakmemória molekuláris mechanizmusa polimerek esetén. [12]

A hőmérsékletérzékeny polimerek esetén az alakmemória befolyásolása oldószerekkel is lehetséges. A jelenség a duzzasztószer T_{trans} csökkentő hatásán alapszik: a mintát a megfelelő duzzasztószerbe merítve, a kis mólsúlyú oldószer molekulák behatolnak a polimer mátrixba, ahol lágyító hatást fejtenek ki, azaz csökkentik a polimer láncok közötti kölcsönhatásokat. Ennek következtében a polimer láncok mozgékonyága megnő és csökken a T_{trans} hőmérséklete. A folyamat során T_{trans} akár a környezeti hőmérséklet alá is csökkenhet, ami a másodlagos térháló felbomlását eredményezi. [2]

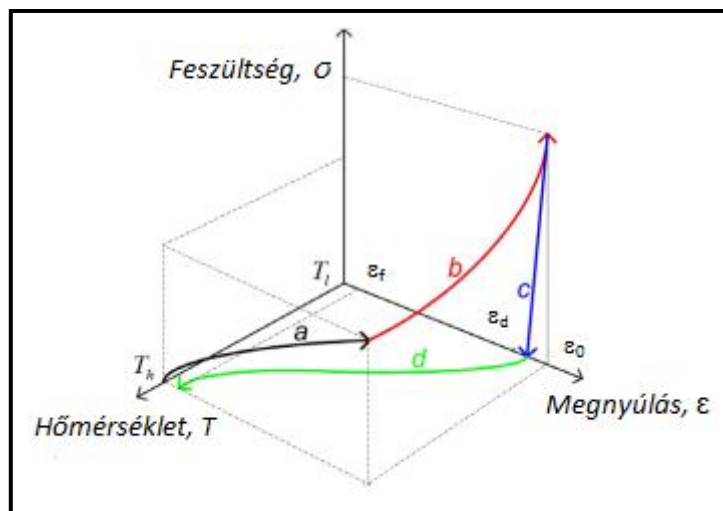
Az alakmemóriás polimerek egy teljesen különálló csoportjába tartoznak a fényérzékeny polimerek. Ezek reverzibilis fotoreaktív csoportokat tartalmaznak, melyek bizonyos hullámhosszú fény besugárzására kovalens keresztkötéseket hoznak létre. A keresztkötések rögzítik az átmeneti alakot, amíg újabb besugárzás hatására fel nem bomlanak és lehetővé nem válik a visszaalakulás. [14]

2.3.2 Alakmemória meghatározásának lehetőségei

Az alakmemória jellemzésére leginkább alkalmas módszer a ciklikus termomechanikai vizsgálat. A programozás és a visszaalakulás folyamatát ilyenkor egy szabályozható hőmérsékletű szakítógépből hajtjuk végre. A kísérlet eredménye egy 3 dimenziós feszültség-megnyúlás-hőmérséklet diagram, melyen a teljes alakmemóriás ciklus nyomon követhető. Egy ciklus az alábbi lépésekből áll (4. ábra):

- a) A próbatestet egy T_{trans} fölötti T_h hőmérsékletre melegítjük és megnyújtjuk egy választott maximális megnyúlásig (ϵ_m).

- b) Az átmeneti alakot $T_l < T_{trans}$ hőmérsékleten, állandó ε_0 nagyságú deformáció mellett rögzítjük.
- c) A befogópofák visszahúzásával a feszültséget nullára csökkentjük. Ilyenkor általában egy kis rugalmas visszaalakulást tapasztalunk, ami abból adódik, hogy az alak rögzítése nem teljesen tökéletes. A folyamat végén tapasztalt ε_d megnyúlás valamivel kisebb, mint ε_0 .
- d) Feszültségmentes állapotban a hőmérsékletet újra T_h -ra emelve, a reverzibilis hálópontok megszűnnek és az eredeti alak visszaalakulását tapasztaljuk. Az ábrán az ε_f a maradó deformációt jelöli. A (d) lépés után új ciklus kezdhető. [2]



4. ábra: A ciklikus termomechanikai vizsgálat eredménye sematikusan ábrázolva. [2]

Az alakmemória minősítésére leggyakrabban az alakrögzítési hatékonyságot (R_f) és a visszaalakulási hatékonyságot (R_r) használjuk. Az alakrögzítési hatékonyság az anyagnak azt a képességét számszerűsíti, hogy mennyire képes a programozás során rögzíteni az alkalmazott ε_0 relatív méretváltozást. A visszaalakulási hatékonyság azt mutatja meg, hogy az alakmemóriás ciklus végén milyen mértékben kapjuk vissza a permanens alakot. Az R_f és R_r az alábbi egyenletekkel definiálható:

$$R_f = \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_0} \qquad R_r = \frac{\varepsilon_d - \varepsilon_f}{\varepsilon_d} \qquad (9, 10)$$

ahol ε_0 a maximális relatív deformáció, ε_d az átmeneti alakhoz tartozó relatív deformáció, ε_f pedig a visszaalakulás után tapasztalt maradó deformáció. Ideális esetben R_f és R_r értéke is 100 %. [3, 12]

Ha a minta hosszát az alakmemórián kívül más tényező is jelentősen befolyásolhatja (pl. polimer gélek esetén a duzzadásfok), az egytengelyű nyújtás helyett célszerű hajlító deformációt alkalmazni. Ilyenkor a mintadarabot egy r sugarú tengely körül adott Θ_0 szögbe

hajlítjuk és az alakmemóriás ciklus során az elhajlás szögét követjük nyomon. Ebben az esetben R_f és R_r számítása az alábbi képletek szerint történik:

$$R_f = \frac{\Theta_d}{\Theta_0} \qquad R_r = \frac{\Theta_d - \Theta_f}{\Theta_d} \qquad (11, 12)$$

ahol Θ_0 a deformáció alatti szög, Θ_d a terhelés megszüntetése után kialakult szög és Θ_f a visszaalakulás során mért szög. [3, 15]

2.4 Alakmemóriát mutató polimerek

Ahogy már korábban említettem, a polimerek alakmemóriája az állandó és a reverzibilis hálópontok együttes jelenlétének a következménye. Sok polimer rendelkezik ehhez hasonló szerkezettel, ám legtöbbjük mégsem használható fel alakmemóriás polimerként, például a túl magas fázisátalakulási hőmérséklet miatt. Az alakemlékező polimereket az alakváltozást kiváltó környezeti hatás jellege alapján csoportosíthatjuk, de lehetséges a csoportok közötti átfedés is. [16]

2.4.1 Hőmérsékletérzékeny alakemlékező polimerek

A hőmérsékletérzékeny polimerekben az átmeneti alak rögzítésére szolgáló reverzibilis hálópontok a hőmérsékletváltozás hatására, általában üvegesedéssel vagy kristályosodással jönnek létre. Az állandó hálópontok fizikai vagy kémiai jellege alapján ezeket az anyagokat két csoportba oszthatjuk.

A fizikai keresztkötéseket tartalmazó alakemlékező polimerek fázisszevárt szerkezettel rendelkeznek. Mindét fázishoz tartozik egy-egy fázisátalakulási hőmérséklet, amelyek közül az alacsonyabb T_{trans} felelős a reverzibilis hálópontok kialakításáért. A csoport legjelentősebb képviselői a lineáris blokk kopolimerek, például a poliuretánok és a poliészterek. A poliuretánok láncai poláris uretán kötések tartalmaznak, melyeket lánchosszabbító molekulák, például poli(ϵ -kaprolaktám) egységek kötnek össze. Az erős másodrendű kölcsönhatások kialakulása miatt az uretán csoportok állandó hálópontként funkcionálnak, míg az alacsony olvadásponttal ($T_m = 44-55\text{ }^\circ\text{C}$) rendelkező poli(ϵ -kaprolaktám) a reverzibilis hálópontokat képviseli. [2-3]

A kémiailag keresztkötött polimerekben az irreverzibilis kovalens hálópontoknak köszönhetően a permanens alak visszaalakulása szinte teljes mértékben végbemegy, a fizikai keresztkötéseket tartalmazó polimerekhez képest kevésbé jellemző rájuk a maradó deformáció. Kiváló alakmemóriás tulajdonságokkal rendelkeznek például az epoxigyanták és

a sztirol alapú polimerek, melyeknél az alakmemória jellemző hőmérséklete a polimer üvegesedési hőmérséklete. [16]

2.4.2 Fényérzékeny alakemlékező polimerek

A fény által kiváltott alakmemória mechanizmusa szerint két csoportra osztható. Az első esetben az alakmemóriát egy hőmérsékletérzékeny polimerben váltjuk ki látható vagy infravörös fény besugárzásával. Ilyenkor valójában indirekt hőmérséklet indukált alakmemóriáról beszélünk, hiszen csupán a fénysugár melegítő hatását használjuk ki ahhoz, hogy elérjük a polimer fázisátalakulási hőmérsékletét. [17]

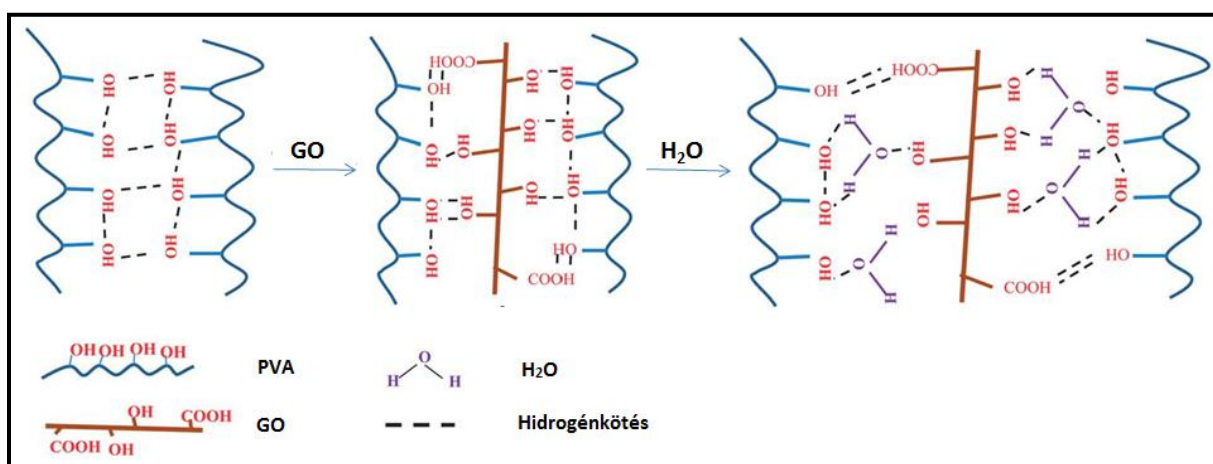
A valódi fény indukált alakmemóriához fotoreaktív csoportok jelenléte szükséges. Ilyen fotoreaktív csoport például a fahéjsav, mely bizonyos hullámhosszú fény hatására reverzibilis hálópontok kialakítására képes. A deformált alak rögzítéséhez a polimert $\lambda > 260$ nm hullámhosszú UV fénnel sugározzuk be, aminek hatására létrejönnek a fotoreaktív keresztkötések. A permanens alak visszanyerésekor ezek a reverzibilis keresztkötések $\lambda < 260$ nm-es fénnel felbonthatók. [14]

2.4.3 Oldószer-érzékeny alakemlékező polimerek

A hőmérsékletérzékeny polimerek esetén a fázisátalakulás hőmérséklete oldószerek hatására alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódhat. Ez a T_{trans} csökkenés az alapja az oldószer indukált alakmemóriának, amely így egy indirekt módon kiváltott hőmérsékletérzékeny folyamatként fogható fel. [2, 18] Az oldószer indukált alakmemóriát főként a poli(vinil-alkohol) [PVA] esetén vizsgálták részletesen. [18-19]

A glutáraldehiddel keresztkötött poli(vinil-alkohol) [PVA] száraz állapotban $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ körüli üvegesedési hőmérséklettel [T_g] rendelkezik. Ha azonban az anyagot vízben duzzasztjuk, a vízmolekulák erős H-kötéseket létesítenek a polimer hidroxilcsoportjaival és csökkentik a polimer-polimer kölcsönhatások erősségét. Ennek következtében a láncok mobilitása jelentősen megnő, így a T_g akár szobahőmérséklet alá is csökkenhet. Az alakmemóriás ciklus során az átmeneti alakot $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ fölött deformálva, majd szobahőmérsékleten rögzítve alakíthatjuk ki. Ezután azonban a permanens alak visszanyeréséhez nincs szükség újabb hőközlésre, elég ha a PVA mintadarabot vízbe merítjük és a visszaalakulás az oldószer T_g csökkentő hatására szobahőmérsékleten is végbemegy. A fent leírt kísérlet egyéb duzzasztószerek jelenlétében is kivitelezhető (pl. ecetsav, etilén-glikol, dimetil-formamid). [18]

A PVA alakemlékező tulajdonságai jelentősen javíthatók, ha a polimer mátrixban grafén-oxid [GO] nanorészecskéket oszlatunk el. A lemezes szerkezetű GO részecskék felületén számos oxigén tartalmú funkciós csoport (pl. hidroxil-, karbonilcsoport) van, melyek a polimer lánc OH csoportjaival hidrogénkötések kialakítására képesek. A PVA/GO nanokompozitban a polimer láncok közé ágyazódott GO részecskék így erős fizikai jellegű hálópontokat hoznak létre (5. ábra). A nanokompozit előnye az egyszerű polimerrel szemben az, hogy a permanens alak visszanyerése közben a rengeteg fizikai keresztkötés állandó hálópontként viselkedik, ami sokkal teljesebb visszaalakulást tesz lehetővé. [19]



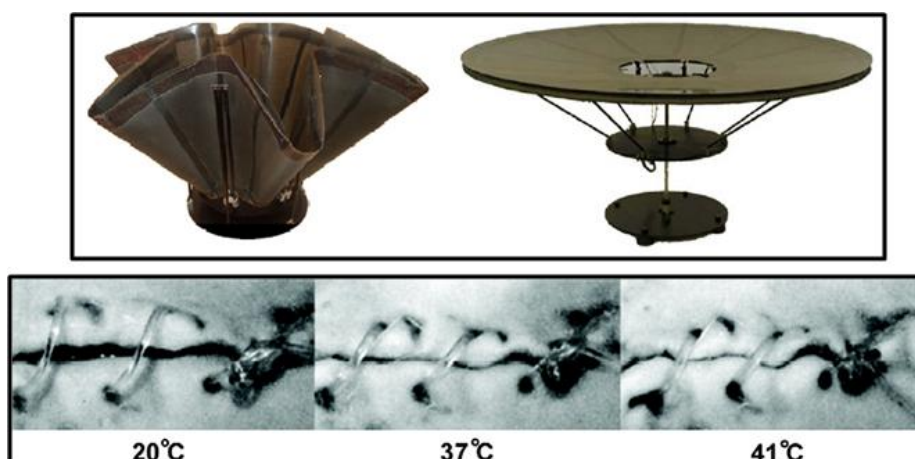
5. ábra: A PVA/GO nanokompozitban kialakuló lehetséges hidrogénkötések. [19]

2.4.4 Alakmemóriát mutató polimerek felhasználása

Az alakmemóriás polimerek az elmúlt években nagy népszerűsége tettek szert és az intenzív kutatások eredményeképpen a felhasználási lehetőségeik igencsak kibővültek. Alkalmazhatóságuk az orvosbiológia területeitől egészen az űrtechnológiáig terjed. Az alakmemóriás polimereket és kompozitokat leggyakrabban szétnyitható szerkezetek készítésére használják. Működésük lényege, hogy a polimert deformált állapotban építik be a szerkezetbe, majd a megfelelő környezeti hatás segítségével kiváltják a visszaalakulást, ami mozgásba hozza a tárgyat. Elektromosan vezető polimer kompozitok beépítése esetén a szerkezet mozgása távolról is vezérelhető, ami kényelmesebbé teszi a használatukat. További előnyük, hogy könnyűek, előállításuk egyszerű és kis helyet foglalnak, ami főként az űrtechnológiában lényeges szempont. Az alakmemóriás polimerek használhatók forgatható napkollektorok, szétnyitható tükrök és antennák (6. ábra), valamint változó görbületű repülőgép szárnyak készítésekor. [2]

Az alakmemóriás polimerek a gyógyászatban is egyre nagyobb szerepet kapnak. Példaként említeném a sebek összezárására alkalmas alakemlékező polimer szálakat (6. ábra). A beavatkozás során a sebet laza öltésekkel varrják össze, majd a polimer szálát felmelegítik, aminek hatására az zsugorodni kezd és összehúzza a sebet. Ha a polimer biodegradálható, nincs szükség varratszedésre sem. [2]

A fent ismertetett alkalmazási lehetőségek listája korántsem teljes. Az alakemlékező polimereket használják alakmemóriás textilek és habok, autóalkatrészek, valamint öngyógyuló kompozitok előállítására is. [2]



6. ábra: Alakmemóriás polimerből készült összecukható antenna, illetve seb összevarrására alkalmas alakmemóriás polimer szál. [2]

2.5 Alakmemóriát mutató polimer gélek

A polimer gélek igen érzékenyek a környezetükben történő változásokra, legyen az akár a hőmérséklet, a pH, az ionerősség vagy az oldószer minőségének megváltozása. Reszponzív tulajdonságuknak köszönhetően éppúgy alkalmasak alakmemóriás rendszerek létrehozására, mint maguk a polimerek. [3] Az alakmemória mechanizmusa is a polimerekéhez hasonló elvek szerint játszódik le bennük: az irreverzibilis keresztkötések jelenléte biztosítja a permanens alak megmaradását, míg az átmeneti alak rögzítéséért a környezeti hatásokra érzékeny, reverzibilis hálópontok a felelősek. [18, 20] Fontos megemlíteni, hogy a lágy szerkezetű gélek esetén a permanens alak visszanyerése közel sem teljes, bizonyos mértékű maradó deformációra mindig számítani kell.

Bár az alakmemóriás gélek igen érdekes és ígéretes intelligens anyagok, jelenleg csak nagyon kevés ilyen rendszer létezik. A legelső velük kapcsolatos publikáció Yoshihito Osada nevéhez fűződik. [20] Ő és kutatócsoportja akrilsav és sztearil-akrilát kopolimerizációjával állított elő hőmérsékletérzékeny alakmemóriás hidrogéleket, melyeknél az alakmemória

jelenségének alapja az alkil oldalláncok reverzibilis amorf-kristályos fázisátalakulása ($\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Az átmeneti alak rögzítése $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatt, a másodlagos térháló jelenlétében történik, míg $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ fölött a rendezett szerkezet felbomlik és az állandó kémiai keresztkötéseknek köszönhetően visszakapjuk a permanens alakot. [20] Az ismertetett akrilsav alapú gélen kívül pol(ϵ -kaprolaktán) és poli(etilén-glikol) kopolimerizációjával állítottak elő hőmérsékletérzékeny alakemlékező géleket. [21-22]

Az oldószer indukált alakmemória témakörében a reverzibilis diszulfidkötéseket tartalmazó redox-érzékeny gélek említhetők meg. Ezekben az anyagokban az állandó kémiai hálópontok mellett olyan tiol csoportok is jelen vannak, melyek oxidálószer jelenlétében diszulfid keresztkötések kialakítására képesek. A redox-érzékeny gélek alakemlékező tulajdonságait Andrew B. Greytak és társai vizsgálták. A gélben az oxidálószer hatására kialakult diszulfid hidak rögzítik az átmeneti alakot egészen addig, míg a redukálószer hozzáadásakor újra szét nem esnek tiol csoportokká. A kísérletek során redukálószerként 1,4-ditiotreitolt, oxidálószerként pedig nátrium-bromát oldatot használtak. [23]

Az irodalomban találkozhatunk olyan cikkekkel is, melyek a különböző hőmérsékletérzékenységgel rendelkező polimer gélrétegek összekapcsolásával foglalkoznak. Ezek a rendszerek a bimetálhoz hasonlóan hőmérsékletváltozás hatására elhajlanak a nagyobb térfogatváltozást produkáló gélréteg felé. Bár az írók gyakran alakemlékező géleknek nevezik így előállított rendszereket, a jelenség valójában nem alakmemória. [24-25]

A fent említett kutatások pusztán az alakmemória jelenségének felderítésére koncentráltak, konkrét gyakorlati felhasználásról nem találtam információt. Mindazonáltal az alakmemóriás hidrogélek alkalmasak lehetnek intelligens, alakváltoztató szövetszerkezetek és mesterséges izmok létrehozására, valamint a jövőben fontos szerepet kaphatnak a regeneratív orvoslásban is. [21]

2.6 PNIPAAm-Laponite tartalmú nanokompozit hidrogélek

Az alakmemóriás gélek esetén problémát jelent, hogy ezek az anyagok igen gyenge mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, ami gyakorlati felhasználásuknak is gátat szabhat. Kutatómunkám során Laponite-tal térhálósított poli(*N*-izopropil-akrilamid) gélek vizsgálatával foglalkoztam. Ezek a nanokompozit hidrogélek amellet, hogy jelentős alakmemóriát mutat, nagy szilárdsággal és szívóssággal is rendelkeznek. A továbbiakban ismertetném a nanokompozit hidrogélek általános jellemzőit és az általam használt anyagok jellegzetességeit.

A polimer kompozitok olyan rendszerek, melyek nanoméretű részecskék folytonos polimer mátrixba történő diszpergálásával állíthatók elő. Az elosztatott töltőanyag részecskéi változatos alakkal rendelkezhetnek (pl. lemez, pálcika), de legalább egy méretüknek nanométeres tartományba kell esnie (1-100 nm). [26]

A nanokompozit [NC] hidrogélekben alkalmazott töltőanyag leggyakrabban valamilyen réteges szerkezetű szilikát (pl. agyagásvány), de használhatók más szerves anyagok is (pl. grafén-oxid, szén nanocső [27]). A mátrix alapanyagának célszerű olyan polimert választani, amely funkciós csoportjai révén képes kapcsolatot létesíteni az agyagásvány felületével (pl. dipól-dipól kölcsönhatás, hidrogén-híd). Különösen alkalmasak NC hidrogélek szintézisére az amid csoportot tartalmazó polimerek, például az *N*-akrilamid származékok. [26, 28]

Az NC hidrogélek előállításakor az agyagásványt általában a monomer vizes oldatában diszpergálják, majd *in situ* gyökös polimerizációval létrehozzák a térhálót. Ily módon az exfoliált nanorészecskék homogén eloszlással ágyazódnak be a polimer hálóba. Exfoliációnak azt nevezzük, minor az agyagásvány aggregátumok oldószer hatására elemi lapokká esnek szét. Az agyagásvány lemezek multifunkcionális keresztkötőként vannak jelen a rendszerben, mivel felületükhöz egyszerre több polimer lánc kapcsolódik másodrendű kötésekkel. [26, 28]

Hidrogélek esetén a töltőanyag hozzáadásának elsődleges célja a mechanikai tulajdonságok javítása. Azok az NC hidrogélek, melyek a mechanikai tulajdonságok tekintetében jelentősen túlszárnyalják konvencionális rokonaikat, „szupererős” hidrogéleknek nevezhetők. [7] Szupererős hidrogélek létrehozhatók az *N*-akrilamid származékok (pl. *N,N*-dimetilakrilamid) felhasználásával. Kutatómunkám során szintetikus agyagásvánnyal térhálósított poli(*N*-izopropil-akrilamid) alapú NC hidrogélekkel foglalkoztam.

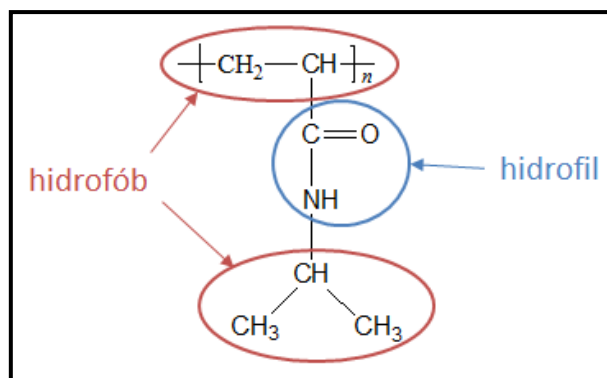
2.6.1 Poli(*N*-izopropil-akrilamid)

Azokat a polimereket, melyek alsó kritikus oldhatósági hőmérséklettel (LCST) rendelkeznek, negatív hőmérsékletérzékenyű polimereknek nevezzük. Ezeknek az anyagoknak a hőmérséklet függvényében csökken az oldhatóságuk, az adott összetételhez tartozó hőmérsékleten kicsapódnak az oldatból. [29]

Az egyik legismertebb negatív hőmérsékletérzékenységgel bíró polimer a poli(*N*-izopropil-akrilamid) [PNIPAAm]. Népszerűsége abból fakad, hogy a fázisátalakulási hőmérséklete az emberi testhőmérséklet környezetében, 30-35 °C körül található. Ez lehetővé teszi a PNIPAAm változatos biológiai felhasználását. [30]

A polimer ismétlődő egysége (7. ábra) amfipatikus tulajdonságú. Míg az izopropil csoport és a polimer szénváz hidrofób, addig a karboxil- és amid csoportok hidrofíl karakterűek.

Vizes közegben a polimer poláris csoportjai és a vízmolekulák között, valamint az egyes monomer egységek között (inter- és intramolekuláris kölcsönhatások) hidrogén-kötések jöhetnek létre. Ezzel szemben az apoláris csoportok környezetében H-hidak létrehozására nincs lehetőség, így ott a vízmolekulák alacsony entrópiájú, rendezett szerkezet kialakítására kényszerülnek. [30]



7. ábra: A poli(*N*-izopropil-akrilamid) [PNIPAAm] lánc ismétlődő egysége.

A negatív hőmérsékletérzékenység kialakulásának oka a fent leírt amfifil szerkezetben keresendő. LCST alatt a PNIPAAm-víz rendszerben a H-hidas szerkezet létrejötté energetikailag kedvező. A polimer vízben oldódik, a láncok kiterjedt, gombolyodott konformációt vesznek fel. Ha azonban az LCST fölé melegítjük az oldatot, a hőmozgás következtében a H-kötések gyengülnek, az apoláris csoportok hidrátburka megbomlik és a vízmolekulák a nagyobb entrópiájú tömbfázisba jutnak. Mivel a polimer-víz kölcsönhatások erőssége lecsökken, a polimer láncok között kialakuló vonzóerők nagyobb szerephez jutnak. A fázisátalakulás során polimer láncok tömörebb, globuláris szerkezetűek lesznek, majd aggregálódnak és kicsapódnak az oldatból. A PNIPAAm alapú hidrogélek a fázisátalakulás hőmérsékletét elérve jelentős térfogatcsökkenésen mennek keresztül, amelyet gélkollapszusnak nevezünk. [30]

A fázisátalakulás hőmérséklete a polimer-víz kölcsönhatás befolyásolásával eltolható. Ezt legegyszerűbben az oldószer összetétel változtatásával érhetjük el. A PNIPAAm jól oldódik a H-kötés kialakítására képes szerves oldószerekben, például a metanolban. Ennek ellenére bizonyos metanol-víz összetételeknél a fázisátalakulási hőmérséklet csökkenését tapasztaljuk. A metanol jelenléte megváltoztatja a vízmolekulák orientációját a polimer lánc környezetében és gyengíti a polimer-víz kölcsönhatásokat, melynek következtében csökken a polimer oldhatósága. A metanolon kívül ugyanezt a viselkedést tapasztaljuk más H-híd kialakítására képes oldószerek, például acetón, dioxán, acetonitril és dimetil-szulfoxid [DMSO] használatakor is. [30-32] Az LCST hőmérséklete kopolimerizációval is befolyásolható.

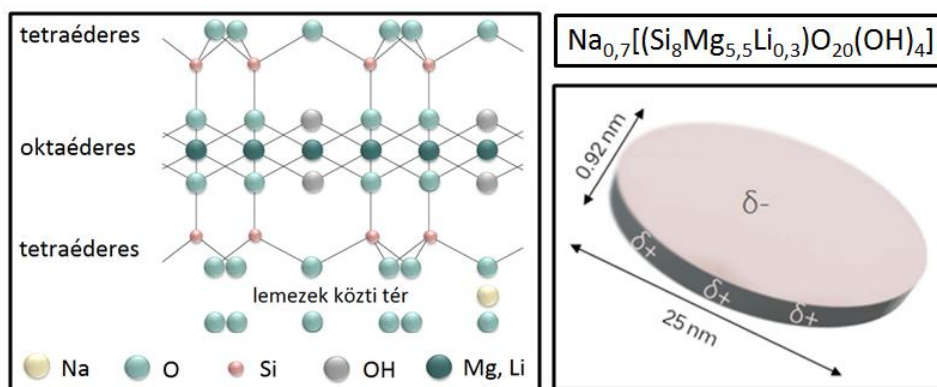
Hidrofil komonomer beépítése a PNIPAAm láncba növeli a fázisátalakulás hőmérsékletét, a hidrofób komonomeré pedig csökkenti. [29-30]

A biokompatibilis PNIPAAm-ot főként az orvosbiológia területén alkalmazzák oldat vagy hidrogél formájában. Hőmérsékletérzékenysége miatt előszeretettel használják szabályozott hatóanyag-leadó rendszerek, bioszenzorok és enzimhordozók előállításához. [29, 33-34]

2.6.2 Laponite agyagásvány

Az agyagásványok kémiaiailag stabil szervetlen nanoanyagok, melyek kiválóan alkalmasak nanokompozit hidrogélek előállításához. [28] Az általam tanulmányozott hidrogélek szintézisét egy szintetikus hektorit, a Laponite felhasználásával végeztem el.

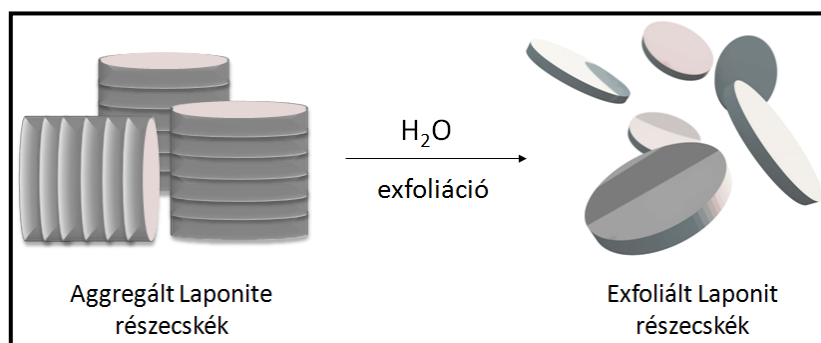
A Laponite egy korong alakú kristályokból felépülő rétegszilikát. Elemi cellája két tetraédes elrendezésű $(\text{SiO}_4)^{2-}$ rétegből és a köztük lévő oktaédes rétegből áll, melynek súlypontjában Mg^{2+} és Li^+ ionok helyezkednek el. Az egyértékű Li^+ ionok jelenléte miatt a kristályrácsban elektrontöbblet alakul ki, így a Laponite bruttó töltése negatív lesz, elemi cellaként átlagosan -0,7. Az elektroneutralitást általában Na^+ ellenionok biztosítják. A kristályrács a szilikát rétegekkel egy síkban épül tovább, aminek következtében kialakulnak a ~ 25 nm átmérőjű, 1 nm vastagságú Laponite kristályok. [35] A Laponite szerkezete, illetve elemi cellájának általános képlete az 8. ábrán látható.



8. ábra: A Laponite agyagásvány szerkezete.

A Laponite megjelenését tekintve fehér por, melyben az egyedi részecskék kötegekbe rendeződve nagyobb aggregátumokat hoznak létre. [35, 36] Vizes közegben azonban a víz molekulái bejutnak a lemezek közti térrészbe és az aggregátumok elemi lapokká esnek szét (9. ábra). Az így kapott átlátszó diszperzióban a Laponite részecskék anizotróp töltéseloszlással rendelkeznek: a lemezek felületén negatív, élén pozitív töltés alakul ki. A felületi negatív töltés megjelenése a Na^+ ellenionok hidratációjára és felülettől való

eltávolodására vezethető vissza, a pozitív töltés pedig a lemezek élein található oxigén atomok és hidroxil csoportok protonálódása miatt alakul ki. [35, 37]



9. ábra: A Laponite részecskék vizes közegű exfoliációja.

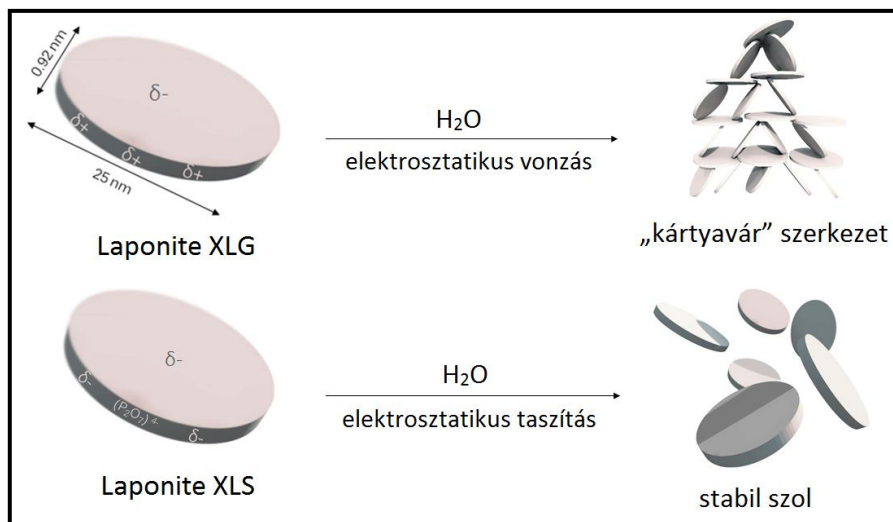
A Laponite lemezek anizotróp töltéseloszlása miatt a rendszerben a taszító (lap-lap, él-él) és a vonzó kölcsönhatások (lap-él) egyszerre vannak jelen. Attól függően, hogy éppen melyik kölcsönhatás dominál különböző állapotok, fázisok jöhetnek létre. [37] Munkám szempontjából kiemelkedő fontosságú a Laponite szol-gél fázisátalakulása, így a továbbiakban ezzel a két állapottal foglalkozom részletesebben.

A Laponite szol stabilitását a részecskék körül kialakult elektromos kettősréteg biztosítja. Ha ezt a valamilyen módszerrel (pl. ionerősség növelésével) megbontjuk, a lemezek közel kerülnek egymáshoz és dominánssá válnak a rövid hatótávolságú vonzó kölcsönhatások. A Laponite korongok negatív lapjai és pozitív élei ilyenkor T-alakú kötésekkel létesítenek egymással. Az így létrejött rendezetlen térhálót „kártyavár szerkezetnek” nevezzük (11. ábra). Megfelelő Laponite koncentráció esetén a térháló az egész rendszerre kiterjed és kialakul a gél állapot. A Laponite gél erősen tixotróp jellegű nyírásra vékonyodó anyag, melyben a létrejött kártyavár szerkezet nyírás alkalmazásával felbontható, ám a terhelés megszűntetésekor képes újra kialakulni. [37]

A szol-gél átmenet erősen időfüggő folyamat, melyet leggyakrabban a gélesedési idővel szokták jellemezni. Ez alatt azt az időtartamot értjük, ami ahhoz szükséges, hogy a kártyavár szerkezet az egész makroszkopikus rendszerre kiterjedjen. A gélesedési időt számos tényező befolyásolja, melyek között a legfontosabb a Laponite koncentráció és az ionerősség. Mindkét paraméter növelése a gélesedési idő csökkenéséhez vezet. [37]

A gélképződés folyamatát a Laponite típusa is befolyásolja. Munkám során a Laponite XLG és a Laponite XLS típusokkal foglalkoztam. A Laponite XLG szerkezete és vizes közegben történő viselkedése megegyezik a korábban leírtakkal. Ezzel szemben a Laponite XLS felületét tetranátrium-pirofoszfáttal [$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$] módosítják. A pirofoszfát anionok a lemezek éleihez kapcsolódnak és ott negatív bruttó töltést hoznak létre. Mivel a módosított

részecskék teljes felülete negatív, nem alakul ki a kártyavár szerkezet és a rendszer nagy Laponite koncentráció esetén is sokáig megőrzi a szolstabilitást (10. ábra). [35, 38] A pirofoszfát csoportok foszfáttá történő lassú hidrolízise következtében a gélesedés idővel mégis bekövetkezhet. [35]



10. ábra: Laponite XLG és XLS szerkezete vizes közegben.

A Laponite biokompatibilitása és anizotróp részecskeformája miatt a nanokompozit hidrogélek előállításának egyik legígéretesebb alapanyaga. Tulajdonságai sok szempontból előnyösebbek, mint a hasonló célra használt montmorillonit és bentonit agyagásványoké. A Laponite szűk méreteloszlással, kis nehézfém tartalommal és nagy tisztasággal rendelkezik. Részecskéi kisméretűek (átmérő ~ 25 nm), így vízben könnyen diszpergálható és a polimer mátrixban is homogénebb szerkezetet kialakítására képes. [39-40]

2.6.3 A poli(*N*-izopropil-akrilamid) alapú NC hidrogél

A munkám során Laponite tartalmú PNIPAAm nanokompozit hidrogélekkel foglalkoztam. A PNIPAAm hidrogéleket hagyományosan egy szerves keresztkötő, az *N,N'*-metilén-bisz(akrilamid) [BAAm] jelenlétében állítják elő szabadgyökös polimerizációval. [30] A létrejövő kémiai hidrogélek (OR gélek) hőmérsékletérzékenységük miatt igen közkedveltek, ám felhasználásuknak gátat szabnak a gyenge mechanikai tulajdonságaik. A bennük lévő kémiai keresztkötések inhomogenitása következtében ezek a gélek igen törékenyek, alacsony a duzzadásfokuk és a környezeti hatásokra csak lassan reagálnak. [40] A fent leírt problémák kiküszöbölhetők, ha a szerves keresztkötőt szervesetlen Laponite-tal helyettesítjük.

PNIPAAm-Laponite NC hidrogéleket elsőként Kazutoshi Haraguchi állított elő. [41] A szintézis során az agyagásványt a monomer vizes oldatában diszpergálják, majd a rendszerhez hozzáadják az ammónium-peroxodiszulfát [APS] iniciátort és az N,N,N',N'-tetrametiletiléndiamin [TEMED] aktivátort. Ennek hatására végbemegy a NIPAAm in situ gyökös mechanizmusú polimerizációja és kialakul a térháló. A szintézis egyszerű, könnyen reprodukálható, az így kapott NC hidrogélek pedig egyszerre lesznek szívósak és merevek. Az öntőforma megválasztásával igény szerint különböző alakú és méretű gélek készíthetők. [40]

A PNIPAAm-Laponite gélek egyedülálló szerkezettel rendelkeznek, melyben az exfoliált agyagásvány lemezeket rugalmas polimer láncok kötik össze. Egyetlen Laponite részecskén az összetételtől függően 50-100 kapcsolódási pont jön létre, tehát a Laponite multifunkcionális keresztalkotóként működik a rendszerben. [40] A hálópontok a lemezfelület síkjában jönnek létre a negatív töltésű Laponite és a PNIPAAm poláris csoportjai között kialakult erős másodrendű kölcsönhatások következtében. A lemezfelületen lévő O atomok és a polimer amid csoportjai hidrogén-kötések kialakítására is képesek lehetnek. [42] Kísszögű röntgenszórás [SANS] mérésekkel megállapították, hogy a Laponite részecskék egyenletesen oszlanak el a gélben és körülöttük vékony polimer réteg alakul ki. [28] A hálópontok közötti láncok hossza igen nagy [42], a térhálósági fok pedig kicsi a PNIPAAm-BAAm gélekéhez képest. [42-43]

Az NC hidrogélek a fent leírt szerkezetnek köszönhetik kiváló mechanikai tulajdonságaikat, amelyek messze felülmúlják a konvencionális gélekét. Összetételtől függően a PNIPAAm-Laponite rendszerek szakítószilárdsága $\sigma_{\max} \sim 4$ MPa, szakadási nyúlása $\varepsilon_{\max} \sim 1500-200$ %, húzó rugalmassági modulusa $E_{\max} \sim 400$ kPa, míg a nyomó terhelés esetén mért modulusa $G_{\max} \sim 200$ kPa-t is elérheti. A PNIPAAm-BAAm gélek esetén a jellemző értékek csupán $\varepsilon_{\max} \sim 50$ %, $\sigma_{\max} \sim 10$ kPa, valamint $G_{\max} < 100$ kPa. [40] A különbség fő oka, hogy a PNIPAAm-BAAm gélek deformációjakor feszültségkoncentráció alakul ki a rövidebb polimer láncokon, így azok könnyen elszakadhatnak. Az NC gélek esetén azonban a Laponite lemezek képesek a nyújtás irányára merőlegesen orientálódni, miközben a köztük lévő hosszú polimer láncok megnyúlnak. Így az agyagásvány jelenléte merevséget kölcsönöz a gélnek, a hosszú PNIPAAm láncok pedig biztosítják az anyag rugalmasságát. [42, 44]

A PNIPAAm-Laponite hidrogélek hőmérsékletérzékenységük és kedvező mechanikai tulajdonságaik miatt igen a közkedveltek az intelligens anyagok között. A munkám során a PNIPAAm-Laponite hidrogélek alakmemóriás viselkedésének vizsgálatával és a jelenség értelmezésével foglalkoztam.

3 Célkitűzés

Kutatómunkám célja két különböző agyagásvánnyal (Laponite XLG vagy Laponite XLS) térhálósított poli(*N*-izopropil-akrilamid) (PNIPAAm) hidrogélek szintézise, az előállított nanokompozit hidrogélek oldószercserével aktivált alakemlékező tulajdonságának vizsgálata.

Munkám során várhatóan jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkező, PNIPAAm hidrogéleket állítok elő a Laponite minőségének és mennyiségének változtatásával, és jellemzem az előállított gélek szerkezetét Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiával [FTIR] és röntgen diffrakciós [XRD] mérésekkel.

Az alakemlékező tulajdonságot jelentősen befolyásolják a hidrogélek mechanikai tulajdonságai. Egyirányú összenyomás- és szakítás mérésekkel jellemzem a nanorészecskék mennyiségének és eltérő felületi töltésének hatását a mechanikai tulajdonságokra.

A PNIPAAm-Laponite gélek duzzadásfoka nagymértékben függ a duzzasztószerként alkalmazott oldószerkelet összetételétől. Feladatom az előállított gélek duzzadási tulajdonságainak tanulmányozása különböző DMSO-víz és acetonitril-víz elegyekben. Az alakmemória szempontjából optimális összetételt a gélek különböző oldószer-elegyekben mérhető duzzadásfokából választom ki.

Munkám részeként mérési módszert dolgozok ki az oldószercsere által aktivált alakmemória jellemzésére. Az alakmemória hatékonyságának meghatározására a szögmérésen alapuló módszerből indulok ki.

Legfőbb feladatom az oldószercsere által aktivált alakmemória előidézése és reprodukálhatóságának bizonyítása PNIPAAm-Laponite gélekben. Dolgozatom végén kísérletet teszek a rendelkezésre álló adatok alapján az oldószercsere által aktivált alakmemória jelenségének magyarázatára.

4 Kísérleti rész

4.1 Felhasznált anyagok

A gélek előállításához felhasznált anyagok: az *N*-izopropil-akrilamidot [NIPAAm] az Acros Organics cégről, az *N,N,N',N'*-tetrametilén-diamint [TEMED] a Fluka Analytical-tól, az *N,N'*-metilén-bisz(akrilamid)-ot [BAAm] és az ammónium-perszulfátot [APS] a Sigma Aldrich-tól rendeltük. A Laponite agyagásványok (XLG és XLS) a Habich GmbH-től származnak.

A gélek elkészítéséhez és a kísérletek során a minták duzzasztásához, illetve mosásához használt nagy tisztaságú víz előállítása Millipore készülékkel történt.

4.2 Preparatív munka

4.2.1 PNIPAAm-Laponite hidrogélek előállítása

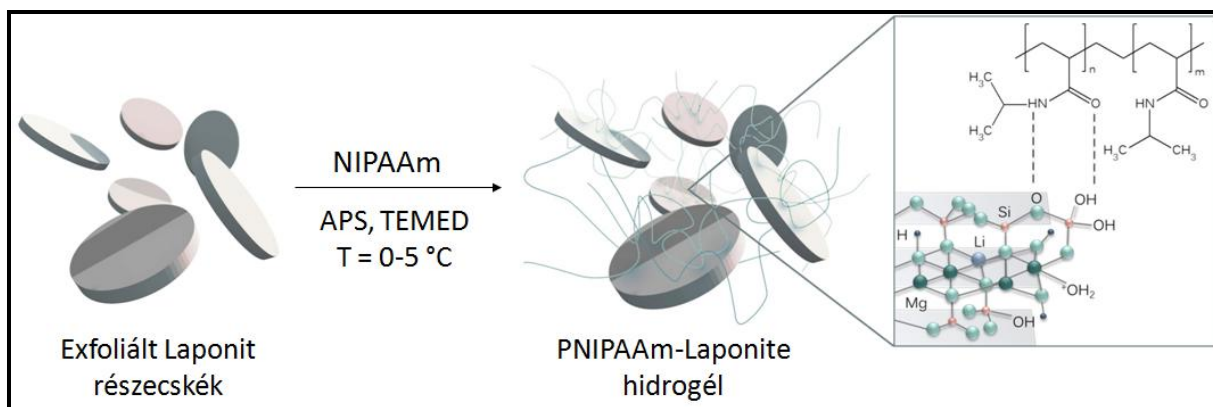
A nanokompozit hidrogélek előállításához toluol/hexán elegyben átkristályosított NIPAAm monomert használtam, melyet két különböző felületi tulajdonsággal rendelkező szintetikus hektorittal (Laponite XLG és Laponite XLS) kombináltam. A Laponite tartalomtól függően kétfajta preparációs módszert alkalmaztam.

Preparációs módszer I.: Kis agyagásvány tartalom esetén használható módszer, amely Laponite XLG 5 m/m%-ig és Laponite XLS 10 m/m%-ig érvényes. A preparáció első lépéseként a Laponite szükséges mennyiségét 4 órán keresztül nitrogénnel átbuborékolatott desztillált vízben (MilliQ) diszpergáltam, majd az elegyben feloldottam a NIPAAm-ot. Ez idő alatt a rendszert vízfürdő jelenlétében ($T = 0-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) kevertettem, míg tiszta oldatot nem kaptam. Ezután hozzáadtam a folyékony TEMED-et (katalizátor) és az APS 1,5 m/m%-os vizes oldatát (iniciátor), elindítva ezzel a PNIPAAm gyökös mechanizmusú polimerizációját. Az APS/NIPAAm tömegarány minden esetben 1/100 volt. A gélminták elkészítése során a kezdeti polimer koncentrációt 1 mol/kg-on tartottam, az agyagásvány mennyiségét pedig folyamatosan változtattam úgy, hogy a Laponite szükséges mennyiségét a polimer oldat össztömegére vonatkoztatva tömegszázalékban határoztam meg. A bemért mennyiségeket a leírt gél szintézisére az 1. táblázat tartalmazza. A polimer oldatot a tervezett vizsgálattól függően üveglapok közé vagy NMR csövekbe öntöttem, majd 1 napig hűtőben gélesítettem ($\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Preparációs módszer II.: A módszer 5 m/m% Laponite XLG és 10 m/m% Laponite XLS tartalom fölött ajánlott a Laponite teljes exfoliációja érdekében. A nitrogénnel átbuborékolgatott desztillált vízbe először a szükséges Laponite mennyiség 1/3-át mértem be, majd a kapott elegyben feloldottam a NIPAAm-ot is. A rendszert vízfürdő jelenlétében ($T = 0-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) az oldat kitisztulásáig kevertettem. Ezután hozzáadtam a maradék 2/3 rész Laponite-ot és 3 órán keresztül $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on termosztáltam a rendszert. Az oldat viszkozitása így kellőképpen lecsökken és lehetővé válik az agyagásvány homogén eloszlása. Az elegyet ezt követően visszahűtöttem $0-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra és hozzáadtam az 1,5 m/m%-os APS oldatot és a TEMED-et iniciálva ezzel a NIPAAm gyökös mechanizmusú polimerizációját. Az APS/NIPAAm tömegarány minden esetben 1/100 volt, a kezdeti polimer koncentráció pedig 1 mol/kg. A polimer oldatot a tervezett vizsgálatoktól függően üveglapok közé, üveghengerekbe vagy NMR csövekbe öntöttem és 1 napig hűtőben gélesítettem ($\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$). A 12. ábrán a PNIPAAm-Laponite gélek szintézisének sematikus ábrája látható. Feltüntettem a polimer lánc és a Laponite között kialakuló H-hidas szerkezetet is.

1. táblázat: 5 m/m% agyagásvány tartalmú PNIPAAm-Laponite hidrogél receptje.

Anyag neve	Bemért mennyiség
NIPAAm ($M = 113,16\text{ g/mol}$)	2,2632 g
MilliQ víz	16,2508 g
Laponite XLG vagy XLS	1,0526 g
APS vizes oldata (1,5 m/m%)	1,5088 g (0,0226 g APS + 1,4860 g MilliQ víz)
TEMED	24 μl



11. ábra: PNIPAAm-Laponite gélek szintézise

4.2.2 PNIPAAm-BAAm kémiai gélek előállítása

A kémiai PNIPAAm géleket gyökös polimerizációval állítottam elő NIPAAm monomer és *N,N'*-metilén-bisz(akrilamid) [BAAm] térhálósító felhasználásával. Az átkristályosított NIPAAm megfelelő mennyiségét vízben feloldottam, majd folyamatos kevertetés közben hozzáadtam a BAAm-ot is. A monomer oldathoz ezután hozzáadtam a folyékony TEMED-et (katalizátor) és az APS 5 m/m%-os vizes oldatát (iniciátor), elindítva ezzel a NIPAAm gyökös mechanizmusú polimerizációját. A polimer kezdeti koncentrációja 1 mol/kg volt. A gél térhálósági fokát 150-re állítottam. A bemérendő mennyiségek az 2. táblázatban láthatóak. A polimer oldatot a tervezett vizsgálatoktól függően üveglapok közé, üveghengerbe vagy NMR csőbe öntöttem és 1 napig hűtőben gélesítettem ($\sim 5^\circ\text{C}$).

2. táblázat: PNIPAAm-BAAm kémiai hidrogél receptje ($\psi = 150$)

Anyag neve	Bemért mennyiség
NIPAAm ($M = 113,16 \text{ g/mol}$)	0,5658 g
MilliQ víz	4,4290 g
BAAm	0,0051 g
APS vizes oldata (5 m/m%)	0,1681 g (0,0084 g APS + 0,1597 g MilliQ víz)
TEMED	22 μl

4.2.3 PNIPAAm polimer előállítása az FTIR méréshez

Az átkristályosított NIPAAm monomert kimértem egy 100 cm³-es kétnyakú gömblombikba, majd hozzáadtam a szükséges APS iniciátort és TEMED aktivátort. Az alapanyagok bemérendő mennyiségét az 2. táblázat adatai alapján számítottam ki. Az anyagokat abs. tetrahidrofuránban [THF] oldottam fel, majd szeptummal lezártam a gömblombikot. Az oxigén eltávolítása érdekében 12 órán keresztül nitrogént buborékolttam át az oldaton, majd a reakcióelegyet 3 napra 60 °C-os szárítószekrénybe helyeztem.

A reakcióidő eltelte után a polimer oldatot szobahőmérsékletre hűtöttem, majd eltávolítottam a szeptumot. Az oldatból a polimert kevertetés közben tízszeres mennyiségű dietil-éterrel csaptam ki annak érdekében, hogy elkülönítsem az előállítani kívánt polimert az el nem reagált NIPAAm monomertől, az APS iniciátortól és a TEMED aktivátortól. A kicsapódott polimerről a dietil-étert dekantáltam, majd a polimert újra feloldottam THF-ben. A fent leírt folyamatot még egyszer megismételtem. Az utolsó éteres kicsapás után a polimert szűrőpapír segítségével Büchner-tölcséren szűrtem. A kapott anyagot vákuum szárítószekrényben 25 °C-on, 2 napon keresztül, tömegállandóságig szárítottam.

4.3 Laponite agyagásvány jellemzése

4.3.1 Fajlagos felület meghatározása BET módszerrel

Vizsgált rendszerek: Laponite XLG és XLS por. A Laponite fajlagos felületét nitrogén adszorpciós mérés segítségével határoztam meg. A méréshez Quantachrome-Autosorb-1. típusú készüléket használtam. A minta előkészítése során 150 °C-on, 24 órán keresztül hevítettem az agyagásvány mintákat. A mérés hőmérséklete 77 K volt. Az adszorpció során szoros illeszkedéssel számolhatunk. Az S_{BET} fajlagos felület az 13. egyenlet alapján számítható.

$$S_{BET} = n_m \cdot N_A \cdot a_s \quad (13)$$

ahol N_A az Avogadro-szám, a_s pedig a nitrogén gáz felületigénye (0,162 nm²/molekula).

4.3.2 Laponite agyagásványok (XLG és XLS) és PNIPAAm nanokompozit gélek jellemzése röntgendiffrakciós módszerrel [XRD]

Vizsgált rendszerek: Laponite XLG és XLS por, valamint 5 m/m% agyagásványt tartalmazó PNIPAAm-XLG és PNIPAAm-XLS hidrogél. A Laponite agyagásványok szerkezetét röntgendiffrakciós módszerrel jellemeztem. A méréshez X'celerator detektorral,

Anton Paar HTK-2000 in situ magas hőmérsékletű kamrával és Anton Paar THC in situ pára kamrával felszerelt PANalytical X'pert Pro MPD XRD típusú röntgen-diffraktométert használtam. A mérést $\text{CuK}\alpha$ sugárzással ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), $2\Theta = 4-84^\circ$ pásztázási szögtartományban hajtottam végre (ahol Θ a kristállyik és a beesési sugár által bezárt szög).

4.3.3 Laponite agyagásványok (XLG és XLS) és PNIPAAm nanokompozit gélek vizsgálata infravörös spektroszkópiás módszerrel [FTIR]

Vizsgált rendszerek: Laponite XLG és XLS por, PNIPAAm polimer, valamint agyagásványt 5 m/m%-ban tartalmazó, kiszáritott PNIPAAm-XLG és PNIPAAm-XLS hidrogél. A mintaelőkészítés során a száraz, elporított minták felhasználásával kálium-bromid pasztillákat készítettem. A spektrumot $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban vettem fel Bruker Tensor 27 típusú Fourier-transzformációs IR készülékkel. A mérések során a szkennelések száma 128 volt.

4.4 A PNIPAAm-Laponite gélek mechanikai vizsgálata

4.4.1 Rugalmassági modulus mérése

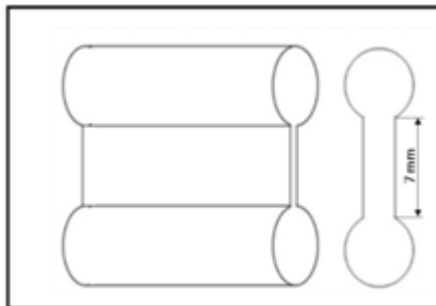
Vizsgált rendszerek: preparatív állapotú PNIPAAm-Laponite gélek 3, 5, 10 és 15 m/m% XLG vagy XLS tartalommal, valamint preparatív állapotú PNIPAAm-BAAm kémiai gél.

A rugalmassági modulus értékeket, egyirányú összenyomással határoztam meg, melyhez INSTRON 5543 egyoszlopos mechanikai tesztelőt (50 N-os mérőcella) használtam. Mérés előtt tolómérővel lemértem a henger alakú gél minták magasságát és átmérőjét terhelésmentes állapotban, valamint tömegüket analitikai mérlegen. A mérések során 0,1 mm-enként történő összenyomást állítottam be 0,1 mm/s deformációs sebességgel. Minden összenyomás után 4x4 sec időtartamot vártam a feszültség-relaxációra. A mérési programot a terhelésmentes eredeti magassághoz viszonyítva 10 % deformációig végeztem. A rugalmassági modulus értékeit a 8. egyenlet felhasználásával számítottam ki.

4.4.2 Szakítóvizsgálat

Vizsgált rendszerek: PNIPAAm-Laponite gélek 3, 5, 10 és 15 m/m% XLG vagy XLS tartalommal preparatív állapotban. A méréshez, Instron 5543 típusú egyoszlopos mechanikai tesztelőt (50 N-os mérőfejet) használtam. A méréshez, speciális mintatartóba kiöntött géleket használtam, melyek két végén henger alakú rész található (12. ábra). A henger alakú részeket

lehetett a mérőfejbe befogatni. A mérés megkezdése előtt, tolómérővel lemértem a gél téglatest alakú mérendő részének a geometriai adatait.



12. ábra: A szakítóvizsgálat elvégzéséhez használt gél minta.

Szakítóvizsgálatot egytengelyű húzással végeztem. Először 5 db ciklusból álló terheléssel „edzettem” a gél, 10 mm/min húzási sebességgel, 3 mm-es megnyúlás értékig. Ezt követően a mérőfej állandó, 10 mm/min sebességgel nyújtotta a mintákat azok elszakadásáig. Mérésekkel párhuzamosan a számítógép rögzítette az erő, húzófeszültség és megnyúlás adatokat, melyből a gél keresztmetszetének ismeretében, húzófeszültség-deformáció diagram szerkeszthető és meghatározható a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás.

4.5 A PNIPAAm-Laponite gélek oldószer-indukált alakmemóriás viselkedésének igazolása

4.5.1 A gélek duzzadásfokának vizsgálata acetonitril-víz és DMSO-víz elegyekben

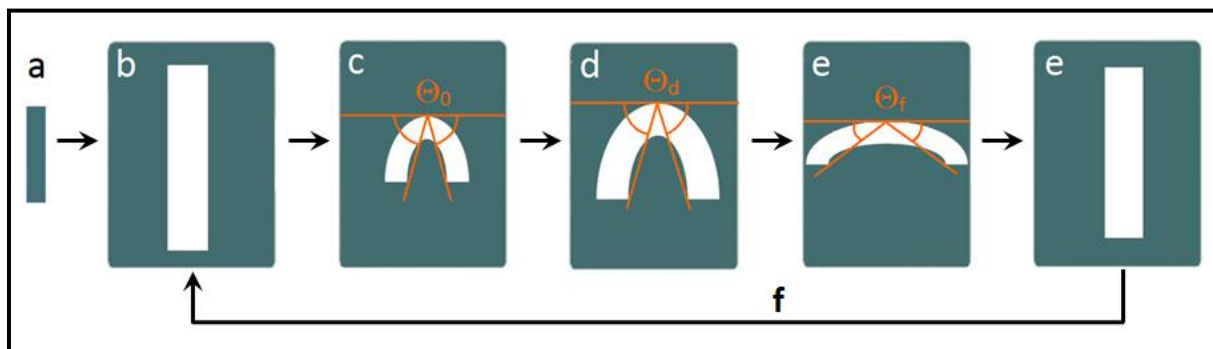
Vizsgált rendszerek: PNIPAAm-Laponite gélek 5 m/m% XLG vagy XLS tartalommal, valamint PNIPAAm-BAAm kémiai gélek. A 8 mm átmérőjű, 2 mm vastag gél korongokat 1 napig vízben duzzasztottam, majd lemértem a tömegüket. A mintákat ezután különböző összetételű acetonitril-víz, illetve dimetil-szulfoxid [DMSO]-víz elegyekbe helyeztem és 5 nap elteltével újra lemértem a tömegüket. A felhasznált oldószelegyekben az acetonitril, valamint a DMSO arányát 0-tól 100 V/V%-ig növeltem 10%-onként. A különböző elegyekben duzzasztott gélek relatív duzzadásfokát (Q_{rel}) a 14. egyenlet alapján határoztam meg.

$$Q_{rel} = \frac{m_{elegy}}{m_{víz}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (14)$$

ahol $m_{víz}$ a vízben, m_{elegy} pedig az adott oldószelegyen duzzasztott gél tömege.

4.5.2 A gélek alakmemóriás tulajdonságainak jellemzése

Vizsgált rendszerek: PNIPAAm-Laponite gélek 3, 5, 8, 10 m/m% XLG vagy XLS tartalommal, valamint PNIPAAm-BAAm kémiai gélek. Az alakmemória igazolásához a 2.3.2-es fejezetben leírt hajlító deformációt alkalmaztam. A mintadarabot egy r sugarú tengely körül adott Θ_0 szögbe hajlítottam és az alakmemóriás ciklus során az elhajlás szögét követtem nyomon. A 13. ábrán feltüntetett lépésekből álló kísérletsorozatot hajtottam végre.



13. ábra: Az alakmemóriás ciklus sematikus ábrája

- A gél az előállítás során megkapta a kiindulási permanens alakját.
- Vízbe téve kialakult a duzzadt permanens alak.
- Az átmeneti alakba (U alak) deformált minta rögzítése acetonnitril : víz = 3 : 7 vagy DMSO : víz = 4 : 6 elegyben történt.
- Újra vízbe helyezve a mintát a gél megduzzadt, de az átmeneti alak megmaradt.
- Acetonitril : víz = 6 : 4 vagy DMSO : víz = 2 : 8 elegyben a gél visszanyerte a permanens alakját.
- Vízben duzzasztva a gél visszanyerte az eredeti méretét is.

Az egyes lépések között 1 nap telt el, a mérést 25 °C-on hajtottam végre. A vizsgálat során mértem a minta elhajlásának a szögét az átmeneti alak rögzítésekor (Θ_0 ; c lépés), a vízben való duzzasztás után (Θ_d ; d lépés) és a visszaalakulás során (Θ_f ; e lépés). Az alakmemória jellemzésére használt alakrögzítési (R_f) és visszaalakulási hatékonyságot (R_r) a 11-12. egyenlet felhasználásával számítottam ki.

5 Eredmények

5.1 Laponite agyagásvány jellemzése

5.1.1 Fajlagos felület meghatározása BET módszerrel

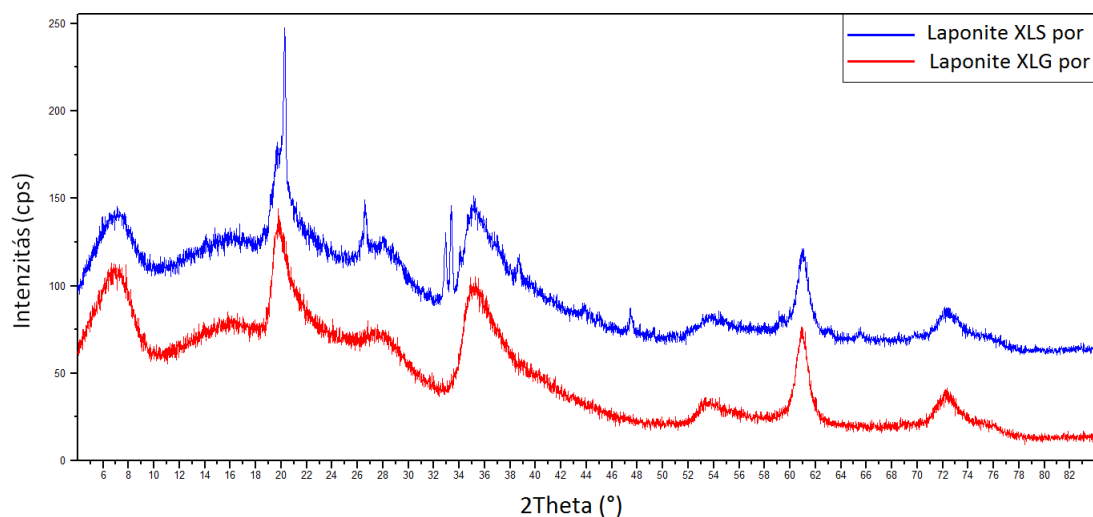
Az agyagásványok fajlagos felületét [S_{BET}] nitrogén adszorpciós méréssel, a BET-modell alkalmazásával határoztam meg. A mérési eredményeket a 3. táblázatban tüntettem fel. Látható, hogy a mérések során az irodalmi adatokhoz hasonló eredményeket kaptam. A kétféle agyagásvány közül az XLG felülete nagyobb, ami várhatóan hatással lesz a gélek tulajdonságaira.

3. táblázat: Laponite agyagásvány fajlagos felületének meghatározása nitrogén adszorpcióval.

Agyagásvány típusa	Minta előkészítés hőmérséklete [°C, 24 óra]	S_{BET} (mért) [m ² /g]	S_{BET} (irodalmi) [m ² /g]
Laponite XLS	110	336	330
Laponite XLG	110	398	370

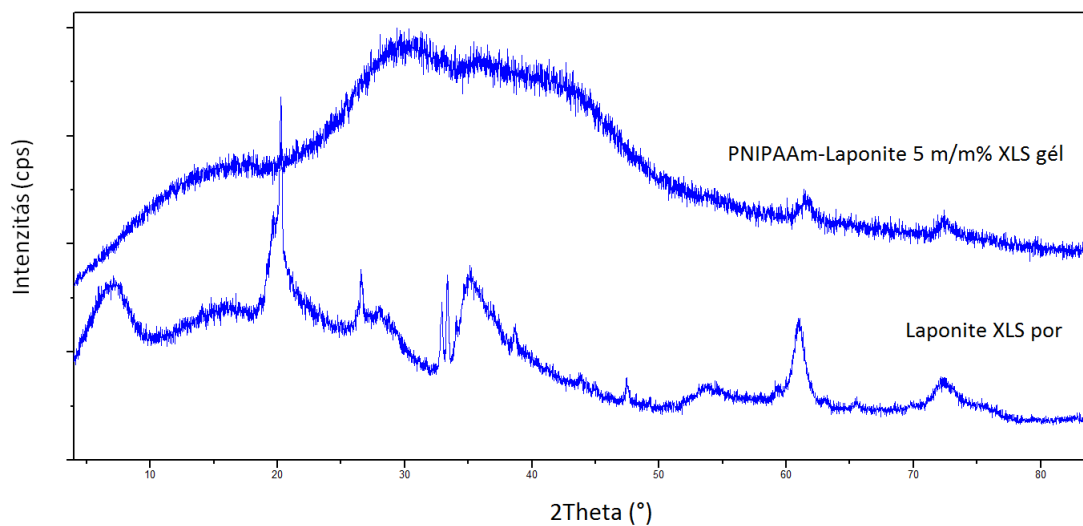
5.1.2 Laponite agyagásványok (XLG és XLS) és PNIPAAm nanokompozit gélek jellemzése röntgendiffrakciós módszerrel [XRD]

A Laponite porban a nanométeres nagyságú, korong alakú részecskék mikrométeres aggregátumokat hoznak létre. Ezt igazolják a Laponite XLG és XLS porról készített röntgendiffrakciós felvételek (14. ábra), melyeken $2\theta = 7^\circ$ körül megjelenik a Laponite agyagásványra jellemző csúcs. Ezt a csúcsot szokták használni az agyagásvány lemezek közti távolság meghatározására. Ez a távolság a levegő páratartalmától függően 12,4 – 13,6 Å. [45] Az XLS porról készült felvételen ezen kívül látható ($2\theta = 26\text{--}32^\circ$), hogy kristályos $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ is jelen van a rendszerben.

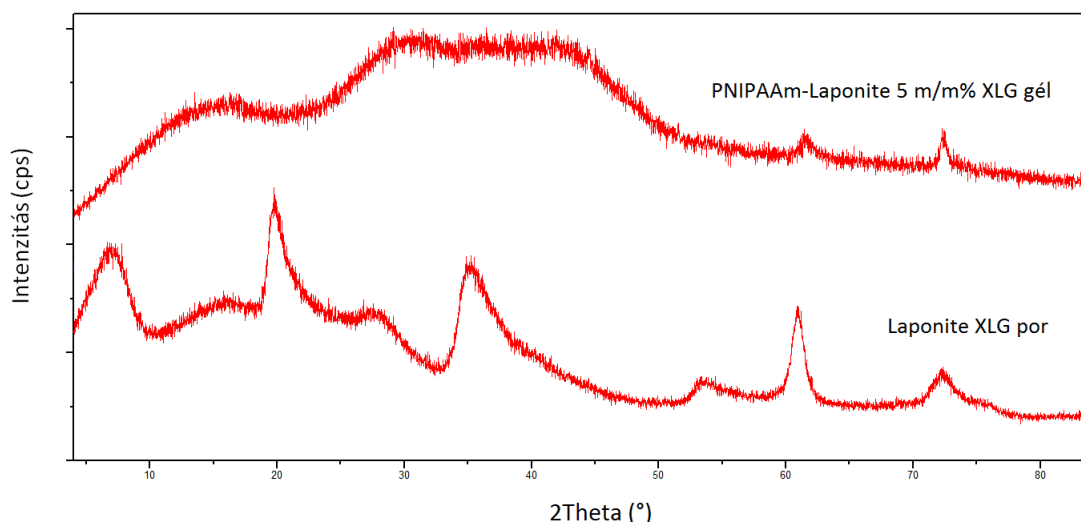


14. ábra: Laponite XLS és XLG por XRD felvételei.

A 15-16. ábrákon a Laponite por diffraktogramja mellett feltüntettem az 5 m/m% agyagásvány tartalmú PNIPAAm-Laponit gélekről készült felvételeket. A gélek esetén a korábban megfigyelt éles csúcsok szinte teljesen eltűnnek, a gélek amorfoknak látszanak. Ez arra utal, hogy ezekben a rendszerekben végbement a Laponit exfoliációja és az aggregátumok elemi lapokká estek szét.



15. ábra: Laponite XLS por és PNIPAAm-XLS hidrogél XRD felvételei.



16. ábra: Laponite XLG por és PNIPAAm-XLG hidrogél XRD felvételei.

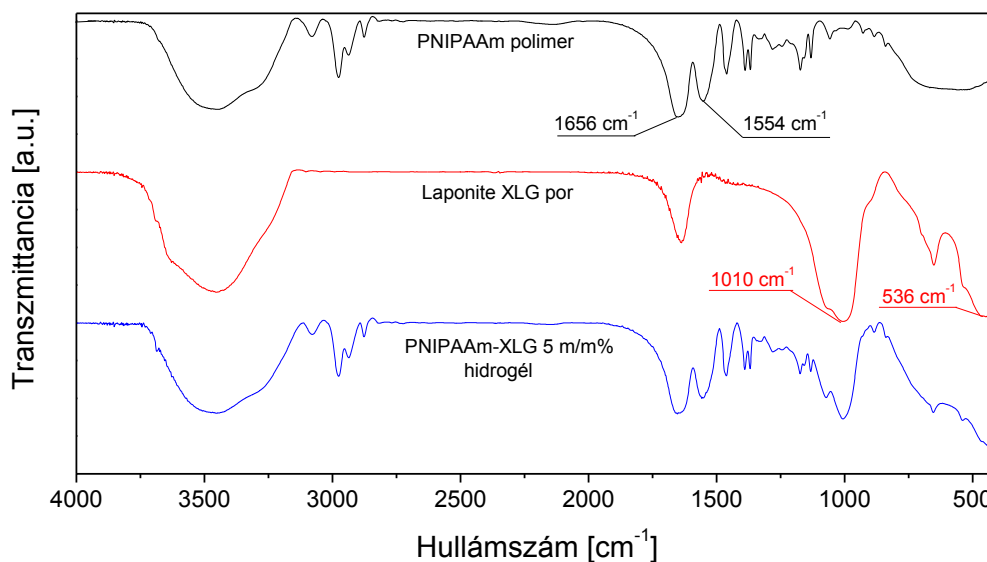
5.1.3 Laponite agyagásványok (XLG és XLS) és PNIPAAm nanokompozit gélek vizsgálata infravörös spektroszkópiás módszerrel [FTIR]

A 17. és 18. ábrán a PNIPAAm polimer, a Laponite por (XLG vagy XLS) és az 5 m/m% agyagásvány tartalmú PNIPAAm-Laponite gél FTIR spektrumai láthatóak.

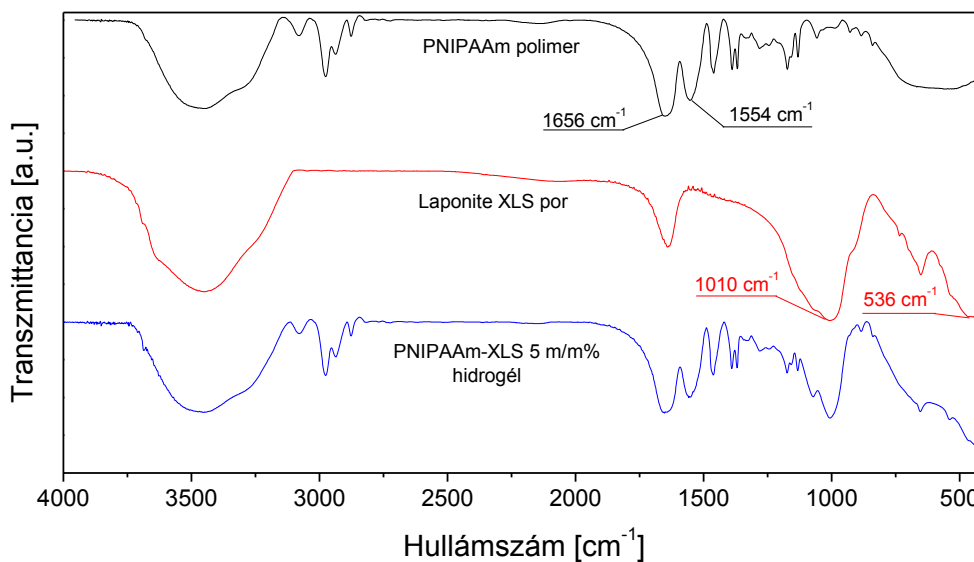
A PNIPAAm polimer FTIR spektruma a $3714\text{--}3360\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban egy széles sávot mutat. A sáv tartalmazza a $\nu(\text{N-H})$ szekunder amid vegyértékrezgéséhez tartozó csúcst (3292 cm^{-1}), de ugyanitt az adszorbeált vízmolekulák $\nu(\text{O-H})$ vegyértékrezgése is megjelenik. 2970 cm^{-1} -nél a metil csoportok asszimmetrikus rezgése, 1656 és 1554 cm^{-1} -nél pedig a $\nu(\text{C=O})$ és a $\nu(\text{N-H})$ vegyértékrezgése látható a spektrumon. A $814\text{--}402\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban megjelenő sáv az adszorbeált vízmolekulák $\nu(\text{O-H})$ vegyértékrezgéseire köthető.

A Laponite XLG és XLS por spektruma nem különbözik jelentősen egymástól. A $3750\text{--}3165\text{ cm}^{-1}$ tartományhoz tartozó széles sáv több fő komponensből tevődik össze, melyek nehezen választhatók el egymástól. Itt jelenik meg például a $\nu(\text{Si-OH})$ (3628 cm^{-1}) és a $\nu(\text{Mg-OH})$ (3686 cm^{-1}) vegyértékrezgése. A csúcsok detektálását gyakorlatilag lehetetlenné teszi az adszorbeált vízhez tartozó $\nu(\text{O-H})$ rezgési sáv (3450 cm^{-1}). A vízmolekulák jelenlétét az $\delta(\text{O-H})$ deformációs rezgéséhez tartozó sáv jelenléte is igazolja (1640 cm^{-1}). Az alacsony energiájú tartományban a spektrum egy 1010 cm^{-1} -es maximummal rendelkező sávot mutat, amely az agyagásványban található $\nu(\text{Si-O})$ és $\nu(\text{Si-O-Si})$ vegyértékrezgéseire köthető. Ezen kívül megfigyelhető egy 660 és egy 536 cm^{-1} körüli sáv, melyek az adszorbeált víz O-H, illetve a Laponite Mg-OH rezgéseire tartoznak.

A 17-18. ábrákon látható, hogy a Laponite porra és a PNIPAAm polimerre jellemző fontosabb csúcsok a PNIPAAm-Laponite hidrogélek spektrumain is megjelennek. Ilyenek például a $\nu(\text{Si-O})$ és $\nu(\text{Si-O-Si})$ csúcsai 1010 cm^{-1} -nél, a $\nu(\text{Mg-O})$ vegyértékrezgése 536 cm^{-1} -nél, valamint a PNIPAAm $\nu(\text{C=O})$ és $\nu(\text{N-H})$ rezgései 1656 és 1554 cm^{-1} hullámszámoknál.



17. ábra: Laponite XLG por, PNIPAAm polimer és PNIPAAm-XLG hidrogél FTIR felvételei.

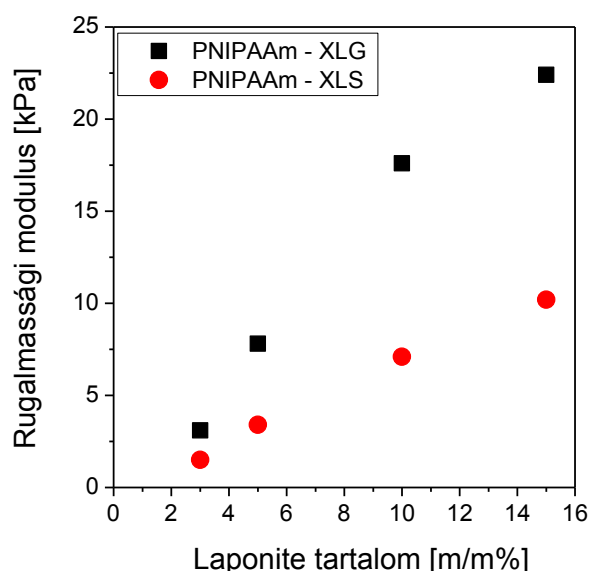


18. ábra: Laponite XLS por, PNIPAAm polimer és PNIPAAm-XLS hidrogél FTIR felvételei.

5.2 A PNIPAAm-Laponite gélek mechanikai vizsgálata

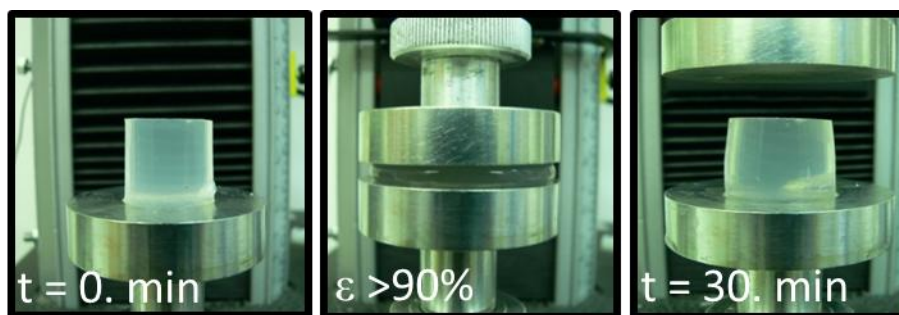
A 19. ábrán a PNIPAAm-Laponite hidrogélek egyirányú összenyomással meghatározott rugalmassági modulusa látható az agyagásvány tartalom függvényében. A PNIPAAm-BAAm kémiai gél modulusa 3,5 kPa, mely a nagyobb agyagásvány tartalmú nanokompozit gélekéhez képest jelentősen kisebb. Ez az érték a BAAm keresztkötő koncentrációjának növelésével sem javítható szignifikánsan.

Mind az XLS, mind az XLG gélekről elmondható, hogy az agyagásvány tartalommal növekszik a gélek merevsége. A PNIPAAm-XLG minták modulusa azonban akár duplája is lehet az XLS-t tartalmazó mintákénak. Ennek az az oka, hogy az XLG gélek esetén nemcsak az egyedi részecskék, hanem a „kártyavár-szerkezet” kiépítése is erősíti a gélét. A PNIPAAm-XLG és PNIPAAm-XLS rendszerek közti különbség az alakmemória szempontjából is fontos lehet (lásd. 5.3.2. fejezet).



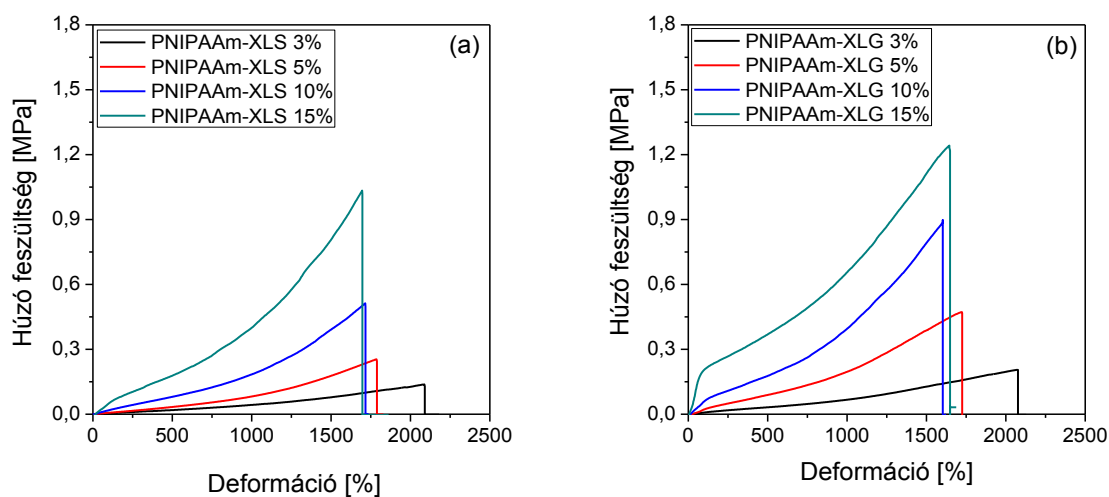
19. ábra: PNIPAAm-Laponite gélek rugalmassági modulusa az agyagásvány tartalom függvényében ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

A PNIPAAm-Laponite gélek további előnye a PNIPAAm-BAAm gélekkel szemben, hogy több mint 90 %-os összenyomás esetén is reverzibilis deformációra képesek (20. ábra), így olyan helyzetekben is alkalmazhatóak lehetnek, ahol a törékeny kémiai gélek nem.

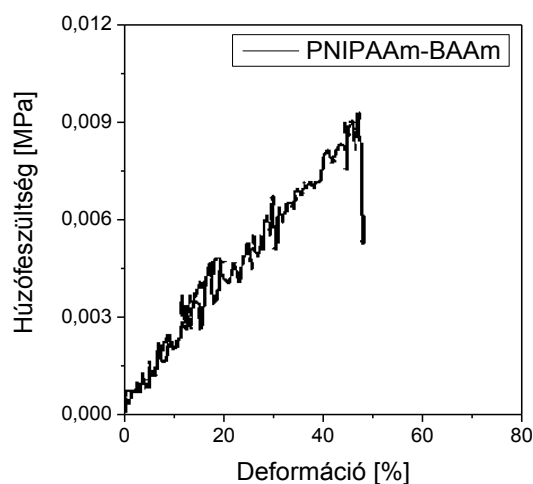


20. ábra: PNIPAAm-Laponite (5 m/m%) gél reverzibilis deformációja.

Az 21. a és b ábrán látható, hogy a Laponite tartalom növekedésével fokozatosan növekszik a gélek szakítószilárdsága és emellett akár 1500-2000 %-os megnyúlás is elérhető. Kémiai gélekkel nem érhető el ekkora szakadási nyúlás (22. ábra). [46]



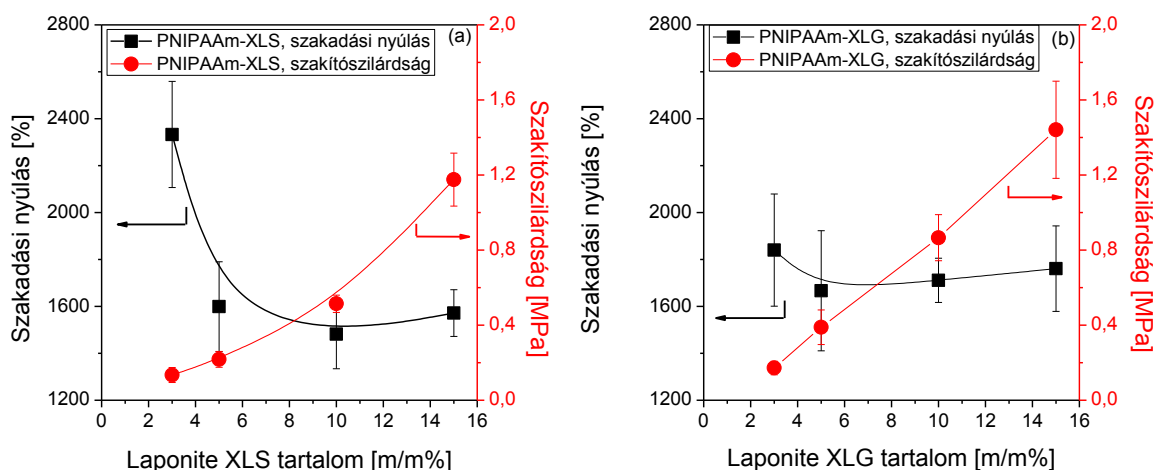
21. ábra: Különböző agyagásvány tartalmú (a) Laponite XLS és (b) XLG gélek szakítógörbéi.



22. ábra: BAAm-al térhálósított PNIPAAm gél szakítógörbéje. [42]

Több párhuzamos mérést végeztem a különböző Laponite tartalmú géleken és a kapott szakadási nyúlás, valamint szakítószilárdság értékeket ábrázoltam (23. a és b ábra). Ahogyan az várható, a szakítószilárdság fokozatosan növekedő tendenciát mutat a Laponite tartalom emelésével. A szakadási nyúlásban fokozatos csökkenést várnánk, azonban látható, hogy ez a csökkenés ~ 10 m/m% agyagásvány tartalomtól már nem számottevő. A jelenség lehetséges magyarázata, hogy az említett koncentrációértékek felett már jelentős az agyagásvány lemezek aggregációja, illetve nem tud létrejönni több új térhálópont a lemezek és PNIPAAm láncok között, ami korlátozná a deformációt.

A szakítóvizsgálat eredményeit összegezve elmondható, hogy Laponite töltőanyagként növeli a gélek merevségét, azonban az egyedi lemezek jelenléte és a közöttük található hosszú polimer láncok miatt egyben szívós, jól deformálható gélekhez jutunk. A Laponite-tal térhálósított gélek szakítószilárdsága és szakadási nyúlása jóval nagyobb, mint a hagyományos géleké.



23. ábra: Különböző agyagásvány tartalmú gélek jellemző szakítószilárdság és szakadási nyúlás értékei: (a) PNIPAAm-XLS, (b) PNIPAAm-XLG.

5.3 A PNIPAAm-Laponite gélek oldószer-indukált alakmemóriás viselkedésének igazolása

5.3.1 A gélek duzzadásfokának vizsgálata acetonitril-víz és DMSO-víz elegyekben

A PNIPAAm-Laponite gélek duzzadásfokát különböző összetételű acetonitril-víz és DMSO-víz elegyekben vizsgáltam. A mérési idő rövidege (5 napos duzzasztás) miatt a kapott értékek nem egyeznek meg az egyensúlyi duzzadásfokkal, csak megközelítik azt.

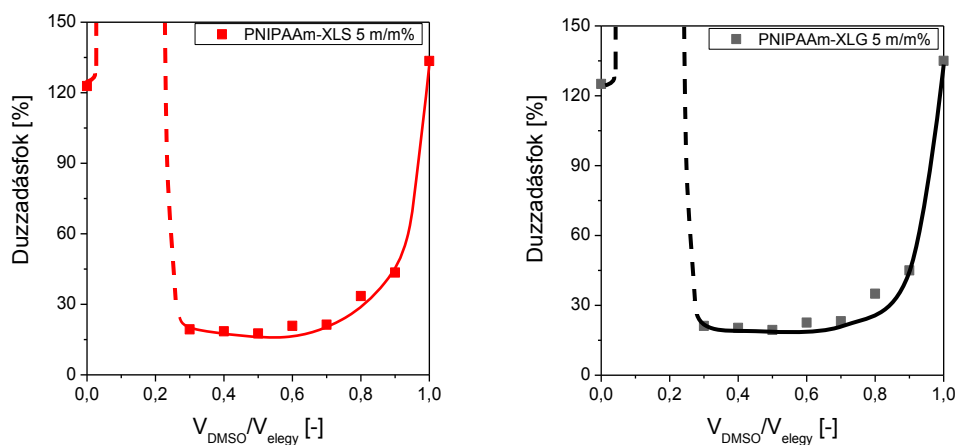
Ahogy azt majd látni fogjuk, az acetonitril és a DMSO jelenléte egymástól eltérő módon befolyásolja a gélek duzzadásfokát. A jelenség magyarázata a két oldószer közti szerkezeti különbségekre vezethető vissza. Mindkét molekula képes hidrogén-kötés kialakítására, azonban az oldhatósági paraméter H-kötésre vonatkozó komponenseinek összehasonlítása alapján elmondható, hogy a DMSO által létrehozott H-kötések jóval erősebbek ($\delta_h(\text{DMSO}) = 5,0$; $\delta_h(\text{acetonitril}) = 3,0$ [32]), mint az acetonitril H-kötései. Ezen kívül a DMSO két metilcsoportjának köszönhetően a víz molekuláit szervezett struktúra (klaszter) létrehozására kényszeríti.

A 24. a és b ábrán az 5 m/m% XLS, illetve XLG tartalmú gélek relatív duzzadásfokát ábrázoltam a DMSO térfogattörtjének a függvényében. A diagramokon szaggatott vonallal jelöltem azt az oldószer tartományt, ahol 5 nap után a gélek feloldódását tapasztaltam. A 25. ábrán összehasonlításképp bemutatom a PNIPAAm-BAAm gélek viselkedését is a vizsgált DMSO-víz elegyekben. Látható, hogy a PNIPAAm-XLS és XLG gélek duzzadásfoka hasonló tendencia szerint változik a DMSO koncentráció függvényében. Tiszta vízben és tiszta DMSO-ban a gélek viszonylag magas relatív duzzadásfokkal rendelkeznek. Mindkét oldószer képes H-kötések kialakításával szolvatálni a polimer láncot, így a polimer-polimer és a polimer-agyagásvány kölcsönhatások kialakulása bizonyos mértékben gátolt. Tiszta DMSO-ban valamivel magasabb duzzadásfokot tapasztaltam, aminek az lehet a magyarázata, hogy a DMSO molekula metilcsoportjaival közel tud kerülni a polimer lánc apoláris részeihez, így a PNIPAAm szolvatációja a vízhez képest energetikailag kedvezőbb.

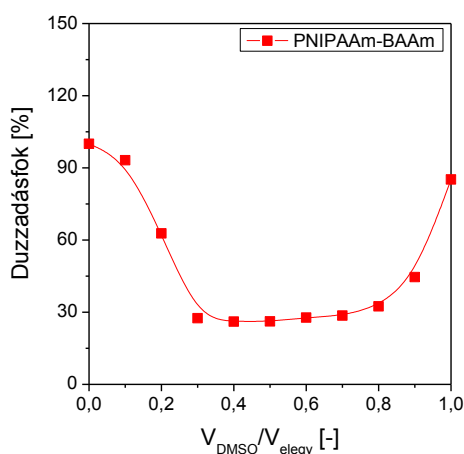
A DMSO-víz elegyek széles tartományában (30-80 V/V% DMSO) mind a PNIPAAm-Laponite, mind a PNIPAAm-BAAm gélek esetén a duzzadásfok jelentős csökkenése figyelhető meg. Ezekben az elegyekben a DMSO és a víz molekulái között erős H-hidak jönnek létre, valamint érvényesül a DMSO klaszterformáló hatása is. A rendszerben az oldószer-oldószer kölcsönhatások kedvezőbbek lesznek az oldószer-polimer kölcsönhatásokénál, ami azt eredményezi, hogy a polimer láncok szolvatációja csökken. A folyamat jelentős entrópia nyereséggel is jár, hiszen az oldószer molekulák a nagyobb rendezetlenségű tömbfázisba kerülnek. A PNIPAAm deszolvatációja következtében erősödni fognak a polimer láncok közötti kölcsönhatások és bekövetkezik a gélkollapszus. [32] A folyamat során a PNIPAAm felszabadult amid csoportjai és a Laponite részecskék között új H-kötések kialakítására is lehetőség van.

PNIPAAm-Laponite gélek esetén alacsony DMSO koncentrációnál (10-20 V/V%) a gélek feloldódását tapasztaltam. Ezek az elegyek jó oldószerei a polimernek, a rendszerben a kialakuló oldószer-polimer kölcsönhatások erősebbek a polimer-Laponite kölcsönhatásoknál.

A gél feloldódása egyértelmű bizonyítéka annak, hogy a PNIPAAm-Laponite térháló fizikai jellegű. A jelenség a PNIPAAm-BAAm gélek esetén nem következik be, hiszen a kémiai hálópontok oldószer hatására nem bomlanak fel.



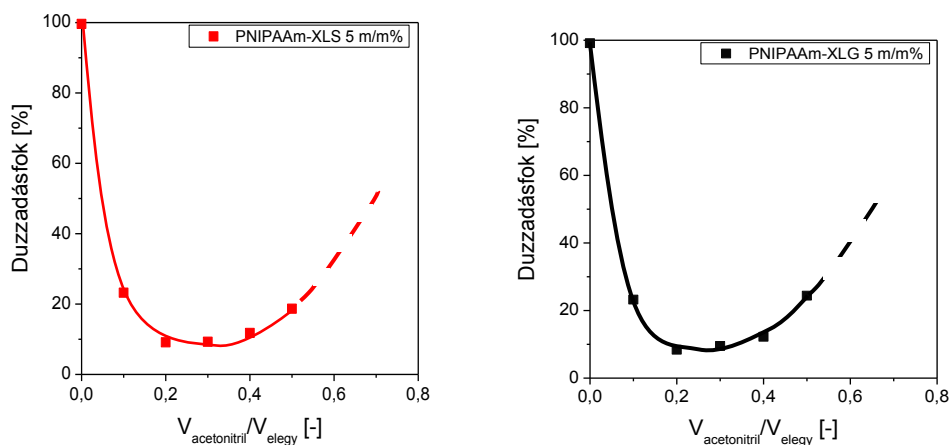
24. ábra: a) PNIPAAm-XLS és b) PNIPAAm-XLG gélek relatív duzzadásfoka a DMSO térfogattörtjének függvényében (5 m/m% Laponite tartalom).



25. ábra: PNIPAAm-BAAm gélek relatív duzzadásfoka a DMSO térfogattörtjének függvényében.

A PNIPAAm-Laponite gélek duzzadásfoka a különböző acetonitril-víz elegyekben a 26. ábrán látható módon változik. Mivel az acetonitril gyengébb H-kötések kialakítására képes, ezért kis koncentráció esetén nem érvényesül a DMSO-ra jellemző nagymértékű solvatáció. A görbék konvex alakot vesznek fel, 20-30 V/V% acetonitril tartalomnál jelentkező minimummal. A duzzadásfok lecsökkenése ebben az esetben is az erős oldószer-oldószer kölcsönhatások kialakulásával magyarázható. 50 V/V%-os acetonitril tartalom fölött a gélek feloldódását tapasztaltam. Mivel az oldószer elegyben nem alakul ki erős klaszter szerkezet, mint a DMSO-víz elegyek esetén, a nagy mennyiségben jelenlevő

acetonitril molekulák aktívan részt vehetnek a polimer lánc szolvatációjában. A polimer-Laponite kölcsönhatások meggyengülnek és a fizikai térháló felbomlik.



26. ábra: a) PNIPAAm-XLS és b) PNIPAAm-XLG gélek relatív duzzadásfoka az acetonitril térfogattörtjének függvényében (5 m/m% Laponite tartalom).

5.3.2 A gélek alakmemóriás tulajdonságainak jellemzése szögmérés alapján

Adott összetételű elegyekben a gélkollapszus során új térhálópontok alakulhatnak ki a polimer láncok és a Laponite részecskék között. Ezek a kötések tiszta vízben is stabilak, de felbonthatóak olyan oldószerkeverégekben, melyek a víznél jobb oldószerei a polimernek. A leírtak alapján oldószer indukált alakmemória megjelenésére számíthatunk a vizsgált PNIPAAm-Laponite rendszerekben. Az alakmemória igazolásához hajlító deformációt alkalmaztam. Az alakrögzítés (R_f) és a permanens alak visszanyerésének mértékét (R_r) az alábbi képletek segítségével számítottam ki:

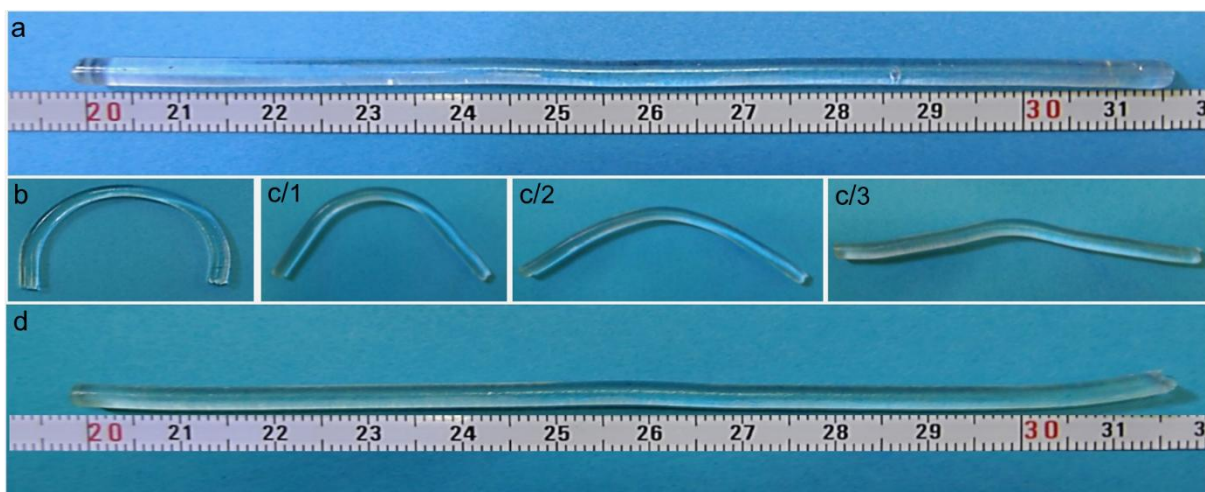
$$R_f = \frac{\Theta_d}{\Theta_0} \quad R_r = \frac{\Theta_d - \Theta_f}{\Theta_d} \quad (11, 12)$$

ahol Θ_0 a deformáció alatti szög, Θ_d a terhelés megszüntetése után kialakult szög és Θ_f a visszaalakulás során mért szög. Az alábbi lépésekből álló kísérletsorozatot hajtottam végre.

- PNIPAAm-Laponite gélek preparáció utáni, permanens alakja.
- Vízben duzzasztott permanens alak.
- Átmeneti alakba (U-alak) deformált gél minta rögzítése acetonitril : víz = 3 : 7 vagy DMSO : víz = 4 : 6 elegyben.
- Ismét vízben duzzasztott minta, ami megduzzadt, de az átmeneti alak megmarad.
- Acetonitril : víz = 6 : 4 vagy DMSO : víz = 2 : 8 elegyben a gél visszanyeri a permanens alakját.

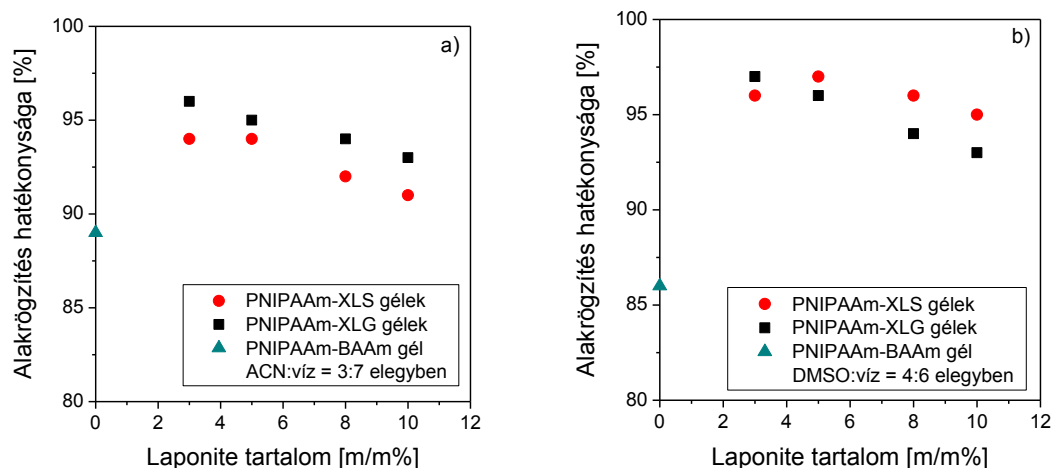
f) Vízben duzzasztva a gél visszanyeri az eredeti méretét is.

Az egyes lépések között 1 nap telt el. A vizsgálat során mértem a minta elhajlásának a szögét az átmeneti alak rögzítésekor (d lépés), a vízben való duzzasztás után (e lépés) és a visszaalakulás során (f lépés). Az átmeneti alak rögzítéséhez és a visszaalakulás kiváltásához használt oldószerkelegyeket az 5.3.1.-es fejezetben leírtak alapján választottam ki. Az 27. ábra a kísérlet fontosabb lépéseit mutatja.



27. ábra: PNIPAAm-Laponite gél oldószer indukált alakmemóriájának vizsgálata: a) permanens alak b) átmeneti alak c) permanens alak visszaalakulásának folyamata d) visszanyert permanens alak.

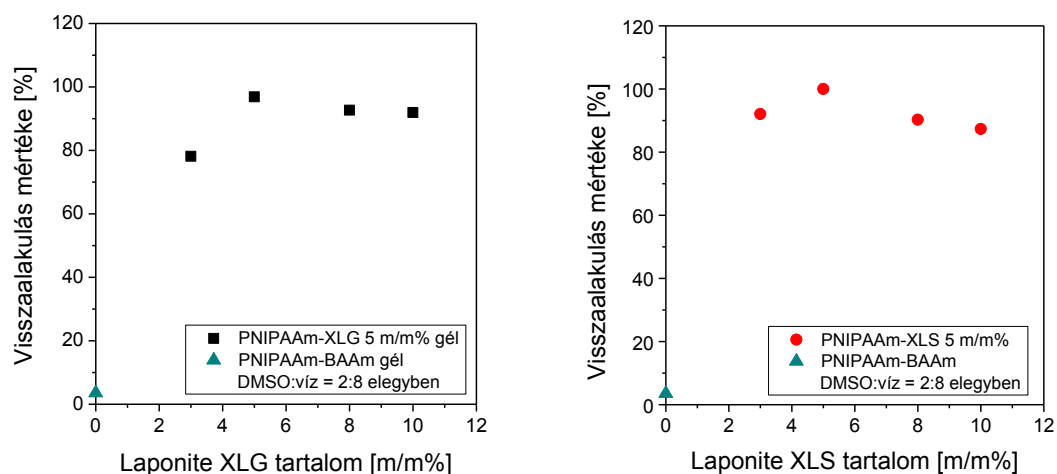
A 28. a és b ábrán az alakrögzítés hatékonyságát tüntettem fel acetonitril : víz = 3 : 7, illetve DMSO : víz = 4 : 6 elegyben a Laponite tartalom függvényében. Látható, hogy a PNIPAAm-Laponite géleknél minden esetben 90%-nál nagyobb alakrögzítést értem el és az alakrögzítés hatékonysága kismértékben csökken a Laponite tartalom növelésével. Ez valószínűleg annak a következmények, hogy a Laponite koncentráció növelésével nő a gélek merevsége, így az átmeneti alak rögzítésekor nagyobb a visszatartó erő. A PNIPAAm-BAAM gélek alakrögzítési rátája acetonitril-víz elegyben 89 %, DMSO-víz elegyben 86 % volt.



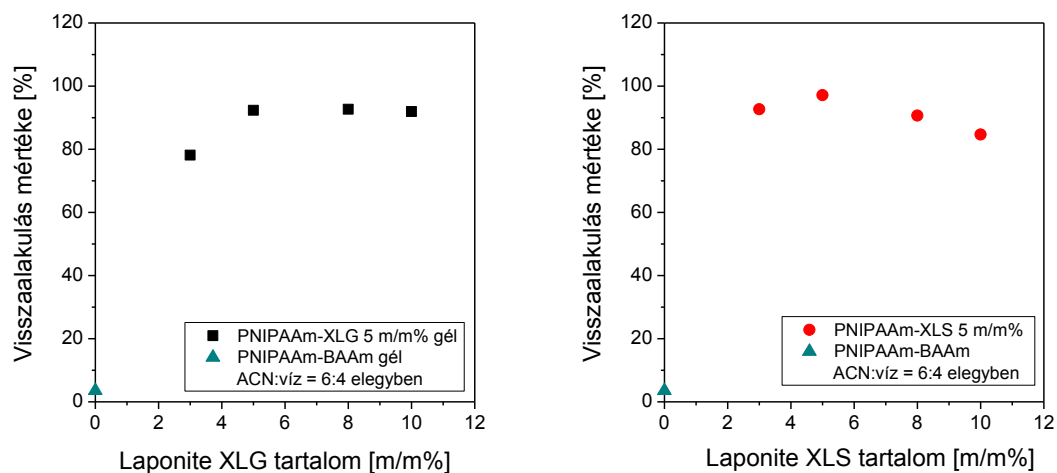
28. ábra: Az alakrögzítés hatékonysága PNIPAAm-Laponite és PNIPAAm-BAAm gélek esetén
a) acetonitril : víz = 3 : 7 elegyben b) DMSO : víz = 4 : 6 elegyben

A permanens alak visszanyerése DMSO víz = 2 : 8 és acetonitril : víz = 6 : 4 elegyekben történt. A DMSO-víz elegyben a visszaalakulás mértékét a Laponite tartalom függvényében a 29. ábrán tüntettem fel. A legteljesebb visszaalakulást 5 m/m%-os Laponite tartalom esetén értem el. PNIPAAm-XLG géleknél ez 96 %, XLS géleknél pedig 100 % volt. 5 m/m% Laponite tartalom esetén már elegendő agyagásvány van a rendszerben, hogy megfelelő mennyiségű polimer-Laponite kölcsönhatás jöjjön létre, melyek szerepet játszanak a permanens alak definiálásában. Az ábrán feltüntettem a PNIPAAm-BAAm gél visszaalakulási hatékonyságát is, melynek értéke közel 0 %. Kijelenthető, hogy míg a PNIPAAm-Laponite gélek alakmemóriás tulajdonságokat mutatnak, addig a PNIPAAm-BAAm gélekre ez nem jellemző.

A 30. ábrán, ahol az acetonitril-víz elegyben történő visszaalakulást mutatom be, ugyanez a tendencia figyelhető meg. A legteljesebb visszaalakulást itt is az 5 m/m% agyagásványt tartalmazó gélek esetén figyeltem meg, melynek pontos értéke PNIPAAm-XLG gélnél 92 % és PNIPAAm-XLS gélnél 97 %.



29. ábra: Permanens alak visszanyerése Laponite tartalom függvényében, DMSO : víz = 2 : 8 elegyben.



30. ábra: Permanens alak visszanyerése Laponite tartalom függvényében, acetonitril : víz = 6 : 4 elegyben.

Vizsgálataim alapján arra következtethetünk, hogy az alakmemóriás viselkedésért a PNIPAAm polimer-Lapointe részecske kölcsönhatás felel, ugyanis az N,N-metilén-biszakrilamiddal térhálósított PNIPAAm kémiai gélek nem mutatnak alakmemóriát, tehát a polimer-polimer kölcsönhatás kizárható. Továbbá az a tény, hogy a PNIPAAm-XLS gélek szintén alakemlékező tulajdonsággal rendelkeznek (nem csak a PNIPAAm-XLG gélek) kizárja részecske-részecske kölcsönhatást, mint magyarázatot a jelenségre, ugyanis az XLS részecskék között (parciálisan negatív töltésű lapja és oldala miatt) nem tud kialakulni „kártyavár-szerkezet”.

6 Összefoglalás

Figyelemreméltó tulajdonságaik ellenére a legtöbb polimer gél alkalmazhatóságát gátolja nem megfelelő mechanikai stabilitásuk, törékenyséjük. Bizonyos esetekben a problémára megoldást jelenthet, ha a hidrogélben a polimer láncokat egyenletesen elosztatott réteges szerkezetű szilikát lemezekkel kombináljuk.

A szintetikus hektorittal (Laponite) térhálósított poli(*N*-izopropilakrilamid) [PNIPAAm] gélek alakmemóriás viselkedést mutatnak a duzzasztószerük összetételének megváltozására, mely jelenséget irodalmi ismereteink szerint elsőként kutatócsoportunk vizsgálta. Kutatómunkám során sikerrel állítottam elő kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkező, Laponite-tal térhálósított PNIPAAm hidrogéleket. A szintézisek során kétféle agyagásványt alkalmaztam. A Laponite XLG szintetikus agyagásványt, parciálisan pozitív élekkel és parciálisan negatív lapokkal. A Laponite XLS az éleken is parciálisan negatív töltésekkel rendelkezik, mely a részecske-részecske kölcsönhatást csökkenti. A szintézisek során ez azt eredményezte, hogy Laponite XLS-sel könnyen lehetett nagy (> 10 m/m%) agyagásvány tartalmú hidrogéleket előállítani, míg Laponite XLG esetén 5 m/m% felett az agyagásvány szuszpenzió már önmaga is fizikai gélt hoz létre desztillált vízben.

Vizsgáltam a PNIPAAm-Laponite gélek duzzadásfokát különböző összetételű acetonitril-víz és DMSO-víz elegyekben. Az alakmemóriás viselkedésért felelős kölcsönhatások jellegére, valamint az alakrögzítés és a permanens alak visszanyerése során alkalmazott optimális összetétel kiválasztására a gélek különböző oldószer-elegyekben történő duzzadásából következtethetünk. A gélek duzzadásának összetételfüggését elsősorban a polimer-oldószer és a polimer-részecske között kialakuló H-hidak erősségének oldószerfüggése határozza meg. Az acetonitril és a DMSO jelenléte egymástól eltérő módon befolyásolja a gélek duzzadásfokát.

Az alakmemória számszerűsítésére hajlító deformációt alkalmaztam. A leghatékonyabb alakrögzítés és visszaalakulás 5 m/m% Laponite XLS illetve XLG tartalom mellett figyelhető meg. Mind a Laponite XLS, mind a Laponite XLG részecskékkel térhálósított PNIPAAm hidrogélek esetén közel 100 %-os alakrögzítést és teljes visszaalakulás sikerült elérnem. Az alakmemóriás viselkedésért a polimer-részecske kölcsönhatás illetve annak megszűnése felel, ugyanis az *N,N*-metilén-bisakrilamiddal térhálósított PNIPAAm kémiai gélek esetében nem tapasztalható az alakmemória jelensége. A felületi töltésüknek köszönhetően egymást taszító Laponite XLS részecskékkel térhálósított PNIPAAm hidrogélek is mutatták az alakmemória jelenségét, mely arra utal, hogy a részecske-részecske kölcsönhatás sem volt számottevő.

7 Irodalomjegyzék

- [1] R. M. Ottenbrite, K. Park, T. Okano, Biomedical Applications of Hydrogels Handbook ISBN 978-1-4419-5918-8 Springer New York, Dordrecht, Heidelberg, London, **2007**
- [2] J. Leng, X. Lan, Y. Liu, S. Du. *Progress in Materials Science*. 56, 1077–1135, **2011**
- [3] A. Lendlein, S. Klech. *Angewandte Chemie International Edition*. 41, 2034–2057, **2002**
- [4] Halász L., Zrínyi M., *Bevezetés a polimerfizikába*. Műszaki Könyvkiadó; Budapest ISBN 963 10 7224, **1989**
- [5] Flory P.J. *Faraday Discussion of the Chemical Society*. 57, 7–18, **1974**
- [6] Y. Huang, I. Szleifer, N. A. Peppas. *Macromolecules*. 35, 1373–1380, **2002**
- [7] C. W. Peak, J. J. Wilker, G. Schmidt. *Colloid Polymer Science*. 291, 2031–2047, **2013**
- [8] S. Ilić-Stojanović, L. Nikolić, V. Nikolić, S. Petrović, M. Stanković, I. Mladenović-Ranisavljević. *Physics, Chemistry and Technology*. 9, 37–56, **2011**
- [9] Szilágyi A., *PhD értekezés BME*, Budapest **2005**
- [10] K. Ito. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 14, 28–34, **2010**
- [11] H. Meng, G. Li. *Polymer*. 54, 2199–2221, **2013**
- [12] M. Behl, A. Lendlein. *Materials Today*. 10, 20–28, **2007**
- [13] T. Xie. *Polymer*. 52, 4985–5000, **2011**
- [14] A. Lendlein, H. Jiang, O. Jünger, R. Langer. *Nature*. 434, 879–882, **2005**
- [15] J. R. Lin and L. W. Chen, *Journal of Applied Polymer Science*. 69, 1563, **1998**
- [16] W. M. Huang, B. Yang, L. An, C. Li, Y. S. Chan. *Applied Physics Letters*. 86, 114105, **2005**
- [17] A. Suzuki, T. Tanaka. *Letters to Nature*. 346, 345–347, **1990**
- [18] H. Du, J. Zhang. *Soft Matter*. 6, 3370–3376, **2010**
- [19] X. Qi, X. Yao, S. Deng, T. Zhou, Q. Fu. *Journal of Materials Chemistry. A*, 2, 2240–2249, **2014**
- [20] Y. Osada, A. Matsuda. *Nature*. 376, 219, **1995**
- [21] X. Xu, K. A. Davis, P. Yang, X. Gu, J. H. Henderson, P. T. Mather. *Macromolecular Symposia*. 309/310, 162–172, **2011**

- [22] U. Nöchel, C. S. Reddy, N. K. Uttamchand, K. Kratz, M. Behl, A. Lendlein. *European Polymer Journal*. 49, 2457–2466, **2013**
- [23] A. B. Greytak, A. Y. Grosberg, T. Tanaka. *Journal of Chemical Physics*. 114, 10551-10556, **2001**
- [24] J. Zhang, J. Wu, J. Sun, Q. Zhou. *Soft Matter*. 8, 575, **2012**
- [25] Y. Li, Z. Hu, Y. Chen. *Journal of Applied Polymer Science*. 63, 1173-1178, **1996**
- [26] B. Reddy. *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, InTech ISBN 978-953-307-202-9, **2011**
- [27] L. Zhang, Z. Wang, C. Xu, Y. Li, J. Gao, W. Wang, Y. Liu. *Journal of Materials Chemistry*. 21, 10399, **2011**
- [28] K. Haraguchi. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 11, 47–54, **2007**
- [29] Y. Qiu, K. Park. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 53, 321–339, **2001**
- [30] H. G. Schild. *Progress in Polymer Science*. 17, 163-249, **1992**
- [31] H. G. Schild, M. Muthukumar, D. A. Tirrell. *Macromolecules*. 24, 948-952, **1991**
- [32] K. Mukae, M. Sakurai, S. Sawamura, K. Makino, S. W. Kim, I. Ueda, K. Shirahama. *Colloid Polymer Science*. 272, 655-663, **1994**
- [33] V. Bulmus, Z. Ding, C. J. Long, P. S. Stayton, A. S. Hoffman. *Bioconjugate Chemistry*. 11, 78-83, **2000**
- [34] H. K. Kim, T. G. Park. *Enzyme and Microbial Technology*. 25, 31–37, **1999**
- [35] BYK Additives & Instruments. Laponite-Technical Information B-RI 21
- [36] Y. Aray, M. Marquez, J. Rodríguez, S. Coll, Y. Simón-Manso, C. Gonzalez, D. A. Weitz. *Journal of Physical Chemistry*. B. **2003**
- [37] B. Ruzicka, E. Zaccarelli. *Soft Matter*. 7, 1268-1286, **2011**
- [38] B. Ferse, S. Richter, K. F. Arndt, A. Richter. *Macromolecular Symposia*. 254, 378–385, **2007**
- [39] L. Wen-Fu , F. Yao-Tsung; *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 3652-3660, **2002**
- [40] K. Haraguchi, T. Takehisa, S. Fan. *Macromolecules*. 35, 10162-10171, **2002**
- [42] M. Shibayama, T. Karino, S. Miyazaki, S. Okabe, T. Takehisa, K. Haraguchi. *Macromolecules*. 38, 10772-10781, **2005**
- [41] Kazutoshi Haraguchi, Toru Takehisa. *Advanced Materials*. 14, 16, **2002**
- [43] K. Haraguchi, H-J. Li, L. Song, K. Murata. *Macromolecules*. 40, 6973-6980, **2007**

- [44] S. Miyazaki, T. Karino, H. Endo, K. Haraguchi, M. Shibayama. *Macromolecules*. 39, 8112-8120, **2006**
- [45] T. N. Blanton, D. Majumdar, S. M. Melpolder. *International Centre for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis*. 42, 562-568, **2000**
- [46] K. Haraguchi, H-J. Li. *Macromolecules*. 39, 1898-1905, **2006**