



---

**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM  
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR  
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA**

**MAG-HÉJ ÉS TÖMÖR MÁTRIX SZERKEZETŰ  
MIKROKAPSZULÁK ELŐÁLLÍTÁSA, VALAMINT ALKAL-  
MAZÁSA ÖNGYÓGYÍTÓ ÉS BIOLERAKÓDÁS-GÁTLÓ BE-  
VONATOKBAN**

Tézisfüzet

Szerző: **Szabó Tamás**  
Témavezető: **Dr. Telegdi Judit**  
Konzulens: **Dr. Fekete Erika**

**MTA TTK**  
Anyag- és Környezatkémiai Intézet,  
Funkcionális Határfelületek Kutatócsoport



**2014**



## I. Bevezetés

A fémfelületek korróziótól való megóvására leggyakrabban bevonatokat alkalmazunk, melyek célja a nedvesség, az oxigén vagy általánosan a korrozív környezet elszigetelése a fémtől. Ezek többnyire csak addig védik a hordozó fémet, amíg sértetlenek. Egy-egy karcolás nyomán a korrózió gyorsan továbbterjedhet, akár még az ép bevonat alatt is.

Általános veszélyt jelentenek a szerkezeti anyagokra nézve a mikroorganizmusok is, melyek nedves közegben telepednek meg a környező felületeken, rajtuk biofilmet képezve. Ez káros lehet a bevont anyagra is az ún. mikrobiológiailag indukált korrózió révén, amely a mikroorganizmusok anyagcseretermékei által kiváltott szerkezeti korrózió.

Az említett problémák lehetséges megoldásának ígérkeznek a festékadalékként használható, mikrométeres átmérő-tartományba eső gömbszerű mikrokapszulák, melyek korróziógátló vagy biolerakódás elleni hatóanyagot tartalmaznak. Ezek a hordozók bevonatokba ágyazva lehetővé teszik, hogy a beléjük zárt védőanyag kontrollált körülmények közt szabadulhasson fel: pl. adott mechanikai sérülésre lépjen működésbe vagy a szokványos hatóanyagokhoz képest elnyújtott ütemben oldódjon ki, s ezzel a bevonat időtállóbbá váljon.

## II. Irodalmi háttér

### *Öngyógyító bevonatok*

Az elmúlt években a funkcionális polimerek közt kiemelkedő helyet foglalnak el az **öngyógyító bevonatok**. Az öngyógyítás során a sérült bevonat egy hozzáadott anyag, 'ragasztó' segítségével regenerálódik, amely a sérülés bekövetkeztéig érintetlenül tárolódik a festékmátrixban elhelyezett kapszulákban. A bevonat sérülésekor a benne lévő kapszulák felhasadnak, a bennük tárolt, folyadék halmazállapotú, reakcióképes anyag kitölti a keletkezett hézagokat, és ott a megfelelő körülmények hatására megszilárdulva védőréteget von a sérült felület és a környezet közé.

Kapszulázott **öngyógyító adalékként** kutatott anyag a levegő jelenlétében, oxidatív polimerizáció során szilárd filmet képző, **gazdaságos és környezetbarát lenolaj**<sup>1,2,3,4,5</sup>.

---

<sup>1</sup> Suryanarayana, C. (2008) *Prog. Org. Coat.* **63** 72–78.

<sup>2</sup> Boura, S.H. (2012) *Prog. Org. Coat.* **75** 292–300.

A filmképzés elvén működő öngyógyító bevonatok hatékonyságát növelhetjük **korrozíós inhibitor hozzáadásával**. Acél esetén kedvelt inhibitorok az aminok, mert jól adszorbeálódnak a felületén (általában önszerveződve), zárt filmréteget képezve rajta. A leghatékonyabbak közülük a hosszú szénláncúak, melyek kiemelkedően jól szigetelő hidrofób réteget alkotnak. Ilyen az **oktadecil-amin (ODA)** is, mely akár a forró gőz és levegő korrozív hatásának is ellenáll<sup>6,7</sup>.

A polimerek széles spektruma megfelelő **héjképző**. Közülük a jó adhezív képességű polikondenzációs aldehidgyanták relatíve **olcsón és gyorsan előállíthatóak**. A bevonatcélú öngyógyító kapszulázás mintegy tíz éves irodalmában túlnyomó többségben szerepel a térhálós, **karbamid-rezorcín-formaldehid** polikondenzációs héj<sup>8</sup>.

**Mag-héj kapszulák előállítása** esetén a folyékony mag anyagot emulgeálják egy nem-elegyedő közegben, így pl. olaj-a-vízben (o/w) vagy víz-az-olajban (w/o) típusú emulziók keletkeznek. A héjképző komponenseket a nem folytonos fázisban, a folytonos és nem folytonos fázisban megosztva, vagy a folytonos fázisban oldják fel, és később ezek a monomerek a héjképző reakciók során (addíció, kondenzáció) összefüggő polimer réteget hoznak létre a poláros-apoláros közeg határfelületein, a folyadékgyömbök körül<sup>9</sup>, így készül a karbamid-rezorcín-formaldehid héj is.

A bevonatcélú, **lenolaj töltetű, karbamid-formaldehid héjú** kapszulák irodalma, melyre munkám során építkeztem, rövid múltat tekint vissza<sup>1</sup>. A kapszulázott bevonatok korrózióállóságának vizsgálatára egy impedancia spektroszkópián<sup>3</sup> és néhány sóködkamrás teszten<sup>1,5,7</sup> kívül nincs több példa. Általában a vizuális értékelést preferálják. Az elvégzett kísérletek eredményei azt mutatják, hogy a lenolajos kapszulák a referenciákhoz képest sérülés után védőhatást biztosítanak a bevonatnak.

### *Biolerakódás-gátló bevonatok*

Az utóbbi néhány évtizedben a nanotechnológia nyitotta utakon az **ezüst, mint nanorészecske** részévé vált az antibakteriális ill. biocid hatású anyagok tudományos igényű kutatásának. A biocid hatás,

---

<sup>3</sup> Mirabedini, S.M. (2012) *Colloid Surface A* **394** 74–84.

<sup>4</sup> Nesterova, T. (2012) *Prog. Org. Coat.* **75** 309–318.

<sup>5</sup> Behzadnasab, M. (2014) *Colloid Surface A* **457** 16–26.

<sup>6</sup> Ge, H.H. (2000) *Appl. Surf. Sci.* **156** 39–46.

<sup>7</sup> Rohani-Rad, A. (2003) *Corros. Eng. Sci. Technol.* **38** 79–80.

<sup>8</sup> Kumar, A. (2006) *Prog. Org. Coat.* **55** 244–253.

<sup>9</sup> Nesterova, T. (2011) *Prog. Org. Coat.* **70** 342–352.

melyet az ezüst nanorészecskéknek (**Ag nanoparticle**: AgNP) és a belőlük kioldódó ionos ezüstnek tulajdonítanak bizonyos életformák ellen, az ezüst katalitikus oxidatív reaktivitásában, a sejtbeli elektrontranszfer csatornák megbontásában, DNS-letekeredés akadályozásában, stb. mutatkozik meg<sup>10</sup>.

Vizsgálják bevonatokban; **vékonyrétegekben és festékekben is**. Festékekbe történő adagolásának könnyítésére gyakran **hordozóval ágyazzák a bevonatba**. Munkám során az ezüst 'csomagolására' elsősorban szerves, illetve biológiailag lebontható, vagy akár biokompatibilis alapanyagú hordozók lehetőségeit kerestem, szem előtt tartva későbbi orvosi alkalmazást is. A **biopolimerekre** (zselatin, glutation, keratin, alginát, kitozán, keményítő, stb.) természetes gyakoriságuk, alacsony árak, biokompatibilitásuk, biodegradálhatóságuk miatt az AgNP-k jó hordozójaként tekintenek. Emellett fontos az ezüsttel való 'összeférhetőségük': a biopolimerek amin csoportjai és gyűrűs- vagy hidroxil csoportbeli oxigénatomjai stabilizálják az Ag<sup>+</sup> ionokat, és már az oldatban biztosítják a későbbi szilárd mátrixban redukált formában, AgNP-ként megjelenő ezüst egyenletes eloszlását.

Az **AgNP-tartalmú mikro/nano-biopolimerek előállítása** általában négy meghatározó lépésből áll, a termék rendeltetésétől függő sorrendben. Ezek a következők: polimer alakadás (szálaknál: spinning, extrúzió; mikrogömböknél: főleg w/o rendszerű emulgeálás); polimerláncok keresztkötése (kicsapással <alginát>, térhálósítószerrel <pl. aldehidek>); ezüst bejuttatása a polimerbe (Ag<sup>+</sup>-tartalmú oldatban való duzzasztás) és az ezüst ion redukálása fémes nanorészecskékké.

### III. Célkitűzés

Célul tűztem ki, hogy szénacél lemezeken használatos, 50–100 µm vastagságú bevonatokhoz adalékként karbamid-rezorcin-formaldehid héjú, lenolaj- és korróziós inhibitor töltetű mikrokapszulákat állítok elő, ezzel öngyógyító festéket kialakítva.

A kapszulázási reakció néhány fontos paraméterének (pH, katalizátor, sztöchiometria) héjszerkezetre (héjvastagság, morfológia) tett hatásának vizsgálatán és értelmezésén kívül korróziós inhibitor (oktadecil-amin) és száradásgyorsító (Co-oktoát) kapszulázásával, valamint az 'öngyógyítás' kvantitatív, elektrokémiai jellemzésével kívántam hozzájárulni e terület eredményeihez.

Célom volt továbbá, hogy előnyös filmképző tulajdonságait kihasználva kísérleteket végezzek zselatinból való biolerakódás-gátló

---

<sup>10</sup> Li, Q. (2008) *Water Res.* **42** 4591–4602.

bevonat kialakítására, valamint hogy zselatin alapú, ezüst nanorészecskéket tartalmazó mikrokapszulákat állítsak elő 100  $\mu\text{m}$ -nél nem vastagabb, szerves oldószer bázisú, víz alatt alkalmazott festék biolerakódás-gátló adaléka gyanánt. A zselatint hozzáférhetősége, alacsony ára miatt is választottam alapanyagul.

A kapszulákkal szembeni elvárásaim a következők voltak: átmérőjük a bevonat vastagságához igazodjon, duzzadásuk vízben és a festék oldószerében minimális legyen, emellett a festékhez adagolva a megfelelő mennyiségű ionos ezüst leadásával hosszútávon megakadályozzák a mikroorganizmusok bevonaton való megtapadását.

A kiválasztott biopolimer (zselatin) térhálósításához megfelelő reagenst keresve kívántam elérni a megfelelő alakú és méretű termék előállítását. Az ezüst nanorészecskéket az ezüstnek biopolimeren belül történő, *in situ* leválasztásával szándékoztam előállítani.

A munka részét képezte a kapszulázási reakció optimalizálása, a változtatott paraméterek hatásának értelmezése, valamint a termék szerkezetének és hatóanyag-leadó képességének vizsgálata önmagában illetve bevonatban, s végül a zselatinkapszulás bevonat algagátló hatásának ellenőrzése.

#### **IV. Kísérleti eljárások, módszerek**

Öngyógyító bevonat adalékeként mag-héj szerkezetű mikrokapszulát állítottam elő emulziós polimerizációval, ahol a folytonos vizes fázis tartalmazta a héjképzőket (karbamid, rezorcin, formaldehid), a pH-beállítókat (HCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) és a felületaktív poli(vinilalkohol)-t. Az emulgeált fázis lenolaj és abban feloldott szárítószer (Co-oktoát) illetve korróziós inhibitor (oktadecil-amin, ODA) volt, melyek együttesen a kialakuló szilárd héjú kapszula folyékony magját képezték.

Az elkészült mikrokapszulák átmérőjét, héjuk vastagságát és morfológiáját optikai mikroszkóppal, pásztázó- és transzmissziós elektronmikroszkóppal (SEM, TEM) figyeltem meg.

A lenolaj (korróziós inhibitorral és szikkatívvval együtt végbemenő) száradását infravörös spektroszkópiával mértem – az olajra jellemző telítetlen szén-szén kötések abszorpciós sávjainak intenzitás-csökkenését követve.

A lenolaj kapszulázásának sikerességét mikroszkóppal, Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával (FTIR) és termogravimetriával bizonyítottam.

A kapszulákat különböző bevonatokhoz (epoxi gyanta, kereskedelmi fedő zománccfesték, kombinált festék – alapozó és fedő egyben)

adagoltam (5% mennyiséget), melyeket homokfúvással érdesített szénacél lemezekre vittem fel. A megszáradt, 50–100 µm vastag bevonatokat megkarcoltam (20–200 µm széles pengékkel), hogy az öngyógyítás elemi lépéseit megfigyelhessem.

A bevonatok sérülés utáni 'öngyógyító' képességét különböző oldatokban (NaCl-; NaCl+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- és NaClO<sub>4</sub>+HClO<sub>4</sub>-oldatok) végzett korróziós tesztekkel ellenőriztem. Ezeket egyrészt vizuálisan, másrészt műszeresen: pásztázó elektrokémiai mikroszkóppal, illetve elektrokémiai impedancia spektroszkópiával értékeltem.

Biolerakódás-gátlásra zselatinból glutáraldehiddel térhálósított réteget alakítottam ki üveglemezen. A rétegbe kvaterner ammóniumsó típusú biocidot (BARQUAT MD 50) juttattam, és kevert mikrobapopulációjú ipari hűtőköri vízmintában vizsgáltam biorepellens képességét.

Algagátló festékbevonat-adalékként szolgáló, zselatin alapú, tömör mátrix szerkezetű mikrokapszulát állítottam elő. A megfelelő alakú és méretű termék előállítására olajos fázisban emulgeált zselatinoldat formaldehides térhálósítását találtam alkalmas módszernek. A kapszula hatóanyag-leadási képességét és duzzadását nagy mértékben meghatározó kémiai térhálósűrűséget a formaldehiddel szintén reakcióra képes karbamid hozzáadásával kívántam változtatni.

A kapszulát alkotó komponensek vizes oldata zselatint és karbamidot, formaldehidet és ezüst-nitrátot tartalmazott. Ezt emulgeáltam a folytonos olajos fázisban, lenolajban. Az ezüst nanorészecskéket a zselatin vizes oldatában feloldott ezüst-nitrát prekursorból a térhálósításhoz is használt formaldehiddel redukáltam.

Ezzel az összetett eljárással egy reakcióterben, párhuzamosan valószínűsítem meg a kapszula megformálását, alakjának és méretének rögzítését, a hatóanyag beágyazását és redukálását nanorészecskékké.

A fenti, általam optimalizált reakcióval előállított kapszulák átmérőjét, alakját SEM-mel figyeltem meg, duzzadását vizes és oldószeres közegben optikai mikroszkóp segítségével mértem. A termék kémiai szerkezetét FTIR-rel, hatóanyag-tartalmát TEM-mel és röntgenpordiffrakcióval azonosítottam. Induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometriával (ICP) követtem az ezüst kapszulából való kioldódását. Vizuális megfigyeléssel követtem a kioldódó ezüst hatását természetes vízmintában élő mikroorganizmusok (főként algák) szaporodására.

Mértem a kapszulával ellátott bevonat hatóanyag-leadó képességét, összehasonlítva olyan bevonatokéval, melyekbe más ezüstvegyületeket (AgNO<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) kevertem. Fluoreszcens mikroszkóppal megfigyeltem a kapszulázott nanoezüstöt tartalmazó bevonat természetes víz-

mintában mutatkozó biofilm-képződés elleni hatékonyságát.

## V. Eredmények

### *Öngyógyító bevonatok*

A kapszulázási eljárás paramétereinek (keverési intenzitás és időtartam, felületaktív anyag koncentrációja, illetve a sztöchiometria, pH és reakcióidő) szisztematikus változtatásával 5–25  $\mu\text{m}$ -es mérettartományban jól szabályozható, **szűk méreteloszlású**, több órán át **stabil emulziót** tudtam kialakítani nagyteljesítményű száras gyorskeverővel, illetve összefüggést mutattam ki a kapszula héjának vastagsága, érdesége és a reakció sztöchiometriája, pH-ja és időtartama közt.

A **héjvastagság** és a karbamid koncentrációja valamint a reakcióidő közt (a többi paramétert nem változtatva) 0–600 nm-es tartományban közel lineáris összefüggést találtam. A héj külső **felületi érdesége** és a karbamid koncentráció közt is hasonló a kapcsolat. A héj érdeségét meghatározó másik tényező a pH, melynek (a többi paramétert nem változtatva) 3,5–4,5 tartományában maximuma van, ennél kisebb, ill. nagyobb értékek mentén az érdeség csökken.

A mag-héj mikrokapszulák magját képező lenolaj, mint töltet akkor ideális ‘gyógyító’ anyag, ha kapszulából való kijutása után **rövid időn belül szárad** meg, és hatékonyan elszigeteli a karcolás nyomán szabaddá vált fémet a környezettől. Kimutattam, hogy az általam használt lenolajnak 6 napra van szüksége a megszilárduláshoz. Az inhibitor legnagyobb, szobahőmérsékleten oldható mennyiségét, 2%-ot az olajhoz adva több mint egy hónapra nőtt a megszilárdulás ideje. Az általam kitűzött száradási idő 5 h volt. Az olajhoz adott 1 V/V% Co-oktoáttal ez elérhető, a 2% inhibitor tartalmazó kompozíció száradási idejét pedig 2 V/V% Co-oktoáttal **csökkentettem 5 órára**<sup>11</sup>.

A lenolaj **sikeres kapszulázását** szemléltettem optikailag, valamint a kapszula héjának és a töltetének eltérő fizikai és kémiai tulajdonságai-ból adódó szerkezeti heterogenitására támaszkodva számszerűsítettem termogravimetriával és infravörös spektroszkópiával is.

A kapszulákkal ellátott bevonatokon optikai módszerekkel (látható fényű és fluoreszcens mikroszkóp) megfigyeltem és bizonyítottam az öngyógyítási folyamat elemi lépéseit: **kapszulák felhasadását** karcolás jellegű sérülés hatására; ennek folyamán a **lenolaj** kijutását és karcmenti **filmképzését**<sup>12</sup>.

Elsőként végeztem olyan **műszeres vizsgálatot**, mely a megkarcolt,

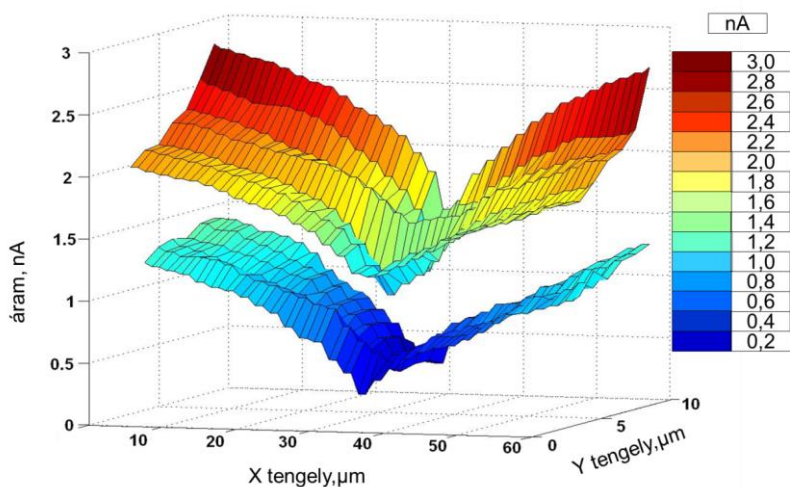
---

<sup>11</sup> Szabó, T. (2014) *Prog. Org. Coat.* Közlésre benyújtva

<sup>12</sup> Szabó, T. (2011) *Prog. Org. Coat.* **72** 52–57.



lenolajat kapszulázva tartalmazó (epoxi) bevonaton *a karcolások mikrokozmoszban lezajló korróziós folyamatokat* reprezentálja. Pásztázó elektrokémiai mikroszkóppal tér (vonalmenti, felületi)- és időbeli pásztázást végeztem a karcolások közvetlen közelében, amperometriásan mérve korróziós folyamatokra jellemző ionos vas oldódását és az oldott oxigén fogyását.



**V.1. Ábra** Oxigén redukció Ag/AgCl/KCl referenciaelektróddal szembeni  $-0,7$  V-on mért áramának háromdimenziós ábrázolása az 'y' irányú karcolás környezetében, 2 órával a bemerítés után. Az alsó felület a kapszula nélküli, a felső a kapszula epoxi bevonat értékeit mutatja.

Az V.1. ábra az SECM mikroelektrodos pásztázó felvételét mutatja epoxi bevonaton ejtett  $20 \mu\text{m}$  szélességű karcolás mentén. A görbefe-lületekkel ábrázolt mennyiség a mikroelektróddal az oldott oxigén redukciójához szükséges potenciálon mért áram, arányos a karcolás kö-zelében jelen lévő oldott oxigén mennyiségével. Ez pedig fordítottan arányos a korrózióval, tehát azt az oxigént mértem, amit a korrózió nem 'fogyasztott el'. Az ábrán látható alsó felület a kapszula nélküli, a felső a kapszula bevonat karcolás utáni degradációját mutatja.

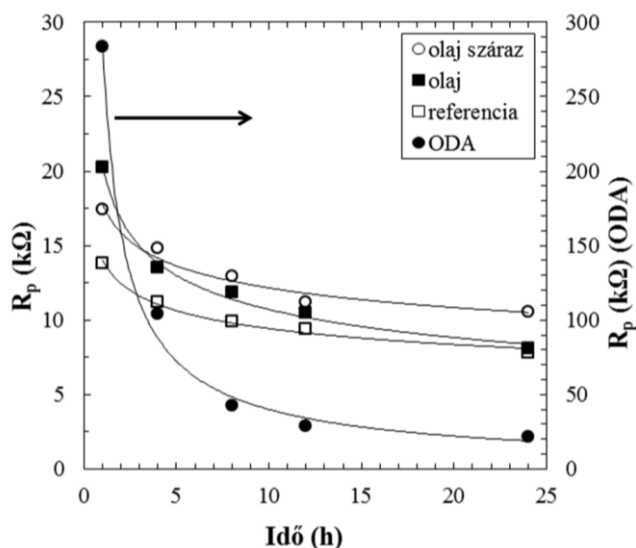
A két felület közti különbség *a lenolaj szigetelőképességét bizonyít-ja*<sup>13</sup>.

Az SECM-től eltérően elektrokémiai impedancia spektroszkópiával (EIS) az egész mintáról kapunk információt. Az eredményekből a bevonat áteresztőképességére, kapacitív és rezisztív ellenállására, stb. következtethetünk.

**EIS mérések** során összehasonlítottam különböző inhibitor-, ill.

<sup>13</sup> Pilbáth, A. (2012) *Prog. Org. Coat.* **75** 480–485.

szikkatív tartalmú kapszulákkal ellátott kombinált (egyben alapozó és fedő) festék karcolás utáni, 0,5 M NaCl oldat hatására változó ellenállását (polarizációs ellenállás,  $R_p$ ).



**V.2. Ábra** Megkarcolt egyrétegű bevonatok polarizációs ellenállásának változása az idő függvényében, 1,4,8,12 és 24 órával a 0,5 M NaCl oldat hozzáadása után. A vizsgált bevonatok típusai: olajos kapszula 1 V/V% Co-oktoáttal (○); olajos kapszula önmagában (■); kapszula nélküli referencia (□); olajos kapszula 2 V/V% Co-oktoáttal és 2% ODA-val (●). Utóbbi értékei a jobboldali 'y'- tengelyen láthatók.

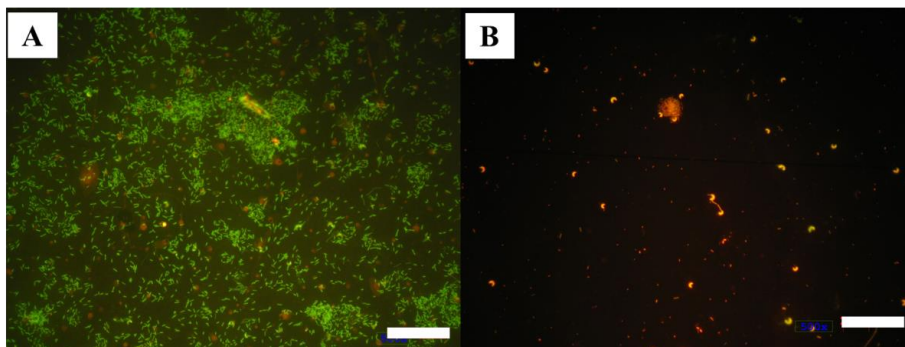
Az ellenállások időbeli változását mutatja a Nyquist diagramokból származtatott V.2. ábra (1., 4., 8., 12. és 24. óra utáni értékek).

A várakozásnak megfelelően a kapszula nélküli bevonat ellenállásai a legkisebbek. A referencia bevonathoz képest minden, kapszulával ellátott festék nagyobb impedanciát (ill. ebből származtatott polarizációs ellenállást) mutatott. Ezek a különbségek függenek a karcolás mentén létrejövő lenolajréteg száradási fokától és a korróziós inhibitor jelenlététől. A lenolaj adalék nélkül kb. 1,2-szeres, az 1 V/V% szikkatív tartalmú lenolaj kb. 1,3-szeres, az inhibitor (2%) és szikkatívt (2 V/V%) is tartalmazó lenolaj kb. 10-szeres átlagos ellenállásnövekedést okozott 24 órás korróziós vizsgálat során.

A mérésekkel igazoltam, hogy *a lenolaj* – amikor a kapszulából kijutva megszilárdul –, *fokozott védelmet nyújt a sérült bevonatnak*. Amennyiben kémiai inhibitor is jelen van a kapszulában, ez a védelem, amelyet az  $R_p$  érték növekedése jellemez, jelentősen erősödik<sup>11</sup>.

### *Biolerakódás-gátló bevonatok*

A zselatinból térhálósítással kialakított 500 µm-es bevonatok fluoreszcens mikroszkópok felvételei láthatók a V.3. ábrán.



**V.3. Ábra** Hűtővízben áztatott térhálós zselatinréteg adalék nélkül (A), és térhálós zselatinréteg BARQUAT MD 50 biociddal (B). A skálák 50 µm-t jelölnek.

A térhálós *zselatinfilm* a BARQUAT MD 50-nel ellátva *sikeresen megakadályozta a mikroorganizmusok megtelepedését*<sup>14</sup> (V.3.B), míg a hatóanyag nélküli bevonat jó táptalajnak bizonyult számukra: az (V.3.A) képen intenzív biolerakódást tapasztaltam, melynek fő alkotója a *Desulfovibrio desulfuricans*. A térhálósítás (térhálósító szer) a hatékonyságot nem befolyásolta.

A biolerakódás-gátló bevonatok számára *új típusú emulziós polimerizációval előállított* 8-15 µm-es átmérőjű zselatin alapú, ezüst-tartalmú kapszulák vízben való duzzadását karbamiddal való együttes polimerizációval csökkentettem. A kapszula mátrixát alkotó komponensek (karbamid, zselatin) sztöchiometriáját változtatva 0,1%-os, minimális duzzadást értem el, és ez az érték az általam vizsgált algagátló festék szerves oldószer elegyében sem növekedett. A kapszula mindkét közegben stabil maradt. Így egy méret- és alaktartó, festékbevonatban alkalmazható adalékot nyertem<sup>15</sup>. Az így kapott optimális duzzadású mintát *AgNP@GMP*-nek (ezüst nanorészecskék zselatin mikrorészecskében) neveztem el.

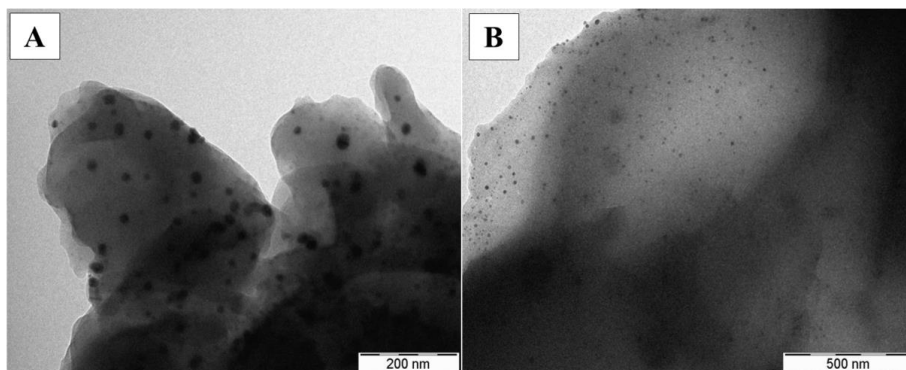
Infravörös spektroszkópiai mérések során a polipeptidekre jellemző primer amin-, valamint Amid A, -I, -II, -III abszorpciós sávok eltolódását, intenzitás-csökkenését tapasztaltam. Emellett megjelentek a formaldehidből származó metilén- és metilol csoportok abszorpciós sávjai. Ezzel kimutattam a kapszula mátrixának *kémiai térhálósodását*,

<sup>14</sup> Telegdi, J. (2010) *Mater. Corros.* **61** 1000-1007.

<sup>15</sup> Szabó, T. (2014) *Prog. Org. Coat.* **77** 1226-1232.

alátámasztva a minimális duzzadás jelenségét.

A kapszula összes ezüst-tartalmát ICP-vel határoztam meg. A hatóanyag mátrixon belül való elhelyezkedését a kapszulából mikrotommal levágott, illetve ionsugárral vékonyított szeletekben transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) tettem láthatóvá (V.4. ábra).



V.4. Ábra A TEM felvételek az ezüst nanorészecskéket (A), illetve kisebb nagyításban azok eloszlását (B) mutatják a módosított zselatinmátrixban.

A térhálós zsealtinkapszulában *in situ* redukált, <20 nm nagyságú nanorészecskéket mutatja a V.4.A kép, a V.4.B-n pedig kisebb nagyításban ezek mátrixbéli homogén eloszlása figyelhető meg. Röntgenpordiffrakciós vizsgálattal bizonyítottam, hogy a képen látható szemcsék **fémes ezüst nanorészecskék**, méretük átlagosan 18 nm.

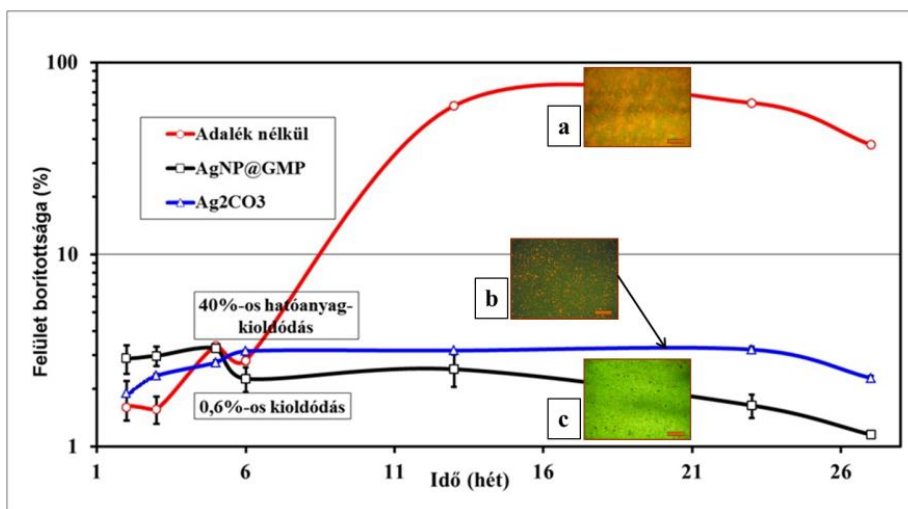
ICP-vel számszerűsített **kioldási vizsgálatok** megmutatták, hogy víz közegben az ezüst ionosan kioldódik a kapszulából. A módosítatlan, de azonos ezüst-tartalmú zselatinkapszulához viszonyítva közel egy hónap alatt az ezüst 30%-a távozik, míg az AgNP@GMP-ből csupán 3%-a. Ez az előállítási módszer tehát az **ionos ezüst** egy nagyságrenddel **lassabb leadását** teszi lehetővé.

Közvetlenül a kapszulából kioldódó ezüst biocid hatását vizsgálva megállapítottam, hogy a fenti kísérlet során kijutó igen kis koncentrációjú ezüst **nem befolyásolja az algák szaporodását**.

A kapszulákat 5%-ban (gyári hatóanyag nélküli) **algagátló hajófestékbe** kevertem, és mértem az így kapott bevonat ezüst-leadási képességét. Összehasonlításként olyan bevonatokat használtam, amelyekhez más ezüst vegyületeket ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) adtam. Két hónapos kioldási vizsgálat ideje alatt a nitrátot ill. karbonátot tartalmazó festékek összes ezüst-tartalmának 80- ill. 40%-a ürült ki, míg az AgNP@GMP tartalmú festék esetén ez az érték csupán 0,7% volt, ami átlagosan **két nagyságrendnyi különbség**.

A fent vizsgált bevonatok közül az ezüst-karbonátot és az AgNP@GMP-t tartalmazó festékeket **természetes vízmintában 7 hó-**

*napon át* biolerakódási vizsgálatnak vettem alá. Ennek eredményeit mutatja be a V.5. ábra.



**V.5. Ábra** A görbék 27 hétig Balaton vízbe merített, festett lemezeken fejlődött biofilm nagyságát (a minták %-os mikroba-borítottságával) szemléltetik adalék nélküli (**piros, 'a'**) és ezüst-karbonátot (**kék, 'b'**), valamint kapszulázott nanoezüstöt (**fekete, 'c'**) tartalmazó bevonatok esetében. A beillesztett képek a 21. heti borítottságot szemléltetik.

Az ábrán látható diagram bemutatja a főként algákból álló **biofilm fejlődését** (a felület %-os borítottságával kifejezve) az idő függvényében. A beépített fluoreszcens mikroszkópos felvételeken a vöröses elszíneződések jelzik a biolerakódást. Azt láthatjuk, hogy az adalékot nem tartalmazó bevonaton mintegy 90%-os borítottság alakult ki, viszonylag rövid időn, 11-12 héten belül. Az ezüst-karbonátos és kapszulás mintákon ezzel ellentétben szinte **elhanyagolható, 2-3%-os borítottság** alakult ki a teljes kísérlet ideje alatt. Az 'y' tengely logaritmikus osztása jól érzékelteti a bevonatok közti nagyságrendi különbségeket.

Ez a kísérlet igazolta, hogy a kapszulázott nanoezüst-tartalmú (AgNP@GMP) festék legalább olyan **jó biorepellens tulajdonsággal** bír, mint az ezüst-karbonátot tartalmazó (amely egyébként gyakorlatban tesztelt széles spektrumú biorepellens). Lényeges azonban, hogy a korábban elvégzett kioldási kísérletek szerint a karbonátos bevonatban a 6. hétre a hatóanyagoknak már csak 60%-a van jelen – ezzel szemben a kapszulás bevonatban a 99,4%-a, szinte a teljes mennyiség. Tehát az AgNP@GMP adalék akár két nagyságrenddel **hosszabb távú védelmet** is nyújthat a biolerakódásokkal szemben<sup>15</sup>.

## VI. Tézisek

1. A karbamid-rezorcin-formaldehid és a zselatin-karbamid-formaldehid polimerizációs reakció körülményeinek (hőfok, keverés sebessége és típusa, adalékok aránya stb.) tisztázásával szabályozható összetételű és fizikai tulajdonságú mikrorészecskék szintézisét valósítottam meg. [Szabó; 2011, 2014]

2. Karbamid-rezorcin-formaldehid héjú, oxidatív polimerizációra képes lenolaj töltetű mikrokapszulákat állítottam elő, és bizonyítottam, hogy e kapszulákkal ellátott epoxi modellbevonatok, valamint kereskedelmi festékek öngyógyító hatást mutatnak. [Szabó, 2011]

3. Elektrokémiai mérésekkel elsőként mutattam ki és számszerűsítettem a lenolaj-töltetű kapszulákat tartalmazó öngyógyító bevonatokban a sérülés után kifejtett korróziógátló hatást. Pásztázó elektrokémiai mikroszkóppal, mikronos mérettartományban mértem a karcolás mentén a korrózióért felelős  $\text{Fe}^{2+}$ -oldódást és oldott  $\text{O}_2$ -fogyást. Szignifikáns korróziógátlást állapítottam meg. Ezt a lenolajnak tulajdonított védőhatást az egész bevonatra nézve elektrokémiai impedancia spektroszkópiával is alátámasztottam. [Pilbáth, 2012]

4. A filmképzésen alapuló kapszulás öngyógyítás gyorsítására szikkatív Co-oktoátot, a gyógyítási folyamat kémiai oldalról való támogatására pedig hosszú szénláncú alifás amin korróziós inhibitor (oktadecil-amint) is kapszuláztam a lenolajjal együtt. Kimutattam, hogy az így előállított kapszulák az egyszerű lenolajos kapszuláknál elektrokémiai mérésekkel igazoltan hatékonyabb védelmet biztosítanak a bevonatok számára. [Szabó, 2014 – folyóirat szerkesztőségébe benyújtva]

5. Biorepellens tulajdonságú, kvaterner ammóniumsó típusú biocidot tartalmazó, glutáraldehiddel térhálósított zselatinréteget állítottam elő, és alkalmaztam elsőként sikeresen – kevert mikroba-populációjú hűtővízben – biofilm képződésének megakadályozására. [Telegdi, 2010]

6. Víz alatti, biolerakódás-gátló bevonat adalékeként elsőként alkalmaztam fémes ezüst nanorészecske hatóanyagú zselatin-karbamid-formaldehid mikrokapszulát. A bevonatcélú felhasználás érdekében új, 'egy-reakcióterű' szintézist dolgoztam ki, mely során egyazon edényben történik a kapszula formázása, alakrögzítése, méretrögzítése, va-

lamint az ezüst prekursorának kapszulába juttatása, s ottani redukciója. [Szabó, 2014]

7. Kioldási és biolerakódási kísérletekkel igazoltam, hogy a zselatinnak karbamid jelenlétében végzett kémiai térhálósításával előállított mikrokapszula az ezüst, mint hatóanyag lassított ütemű leadását eredményezi a térhálósítatlan kapszulához képest. E lassított hatás révén a kapszula hajófestékben alkalmazva, természetes vízmintában hatékony, hosszantartó algagátló hatást biztosít a bevonatnak. [Szabó, 2014]

## VII. Alkalmazás, alkalmazási lehetőség

Az általam előállított mikrokapszulák gyakorlati felhasználás céljára készültek. Kutatásom a célterület igényeinek kielégítésére irányult, ugyanakkor nem mellőzi alapvető szerkezet-tulajdonság összefüggések feltárását.

Az öngyógyító bevonatok számára fejlesztett lenolajos és inhibitoros kapszulák, valamint a biolerakódást gátló tömör szerkezetű kapszulák folyamatos vizsgálat alatt állnak, mely során reális környezeti hatásoknak kitéve, kereskedelmi bevonatokban is alkalmazzuk őket.

A mindennapi használhatóság belátható távolságra van, a következő években várhatóan harmonizálódik a kétféle kutatási irányzat: a bevonatok mechanikai vizsgálata és funkcionalitásuk fejlesztése.

A mikro-, illetve nanokapszulázás, mint hatóanyag-formulázás jelentőségét nehéz túlbecsülni. Túlmutat a csupán bevonatokban hasznosítható gyakorlaton. Például a zselatin alapú, lassú hatóanyag-leadást lehetővé tevő mikrokapszula kifejlesztésénél szem előtt tartottam, hogy technológiájában rugalmas, akár gyógyászati alkalmazásra is könnyen optimalizálható terméket hozzak létre.

## VIII. Közlemények

A dolgozat alapjául szolgáló közlemények

### *Cikkek:*

Telegdi J, Szabó T, Al-Taher F, Pfeifer É, Kuzmann E, Vértes A  
Coatings against corrosion and microbial adhesion: Dedicated to Professor Dr. Wolfgang Sand on the occasion of his 60th birthday  
**MATERIALS AND CORROSION - WERKSTOFFE UND KORROSION** 61:(12) pp. 1000–1007. (2010) [IF: 1,075, I: 4]

Szabó T, Molnár-Nagy L, Bognár J, Nyikos L, Telegdi J  
Self-healing microcapsules and slow-release microspheres in paints  
**PROGRESS IN ORGANIC COATINGS 72:(1-2) pp. 52–57.** (2011)  
(Original Research Article, Special Issue FATIPEC 2010  
CONGRESS) [IF: 2,268, I: 4]

Pilbáth A, Szabó T, Telegdi J, Nyikos L  
SECM study of steel corrosion under scratched microencapsulated  
epoxy resin  
**PROGRESS IN ORGANIC COATINGS 75:(4) pp. 480–585.** (2012)  
[IF: 2,376, I: 4]

Tamás Szabó, Judith Mihály, István Sajó, Judit Telegdi, Lajos Nyikos  
One-pot synthesis of gelatin-based, slow-release polymer  
microparticles containing silver nanoparticles and their application in  
anti-fouling paint  
**PROGRESS IN ORGANIC COATINGS 77 pp. 1226–1232.** (2014)  
[IF: 2,456; I: -]

Tamás Szabó, Judit Telegdi, Lajos Nyikos  
Linseed oil-filled microcapsules containing drier and corrosion inhibi-  
tor – their effect on self-healing  
**PROGRESS IN ORGANIC COATINGS (benyújtva)**  
[IF: 2,302; I: -]

#### **Könyvfejezet:**

Telegdi J, Szabó T, Románszki L, Pávai M  
The use of nano-/microlayers, self-healing and slow-release coatings to  
prevent corrosion and biofouling  
In: Makhlouf A.S.H. (szerk.) Handbook of smart coatings for materials  
protection. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2014. pp. 135–182.  
(Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering; 64.)  
(ISBN:[085709680X](https://doi.org/10.1533/978085709680X))

#### **Poszterbemutatók:**

Szabó Tamás, Telegdi Judit, Nyikos Lajos  
**Öngyógyuló bevonatokban alkalmazható mag-héj szerkezetű  
mikrokapszulák előállítás és jellemzése**  
Oláh György Doktori Iskola PhD konferenciája, 2011.02.03, Budapest

Tamás Szabó, Nikoletta Molnár-Vörös, László Trif, Judit Telegdi, La-  
jos Nyikos



## **New types of functional nanomaterials**

EuroNanoForum 2011, 2011.05.30–06.01, Budapest

Aranka Pilbáth, Tamás Szabó, Judit Telegdi, Lajos Nyikos

### **Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) study of steel corrosion under scratched microencapsulated epoxy resin**

Nanopaprika-Poster 2011 - 1st Virtual Nanotechnology Poster Conference, 2011.

Szabó Tamás, Pilbáth Aranka, Telegdi Judit, Nyikos Lajos

### **Self-healing and slow-release coatings with core-shell microcapsules and solid matrix microspheres**

AMSALS 2012 – Advanced Macromolecular Systems Across the Length Scales, 2012.06.3–6, Siófok

Pilbáth Aranka, Szabó Tamás, Telegdi Judit, Nyikos Lajos

### **Investigation of self-healing coatings with scanning electrochemical microscopy**

Oláh György Doktori Iskola PhD konferenciája, 2012.05.17, Budapest

Szabó Tamás, Pilbáth Aranka, Telegdi Judit, Nyikos Lajos

### **Self-healing and slow-release coatings with core-shell microcapsules and solid matrix microspheres**

10CCC 10<sup>th</sup> Conference on Colloid Chemistry, 2012.08.29–31, Budapest

## ***Előadások:***

Szabó Tamás, Telegdi Judit, Nyikos Lajos

### **Korróziógátló inhibitorok mikrokapszulázása**

Kémiai Kutatóközpont által rendezett „12. Doki Suli” konferencia, 2009. április 20, Mátraháza

Szabó Tamás, Telegdi Judit, Nyikos Lajos

### **Mikrokapszulázás emulziós polimerizációs eljárással**

MTA Műszaki Kémiai Tudományos Bizottság Anyagtudományi- és Szilikátkémiai Munkabizottsága által szervezett 'PhD hallgatók anyagtudományi napja IX.', 2009. november 12, Veszprém

Szabó Tamás, Telegdi Judit

### **Mikrokapszulák készítése és alkalmazási lehetőségei a korrózió területén**

Magyar Korróziós Szövetség ülése, 2010. jún. 02, Budapest

Tamás Szabó, Livia Molnár-Nagy, János Bognár, Judit Telegdi  
**Microcapsules in anticorrosion paints**  
'XXX. FATIPEC' nemzetközi konferencia, 2010. november 10, Genova, Olaszország

Szabó Tamás, Telegdi Judit  
**Hatóanyagok mikrokapszulázása, öngyógyító és lassan kioldódó rendszerek**  
Kutatóközponti Tudományos Napok, 2010. november 25, Budapest

Szabó Tamás, Telegdi Judit, Nyikos Lajos  
**Mikrokapszulák készítése és alkalmazása öngyógyítással és lassú kioldódással járó folyamatokhoz**  
MTA KK, NKI Intézeti szeminárium, 2011. március 10, Budapest

Szabó Tamás, Telegdi Judit, Nyikos Lajos  
**Mikrokapszulák mint hatóanyaghordozók a bevonattechnológiában**  
Magyar Kémikusok Egyesületének I. Nemzeti Konferenciája, 2011. május 22, Sopron

Szabó Tamás, Pilbáth Aranka, Telegdi Judit, Nyikos Lajos  
**Öngyógyító bevonatok vizsgálata pásztázó elektrokémiai mikroszkóppal**  
MTA Műszaki Kémiai Tudományos Bizottság Anyagtudományi- és Szilikátkémiai Munkabizottsága által szervezett 'PhD hallgatók anyagtudományi napja XI' 2011. november 28, Veszprém

Szabó Tamás, Mihály Judith, Telegdi Judit, Nyikos Lajos  
**Ezüsttartalmú polimer mikrorészecskék előállítás a algagátló festékekhez**  
MTA TTK által rendezett Kálmán Erika 'DokiSuli' doktori konferencia, 2012. szeptember 18–20, Mátraháza

Szabó Tamás, Mihály Judith, Sajó István, Telegdi Judit, Nyikos Lajos  
**Ezüsttartalmú polimer mikrokapszulák előállítás a algagátló festékekhez**  
'XXXV. Kémiai Előadói Napok' 2012. október 29–31, Szeged

Szabó Tamás, Mihály Judith, Sajó István, Telegdi Judit, Nyikos Lajos  
**Lassított hatóanyagleadás – biolerakódás ellen mikrokapszulával**  
MTA Műszaki Kémiai Tudományos Bizottság Anyagtudományi- és Szilikátkémiai Munkabizottsága által szervezett 'PhD hallgatók anyagtudományi napja XII', 2012. november 12, Veszprém

Szabó Tamás, Mihály Judith, Sajó István, Telegdi Judit, Nyikos Lajos  
**Ezüsttel a biolerakódás ellen – lassított hatóanyag-leadás mikrorészecskékkel**

MTA Anyagtudományi és Technológiai Tudományos Bizottság ülése,  
2012. november 16, Budapest

Szabó Tamás, Mihály Judith, Sajó István, Telegdi Judit, Nyikos Lajos  
**Lassított hatóanyag-leadású, ezüstöt tartalmazó, biopolimer alapú mikrokapszulák**

Kutatóközponti Tudományos Napok, 2012. november 27–29, Budapesten

***Díjak, elismerések:***

Az MTA TTK Kutatóközponti Tudományos Napok 'Fiatal kutatói Díja' a

“Szabó Tamás, Mihály Judith, Sajó István, Telegdi Judit, Nyikos Lajos  
**Lassított hatóanyag-leadású, ezüstöt tartalmazó, biopolimer alapú mikrokapszulák**

Kutatóközponti Tudományos Napok, 2012. november 27–29, Budapesten” – bemutatott munkáért.

***Egyéb cikkek:***

Horváthy Dénes B, Váczi Gabriella, Szabó Tamás, Renner Károly,  
Vajda Kinga, Sándor Balázs, Lacza Zsombor

Absorption and Tensility of Bioactive Sutures Prepared for Cell  
Transplantation

***MATERIALS*** 6:(2) pp. 544–550. (2013) [IF: 2,773]

D. B. Horváthy, G. Váczi, T. Szabó, I. Toró, B. Vámos, M. Bagó, M.  
Duarte, I. Hornyák, K. Renner, B. Szabó, C. Dobó-Nagy, A. Doros, Z.  
Lacza

Serum albumin coated DBM increases bone healing and results in  
stronger new bone formation

*(benyújtva)*

András Paszternák, Mária Pávai, Tamás Szabó, Lajos Nyikos  
Food Colour Quick Test with Cellophane Test Strip

*(benyújtva)*