



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
Fizikai Kémia Tanszék
MTA-BME Lágyszövetek Laboratóriuma

HŐMÉRSÉKTÉRZÉKENY POLIMER GÉLEK – AZ ELMÉLETTŐL A GYAKORLATI ALKALMAZÁSIG

PhD értekezés tézisei



Készítette:
Szilágyi András

Témavezető:
Dr. Zrínyi Miklós
tanszékvezető, egyetemi tanár

Budapest
2005

Bevezetés

A szerkezeti anyagok választékának bővítése és az új típusú felhasználói igények megjelenése elindította a funkcionális anyagok kutatását. Ezen anyagok kifejlesztésénél már nem a legelőnyösebb mechanikai tulajdonságok elérése a fő cél, mint szerkezeti anyagainknál, hanem a különböző anyagokat jellemző individuális, főként fizikai tulajdonságok összekapcsolása egyetlen anyagi rendszeren belül. Számos anyagtudománnyal foglalkozó szakember figyelme fordult a polimergélek felé.

A polimergélek olyan duzzasztott, fizikai vagy kémiai kötésekkel térhálósított rendszerek, melyek adott esetben tulajdonságaik jelentős módosításával képesek számos környezeti paraméter megváltozására reagálni. A legáltalánosabban vizsgált effektus a gélek térfogatváltozása olyan hatásokra, mint például: a környezet hőmérsékletének, a duzzasztószer összetételének, pH-jának, a mágneses- vagy elektromos erőterének megváltozása. E térfogatváltozás lehet folytonos vagy az elsőrendű fázisátalakulásokhoz hasonló ugrásszerű változás, melyet gélkollapszusnak nevezünk. A gél kollapszusa, vagy ennek ellentéte, a nagymérvű duzzadás, az említett környezeti paraméterek kritikus pont körüli kismérvű változtatásával idézhető elő. Nemcsak a gél

térfogata, hanem az összes ettől függő tulajdonsága is hirtelen megváltozik: jelentős mértékben módosulnak az optikai, mechanikai és transzport tulajdonságok.

A polimergélek alkalmazási lehetőségei sokrétűek. Világszerte komoly és jelentős tőke bevonása mellett folynak orvosbiológiai és biokémiai kutatások a szabályozott hatóanyag-leadás, a műizom és a mesterséges bőr előállításának területén. Felhasználásuk a műszaki alkalmazások területén is jelentős lehet, pl.: szelepek, szelektív abszorberek, szenzorok, térelválasztók és nagyfelületű kijelzők.

Munkám célja a negatív hőmérsékletérzékenységet mutató poli(N-izopropil-akrilamid) gél fázisátalakulási hőmérsékletének módosítása és az optikai tulajdonságok változásának vizsgálata volt. Célom volt olyan poli(N-izopropil-akrilamid) bázisú polimergélek, interpenetrációs struktúrák kialakítása, ahol a fázisátalakulás során bekövetkező kollapszus mértéke a lehető legkisebb. Célul tűztem ki olyan alternatív gélrendszerek előállítását is, ahol hőmérsékletváltozással előidézett optikai tulajdonságok módosulása nem a gélkollapszus eredménye, hanem a polimer-víz rendszer korlátolt elegyedése. Emellett tanulmányoztam a hőmérséklet hatását a poli(2-akrilamido-2-metil-1-propánszulfonsav) gélekre. Munkám során a polimergélek fizikai kémiai tulajdonságait mechanikai, optikai és termikus mérésekkel tanulmányoztam.

Új tudományos eredmények

1. Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propánszulfonsav) [PAMPS] polielektrolit gélek duzzadásfokát és rugalmassági moduluszát vizsgáltam desztillált vízben a hőmérséklet függvényében különböző térhálósági fokú géleken. A hőmérséklet hatását vizsgálva megállapítottam, hogy az RT egységben mért rugalmassági modulusz (G) az egyensúlyi koncentráció (ϕ_e) lineáris függvénye.
2. PAMPS polielektrolit gélek duzzadásfokát és rugalmassági moduluszát vizsgáltam desztillált vízben a térhálópont sűrűség függvényében. Különböző hőmérsékleteken végzett mérések alapján megállapítottam, hogy a rugalmassági modulusz az egyensúlyi koncentráció hatványfüggvényeként adható meg. Az exponens értéke ($m=1,1-1,3$) kisebb a jó oldószerben neutrális gélekre érvényes 2,25-os exponens értéknél, de az elméleti úton levezetett minimális 1,5 értéknél is.
3. N-izopropil-akrilamid [NIPAAm] alapú gélek fázisátalakulási hőmérsékletét széles határok között változtattam. A térháló

kémiai szerkezetét akrilamid [AAm] kopolimerizációjával módosítottam, a NIPAAm alapú gél felhősödési hőmérsékletét 34 °C és 68 °C között tudtam szabályozni. 27 °C-n egyensúlyi duzzadásfokú, különböző összetételű P(NIPAAm-ko-AAm) gélek felhősödési hőmérsékletét a duzzasztószer NaCl tartalmának módosításával 22,5 és 68 °C között módosítottam.

4. Poli(vinil-alkohol) [PVA] gélmátrixba ágyazott poli(metil-vinil-éter) [PMVE] fázisátalakulási hőmérsékletét széles határok között változtattam a duzzasztószer összetételének módosításával. Megállapítottam, hogy a kereskedelmi forgalomban kapható PMVE ($M_w \approx 46000$) 1,5%-os vizes oldatának felhősödési hőmérséklete 35,1 °C. Ezt az értéket tetrabutil-ammónium-bromid (TBAB) segítségével 58 °C-ig emeltem. A duzzasztószerhez NaCl-ot adagolva a felhősödési hőmérsékletet 25 °C-ig csökkentettem.
5. PVA és PNIPAAm gélek egymásba hatoló térhálóinak [IPN] előállítására olyan kétlépcsős, „in situ” módszert dolgoztam ki, amely során időben szétválasztottam a kétféle polimerizációt.

PAMPS és AAm kopolimerek felhasználásával elsőként állítottam elő PVA/P(NIPAAm-ko-AAm) és PVA/P(NIPAAm-ko-AMPS) IPN-eket kétlépcsős módszerrel.

6. Adott hőmérsékleteken az egyensúlyi duzzadásfok beállásáig termosztált PVA/PNIPAAm IPN-ek rugalmassági modulusának a hőmérséklet függvényében történő vizsgálata során megállapítottam, hogy a rugalmassági modulus értéke ugrásszerűen nő a hőmérséklet függvényében a minták makroszkópikus térfogatváltozása nélkül.
7. A duzzadási vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a PNIPAAm kollapszusát kísérő jelentős térfogatcsökkenés PVA/P(NIPAAm-ko-AAm) és PVA/P(NIPAAm-ko-AMPS) IPN-ekben csak csökkent mértékben tapasztalható vagy bizonyos esetekben az IPN-ek hőmérsékletérzékenysége a fázisátalakulási hőmérséklet körüli hőmérséklet tartományban mindvégig pozitív.
8. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) vizsgálatok eredményeként megállapítottam, hogy a PVA/P(NIPAAm-ko-X) interpenetráló térhálókból a P(NIPAAm-ko-X)

fázisátalakulását kísérő entalpiaváltozás a hőmérsékletnek lineáris függvénye. Az általam vizsgált rendszerekben az entalpiaváltozás mértéke nem függ a kopolimer jellegétől és mennyiségétől csak a fázisátalakulás hőmérsékletétől.

9. PVA gélmátrixba ágyazott PMVE és PNIPAAm gélek hangfrekvenciás elektromos árammal történő fűtéssel előidézett fázisátalakulásának vizsgálata során megállapítottam a fázisátalakulás időfüggését a hangfrekvenciás feszültség nagysága, frekvenciája és a jel alakjának függvényében. A hőmérséklet emelkedésével a PNIPAAm gél elektromos ellenállása a gél fázisátalakulási hőmérsékletén ugrásszerűen megnövekszik, ez a tömör, hidrofób, nagy ellenállású bőrreteg kialakulására vezethető vissza.

Az eredmények gyakorlati hasznosítása

Az alapkutatás eredményeinek felhasználásával kifejlesztettem a gélüveget. A gélüveg egy olyan szendvics szerkezetű konstrukció, amely két üveglap, vagy átlátszó műanyag réteg között egy vékony intelligens polimer gélt tartalmaz. Külső megjelenési formájában megtévesztésig hasonlít a kereskedelmi forgalomban lévő síküveghez,

azaz a gél jelenléte nem rontja le az optikai tulajdonságokat. A gélüveg alkalmazkodó képességét az intelligens polimer gél réteg biztosítja. Ennek átlátszóságát nagymértékben befolyásolják olyan környezeti hatások, mint például a hőmérsékletváltozás. A környezet hőmérsékletének változása idézi elő az átlátszó-opálos átmenetet. Megfelelő összetétellel elérhető, hogy erős napsugárzás hatására is megtörténjen az átmenet. Így a gélüvegből készített ablak kényelmes megoldást nyújt az erős, direkt napsugárzás elleni védelemben. A gélüveg alkalmas új típusú kijelző készítésére is. Lehetőség van ugyanis arra, hogy az átlátszó polimer rendszerbe kívánt méretű betűket írjunk, vagy ábrát rajzoljunk. Ezek termikus hatással előhívhatók és eltüntethetők. A gélüveg egy másik típusánál az átlátszó-opálos átmenetet egy elektromos áramkör bekapcsolásával mi magunk idézhetjük elő.



A dolgozat alapjául szolgáló közlemények

- [1] Filipcsei Genovéva, Fehér József, **Szilágyi András**, Gyenes Tamás, Zrínyi Miklós:
Intelligens lágy anyagok
Közgyűlési előadások, **2000.** 3, 1065-1078.

- [2] Zrínyi Miklós, **Szilágyi András**, Filipcsei Genovéva, Fehér József, Szalma József, Móczár Gábor:
Smart gel-glass based on the responsive properties of polymer gels
Polymers for Advanced Technologies, **2001.** 12(9), 501-505.

- [3] Gyenes Tamás, **Szilágyi András**, Lohonyai Tünde, Zrínyi Miklós:
Electrically adjustable thermotropic windows based on polymer gels
Polymers for Advanced Technologies, **2003.** 14(11-12), 757-762.

- [4] **Szilágyi András**, Gyenes Tamás, Filipcsei Genovéva, Zrínyi Miklós:
Thermotropic polymer gels: smart gel glass
Macromolecular Symposia, elfogadva
- [5] **Szilágyi András**, Filipcsei Genovéva, Zrínyi Miklós:
Az intelligens anyag II.
Természet Világa, **2004**. 135(10), 443-446.
- [6] **Szilágyi András**, Zrínyi Miklós:
Temperature induced phase transition of interpenetrating polymer networks composed of poly(vinyl alcohol) and copolymers of N-isopropylacrylamide with acrylamide or 2-acrylamido-2-methylpropyl-sulfonic acid
Polymer, beküldve
- [7] Zrínyi Miklós, Gyenes Tamás, Pajkossy Tamás, **Szilágyi András**, Filipcsei Genovéva, Simon Csabáné, Gács János:
Eljárás elektromosan változtatható fényátersztő-képességű üvegek előállítására
Bejelentett magyar szabadalom P0303390 (Bejelentés napja: **2002**. 10. 07.)
- [8] Zrínyi Miklós, Filipcsei Genovéva, Gács János, Simon Csabáné, **Szilágyi András**:
Termikus hatásra fényátersztését változtató gélüveg
Bejelentett magyar szabadalom P0401071 (Bejelentés napja: **2004**. 06. 01.)
- [9] Zrínyi Miklós, Filipcsei Genovéva, **Szilágyi András**, Simon Csabáné, Gács János:
Termikus vagy elektromos hatásra optikai tulajdonságait változtató kompozit elasztomer és eljárás többrétegű üvegszerkezetben való alkalmazására
Bejelentett magyar szabadalom P0500072 (Bejelentés napja: **2005**. 01. 17.)
- A dolgozat témáját nem érintő egyéb közlemények**
- [10] Filipcsei Genovéva, **Szilágyi András**, Fehér József, Zrínyi Miklós:
Smart magnetic nanocomposite elastomers
Proceedings of the 8th Japan International SAMPE Symposium, **2003**. vol I., 43-46.

- [11] Csetneki Ildikó, Kabai Faix Márta, **Szilágyi András**, Kovács L. Attila, Németh Zoltán, Zrínyi Miklós:
Preparation of magnetic polystyrene latex via miniemulsion polymerization technique
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **2004**, 42(19), 4802-4808.
- [12] **Szilágyi András**, Fetter György, Zrínyi Miklós:
Thermotropic behaviour of the complex liquid crystal system containing 8CB (4-cyano-4'-[n-octylbiphenyl]) and organic ferrofluid
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, közlésre elfogadva
- [13] Varga Zsolt, Filipcsei Genovéva, **Szilágyi András**, Zrínyi Miklós:
Electric and magnetic field-structured smart composites
Macromolecular Symposia, közlésre elfogadva

- [14] Fetter György, **Szilágyi András**, Zrínyi Miklós:
Shear effect on the thermotropic behaviour of the Synperonic(A7)-water system
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, közlésre elfogadva
- [15] Fehér József, **Szilágyi András**, Varga Zsolt, Filipcsei Genovéva, Zrínyi Miklós:
Elektromos térre érzékeny folyadékok és rugalmas anyagok I.
Magyar Kémiai Folyóirat, közlésre elfogadva

Konferencia előadások jegyzéke

- [16] **Szilágyi András**:
Optikai tulajdonságát változtató gélüveg
24. Kémiai Előadói Napok
2001. október 29-31., Szeged
- [17] **Szilágyi András**:
Optikai tulajdonságait elektromos hatásra változtató gélüveg
BME Vegyészmérnöki Kar Doktoráns Konferenciája
2003. november 26., Budapest