

——— Országos Tudományos Diákköri Dolgozat ———

TÓTH TAMÁS

Hőmérséklet érzékeny intelligens hibrid kopolimerek és gélek előállítása és tulajdonságaik vizsgálata

Témavezetők:

Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár
Osváth Zsófia, tudományos segédmunkatárs
ELTE TTK Kémiai Intézet, Szerves Kémiai Tanszék
és MTA TTK AKI, Polimer Kémiai Csoport



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

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőimnek, Osváth Zsófia tudományos segédmunkatársnak és Prof. Iván Bélának, az MTA levelező tagjának, az ELTE TTK Kémiai Intézet, Szerves Kémiai Tanszék egyetemi magántanárának, az MTA TTK AKI Polimer Kémiai Csoport vezetőjének a munkámhoz nyújtott támogatásukat és segítségüket, valamint azt, hogy biztosították számomra a laboratóriumi háttérrel.

Továbbá szeretném megköszönni Dr. Medzihradsky-Schweiger Hedvignek az elemanalitikai mérésekben nyújtott segítségét.

Köszönettel tartozom az MTA TTK AKI Polimer Kémiai Csoport munkatársainak, elsősorban Dr. Szarka Györgyi tudományos munkatársnak és Stumphauer Tímea doktorandusznak a munkám során nyújtott segítségért.

Tartalomjegyzék

Rövidítésjegyzék	4
I. Bevezetés	5
II. Irodalmi áttekintés	6
II. 1. Reszponzív (adaptív, „intelligens”) anyagok	6
II. 2. Polimer gélek jellemzése	8
II. 3. Szabad gyökös polimerizáció	10
II. 4. Szol-gél módszer	11
II. 5. Kísérletek a NIPAAm-TMSPMA gél előállítására	13
III. Célkitűzések	15
IV. Kísérleti rész	16
IV. 1. Felhasznált anyagok adatai	16
IV. 2. Felhasznált anyagok tisztítása	16
IV. 3. Hibrid polimerek szintézise	17
IV. 4. Referencia (szerves) polimerek és gélek előállítása	19
IV. 5. Hibrid gélek előállítása	21
V. Mérési módszerek	22
V. 1. NMR spektroszkópia	22
V. 3. Gélpermeációs kromatográfia	23
V. 3. Elemanalízis	24
V. 4. UV-látható spektroszkópia	24
V. 5. Termogravimetria	25
V. 6. Duzzadási fok meghatározása	25
V. 7. Hatóanyag leadás vizsgálata	26
VI. Eredmények és értékelésük	27
VI. 1. A minták kitermelési adatai	27
VI. 2. Polimerek szerkezetének vizsgálata ¹ H-NMR spektroszkópiával	29
VI. 3. Tisztaságvizsgálat gélpermeációs kromatográfia segítségével	31
VI. 4. Monomerek beépülési arányának meghatározása elemanalízissel	32
VI. 5. LCST meghatározása látható spektroszkópiával	33
VI. 6. Hőstabilitási tulajdonságok meghatározása termogravimetriával	35
VI. 7. Duzzadási fok meghatározása gravimetriával	37
VI. 8. Hatóanyag leadás vizsgálat UV spektroszkópiával	38
VII. Összefoglalás	42
VIII. Irodalomjegyzék	44

Rövidítésjegyzék

^1H -NMR-spektroszkópia: proton mágneses magrezonancia spektroszkópia

AIBN: azo-bisz(izobutiro-nitril)

CDCl_3 : deuterált kloroform

D%: duzzadási százalék

Et_2O : dietil-éter

EtOH : etanol

FRP (Free Radical Polymerization): szabad gyökös polimerizáció

IPA: izopropanol

LiAlH_4 : lítium-alumínium-hidrid

LCST (Lower Critical Solution Temperature): alsó kritikus szételegyedési (oldhatósági) hőmérséklet

NIPAAm: N-izopropil-akrilamid

MBAAm: N,N' -metilén-bisz-akrilamid

PNIPAAm: poli(N-izopropil-akrilamid)

Am: Akrilamid

T%: transzmittancia százalék

TEOS: tetraetilortoszilikát

THF: tetrahidrofurán

TMSPMA: 3-(trimetoxiszilil)propil-metakrilát

Vis spektroszkópia: látható spektroszkópia

TGA: Termogravimetriás analízis

GPC: Gél permeációs kromatográfia

A: Abszorbancia

I. Bevezetés

A történelem korszakainak egyik felosztása az adott időben legnagyobb hatást kiváltó és legtöbbet használt anyag alapján történik. Ilyen a kőkorszak, rézkorszak, bronzkorszak és a vaskorszak szerinti megkülönböztetése a történelmi koroknak. A huszadik század közepétől kezdődő korszakot egyre szélesebb körben polimer korszaknak hívják [1]. Napjainkban a polimereket a legkülönbözőbb helyeken a legsokoldalúbb célokra használják, úgy mint fogkefe, napszemüveg, cipőtalp, telefonborítás, festék, ruha, csomagolóanyagok és még sok más. Nagyon fontosak a csúcstechnológia, elsősorban mikroelektronikai és gyógyászati alkalmazásai is, mint például protézis, implantátum és a sztent [2].

A 21. század egyesek szerint a rezponzív anyagok (intelligens vagy adaptív) korszaka lehet. A fő cél, hogy tudatosan tervezett anyagokat tudjunk előállítani. Ehhez elengedhetetlen a molekulák szerkezetének ismerete, valamint a szerkezet és a tulajdonságok közötti összefüggések pontos meghatározása. Ilyen kutatásokhoz jó irányt mutatnak a biológiai anyagok, amelyeknek kapcsolata a környezettel aktív módon történik.

Az adaptív anyagok iránt az 1980-as években kezdtek széles körben érdeklődni, de máig fejlődik ez az ágazat, még saját folyóiratokkal is rendelkezik ez a kutatási terület (Journal of Intelligent Material Systems and Structures és Smart Materials and Structures). Továbbá évente rendeznek konferenciákat, ahol csak ilyen típusú anyagokról tartanak előadásokat.

A rezponzív (intelligens) anyagokkal foglalkozó tudományok a vizsgált anyag és közvetlen környezete közötti kapcsolatot tanulmányozzák. Adaptív anyagokon belül beszélhetünk lágy és kemény anyagokról. Kemény anyagok, mint például a fémek, kerámiák ellenállnak a mechanikai behatásnak, ezzel szemben a lágy anyagoknak kicsi a mechanikai ellenállása. Ilyenek a rugalmas polimerek és a polimer gélek. Emiatt igen fontos területté váltak azon kutatási irányok, amelyek tanulmányozzák, hogy miként lehet létrehozni olyan anyagokat, amelyek mechanikai behatásoknak jól ellenállnak, de ugyanakkor megtartják az intelligens polimer gélek tulajdonságait is. Egy ilyen potenciális lehetőség szilárd vázzal rendelkező anyagi rendszerek előállítása, amelyben a vázanyag kémiaiilag kapcsolódik a rezponzív tulajdonsággal rendelkező polimer gélhez.

Munkámban egy erre irányuló lehetőség alapjainak a vizsgálatával foglalkozom, és ennek eredményeit mutatja be a dolgozat.

II. Irodalmi áttekintés

II. 1. Reszponzív (adaptív, „intelligens”) anyagok

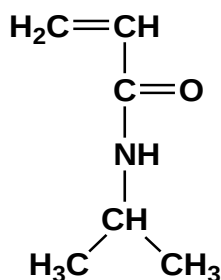
Napjainkban az „intelligens” anyagok kutatása nagyon fontos szerepet tölt be az anyagtudományban. Egyik legfontosabb helyet az adaptív polimerek foglalják el a kutatásokban [3,4], de foglalkoznak még fémekkel és kerámiákkal is, amelyek ugyanúgy rendelkeznek ezzel a különleges tulajdonsággal.

A részponzív anyagok intelligens viselkedése három fontos lépésből áll. Érzékelik a közvetlen környezetükben bekövetkező változásokat, az ebből származó jeleket „feldolgozzák”, majd bizonyos tulajdonságaikat ennek függvényében megváltoztatják. Fontos, hogy ez a bekövetkező változás legyen gyors, reverzibilis, nem lineáris és már kismértékű környezeti hatás is mérhetően nagy tulajdonságbeli változást eredményezzen.

Két nagy csoportba sorolhatóak az ilyen tulajdonságú anyagok. Az egyik, eset amikor a jel a környezetből érkezik az anyaghoz. Ilyen jel lehet például a fény, hőmérséklet, pH. A másik csoport, amikor a jel egy számítógépből egy interfészen (elektromos tér, mágneses tér) keresztül jut el az anyaghoz. Ez a mai világban, amikor a számítástechnika még mindig rohamosan fejlődik, nagyon fontos.

„Intelligens” anyagokra az egyik példa az emlékező anyagok. Az emlékező tulajdonság általában hőmérséklet hatására következik be, tehát például egy anyagnak két alakja lehet két különböző hőmérsékleten. Ilyet lehet készíteni polimer gélekből, műanyagokból vagy akár fémekből is (Ni-Ti ötvözet). Ennek egyik fontos felhasználási területe a mikroelektronika [5].

A hőmérséklet érzékeny polimerek közül a legtöbbet kutatott a poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPAAm), amit először az 1950-es években szintetizáltak [6] szabad gyökös polimerizációval. A PNIPAAm-nak monomerje látható az *1. ábrán*.

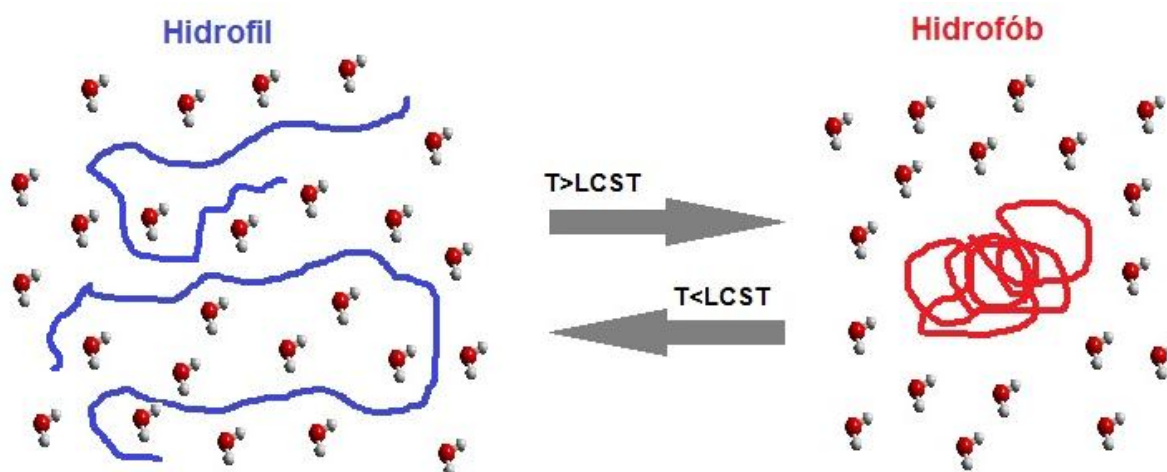


1. ábra: N-izopropil-akrilamid monomer

A PNIPAAm rendelkezik egy úgynevezett alsó kritikus szételegyedési hőmérséklettel (LCST = Lower Critical Solution Temperature). Ezen hőmérséklet alatt a polimer oldódik vízben, de a hőmérsékletet az LCST érték fölé emelve, a polimer kicsapódik vízes oldatából. Ezt a változást szemlélteti a 2. ábra. A homopolimer LCST-je kb. 32 °C körülményektől függően [7-9].

Amikor a hőmérséklet kisebb, mint az LCST akkor a polimer-víz kölcsönhatás nagyobb, mint a polimer-polimer kölcsönhatás és ennek következménye a vízben való oldódás, de amint a hőmérséklet az adott érték fölé nő a polimer-polimer kölcsönhatás már nagyobb lesz, és a polimer kicsapódik. A PNIPAAm polimert lehet kopolimerizálni különböző monomerekkel és ezzel befolyásolható ez az LCST érték mind pozitív mind pedig negatív irányba. Ha a NIPAAm-ot egy hidofil monomerrel kopolimerizáljuk az növeli az LCST értékét [10], de ha hidrofób monomert választunk a kopolimerizációhoz, akkor az LCST értéke csökkenni fog [11].

Az irodalomban sok esetben tanulmányozták a PNIPAAm LCST értékét, de a pontos paraméterek általában nincsenek megadva, pedig több tényezőtől is függ. Ezen a hőmérsékleten bekövetkező fázisszeparációnak a pontos értékét több módszerrel is vizsgálták, úgy mint fényszóródás mérés [12], UV-látható spektrofotometria [13], kalorimetria [13], NMR- [14], infravörös- [15] illetve fluoreszcencia spektroszkópia [16]. A legfontosabb eredményt befolyásoló paraméterek a koncentráció [17], a hullámhossz és a felfűtési sebesség [18]. Ezeken túl még befolyásolja a molekulatömeg [19] és a takticitás is [20].



2. ábra: Hőmérséklet érzékeny polimerek viselkedése a szételegyedési hőmérséklet (LCST) alatt és felett

További hőmérséklet érzékeny polimerekre példák találhatóak az 1. táblázatban.

1. táblázat: *Intelligens polimerek és azok LCST hőmérséklete*

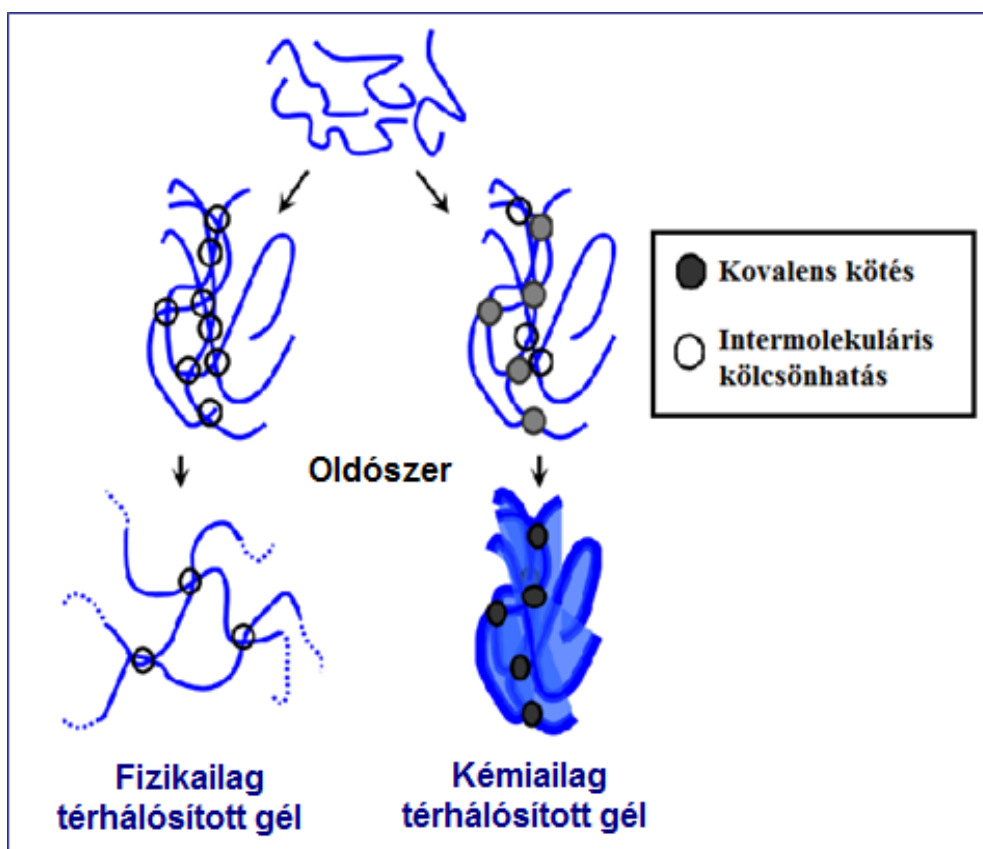
Anyag	$T_{LCST} / ^\circ C$	Hivatkozások
poli(N-n-propil-akrilamid)	24	[21]
poli(N-n-metakrilamid)	28	[22]
poli(N-izopropil-metakrilamid)	43	[23-25]
poli(N,N-dietil-akrilamid)	32-34	[26]
poli(metil-vinil-éter)	37	[27]

A poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPAAm) homopolimerjéből és számos kopolimerjéből is készítettek hidrogélt, melyeknek több felhasználási területe is van. Például két üveglap közé helyezve a PNIPAAm gél, és elérve az LCST hőmérsékletet az üveg „tejüveggé” válik, aminek a következménye, hogy a fényt nem engedi át. Ezt a szendvics szerkezetet gélüvegnek nevezik [28]. Ilyen üvegeket csinálnak folyadékkristályok segítségével is, amit a televízió készülékekben is használnak, de az árukat összehasonlítva a PNIPAAm gél sokkal olcsóbb. További felhasználásai is vannak a hidrogéleknek például a műizom létrehozása [29], ami a géleknek a térfogat növekedésén alapul. Egy további nagyon fontos alkalmazási terület, amit rendkívül intenzíven kutatnak, a gyógyszer hatóanyag célba juttatása és a célterület elérése után a hatóanyag szabályozott leadása [30].

II. 2. Polimer gélek jellemzése

A polimer gélek átmenetet képeznek a szilárd és a folyadék halmazállapotok között. A gélek ugyanis olyan anyagok, amelyek egy vázanyagból és az ebben elhelyezkedő, fizikailag kötött folyadékból állnak. A hidrogélek nagy mennyiségű vizet képesek megkötni [31], tehát nem oldódnak fel, hanem duzzadnak a folyadékban. A polimer hidrogélekben nagy és rugalmas makromolekulák képezik a gél vázát. Nagyon fontos, hogy a gélek mind a két halmazállapot tulajdonságaival rendelkeznek, így tehát alaktartóak, lágyak és rugalmasak. Az intelligens anyagok közül a polimer gélek sokféleképp használhatók fel. Reagálhatnak a pH-ra, hőmérsékletre, elektromos térre, mágneses térre, és erre a legkülönbözőbb változást tudják létrehozni (térfogat, optikai, mechanikai stb.).

Nagyon fontos csoportosítási szempont következik abból a tulajdonságból, hogy a gél az oldószerben duzzad vagy pedig különböző hatásokra a polimer végül feloldódik. Ez alapján két csoportot különböztetünk meg, a fizikailag térhálósított géleket [32-34], illetve a kémiaailag térhálósított géleket. Ez látható az 3.ábrán. Az előbbi csoportban intermolekuláris kölcsönhatás van a polimer láncok között, míg az utóbbiban a polimer láncok között kovalens kötés biztosítja a térhálós szerkezetet.



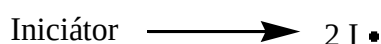
3. ábra: A fizikailag illetve kémiaailag térhálósított gél viselkedése vízben

A hidrogéleknek összetétel szerint három típusa van: szervetlen, szerves és hibrid (szerves-szervetlen) hidrogél. A szervetlen hidrogélek problémája, hogy sokkal kisebb duzzadási fokkal rendelkeznek, ha duzzadnak egyáltalán, illetve törékenyek. Ezzel ellentétben a szerves gélek általában jól duzzadnak, de mechanikai tulajdonságaik gyengék. Ezen probléma megoldására egy lehetőség lehet hibrid hidrogélek előállítása, amelyek egyesíthetik a két gél típus előnyös tulajdonságait egy anyagi rendszerben. Munkám ilyen, új típusú hibrid térhálók és gélek előállítására irányul.

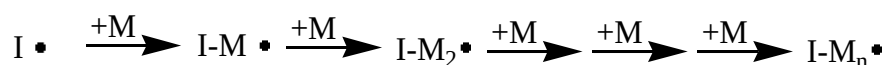
II. 3. Szabad gyökös polimerizáció

A poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPAAm) előállítására egy jó és egyszerű lehetőség a szabad gyökös polimerizáció (FRP = Free Radical Polymerization). Ez a reakció láncpolimerizáció, amelyben a folyamat aktív centruma egy gyök molekula. A reakció négy elemi lépésből áll. Az első az iniciálás, amikor egy növekedésre képes molekula jön létre. Ehhez kell egy könnyen bomló iniciátor, amely gyök molekulára bomlik, és hozzá képesek kapcsolódni a monomerek. Ilyen iniciátor lehet például az azo-bisz(izobutiro-nitril) (AIBN). A következő lépésben elkezd növekedni a lánc monomerek addíciójával, ez a lépés a láncnövekedés. Harmadik lépésként lejátszódhat láncátadás, aminek a következménye, hogy az addig növekvő polimer lánc már további növekedésre nem képes, de a polimer láncsal reagáló vegyületen újabb polimer növekedése indulhat meg. Legutolsó lépés a lánczáródás. Ez többféle módon is történhet, amelynek során két növekedésre képes polimer lánc reagál egymással. Ez lehet rekombináció vagy diszproporció. Ha rekombináció játszódik le, akkor két polimer lánc kapcsolódik össze és egyesülnek, ha pedig diszproporció történik, akkor az egyik polimer átadja a β -szénatomon lévő hidrogénjét a másik polimernek, és így mind a két lánc stabilizálódik. További lehetőség, hogy a polimer lánc reagál egy másik aktív molekulával, például egy iniciátor gyökkel [35]. A szabad gyökös polimerizáció mechanizmusát a 4. ábra szemlélteti.

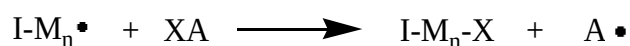
Iniciálás



Láncnövekedés

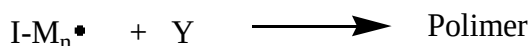


Láncátadás



XA = monomer, iniciátor, oldószer, polimer, egyéb

Lánczáródás



4. ábra: Szabad gyökös polimerizáció reakciómechanizmusa

II. 4. Szol-gél módszer

Kémiai térhálósított gélek előállítására két módszer ismert. Az egyik esetben a monomert úgy polimerizálják, hogy a rendszerben jelen van láncelágazás, vagyis hálópontok létrehozására képes, legalább bifunkciós monomer is. A másik lehetőség, hogy a már létrehozott polimereket később térhálósítószer segítségével kötik össze. Ennek egyik lehetősége a szol-gél módszer, aminek a sematikus rajza az 5. ábrán látható. Ahogy azt később bemutatom a IV.4. és IV.5. fejezetekben, munkám során mind a két módszert használtam hidrogélek előállítására.



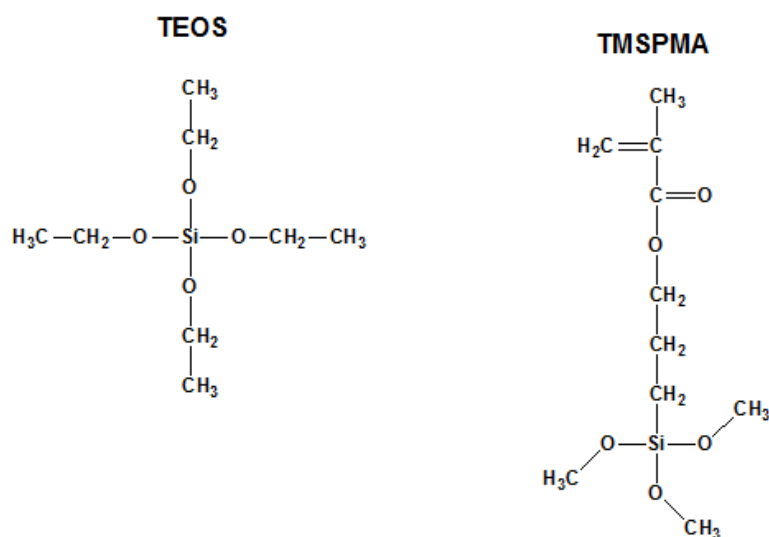
5. ábra: A szol-gél módszer sematikus ábrája

Az 1990-es években számos cikk jelent meg a szol-gél módszerrel kapcsolatban [36-38]. Ez egy oldatfázisú eljárás, ami nagyon jó lehetőség arra, hogy kémiai térhálót alakítsunk ki. Számos előnye van a módszernek, mint például az anyag szerkezetének szabályozása már akár a nanomérettartománytól kezdve. További előny, hogy új hibrid anyagokat hozhatunk létre, amelyeknek különleges tulajdonságai vannak. A gél képződése már alacsony hőmérsékleten bekövetkezik, tehát nem kell sok energiát befektetnünk.

Ahhoz, hogy megfelelő szervesetlen oxid alapú hibrid polimer hidrogéleket kapjunk, mindenképpen szükséges a következő feltételeknek teljesülnie:

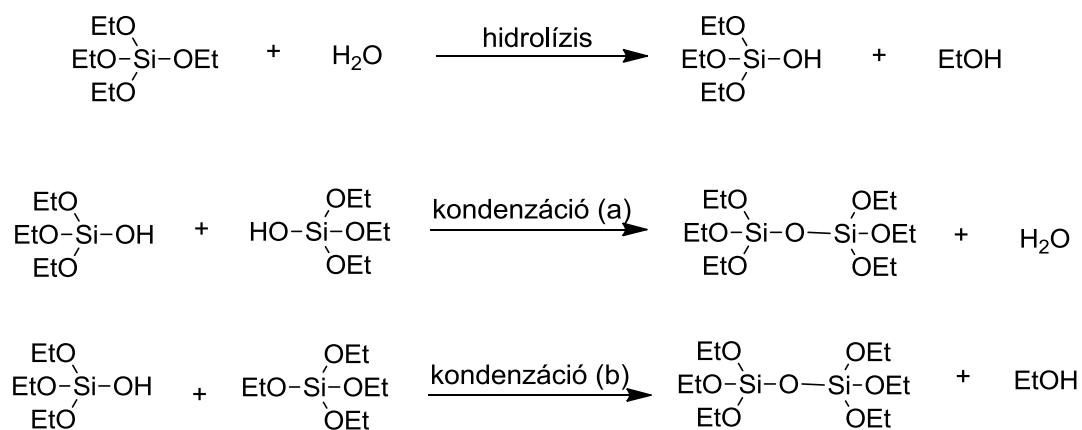
- 1) Polimer láncok, amelyek a reakció folyamán összekapcsolódnak és kialakítják a térhálót.
- 2) Víz, ami szükséges a prekursor hidrolíziséhez, hogy kialakuljanak a szükséges oxidok.
- 3) Az esetek többségében bázis, ami a kondenzációt, vagy sav, ami a hidrolízist segíti elő a körülményektől és a kívánalmaktól függően [39-41].
- 4) Valamilyen oldószer, amiben feloldódik a polimer és nem lesz túl nagy a viszkozitása (például etanol).

- 5) Egy szerves csoportot tartalmazó fémalkoxid vagy átmenetifémalkoxid, aminek az összegképlete $M(OC_xH_{2x-1})$, itt a C_xH_{2x-1} csoport általában metil ($-CH_3$) vagy etil ($-C_2H_5$). Abban az esetben ha szilikagélt szeretnénk előállítani, akkor M szilícium (Si). Ilyen géleknek a legismertebb prekursora a tetraetil-ortoszilikát (TEOS), vagy polimerek esetében komonomerként használható még a 3-(trimetoxiszilil)propil-metakrilát (TMSPMA). A TEOS és TMSPMA szerkezeti képlete a 6. ábrán látható.



6. ábra: A tetraetil-ortoszilikát (TEOS) és a 3-(trimetoxiszilil)propil-metakrilát (TMSPMA) szerkezeti képlete

TEOS estében, miután a fent említett anyagokat összemértük, és a megfelelő hőmérsékletet beállítottuk, a 7. ábrán látható reakció játszódik le [42]. Első lépés a hidrolízis, ami a víz segítségével játszódik le. Ebben a lépésben keletkeznek az Si-OH csoportok és valamilyen alkohol. Második lépés a kondenzációs reakció, amikor vízkilépés után összekapcsolódnak az Si-OH csoportok és kialakul a Si-O-Si kötés, ami egy nagyon erős kötés, és egészen 1200 °C-ig nem bomlik.



7. ábra: A szol-gél reakció lépései TEOS esetében

II. 5. Kísérletek a NIPAAm-TMSPMA gél előállítására

Meglepő módon az irodalomban kevés közlemény található, amelyben N-izopropil-akrilamid (NIPAAm) és 3-(trimetoxiszilil)propil-metakrilát (TMSPMA) kopolimert, majd abból gél állítottak elő és vizsgálták azok tulajdonságait. A TMSPMA egy széles körben használt reaktív monomer, aminek a segítségével szerves/szervetlen (hibrid) anyagokat állítanak elő. A $-\text{Si}(\text{OR})_3$ csoportok könnyen hidrolizálnak és ennek következtében kialakulnak a $-\text{Si}(\text{OH})_3$ csoportok, amelyekből polikondenzációs reakció után keletkeznek a $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ láncok.

Lee és Huang három féle hibrid gél előállításáról számolt be [43]. Az elsőben volt NIPAAm, N,N'-metilén-bisz-akrilamid (MBAAm) és TEOS. A másodikban NIPAAm, TMSPMA és TEOS volt, míg a harmadikban NIPAAm, TMSPMA, MBAAm és TEOS volt, különböző szerkezetekben. A polimereket emulziós polimerizációval készítették, majd a géleket szol-gél módszerrel állították elő. Vizsgálták különböző összetételeknél a gélek duzzadását, mechanikai viselkedését és morfológiáját. Azt találták, hogy azok a gélek, amelyek tartalmaztak MBAAm-t nagyobb duzzadási fokkal rendelkeznek és gyorsabban is duzzadnak, mint a többi vizsgált anyag. Azon gélek, amelyek TMSPMA-t tartalmaznak, jó mechanikai tulajdonságokkal, de kisebb duzzadási fokkal rendelkeznek, és igen gyenge hőmérsékletérzékenységet mutatnak. Változtatták továbbá a TEOS koncentrációját a különböző összetételű mintákban, és vizsgálták annak a hatását a kapott anyagok tulajdonságaira [44]. Eredményeik szerint a TEOS koncentráció növelésével a duzzadási képesség és a hőmérsékletérzékenység is csökken. A TEOS koncentráció növelésével az LCST alatt és felett mért duzzadási fokok különbsége egyre kisebb. Próbálkoztak még azzal

is, hogy nanoszilika komponenst adtak a rendszerhez, és így vizsgálták a kapott gélek tulajdonságait [45]. Ez esetben is azt tapasztalták, hogy a nanoszilika koncentrációjának növelésével csökken a duzzadási képesség.

Zheng és munkatársai [46] vékony NIPAAm-TMSPMA hibrid gél filmeket állítottak elő spin-coating eljárással. A keletkező filmek duzzadásának hiszterézisét vizsgálták hidratáció és dehidratáció közben kvarc kristály mikromérleggel. Azt tapasztalták, hogy magas hőmérsékleten a kollapszus során kialakult inter- és intramolekuláris kölcsönhatások miatt gátolt a hidratáció a hűtés közben. Továbbá előállítottak P(NIPAAm-*ko*-Am-*ko*-TMSPMA) mikrogélt két módszerrel is, és megállapították, hogy az ilyen gélek morfológiáját, méretét és stabilitását nagyban befolyásolja, hogy az előállítás milyen hőmérsékleten és milyen pH-n történt [47]. A mikrogél 34 °C környékén mutatta az LCST-t. Az akrilamid (Am) koncentrációjának növelésével nő a stabilitás magasabb pH-n

III. Célkitűzések

Mint az előző fejezetből kiderült, poli(N-izopropil-akrilamid-ko-3-trimetoxiszilil-propil-metakrilát) kopolimereken alapuló hibrid gélekre gyakorlatilag nem találhatók az irodalomban szisztematikus vizsgálatok. Munkám fő célja mindezek alapján N-izopropil-akrilamidot (NIPAAm) és 3-trimetoxiszilil-propil-metakrilátot (TMSPMA) tartalmazó hibrid kopolimerek szintézise, ebből gélek előállítása, majd a kapott anyagok tulajdonságainak vizsgálata.

Első célom hibrid (szerves és szervetlen) kopolimerek előállítása szabad gyökös polimerizációval megfelelő reakciókörülmények között. Terveim között szerepel a keletkezett polimerek szerkezetének meghatározása ^1H -NMR spektroszkópiával és a képződött anyagok tisztaságának vizsgálata gélpermeációs kromatográfiával (GPC), valamint a különböző monomerek beépülési arányának tanulmányozása elemanalízissel.

A poli(N-izopropil-akrilamid) egy hőmérséklet érzékeny anyag, és rendelkezik alsó kritikus szételegyedési hőmérséklettel (LCST). Ezt a hőmérséklettartományt meg lehet határozni többek között UV-látható (UV-VIS) spektroszkópiával, ezért terveim közt szerepel a lineáris PNIPAAm és a kopolimerek fényáteresztésének, azaz LCST-jének a vizsgálata is. Ezeken túl meg kívántam határozni az LCST koncentráció-, hullámhossz- valamint összetétel függését.

Az előállított kopolimerek alkalmasak lehetnek hibrid gélek szintézisére is szol-gél módszerrel, tehát ennek lehetőségét is vizsgálni kívánom. Az ilyen gélek várhatóan rendelkeznek duzzadási sajátságokkal, ennek érdekében duzzadásvizsgálatokat is tervezek.

Összehasonlításként NIPAAm alapú referencia (szerves) géleket is előállítok N-izopropil-akrilamid (NIPAAm) és $\text{N,N}'$ -metilén-bisz-akrilamid (MBAAm) kopolimerizációjával. Ehhez meg kell határozni azt a keresztkötő koncentrációt, amely esetén a szabad gyökös polimerizációban már nem oldható elágazásos polimer, hanem oldhatatlan térhálós anyag keletkezik. Az összehasonlításhoz a referencia (szerves) géleknek is vizsgálni szeretném a duzzadását.

Az előállított kopolimerek és hibrid gélek alkalmazás szempontjából fontos lehet a hőstabilitásuk, ezért ezeket a tulajdonságokat is vizsgálni szeretném termogravimetriával (TGA).

Végezetül az előállított gélek alkalmazhatóságát is vizsgálni szeretném modell hatóanyag vegyület leadása szempontjából UV-VIS spektroszkópiával.

IV. Kísérleti rész

IV. 1. Felhasznált anyagok adatai

2. táblázat: A kísérleti munka során felhasznált anyagok tulajdonságai

Felhasznált anyagok	Rövidítés	Származási hely	$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\rho / \text{g} \cdot (\text{cm}^3)^{-1}$	Op / °C	Fp / °C
N-izopropil-akrilamid	NIPAAm	Sigma-Aldrich (97%)	113,16	-	60-63	89-92
N,N'-azo-bisz(izobutironitril)	AIBN	Sigma-Aldrich (98%)	164,21	-	103-105	-
3-(trimetoxiszilil)propilmetakrilát	TMSPMA	Sigma-Aldrich (98%)	248,35	1,045	-20	190
N,N'-metilén-bisz-akrilamid	MBAAm	Sigma-Aldrich (99%)	154,17	-	185	-
Tetrahidrofurán	THF	Molar Chemicals (99,99%)	72,11	0,890	-108	64
1,4-Dioxán	Dioxán	Sigma-Aldrich (99,8%)	88,11	1,034	10-12	100-102
Etilakohol	EtOH	Molar Chemicals (96%)	46,07	0,789	-114	78,37
Tetraetilortoszilikát	TEOS	Sigma-Aldrich (>99%)	208,33	0,933	-77	166-169
Dietil-éter	Et ₂ O	Molar Chemicals (99,92%)	74,12	0,7134	-116,3	34,6
deszt. Víz	H ₂ O	-	18,02	0,997	0	100

IV. 2. Felhasznált anyagok tisztítása

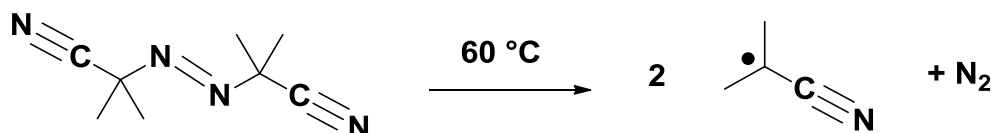
A gyökös polimerizáció sikeres kivitelezéséhez nagyon fontos a felhasznált anyagok tisztítása. A monomer tisztításánál kimértem N-izopropil-akrilamidból (NIPAAm) körülbelül 50 g-ot és feloldottam n-hexánban 60 °C-on, majd a lombikot jégbe rakva hűtöttem le. A kivált fehér kristályos anyagot vákuumszűrővel szűrtem, miközben hideg hexánnal mostam. Az átkristályosítási folyamatot még egyszer megismételtem. A terméket 30 °C-on 2 napig szárítottam vákumszáritószekrényben, majd a felhasználásig hűtőben tároltam. Az

oldószerként 98%-os tisztaságú volt, ezért a polimerizáció előtt 30 percig LiAlH_4 -en refluxoltattam, majd desztilláltam. A desztillációnál előpárlatot szedtem, majd a desztillált oldószer szeptummal zártam le, N_2 -t buborékolattam át rajta, majd hűtőben tároltam. A dioxánt is ugyanilyen módon tisztítottam. A 3-(timetoxiszilil)propil metakrilát monomer egy inert atmoszféra alatt tárolt folyadék, amit nem kellett tisztítani felhasználás előtt. Az N,N' -metilén-bisz-akrilamid (MBAAm) monomert és az N,N' -azo-bisz(izobutiro-nitril) (AIBN) iniciátort metanolból kétszer átkristályosítottam $30\text{ }^\circ\text{C}$ -on a fent leírt módszerhez hasonlóan.

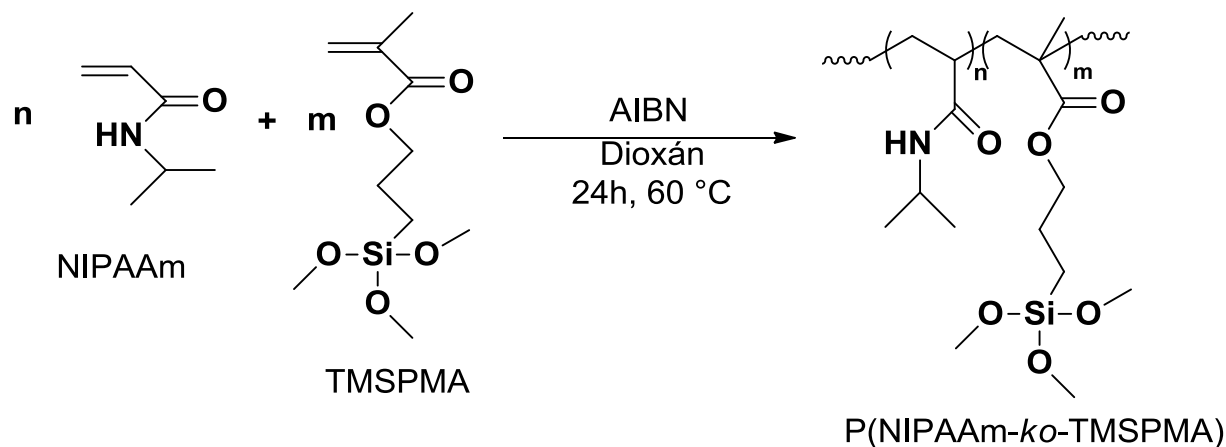
IV. 3. Hibrid polimerek szintézise

A polimereket szabad gyökös polimerizációval állítottam elő. Az iniciáló és a láncnövelő lépést a következő egyenlet szemlélteti.

Iniciálás



Kopolimerizáció



A lánczáródásnál több lehetőség van abban az esetben, ha két polimer gyök kapcsolódik össze, akkor rekombinációról beszélhetünk. Ha az viszont egy másik polimer láncból származó hidrogén atom zárja a láncot, akkor a lánczáródás folyamata a diszproporció.

Egy 25 cm^3 -es csapos oldalszáras gömblombikba bemértem a NIPAAm megfelelő mennyiségét, hozzámértem az iniciátort és szeptummal lezártam, majd 30 percig N_2 -t engedtem a lombikba az oldalszáron keresztül. Miután oxigénmentes lett a rendszer hozzáadtam az inert atmoszféra alatt tárolt oldószer fecskendővel és a TMSPMA folyadékot

Hamilton-fecskendő segítségével. A reakció az AIBN bomlása után indul be, amit úgy értem el, hogy a lombikot folyamatos kevertetés mellett 60 °C-os olajfürdőbe helyeztem. A reakcióelegyet ezen a hőmérsékleten 20 óráig kevertettem. Miután letelt a megadott reakcióidő, a polimer oldatot hagytam szobahőmérsékletre lehűlni. A szeptum eltávolítása után a következő lépésben eltávolítottam az el nem reagált monomereket és iniciátort. A folyamat a következő volt: tízszeres mennyiségű dietil-éterbe lassan, folyamatos kevertetés mellett belecsepegtettem a polimer oldatot, majd a keletkezett szilárd anyagot szűrővel távolítottam el a dietil-étertől. A szűrőpapírról eltávolított polimert újra saját oldószerében (dioxán) oldottam és a kicsapást dietil-éterben megismételtem. A második kicsapás után keletkezett polimert vákuum szárítószekrényben tömegállandóságig szárítottam 40 °C-on.

A hibrid kopolimerekhez bemért mennyiségeket az 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat: A hibrid kopolimerek bemérési táblázata

PNIPAAm			5/1		
NIPPAAm/TMSPMA = 1/0 (ekv)			NIPPAAm/TMSPMA = 5/1 (ekv)		
	m / g	V / cm ³		m / g	V / cm ³
NIPAAm	5,0026	-	NIPAAm	5,0003	-
TMSPMA	-	-	TMSPMA	-	2,100
AIBN	0,1438	-	AIBN	0,1453	-
Dioxán	-	40	Dioxán	-	40
10/1			15/1		
NIPPAAm/TMSPMA = 10/1 (ekv)			NIPPAAm/TMSPMA = 15/1 (ekv)		
	m / g	V / cm ³		m / g	V / cm ³
NIPAAm	5,0004	-	NIPAAm	4,9983	-
TMSPMA	-	1,050	TMSPMA	-	0,700
AIBN	0,1448	-	AIBN	0,1436	-
Dioxán	-	40	Dioxán	-	40

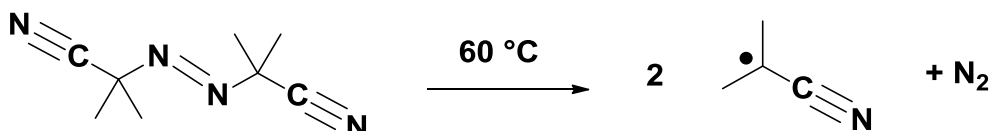
25/1			50/1		
NIPPAAm/TMSPMA = 25/1 (ekv)			NIPPAAm/TMSPMA = 50/1 (ekv)		
	<i>m</i> / g	<i>V</i> / cm ³		<i>m</i> / g	<i>V</i> / cm ³
NIPAAm	4,9980	-	NIPAAm	5,0060	-
TMSPMA	-	0,420	TMSPMA	-	0,210
AIBN	0,1453	-	AIBN	0,1452	-
Dioxán	-	40	Dioxán	-	40

100/1		
NIPPAAm/TMSPMA = 100/1 (ekv)		
	<i>m</i> / g	<i>V</i> / cm ³
NIPAAm	5,0017	-
TMSPMA	-	0,105
AIBN	0,1443	-
Dioxán	-	40

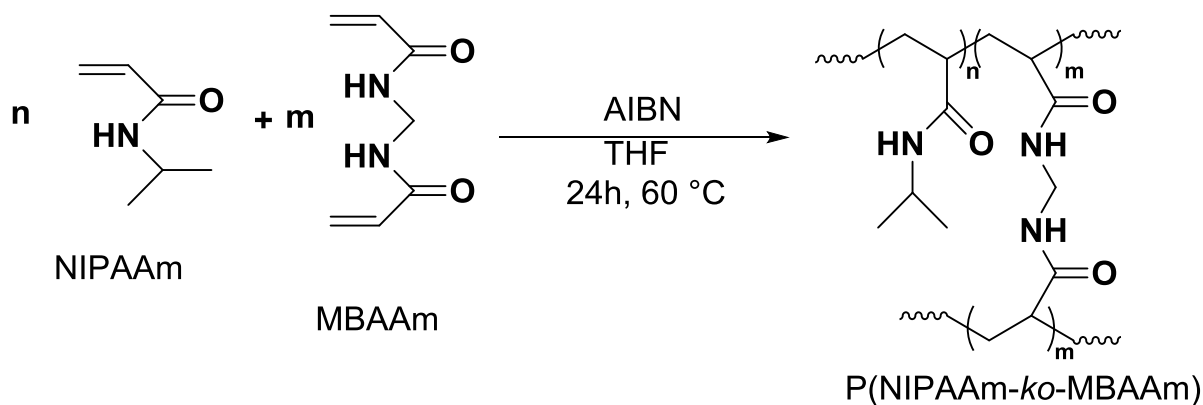
IV. 4. Referencia (szerves) polimerek és gélek előállítása

A referencia kopolimer (térháló) előállításának a reakcióegyenlete:

Iniciálás



Kopolimerizáció



A polimer előállítása itt is úgy indult, hogy a NIPAAm kiszámolt mennyiségét bemértem egy 25 cm³-es csapos oldalszáras lombikba majd hozzámértem az adott mennyiségű N,N'-metilén-bisz-akrilamid (MBAAm) keresztkötőt és az iniciátort, ami itt is az

AIBN volt. Miután ez megtörtént, szeptummal zártam le a lombikot és 30 percig N₂-t engedtem a rendszerbe. Oxigénmentesítés után hozzá adtam az inert atmoszféra alatt tárolt oldószert fecskendő segítségével. A reakcióidő hasonlóan az előzőekhez 20 óra volt, míg a reakcióhő 60 °C.

A polimer oldat kicsapását a fent említett módon végeztem el itt is, majd tömegállandóságig szárítottam.

A nagyobb MBAAm %-ot tartalmazó minták 20 óra után begélesedtek, így ezeket extraháltam és tömegállandóságig szárítottam. A referencia (szerves) polimer minták bemérési adatait a 4. táblázat tartalmazza.

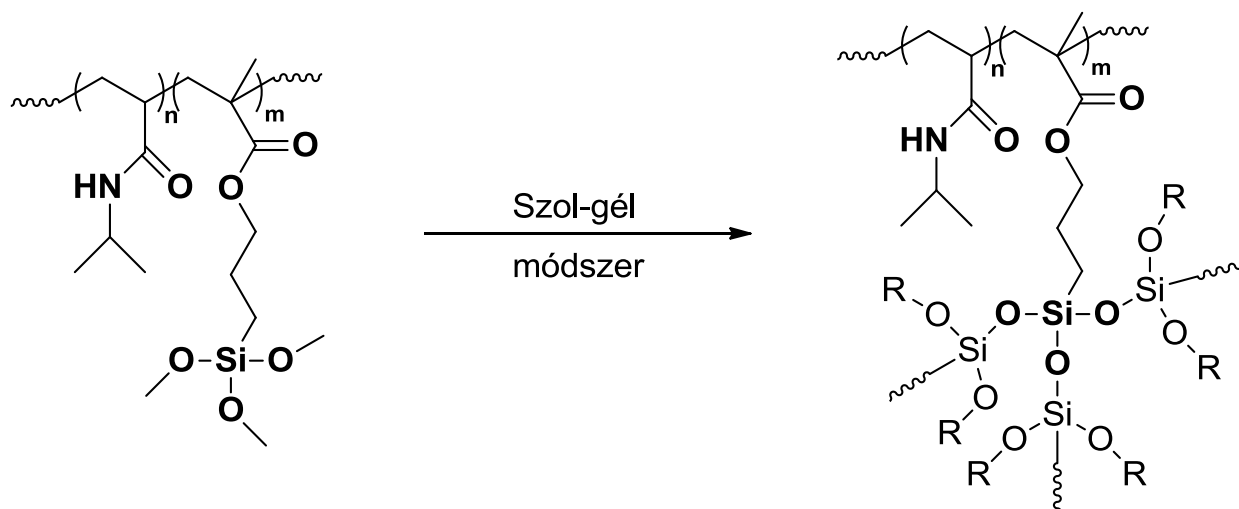
4. táblázat: A referencia kopolimerek bemérési táblázata

12,5/1			15/1		
NIPPAAm/MBAAm = 12,5/0 (ekv)			NIPPAAm/MBAAm = 15/1 (ekv)		
	<i>m</i> / g	<i>V</i> / cm ³		<i>m</i> / g	<i>V</i> / cm ³
NIPAAm	1,0182	-	NIPAAm	1,0091	-
MBAAm	0,1097	-	MBAAm	0,0915	-
AIBN	0,0288	-	AIBN	0,0291	-
THF	-	8	THF	-	8
20/1			25/1		
NIPPAAm/MBAAm = 20/1 (ekv)			NIPPAAm/MBAAm = 25/1 (ekv)		
	<i>m</i> / g	<i>V</i> / cm ³		<i>m</i> / g	<i>V</i> / cm ³
NIPAAm	1,0090	-	NIPAAm	1,0238	-
MBAAm	0,0679	-	MBAAm	0,0541	-
AIBN	0,0310	-	AIBN	0,0289	-
THF	-	8	THF	-	8
50/1					
NIPPAAm/MBAAm = 50/1 (ekv)					
	<i>m</i> / g	<i>V</i> / cm ³			
NIPAAm	0,9911	-			
MBAAm	0,0274	-			
AIBN	0,0297	-			
THF	-	8			

IV. 5. Hibrid gélek előállítása

A hibrid géleket úgy állítottam elő, hogy kimértem, körülbelül de pontosan 0,2 g hibrid kopolimert egy mintatartóba. Hozzámértem 1,0 ml etanolt (96%), 0,5 ml desztillált vizet, és a minták feléhez 0,2 g tetraetil-ortoszilikátot (TEOS), majd 10 percre rázógépre helyeztem, amíg teljesen fel nem oldódott a polimer. A keletkező oldatokat szilikon tartókba öntöttem, lefedtem és szárítószekrénybe helyeztem 60 °C-ra három napig. Miután a szol-gél reakció lejátszódott a géleket óvatosan kivettem a tartóból és etanol:víz elegyébe helyeztem extrahálásra, hogy az el nem reagált polimer részeket kioldjam. Az etanol-víz arány ugyanaz volt, mint amiben a gél állítottam elő, tehát 2:1. A gélekről naponta cseréltem az oldószert. Három nap extrahálás után a gélekről leöntöttem az extraháló szert, majd levegőn egy hétig állni hagytam, amíg tömegállandóságig száradtak, és lemértem a kapott térhálós anyag tömegét.

A szol-gél reakciót a 8. ábra szemlélteti. A hullámos vonal a polimer láncot jelképezi és az R csoport lehet polimer lánc, metil csoport vagy hidrogén. A TEOS hatására több keresztkötés (Si-O-Si) alakul ki.



8. ábra: A szol-gél reakció a hibrid kopolimer esetében

5. táblázat: A gélképzéshez bemért anyagok mennyisége

	NIPAAm : TMSPMA	$m_{\text{bemért}} / \text{g}$	$m_{\text{kapott}} / \text{g}$	$m_{\text{TEOS}} / \text{g}$
Polimer + EtOH +H₂O	100:1	0,2055	0,1667	-
	50:1	0,2010	0,1332	-
	25:1	0,1961	0,1896	-
	15:1	0,2007	0,1797	-
	10:1	0,1972	0,1800	-
	5:1	0,1955	0,1358	-
Polimer + EtOH +H₂O + TEOS	100:1	0,1956	0,1699	0,2053
	50:1	0,2034	0,1896	0,2053
	25:1	0,2037	0,2048	0,2053
	15:1	0,2008	0,2028	0,2053
	10:1	0,1999	0,1989	0,2053
	5:1	0,1965	0,2011	0,2053

V. Mérési módszerek

V. 1. NMR spektroszkópia

A mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR - Nuclear Magnetic Resonance) egy olyan roncsolásmentes vizsgálati módszer, amely nagyon széles körben elterjedt, és alkalmazásával információt kaphatunk az anyagaink szerkezetéről. Azon magok, amelyeknek a magspinje nem nulla, rendelkeznek mágneses dipolusmomentummal és a mágneses térrel kölcsönhatnak [48]. E kölcsönhatás tanulmányozására épül az NMR spektroszkópia. A vizsgált mintát először mágneses térbe kell helyeznünk ahhoz, hogy információt nyerjünk a atomokról, atomcsoportokról. Nagyon jól mérhető atommag a ^1H , amely 1/2-s magspinnel rendelkezik. Az ^1H -NMR spektrum négy fontos paramétert tartalmaz: a csúcsok száma, az intenzitások, a csúcsok eltolódásának mértéke és a jelek multiplicitása (felhasadás). A polimerek esetében két fontos eltérést tapasztalhatunk az ^1H -NMR spektrumokban. A legelső, hogy a sok kvázi ekvivalens proton miatt a felhasadások eltűnnek, a második a csúcsok kiszélesedése a molekulatömeg növekedésével. A spektrumból számos információt megkaphatunk, meghatározhatjuk az elsődleges szerkezetet, a tisztaságot és az összetételt.

Az általam elkészített polimerek szerkezetének felderítésére ^1H -NMR spektroszkópiát használtam. Dolgozatom jellegénél és terjedelménél fogva nem vállalkozik a módszer elméleti bemutatására, csak az általam a minta elemzéséhez használt ^1H -NMR spektrum kiértékelésére szorítkozom. A mérés szobahőfokon történt, az oldószer CDCl_3 volt, az alkalmazott készülék típusa pedig Varian VXR 200 volt.

V. 3. Gélpermeációs kromatográfia

A gélpermeációs kromatográfia (GPC) egy alkalmas módszer ahhoz, hogy meghatározzuk a keletkezett polimerek molekulatömegét és molekulatömeg eloszlását. A mintákat egy porozus géllal töltött oszlopon haladnak át a hidrodinamikai méretüknek megfelelő gyorsasággal. Annál előbb eluálódik az oszlopról a polimer molekula, minél nagyobb a hidrodinamikai térfogata, majd az eluálódás után a detektor a koncentrációval arányos jelet ad az idő függvényében. A GPC polimerek esetében kiváló módszer a tisztaság vizsgálatra is. Ebben az esetben könnyen el lehet különíteni az esetlegesen visszamaradt szennyeződések (monomer, iniciátor, oldószer stb.) a képződött polimerektől. Az használt GPC rendszer paramétereit a 6. táblázat tartalmazza.

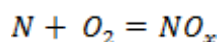
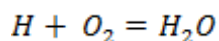
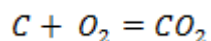
6. táblázat: A GPC rendszer paramétereit

Pumpa típusa	Waters 511 HPLC pumpa
Injektor típusa	Waters 717 automata injektor
Detektorok	RI és viszkozitás (Agilent Infinity 1260)
Oszlop típusa	PIGel Mixed-C kolonna (pórusméret: 5 μm)
Mozgófázis	THF
Áramlási sebesség	1ml/min
Hőmérséklet	35 °C

A mintákból 25 mg-ot mértem be, majd 2,5 ml THF-ben oldottam fel, és egy 0,5mm pórusméretű szűrőn szűrtem.

V. 3. Elemanalízis

A szerves mikroanalitikai eljárások esetében a cél, hogy a szerves vegyületek fő komponenseit, mint C, H, O és a mellékkomponenseket, az úgynevezett heteroatomokat, mint N, S, halogének, P, stb. meg tudjuk határozni és a vizsgálati módszer alapján következtethessünk a vegyület sztöchiometriai összetételére, molekula szerkezetére. A fő elemek közül a C, a H és a N meghatározásának alapja az oxigénben, ill. levegőben lejátszódó égési folyamat:



A meghatározás során a szerves vegyület C és H tartalmát szén-dioxiddá, ill. vízgőzzé alakítják pirolízissel (magas hőmérsékleten oxigén atmoszférában való égetéssel), oxigénvivő katalizátor jelenlétében (CuO). A N-ből NO_x-ok keletkeznek, amiket rézzel redukálnak nitrogénné, és ezt követően nem kötik meg adszorbenssel, hanem közvetlenül az analízisre kerül sor. A mérések az ELEMENTAR cég VARIO EL III. műszerével történtek.

V. 4. UV-látható spektroszkópia

Az ultraibolya (UV, $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$) ill. látható (VIS, $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) fény elnyelésekor (abszorpciójakor) a molekulák elektroneloszlása megváltozik: kötő, lazító vagy nemkötő elektronjaik kisebb energiájú pályákról nagyobb energiájúakra ugranak át, azaz gerjesztődnek. Ezzel a módszerrel fényáteresztést is lehet mérni.

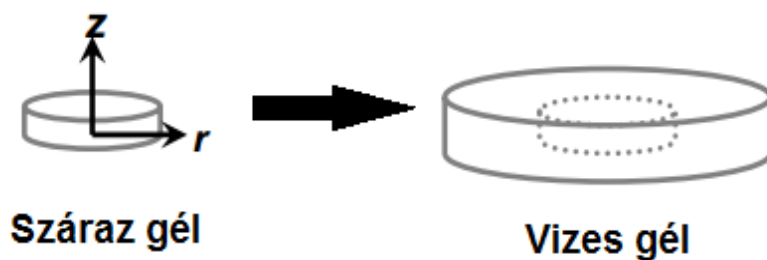
A PNIPAAm minták alsó kritikus szételegyedési hőmérsékletét (LCST) egy Peltier termosztáttal és vérkeringéssel ellátott JASCO V-650 típusú spektrofotométerrel határoztam meg. Az LCST alatt ezek a polimerek oldódnak vízben és így az oldatok teljesen átlátszóak, de ahogy a hőmérséklet eléri az LCST-t a polimer kicsapódik és ekkor az oldatok tejfehérek lesznek. Ezen hőmérséklet meghatározásához a minta fényelnyelésének a követése a hőmérséklet függvényében az egyik lehetőség. Az LCST alatt az oldatok a besugárzott fény 100%-t átengedik, viszont az LCST fölött általában 0% fény jut át a mintán.

V. 5. Termogravimetria

A termoanalitikai módszerek csoportjába azon módszerek tartoznak, amelyek a minta valamely jellemzőjének megváltozását követik a hőmérséklet és az idő függvényében. A minta hőmérséklete mindeközben vagy állandó, ebben az esetben izoterm körülmények között sztatikus mérést végzünk vagy programozottan változik, dinamikus mérésnél, de a kettőt kombinálva is lehet mérést végezni. Alapvetően tehát a termoanalitikai módszerek olyan folyamatok/változások tanulmányozását teszik lehetővé, amelyek melegítéssel/hűtéssel függenek össze. A termogravimetria a legegyszerűbb és legalapvetőbb módszer. A műszer a tömegváltozást rögzíti a hőmérséklet függvényében. A használt készülék egy Perkin Elmer TGA6 típusú készülék volt. A mérés N₂ áramban ment, 30 °C foktól 750 °C fokig.

V. 6. Duzzadási fok meghatározása

Mint a II. 2. fejezetben említettem a kémiaailag térhálósított gélek jó oldószerben duzzadnak és nem oldódnak fel (9. ábra).



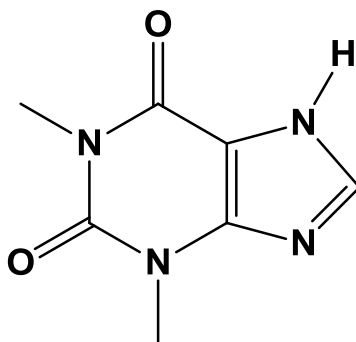
9. ábra: A polimer gélek duzzadási viselkedése

A duzzadás mérést több hőmérsékleten elvégeztem. A meghatározásához a gél desztillált vízbe helyeztem, és pár óra után lemértem a tömegét, az eredmények alapján miután elérte az egyensúlyi duzzadás értéket, háromszor lemértem a tömegét és az átlagot vettem. A mért eredményeket grafikonon ábrázoltam, úgy hogy a duzzadási fokot (D) ábrázoltam az idő függvényében.

$$D = \frac{m_{duzzadt} - m_{száras}}{m_{száras}}$$

V. 7. Hatóanyag leadás vizsgálata

A hatóanyag leadást UV spektroszkópiával vizsgáltam. A mérés elméletét a V.4. fejezetben tárgyaltam. A hidrogének egy fontos és sokat kutatott felhasználási területe lehet a célzott hatóanyag leadás. Ahhoz, hogy ilyen mérést tudjak kivitelezni, modellvegyületként teofillint használtam, az oldószer pedig víz volt. A teofillin szerkezetét a 10. ábra mutatja. Felhasználása sokrétű, főként léguti megbetegedések gyógyítására alkalmazzák. Szerkezete hasonlít a koffeinéhez, és megtalálható a teában is. A teofillint azért választottam, mert van UV tartományban megfelelően mérhető fényelnyelése, így könnyen meghatározható, hogy az egyes gélek milyen mennyiségben adnak le hatóanyagot. A méréseket vízben végeztem szobahőmérsékleten.



10. ábra: Teofillin szerkezeti képlete

VI. Eredmények és értékelésük

VI. 1. A minták kitermelési adatai

Az előállított mintákhoz használt NIPAAm/komonomer arányok, a kiindulási tömeg (m_0), a keletkezett polimer tömege (m_{pol}) és a kitermelési adatok láthatók a 7. táblázatban. A kiindulási tömeg (m_0) a bemért monomerek és az iniciátorok tömegének az összege. Látható ezekből az adatokból, hogy a legkisebb NIPAAm/komonomer arányoknál a legkisebb a konverzió, ami arra enged következtetni, hogy az alkalmazott komonomerek a lánczáródásban jelentősebb mértékben vesznek részt mint a NIPAAm.

7. táblázat: A minták kitermelési adatai

	NIPAAm/ komonomer	m_0 / g	m_{pol} / g	Kitermelés / %
PNIPAAm	1/0	5,1464	3,8238	74,3
Hibrid kopolimer (NIPAAm/ TMSPMA)	100/1	5,2515	3,5448	67,5
	50/1	5,3707	3,3621	62,6
	25/1	5,5822	4,2703	76,5
	15/1	5,8734	4,0702	69,3
	10/1	6,2425	4,2948	68,8
	5/1	7,3428	2,6654	36,3
Referencia (Szerves) polimer NIPAAm/ MBAAm	50/1	1,0482	0,8730	83,3
	25/1	1,1068	0,9295	84,0
	20/1	1,1079	0,8826	79,7
	15/1	1,1297	0,7422	65,7
	12,5/1	1,1567	0,1597	44,9

A 8. táblázatban szerepelnek a hibrid poli(N-izopropil-akril-amid-ko-trimetilszililpropil-metakrilát) (P(NIPAAM-ko-TMSPMA)) TEOS jelenléte nélkül és annak jelenlétében végzett szol-gél reakciója során kapott térhálós anyagok gélhányada, ami kifejezi, hogy a bemért anyagokból hány százalék épült be a kapott gélbe.

8. táblázat: A hibrid kopolimerek (P(NIPAAM-ko-TMSPMA)) TEOS nélkül és annak jelenlétében végrehajtott szol-gél reakciója során képződött térhálós anyagok gélhányadai

	NIPAAm : TMSPMA	Gélhányad
Hibrid kopolimer + EtOH +H₂O	100:1	81,1
	50:1	66,3
	25:1	96,7
	15:1	89,5
	10:1	91,3
	5:1	69,5
Polimer + EtOH +H₂O + TEOS	100:1	42,4
	50:1	46,4
	25:1	50,1
	15:1	49,9
	10:1	49,1
	5:1	50,0

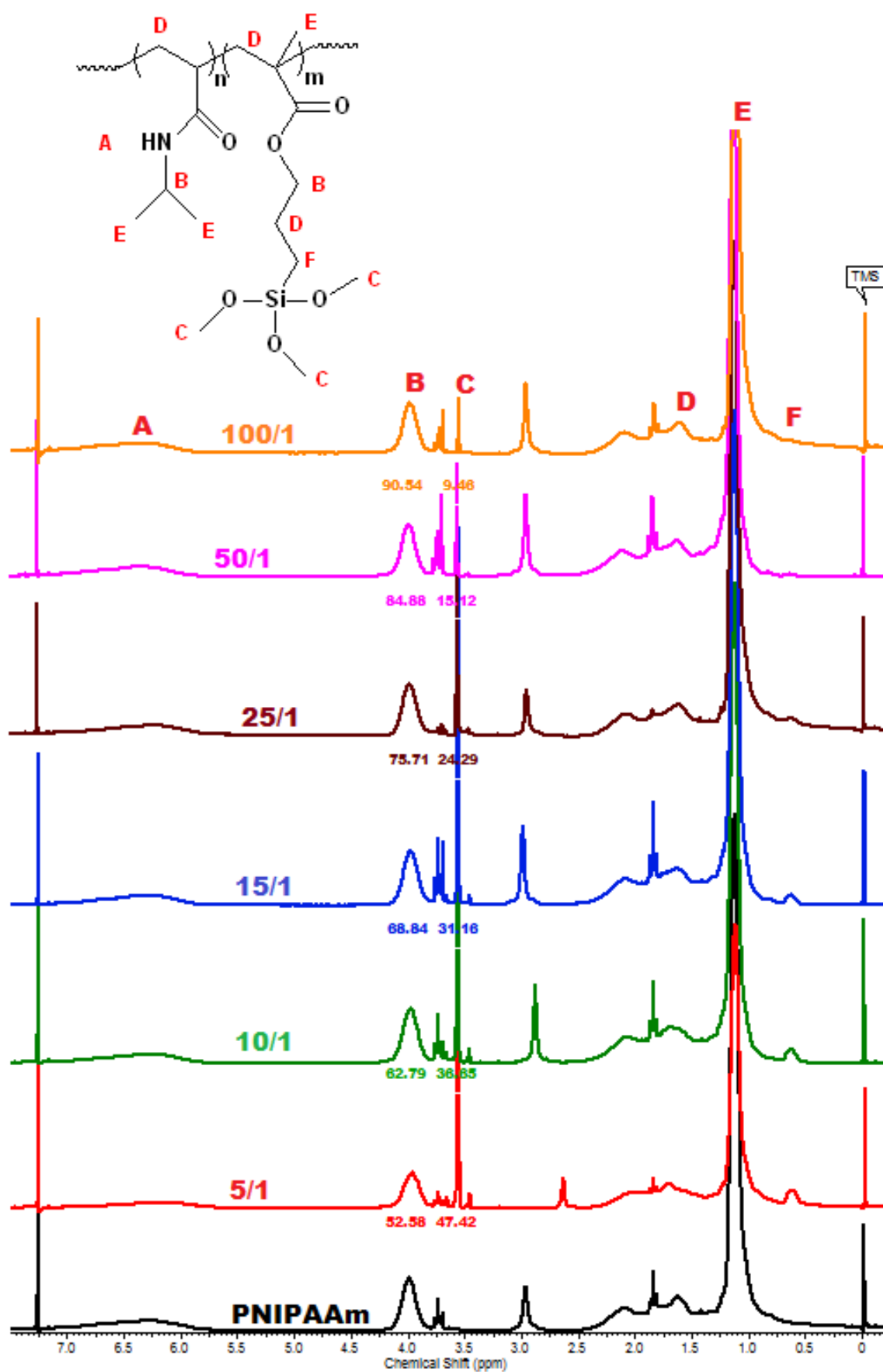
Mivel a referencia (szerves) gélnél a keresztkötő arányát változtattam a különböző minták esetében, így meg tudtam állapítani azt a tartományt, ahol gél képződött. A polimerizáció eredménye látható az 9. táblázatban.

9. táblázat: A referencia (szerves) polimer előállításának eredményei

Monomer [ekv] NIPAAm	Komonomer [ekv] MBAAm	eredmény
50	1	oldható polimer
25	1	oldható polimer
20	1	oldható polimer
15	1	GÉL
12,5	1	GÉL

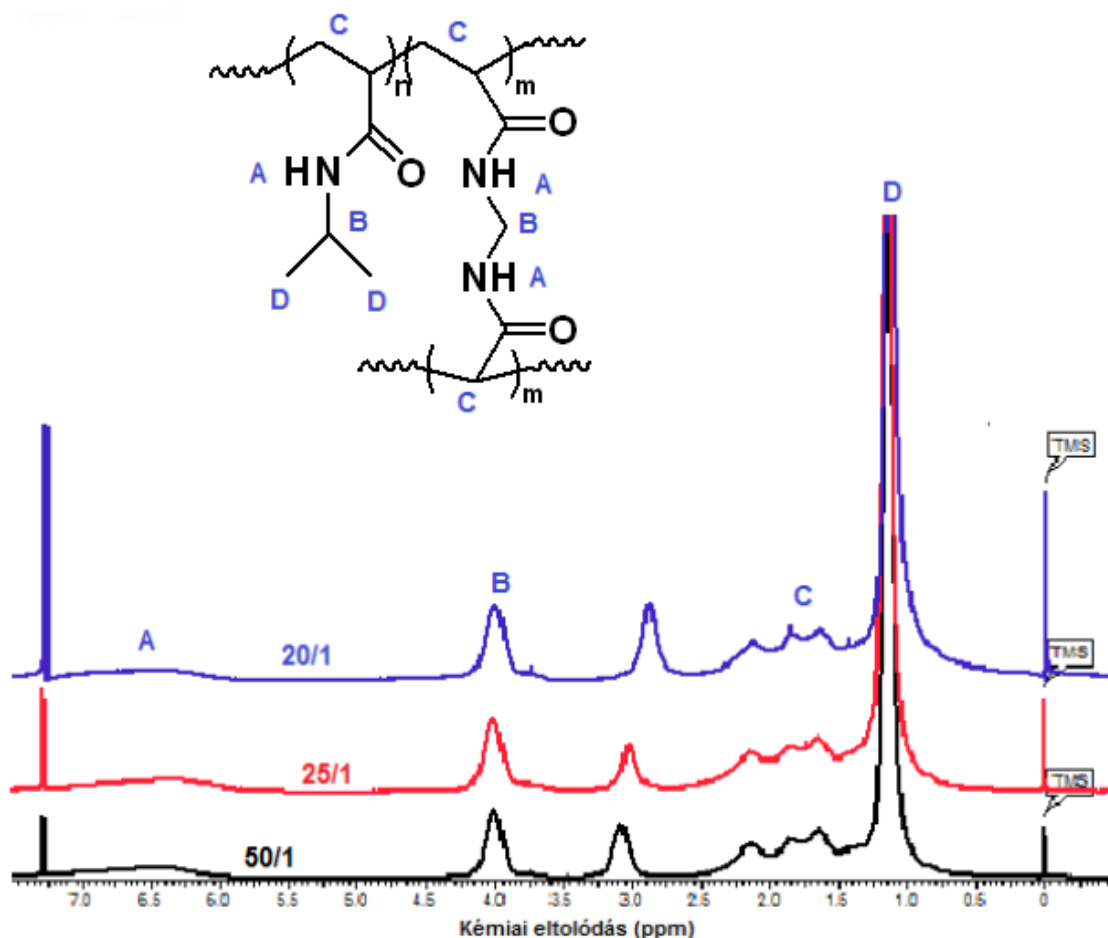
VI. 2. Polimerek szerkezetének vizsgálata ^1H -NMR spektroszkópiával

Az előállított polimereket ^1H -NMR spektroszkópiával analizáltam, körülbelül 20 mg polimert oldottam fel 0,6 ml CDCl_3 oldószerben. A 11. ábrán a P(NIPAAm-ko-TMSPMA) hibrid kopolimerek ^1H -NMR spektruma látható. Ez alapján megállapítható, hogy sikerült előállítani a kívánt polimert. A spektrumokban 0,64 ppm-nél lévő csúcs a Si mellett lévő metilén protonjaiból származik (F). A polimer főláncában és az izopropil csoportban lévő protonok (D, E) 1,1 ppm és 2 ppm között adnak jelet. A komonomerben lévő metoxi csoportok protonjai 3,56 ppm-nél jelentkeznek (C). A 4 ppm-nél látható jel három protonból jön, ebből egy a főmonomerből és kettő a komonomerből (B). A nitrogénhez kapcsolódó protonok széles jelet adnak a 6-7 ppm tartományban (A).



11. ábra: A $P(NIPAAm\text{-}ko\text{-}TMSPMA)$ kopolimerek és a $PNIPAAm$ 1H -NMR spektruma

A 12. ábrán látható a P(NIPAAm-ko-MBAAm) referencia (szerves) kopolimer ^1H -NMR spektruma. A polimerben lévő két monomer közel azonos protonokat tartalmaz. Mivel a polimer összes protonjának a jele látható, ezért megállapíthatjuk, hogy sikerült előállítani a kívánt anyagot. A beépülés arányát az ^1H -NMR spektrumból számolni nem lehet, de irodalom alapján tudjuk, hogy a két monomer azonos anyagmennyiség bemérése esetén majdnem azonos mértékben épül be a polimer láncba [49].

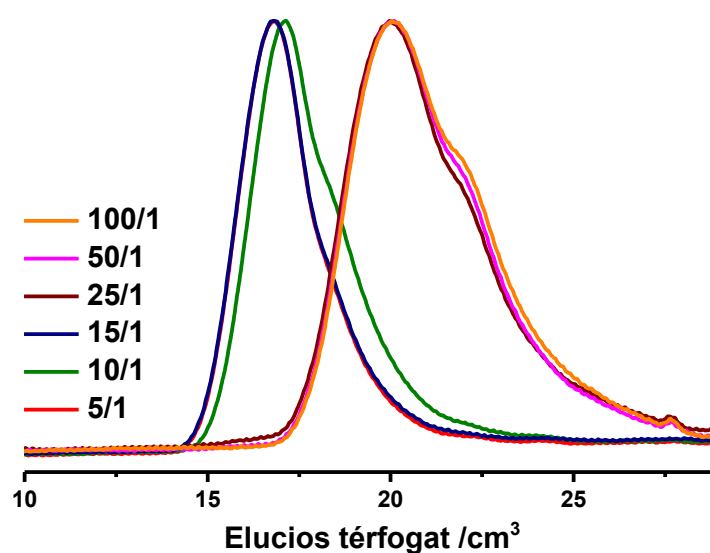


12. ábra: A P(NIPAAm-ko-MBAAm) kopolimer ^1H -NMR spektruma

VI. 3. Tisztaságvizsgálat gélpermeációs kromatográfia segítségével

Az előző fejezetben az ^1H -NMR spektrumok segítségével megállapítottam, hogy sikerült előállítani a kívánt szerkezetű polimereket, de az, hogy a rendszerben maradt-e monomer nem lehet megállapítani csupán rutin ^1H -NMR vizsgálattal. Ennek a megállapítására GPC mérést használtam. A 13. ábrán láthatóak a GPC kromatogrammok, ahol az intenzitás van ábrázolva az elúciós térfogat függvényében. A kapott csúcsokból

megállapítható, hogy számottevő mennyiségű monomer nem maradt a rendszerben. Továbbá az is látható ezen az ábrán, hogy a csúcs alakja a szabad gyökös polimerizációra jellemzően széles. A GPC mérésekből meg lehet állapítani az átlag molekulatömegeket és a molekulatömeg-eloszlást is. Esetemben a módszer még fejlesztésre szorul, mert a polisztirol standardekre vonatkoztatott mérések nem egyeznek meg a várttal. Ennek oka valószínűleg a polisztirol és a PNIPAAm nagyon eltérő hidrodinamikai térfogata miatt van, a GPC ugyanis nem a molekulatömegek, hanem a polimerek hidrodinamikai térfogata alapján választja szét a makromolekulákat.



13. ábra: A *P(NIPAAm-ko-TMSPMA)* kopolimer GPC kromatogramjai

VI. 4. Monomerek beépülési arányának meghatározása elemanalízissel

A kopolimerek összetétele, azaz a monomerek beépülési aránya elemanalíziseredmények alapján kerültek meghatározásra. A 10. táblázatban láthatók a kapott eredmények és az abból számolt kopolimer összetétel. Ezekből az adatokból látható, hogy a komonomerként használt TMSPMA a bemérési aránynál nagyobb mértékben épül be a kopolimerbe. Ennek az az oka, hogy a metakrilátok kopolimerizációs reaktivitási állandója nagyobb, mint a NIPAAm-é [49].

10. táblázat: Elemanalízis eredmények a hibrid kopolimerek esetében

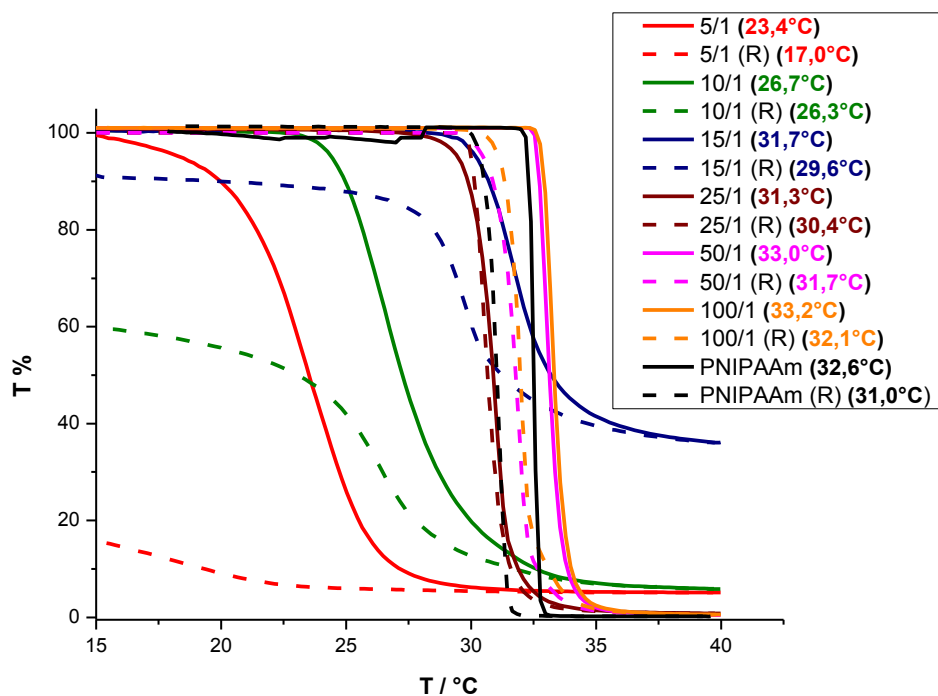
Minta sorszáma	Bemért NIPAAm/TMSPMA	N%	C%	H%	Elemanalízis alapján kapott NIPAAm/TMSPMA
1.	100/1	11,05	58,85	10,15	18/1
2.	50/1	11,06	59,31	10,36	18/1
3.	25/1	10,64	59,19	10,25	14/1
4.	15/1	10,00	57,60	10,19	9/1
5.	10/1	9,57	57,82	9,98	7/1
6.	5/1	8,35	57,06	9,81	4/1
ref.	PNIPAAm	11,75	60,56	10,48	-

Az 1. és 2. minta esetén szinte azonos beépülési arányt kaptam. Ennek a pontos oka még vizsgálat alatt van.

VI. 5. LCST meghatározása UV-látható spektroszkópiával

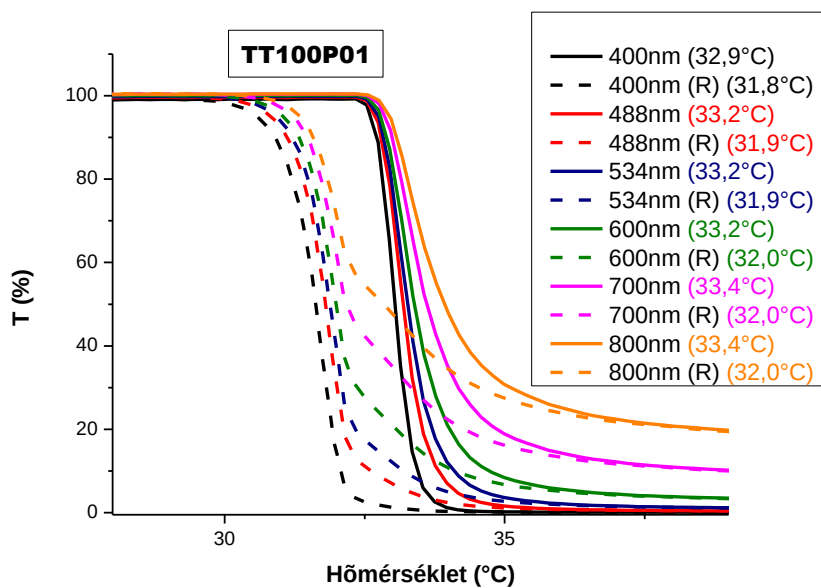
A következő ábrákon (14-16. ábrák) láthatóak a kopolimerek transzmittancia értékei a hőmérséklet függvényében. Mivel az irodalomban nagyon sok ilyen mérés található, de a mérési körülmények nincsenek lerögzítve így az eredmények nem hasonlíthatók össze. A méréseim alapján látható, hogy a különböző mérési paraméterek nagyban befolyásolják a kapott eredményeket. Mértém a különböző összetételű kopolimerek LCST-jét, majd egy kiválasztott mintán a koncentráció és a hullámhossz hatását az LCST-re.

Minden mintánál azt tapasztaltam, hogy a fűtés és a hűtés közben megállapított LCST értékek eltérnek egymástól, tehát van hiszterézis. A folytonos vonal fűtés közben felvett görbe, a szaggatott vonal és az (R) jelzés pedig a hűtés közben felvett görbéket jelöli. Az 14. ábra az összetétel hatását mutatja a transzmittanciára a hőmérséklet függvényében. Látható, hogy azon kopolimerek, amelyek több TMSPMA-t tartalmaznak egyre inkább szélesebb LCST átmenetet mutatnak. Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy az izopropil csoportok egyre távolabb kerülnek egymástól, így kevésbé képesek polimer-polimer kölcsönhatásra. A zárójelben tüntettem fel az LCST értékeket, amiket a görbék első deriváltjának a minimumából határoztam meg.



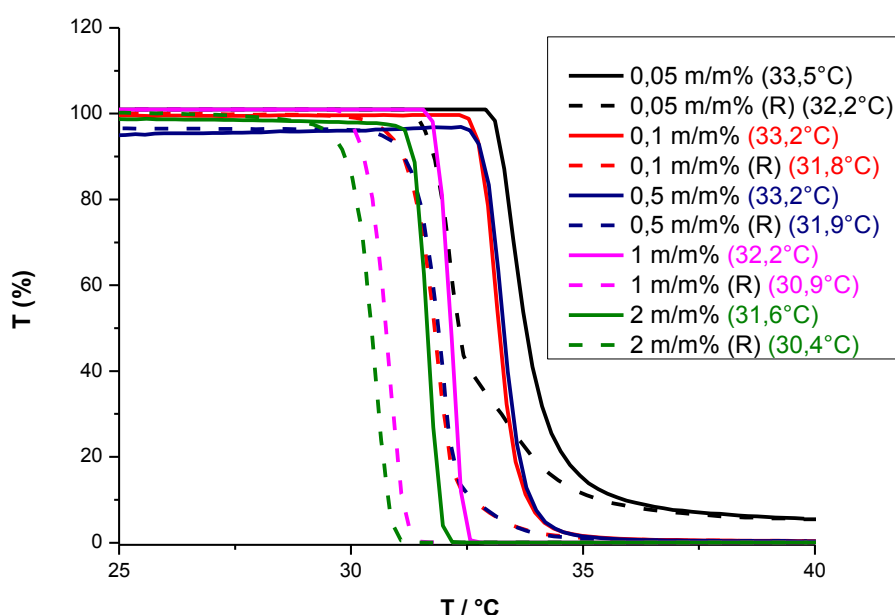
14. ábra: $P(\text{NIPAAm-ko-TMSPMA})$ hibrid kopolimerek transzmittancia görbéje 488nm-en, 0,1%-os minták esetében a hőmérséklet függvényében. A folytonos vonal a fűtés közben felvett görbe, a szaggatott a hűtés közben felvett görbe.

A 15. ábrán látható a mért hullámhossz hatása a transzmittancia változására a hőmérséklet függvényében.. Megállapítható, hogy a nagyobb hullámhossz nem alkalmas a mérésre, mert a transzmittancia nem csökken teljesen nulláig. Ezért a továbbiakban 488 nm-en végezzük a méréseket. A minta a 100/1-es volt (NIPAAm/TMSPMA=100/1).



15. ábra: A 1-es minta esetében a hullámhossza hatása a transzmittancia menetére a hőmérséklet függvényében 0,1%-os minták esetében. A folytonos vonal a fűtés közben felvett görbe, a szaggatott a hűtés közben felvett görbe.

A 16. ábrán látható a koncentráció hatása a fényáteresztő képességre a hőmérséklet függvényében. Megállapítható, hogy ahogyan a minta egyre töményebb, úgy csökken az LCST értéke. Megjegyzendő, hogy a 2 m/m%-os töménység esetén a minta feloldása már nagyon időigényes. Ezekhez a mérésekhez felhasznált minta a (NIPAAm/TMSPMA=100/1) volt. Megjegyzendő, hogy tapasztalataim és az itt bemutatott eredmények alapján is a méréseknél érdemes kisebb koncentrációkat alkalmazni, mert egyrészt kisebb a mintaigény, másrészt könnyebben is oldódnak az anyagok.



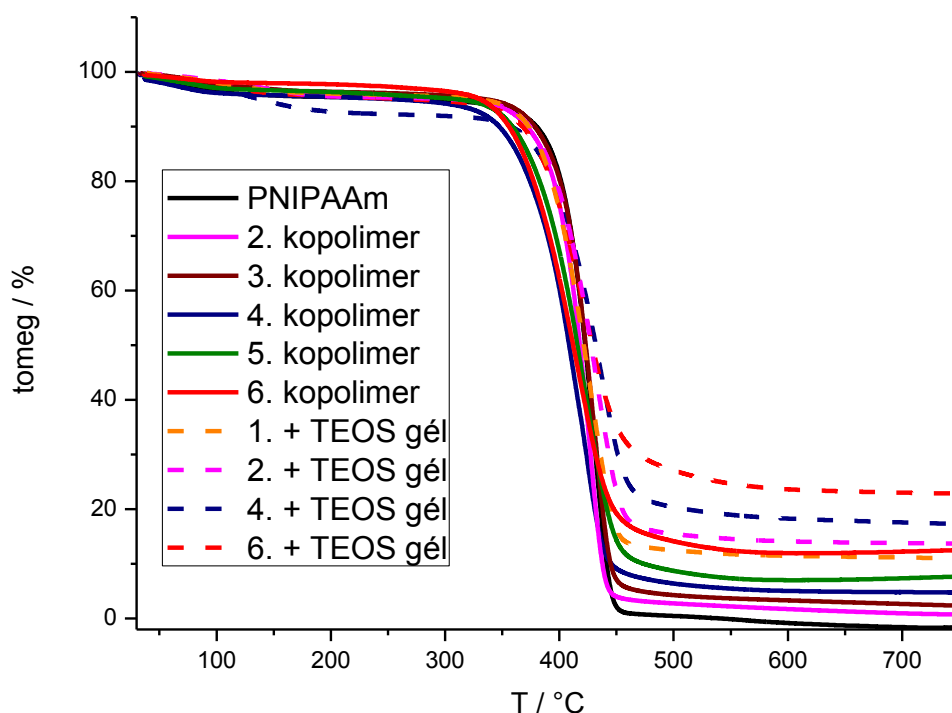
16. ábra: A 1-es minta esetében a koncentráció hatása az LCST-re 488nm-en. A folytonos vonal a fűtés közben felvett görbe, a szaggatott a hűtés közben felvett görbe.

VI. 6. Hőstabilitási tulajdonságok meghatározása termogravimetriával

A mintákat mérés előtt vákuum szárítószekrényben 60 °C-on alaposan tömegállandóságig szárítottam. A 17. ábrán látszik, hogy a referenciaként alkalmazott PNIPAAm homopolimer nem tartalmaz olyan összetevőt, ami 500 °C felett ne bomlana el. A kopolimer már bizonyos mennyiségben tartalmaz Si-t, amiből SiO₂ keletkezik, ami még 750 °C-on sem bomlik el. A minták esetében maradt SiO₂ mennyiség alapján is láthatjuk, hogy a több TMSPMA-t tartalmazó kopolimeretek esetén több SiO₂ marad. Az eredményeket a 11. táblázat tartalmazza.

Vizsgáltam a hibrid gélek hőbomlását is egy olyan mintáknál, amikhez adtam TEOS-t. Ebben az esetben jóval több SiO_2 volt az anyagban, hiszen TEOS-t is tartalmazott nem csak kopolimert. Ezt a mérésből kapott eredmény is alátámasztja.

A legtöbb mintát vizsgáltam TGA-val, a kimaradt minták analízise még folyamatban van.



17. ábra: Az előállított polimerek és gélek TGA görbéje

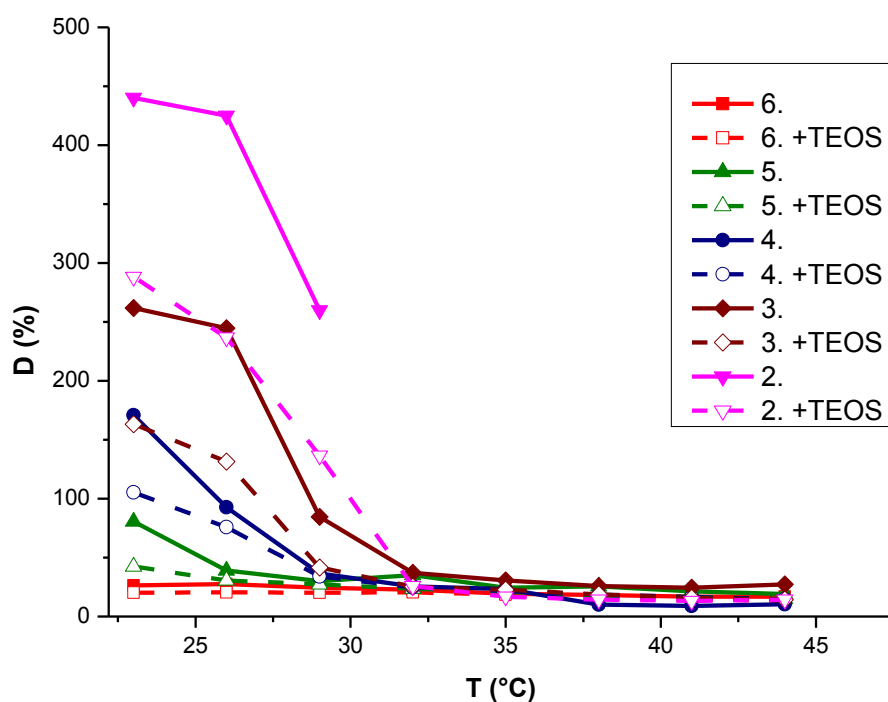
11. táblázat: A TGA mérés eredményei

Minta neve	Kezdeti bomlási hőmérséklet (°C)	Maradt SiO_2 mennyisége (%)
PNIPAAm	380	-
2.kopolimer	367	0,7
3.kopolimer	374	2,4
4.kopolimer	348	4,8
5.kopolimer	353	7,7
6.kopolimer	346	12,6
1.+ TEOS gél	369	11,0
2.+ TEOS gél	372	13,7
4.+ TEOS gél	375	17,3
6.+ TEOS gél	365	22,9

VI. 7. Duzzadási fok meghatározása gravimetriával

A duzzadási vizsgálatokat gravimetriásan végeztem. Előkísérletekben meghatároztam a duzzadási kinetikát, amiből tudom az egyensúlyi duzzadás minimális időtartamát is. A 18. ábrán ábrázoltam az egyensúlyi duzzadási fokot az idő függvényében. A szaggatott vonal és üres szimbólum jelzi azokat a mintákat, amikhez került tetraetil-ortoszilikát (TEOS), a folytonos vonalak és teli szimbólumok, amihez nem került TEOS. Tendencia figyelhető meg, melyből látszik, hogy a keresztkötések számának hatása van a duzzadási tulajdonságra. Az látható, hogy a keresztkötések számának növekedésével a duzzadási képesség egyre inkább csökken, mivel egyre kompaktabb szerkezetet kapunk. A keresztkötések számát vagy a komonomer koncentrációjának növelésével (TMSPMA) vagy a TEOS koncentrációjának növelésével tudjuk növelni.

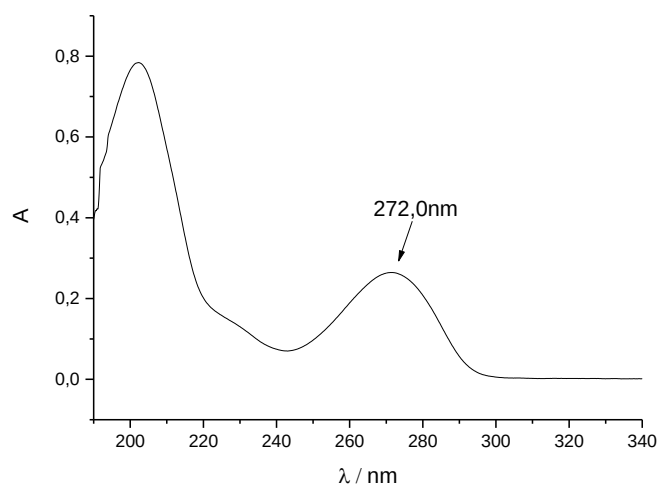
A hőmérsékletet az LCST fölé emelve a gélek duzzadási képessége jelentősen csökken. Abban az esetben, ha nagyon kevés a keresztkötés, a gél rövid időn belül szétesik, ez látható a rózsaszín sima vonalas mintánál. A 1-es minták azért nincsenek az ábrán, mert egy mérés után szétestek, valamint a 2-es minta, amely nem tartalmazott TEOS-t az is szétesett. A referencia (szerves) gélek duzzadását is vizsgáltam. Az a tapasztalat, hogy ezek a gélek nagyon jól duzzadnak, de annyi folyadékot vesznek fel, hogy rövid időn belül szétesnek így nem ábrázoltam őket. Irodalmi adatok alapján tudjuk, hogy a szervetlen komponensekből felépülő gélek nem vagy csak nagyon kis mértékben duzzadnak.



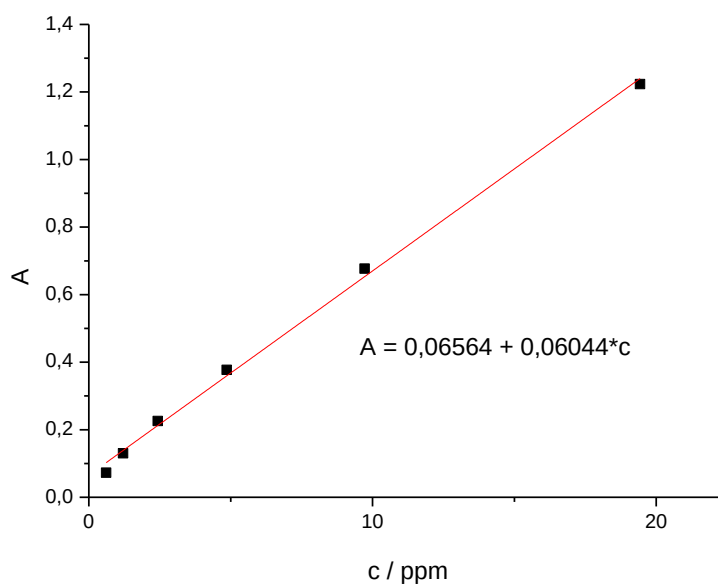
18. ábra: A hibrid gélek egyensúlyi duzzadása a hőmérséklet függvényében

VI. 8. Hatóanyag leadás vizsgálat UV spektroszkópiával

A hatóanyag leadás vizsgálatához modellvegyületként teofillint alkalmaztam. A teofillin spektruma a 19.ábrán míg a készített kalibrációs egyenes a 20.ábrán látható. A mérésekhez használt hullámhossznak a 272 nm-t választottam, mivel ennél a csúcsnál a kalibráló egyenes széles koncentráció tartományban lineáris.



19. ábra: Teofillin UV spektruma

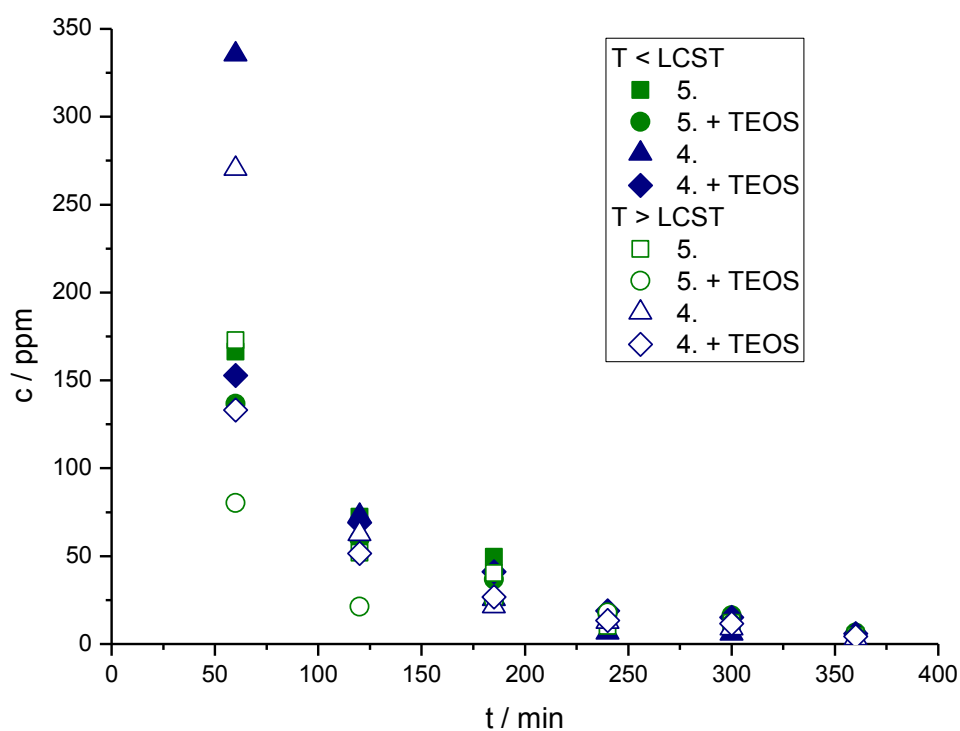


20. ábra: A teofillin kalibráló egyenese

A géleket ismert koncentrációjú teofillin oldatban duzzasztottam, majd az egyensúly elérése után tiszta oldószerbe helyeztem őket és mértem a leadott teofillin mennyiségét óránként. A 12. táblázatban feltüntettem a vizsgált gélek tömegét, a mért abszorbanciát, az ezekből számolt leadott teofillin mennyiségét, valamint, hogy az eredmények összehasonlíthatóak legyenek, minden esetben kiszámoltam, hogy 1 g gél mennyi teofillint adna le, és ezeket ábrázoltam a következő ábrákon. Minden órában friss oldószert öntöttem a gélekre. A 21. ábrán látható, hogy mennyi idő után mennyi hatóanyagot adtak le az egyes gélek. Az azonos összetételű gélekből mindig az ad le többet, amelyik az LCST alatti hőmérsékletű folyadékban volt, mivel LCST felett összehúzódik a gél és így a teofillin molekula nem tud kidiffundálni olyan gyorsan a gélből. Továbbá megfigyelhető itt is, hogy a kevesebb keresztkötőt tartalmazó gélek több hatóanyagot képesek felvenni és leadni.

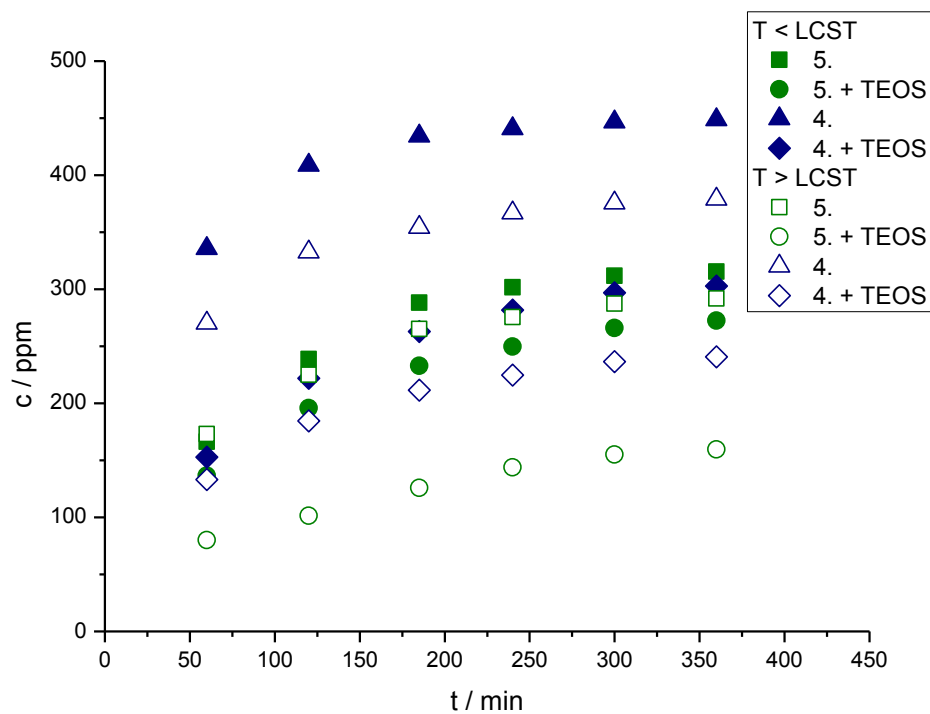
12. táblázat: A vizsgált gélek tömege és a leadott teofillin mennyisége

Minta neve	Vizsgált gél tömege (mg)	Mért abszorbanica (A)	Leadott teofillin mennyisége 60min után (ppm)	1 g gél által leadott teofillin mennyisége 60 min után (ppm)
LCST alatt				
5.	0,0762	0,7712	12,67	166,33
5. + TEOS	0,0714	0,5944	9,75	136,62
4.	0,0760	1,5462	25,50	335,55
4. +TEOS	0,0858	0,7978	13,11	152,74
LCST felett				
5.	0,0798	0,8390	13,80	172,90
5. +TEOS	0,0846	0,3917	6,78	80,14
4.	0,0640	1,3085	17,30	270,27
4. + TEOS	0,0528	0,6475	7,03	133,19



21. ábra: Minden órában friss oldószerben leadott teofillin mennyiség az idő függvényében

A 22. ábrán másképpen ábrázolva láthatjuk ugyanazokat az eredményeket, ezen az ábrán azt láthatjuk, hogy a gél összesen mennyi teofillint adott le az idő függvényében.

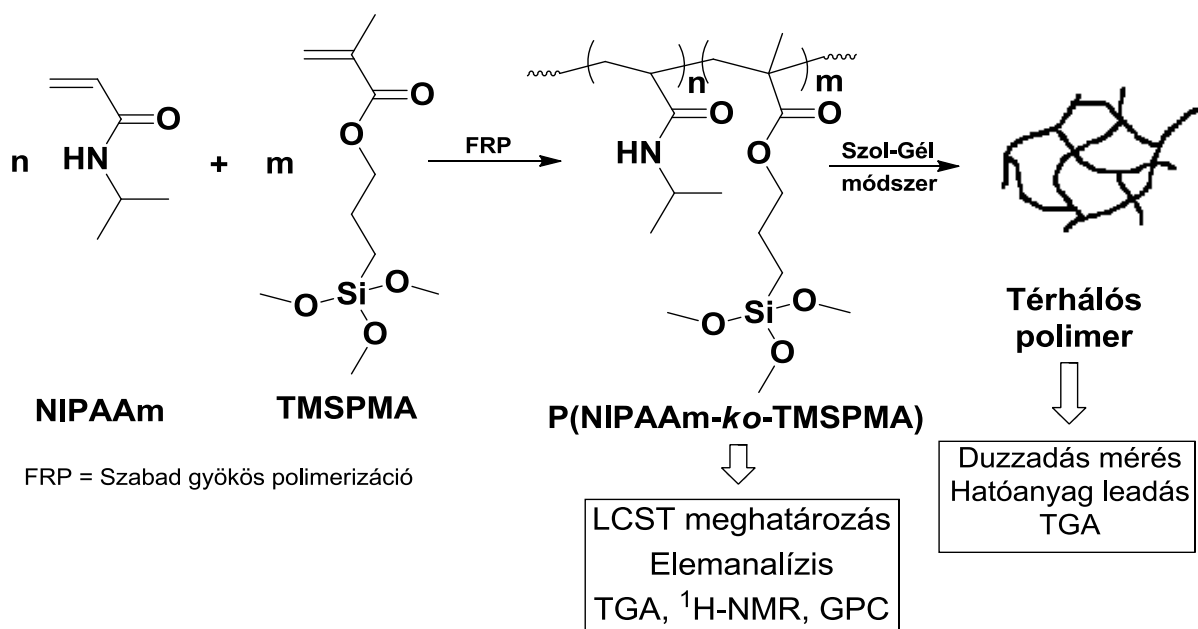


22. ábra: Összesen leadott teofillin mennyiség az idő függvényében

Az eredményekből látható, hogy a hibrid gél főleg az első órában ad le nagyobb mennyiségű hatóanyagot, de az összetétellel és a hőmérséklettel befolyásolható a hatóanyag leadás. A későbbiekben ezt a jelenséget még tanulmányozni fogom más típusú hatóanyagokkal és gél összetétellel is.

VII. Összefoglalás

Munkám során sikerült előállítanom N-izopropil-akrilamid (NIPAAm) és 3-trimetoxiszilil-propil-metakrilát (TMSPMA) monomerekből felépülő kopolimereket különböző összetételben, majd $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiával igazoltan, hogy a kívánt szerkezet jött létre. A kopolimerek esetében a monomer/komonomer arányt az elemanalízis alapján határoztam meg, megállapítottam, hogy a TMSPMA jobban beépül a kopolimerbe, mint a NIPAAm monomer. Az anyagok tisztaságát GPC-vel ellenőriztem, látható volt, hogy tiszta, egységes anyagot kaptam, nem maradtam monomerek, iniciátor maradékok a végtermékben. Vizsgáltam a kapott polimerek LCST értékeit látható spektroszkópiával. Ezekből a mérésekből kiderült, hogy a polimerek vizes oldatainak hőmérsékletváltozásra valóban kis hőmérséklet tartományon belül változik a fényáteresztő képességük, és a folyamat reverzibilis. Megállapítható továbbá, hogy a fűtési és hűtési görbék között hiszterézis van, illetve az is, hogy egy bizonyos beépült NIPAAm monomer tartalom alatt az LCST mértéke csökkenni kezd. Az eredményeim alapján kijelenthető az is, hogy a különböző mérési paraméterek nagyban befolyásolják az LCST értékét. Szükséges lenne tehát az LCST mérések standardizálására.



A $\text{P}(\text{NIPAAm-ko-TMSPMA})$ kopolimerekből szol-gél módszerrel sikeresen állítottam elő géleket. Az előállított géleknek vizsgáltam a duzzadási tulajdonságait LCST alatt és felett. Régóta ismert tény, hogy a szerves gélek (szilikagélek) nem duzzadnak, és sokszor el is töredeznek különböző oldószerekben, illetve hogy a szerves gélek általában nagyon jól duzzadnak. Megállapítható, hogy a hibrid gélek ellentétben a szerves szilikagéllel jól

duzzadnak, ennek ellenére megtartották a hőmérséklet érzékeny tulajdonságukat. Megfigyelhető, hogy a hibrid géleknél a komonomer (TMSPMA) koncentrációjának növelésével a duzzadási fok csökken, és, hogy azok a gélek, amelyek tartalmaznak TEOS-t sokkal kevésbé duzzadnak, mint amelyek nem tartalmaznak. Ennek az az oka, hogy több keresztkötés tudott kialakulni ezekben az esetekben. A duzzadási képesség nagymértékben csökken a hőmérséklet emelésével, mert a gél a felvett víznek egy részét elveszti melegítés hatására köszönhetően a hőmérséklet érzékeny tulajdonságnak. A géleknek vizsgáltam a hatóanyag leadási képességét. Modell vegyületként teofillint alkalmaztam és az eredményekből megállapítottam, hogy az LCST alatt a gélek több anyagot képesek leadni, mivel LCST felett a teofillin lassabban képes kidiffundálni az összezsugorodott gélből. Itt is megállapítottam, hogy a kevesebb keresztkötőt tartalmazó gélek több hatóanyag felvételére illetve leadására képesek.

Vizsgáltam továbbá a kopolimerek és a hibrid géljeik hőstabilitási tulajdonságait is TGA-val. Az eredményekből kiderül, hogy az előállított anyagok mindegyike közel 350 °C-ig stabil, a TGA adatokból következtetni lehetett a visszamaradt vélhetően SiO₂-ra is. Ez a vártnak megfelelően alakult, tehát mindnél több szervesetlen (TMSPMA vagy TEOS) komponens volt a mintákban, annál több volt az elszenesedett maradék.

Összességében megállapítható, hogy sikeresen állítottam elő hibrid kopolimereket és géleket, jellemeztem őket különböző vizsgálati módszerekkel, illetve vizsgáltam esetleges alkalmazási lehetőségüket.

VIII. Irodalomjegyzék

- [1.] Márta, F. *Magyar Tudomány*, **1999**, 6, 651
- [2.] Ratner, D.; Hoffman, S.; Schoen, S.; Lemons, E. *Biomaterials Science*, **1996**, An Introduction to Materials in Medicine, Academic Press, New York
- [3.] Dusek, K. *Advances in Polymer Science*, **1993**, 109
- [4.] Dusek, K. *Advances in Polymer Science*, **1993**, 110
- [5.] Ishida, A. *Journal of Engineering Materials and Technology*, **1999**, 2, 121
- [6.] Schild, H. *Progress in Polymer Science*, **1992**, 17, 163
- [7.] Chiantore, O.; Guaita, M.; Trossarelli, L. *Makromolecular Chemical*, **1979**, 180, 969
- [8.] Hirokawa, Y.; Tanaka, T. *Journal Chemical Physics*, **1984**, 81, 6379
- [9.] Schild, H.; Tirrell, D. *Journal Physics Chemical*, **1990**, 94, 4352
- [10.] Shibayama, M.; Tanaka, T. *Advanced Polymer Science*, **1993**, 109, 1
- [11.] Chen, G.; Hoffman, A. *Nature*, **1995**, 373, 49
- [12.] Gorelov, A. V.; Chesne, A. D.; Dawson, K. A. *Physica A*, **1997**, 240, 443,
- [13.] Zeng, F.; Tong, Z. *Polymer*, **1997**, 38, 5539
- [14.] Kano, M.; Kokufuta, E. *Langmuir*, **2009**, 25, 8649
- [15.] Kourilová, H.; Hanyková, L.; Speváček, J. *Europ. Polym. J.*, **2009**, 45, 2935
- [16.] Plamper, F. A.; Steinschulte, A. A.; Hofmann, C. H.; Drude, N.; Mergel, O.;
- [17.] Sun, S.; Wu, P. *Macromolecules* **2010**, 43, 9501
- [18.] Philipp, M.; Kyriakos, K.; Silvi, L.; Lohstroh, W.; Petry, W.; Krüger, J. K.; Papadakis, C. M.; Buschbaum, P. M. *J. Phys. Chem.*, **2014**, 118, 4253
- [19.] Ye, X.; Ding, Y.; Li, J. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2010**, 48, 1388
- [20.] Rax, B.; Isobe, Y.; Morioka, K.; Habaue, S.; Okamoto, S.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **2003**, 36, 543
- [21.] Inomata, H.; Goto, S.; Saito, S. *Macromolecules*, **1990**, 23, 4887
- [22.] Ito, S. *Kobunshi Ronbunshu*, **1989**, 46, 437
- [23.] Kubota, K.; Hamano, K.; Kuwahara, N.; Fujishige, S.; Ando, I. *Polymer Journal*, **1990**, 22, 1051
- [24.] Tiktopulo, E.; Uversky, V.; Lushchik, V.; Klenin, S.; Bychkova, V.; Ptitsyn, O. *Macromolecules*, **1995**, 28, 7519
- [25.] Netopilik, M.; Bohdanecky, M.; Chytry, V.; Ulbrich, K. *Macromolecular Rapid Communication*, **1997**, 18, 107
- [26.] Idziak, I.; Avoce, D.; Lessard, D.; Gravel, D.; Zhu, X.; *Macromolecules*, **1999**, 32, 1260

- [27.] Mikheeva, L.; Grinberg, N.; Mashkevich, A.; Grinberg, V.; Thanh, L.; Makhaeva, E.; Khokhlov, A. *Macromolecules*, **1997**, 30, 2693
- [28.] Zrínyi, M.; Szilágyi, A.; Filipcsei, G.; Fehér, J.; Szalma, J.; Móczár, G. *Polymers for Advanced Technologies*, **2001**, 12, 501
- [29.] Osada, Y. *Advances in Polymer Sciences*, **1987**, 82, 1
- [30.] Bae, Y.; OKano, T.; Hsu, R.; Kim, S. *Makromolecular Chemical Rapid Communication*, **1987**, 8, 481
- [31.] Hoffman, A. *Advanced Drug Delivery Review*, **2002**, 43, 3
- [32.] Devine, D.; Higginbotham, C. *Polymer*, 2003, 44, 7851
- [33.] Campoccia, D.; Doherty, P.; Radice, M.; Brun, P.; Abatangelo, G.; Williams D. *Biomaterials*, **1998**, 19, 2101
- [34.] Prestwich, G.; Marecak, D.; Marecak, J.; Vercruysse, K.; Ziebell, M. *Journal Controlled Release*, **1998**, 53, 93
- [35.] Chiefari, J.; Chong, Y.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T.; Mayadunne, R.; Meijs, G.; Moad, C.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. *Macromolecules*, **1998**, 31, 5559
- [36.] Brinker, C.; Scherer, G. *Sol Gel Science*, Academic Press, **1990**
- [37.] Hench, L.; West, J. *Chemical Reviews*, **1990**, 90, 33
- [38.] Klein, L. *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*, Springer Verlag, **1994**
- [39.] Matijevic, E. *Langmuir*, **1986**, 2, 12,
- [40.] Brinker, C.; Mukherjee, S. *Journal of Materials Science*, **1981**, 16, 1980
- [41.] Sakka, S.; Kamiya, K. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1980**, 42, 403
- [42.] Sinkó, K. *Materials*, **2010**, 3, 704
- [43.] Lee, W.; Huang, W. *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**, 111, 2025,
- [44.] Lee, W.; Huang, W. *Polymer Composites*, **2010**, 31, 887
- [45.] Lee, W.; Huang, W.; Tsai, H. *Polymer Composites*, **2010**, 31, 1712
- [46.] Zheng, C.; Binyang, D.; Tianyou, C.; Haotian, L.; Junting, X.; Zhiqian, F. *Langmuir*, **2008**, 24, 5543
- [47.] Zheng, C., Binyang, D; Tianyou, C.; Junting, X.; Zhiqian, F.; Xiaolei, G.; Xianjing, Z.; Jingjing, N. *Chinese Journal of Polymer Science*, **2011**, 29, 439
- [48.] N. Shah, A. Sattar, M. Benanti, S. Hollander, L. Cheuck, *The Journal of the American Osteopathic Association*, 106, 23, (2006)
- [49.] J. Brandrup, E. Immergut, E. Grulke, *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, (1999)