PhD értekezés tézisei

Kosik Katalin

Fenolok kölcsönhatása módosított hidrogélekkel

Magyar-francia közös témavezetéssel készült PhD értekezés

Témavezetők: László Krisztina

Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, BME, Budapest

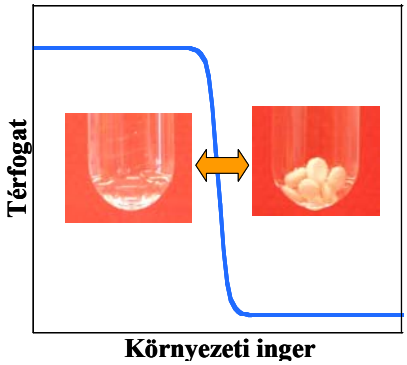
Erik Geissler

Laboratoire de Spectrométrie Physique CNRS UMR 5588, UJF, Grenoble

2007

Célkitűzés

A környezetük változásaira gyorsan reagáló, ahhoz alkalmazkodó ún. reszponzív anyagok napjaink „legforróbb” kutatási témái közé tartoznak. Ezek az anyagok megfelelő külső hatásokra nagymértékű nemlineáris méretváltozással reagálnak, ezért alkalmasak lehetnek a környezetből jövő ingerek érzékelésére képes mikro- és nanoeszközök készítésére (1. ábra).



1. ábra A hidrogélek külső fizikai és kémiai hatásokra nemlineáris méretváltozással reagálhatnak.

A külső hatásokra válaszoló polimer gélek közül legintenzívebben a vizes közegben duzzadó hidrogéleket, közülük is hőmérsékletváltozás hatására elsőrendű fázisátalakulást (VPT) mutató a poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPA) géleket vizsgálják.

Doktori munkám célja olyan új PNIPA kopolimerek előállítása és jellemzése volt, melyek megőrzik az alapgél hőmérséklet-érzékenységét és duzzadási tulajdonságát, ugyanakkor fenolokra érzékenyebbek.

A fenolok kiválasztását több szempont is indokolta. A PNIPA hőmérsékletindukált fázisátmenetében a polimer láncokat körülvevő víz szerkezetének meghatározó szerepe van. A fenolok úgynevezett hidrotrop

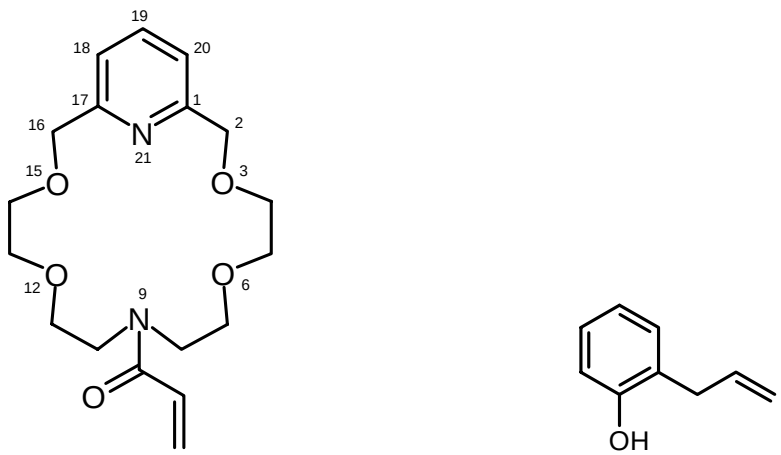
molekulák, melyek a hidrátburok szerkezetét módosító hatásukról ismertek. Vizsgáltam, hogy ezek a molekulák hogyan befolyásolják a fázisátmenet hőmérsékletét.

Nagyon kevés olyan szerves molekula van, amellyel már kis koncentrációban (c_{VPT}) kiváltható a PNIPA kémiailag indukált fázisátmenete. A fenol az ilyen molekulák közé tartozik. Vizsgáltam, hogy ez mennyire tipikus tulajdonsága a fenoloknak.

A fenol már kis koncentrációban kellemetlen ízt és szagot kölcsönöz az ívóvíznek és a víztisztítási eljárások során könnyen képez karcinogén tulajdonságú halogénezett vegyületeket. Vizsgáltam, hogy a PNIPA gél és módosított változatai alkalmasak-e a fenolmolekulák megkötésére, azaz használhatók-e nemkonvencionális szorbensként, fenol szenzorként vagy aktuártorként.

Munkám első lépése volt a módosítatlan PNIPA szisztematikus tanulmányozása polimer–víz és polimer–víz–fenol rendszerekben, a fázisátalakulás mechanizmusa és a közrejátszó termodinamikai tényezők szerepe ugyanis a mai napig nem teljesen tisztázott.

A PNIPA fenolérzékenységét aromás monomerek bevitelével kívántam növelni. Olyan komonomereket kellett találni, ami az aromás csoport mellett a gyökös polimerizációhoz szükséges kettős kötést és hidrofil molekularészt is tartalmaz. A felhasznált két molekula: a N^9-propenoil-3,6,12,15-tetraoxa–9,21-diaza-biciklo [15.3.1] henejkoza-1(21),17,19–trién (CE) és a 2-allilfenol (AP) (2. ábra). A koronaéter esetében az etoxicsoportok és a nitrogén heteroatom, az AP esetében a gyűrűn lévő OH-szubsztituens javította a monomer hidrofilitást.



a) b)

2. ábra N^9-propenoil-3,6,12,15-tetraoxa-9,21-diaza-biciklo [15.3.1] henejkoza-1(21),17,19-trién (CE) (a) és 2-allilfenol (AP) (b) szerkezeti képlete.

Tanulmányozni kívántam az új kopolimerek duzzadási és mechanikai tulajdonságait, valamint a komonomernek a polimer szerkezetére gyakorolt módosító hatását tiszta vizes rendszerben és fenolok jelenlétében. A vizsgált fenolok a hidroxi-benzol (fenol), 1,3-dihidroxi-benzol (rezorcin) és 1,3,5-trihidroxi-benzol (floroglucin) voltak.

A kialakuló anyagi tulajdonságok és kölcsönhatások ismerete – különösen közvetlenül a fázisátalakulási hőmérséklet közelében – kulcskérdés a VPT-n alapuló eszközök, illetve eljárások szempontjából.

Kísérleti módszerek

Egyensúlyi duzzadási és fenolfelvétel méréseket, pásztázó- (DSC) és izoterm mikrokalorimetriás (MicroDSC III, Setaram) vizsgálatokat, továbbá dinamikus fényszórási (DLS, ALV DLS/SLS 5022F), kisszögű röntgen- (SAXS, ESRF, Grenoble) és neutronszórási (SANS, ILL, Grenoble) méréseket végeztem. A gélek mechanikai tulajdonságainak jellemzésére meghatároztam a rugalmassági moduluszokat.

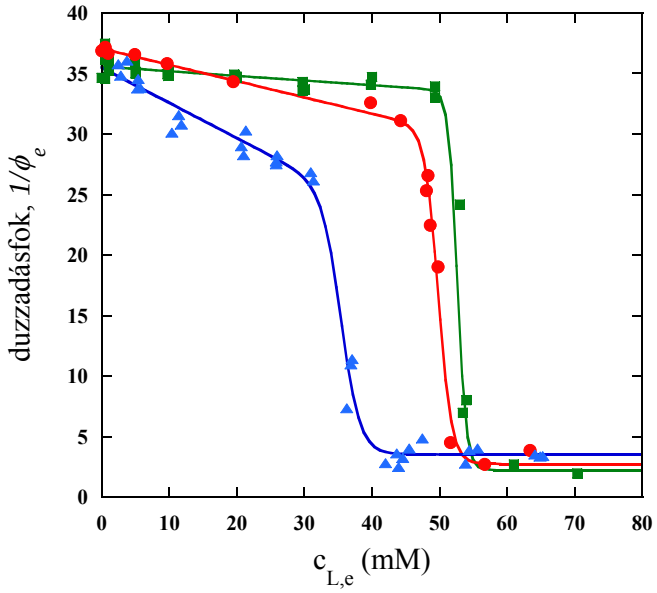
Új tudományos eredmények

1. Az irodalomban eddig le nem írt random kopolimereket állítottam elő N-izopropil-akrilamid (NIPA) monomer és N^9-propenoil-3,6,12,15-tetraoxa-9,21-diaza-biciklo [15.3.1] henejkoza-1(21),17,19-trién (CE) illetve 2-allilfenol (AP) komonomer vizes közegű kémiailag iniciált gyökös polimerizációjával. A poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPA) gélbe való beépítési lehetőségnek a komonomerek oldhatósága szab határt. A [monomer]/[komonomer] arány a PNIPA/CE gélben 10, PNIPA/AP gélben 60 volt. A [monomer]/[térhálósító] arány mindkét esetben ~150.

2. A kopolimerizáció hatására módosulnak a gél tulajdonságai. Biner kopolimer–víz rendszerek vizsgálata során megállapítottam, hogy a PNIPA/AP gélek jobban, a PNIPA/CE gélek pedig kevésbé duzzadnak, mint a hasonló [monomer]/[térhálósító] arányú PNIPA gél, az aromás komonomerek eltérő hidrofilitása miatt. A kopolimerizáció következtében a fázisátalakulási hőmérséklet (T_{VPT}) csökken: $T_{VPT,PNIPA}$ = 33,6 °C; $T_{VPT,PNIPA/CE}$ = 25,9 °C; $T_{VPT,\ PNIPA/AP}$ = 32,6 °C. A fázisátmenet endoterm hőeffektusa a PNIPA gélhez képest (6,5 kJ/mol) PNIPA/CE esetén kismértékben csökken (5,5 kJ/mol), míg PNIPA/AP esetén kismértékben növekszik (7,2 kJ/mol).

3. PNIPA–víz–fenol, PNIPA/CE–víz–fenol és PNIPA/AP–víz–fenol terner rendszerek vizsgálatával megállapítottam, hogy a fenol, rezorcin és floroglucin a koncentrációjától és az OH-csoportok számától függően

csökkenti a fázisátalakulás hőmérsékletét. Adott hőmérsékleten tehát a fázisátalakulás az OH-szubsztitúciótól függő koncentrációnál (c_{VPT}) megy végbe. Megállapítottam, hogy 20 °C-on PNIPA gélen a fázisátmenet fenol esetén ~53 mM, rezorcin esetén ~50 mM, floroglucin esetén ~35 mM koncentrációnál következik be (3. ábra).

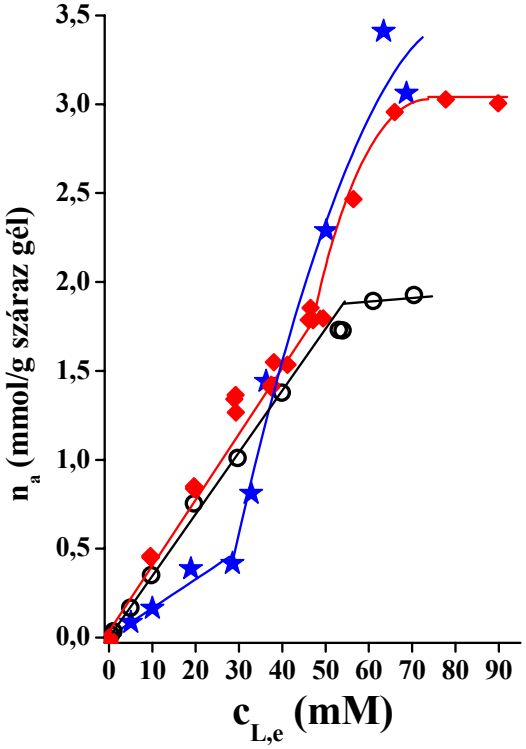


3. ábra PNIPA gél ([monomer]/[térhálósító] = 150) egyensúlyi duzzadásfokának ($1/\phi_e$) koncentráció függése 20 °C-on vizes (■) fenol, (●) rezorcin és (▲) floroglucin oldatokban. Az éles csökkenés a duzzadásfokban a fenolban lévő OH-csoportok számától függően különböző koncentrációknál (c_{VPT}) következik be.

A kopolimerizáció megnöveli a gélek fenolérzékenységét. A fázisátalakulási koncentráció csökken, PNIPA/CE ill. PNIPA/AP esetén 20 °C-on ~30 mM, illetve ~48 mM.

Az endoterm hőeffektus nagysága, a módosítatlan PNIPA gélhez hasonlóan, a fenol koncentrációtól és a fenolos OH-csoportok számától függ.

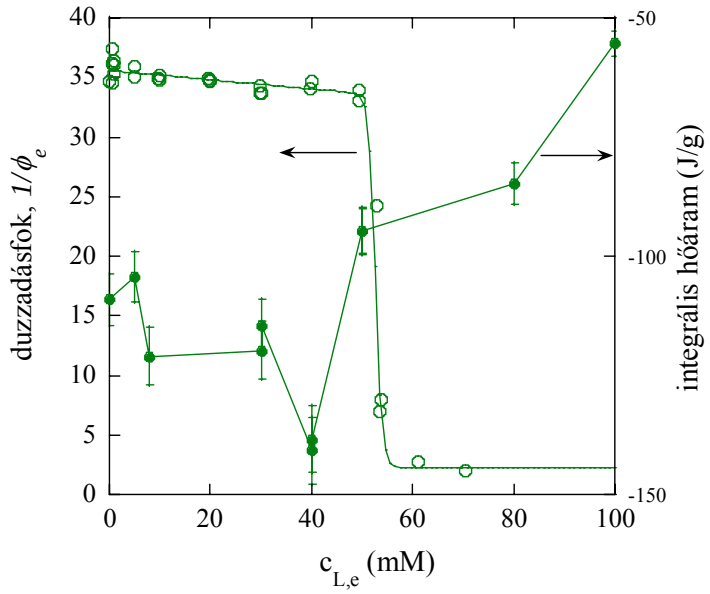
4. A fenol szorpciós izotermája c_{VPT} alatti tartományban valamennyi vizsgált gélen Henry-típusú. A c_{VPT} felett a PNIPA gél izotermája telítésbe hajlik (4. ábra, ○ izoterma).



4. ábra PNIPA/CE (★), PNIPA/AP (◆) és PNIPA ([NIPA]/[BIS]=150) gélek (○) fenol felvétele a szabad folyadékfázis egyensúlyi koncentrációjának függvényében (T = 20 °C).

Megállapítottam, hogy a PNIPA 1 g száraz gélre vonatkoztatva maximálisan 180 mg fenolt, 120 mg rezorcint, illetve 90 mg floroglucint köt meg. A kopolimerek esetén – az aromás gyűrű és a fenolmolekula között létrejövő π–π kölcsönhatás eredményeként – a fázisátalakulási koncentráció felett újabb szorpciós lépcső alakul ki (4. ábra, ◆, ★ izotermák). 70 mM egyensúlyi koncentrációnál 20 °C-on a PNIPA/CE 75%-kal, a PNIPA/AP kb. 60%-kal több fenolt köt meg, mint a hasonló térhálósűrűségű PNIPA gél.

5. Vizsgáltam a fenolmolekulák gélfázisbeli eloszlását 20 °C-on a c_{VPT} alatti tartományban. Igazoltam, hogy kopolimer géleken a fenolmolekulák már a c_{VPT} alatti tartományban feldúsulnak. PNIPA–víz–fenol neutronszórási és izoterm mikrokalorimetriás vizsgálatával kísérletileg igazoltam, hogy a fenol és a gél között csak kevéssel a fázisátalakulási koncentráció alatt alakul ki közvetlen kölcsönhatás (5. ábra).



5. ábra PNIPA gél ([monomer]/[térhálósító] = 150) egyensúlyi duzzadásfokának és elegyedési hőjének koncentráció-függése 20 °C-on fenololdatban. A duzzadási görbe alapján a fázisátalakulás c_{VPT}= 53 mM-nál következik be, izoterm mikrokalorimetriás mérések alapján a kölcsönhatási hők eredője már ~40 mM-nál ugrásszerűen megváltozik.

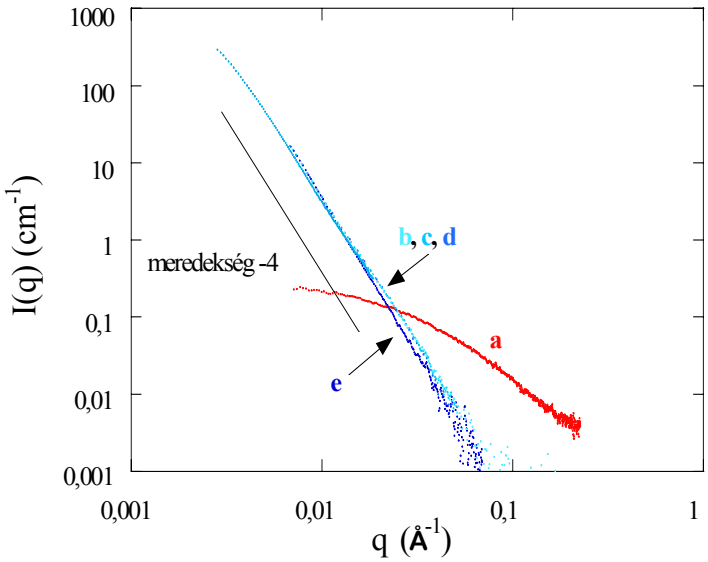
44 mM-nál a fenolmolekulák egyharmada a lánc közelében rendeződik. Modellszámítások alapján megállapítottam, hogy a Flory-Huggins elmélet másodrendű χ_1 kölcsönhatási paramétere független a fenolkoncentrációtól és az OH-csoportok számától, míg a harmadrendű χ_2 paraméter növekszik a fenolok koncentrációjával és az OH-csoportok számával.

6. Megállapítottam, hogy a gélek szabályos rendezettséget mutatnak. A rendezett egységek közötti távolság 10-12 Å a gélek oldalláncainak, azaz az

izopropil-csoportok távolságával azonosítható. Ezt a távolságot a hőmérséklet, a fenolok jelenléte és a komonomer jellege nem befolyásolja.

A vízben duzzasztott kopolimerekben a PNIPÁ-val ellentétben, duzzadt állapotban is találhatók nagyobb klaszterek. 40 mM fenol jelenlétében a duzzadt állapotú PNIPA/CE gélben a klaszterek sugara ~200 Å-nek, PNIPA/AP gélben ~150 Å és ~800 Å-nek adódott. Ez utóbbi esetén T_{VPT} felett a gyakorlatilag monodiszperz klaszterek sugara ~800 Å.

7. Megállapítottam, hogy a PNIPA gél hőmérsékletindukált fázisátalakulása két jelentősen eltérő időállandójú folyamatból áll. Az első, termodinamikailag kontrollált lépésben a hidrofób kölcsönhatással kapcsolódó oldószer kipréselődik a polimer láncok közül. A második lépés kinetikusan kontrollált. A mozgásukban korlátozott láncok relaxációja igen lassú (6. ábra).



6. ábra PNIPA gél ([monomer]/[térhálósító] = 150) SAXS görbéi.
A 25 °C-on duzzasztott gél válaszjelét az „a” görbe mutatja. A minta hőmérsékletét 40 °C-ra emelve 1000 s múlva a SAXS válasz az adott reprezentációban egyenes (b), melynek meredeksége –3,7. A 2000 s és 4000 s múlva mért adatsor (c és d) meredeksége egybeesik (b)-vel. A 30000 s után meghatározható –4 meredekség (e) azt jelzi, hogy a szórás ekkor már sima felületről történik.

T_{VPT} felett a kopolimerek a PNIPÁ-nál gyorsabban zsugorodnak, mert a kopolimerizációval létrehozott inhomogenitások megkönnyítik a gélkollapszust.

Alkalmazási lehetőségek

A gélkollapszus felhasználható környezeti vízmintákban lévő szerves szennyezők, így (poli)aromás szénhidrogének (PAH), klórozott szénhidrogének valamint egészségre káros nehézfémionok megkötésére, ill. dúsítására. A PNIPA–víz, ill. a NIPA–alapú hidrogélek és a fenolok kölcsönhatásának pontos feltárása közelebb visz a hidrogél–szennyezőanyag szabályozott megkötésének, ill. leadásának megértéséhez, a fázisátalakulási hőmérséklet külső koncentrációval történő hangolhatóságához.

A kopolimerizációval nagyobb fenolérzékenységű és fenolmegkötő kapacitással rendelkező géleket állítottam elő, melyek alkalmasak lehetnek nemkonvencionális szorbensnek, illetve szenzorok vagy aktuátorok kialakítására.

A PhD értekezéssel kapcsolatos közlemények

Publikációk:

Könyvrészlet:

1. László K., **Kosik K.**, Wilk E., Geissler E.: Interaction of phenolic pollutants with PNIPA. *Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science*, NATO ASI series. JP Blitz, VM Gun'ko (Eds)., Springer **2006**, 393-402.

Folyóiratcikkek:

2. László K., **Kosik K.**, Filipcsei G., Zrínyi M.: Interaction of non-ionic hydrogels with weak aromatic acids. *Macromolecular Symposia* **2003**, *200*, 181-190. *IF=0,895*

3. **Kosik K.**, Geissler E., Zrínyi M., László K.: Interaction of non-ionic hydrogels with small aromatic molecules. *Polymers for Advanced Technologies* **2003**, *14*, 1-5. *IF=0,982*

4. László K., **Kosik K.**, Rochas C., Geissler E.: Phase transition in poly(N-isopropyl-acrylamide) hydrogels induced by phenols. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7771-7776. *IF=3,621*

5. László K., **Kosik K.,** Geissler E.: High-sensitivity isothermal and scanning microcalorimetry in PNIPA hydrogels around the volume phase transition. *Macromolecules* **2004**, *37*, 10067-10072. *IF=3,898*

6. László K., **Kosik K.**, Wilk E., Geissler E.: Hidrotrop molekulák kölcsönhatása környezeti hatásokra érzékeny hidrogéllel. *Olaj Szappan Kozmetika* **2006**, *55,* 81-85.

7. **Kosik K.**, Wilk E., Geissler E., László K.: Distribution of phenols in thermoresponsive hydrogels, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2141-2147. *IF=3,898*

8. Geissler E., **Kosik K.**, Fluerasu A., Moussaïd A., László K.: X-ray Photon Correlation Spectroscopy of Dynamics in Thermosensitive Gels, *Macromolecular Symposia* **2007**, *256,* 73-79. *IF=0,73*

9. **Kosik K**., Wilk E., Geissler E., László K.: Interaction of phenols with thermo-responsive hydrogels. *Colloids and Surfaces A.* **2007**, nyomdában, doi:10.1016/j.colsurfa.2007.07.022.

10. László K., **Kosik K.**, Wilk E., Geissler E.: Influence of a crown ether co-monomer on the temperature induced phase transition of poly(N-isopropyl acrylamide) hydrogel, *J. Phys. Chem., benyújtva.*

Konferenciarészvétel:

Előadások:

1. **Kosik K.**[*]: Nemionos hidrogélek kölcsönhatása aromás gyenge savakkal. MTA Műanyag Munkabizottság Ülése, 2003. április 28. Budapest

[*] Az előadó személyét aláhúzással jelöltem.

2. László K., **Kosik K**., Rochas C., Geissler E.: Interaction of Aromatic Pollutants with Poly(NIPA) Hydrogels. 11th International Conference on Surface and Colloid Science, September 15-19, 2003, Iguassu Falls, Brasil. Book of Abstracts p. 187

3. Geissler E., Hecht A. M., Horkay F., László K., **Kosik K.**, Morfin I.: Light, small angle neutron and X-ray scattering from gels. GelSympo2003, 5th Gel Symposium Polymer Gels: Fundamentals and Nano-fabrications. November 17-21, 2003 Kashiwa, Japan. CD ROM of Extended Abstracts I-18

4. László K., **Kosik K.**, Geissler E.: Poly(NIPA) hydrogels as potential environmental phenol scavengers. 3rd International Conference Interfaces against Pollution (IAP), May 24-27, 2004, Jülich, Germany. Book of Abstracts, K6

5. **Kosik K**., Geissler E., László K.: Poly(NIPA) hydrogels for potential phenol control in water management. 9th International Symposium on Particle Size Analyses, Environmental Protection and Powder Technology (PORANAL2004), September 5-7, 2004, Balatonüred, Hungary, Book of Abstracts p.55, CD ROM of Extended Abstracts L22.

6. **Kosik K.**, Rochas C., László K., Geissler E.: Compétition entre l'eau et les molécules aromatiques dans des hydrogels thermosensibles, Clips de Physique, January 19, 2005, Grenoble, France

7. László K., **Kosik K.**, Geissler E.: Microcalorimetry and scattering in PNIPA hydrogels near the volume phase transition. 229th ACS National Meeting, Division of colloid and surface chemistry, March 13-17, 2005, San Diego, CA, USA. Abstracts of papers of the ACS 229: U743-U743 601 (2005)

8. László K., **Kosik K**., Wilk E., Geissler E.: Microcalorimetry and scattering in binary and ternary PNIPA systems near the volume phase transition. 79th ACS Colloid and Surface Science Symposium, Clarkson University and Center for Advanced Materials Processing (CAMP), Potsdam, NY, June 12-15, 2005

9. László K., **Kosik K.**, Wilk E., Geissler E.: Interaction of phenolic pollutants with PNIPA hydrogels. NATO Advanced research workshop, Kiev, Ukraine. September 14-17, 2005. Book of Abstracts p.30.

10. László K., **Kosik K.**, Wilk E., Geissler E.: Kémiailag indukált fázisátalakulás PNIPA hidrogélekben – szabályozható hatóanyagleadás. Újdonságok a kozmetikai iparban és tudományban, 2005. október 22, Budapest

11. **Kosik K.**: Aromás molekulák kölcsönhatása peptidkötést tartalmazó hidrogéllel. 3. Doktoráns Konferencia, 2006. február 7., Budapest

12. Geissler E., Fluerasu A., Moussaïd A., **Kosik K.**, László K.: DLS and XPCS in Thermosensitive Gels. Dynamical phenomena in Soft Matter, ESRF User Meeting, February 8-9, 2006, Grenoble, France, Book of Abstracts p.9.

13. **Kosik K.**: Aromás molekulák kölcsönhatása peptidkötést tartalmazó hidrogéllel. Innovatív oktatás és kutatás a Műegyetemen - Ipari Nyílt Nap, 2006. február 28., Budapest

14. László K., **Kosik K.**, Wilk E., Geissler E.: Interaction of phenols with PNIPA hydrogels. 231st ACS National Meeting Polymer Session, March 26-30, 2006, Atlanta, USA

15. Geissler E., **Kosik K**., Fluerasu A., Moussaïd A., László K.: Light and X-ray Photon Correlation Spectroscopy of Dynamics in Thermosensitive Gels. Polymer Networks Group conference 2006, September 3-7, 2006, Sheffield, England

16. **Kosik K.**, Wilk E., Geissler E., László K.: Interaction of phenols with PNIPA hydrogel. Polymer Networks Group conference 2006, September 3-7, 2006, Sheffield, England

17. László K., **Kosik K.**, Wilk E., Geissler E.: Phenol induced phase transition in PNIPA hydrogel. 20th ECIS-18th ECIC Conference, September 17-22, 2006, Budapest, Book of Abstracts p.71

18. László K., **Kosik K.**, Wilk E.: Hidrogélek. Új trendek és alapanyagok a kozmetikában (New trends and ingredients in the cosmetics), 2006. november 10, Budapest

Poszterek:

19. **Kosik K.**, László K.: Controlled drug release with hydrogels, 5th International Congress on Cosmetics and Household Chemicals, April 17-19, 2002, Budapest, Hungary, Book of Abstracts p.66

20. László K., **Kosik K.**: Partitioning of phenols in temperature sensitive hydrogels. 2nd International Conference Interfaces against Pollution (IAP), May 27-30, 2002, Lillafüred, Hungary, Book of Abstracts, p. 132

21. László K., **Kosik K.**, Filipcsei G., Zrínyi M.: Interaction of non-ionic hydrogels with weak aromatic acids. Polymer Networks Group Meeting, September 2-6, 2002, Autrans, France

22. László K., **Kosik K.**, Filipcsei G., Zrínyi M.: Interaction of non-ionic hydrogels with small aromatic molecules. 8th Conference on Colloid Chemistry, September 18-20, 2002, Keszthely, Hungary. Book of Abstracts P65.

23. **Kosik K.**, Geissler E., László K.: Swelling of polyNipa hydrogels in phenolic solutions. 1st Zsigmondy Colloquium of the German Colloid Society, April 1-2, 2004 Mainz, Germany. Book of Abstracts p. 44.

24. László K., **Kosik K.**, Geissler E.: Phenol induced volume transition in PNIPA hydrogels, 17th Polymer Networks Group Meeting, August 15-19, 2004, Bethesda, MD, USA Book of Abstracts P52.

25. **Kosik K.**, László K., Geissler E., Fluerasu A., Moussaïd A.: X-ray Photon Correlation Spectroscopy of Dynamics in Thermosensitive Gels. ILL Soft Matter User Meeting, November 22 - 24, 2006, Grenoble, France Book of Abstracts P7.