



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Tudományos diákköri dolgozat

Kitozángyöngyök méretfüggő kollektív viselkedése

Gárdi Bálint

Harmadéves kémia alapszakos hallgató

Témavezetők:

Dr. Tóth Ágota

Dr. Horváth Dezső

Szeged

2024

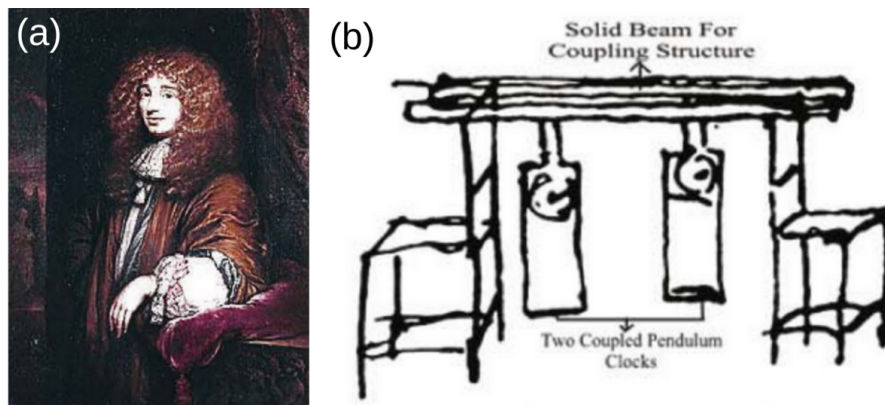
Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1. Önmeghajtású motorok	5
2.2. Szinkronizáció	7
2.3. Kitozán szerepe	9
3. Célkítűzés	13
4. Kísérleti rész	14
4.1. Felhasznált vegyszerek	14
4.2. Oldatkészítés	14
4.3. Kísérleti elrendezés	15
4.4. Az alkalmazott vizsgálati módszerek	16
5. Eredmények	19
5.1. Három aktív gyöngy szinkronizációja	19
5.2. Négy aktív gyöngy szinkronizációja	25
6. Összefoglalás	33
Irodalomjegyzék	34

1. Bevezetés

Minden olyan dinamikai rendszerben, ahol két vagy több objektum kölcsönhatásba lép, egy érdekes jelenség, a szinkronizáció léphet fel. A szinkronizáció, mint fogalom egyidejűsítést jelent. [1] Célja az adott rendszer összehangolása, az abban történő mozgások, folyamatok és események időbeli egymáshoz igazítása.

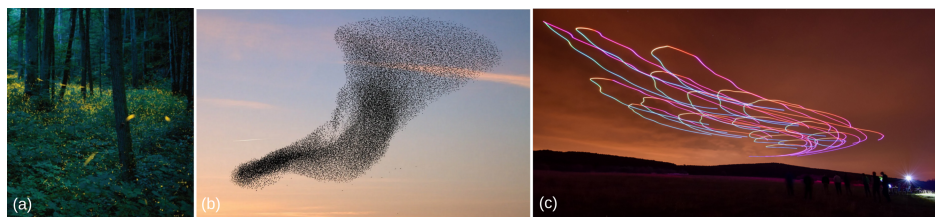
A szóban forgó jelenséget először Christiaan Huygens holland tudós (lásd az 1.(a) ábrát) jegyezte fel 1665 februárjában és a jelenséget "sympathy of two clocks"-nak nevezte el, mivel az 1.(b) ábra szerinti elrendezésű két falióra mozgó ingáinak összehangolt lengését figyelte meg: az egyidejűleg végbemenő kitérések több órán keresztül hasonlóan játszódtak le. Huygens rájött, hogy az egyesített mozgásban résztvevő testek között kölcsönhatás lép fel, mely biztosítja a szinkronizációt, azaz az összehangolt lengések időbeli állandóságát. Ugyanis miután Huygens a szinkronizált mozgás megszakítása érdekében megállította az egyik ingát, ezzel zavart keltve a rendszerben, rövid idő elteltével újból kialakult az ingák közti összehangolt viselkedés. A szinkronizáció előfordulása különböző biológiai rendsze-



1. ábra. (a) Christiaan Huygens (1629-1695), (b) Huygens eredeti rajza a két ingaórás kísérletéről [1]

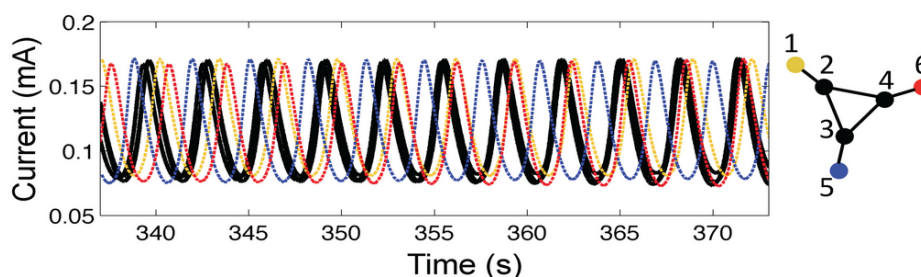
rekben is gyakori; megemlíthető a 2.(a-b) ábrán szemléltetett szentjánosbogarak párválasztása során történő szinkronizált fénykibocsátás [2] vagy a madárrajok szerveződő mozgása [3], melyet a robotika területén fejlesztett és alkalmazott drónok [4] képesek imitálni. Számos létfontosságú feladatot látnak el az emberi szervezetben lévő, hasonló viselkedést produkáló sejtek is: a pacemaker sejtek a szív folyamatos összehúzó-elernyedő oszcilláló mozgását végzik, az idegsejtek közti elektromos hullámok oszcillációi az agy megfelelő működéséért felelnek, míg a gerincvelőben lévő idegi hálózatok szinkronizált oszcillációja az emberi test különböző ritmikus mozgásait szabályozza, mint például a rágás vagy a légzés. [5]

Ezt a fajta megnyilvánulást az úgynevezett önfenntartó oszcillátorok egymással történő kölcsönhatása hozza létre az adott nemlineáris rendszerben. Oszcillációról beszélhetünk egy (vagy több) mennyiség tér- és/vagy időbeli ismétlődő változásakor, mely különböző közeg-



2. ábra. (a) Szentjánosbogarak szinkronizált villogása, [2] (b) madárraj, [3] drónok mesterséges szinkronizációja [4]

ben, változatos körülmények között mehet végbe. [5] Két típusát különböztethetjük meg az ismétlődések típusa szerint: a periodikus [6] és a kaotikus [7] oszcillátorokat. Az önfenntartó oszcillátorokat a mindennapokban is sűrűn alkalmazzák különböző műszerekben, leginkább elektronikus és mechanikus eszközökben, mint például riasztókban, fémdetektorokban és kommunikációs eszközökben. [1, 8] Az elmúlt évtizedekben számos tanulmányban számoltak be kémiai rendszerekben is kialakuló szinkronizációról. Nikkel elektródok szinkronizációjakor Hudson és munkatársai [9] egy, a 3. ábra szerinti háromszöges elrendezésben kapcsolt, hat oszcillátorból álló elektródhálózaton vizsgálták az áramingadozásokat. A kísérlet során megállapították, hogy az áramingadozások amplitúdóinak értékei arányo-

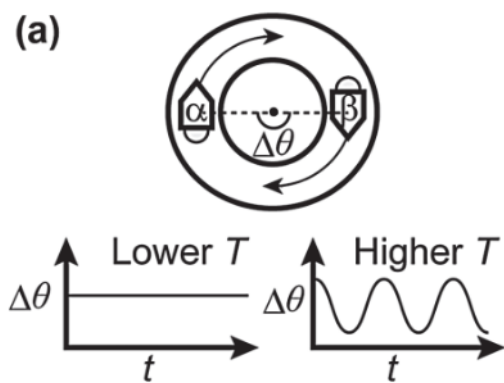


3. ábra. Hat kapcsolt nikkel elektródon mért áramerősség periodikus időbeli változása [9]

sak a nikkel kénsavoldatba történő oldódásának sebességével és a szinkronizáció függ az elektródok helyzetétől. Egy másik tanulmányban [10] aktív anyagot – kámfort – tartalmazó önjáró motorok szinkronizált mozgásának befolyásoló tényezőit (edény geometriáját, hőmérsékletet) vizsgálták. Többek között megállapították, hogy a szinkronizált mozgás a 4. ábrán bemutatott gyűrű alakú csatornában levő víz felszínén haladó kámforkorongok oda-vissza történő transzlációja miatt lehetséges.

Ezen önmeghajtású motorok lágyanyagból is felépíthetőek, mivel könnyen alakíthatóak, deformálhatóak a külső erők hatására. Kutatócsoportunk korábban bemutatta alginátmotorok üzemanyag-mentes [11] vagy etanoltartalmú kitozángyöngyök önjáró mozgását [12] és az ezen alapuló szinkronizáció [13] lehetőségét. A jelenlegi kutatásban a fentiekben említett jelenségeket egyesítve egy kitozán alapú önmeghajtású motorokból álló rendszert hoztam létre, melyen a szinkronizáció mechanizmusát és az azt befolyásoló tényezők hatásának

mértékét térképeztem fel.



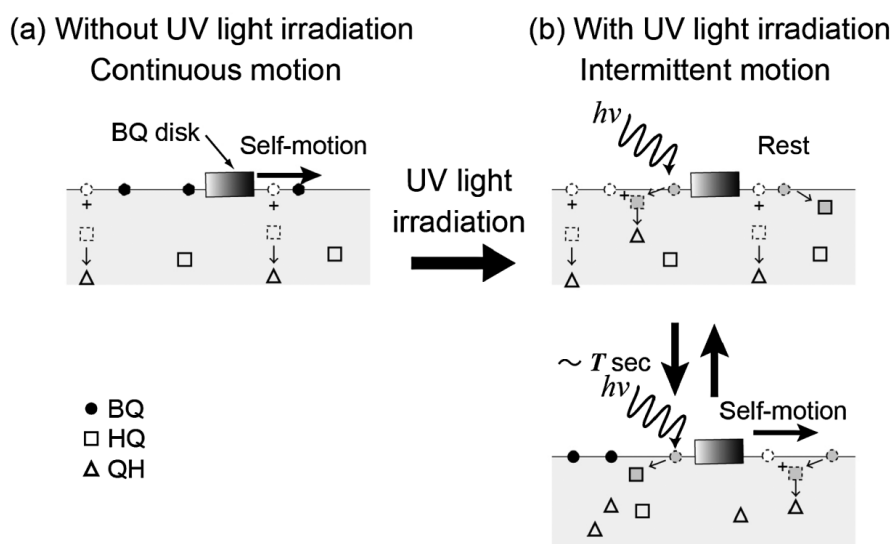
4. ábra. Két kámforcsónak közötti szög időbeli változása két hőmérsékleten: alacsony hőmérsékleten időben állandó, míg magasabb hőmérsékleten időben periodikus a változás [10]

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Önmeghajtású motorok

Az elmúlt évtizedekben a tudományos világ egyre nagyobb figyelmet fordított az aktív anyagok kutatására. Számos kutatócsoport [12, 14, 15] foglalkozott olyan mesterségesen létrehozható kémiai rendszerek kialakításával, amelyek a biológiai rendszerekben történő mozgási folyamatokat képesek modellezni és a kémiai reakció során kinyerhető energiát mozgási energiává alakítani. Az önmeghajtású autonóm mozgás az élő sejtek és rendszerek létfenntartásához elengedhetetlen, és egy olyan túlélési mechanizmus, mely a szélsőségesen változó környezethez való alkalmazkodás mellett, az élő szervezetek megfelelő működését és fejlődését is biztosítja.

Sikerült több, különböző halmazállapotú (szilárd, folyadék, gél) és összetételű aktív anyag létrehozása, melyek mozgás dinamikái változatosak. [13, 16] Az aktív anyagok által keltett mozgásformák közös tulajdonsága, hogy önjáró, szabálytalan translációt végeznek a határfelületeken. Az ehhez hasonló tulajdonságokkal rendelkező anyagokat önmeghajtású motoroknak nevezzük. A szintetikus, önjáró motorok a határfelületen lejátszódó kémiai reakcióból felszabaduló energiát hasznosítják és alakítják át mozgási energiává. [17, 18] Ezekben a mesterséges aktív rendszerekben az önjáró mozgást biztosíthatja kémiai energia [17–20], fény energia felhasználásával fotokémiai reakciók [21], elektromágneses energia [17] vagy elektromos energia alkalmazása. [22, 23] Példaként említhető az 1,4-benzokinon korongok önmozgása [21] (ld. az 5. ábrát), melynek alapja a benzokinon redoxireakcióban történő átalakulása hidrokinonná. Ennek a reakciónak köszönhetően kialakuló hidrokinon-

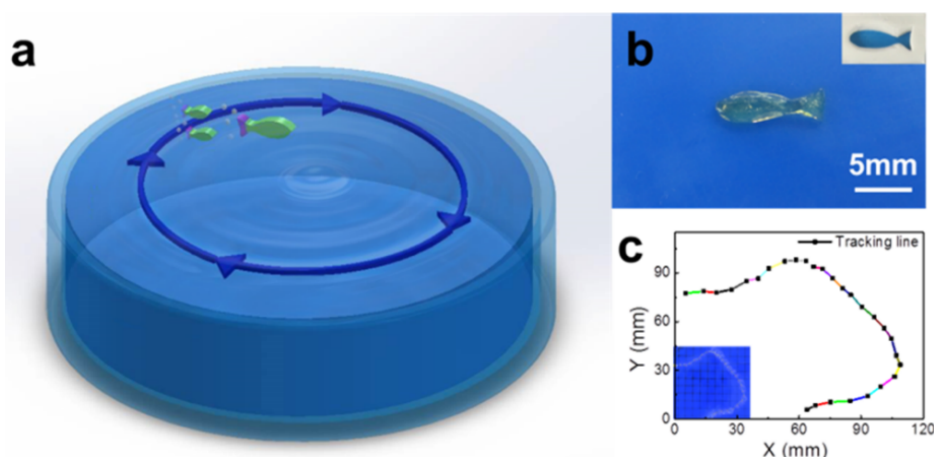


5. ábra. A benzokinon korong önmeghajtó translációs mozgása a hidrokinon oldat felszínén (a) UV fény besugárzása nélkül folytonos mozgás, (b) UV fény besugárzásával szakaszos mozgás [21]

koncentráció-növekedés következtében folyamatossá válik a korongok translációs mozgása. Ultraibolya sugárzás hatására azonban a hidrokinon elbomlik, miközben vízből szabad hidroxilgyökök képződnek. A translációt indukáló felületi feszültség gradiens létrehozását biztosító anyagok bomlása a mozgás lassulását idézi elő, azaz a sugárzással a korongok önmeghajtó mozgása szabályozhatóvá válik.

Az önmeghajtású motorok a hajtóerőtől függően változatos megjelenésűek lehetnek. Az önmozgás kialakulása különböző mechanizmusoknak köszönhető, mint például a Marangoni-effektus [11–13, 24, 25], buborék kilökés [18, 26], pH/iongradiens [18], elektroosmózis [23], vagy a dielektroforézis [17, 27, 28]. A Marangoni-effektus egy olyan határfelületi jelenség, ahol az objektumot mozgásba hozó erőhatás a körülötte kialakult felületi feszültség gradiens következtében jön létre, amelyet valamilyen kémiai vagy termikus gradiens idéz elő. Hasonlóan kémiai reakció okozta meghajtási módszer a 6. ábrán szemléltetett buborék kilökődés, ahol a mozgás hajtóerejének mértékét az adott kémiai reakcióban keletkező gáz fejlődésének sebessége és a képződött gáz diffúziósebessége határozza meg. Számos tanulmányban vizsgálták a külső elektromos mező behatásával irányítható hasonló rendszereket is. a Janus-részecskék például olyan potenciális önmeghajtású motorok, [27, 28] melyek két különböző polarizálhatóságú vagy töltésű oldallal rendelkeznek, így alacsony frekvenciájú váltakozó áramú elektromos térben is mozgathatóak.

Számos területen alkalmazhatóak ezek az önmeghajtású motorok: Önjáró motorokat alkalmaznak például szennyezett vizek tisztítására és kevertetésére, [26, 29] gyógyszerhatóanyag lokalizált bejuttatására, [15] valamint hibás sejtek vagy bizonyos betegségek detektálására. Technológiai szempontból a katalitikus hidrogél lágymotorok használata fontos az ivóvizek és az ipari vizek szerves anyagtartalmának csökkentésében. Az orvoslásban is potenciális helyet foglalhatnak el jótékony hatásuk, mint például az inzulin felszabadulá-



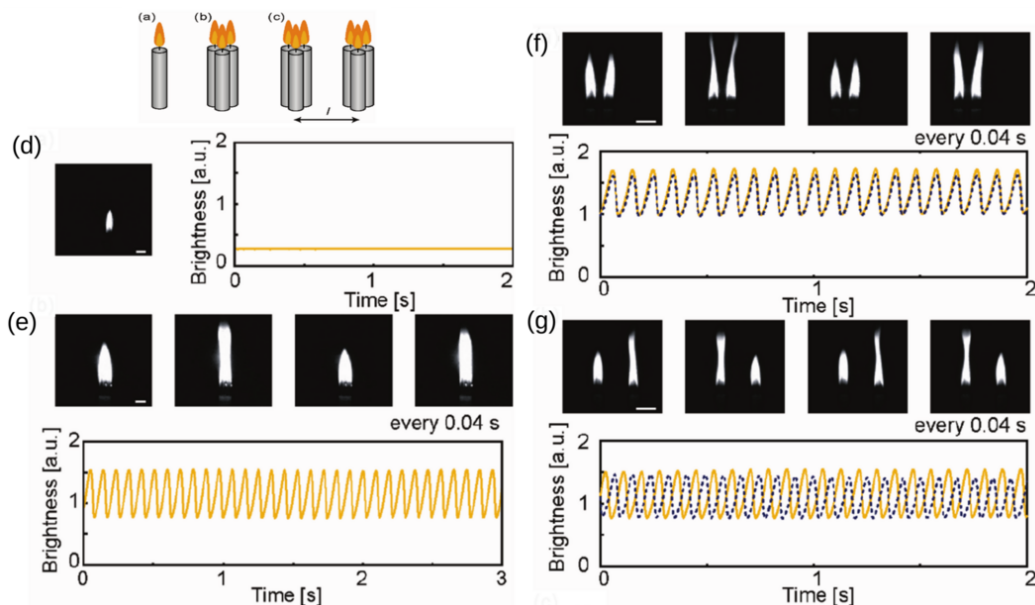
6. ábra. Víz tisztításra alkalmas, kémiai reakcióban fejlődő oxigén gáz által meghajtott önjáró motorok modellje (a) a tanulmányozott hidrogél motor folyadék-levegő határfelületen történő mozgásának sematikus rajza, (b) a gáz meghajtású motorok képe, (c) a motorok által végzett translációs mozgás ábrázolása [26]

sát elősegítő SiO₂/Au nanomotorok, a savhajtású magnézium alapú gyomorsav csökkentő mikromotorok vagy az egyéb gyógyszerhatóanyagot szállító hordozók. [18]

2.2. Szinkronizáció

A csatolt nemlineáris oszcillátorok szabályozott viselkedése nevezhető a szinkronizáció tudományos megfogalmazásának. Lényege a rendszert képező tényezők összehangolása, ezáltal annak működésének egységesítése, mely a természetben gyakorta kialakulhat: az elektromos hullámok oszcillációja az agyban, az égi testek forgásának szinkronizációja a pályájukkal vagy a gyaloglás és futás ritmikus összehangolása. [1, 5] Legfontosabb típusai a vezérelt és a spontán szinkronizáció. Az előbbi során egy külső elem határozza meg a csoport viselkedését (pl. karmester zenekari vezénylese), míg az utóbbi a csoport tagjai közötti kölcsönhatások révén jön létre (pl. szentjánosbogarak villódzása).

Szinkronizáció mesterséges környezetben is kialakulhat egyedi oszcilláló reakciókban megfelelő csatolással. Miike és munkatársai [30] végeztek kísérleteket égő gyertyákkal a 7. ábra (a-c) részében látható összeállításokban. Egy gyertya égése során a fényerőt mennyiségileg jellemző szürkességi érték az időben állandó, ahogy a 7(d) ábra is mutatja, míg egy három gyertyából álló gyertyaköteg önfenntartó oszcillátorként működött (ld. a 7(e) ábrát). A lángcsóvák közt kialakult oxigénhiány eredményezte a periodikus viselkedést. Megfigyelték, ha két ilyen köteget adott l távolságra helyeznek egymástól, akkor a lángcsóvák mozgása összehangolódik: l értékétől függően a két köteg között azonos és ellentétes fázisú szinkro-

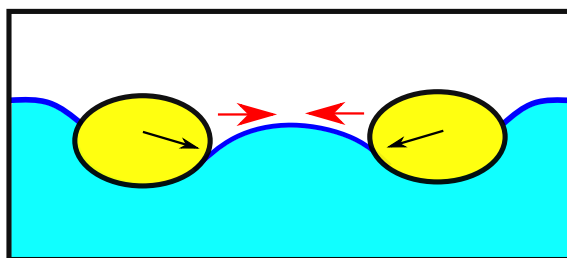


7. ábra. Az égés szinkronizációjának tanulmányozása: (a) egyedüli gyertya égése, (b) három gyertyából álló gyertyaköteg, (c) két gyertyaköteg, közöttük l távolság, (d) egy gyertyaláng égésének időbeli változása, (e) gyertyaköteg periodikus égése, (f) két gyertyaköteg oszcillátor azonos fázisú szinkronizációja, (g) két gyertyaköteg oszcillátor ellentétes fázisú szinkronizációja [30]

nizáció is felléphet (ld. a 7(f-g) ábrát). Az oszcillátorokra matematikai modelleket alkotva az égést befolyásoló tényezők behatásának mértékét és a mechanizmus jellegét állapították meg.[31]

A természetben előforduló folyamatok mechanizmusainak alaposabb megértése miatt a szinkronizáció tanulmányozása fontos szerepet tölt be a tudományos életben. A jelenség napjainkban is számos aktív alkalmazási területen előfordul, a biológiában (cirkadián ritmusok, neurális hálózatok, betegségek dinamikája), a számítástechnikában (elektromos hálózatok, adatgyűjtés, kommunikációs eszközök), valamint a gazdaság- és társadalomtudomány területén (világkereskedelmi web, pénzügy) is fontos szerepet tölt be. [1] A kémia tudományterületén ennek a jelenségnek a tanulmányozása önjáró motorok segítségével az elmúlt évtizedekben érdekes fejlesztéseket és további potenciális felhasználhatóságokat eredményezett. Számtalan tanulmány [17, 18] szól több önmeghajtású motor között fellépő kölcsönhatás révén létrejövő kollektív mozgásról. Különböző számú pentanol cseppek vízfelszínbeli szinkronizációja [25] a Marangoni-hatásnak köszönhetően a cseppek számától és méretétől függött. Két csepp esetén mérettől függetlenül ellentétes fázisú szinkronizáció alakult ki, míg három cseppnél mindig késleltetett szinkronizációt tapasztaltak, ahol a középső kapcsolta össze a két szélsőt. A reaktor geometriájának kámforcsónakok szinkronizációjára gyakorolt hatását tanulmányozták háromszög és négyszög alakú tartályban [22], ahol a reaktorsarkok számától függően különböző fáziseltolódású összehangolt mozgást azonosítottak.

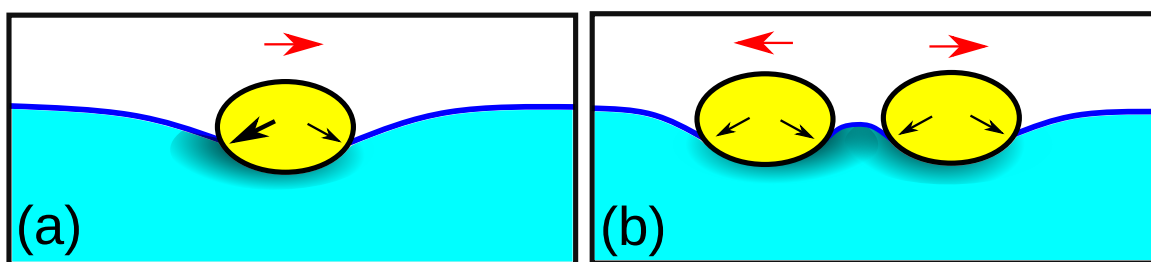
Dolgozatomban kitozán alapú önmeghajtású motorokban fellépő kollektív viselkedést tanulmányoztam, ahol a motorok mozgását a cseppekben lévő üzemanyag, az etanol, diffúziója indukálta. A kutatócsoportunk korábban kimutatta, [13] hogy az oszcillátorok között fellépő hasonló erősségű, de ellentétes irányú erőhatások (a kapilláris- és a Marangoni-hatás) eredményezték a fellépő szinkronizációt. A kapillárisvonzás egy, a kitozángyöngyök közt is fellépő, vonzó kölcsönhatás. Lényege, hogy a felületi feszültség megváltozása révén a



8. ábra. A hidrogél gyöngyök között fellépő kapillárisvonzás mechanizmusának sematikus ábrája

gyöngyök közötti folyadék görbületét minimalizálják. Ennek következtében, a hajszálcsövekben is tapasztalt kapilláris hatás jelenik meg közöttük és az adhéziós erők révén a két részecske egymáshoz közelít. A Marangoni-effektus által kifejtett erő ezzel ellentétes irányú. Lényege, hogy a kitozángyöngyök gélesedés során elszenvedett deformációja miatt az etanol a gyöngyök felületéről eltérő mértékben diffundál a lúgoldatba. [12] Az aszimmetrikus, szabálytalan alak miatt valamely részén nagyobb mértékű etanol diffúzió történik azonos idő elteltével, mint a kitozángyöngy más részén. Ezzel a gyöngy körül lokálisan ha-

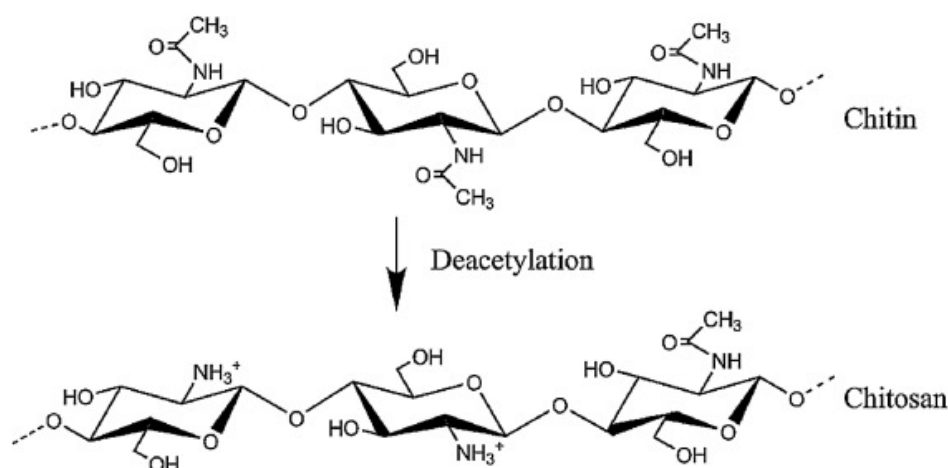
tárfelületi feszültség gradiens alakul ki. A nagyobb felületi feszültségű rész maga felé húzza a kisebb felületi feszültségű oldatot és ezért a felszínen úszó gyöngy a kisebb felületi feszültségű helyről a nagyobb felé mozog a levegő-folyadék határfelületen. Az etanol folyamatos diffúziójának köszönhetően annak koncentrációja idővel monoton csökken, így a translációs mozgás lassulásával a kitozángyöngyök tartós kölcsönhatásba kerülhetnek. Ha két ilyen részecske közel kerül egymáshoz a köztük lévő felületi feszültség még jobban csökken és a kedvezőtlen állapot miatt eltávolodnak egymástól. Ha az említett vonzó és taszító hatások közel azonos mértékben lépnek fel, a gyöngyök között térbeli oszcilláció alakulhat ki, melyek szinkronizációjával kollektív viselkedés figyelhető meg.



9. ábra. A Marangoni-hatás által létrejött mozgásformák mechanizmusait bemutató sematikus ábrák: (a) a felületi feszültség gradiens által indukált önjáró mozgás (b) a hidrogél gyöngyök között fellépő taszítóhatás mechanizmusa

2.3. Kitozán szerepe

1811-ben Henri Braconnot francia vegyész fedezte fel a számos élőlényben is előforduló, természetes polimert, a kitint, ami a természetben legnagyobb mennyiségben fellelhető poliszacharid a cellulózt követően. A kitin megtalálható a rovarok kutikulájában vagy más élőlény külső vázában, mint például a lábasfejú polipok tintahalak és a rákfélék (garnélarák, homár) esetében. [32] Polimerláncáiban található hidroxil- és acetamid-csoportok között kialakuló erős hidrogénhidak merev, kristályos szerkezetet kölcsönöznek az anyagnak. Ennek és az acetyl-csoportok jelenlétének köszönhetően vízben rosszul oldódik, de a kitint a 10. ábra szerinti lúgos közegű részleges dezacetilezésnek alávetve megnő a polimer vízzoldhatósága, ami az aminocsoportok számának növekedésével függ össze. Ha a dezacetilezés mértéke legalább 50 %, a vegyületet kitozánnak nevezzük. [33] Az átalakulás mértékével arányosan nő a vegyület oldhatósága, biológiai lebonthatósága és biokompatibilitása. A kitozán az egyetlen, természetben is fellelhető kationos polimer, melyet Charles Rouget 1859-ben fedezett fel. A mai elnevezését azonban 1894-ben Hoppe-Seyler vezette be. [34] Az N-acetyl-glükózamin és a glükózamin 1,4-béta kapcsolódásából épül fel a polimer. A molekula szerkezetében jelenlévő reakcióképes aminocsoportjai nagy mértékben befolyásolják kémiai sajátosságait. [32] Ebből kifolyólag a kitozánt, mint kifejezést azokra a tiszta poli(béta-1-4)N-acetyl-D-glükózamin szerkezetű anyagokra mondjuk, melyek átlagos molekulatömege



10. ábra. A kitin deacetilezési reakciója során keletkező kitozán biopolimer szerkezeti képlete [32]

50-2000 kDa. [33] A kitozán vizes oldatban gyenge bázisként viselkedik ($pK_a = 6,5$), [33] A polimer dezacetilezésének mértéke befolyásolja a töltéssűrűségét és ezáltal az aminocsoportok sűrűségét. [35–37] A nagyobb pozitív töltésnek köszönhetően, híg savas közegben könnyen oldhatóvá válik a kitozán.

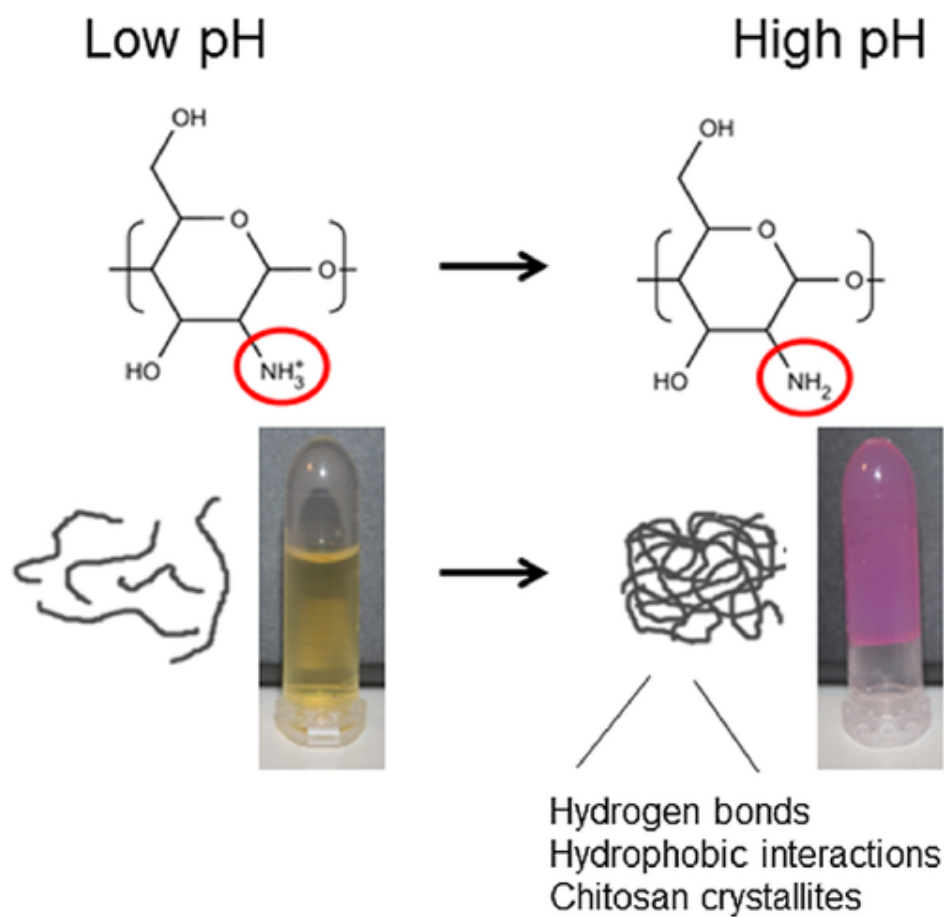
Az előzőekben már említett rákfélék héjából kivont kitin lúgos közegű dezacetilezési folyamata mellett a kutatásfejlesztések előrehaladtával más módszerek is alkalmasak a kitozán előállítására. Az egyik módszer lényege, [32] hogy fermentációs reakcióval nyerik ki a poliszacharidot nagy mennyiségű kitozánt tartalmazó gombák sejtfalából. A gombák gondozási körülményeinek és a fermentációs paramétereinek változtatásával különböző molekulatömegű és fizikai-kémiai sajátosságokkal rendelkező polimerek előállítása lehetséges. Bemutatták, hogy a gombákból kinyert kitozán molekulatömege és viszkozitása is kisebb, valamint kisebb dezacetilezési fokú, mint a rákfélékből kivont amino-poliszacharid. Egy másik módszerben [38] a kitozán előállítására magas hőmérsékleten végbemenő enzimkatalizált reakciókat használtak, melynek során ugyan kémiaiilag tisztább, kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkező kitozánt lehet előállítani, de a szükséges enzimek ára és kis mennyiségbeli beszerezhetősége miatt ezt a módszert inkább kutatási projektekben alkalmazzák. [39] [40] Egy érdekes tanulmányban bemutatták [19] az órareakció használatát polimer nanorészecskék képzésére. A formaldehid-szulfit órareakció paramétereivel szabályozhatóvá vált a kitozán biomolekula széles mérettartományban történő kiválása. Erős bázis közvetlen hozzáadásával makroszkopikus kitozánaggregátumok jöttek létre. A formaldehid órareakcióval fokozatos pH növekedést értek el, minek következtében könnyen hangolható, azonos méretű szubmikron kitozánrészecskéket tudtak létrehozni nagy tisztasággal.

A természetes sejtkörnyezet mesterséges megteremtésére számos tudományterületen hidrogéleket alkalmaznak. A hidrogélek keresztkötéseket tartalmazó térhálós szerkezetek, melyek képesek megteremteni a megfelelő közeget a kémiai reakciók lejátszódásához és a sej-

tek adhéziójához háromdimenziós szerkezetekben, valamint kiváló biokompatibilis hordozói lehetnek fehérjéknek, gyógyszer molekuláknak.[32] Az ezeket alkotó polimerek tartalmazhatnak hidrofób- vagy hidrofil funkciós csoportokat. A hidrofil csoportokat tartalmazó hidrogélek nagyobb mennyiségű vízfelvételre képesek, ami a térhálós szerkezetének nagyobb mértékű duzzadásához vezet, mint a hidrofób csoportokat tartalmazó hidrogélek esetén. A polimer térhálózatok rendszerébe felvett vízmolekulák három alakban fordulhatnak elő: [33] kötött, köztes és szabad vízmolekulákként. A kötött forma a vízmolekulák és a polimer láncok között kialakuló hidrogénhídnak köszönhetően jön létre. A köztes állapot a funkciós csoportok és a vízmolekulák közti gyenge kölcsönhatással alakul ki. A szabad vízmolekulák csak a fizikailag felvett vízmennyiséget képezik, így ezek mennyiségétől függ leginkább a hidrogél duzzadási kapacitása. A kötések alapján két csoportba sorolhatóak: a fizikai gélek, melyek térhálós szerkezetét másodlagos kötőerők tartják össze (hidrogénkötések, ionos kölcsönhatások) és a kémiai gélek, melyek kovalensen kötött térhálókat tartalmaznak. A biokompatibilitás egy anyag azon tulajdonsága, hogy úgy érintkezzen a cél szervekkel, hogy azok és azok szövetei nagyobb károsodást ne szenvedjenek, és ezáltal ne legyen mérgező hatással az adott biológiai rendszerre.[41] Ez a hidrogélek felhasználás szempontjából legfontosabb tulajdonsága. A kitozán minimális toxicitása és kiváló biokompatibilitása miatt számtalan kutatási területen alkalmazzák hidrogélek formájában.[42–44]

A kitozán hidrogélek előállítása legegyszerűbben az oldatba vitt, szol állapotban lévő kitozán lúgos közegben történő térhálódásával történik (ld. a 11 ábrát). A kitozán hidrogélek egyes paramétereit, mint például a viszkozitást, a töltéssűrűséget, a pH-értéket, az antibakteriális aktivitást és a biológiai lebonthatóságuk mértékét, az őket alkotó főkomponens, a kitozán dezacetilezettségi foka és molekulatömege határozza meg.

A térhálós szerkezetet nagymértékben befolyásolja duzzadási kapacitása, ami a hidrogél porozitását is meghatározza. Számos kutatócsoport által végzett munkákban beszámolnak a kitozán hidrogélek jótékony tulajdonságairól, többek között bakteriosztatikus hatásukról, biokompatibilitásukról, valamint kelátképző tulajdonságukról.[32, 35, 40] Ezen tényeket figyelembe véve a kitozán hidrogélek több kutatási és ipari területen alkalmazhatóak. Felhasználják őket a gyógyszeriparban, [38] az orvoslásban, az élelmiszeriparban, [41] a kozmetikai iparban, a katalizátoriparban [20] és szennyvíz kezelésre [37] is. Gyógyszer-szállításra is alkalmazzák a kitozán hidrogéleket, [33] mivel a benne lévő aminocsoportok pozitív töltése miatt a nyálkahártya negatív töltöttségű glikoproteinjeivel ionos kölcsönhatást tud kialakítani. A negatív felületen történő megkötődés következtében és a porózus szerkezet révén gyógyszerhatóanyag lokális adagolására képes. Továbbá kelátképző tulajdonsága révén vérzéscsillapításra és sebgyógyításra is felhasználják kötszerekként. [33, 44] Az utóbbi évtizedekben a szövettechnikában is előtérbe került, mivel a kitozántartalmú hidrogélek porozitása a szövet növekedéséhez hozzájáruló folyamatokat segíti, így a sérült szövetek regenerálására is alkalmazhatóak. [36]



11. ábra. A kitozán pH-függő gélesedési folyamata: alacsony pH-n különálló, pozitív töltésű polimerláncok oldata (bal oldal), magas pH-n semlegesítődés során a polimerláncok között kialakuló másodrendű kölcsönhatások révén térhálósodott gélek (jobb oldal) [38]

3. Célkitűzés

A Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékén a Nemlineáris Dinamika és Kinetika kutatócsoport munkájába kapcsolódtam bele, ahol a szinkronizáció jelenségét többféle lágyanyag alapú önjáró motor használatán keresztül kezdték tanulmányozni. Dolgozatom céljával a kitozán biomolekula alapú, etanolt üzemanyagként felhasználó, lúgos közegben lezajló reakció következtében kialakuló önmeghajtású motorok szisztematikus létrehozását és a köztük fellépő mozgás dinamikájának a feltérképezését tűztük ki. További céljaim között szerepelt a polimergyöngyök közötti kölcsönhatások definiálása, valamint azok viszonyát befolyásoló tényezők azonosítása.

Kutatómunkám során bizonyítani kívántam a gyöngyök közötti kölcsönhatások révén fellépő szinkronizáció kialakulását, valamint megvizsgálni ennek a mozgásformának a változását az oszcillátorok számától és méretétől függően az adott közegben.

4. Kísérleti rész

A polimergyöngyök lúgos közegben való mozgásdinamikájának és egymással való kölcsönhatásainak feltérképezésére, leírására különböző vegyszereket, mérőeszközöket és programokat használtam fel a kísérletek elvégzésére, valamint azok kiértékelésére.

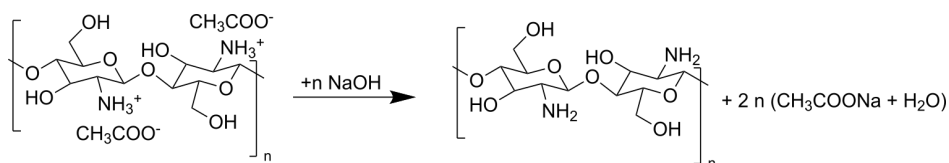
4.1. Felhasznált vegyszerek

- kitozán (448877, Sigma-Aldrich, közepes molekulatömegű (MMW), $\eta = 200\text{--}800$ cP, MW = 190-310 kDa, DA% = 75-85)
- gadolínium(III)-klorid hexahidrát (Alfa Aesar, REacton, 99,9% (REO), $M_r = 371,70$)
- etanol (Molar Chemicals Kft., 99,99%, $\rho = 0,789$ g/cm³)
- ecetsav (VWR Chemicals, 99-100%, $\rho = 1,05$ kg/l)
- ioncserélt víz (Purite RO100)
- nátrium-hidroxid (VWR Chemicals, pellet, 99%, $M_r = 40,00$, $\rho = 2,13$ kg/l)

4.2. Oldatkészítés

A kutatómunkám során végzett kísérletek szerves részét képezte a kitozán biomolekula. A vízben természetes formában rosszul oldódó amino-poliszacharidot ecetsav vizes oldatában tudtam kellőképpen homogenizálni. Ennek érdekében, a kívánt összetételű ($c = 1,0$ mol/dm³) ecetsavoldat készítéséhez 5,7 ml térfogatú 100 w/w% töménységű ecetsavat mértem ki, melyet 100 ml-re hígítottam ioncserélt vízzel. Az így kapott savas elegyből 2 ml-t mértem be a mérések során felhasznált, ~10 ml térfogatú kitozán szolok elkészítéséhez.

A kísérletekben vizsgált mozgásformák kialakulását biztosító gélesedési folyamatot indukáló sav-bázis reakció (lásd a 12. ábrán) vizes közegű, így az azokhoz szükséges elegyek létrehozásához kétszeresen tisztított ioncserélt vizet használtam fel. Az 1:4 térfogatarányú ecetsav-víz elegyben 0,0750 g közepes molekulatömegű kitozánt és 0,3717 g GdCl₃·6H₂O-t oldottam fel. Utóbbit, mely egy szilárd, fehér színű, szagtalan, kristályos anyag, a kitozángyöngyök mozgásából létrejövő jelenség mágneses térben való további potenciális vizsgálása miatt helyeztem a szolba. A mérések kiértékelésének megkönnyítése érdekében kis



12. ábra. A kitozángyöngyök gélesedési folyamatát előidéző kémiai reakció

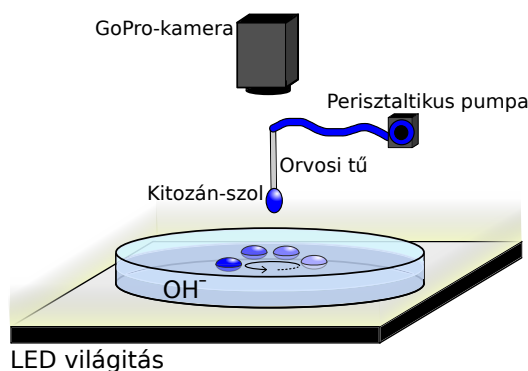
menyiségű, szilárd metilénkékfestéket is tettem a szolokhoz. Ahhoz, hogy a megfelelő viszkozitású (46 mPa s) [13] szol előálljon, a savas kémhatású elegyhez adagolt szilárd poliszacharidot 24 óráig lassan keverttem mágneses keverővel zárt rendszerben. Az ezt követő hűvös helyen történő, pár órás pihentetés a feloldott biomolekula megfelelő polimerszerkezetének a kialakulását idézi elő. Az előzőekben részletezett módon előállított rendszerekben lévő pozitív töltésű, hosszú láncmolekulák a közegben lévő negatív töltésű acetátionokkal komplexet alkotva nagyobb kiterjedésű molekulákat alkotnak, így a folyadék belső ellenállásának mértéke megnő és viszkozus kitozán-szol jön létre. Az így elkészített kitozán-szolhoz 1,60 ml abszolút etil-alkoholt adtam, melyet további két órán keresztül keverttem az üzemanyag hozzáadásának időpontjától számítva. Ezt követően az etil-alkoholt is tartalmazó szolt egy napig megfelelően lezárt állapotban hűvös helyen tároltam a felhasználásig. Az etanolt tartalmazó szolból keletkező gél állapotú gyöngyöket aktív részecskéknek, az azt nem tartalmazókat pedig inaktív részecskéknek neveztem.

A kísérletekben a kitozántartalmú szolokat lúgos kémhatású, adott térfogatú, 3,00 mol/dm³ koncentrációjú NaOH-oldathoz adagoltam.

4.3. Kísérleti elrendezés

A gyöngyök mozgási folyamatait egy 13,5 cm átmérőjű műanyag (plexi), valamint egy 6,5 cm átmérőjű üveg Petri-csészében vizsgáltam 24±1 °C-on. A kisebb átmérőjű edénybe 17 cm³ térfogatú, a nagyobbba pedig 110 cm³ térfogatú 3,00 M koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldatot öntöttem. A munka megkezdésekor előkísérleteket végeztem, melyek alkalmával a fentiekben említett Petri-csészék mellett még kettő másikban is vizsgálgattam. Ezek egy 8 cm átmérőjű, 50 cm³ lúgoldatot tartalmazó műanyag és egy 11 cm átmérőjű, 60 cm³ lúgoldatot tartalmazó üveg Petri-csészék voltak. Az általam mérni kívánt összetételű szolból a 13. ábrán látható módon egy perisztaltikus pumpa segítségével cseppenttem

a különböző méretekben is hasonló polimer mennyiséget a NaOH-oldatot tartalmazó Petri-csészébe. A pumpán beállítottam az adott méretű részecske előállításához szükséges, időben állandó áramlási sebességet, mellyel egy permanens átmérőjű csövön keresztül szívta fel a kitozán-szolt a műszer. A műanyag cső másik végén egy 0,51 mm belső átmérőjű orvosi injekciós tűt helyeztem el, melynek hegyén felhalmozódó folyadék egy idő után csepp formájában leszakadt és a lúgoldatba esett, ahol az amino-poliszacharid láncok a hidroxid-



13. ábra. A kísérletek elvégzése során használt műszerek és eszközök elrendezésének sematikus ábrája

ionokkal való sav-bázis reakció (lásd 12. ábra) révén térhálósodási folyamatot indukáltak, és így deformált hajó alakú hidrogél részecskék, gyöngyök keletkeztek. Két különböző méretű gyöngyöt sikerült reprodukálható módon előállítanom. A kisebb, ~ 3 mm átmérőjű cseppek az injekciós tű végéről szakadtak le 0,2 rpm áramlási sebességnél. A nagyobb, ~ 5 mm átmérőjű cseppek az injekciós tűre húzott, nagyobb, 1,16 mm belső átmérőjű műanyag tok végéről szakadtak le 1,2 rpm áramlási sebesség mellett. A kísérletekről a 13. ábrán látható módon, egy rögzítőállványra szerelt, azon meghatározott magasságban elhelyezkedő GoPro kamerával felvételt készítettem. A kutatómunkám elején hét, az állványon egymáshoz képest eltérő magasságban elhelyezkedő kameraállásban vettem fel a kísérleteket, melyek kiértékelése után a tárgyasztaltól 12,5 cm-re helyezve a kamerát végeztem a további méréseket. A készüléket az állványra egy csavar és egy erősítő segítségével szereltem fel. A kamerát egy USB-kábel köti össze a számítógéppel, melyen egy előzőleg telepített programmal (gopro) tudtam elindítani és leállítani a felvételt. A kamera alkalmazott beállításai: 24 fps, 5,3k felbontás és wide szélesség. A későbbiekben a felvételek felbontásának javítása érdekében, a kamera beállításai közül a nézetet változtatva, a narrow szélességet választottuk. Így az állványon a kamera és a tárgyasztal közti távolságot csökkenteni tudtuk 8,1 cm-re. A többi kamera beállítás a későbbi kísérleteknél is változatlan volt.

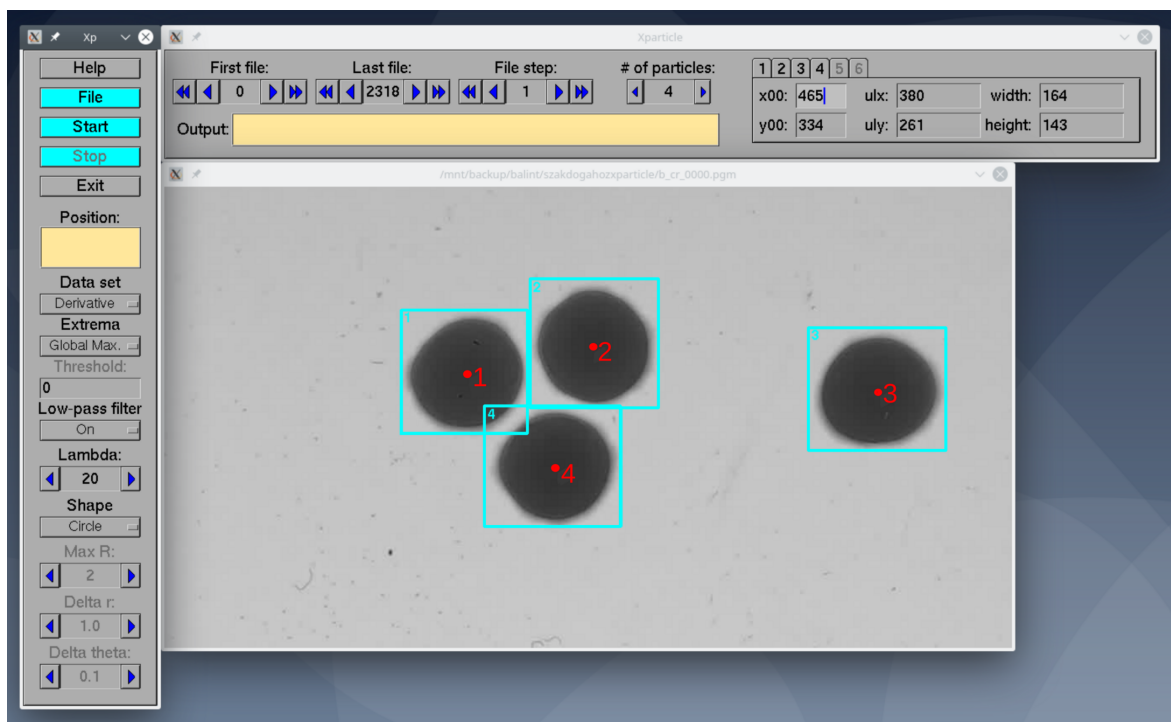
4.4. Az alkalmazott vizsgálati módszerek

A számítógépre telepített gopro programmal vezéltem a GoPro kamerát és mentettem el gyorsabban és könnyebben a nagyfelbontású (5,3k) filmeket a megfelelő mappákba. A kísérletek befejezésével a gépen lévő alkalmazások használatával a filmek feldolgozását végeztem el. A mennyiségi jellemzéshez először a videófelvételeket képekre bontottam le az ffmpeg programmal. Az alkalmazás során megadtam a készítendő képek formátumát (`-f image2`, ami a jpeg formátumnak felelt meg), a kezdeti és végső időpontokat, melyben a vizsgálni kívánt jelenség volt, valamint a készítendő fájl alapnevét és a képek számát.

A konvertált képeken a kisebb méretű Petri-csészék teljes területe jól látszik. Mivel a kapcsolt oszcillátorok kollektív mozgása során nem történik olyan mértékű translációs mozgás, mint az egyedi önjáró motorok esetén, így a képekből kivágtam azt a térrészt, amelyben csak a vizsgálni kívánt folyamat volt megfigyelhető. A kivágás előtt a képsorozatot ImageJ2 programba beolvastam és kijelöltem azt a lehető legkisebb négyszögletű területet, amelyből a vizsgálni kívánt cseppek nem lépnek ki a mozgás során. A program által automatikusan kiadott információk a kijelölt térrészről: a négyszög kiindulási pontjához tartozó x -koordináta (x) és y -koordináta (y), a négyszög szélessége (w) és magassága (h). Ezt követően a terminálban futtattam a képkivágási parancsot (`imagelistcrop.tcl`): a parancs neve után megadtam a képek általános elnevezését és fájl típusát, a kiírandó fájlok típusát (pgm), valamint a kijelölt területünk adatait " $w \cdot h + x + y$ " formátumban és végrehajtottam a parancsot a géppel. A pgm típusú fájlok fekete-fehér képet adnak. A kitozánhoz

adott metilénkék mélykék színének jelentősége itt érvényesül, ugyanis a polimergyöngyök sötétnek, míg a közeg a megvilágított tárgyasztal miatt halvány szürkének, fehérnek látszik. A folyadék-gél határfelületeken bekövetkező hirtelen árnyalatváltozás a gyöngyök koordinátáinak precíz meghatározását teszi lehetővé, melyet az `xparticle` programmal végeztem.

Az `xparticle` program használatának a célja a gyöngyök mozgásának mennyiségi leírása a gyöngyök koordinátáinak pontos megadásával. A program ezen verziója egyszerre hat, egyedi számozással azonosított részecske információinak kigyűjtésére alkalmas. A futtatás megkezdése előtt mindegyik, a felvételen szereplő kitozángyöngyhöz kijelöltem egy területet, emellett, mindegyik gyöngynél egérrel megjelöltem egy körülbelüli középpontot, amely körül a program könnyebben megtalálta a pontos középponti koordinátákat. Ezt az adatgyűjtést megelőző lépést a 14. ábrán szemléltetem. A `shape` funkcióval beállítottam, hogy a program milyen illesztést végezzen a kiértékelni kívánt részecskéken. Esetemben a `circle` opció volt az ideális a kitozángyöngyök alakzatának szempontjából. A gyöngyök határvonalának meghatározásához a szürkességi értékek térbeli deriváltjának a szélső értéke (minimum/maximum) szükséges, melyet `data set` funkcióban a `derivative` beállítással tudtam elérni. Az `extrema` funkcióban a `global max` beállítást használva a program a derivált globális maximumát keresi meg. A `low-pass filter` funkciót használva a kis hullámszámú hozzájárulás engedett, azaz a kis hullámhosszú zajokat szűrtük meg, melyhez a `lambda` funkció megfelelő számra történő beállításával a szűrendő zaj hullámhosszát adtam meg képpont egységben. A programból kapott fájl tartalmazza a képek sorszámát és az azok-



14. ábra. A kísérleti felvételek kiértékelését végző `xparticle` program révén a paraméterek beállítása és a részecskék kijelölési módszere

hoz tartozó, adott gyöngyre vonatkozó paraméterek értékeit: a globális maximum keresővel kapott és a programban pirossal jelölt kör területét, a kapott pontokra illesztett, a programban kékkel rajzolt kör területét, a kör középpontjához tartozó x - és y -koordináták értékeit, és az illesztett körből számolt sugárnak az értékét.

A mérési eredmények feldolgozását a `QtPlot` programban végeztem. Minden időpillanatban az összes gyöngy középpontjának x, y -koordinátáit tartalmazó táblázatból az egyes gyöngyök egymástól való távolsága az alábbi egyenlettel adható meg:

$$d_{A,B} = \sqrt{(x_A - x_B)^2 + (y_A - y_B)^2} \quad (1)$$

ahol A és B azon gyöngyöket jelöli, amelyek közötti távolságot az `xparticle` programból közvetlenül kapott értékekből számoltam képpont egységben. Megfelelő átváltás után SI mértékegységben adtam meg az eredményeket, melyhez külön kalibrációt végeztem. Az egyes kameraállásokban felvétel készíttettem egy milliméterpapír-darabról, majd `ImageJ2`-vel meghatároztam a papíron bejelölt 10 mm-es szakasz hosszát képpontban. A végső kísérleteknél használt két kameraállásnál 1 mm távolság 25,6 (12,5 cm magasságban) és 60,2 (8,1 cm magasságban) képpontnak felel meg, mely segítségével a gyöngyök közötti távolságok átszámíthatók mm-be. A szinkronizáció szemléltetésére a részecskék közti távolságokat ábrázoltam az idő függvényében. Ezt követően a periodikus mozgás mennyiségi jellemzésére egy adott időintervallumban a `QtPlot` program `Peaks` funkcióját használva meghatároztam a gyöngyök közötti távolságok lokális maximumait, melyeket a maximumok sorszámának függvényében ábrázoltam. A kapott egyenes meredeksége adta meg az oszcilláció periódusidejét.

A gyöngyök egymással való kölcsönhatásának leírására a mozgások követésére használatos trajektóriát határoztam meg a mm-be átszámított x - és y -koordináták megadását követően. Az időbeli változás szemléltetésére a trajektóriák színezésére a `color map` funkciót alkalmaztam, melyben a szivárvány színének változása arányos az idő változásával.

5. Eredmények

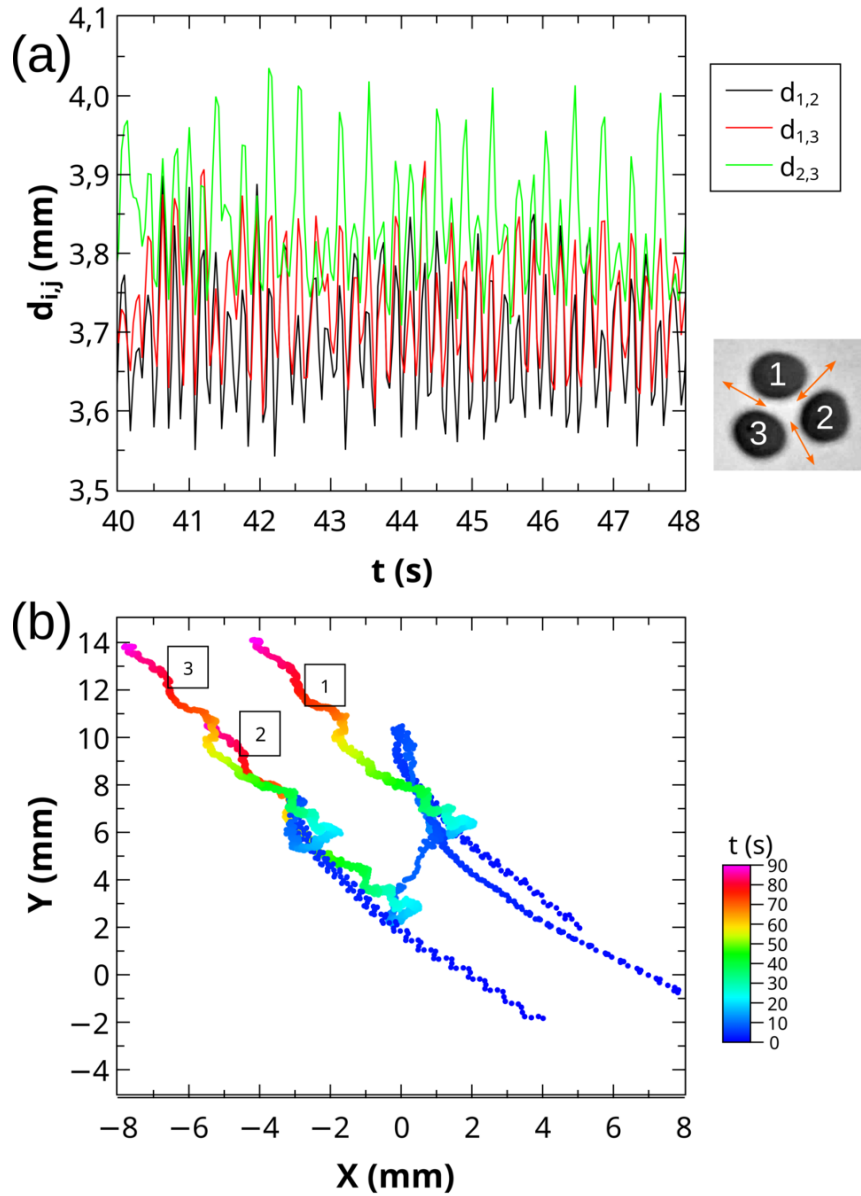
A kutatómunkám során kitozán alapú, etanol üzemanyaggal meghajtott, gadolíniumionokat is tartalmazó aktív gél motorok önszerveződött rendszerén vizsgáltam a kollektív mozgást. A kísérleteimben használt savas kitozánszol cseppek lúgos közegben térhálósodnak a pozitív töltésű polimerláncok semlegesítődésekor. A gél állapotú gyöngyök a felületaktív etanol lúgoldatba történő diffundálásával egy felületi feszültség által vezérelt önmeghajtó motorokként működnek a levegő-folyadék határfelületen. Az idő előre haladtával az etanol gyöngybéli koncentrációja, és így a diffúziósebessége, folyamatosan csökken a motorok lassulását eredményezve. Ha elegendően közel kerülnek egymáshoz, akkor a kapillárisvonzás miatt tovább közelednek egymáshoz, míg az etanol diffúziója miatti oldatbeli felületi feszültség csökkenés a gyöngyök egymástól való taszítását eredményezné. A két ellentétes (vonzó és taszító) hatás együttes megjelenése a csatolt rendszer tagjai között érdekes mozgásformák kialakulását eredményezheti.

Dolgozatomban kétféle méretű aktív gyöngyöt vizsgáltam, melyek variációival különböző három és négy tagból álló rendszerben létrejövő viselkedéseket jellemeztem.

5.1. Három aktív gyöngy szinkronizációja

Először három, azonosan kis méretű (2,91 mm átmérőjű) gyöngy mozgását vizsgáltam. A mozgás leírásához az egyes gyöngyöket számokkal azonosítottam a 15. ábra szerint. A 15.(a) ábra a részecskék közötti távolság időbeli változását szemlélteti. A részecskék mindegyike kb. 0,2 mm maximális kitérésű periodikus mozgást végez. A mozgás során a részecskék közötti távolságok lokális maximumai és minimumai egybeesnek, mely az úgynevezett lélegző mozgásnak felel meg, azaz a három részecske egyszerre távolodik egymástól és egyszerre közeledik egymáshoz. A három részecske együttes, szinkronizált mozgása a 15.(b) képen jól követhető. A három részecske által megtett utat színes pontokból álló vonalakkal jelöltük, melyek színváltozása az idő múlásával függ össze. Kezdetben (a vonal kék színű tartományában) a részecskék egyenes vonal mentén mozognak kissé eltérő úton, ekkor még önjáró motorokként működnek a Petri-csészében. Majd a vonzó kölcsönhatások miatt kialakult csatolás révén a három részecske mozgása hasonlóvá válik, mely szintén a részecskék szinkronizációját jelzi. A periodicitás meghatározásához a 15.(a) ábrán látható lokális maximumokhoz tartozó időt ábrázoltam a maximumok számának függvényében a 16. ábrán látható módon. A kapott pontok egy egyenesre esnek, melynek meredeksége, azaz az oszcillációk periódusideje, $0,20 \pm 0,04$ s-nak adódik. A három polimergyöngy tehát azonos periódusidejű, azonos fázisú szinkronizált lélegző mozgást végez.

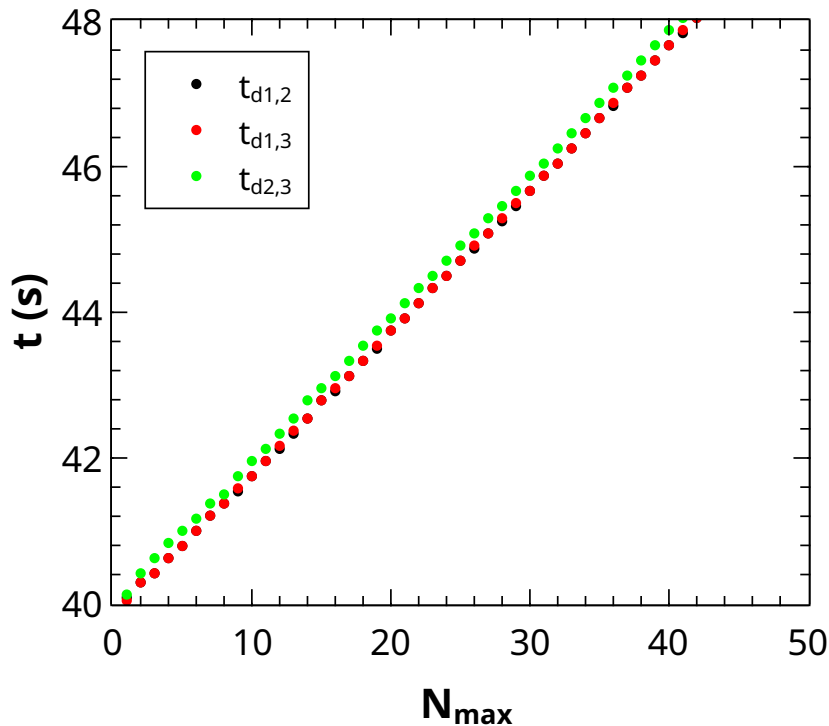
A szinkronizált lélegző mozgást nagy műanyag Petri-csészében (13,5 cm átmérőjű) tanulmányoztam, melyben 110 cm^3 térfogatú NaOH-oldat szolgált reaktánsként. Ezen elrendezés hátránya volt, hogy ugyan kellően nagy kiterjedésű teret biztosít a mozgási folyamatok lezajlására, de ugyanakkor az önjáró motorok a rendelkezésre álló térben gyors és szabályta-



15. ábra. Három azonosan kis méretű gyöngyből álló rendszert jellemző függvények: (a) az i és j gyöngyök közötti távolság ($d_{i,j}$) az idő (t) függvényében, (b) a csatolt oszcillátorok trajektóriái

lan mozgást végeznek. Így nehezebben tudnak közel kerülni egymáshoz, mellyel kölcsönhatás alakulhatna ki közöttük. Az üzemanyag folyamatos csökkenésével a mozgásuk is lassul. Ha túl későn találkoznak, akkor nem biztos a szinkronizáció kialakulása, ugyanis a taszító kölcsönhatást indukáló etanol koncentrációja, olyan kicsi lesz, hogy a taszító erőt könnyedén legyőzi a kapilláriserő. Ennek következtében az üzemanyagban hiányos aktív gyöngyök inaktív gyöngyökként viselkedhetnek. Ebből adódóan a nagyobb méretű Petri-csészékben lezajló folyamatokba beavatkoztam és közelebb tereltem az aktív kitozángyöngyöket egymáshoz, hogy időben kialakulhasson közöttük a szinkronizált mozgás valamelyik mintája. A külső behatás kiküszöbölése érdekében kisebb méretű reakció edényt használtam, ahol

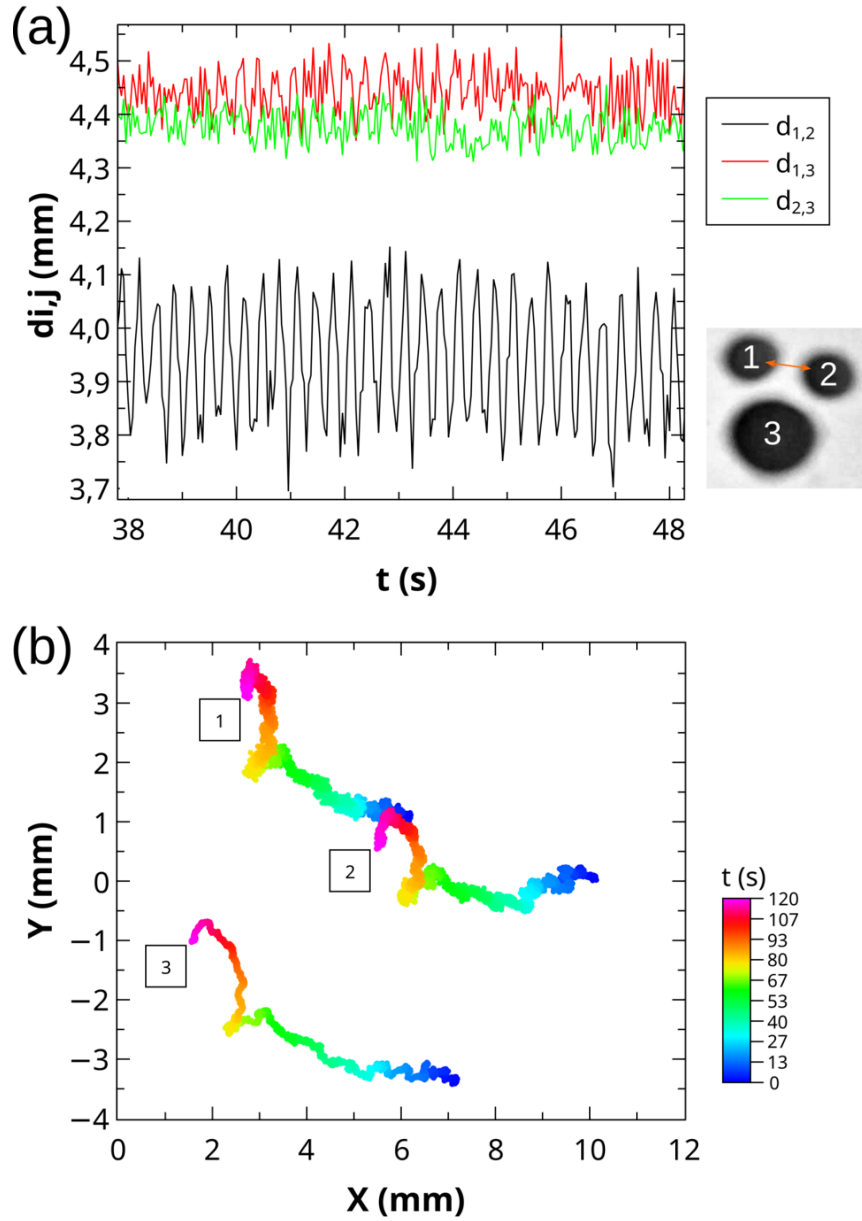
már a gyöngyök által kitölthető tér kisebb volt, így maguktól is könnyebben interakcióba kerülhettek egymással. A továbbiakban feltüntetett kísérleti eredményeim mind a kisebb méretű, üveg Petri-csészében történő mozgásokból nyert adatokat tüntetik fel.



16. ábra. Három azonos, kis méretű gyöngyből álló rendszerben fellépő szinkronizációt jellemző periódusidő meghatározása: a gyöngyök egymás közötti távolságok lokális maximumaihoz tartozó idő (t) a maximumok számának függvényében (N_{max})

A méret hatásának vizsgálatához először a három azonosan kicsiny (2,45 mm) gyöngy közül az egyiknek a méretét 4,25 mm-re növelve, a lélegző mozgástól eltérő dinamikájú mozgást figyeltem meg. A két kisebb méretű részecske között folyamatos közeledő-távolodó helyzetváltoztató mozgás történik. A 17. ábra (a) részében feltüntetett diagramon is látható az 1-es számú és a 2-es számú gyöngyök közötti dinamikus oszcilláció megjelenése. A nagyobb méretű gyönggyel nem lépnek ilyen kölcsönhatásba, annak csak vonzó hatását érzékelik azáltal, hogy közvetlen környezetében fenn marad közöttük az összehangolt mozgás. Ennek a szinkronizált mozgásformának a periódus ideje: $0,32 \pm 0,04$ s.

Ha a háromból még egy gyöngynek megnöveljük a méretét, akkor egy újabb mozgásformát figyelhetünk meg. A bemutatott kísérletben a gyöngyök méretei a 18. ábra (a) részében látható számozás alapján: 4,45 mm (1, 2) és 3,24 mm (3). A két közel azonos, nagyobb méretű kitozángyöngy között nem lépett fel oszcilláció, amely jól látszik a 18.(a) ábrán a fekete görbe kisebb amplitúdójú (0,08-0,06 mm) kitérésében is. A kisebb méretű gyöngy dinamikus, folyamatos oda-vissza mozgást végzett a két nagyobb méretű részecske között, ami egyértelműen megfigyelhető a 18. ábra (a) részében lévő zöld és piros görbék $\sim 0,2$ mm amplitúdójú kitérésein. A gyöngyök között fellépő taszító hatás kilöki a kisebb részecskét a

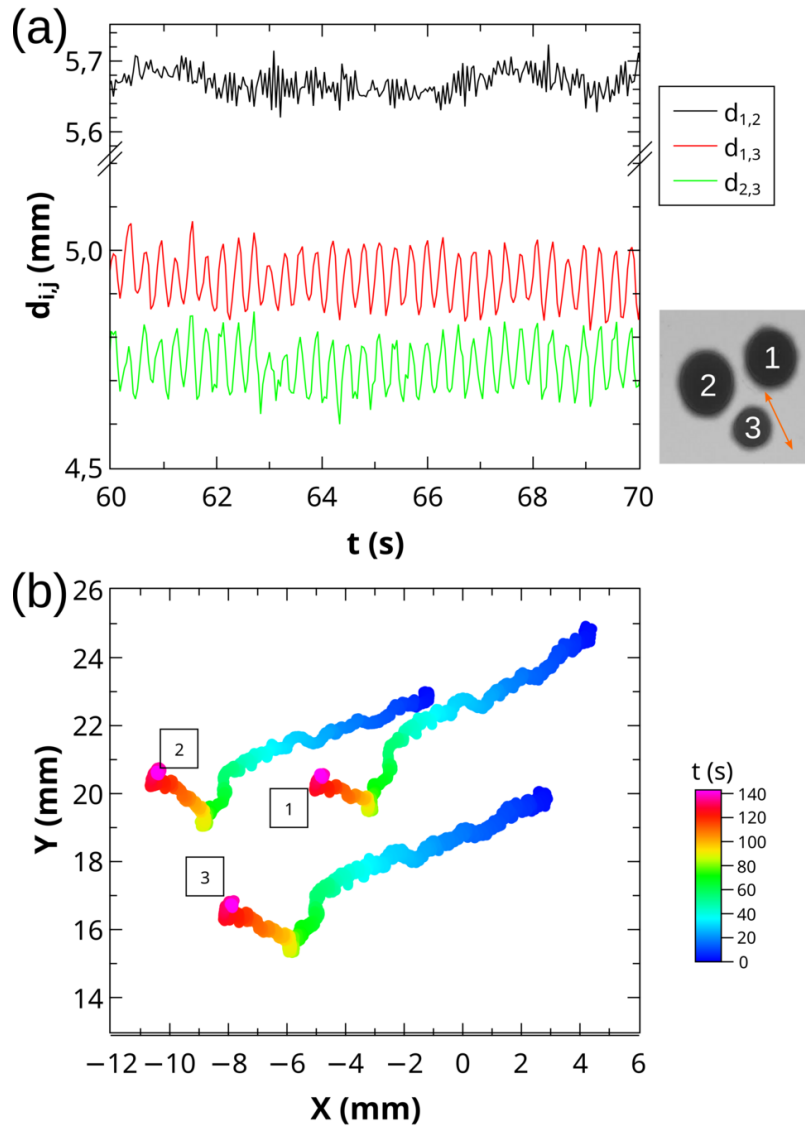


17. ábra. Kettő kicsi és egy nagy gyöngyből álló rendszert jellemző függvények: (a) az i és j gyöngyök közötti távolság ($d_{i,j}$) az idő (t) függvényében, (b) a csatolt oszcillátorok trajektóriái

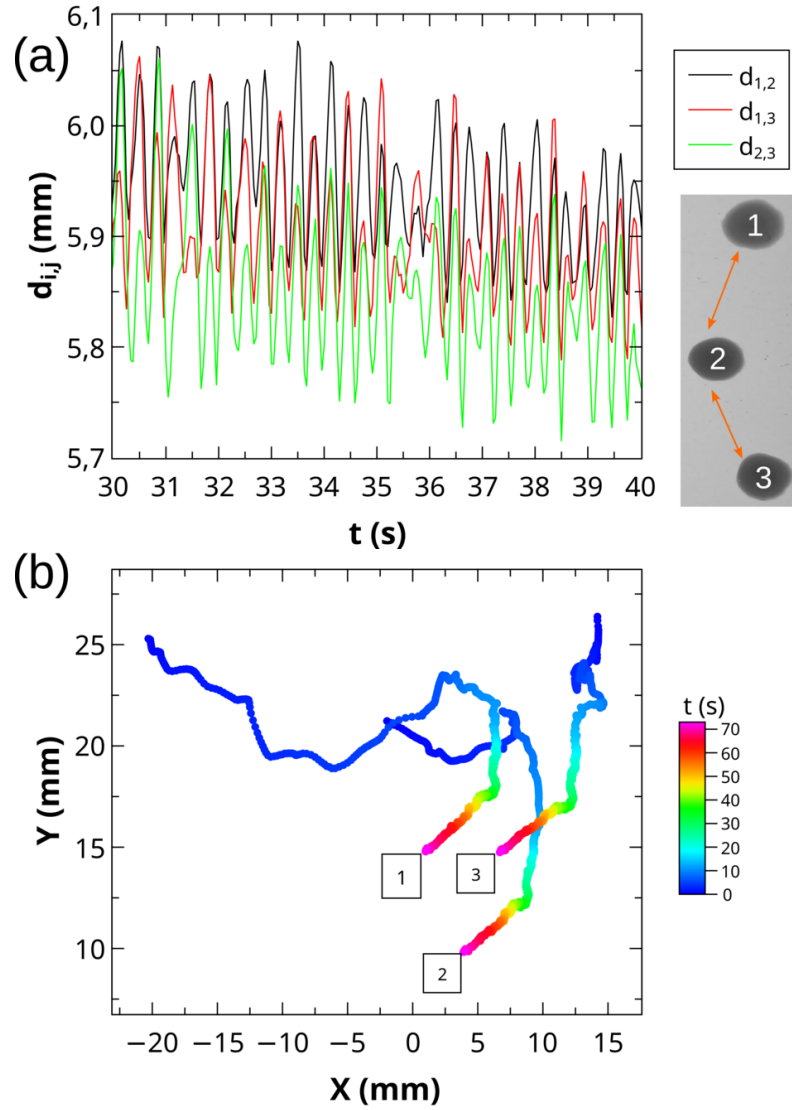
nagyobbak környezetéből, de a vonzó hatás visszahúzza az eredeti helyére. Az összehangolt folyamat időbeli állandóságát a $0,31 \pm 0,04$ s periódus idő is jellemzi. A szinkronizált mozgás mellett a három kölcsönhatásban lévő kitozángyöngy kapcsoltan, egy rendszerként összerendeződve egyenes vonalú transzlációs mozgást végzett, melynek időbeli lefutása a 18. ábra (b) részében látható.

Végül egy olyan rendszer mozgásdinamikáját vizsgáltam, ahol a folyamatban résztvevő gyöngyök paraméterei közel azonosak, de a 15. ábrán levőtől eltérően nagyobbak, megközelítőleg 6,5 mm-ek. A 19. ábrán bemutatott kísérleti elrendezésnél hasonló viselkedést tapasztaltam: ugyanúgy a lélegző mozgás alakult ki, melynek periódus ideje $0,29 \pm 0,04$ s is

hasznos volt. A különbség, hogy itt a kisebb méretű Petri-csészének köszönhetően a kitozángyöngyök önjáró sajátossága révén találkoztak és léptek egymással kölcsönhatásba. Jól megfigyelhető a 19.(b) ábrán a gyöngyök időben egymás irányába történő mozgása és találkozása. Az összekerülésüket és a köztük fellépő kölcsönhatások szinkronizációját követően együtt végeznek előre haladó mozgást a közegben, fenntartva a lélegző mozgásformát.



18. ábra. Egy kis és kettő nagy gyöngyből álló rendszert jellemző függvények: (a) az i és j gyöngyök közötti távolság ($d_{i,j}$) az idő (t) függvényében, (b) a csatolt oszcillátorok trajektóriái

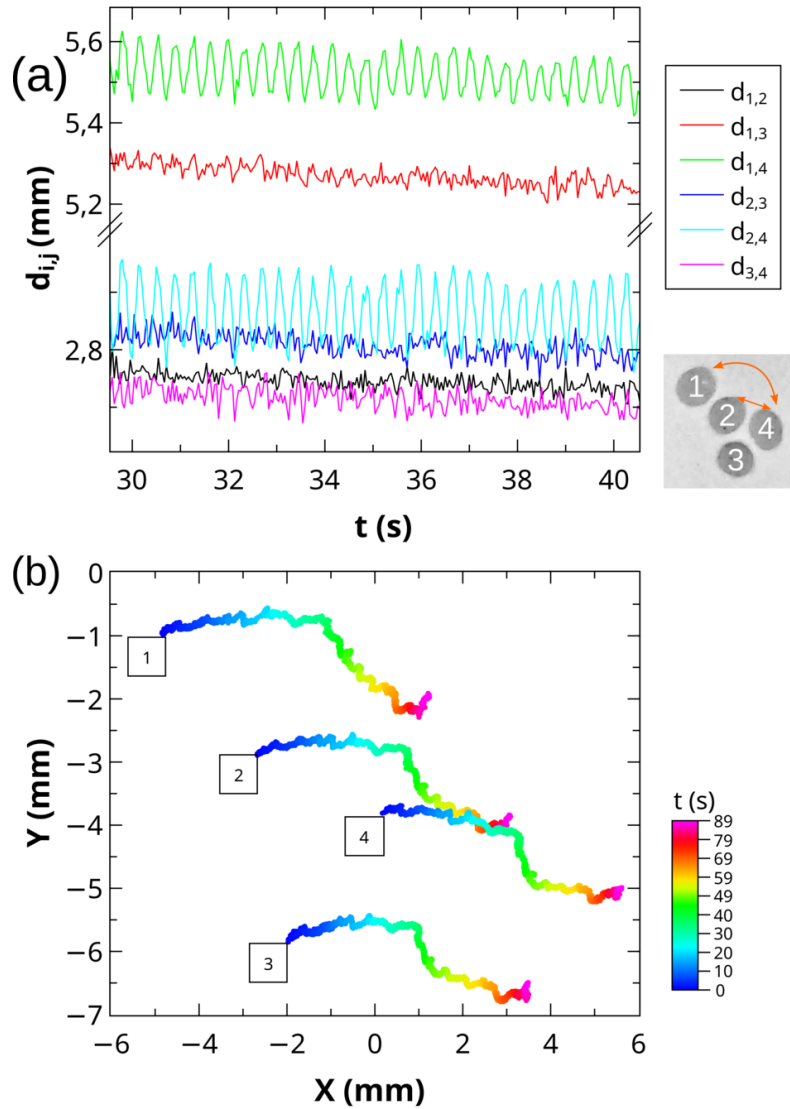


19. ábra. Három azonosan nagy méretű gyöngyből álló, három oszcillátoros rendszert jellemző függvények: (a) oszcillációs görbe: az i és j gyöngyök közötti távolság ($d_{i,j}$) az idő (t) függvényében, a gyöngyök számozása szinkronizációs folyamatuk kezdetekor kialakított elrendeződésük szerint, (b) trajektória: a csatolt oszcillátorok kollektív mozgási folyamatának lekövetése a közegben, az idő múlásával.

5.2. Négy aktív gyöngy szinkronizációja

Kutatómunkám következő szakaszában növeltem a kitozángyöngyök számát és négy önfenntartó kitozán oszcillátor által létrehozott mozgásformákat tanulmányoztam. A rendszert felépítő oszcillátorok számának növelésével a hármas rendszerekhez hasonló, valamint újabb, az eddigiekben nem megfigyelhető mintázatok is létrejöttek, melyeket a továbbiakban részletezek.

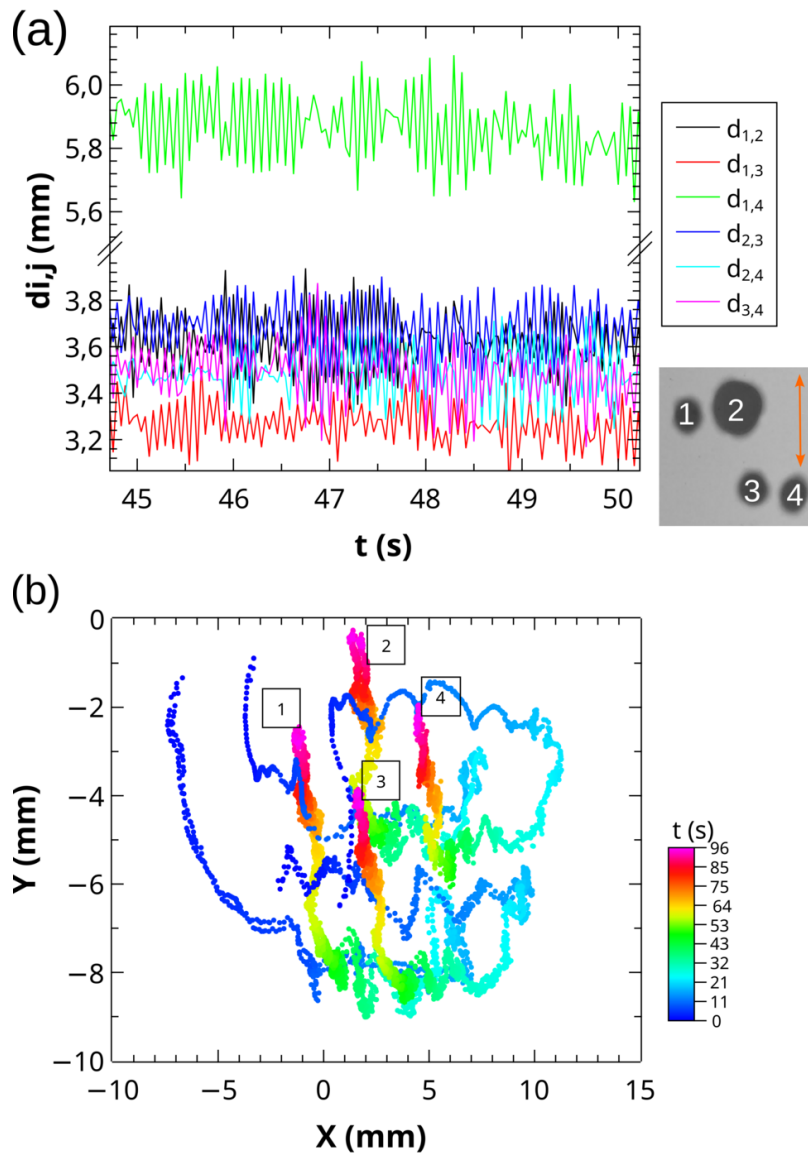
Először a négy, azonos kisméretű ($\sim 2,70$ mm) kitozángyöngy közötti szinkronizált mozgást vizsgáltam. A 20.(a) ábrán egy tipikus viselkedést mutatok be. Ebben a stabil formában csekély oszcilláció volt megfigyelhető, de késleltetett szinkronizáció alakult ki az 1-es és 4-es számú oszcillátorok között a 2-es számú gyöngy révén. A 2-es és 4-es számú gyöngyök közti ciánnékkal jelölt kitérések a gyöngyök közelsége miatt kisebbek, amplitúdójuk



20. ábra. Négy azonosan kis méretű gyöngyből álló rendszert jellemző függvények: (a) az i és j gyöngyök közötti távolság ($d_{i,j}$) az idő (t) függvényében, (b) a csatolt oszcillátorok trajektóriái

$\sim 0,1$ mm és periódusidejük $0,36 \pm 0,04$ s. Az 1-es és 4-es gyöngyök közti távolságok nagyobbak, de az oszcilláció periódusideje azonos és amplitúdója is hasonló. A két periodikus viselkedés azonos fázisú, késleltetett szinkronizációt jelez, mely a 20.(b) ábrán a trajektória zöld színű töréspontjakor alakult ki és a négy részecske együttmozgását nem befolyásolta.

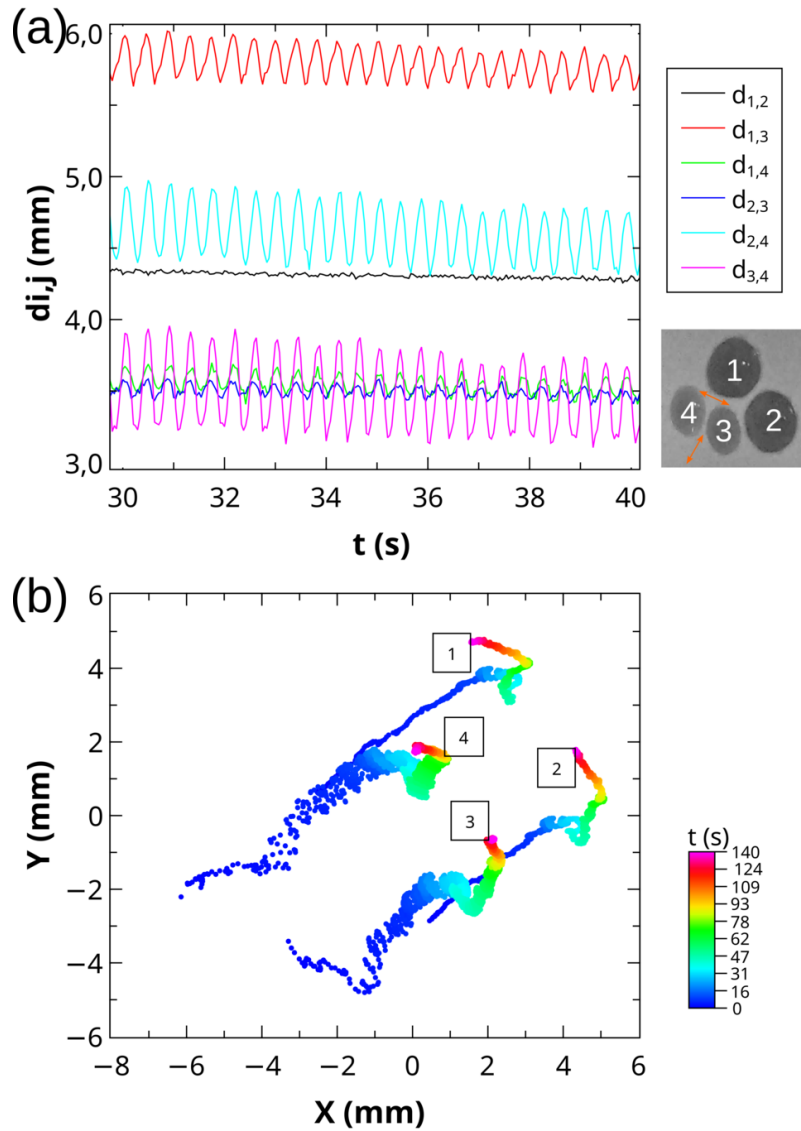
A négy önmeghajtású kitozán motorból álló rendszereken is vizsgáltam, hogy a méretváltoztatások következtében előfordulhatnak-e újabb viselkedési formák. A 21.(a) ábrán az egyik gyöngy átmérőjét 3,65 mm-re növelve kapott viselkedést mutatom be, miközben a másik három átmérője 2,12 mm maradt. A kép a részecskék térbeli elhelyezkedését mutatja a reakció kezdetének időpillanatában, ahol a csatolt rendszer kialakítása megkezdődik. A gyöngyök önhajtó mozgásának csillapodásakor a kisebb reaktor és így a kisebb rendelke-



21. ábra. Három kis és egy nagy gyöngyből álló rendszert jellemző függvények: (a) az i és j gyöngyök közötti távolság ($d_{i,j}$) az idő (t) függvényében, (b) a csatolt oszcillátorok trajektóriái

zésre álló terület miatt a részecskék egy rendszerbe szerveződnek a 21.(b) ábra trajektóriái alapján. Az önszerveződött rendszerben fáziseltolódás nélküli szinkronizáció lép fel. A két szélső, kisebb méretű kitozángyöngyök (1-es és 4-es számúak) a nagyobb méretű, 2-es számú gyöngy körvonalát követve a 3-as számútól távolodó-közeledő oldalirányú mozgást végeznek. Ez az evező mozgásforma a négy oszcillátor együttesének előrehaladó mozgását váltja ki. Az eddig megfigyelt mintázatok közül itt tapasztaltam a legkisebb amplitúdójú szinkronizációt és a mozgást jellemző legkisebb $0,09 \pm 0,04$ s periódusidőt.

Az alábbi rendszer összeállítása során két kisebb (3,05 mm) és két nagyobb méretű (4,29 mm) átmérővel rendelkező kitozángyöngyök között kialakuló mozgás dinamikáját tanulmányoztam, ahol a két nagyobb gyöngyöt és a két kisebb gyöngyöt is egymás mellé próbáltam helyezni a 22. ábrán látható módon. A gyöngyök önszerveződését követően az összehan-



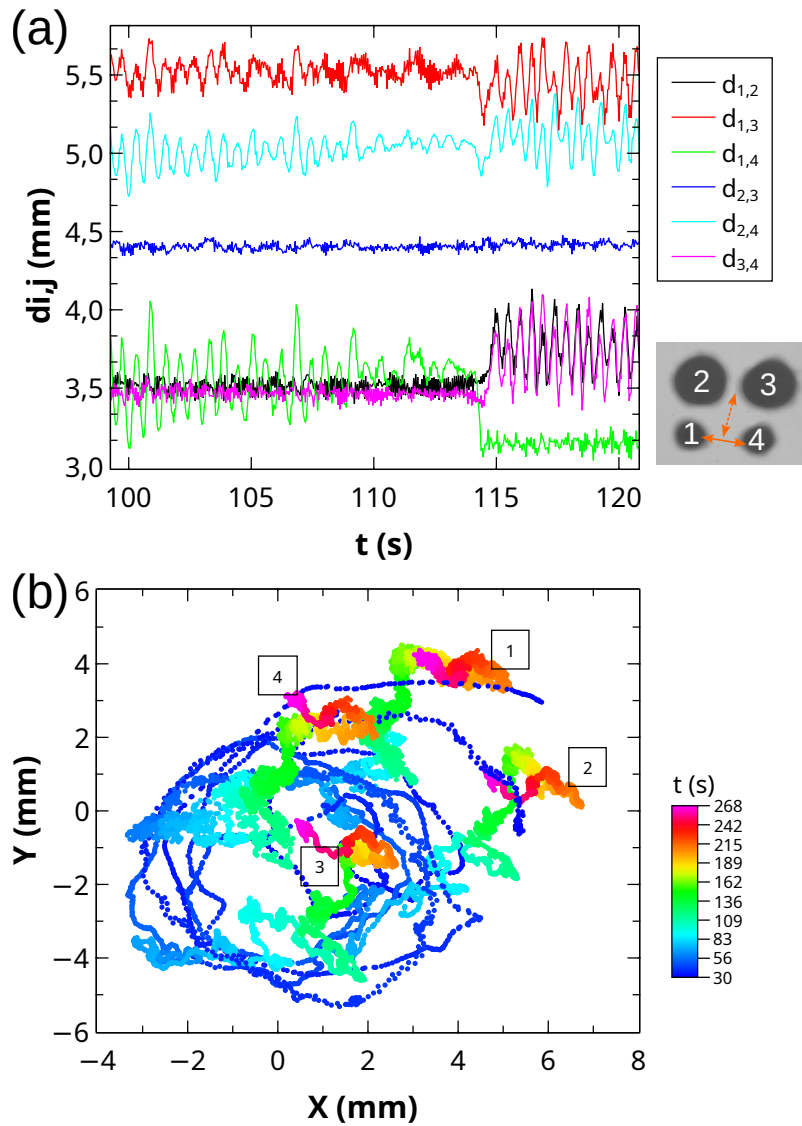
22. ábra. Kettő kis és kettő nagy gyöngyből álló, translációs mozgást végző rendszert jellemző függvények: (a) az i és j gyöngyök közötti távolság ($d_{i,j}$) az idő (t) függvényében, (b) a csatolt oszcillátorok trajektóriái

golt mozgás mellett, időben folyamatosan előre haladó translációt végeznek a 22.(b) ábrán feltüntetett függvény alapján. A két nagy, 1-es és 2-es számú, gyöngyök mérete miatt a köztük levő mozgás elhanyagolható, ahogy az a 22.(a) ábrán fekete vonallal jelölt görbe is jelzi. Ugyanakkor a két kisméretű gyöngy között jelentős, 0,5–0,7 mm amplitúdójú oszcilláció alakul ki $0,42 \pm 0,04$ s periódusidővel a rózsaszínnel jelölt görbe alapján. Ez a tér- és időbeli periodikus mozgás hat a különböző mértékű gyöngyök közti kölcsönhatásra is. Azonos periódusidejű oszcilláció alakul ki a nagyobb 1-es és a kisebb 3-as számú (piros vonal), valamint a nagyobb 2-es és a kisebb 4-es számú (ciánkék vonal) gyöngyök között. Ez a különböző méretű gyöngypár által kialakított kilökő-visszahúzó jelenség a három tagból álló rendszerben is megfigyelhető volt a 18.(a) ábrán látható módon. Azonban új, az eddigiekben még nem látott jelenség alakul ki ennél a rendszernél: a kisebb méretű részecskék a nagyobb gyöngypár környezetében történő dinamikus oszcillációja alakul ki a kilökődéses mozgás során.

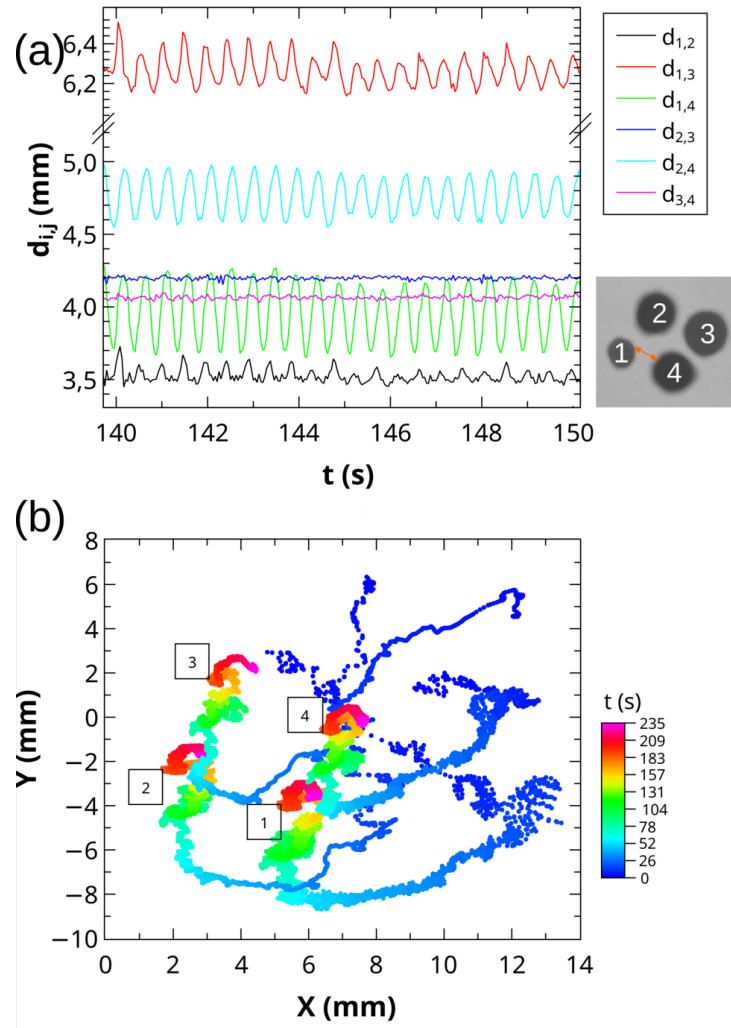
A kezdeti feltételeket kicsit, a 23. ábra szerint megváltoztatva más mozgásdinamika rajzolódik ki. A nagyobb méretű gyöngyök átmérője $\sim 3,70$ mm, a kisebb méretű gyöngyök átmérője $\sim 2,18$ mm. A különbség az összeszerveződött részecskecsoport mozgásában van, ami okozza a szinkronizáció mintázatának változását az előzőekben megfigyeltekhez mérten (ld. 23.(b) ábrát). Ebben az esetben a gyöngycsoport helyben történő forgó mozgást végez az előre haladó transláció helyett. Az azonos összetételű csatolt rendszerben megfigyelt jelenségek itt is kialakulnak: a két nagy méretű (jelen esetben a 2-es és 3-as számú) gyöngyök közötti távolság állandó. A két-két távoli, egymáshoz képest átlósan elhelyezkedő, különböző méretű (1-3 és 2-4) gyöngypár közötti távolság időbeli változása periodikus $0,52 \pm 0,04$ s periódusidővel. Továbbá a gyöngyök közötti távolság és annak időbeli változása nagyon hasonló, amit a piros és a ciánkékvonalak lefutása is jelez. Mindeközben a két kisebb méretű (1 és 4) polimergyöngy között oszcilláció lép fel, melyet a zöld görbe szemléltet. A 23. ábrán is megfigyelhető fázisváltás következtében azonban megváltozott a csatolt rendszerben lokálisan kialakuló kis amplitúdójú szinkronizáció típusa. A kisebb gyöngyök közötti periodikus mozgás megszűnt. A két közelebbi, egymással szemben elhelyezkedő, különböző méretű gyöngyök (1-2 és 3-4) között összehangolt mozgás jelenik meg, hiszen a fekete és a rózsaszín vonalak szinte teljes átfedésben vannak. A folyamat során a kisebb méretű gyöngyök (1, 4) a velük szemben lévő nagyobb méretű (2, 3) gyöngyökkel szinkronizált, térben és időben is periodikus közeledő-távolodó mozgást végeztek. Jelentősen eltér az oszcillációk amplitúdójának időbeli változása is, az előző esetben (ld. a 22. ábrát) egyszerű oszcilláció, míg a jelenlegiben komplex oszcilláció figyelhető meg.

A méret változtatásának hatását tovább vizsgálva, egy három nagyobb, közel azonos átmérőjű (3,55 mm) és egy kisebb átmérőjű (2,26 mm) kitozángyöngy által létrehozott rendszert állítottam elő a 24. ábra szerinti elrendezésben. A 2-es és a 3-as számú, valamint a 3-as és 4-es számú nagy részecskék között nem lép fel jelentősebb oszcilláció. Az általuk indukált erőhatásokkal biztosítják az 1-es számú, kisebb méretű és a 4-es számú, nagyobb mé-

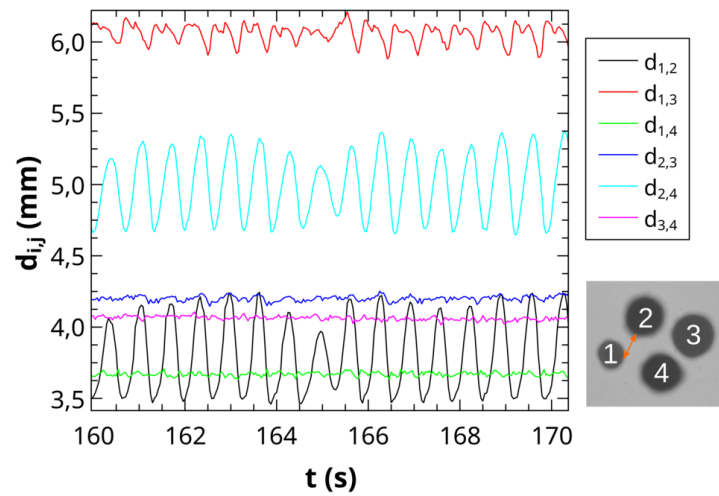
retű kitozángyöngyök közötti 0,5–0,6 mm amplitúdójú, $0,47 \pm 0,04$ s periódusidejű egyszerű oszcillációt (zöld színű vonal), valamint kicsit kisebb amplitúdóval a két nagy (2-es és 4-es számú) gyöngy között (ciánkék vonal). Mindez azt eredményezi, hogy az egymáshoz átlósan elhelyezkedő különböző méretű gyöngyök között is fellép oszcilláció (piros vonal), viszont kisebb és váltakozó amplitúdóval. A 24.(b) ábra jól szemlélteti, hogy az önjáró motorok találkozását követően csoportba rendeződnek és kapcsoltan mozognak tovább. A 25. ábrán ugyanennek a kísérletnek egy időben későbbi fázisa látható, ahol a kisebb méretű gyöngy a 4-es számú helyett a 2-es számú nagyobb gyönggyel kerül kölcsönhatásba és végez periodikus mozgást. A fázisváltás következtében megváltoznak az egyes oszcillációk amplitúdói, valamint felcserélődnek az oszcillációs közeget biztosító és az azt végző kitozángyöngyök szerepei.



23. ábra. Kettő kis- és kettő nagy méretű gyöngyből álló, forgó mozgást végző rendszert jellemző függvények: (a) az i és j gyöngyök közötti távolság ($d_{i,j}$) az idő (t) függvényében, (b) a csatolt oszcillátorok trajektóriái

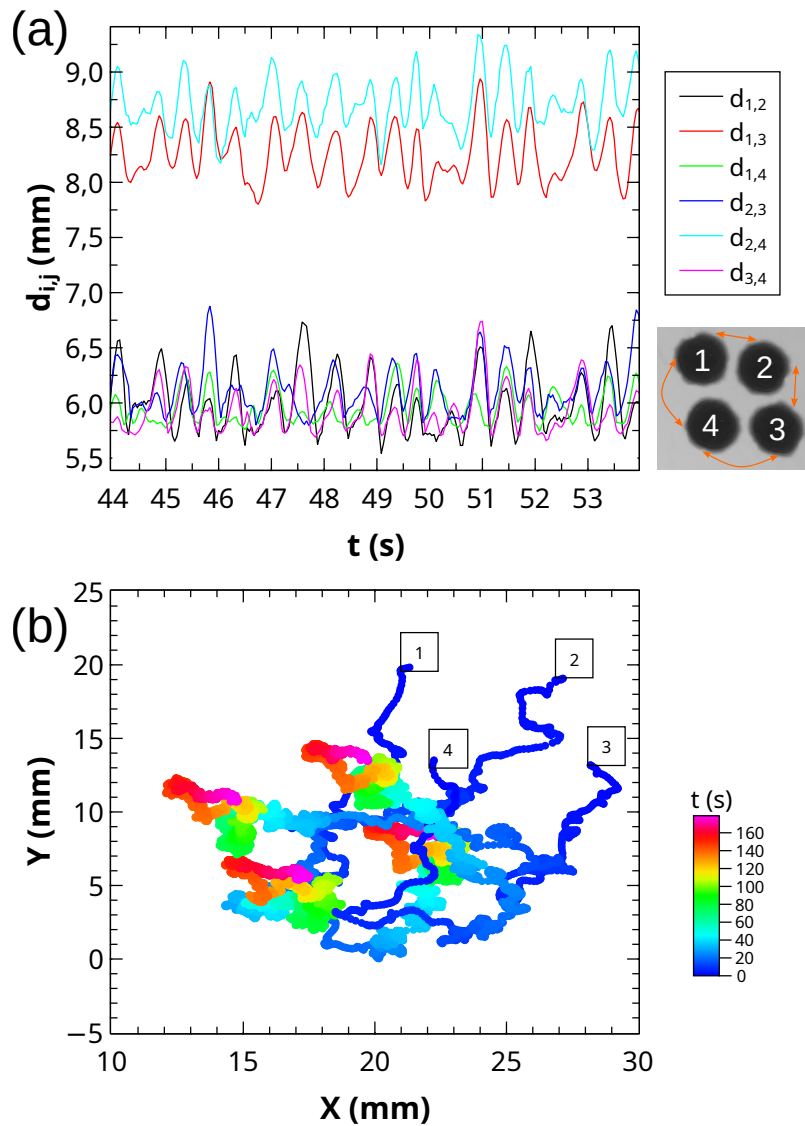


24. ábra. Egy kis és három nagy gyöngyből álló rendszert jellemző függvények: (a) az i és j gyöngyök közötti távolság ($d_{i,j}$) az idő (t) függvényében, (b) a csatolt oszcillátorok trajektóriái



25. ábra. Egy kis és három nagy gyöngyből álló rendszerben az i és j gyöngyök közötti távolság ($d_{i,j}$) az idő (t) függvényében a fázisváltást követően

Négy darab nagyobb, közel azonos, 4,53 mm átmérőjű kitozán alapú önjáró motorok szinkronizációját vizsgáltam utoljára. A 26.(a) ábrán a részecskék közti távolság periodikusan változik, azonos fázisban, mely a lélegző mozgást jelzi. A trajektórián lévő kék pontok (folyamat kezdeti állapota) a polimergyöngyök önjáró motorkénti viselkedését jelzik, viszont az idő múlásával ezek csatolt rendszerként (világoskék pontoktól) végeztek előre haladó mozgást a Petri-csészében. A 26.(b) ábrán jól követhető a négy részecske kapcsolt helyváltoztató mozgása. Ebben az esetben az azonos méret ellenére nem rendeződött a rendszer egyensúlyi, stabilis formába, ellentétben a 20. ábrán bemutatott rendszerrel. Valószínűsíthető, hogy a nagyobb méret és ebből adódóan a nagyobb mennyiségű etanolnak köszönhetően erősebb kölcsönhatások alakulnak ki a részecskék között, ezzel dinamikusabb mozgás érhető el. A rendszert alkotó oszcillátorok számának növelésével, a három azonosan nagyméretű



26. ábra. Négy azonosan nagy méretű gyöngyből álló rendszert jellemző függvények: (a) az i és j gyöngyök közötti távolság ($d_{i,j}$) az idő (t) függvényében, (b) a csatolt oszcillátorok trajektóriái

gyöngyöt tartalmazó rendszerhez (ld. 19. ábrát) képest nagyobb amplitúdójú mozgásforma alakult ki.

A már tanulmányozott lélegző mozgás mellett, az úgynevezett tárogató mozgás is megfigyelhető volt. A két egymás mellett elhelyezkedő gyöngy távolodása során a taszító erő nagyobb mértékben fejt ki hatását, melynek köszönhető, hogy a gyöngyök nagyobb mértékben térnek ki, mint a lélegző mozgásnál. A 26.(a) ábrán is feltüntetett kísérletben a gyöngyök elrendeződésekor az 1-es és a 2-es számú gyöngy, az 1-es és a 4-es számú, valamint a 3-as és a 4-es számú gyöngy között is megjelenik ez a mozgás. A két különböző mozgásforma egyszerre történő megjelenése eredményezi, hogy az egymás mellett lévő részecskék oszcillációja kaotikusabbnak tűnik, mint az átlósan elhelyezkedőké (piros, világos kék). A kialakult szinkronizációt jellemző periódus idő értéke is eltérő: a lélegző mozgás esetén $0,35 \pm 0,04$ s, míg a tárogató mozgás esetén $0,50 \pm 0,04$ s.

Az általam vizsgált rendszerekre elmondható, hogy a kitozán alapú polimergyöngyök önszerveződése révén kialakított csatolt rendszerek a levegő-folyadék határfelületen kollektív mozgást végeztek, miközben a közöttük fellépő erőhatásoknak köszönhetően lokális, változatos mechanizmusú, kis amplitúdójú periodikus mozgásmintázatok alakultak ki.

6. Összefoglalás

Dolgozatom céljával a kitozán biomolekula alapú, etanolt üzemanyagként felhasználó, lúgos közegben lezajló, a pozitív töltésű polimerláncok semlegesítését is indukáló, kémiai reakció következtében kialakuló gélesedési folyamat révén létrejövő önmeghajtású motorok szisztematikus előállítását és a köztük fellépő mozgás dinamikájának a feltérképezését tűztam ki. További céljaim között szerepelt a polimergyöngyök közötti kölcsönhatások viszonyát befolyásoló tényezők azonosítása.

Kutatómunkám során bizonyítani kívántam a gyöngyök közötti kölcsönhatások révén fellépő szinkronizáció kialakulását, valamint megvizsgálni ennek a mozgásformának a változását az oszcillátorok számától és méretétől függően az adott közegben.

Sikerült, olyan módszert kidolgoznom a kísérletek elvégzéséhez szükséges kitozán tartalmú önmeghajtású motorok előállítására, valamint azok között kialakuló, az adott összetételű aggregátumra jellemző összehangolt mozgásformák generálására, amellyel reprodukálható rendszereket hoztam létre.

Megállapítottam, hogy a vizsgált rendszerekben a részecskék között fellépő periodikus mozgás időben állandósul, melyet a részecskék egymás közti távolságának időbeli változásával szemléltettem és a lokális maximumokból számított periódusidők értékeivel igazoltam. A trajektóriák segítségével pedig a csatolt oszcillátorok közegbeli kollektív mozgását tudtam szemléltetni.

Kimutattam, hogy a kitozángyöngyök közötti oszcillációk szinkronizációja útján létrejövő mozgásmintázatok az oszcillátorok méretének és számának növelésével változtathatóak, ezért kettő, három és négy darab oszcillátort tartalmazókat, valamint ezekben a gyöngyméretek befolyásoló hatását vizsgáltam.

A munkám folytatásaként jövőbeli terveim közt szerepel ugyanezen a kémiai rendszeren új szinkronizációs mintázatok létrehozása és azok elemzése az oszcillátorok számának növelésével. Továbbá egy meglevő matematikai modell alkalmazása és módosítása az általam tanulmányozott rendszerekre, valamint a gyöngyök gadolínium-tartalmának köszönhetően a jelenség további vizsgálata időben állandó mágneses tér bevezetésével.

Irodalomjegyzék

- [1] N. Kumari és S. Dwivedi. „Fundamental concepts of synchronization”. *Resonance* 25 (2020), 539–565. old.
- [2] O. Peleg. „A new chapter in the physics of firefly swarms”. *Nature* 6 (2024), 72–74. old.
- [3] M. Nagy, I. D. Couzin, W. Fiedler, M. Wikelski és A. Flack. „Synchronization, coordination and collective sensing during thermalling flight of freely migrating white storks”. *Phil. Trans. R. Soc.* 373 (2018), 20170011. old.
- [4] G. Vásárhelyi, Cs. Virágh, G. Somorjai, T. Nepusz, A. E. Eiben és T. Vicsek. „Optimized flocking of autonomous drones in confined environments”. *Sci. Robot.* 3 (2018), eaat3536.
- [5] S. H. Strogatz és I. Stewart. „Coupled oscillators and biological synchronization”. *Sci. Am.* 269 (1993), 102–109. old.
- [6] V.S. Anishchenko és G.I. Strelkova. „Attractors of dynamical systems”. *1997 1st International Conference, Control of Oscillations and Chaos Proceedings (Cat. No. 97TH8329)*. 3. köt. 1997, 498–503. old.
- [7] J.C. Sprott. „A dynamical system with a strange attractor and invariant tori”. *Phys. Lett. A* 378 (2014), 1361–1363. old.
- [8] F. Dörflera, M. Chertkov és F. Bulloa. „Synchronization in complex oscillator networks and smart grids”. *PNAS* 110 (2013), 2005–2010. old.
- [9] M. Wickramasinghe és I. Z. Kiss. „Spatially organized dynamical states in chemical oscillator networks: Synchronization, dynamical differentiation, and chimera patterns”. *PLoS One* 8 (2013), 12. old.
- [10] S. Nakata, V. Pimienta, I. Lagzi, H. Kitahata és N. J. Suematsu. *Self-organized motion: Physicochemical design based on nonlinear dynamics*. RSC, 2019.
- [11] R. Zahorán, P. Kumar, D. Horváth és Á. Tóth. „Self-propulsion of a calcium alginate surfer”. *Soft Matter* 19 (2023), 8033–8039. old.
- [12] P. Kumar, D. Horváth és Á. Tóth. „Sol-gel transition programmed self-propulsion of chitosan hydrogel”. *Chaos* 32 (2022), 63120. old.
- [13] P. Kumar, D. Horváth és Á. Tóth. „Self-assembly to synchrony of active gels”. *Soft Matter* 19 (2023), 4137–4143. old.
- [14] S. Nakata, M. Nagayama, H. Kitahata, N. J. Suematsu és T. Hasegawa. „Physicochemical design and analysis of self-propelled objects that are characteristically sensitive to environments”. *Phys. Chem. Chem. Phys* 17 (2015), 10326. old.

- [15] F. Soto, E. Karshalev, F. Zhang, B. E. F. de Avila, A. Nourhani és Wang J. „Smart materials for microrobots”. *Chem. Rev.* 122 (2022), 5365–5403. old.
- [16] V. Pimienta és C. Antoine. „Self-propulsion on liquid surfaces”. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 19 (2014), 290–299. old.
- [17] K. K. Dey és A. Sen. „Chemically propelled molecules and machines”. *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017), 7666–7676. old.
- [18] E. Karshalev, B. E. F. de Ávila és Wang J. „Micromotors for "Chemistry-on-the-Fly"”. *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018), 3810–3820. old.
- [19] G. Panzarasa, A. Osypova, A. Sicher, A. Bruininkd és E. R. Dufresne. „Controlled formation of chitosan particles by a clock reaction”. *Soft Matter* 14 (2018), 6415. old.
- [20] J. Kanarat, T. Bunchuay, T. Chutimasakul, W. Limprasart, J. Unlum és J. Tantirungro-techai. „Copper-chitosan beads as efficient and recyclable heterogeneous catalysts for C-H oxidation and C-X amination”. *ChemistrySelect* 7 (2022), e20220251.
- [21] Y. Matsuda, N. J. Suematsu és S. Nakata. „Photo-sensitive self-motion of a BQ disk”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012), 5988–5991. old.
- [22] S. Nakata, Y. Doi és H. Kitahata. „Synchronized sailing of two camphor boats in polygonal chambers”. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), 1798–1802. old.
- [23] Y. Toshiro és A. Fumihito. „Miniaturization effect of electroosmotic self-propulsive microswimmer powered by biofuel cell”. *ROBOMECH J.* 6 (2019), 22. old.
- [24] J. Sharma, I. Tiwari, D. Das, P. Parmananda, V. S. Akella és V. Pimienta. „Rotational synchronization of camphor ribbons”. *Phys. Rev. E* 99 (2019), 12204. old.
- [25] T. Roy, S. S. Chaurasia, J. M. Cruz, V. Pimientac és P. Parmanandaa. „Modes of synchrony in self-propelled pentanol drops”. *Soft Matter* 18 (2022), 1688. old.
- [26] W. Hui, G. Xiaoyu és W. Chaoyang. „Self-propelling hydrogel/emulsion-hydrogel soft motors for water purification”. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016), 9413–9422. old.
- [27] O. D. Velev, B. G. Prevo és K. H. Bhatt. „On-chip manipulation of free droplets”. *Nature* 426 (2003), 515–516. old.
- [28] S. Gangwal, O. J. Cayre és O. D. Velev. „Dielectrophoretic assembly of metallodielectric Janus particles in AC electric fields”. *Langmuir* (2008), 13312–13320. old.
- [29] J. Parmar, D. Vilela, K. Villa, J. Wang és S. Sanchez. „Micro- and nanomotors as active environmental microcleaners and sensors”. *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018), 9317–9331. old.
- [30] K. Hiroyuki, T. Junji, N. Masaharu, S. Tatsunari, I. Yumihiko, O. Atsushi, S. Yutaka, T. Masanobu, Y. Etsuro és M. Hidetoshi. „Oscillation and synchronization in the combustion of candles”. *J. Phys. Chem. A* 113 (2009), 8164–8168. old.

- [31] C. Ting, G. Xiao, J. Ji és X. Jinghua. „Frequency and phase characteristics of candle flame oscillation”. *Sci. Rep.* 9 (2019), 342. old.
- [32] H. Hamed, S. Moradi, S. M. Hudson és A. E. Tonelli. „Chitosan based hydrogels and their applications for drug delivery in wound dressings: A review”. *Carbohydr. Polym.* 199 (2018), 445–460. old.
- [33] F. Ahmadi, Z. Oveisi, S. Mohammadi Samadi és Z. Amoozgar. „Chitosan based hydrogels: characteristics and pharmaceutical applications”. *Int. J. Pharm. Sci. Res.* 10 (2015), 1–16. old.
- [34] G. Crini. „Historical review on chitin and chitosan biopolymers”. *Environ. Chem. Lett.* 17 (2019), 1623–1643. old.
- [35] O. Jonghyun és tsai. „Microfluidic fabrication of cell adhesive chitosan microtubes”. *Biomed. Microdevices* 15 (2013), 465–472. old.
- [36] V. Adibnia és tsai. „Chitosan hydrogel micro-bio-devices with complex capillary patterns via reactive-diffusive self-assembly”. *Acta Biomater.* 99 (2019), 211–219. old.
- [37] N. Jingyi, W. Zhengke és H. Qiaoling. „Chitosan hydrogel structure modulated by metal ions”. *Sci. Rep.* 6 (2016), 36005. old.
- [38] Y. Xiang-Zhen, A. W. G. Nijhuis, J. J. P. van den Beucken, S. K. Both, J. A. Jansen, S. C. G. Leeuwenburgh és Y. Fang. „Enzymatic control of chitosan gelation for delivery of periodontal ligament cells”. *Macromol. Biosci.* 14 (2014), 1004–1014. old.
- [39] L. Baoqiang, G. Yongsheng, F. Yujie, M. Bing, Z. Renxian és Z. Yu. „Formation of concentric multilayers in a chitosan hydrogel inspired by Liesegang ring phenomena”. *Biomater. Sci.* 22 (2011), 2295–2304. old.
- [40] N. Jingyi, L. Wentao, M. Jianjun, Y. Ling, W. Zhengke, Q. An és H. Qiaoling. „Orientation in multi-layer chitosan hydrogel: morphology, mechanism, and design principle”. *Sci. Rep.* 5 (2015), 7635. old.
- [41] A. Testouri, C. Honorez, A. Barillec, D. Langevin és W. Drenckhan. „Highly structured foams from chitosan gels”. *Macromolecules* 43 (2010), 6166–6173. old.
- [42] N. Gegel, T. Babicheva és A. Shipovskaya. „Morphology of chitosan-based hollow cylindrical materials with a layered structure”. *BioNanoSci.* 8 (2018), 661–667. old.
- [43] N. Jingyi, P. Boying, W. Zhengke és H. Qiaoling. „Construction of ordered structure in polysaccharide hydrogel: A review”. *Carbohydr. Polym.* 205 (2019), 225–235. old.
- [44] I. Kazutoshi, I. Seiko, I. Shohei, M. Daisuke, Y. Yusuke, O. Hidenori és H. Mineo. „Preparation of cell-paved and -incorporated polysaccharide hollow fibers Using a microfluidic device”. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 5 (2019), 5688–5697. old.