

BUDAPESTI MUSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

Fizikai Kémia Tanszék

MTA-BME Lágyszövetek Kutatócsoport

PhD DISSZERTÁCIÓ TÉZISEI

Csetneki Ildikó

Kolloid polimer gélek szerkezetének és tulajdonságainak kapcsolata



Témavezető:

Dr. Zrínyi Miklós

tanszékvezető, egyetemi tanár

MTA-BME Lágyszövetek Kutatócsoport

Budapest

2006

Célkitűzés

Napjainkban a kolloid méretű polimer gélek előállítása és tulajdonságainak vizsgálata mind elméleti, mind gyakorlati szempontból intenzíven tanulmányozott kutatási terület. Élénk érdeklődésre tartanak számot azon multifunkcionális polimer gélek, melyek több speciális tulajdonság összekapcsolása révén környezeti hatásokkal (pl.: hőmérséklet, pH, fény, mágneses és elektromos tér, stb.) szabályozható rendszerek kiépítésére nyújtanak lehetőséget.

Munkám fő célja nyitó-záró mechanizmussal rendelkező, hőmérséklettel, fényel, pH-val szabályozható permeabilitású membrán kifejlesztése, előállítása és modell anyagok transzport tulajdonságainak vizsgálata volt. Ennek érdekében először mágneses tulajdonságú hőmérséklet-, pH- és fényérzékeny nano- és mikroméretű gélgömböket állítottam elő. Ezek a multifunkcionális polimer gélrészecskék mágneses térrel mozgathatóak, méretük az említett környezeti hatásokkal nagymértékben befolyásolhatóak.

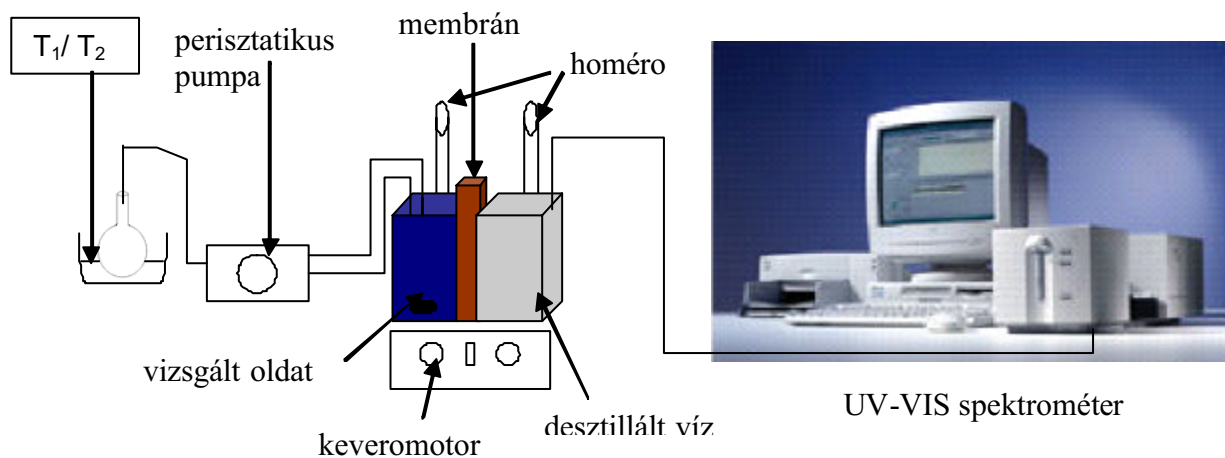
A különböző polimerizációs technikával előállított multifunkcionális gélgömbök felhasználásával állítottam elő a nyitó-záró mechanizmussal rendelkező membránokat. A membrán preparáció az

alábbi elgondolásra épült. Ha a gélkollapszust mutató mágneses gélgömböket egyenletesen diszpergálom egy inert polimer mátrixban, akkor a részecskék a mátrixon belül véletlenszerű elhelyezkedést mutatnak. Ha az elegyet homogén mágneses térbe helyezem, akkor a mágneses gélgömbök a mátrixon belül a térirányába mutató fűzészerű aggregátumokat képeznek. Ezeket a gélgömbökből álló közel párhuzamos csatornákat a mátrix polimer térhálósításával rögzíteni lehet. A pH- és a hőmérséklet megváltoztatásával a fűzészerű aggregátumban lévő gélgömbök térfogata jelentős mértékben változik, ami a membrán permeabilitásának változását idézi elő. A membránban csatornák képződnek, amelyek az oldott molekulák számára átjárhatók.

Céлом volt, az előállított membránok nyitó-záró mechanizmusának és permeabilitásának vizsgálata a környezeti- és a preparációs paraméterek függvényében. Környezetre érzékeny polimerekként poli(N-izopropil-akrilamid) [P(NIPAAm)], poliakrilsav [PAs] és poli(N-izopropil-akrilamid)-ko-spirobenzopiran [P(NIPAAm-ko-SP)], a mágneses tulajdonság hordozójaként szuperparamágneses tulajdonságú magnetit részecskék ill. magnetit részecskéket magába foglaló polisztirol gömbök szolgáltak, míg a membrán mátrix anyaga PVA volt.

Kísérleti módszerek

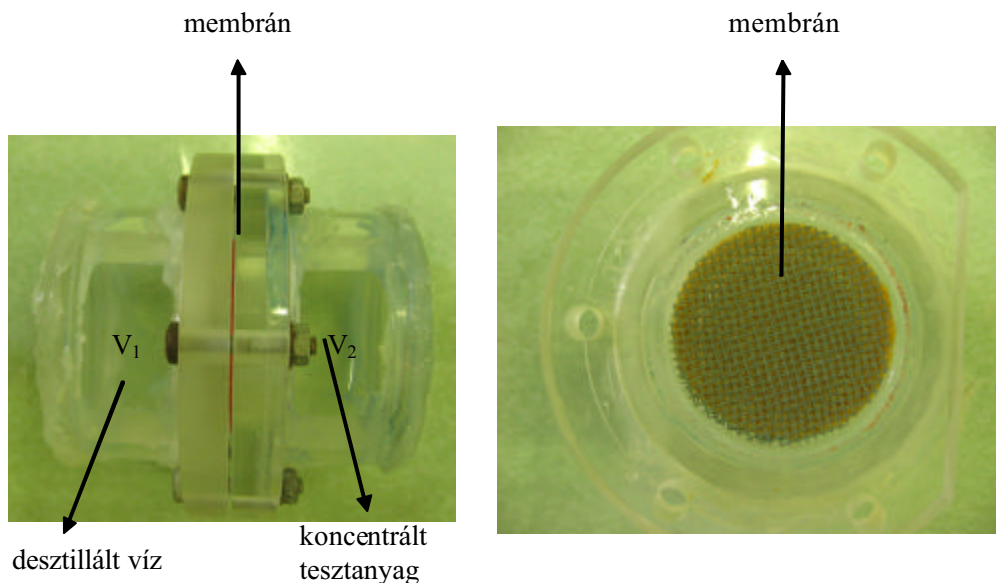
Az előállított, új típusú környezeti paraméterekre érzékeny, nyitó-záró mechanizmussal rendelkező membránok permeabilitásának vizsgálatához UV-VIS spektrofotométert (Agilent 8453) használtam az ábrán is látható kísérleti elrendezésben.



1. ábra: Kísérleti berendezés vázlata

Az átfolyós küvetta és egy perisztatikus pumpa segítségével a koncentráció változását folyamatosan mérni tudtam, a mintavételezést a percnként végezte el a spektrofotométer. A hőmérsékletet fűthető mágneses keverő segítségével, vízfürdővel és jeges vízzel változtattam. A membránt az általam kifejlesztett mintatartóba helyeztem, melynek képe a 2. ábrán látható. Az egymástól membránnal elválasztott térrészek

térfogata $V_1 = 42 \text{ cm}^3$ (mért oldal) és $V_2 = 46 \text{ cm}^3$ (tömény oldatot tartalmazó térrész). A mérések alatt a két térrészt folyamatosan keverttem mágneses keverővel a homogén koncentráció és hőmérséklet eloszlás érdekében.



2. ábra: Anyagtranszport vizsgálatához kifejlesztett mintatartó

Az előállított latex részecskék méretének meghatározásához és a mágneses részecskék jellemzéséhez transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) és pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeket készítettem. Részecskeméret meghatározásához dinamikus fényszóródás (DLS) és kisszögű röntgenszóródási (SAXS) méréseket végeztem. Hőmérsékletérzékeny minták esetében a fázisátalakulási hőmérsékletet pásztázó mikrokcalorimetriás (DSC) mérésekkel határoztam meg.

Új tudományos eredmények

1. 10 nm átlagos átméőju szuperparamágneses tulajdonságú magnetit részecskéket építettem be gömb alakú polisztirol részecskébe miniemulziós polimerizáció alkalmazásával. Az előállított mágneses polisztirol (MPS) latex a magnetit szuperparamágneses tulajdonságát megőrizte. A kolloid méretű mágneses gömbök inhomogén mágneses térrel mozgathatóak, homogén mágneses térben a részecskék a mágneses tér irányába mutató láncszerű aggregátumokat képeznek.
2. Inverz miniemulziós polimerizációval sikeresen állítottam elő negatív hőmérsékletérzékenységű poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPAAm), valamint mágneses poli(N-izopropil-akrilamid) (MPNIPAAm) latexeket.
3. Eljárást dolgoztam ki mag-héj (core-shell) szerkezetű mágneses tulajdonságú és hőmérséklet- valamint pH-érzékeny multifunkcionális latexek előállítására. MPS részecskék (mag) felületére PNIPAAm illetve poliakrilsav (PAs) réteget (héj) alakítottam ki mag-héj polimerizáció alkalmazásával.

4. Homogén mágneses térben az MPS/PNIPAAm részecskékből kialakult, a tér irányába rendezodo láncszeru aggregátumokat poli(vinil-alkohol) mátrixban térhálósítással rögzítve homérsékletérzékeny membránt állítottam elo.
5. Tanulmányozva a membrán áteresztoképességét a környezet homérsékletének függvényében megállapítottam, hogy homérsékletemelés hatására a PNIPAAm fázisátalakulási homérséklete felett a mag-héj szerkezetu gélgömbök térfogata csökken, a kialakított csatornák átjárhatóvá válnak az oldott molekulák számára. A homérsékletet a fázisátalakulási homérséklet alá csökkentve a gélgömbök duzzadnak, a kialakult csatornák bezáródnak. Megállapítottam, hogy a csatornák mérete a homérséklettel szabályozható.
6. Vizsgáltam a membrán áteresztoképességének változását a membrán vastagságának, latex tartalmának, a homérsékletváltozás nagyságának, valamint szárítási folyamatának függvényében. Megállapítottam, hogy a legjobb anyagtranszport folyamatot 1,5 mm vastag, 39V/V% latex tartalmú membránon keresztül értem el. Az időegység alatt átment anyagmennyisége a

homérsékletemelésével not. A szárítás folyamata a nyitó-záró mechanizmust nem befolyásolta, az áteresztőképessége a szárítási folyamat után csökkent.

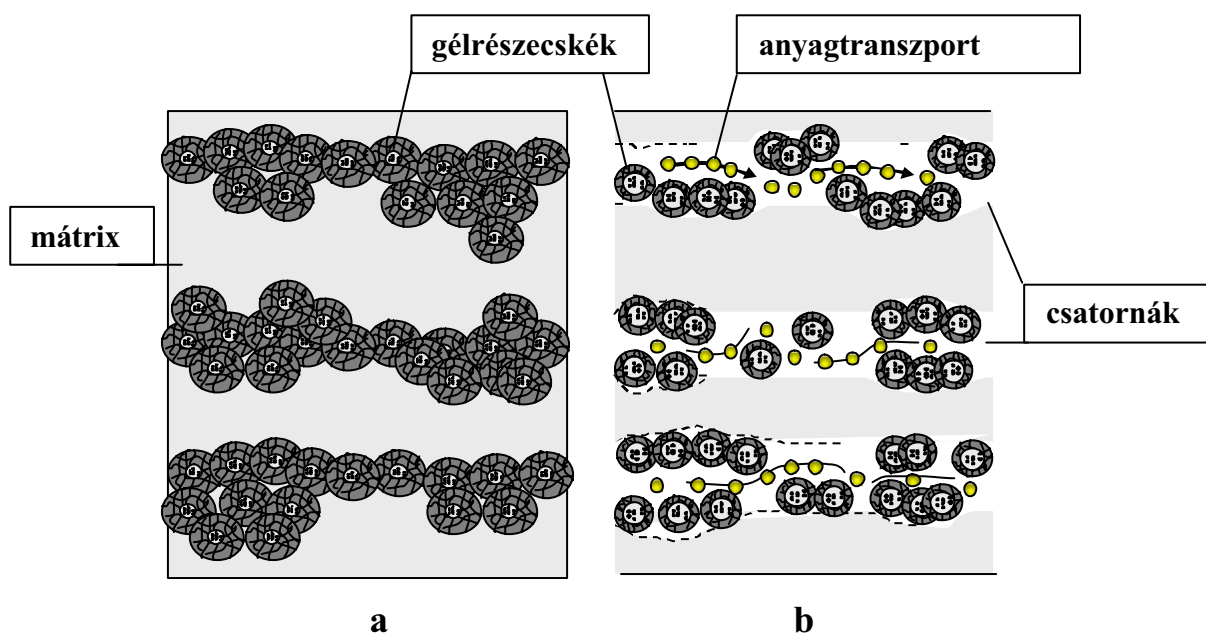
7. Homogén mágneses térben a pH-érzékeny MPS/PAs részecskékből kialakult, a tér irányába mutató láncszeru aggregátumokat poli(vinil-alkohol) mátrixban térhálósítással rögzítve pH-érzékeny membránt állítottam elő.
8. A pH-érzékeny membrán permeabilitásának vizsgálata után megállapítottam, hogy a savas kémhatású oldatban a membránba ágyazott gélgömbök mérete csökken, a membrán áteresztővé válik, míg lúgos pH esetén a kialakult csatornák bezáródnak. Megállapítottam, hogy a csatornák mérete a kémhatás változtatásával szabályozható.
9. Miniemulziós polimerizáció alkalmazásával kolloid méretű új típusú fény- és homérsékletérzékeny poli(N-izopropil-akrilamid)-ko-spirobenzopiran [P(NIPAAm-ko-SP)] latexet állítottam elő. A dinamikus fényszórás mérési eredményekből látható, hogy a részecskék átmérete megvilágítás előtt átlagosan 300 nm, megvilágítás után 170 nm. Térhálósító polimerizáció

alkalmazásával poli(vinil-alkohol) térhálóban rögzítettem a fény- és hőmérsékletérzékeny [P(NIPAAm-ko-SP)] részecskéket. Megállapítottam, hogy a P(NIPAAm-ko-SP) részecskék fényérzékenységüket PVA térhálóba rögzítve is megőrizték.

Lehetséges gyakorlati felhasználás

Az inert polimer mátrixba ágyazott nanométer tartományba eső multifunkcionális gélgömbök mérete környezeti hatásokkal (hőmérséklet, pH) - a gél fizikai és kémiai szerkezetétől függően - széles határok között, pillanatszerűen változtatható. A csatornák pórusmérete a lánc-szerű részecske aggregátumokat felépítő egyedi gélgömbök méretével és azok térfogatváltozásának mértékével szabályozható. A lánc-szerű füzérekbe rendezett gélgömbök fentebb felsorolt hatásokkal előidézett méretváltozása jelenti a membrán nyitó-záró mechanizmusát, amely megteremti a lehetőségét a külső hatásokkal szabályozható hatóanyag leadásnak, valamint az oldatbeli molekulák méret és hidrofóbitás szerinti elválasztásának.

A membrán permeabilitásának megváltoztatásával a membránon keresztüli anyagtranszportot szabályozhatjuk. A membrán transzport tulajdonságainak szabályozása lehetővé teszi a membrán orvos-biológiai felhasználását, mint pl.: gyógyszerhatóanyag leadás szabályozása külső környezeti paraméterek megváltoztatásával. Továbbá számos ipari felhasználás közül említésre érdemes a szelektív megkötés, elválasztás, tisztítás, frakcionálás, áramlásszabályozás, mikroszurés.



3.ábra: Szabályozható permeabilitású membrán működési elve
a) zárt állapotban b) nyitott állapotban

Közlemények jegyzéke

A dolgozat alapjául szolgáló közlemények jegyzéke:

1. **I.Csetneki**, M.Kabai Faix, A.Szilágyi, A.L.Kovács, Z.Németh, M.Zrínyi:
Preparation of magnetic polystyrene latex via miniemulsion polymerization technique
Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, **2004**, 42, 4802-4808. (IF.: 2,773)
2. **I. Csetneki**, G. Filipcsei, M. Zrínyi:
Smart nanocomposite membranes with controllable permeability
Macromolecules, **2006**, 39, 1939. (IF.: 3,898)
3. A. Szilágyi, **I. Csetneki**, G. Filipcsei, M. Zrínyi:
Comparative Study on the Collapse Transition of poly(N-isopropyl acrylamide) Gels and Magnetic poly(N-isopropyl acrylamide) Gels,
Macromolecular Symposia, **2006**, 239, 130-137. (IF.: 0,895)
4. G. Filipcsei, **I.Csetneki**, A. Szilágyi, M. Zrínyi:
Magnetic Field-responsive Smart Polymer Composites
Advances in Polymer Science, közlésre elfogadva, **2006** (IF.: 7,320)
5. M. Zrínyi, **I. Csetneki**, G.Filipcsei, Cs. Simon, J. Gács:
Szabályozható permeabilitású membrán kontrollálható nyitó-záró mechanizmussal (és szelektivitással) P0600038 (Bejelentés napja: **2006.01.18.**)

A dolgozat témáját nem érintő egyéb közlemények:

6. **Csetneki I.**, Filipcsei G., Zrínyi M.:
Polimergélek duzzadásának mechanizmusa, termodinamikája és kinetikája
Magyar Kémiai Folyóirat, **2002**, 108, 3. (IF.: 0,207)

7. T. Hajsz, **I. Csetneki**, G. Filipcsei, M. Zrínyi:
Swelling Kinetics of Anisotropic Filler Loaded PDMS networks
Physical Chemistry Chemical Physics, **2006**, 8, 1-8. (IF.: 2,076)

Konferencia eladások jegyzéke:

1. **Csetneki Ildikó**: Szabályozható permeabilitású membrán kontrollálható nyitó-záró mechanizmussal
Vegyészmérnöki Kar 3. doktoráns konferencia,
2006.02.07.