Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Fizikai Kémia Tanszék
MTA-BME Lágy Anyagok Laboratóriuma

HŐMÉRSÉKLETÉRZÉKENY POLIMER GÉLEK – AZ ELMÉLETTŐL A GYAKORLATI ALKALMAZÁSIG

PhD értekezés

Készítette:
Szilágyi András

Témavezető:
Dr. Zrínyi Miklós
tanszékvezető, egyetemi tanár

Budapest
2005

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Zrínyi Miklós tanszékvezető professzornak, hogy kutatócsoportjában lehetővé tette PhD disszertációm elkészítését. Köszönöm munkám során nyújtott szakmai irányítását és az általa nyújtott segítséget.

Köszönetet szeretnék mondani Dr. Filipcsei Genovévának, Dr. Soós Jánosnak, Dr. Kabainé Faix Mártának, Dr. László Krisztinának a kísérleti munka kivitelezésében, a mérési eredmények kiértékelésében nyújtott szakmai segítségükért.

Köszönettel tartozom Dr. Fehér Józsefnek, Gyenes Tamás és Varga Zsolt Tamás doktoránsoknak, Lohonyai Tündének és Simon Elzának a kísérleti munkában nyújtott segítségért. Az MTA-BME Lágy Anyagok Laboratóriuma és a BME Fizikai Kémia Tanszék összes dolgozójának, akik segítették PhD munkám előrehaladását.

Köszönöm szüleimnek, hogy munkám során mindig biztattak és lelki támaszt nyújtottak.

Végezetül köszönet illeti a Vegyészmérnöki Kar Varga József Alapítványát, amelynek ösztöndíjai lehetővé tették részvételemet a PhD képzésben.

Jelölések jegyzéke ... 4
BEVEZETÉS ... 6
1. ELMÉLETI ÁTTEKINTÉS ... 8
1.1. Gélek fogalma ... 8
1.2. Polimer gélek ... 9
1.2.1. Fizikai polimer gélek ... 9
1.2.2. Kémiai polimer gélek ... 11
1.2.3. Egymásba hatoló térhálók (IPN) ... 12
1.3. Biner rendszerek korlátolt elegyedése ... 13
1.3.1. Korlátolt elegyedés kismolekulájú folyadék-folyadék rendszerekben ... 14
1.3.2. Alsó- és felső kritikus szételegyedési hőmérsékletek megjelenésének termodinamikai feltételei ... 17
1.3.3. Korlátolt elegyedés polimeroldatokban ... 19
1.4. A polimer gélek duzzadása, a duzzadás termodinamikai jellemzése ... 22
1.4.1. A gélkollapszus termodinamikája ... 25
1.5. A polimer gélek rugalmassága ... 29
1.6. A polimer gélek mechanikai tulajdonságainak vizsgálata a skálatörvények alapján ... 34
1.6.1. A polimer molekulák láncvégtávolsága ... 34
1.6.2. A kizárt térfogat effektus hatás ... 35
1.6.3. A skálaelmélet alkalmazása polimer gélekre ... 36
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS ... 39
2.1. A poli(N-izopropil-akrilamid) polimeroldat és gél fázisátalakulását befolyásoló tényezők ... 39
2.1.1. A kopolimerizáció hatása ... 41
2.1.2. Az elektrolitok hatása ... 41
2.1.3. Az oldószerek hatása ... 42
2.1.4. A polimerek hatása ... 43
2.2. Optikai tulajdonságaikat elektromos hatásra változtató üvegek ... 44
2.2.1. Elektrokróm rendszerek ... 44
2.2.2. Polimer mátrixban diszpergált folyadékkristályos rendszerek (PDLC-k) ... 46
2.2.3. „Suspended Particle Devices” (SPD) ... 48
2.3. Termotróp anyagokat tartalmazó „intelligens üvegek” ... 49

3. CÉLKITŰZÉS ... 52
4. KÍSÉRLETI RÉSZ ... 53
4.1. Felhasznált anyagok ... 53
4.2. Polimer gélek előállítása ... 53
4.2.1. Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propánszulfonsav) alapú gélek előállítása ... 53
4.2.2. Poli(N-izopropil-akrilamid-co-akrilamid) gélek előállítása ... 54
4.2.3. Poli(vinil-alkohol) alapvázú semi-IPN-ek előállítása ... 54
4.2.4. Poli(vinil-alkohol) és poli(N-izopropil-akrilamid-co-X) IPN-ek előállítása ... 55
4.3. Mérési módszerek ... 56
4.3.1. Az egyensúlyi összetétel meghatározása ... 56
4.3.2. A rugalmassági modulusz mérése ... 57
4.3.3. A felhősödési hőmérséklet meghatározása ... 58
4.3.4. A polimer gélek termoanalitikai vizsgálata ... 58
4.3.5. Elektromos árammal fűtött polimer gélek vizsgálata ... 59
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK ... 61
5.1 A PAMPS gél hőmérsékletérzékeny tulajdonságainak vizsgálata ... 61
5.1.1. A Huggins-féle kölcsönhatási paraméter szerepe ... 64
5.1.2. A hálóláncok polimerizációfokának hatása (gélhomológok) ... 65
5.2. A PNIPAAm és a P(NIPAAm-co-AAm) gélek fázisátalakulási hőmérsékletének befolyásolása ... 67
5.2.1. A fázisátalakulási hőmérséklet meghatározása optikai módszerrel ... 67
5.2.2. A PNIPAAm és a P(NIPAAm-co-AAm) gélek fázisátalakulási hőmérsékletének módosítása ... 69
5.3. A fázisátalakulási hőmérséklet befolyásolása a PVA/PMVE semi-IPN-ben ... 75
5.4. A PVA/PNIPAAm IPN-ek mechanikai tulajdonságainak vizsgálata ... 79
5.4.1. Egymásba hatoló térhálók (IPN) előállítása ... 79
5.4.2. A PVA/PNIPAAm IPN-ek duzzadásfokának vizsgálata ... 80
5.4.3. A PVA/PNIPAAm IPN-ek rugalmassági modulusza ... 82
5.5. A PVA/P(NIPAAm-co-X) IPN-ek vizsgálata ... 85
5.5.1. A PVA/P(NIPAAm-co-X) IPN-ek előállítása ... 85
5.5.2. A PVA/P(NIPAAm-co-X) IPN-ek tulajdonságainak vizsgálata mikroDSC-vel ... 86
5.5.3. A PVA/P(NIPAAm-co-X) IPN-ek felhősödési hőmérsékletének mérése ... 89
5.5.4. A PVA/P(NIPAAm-co-X) IPN-ek duzzadásfokának vizsgálata ... 90

5.6. Joule-hővel előidézett fázisátalakulás vizsgálata ... 92
5.6.1. A kapcsolási idő ... 95
5.6.2. A mérési eredmények összefoglalása ... 97
5.7. Optikai tulajdonságaikat változtató gélüvegek ... 100
5.7.1. A gélüvegek összehasonlítása ... 102
5.7.2. Az elektromosan kapcsolható gélüveg ... 103
5.7.3. Az elektromosan kapcsolható gélüveg üzemeltetési költsége ... 105
ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK (PhD TÉZISPONTOK) ... 107
KÖZLEMÉNY JEGYZÉKE ... 109
ANGOL NYELVŰ ÖSSZEFOGLALÓ ... 112
IRODALOMJEGYZÉK ... 116

Jelölések jegyzéke

a_s	térfogat nélküli szegmens hossza
A_s	kiindulási keresztmetszet
c	analitikai koncentráció
E	Young-modulusz
f	erő
G	rugalmassági (nyíró) modulusz
G_{el}	deformációval kapcsolatos szabadentalpia
G_{mix}	elegyedéssel kapcsolatos szabadentalpia
G_{tot}	gél szabadentalpiája
ΔH_1	differenciális elegyedési hő
ΔH_{VPT}	fázisátalakulás entalpiaváltozása
k_B	Boltzmann állandó
LCST	alsó kritikus szételegyedési hőmérséklet (Lower Critical Solution Temperature)
N	polimer polimerizációfoka
q_m	tömeg duzzadásfok
q_r	relatív duzzadásfok
R	egyetemes gázállandó
R_0	polimer lánc láncvégtávolsága
s_{konf}	polimer lánc konformációs entrópiája
T	termodinamikai hőmérséklet
T_c	kritikus hőmérséklet
T_f	felhősödési hőmérséklet
T_{VPT}	fázisátalakulási hőmérséklet
UCST	felső kritikus szételegyedési hőmérséklet (Upper Critical Solution Temperature)
$\overline{V}_1$	duzzasztószer parciális moláris térfogata
W	kicserélődési energia
x	móltört
$x_{2,c}$	kritikus összetétel

$x_{2,e}$	egyensúlyi összetétel
Y	átmenő fény relatív intenzitása
δ	gél szerkezeti sajátságaira jellemző paraméter
$\Delta_e G_m$	moláris elegyedési szabadentalpia
ΔS_1	parciális moláris entrópia
$\Delta\mu_1$	duzzasztószer kémiai potenciáljának változása
$\Delta\mu_{1,el}$	duzzasztószer kémiai potenciáljának változása, a deformációval kapcsolatos tag
$\Delta\mu_{1,mix}$	duzzasztószer kémiai potenciáljának változása, az elegyedéssel kapcsolatos tag
ε	relatív méretváltozás
λ	deformáció arány
ν	kizárt térfogat exponens
ν^*	száraz térhálót felépítő hálóláncok koncentrációja
σ_N	nominális feszültség
υ^*	hálóláncok koncentrációja
τ	hőmérséklet változása a cella belsejében
ϕ	polimer térfogati törtje, polimer koncentrációja
ϕ_e	egyensúlyi polimer koncentráció
ϕ^*	egyetlen gombolyag belsejében kialakuló átlagos koncentráció
χ	Huggins-féle kölcsönhatási paraméter
π_n	hálóláncok ozmózisnyomása
Ψ	gél szerkezeti sajátságaira jellemző paraméter
ω	duzzadási nyomás

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.

A kutatások elsődleges célja olyan szintetikus anyagi rendszerek tervezése, előállítása és tulajdonságainak vizsgálata, amelyek a felhasználó számára előnyösen képesek reagálni a környezetükből származó fizikai és/vagy kémiai hatásokra [1-3]. Számos anyagtudománnyal foglalkozó szakember figyelme fordult a polimer gélek felé [4-12].

A polimer gélek 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 [4]. 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.

Azokat a polimer géleket, amelyek közvetlen környezetük fizikai vagy kémiai állapotának egy vagy több jellemzőjét érzékelik, e jeleket feldolgozzák, majd pedig ezekre állapotuk jelentős megváltoztatásával, egyértelmű és gyors választ adnak „intelligens” géleknek nevezzük [1].

Ezen polimer gélek 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 [8-16].

A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyészmérnöki Karának Fizikai Kémia Tanszékén, az MTA-BME Lágy Anyagok Laboratóriumában régóta folynak tudományos kutatások multifunkcionális polimer gélekkel. A kutatási témák jelentős részét képezik azok a polimer gélek, amelyeknél a hőmérséklet hatására megfordítható, nagy térfogatváltozással járó fázisátmenet következik be.

A gélkutatások egyik legnépszerűbb anyaga az N-izopropil-akrilamid [17]. A poli(N-izopropil-akrilamid) bázisú gélek negatív hőmérsékletérzékenységet mutatnak. A gél kollapszusa a hőmérséklet növelésének hatására következik be a gél szerkezetétől, összetételétől függő kritikus hőmérsékleten. A jelenséget a poli(N-izopropil-akrilamid) gélben a nagymértékű térfogatváltozás mellett az optikai tulajdonságok szignifikáns módosulása is kíséri.

Az értekezés anyagának zömét az a munka teszi ki, melyben különböző összetételű és közegű poli(N-izopropil-akrilamid) bázisú géleket és interpenetrációs struktúrákat állítottam elő. Vizsgáltam a gélkollapszussal kapcsolatos térfogatváltozást és nagyságának befolyásolását úgy, hogy közben a kedvező hőmérsékletérzékeny optikai tulajdonságok ne változzanak. Törekedtem olyan alternatív gélrendszerek előállítására is, ahol a 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 vizsgáltam az említett gélrendszerek mechanikai, optikai és termikus tulajdonságait.

A fizikai kémiai jelenség megismerésén kívül célom volt egy olyan szendvics szerkezetű konstrukció (gélüveg) kialakítása, amely két üveglap, vagy átlátszó műanyag réteg között egy vékony polimer gélt tartalmaz. Ez külső megjelenési formájában megtévesztésig hasonlít a kereskedelmi forgalomban lévő síküveghez, azonban a környezet hőmérsékletének megváltozására reagálva nagymértékben változik fény- ill. hőáteresztő képessége. A megfelelő szerkezet kialakítása mellett a természetes napsugárzás és az elektromos fűtés hatására optikai tulajdonságaikat változtató gélüvegeket tanulmányoztam.

Értekezésemet egy általános elméleti bevezetővel kezdem, amely a polimer gélekkel és a korlátolt elegyedéssel kapcsolatos legfontosabb ismereteket tartalmazza. Ezt követően tárgyalom a tézisemhez kapcsolható legfontosabb irodalmi előzményeket. A dolgozat harmadik része kísérleti munkámat és eredményeimet tartalmazza.

1. ELMÉLETI ÁTTEKINTÉS

1.1. Gélek fogalma

A géleket könnyebb felismerni, mint definiálni, de még a felismerés is sokszor nehézségekbe ütközik mikor különbséget kell tennünk egy rendszer szol vagy gél állapota között [18]. Kramer definíciója szerint a gél egy lágy, szilárd vagy „szilárd szerű" anyag, melynek kettő vagy több fő alkotója közül az egyik folyadék és ez jelentős mennyiségben van jelen, további jellemző, hogy a rendszer tárolási moduluszának nagysága meghaladja a veszteségi modulusz nagyságát [19].

Ma a géleket a kohezív rendszerek közé soroljuk. Kohezív rendszerekben a részecskék közötti vonzási energia nagyobb, mint a hőmozgás energiája, ezért a részecskék egymáshoz kapcsolódva vázszerkezetet képeznek. A kolloidkémiában kohezív rendszereknek a többé-kevésbé összefüggő vázszerkezettel rendelkező kolloid rendszereket nevezik. Az inkohezív rendszerektől való megkülönböztethetőség feltétele ez, függetlenül a részecskék méretétől, szerkezetétől [20].

A gélek olyan kolloid rendszerek, amelyeknek viszonylagos alakállandósága a rendszer összefüggő vázához képest is igen nagy, ami esetleg több ezerszeres mennyiségű, a váztól térbélileg nem elkülönült folyadék jelenléte esetén, illetve felvétele következtében sem szűnik meg [21].

A gélek átmenetet képeznek a szilárd és a folyékony halmazállapot között. A folyékony halmazállapotra emlékeztető tulajdonságaik, hogy diffúzibilis részek számára átjárhatók, egyensúlyi állapotukban gőznyomásuk és más termodinamikai tulajdonságaik azonosak a megfelelő folyadékéval. Fizikai-kémiai tulajdonságaik az oldatokéhoz hasonlók, ez nagy folyadéktartalmuknak köszönhető. Szilárd halmazállapotukra az alaktartóság és a deformálhatóság jellemző. A gélek alaktartósága a gélben szerteágazó vázszerkezetnek tulajdonítható.

Mivel az irodalomban nincs konvencionális definíció a gélekre, ezért a továbbiakban minden olyan térhálós szerkezetű, legalább kétkomponensű anyagot, amely háromdimenziós szerkezettel rendelkezik, függetlenül attól, hogy a vázat összetartó erő fizikai vagy kémiai, géleknek nevezünk.

A gélek egyik legnépesebb és jelentős csoportjába azok tartoznak, amelyek váza szerves makromolekulákból, polimerekből épül fel (pl. poli(vinil-alkohol), kollagén).

A vázanyag azonban lehet szervetlen makromolekula is (pl. aluminium-oxid-hidrát, kovasav), de gélszerkezet kialakulhat lamelláris szerkezetű agyagásványokból (pl. bentonit, kaolinit), tűszerű kristályokból (pl. γ-vas(III)-oxid), vagy akár tenzidmolekulákból (pl. szappan-gél) is.

A természetben előforduló és a mesterségesen előállított gélek egyaránt fontos szerepet játszanak a mindennapi életben. Az élő szervezet nagy része biopolimerekből felépülő gél: a szem üvegteste kis szárazanyag tartalmú hidrogél, az izomszövet szárazanyag tartalma már magasabb, nagyobb erőknek ellenálló anyag. A talaj humusz-zeolit komplexuma is gélnek tekinthető, víztartalmától függően különböző gélállapotokat vehet fel. Mesterségesen előállított térhálós rendszereket az ipar különböző területein, pl. a gumigyártásban és a festékiparban régóta használnak. Alkalmazzák őket különböző elválasztástechnikai eljárásban, ilyen a gélpermeációs kromatográfia vagy a gélelektroforézis [22]. Gélek adják a kontaktlencsék anyagát, az eldobható pelenkák nedvszívó részének fő alkotói. Orvosbiológiai alkalmazásuk a szabályozott hatóanyag leadás területén a legjelentősebb.

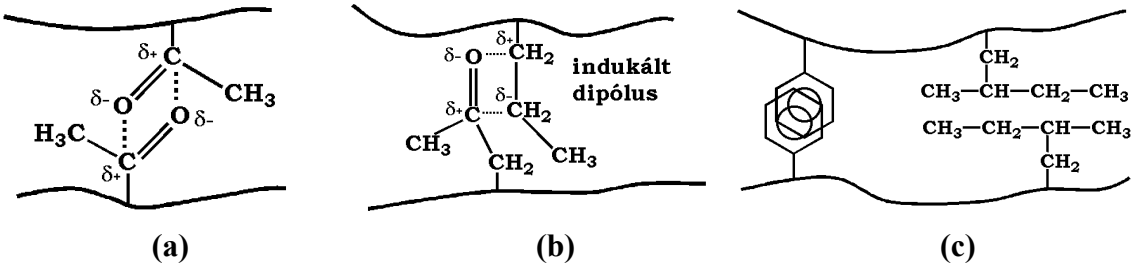
1.2. Polimer gélek

A polimer gélek tulajdonságait alapvetően meghatározza képződési folyamatuk. Attól függően, hogy a polimer láncokat milyen erősségű és élettartamú kötések tartják össze, beszélhetünk fizikai és kémiai polimer gélekről [23].

1.2.1. Fizikai polimer gélek

Bármely folyamat, amely elősegíti a polimer lánc ismétlődő egységeinek ideiglenes összekapcsolódását, fizikai géleket eredményezhet. A fizikai géleket összetartó kötések jellegéből következik, hogy nem stabilisak. Az elemek közötti kapcsolat gyenge, esetleg nem is állandó, azonban az elemek kapcsolódási lehetőségei miatt statisztikus átlagban elegendő számú kapcsolat marad meg ahhoz, hogy az alkotók ne váljanak egymástól függetlenné.

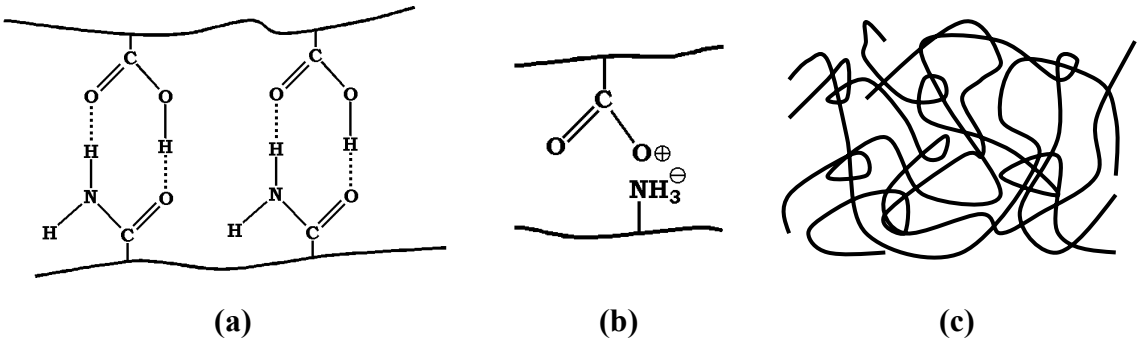
A térhálót összetartó hálópontok kialakulása leggyakrabban a következő okokra vezethető vissza. Töltéssel nem rendelkező polimerek esetén az egyensúlyi térszerkezetet az egymáshoz közvetlenül nem kapcsolódó atomok közti kölcsönhatások alakítják ki. Ezeket gyűjtőnéven van der Waals–kölcsönhatásnak nevezzük (1. ábra). Háromféle típust különböztetünk meg: poláris csoportok között felléphet az orientációs; poláris és apoláris csoportok között az indukciós; valamint apoláris csoportok között diszperziós kölcsönhatás. Ez utóbbi minden esetben érvényesül, poláris molekulák esetében a diszperziós kölcsönhatásra szuperponálódik az orientációs és az indukciós kölcsönhatás. Ezért a poláris molekulák kölcsönhatási energiája általában nagyobb, mint az apolárisoké.



1. ábra: A fizikai polimer géleket összetartó Van der Waals kötések típusai:
a) orientációs hatás; b) indukciós hatás; c) diszperziós hatás

Ha a polimer molekulában hidroxil- és aminocsoportok vannak, akkor hidrogén hidas kötések is kialakulhatnak. Ha a makromolekula töltéssel rendelkező csoportokat tartalmaz, akkor elektrosztatikus (Coulomb) kölcsönhatásra is számítanunk kell. Fizikai gélek kialakulása során fontos szerepe van a hosszú láncszerű, vagy elágazó molekulák összekuszálódása, hurkolódása során kialakuló térhálópontoknak (2. ábra). Speciális esetekben a szegmensrészletek összekristályosodása is térhálópontok kialakulásához vezet [10,23].

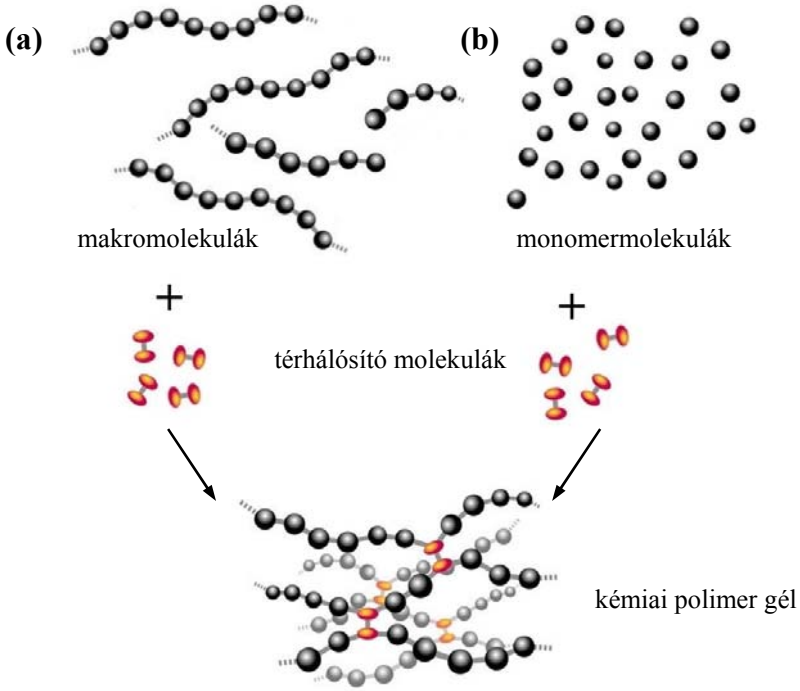
Fizikai polimer géleket legkönnyebben oldatukból hűtéssel vagy töményítéssel állíthatunk elő, így készítjük pl. az étkezési zselatint vagy a húsleves kocsonyát. Azt a hőmérsékletet, ahol a térhálós szerkezet a hűlés hatására kialakul gélesedési hőmérsékletnek nevezzük. Előfordulhat, hogy a fizikai térháló kialakulását követően oxidáció vagy egyéb kémiai kapcsolódás is bekövetkezik, kémiai gél alakul ki. Természetesen nem húzható éles határvonal a fizikai és a kémiai gélek közé, mivel a vázszerkezet összetartásában mind az elsőrendű, mind a másodrendű kötések egyaránt fontos szerepet játszanak, de többnyire az egyik vagy a másik típus dominál [24].



2. ábra: A fizikai polimer géleket összetartó egyéb kölcsönhatások:
a) hidrogén híd; b) elektrosztatikus kölcsönhatás; c) hálóláncok hurkolódása

1.2.2. Kémiai polimer gélek

A kémiai polimer gélek olyan nagy folyadéktartalmú makromolekulás hálószerkezetek, ahol a láncokat elsőrendű kémiai kötés, kovalens kötés tartja össze. Ez a kötés erős, hosszú élettartamú kapcsolatot jelent. Az elemi egységekből álló „végtelen molekulatömegű” térháló igen stabil, a kémiai polimer gél térháló szerkezete csak kémiai úton bontható meg (pl. észterkötések hidrolízise).



3. ábra A kémiai térháló kialakulásának lehetőségei:
a) utólagos térhálósítás; b) direkt eljárás [24]

A kémiai polimer gélek előállításának alapvetően két fajtája van (3. ábra). Az egyik az egylépcsős vagy direkt eljárás, ennek során a különféle polireakciókban olyan monomereket vagy monomerelegyeket használunk fel, melyek átlagos funkcionalitása kettőnél nagyobb (N-izopropil-akrilamid gél). Az utólagos térhálósítási eljárás során a lineáris polimerek láncai között elsőrendű kémiai kötéseket hozunk létre különféle térhálósító szerek, esetleg besugárzás segítségével (elasztomerek vulkanizálása). A módszer speciális fajtája, amikor aktív láncvégű polimerek láncvégeit kapcsoljuk össze.

1.2.3. Egymásba hatoló térhálók (IPN)

A polimer gélek egy külön csoportjának tekinthetjük azon interpenetrációs struktúrákat, amelyeknél a két egymásba hatoló térháló alkotja a háromdimenziós szerkezetet.

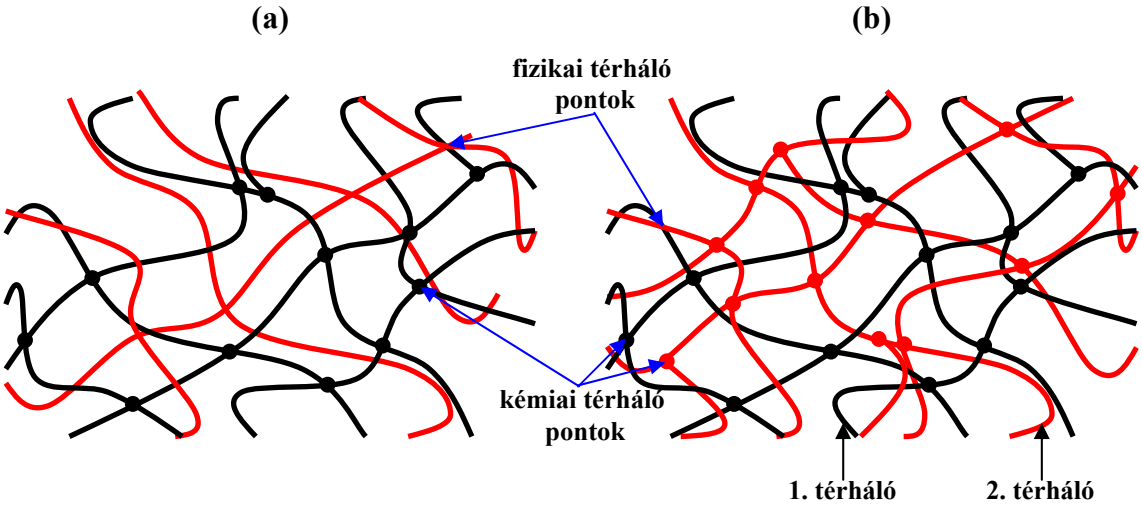
Két polimer térháló kombinációját, amelyek közül legalább az egyik szintézise vagy térhálósítása a másik térháló közvetlen jelenlétében következett be, polimerek egymásba hatoló térhálóinak (interpenetrating network, IPN) nevezzük. A két térhálót másodlagos kötőerők tarják össze, függetlenül attól, hogy önmagukban fizikai vagy kémiai térhálók. Az IPN-eket az egyszerű polimerkeverékektől két jellemző módon különböztethetjük meg: az IPN-ek duzzadnak, de nem oldódnak fel fizikailag semmilyen folyadékban, ill. a kúszás és folyás nem jellemzi őket [25]. Ha a kettős térhálóban nagy mennyiségű folyadék van jelen, IPN gélekről beszélünk.

Előállításukra két fő lehetőség közül választhatunk. A lépcsős módszernél a kívánt módszerrel előállítjuk az első térhálót, majd ezt duzzasztjuk a második térháló monomereivel, térhálósítójával és iniciátorával. Majd polimerizáljuk a második térhálót is. A szimultán eljárás során olyan elegyet készítünk, amely mindkét térháló összes komponensét egyszerre tartalmazza és egyszerre indítjuk be a két reakciót, melyek jellegükben jelentősen különböznek, pl. egy szabad gyökös és egy savkatalizált kondenzációs reakción alapuló polimerizáció.

Az IPN-ekben a térhálók egymásba hatolása molekuláris szinten történik és a kiterjedtsége makroszkópikusan, a teljes rendszerre igaz. Csak a fázishatáron egymásba hurkolódó kétféle polimer térhálóból álló rendszert nem tekintünk IPN-nek.

Az egymásba hatoló térhálókat két csoportra oszthatjuk fel. Amikor csak az egyik polimer térhálós, akkor semi-IPN-ekről beszélünk. Egy ilyen kettős térháló tulajdonságai jelentősen függhetnek attól, hogy melyik polimer a térhálós, ill. melyik polimerizációt hajtottuk előbb végre. IPN-ekről akkor beszélhetünk, ha mindkettő polimer térhálós, a térhálók szintézisének sorrendje itt is befolyásolhatja az IPN tulajdonságait. Az IPN egyes térhálói ilyen esetben csak az elsőrendű kémiai kötések megbontásával választhatók el egymástól. Az egymásba hatoló térhálók két fő típusa a 4. ábrán látható.

IPN gélek előállításának fő oka a primer térháló adott tulajdonságainak javítása, fizikai-, kémiai jellemzők módosítása. A polimer gélek kutatásában a mechanikai tulajdonságok javítása és a duzzadási kinetika módosítása az IPN-ek kialakításának fő mozgatórugói [26-27].



4. ábra: Az egymásba hatoló térhálók egyszerű típusai: a) semi-IPN és b) IPN struktúra

1.3. Biner rendszerek korlátolt elegyedése

A polimer gélek hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező nagymértékű térfogatváltozása elegy-termodinamikai törvényszerűségekre vezethető vissza. Ahhoz, hogy ennek okait felderítsük, ismerni kell a kevésbé összetett rendszerek (kismolekulájú folyadék-folyadék rendszerek, polimeroldatok) hőmérsékletfüggő fizikai-kémiai tulajdonságait.

1.3.1. Korlátolt elegyedés kismolekulájú folyadék-folyadék rendszerekben

A fázisátalakulás olyan fizikai-kémiai folyamat, amelyben az adott összetételű makroszkópikus anyag atomjainak, molekuláinak halmazszerkezete, térbeli elrendeződése gyökeresen megváltozik a rendszer termodinamikailag stabil állapotát rögzítő állapothatározók (pl.: hőmérséklet, nyomás) kis változásának hatására.

Termodinamikai rendszerek fázisátalakulásait vizsgálva az átalakulások eltérő módozataival találkozhatunk. Az átalakulás lehet nemfolytonos- vagy elsőrendű fázisátalakulás, illetve találkozhatunk folytonos- vagy magasabb rendű fázisátalakulásokkal. Két egyensúlyi fázis egymástól való eltérését aszerint tekintjük első-, másod- vagy magasabb rendűnek, hogy a kémiai potenciál hanyad rendű differenciálhányadosaitól kezdve térnek el egymástól [28].

Az elsőrendű fázisátalakulások során több termodinamikai tulajdonság ugrásszerű változása következik be egy jól meghatározott pontban: a két fázisban eltérő lesz a parciális moláris entrópia és a parciális moláris térfogat. A változást a halmazszerkezet hirtelen és drasztikus változása is kísérni fogja. Jellemzően elsőrendű fázisátalakulás például a jég olvadása és a folyadék-folyadék rendszerek szételegyedése. Az ilyen átalakulások igen gyakran mutatják a hiszterézis jelenségét. Másodrendű fázisátalakulások során bizonyos – az elsőrendű fázisátalakulás során ugrásszerűen változó – termodinamikai tulajdonságok változásában törés mutatkozik. Másodrendű fázisátalakulás pl. a vas ferromágneses-paramágneses átalakulása.

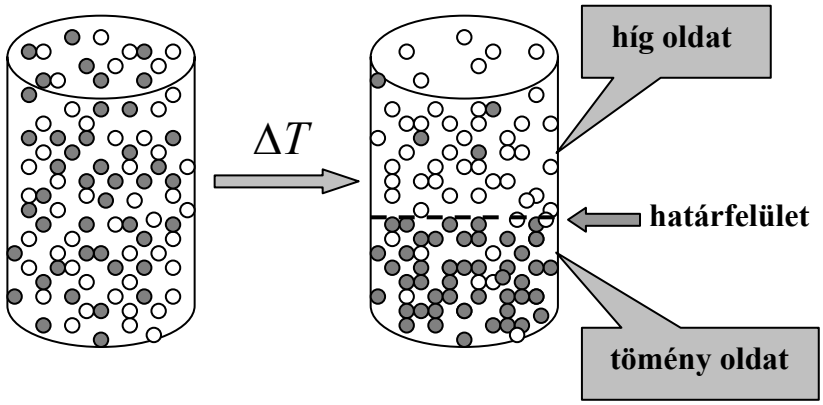
Az elegyek termodinamikai stabilitását állandó hőmérsékleten és nyomáson vizsgálva egy adott rendszer létezéséhez két feltételnek kell teljesülnie. Egyrészt az elegyedést kísérő szabadentalpia változásnak negatívnak kell lennie: $\Delta_e \mathrm{G} < 0$. Másrészt teljesülnie kell a stabilitási kritériumnak (1.a,b. egyenletek).

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta_e G_m}{\partial x_2^2}\right)_{T,p} > 0 \qquad \left(\frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial x_2}\right)_{T,p} < 0 \qquad (1.a,b)$$

ahol $\Delta_e G_m$ a moláris elegyedési szabadentalpia, $\Delta\mu_1$ az 1-es komponens kémiai potenciáljának változása, x_2 a 2-es komponens moltörtje.

Ez azt jelenti, hogy csak azok a negatív elegyedési szabadentalpiával rendelkező elegyek vagy oldatok stabilak, amelyekre nézve teljesül, hogy $\Delta_e G_m$ konvex függvénye x_2-nek, vagy ami ezzel az állítással ekvivalens: a kémiai potenciálnak monotonon

csökkennie kell x_2 függvényében. Abban az összetétel tartományban, ahol az elegypárra a stabilitási kritérium nem teljesül, az elegy elveszti termodinamikai stabilitását. A kezdetben homogén oldat, vagy elegy két eltérő koncentrációjú oldatfázisra válik szét. Az oldatok eltérő sűrűsége miatt a hígabb oldat a töményebb felett helyezkedik el. Ezt az 5. ábrán bemutatott jelenséget szételegyedésnek nevezzük, amit leggyakrabban a hőmérséklet megváltoztatásával lehet előidézni [29].



5. ábra: A korlátoltan elegyedő folyadékok adott összetétel tartományban szételegyednek

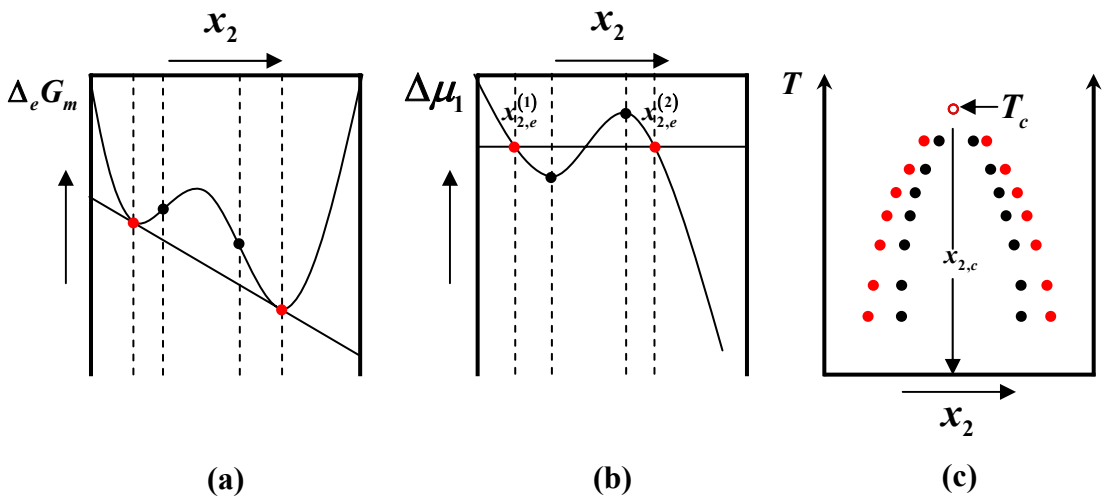
Reguláris elegyeknél az elegyedési szabadentalpia és a kémiai potenciál nemcsak az összetételtől, hanem a kicserélődési energiától (W) is függ (2.a,b. egyenletek). A hőmérséklet változtatásával (csökkentésével) olyan körülmények idézhetőek elő, hogy egy bizonyos összetétel tartományban a reguláris elegy elveszti stabilitását (6. ábra).

$$\Delta_e G_m = RT\left[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2\right] + W x_1 x_2 \qquad \Delta\mu_1 = RT \ln x_1 + W x_2^2 \qquad (2.a,b)$$

ahol R az egyetemes gázállandó, T a termodinamikai hőmérséklet.

Reguláris elegyeknél a kritikus hőmérséklet felett a kémiai potenciál az összetétel függvényében szigorúan monoton csökken. Vizsgáljuk meg a kémiai potenciál lefutását az összetétel függvényében, adott hőmérsékleten, egy olyan esetben, amikor a hőmérséklet a kritikus értéknél kisebb (6.b ábra). Ekkor $\Delta\mu_1$ lefutása nem monoton, szélsőérték pontok jelennek meg. Bizonyos összetétel tartományban a rendszer semmilyen körülmények között sem létezhet a vizsgált hőmérsékleten. A potenciálgörbe lokális minimuma és maximuma fogja az ún. spinodális görbe egy-egy pontját kijelölni. Az instabilitás eredményeként egyensúlyi állapotban képződő két elegyfázisban az összes jellemző állapotjelzőnek meg kell egyeznie, így a komponensek kémiai potenciáljának is (az egyes

fázisokban a komponensek koncentrációja jelentősen eltérhet). Ebből következik, hogy a spinodális pontok nem tekinthetők a fázisdiagram egyensúlyi pontjainak. A $\Delta\mu_1(x_2)$ görbén az azonos kémiai potenciálú egyensúlyi összetételek ($x_{2,e}^{(1)}, x_{2,e}^{(2)}$) az ún. binodális görbe egy-egy pontját fogják meghatározni. Amennyiben az adott hőmérsékleten kapott spinodális (●) és binodális (●) pontokat az összetétel függvényében ábrázoljuk, a fázisdiagramot kapjuk meg. A fázisdiagramon a spinodális és a binodális görbe közötti tartományban a rendszer metastabil állapotban van. A két görbének egy közös pontja van ott, ahol a $\Delta\mu_1(x_2)$ függvény két szélsőérték pontja az inflexiós pontba torlódik. Ezt szemléletesen mutatja a 6.c ábrán látható fázisdiagram.

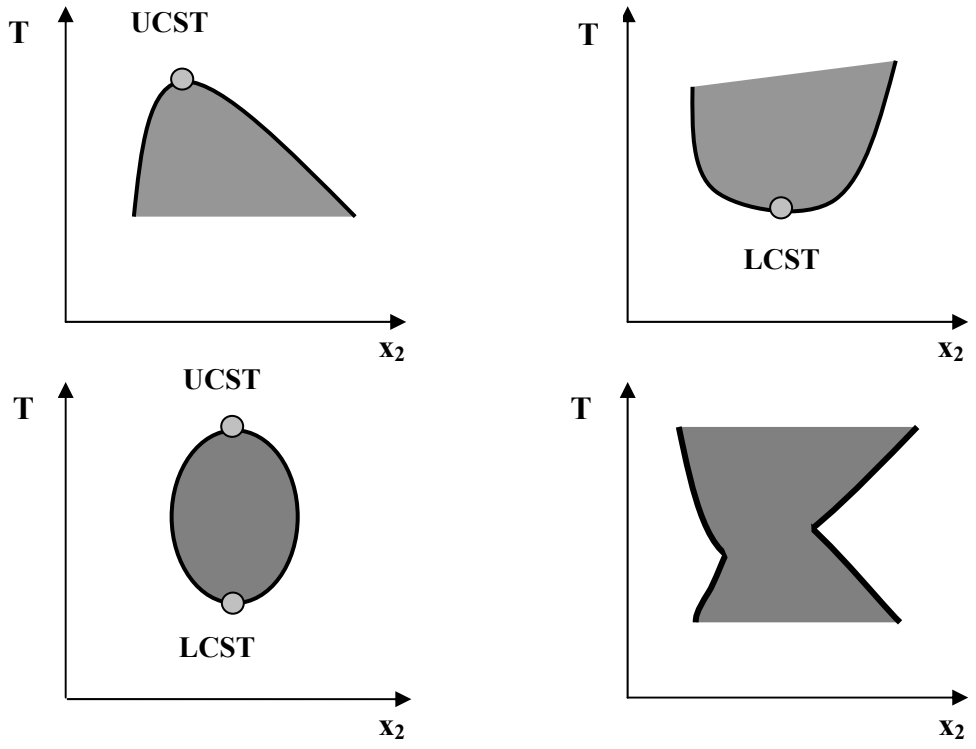


6. ábra: a) Reguláris elegy moláris elegyedési szabadentalpiája az összetétel függvényében ($T<T_C$);
b) a kémiai potenciál változása az összetétel függvényében reguláris elegynél ($T<T_C$);
c) a fázisdiagram (T_c: kritikus hőmérséklet, $x_{2,c}$: kritikus összetétel

A fázisdiagram az összetétel függvényében adja meg a szételegyedési hőmérsékletet, de azt is megmutatja, hogy adott hőmérsékleten milyen összetételű oldatok vannak egymással egyensúlyban. A szételegyedési hőmérséklet-összetétel görbék szélsőérték pontjához tartozó hőmérsékletet nevezzük kritikus szételegyedési hőmérsékletnek. Ha ez minimumhely, akkor alsó (LCST[1]), ha pedig maximum, akkor felső kritikus szételegyedési hőmérsékletről (UCST[2]) beszélünk. A gyakorlatban a legkülönfélébb típusú fázisdiagramokkal találkoztunk, ezeknek néhány jellegzetes típusát a 7. ábrán mutatom be.

[1] LCST: Lower Critical Solution Temperature (alsó kritikus szételegyedési hőmérséklet)
[2] UCST: Upper Critical Solution Temperature (felső kritikus szételegyedési hőmérséklet)

Érdekes optikai jelenséget figyelhetünk meg, ha az x_2 összetételű homogén oldat hőmérsékletével elérjük a fázisátalakulási hőmérsékletet. A homogén oldat mielőtt még kétfázisúvá válna, igen erős zavarosságot, opaleszcenciát mutat.

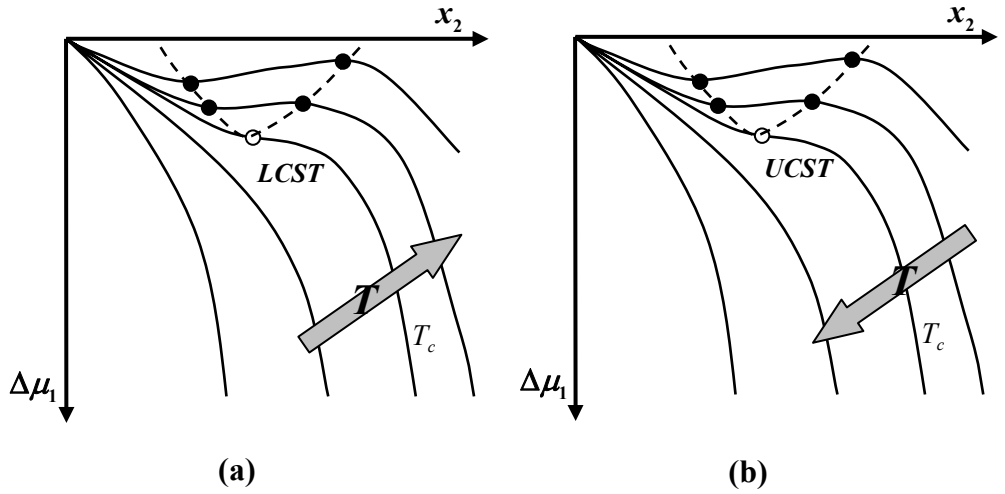


7. ábra: Leggyakrabban előforduló fázisdiagram típusok.

1.3.2. Alsó- és felső kritikus szételegyedési hőmérsékletek megjelenésének termodinamikai feltételei

A kritikus ponthoz tartozó, inflexiós ponttal rendelkező kémiai potenciál függvény választja el a homogén elegy tartományát a két folyadékfázis rendszerétől. A kémiai potenciál az összetétel függvényében mutatott monoton csökkenő jellege megváltozik, ha változik a hőmérséklet. Ez egyaránt bekövetkezhet a hőmérséklet növelésével, vagy csökkentésével. LCST típusú folyadékelegyek a hőmérséklet emelése, míg az UCST típusú folyadékelegyek a hőmérséklet csökkentése során veszthetik el termodinamikai stabilitásukat. Az alsó és felső kritikus szételegyedési hőmérséklet megjelenését azonos elvek alapján tárgyalhatjuk. Ha megnézzük a 8. ábrát, akkor annak segítségével megállapíthatjuk, hogy a termodinamikai stabilitás megszűnése és az ezzel együtt járó

szételegyedés akkor következik be, amikor a monoton csökkenő $\Delta\mu_1(x_2)$ függvény az inflexiós pont után minimumot és maximumot mutató függvénnyé válik.



8. ábra: Az oldószer kémiai potenciáljának függése az összetételtől különböző hőmérsékleteken. A kritikus pontot ○-al, a spinodális pontokat ●-al, a spinodális görbét szaggatott vonallal jelöltem.
a): LCST; b): UCST

A kémiai potenciál felbontható a parciális moláris entalpiából (differenciális elegyedési hő, ΔH_1) és a parciális moláris entrópiából (ΔS_1) képezett tagok összegére ($\Delta\mu_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1$). Ebből következik, hogy a stabilitási kritérium alapján felírható az elegyedésnek kedvező feltételek:

$$\left(\frac{\partial\Delta\mu_1}{\partial x_2}\right) < 0 \qquad \frac{\partial\Delta S_1}{\partial x_2} > 0 \quad \text{és} \quad \frac{\partial\Delta H_1}{\partial x_2} < 0 \qquad (3.a,b,c)$$

Az elegyedésnek kedvez, ha a parciális moláris entalpia csökken, a parciális moláris entrópia pedig növekszik a 2-es komponens koncentrációjának növelésével.

LCST-nél a hőmérséklet növelésével romlik a stabilitás, és jelenik meg az instabilitás. A kémiai potenciál összetétel függésére vonatkozó derivált negatív értéke – ahogy azt a 8.a ábra mutatja – a hőmérséklet emelésével vált át pozitív előjelűvé. Ennek termodinamikai feltételét a 4-es egyenletek adják meg. Mivel a kémiai potenciál hőmérséklet szerinti deriváltja a parciális moláris entrópia negatívját adja meg, ezért az összefüggés alakja tovább egyszerűsíthető:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial\Delta\mu_1}{\partial x_2}\right) > 0 \;\Rightarrow\; \frac{\partial}{\partial x_2}\left(\frac{\partial\Delta\mu_1}{\partial T}\right) > 0 \;\Leftrightarrow\; \frac{\partial\Delta S_1}{\partial x_2} < 0 \qquad (4.a,b,c)$$

UCST-nél a hőmérséklet csökkentésekor romlik a termodinamikai stabilitás, és jelenik meg a szételegyedés. Ahogy az a 8.b ábráról leolvasható, a kémiai potenciál összetétel függésére vonatkozó derivált a hőmérséklet csökkentésekor lesz pozitív előjelű, azaz:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial x_2}\right) < 0 \;\Rightarrow\; \frac{\partial}{\partial x_2}\left(\frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial T}\right) < 0 \;\Rightarrow\; \frac{\partial \Delta S_1}{\partial x_2} > 0 \qquad (5.a,b,c)$$

A kémiai potenciál és a parciális moláris entrópia koncentrációtól való függéséből meghatározhatjuk a parciális moláris entalpia összetételtől való függését a kétféle szételegyedés esetében. Mivel

$$\frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial x_2} = \frac{\partial \Delta H_1}{\partial x_2} - T\frac{\partial \Delta S_1}{\partial x_2} \qquad (6)$$

ebből következnek az LCST kialakulásának termodinamikai feltételei:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial x_2}\right) > 0, \qquad \frac{\partial \Delta S_1}{\partial x_2} < 0 \quad \text{és} \quad \frac{\partial \Delta H_1}{\partial x_2} < 0 \qquad (7.a,b,c)$$

Hasonló módon megadhatóak az UCST megjelenésének termodinamikai feltételei:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial x_2}\right) < 0, \qquad \frac{\partial \Delta S_1}{\partial x_2} > 0 \quad \text{és} \quad \frac{\partial \Delta H_1}{\partial x_2} > 0 \qquad (8.a,b,c)$$

Az adatok alapján megállapítható, hogy az UCST megjelenése az elegyedés szempontjából kedvezőtlen energetikai kölcsönhatások következménye. Az alsó kritikus szételegyedésnél a helyzet fordított. A parciális moláris elegyedési entrópia koncentrációtól való függése tér el a kedvező elegyedés feltételétől. Az LCST megjelenése tehát entrópia-vezérelt folyamat.

1.3.3. Korlátolt elegyedés polimeroldatokban

Polimeroldatok egyik jellemző tulajdonsága, hogy termodinamikai viselkedésük mindig eltér az ideális elegyekétől. Ez az anomália úgy mutatkozik meg, mintha az oldatban több molekula lenne, mint amennyi valójában van [30,31]. Az ideális viselkedéstől való eltérés legfőbb oka az elegyedési entrópiában keresendő.

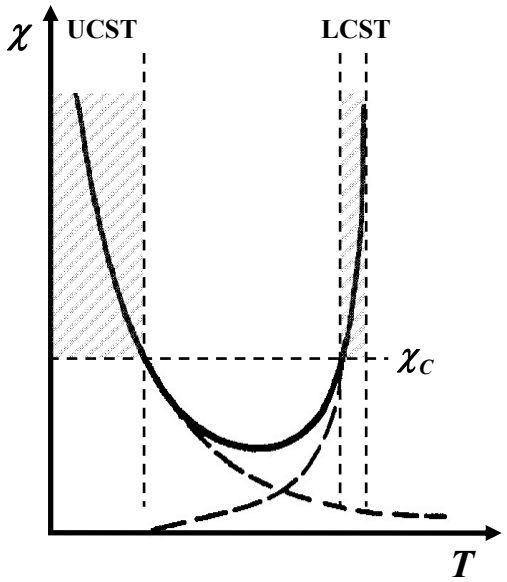
A polimeroldatok jellemzésére leggyakrabban a Flory-Huggins modell [30] használatos. Az elmélet elhanyagolja a hosszú hatótávolságú kölcsönhatásokat és a leíráshoz az ún. rácsmodellt használja [29]. A polimerek oldódását kísérő hőeffektust és

térfogati kontrakció hatását a Huggins–féle kölcsönhatási paraméterrel (χ) vesszük figyelembe. A moláris elegyedési szabadentalpia változás a következőképp adható meg:

$$\Delta_e G_m = RT\left[\chi\phi(1-\phi)+\frac{\phi}{N}\ln\phi+(1-\phi)\ln(1-\phi)\right] \tag{9}$$

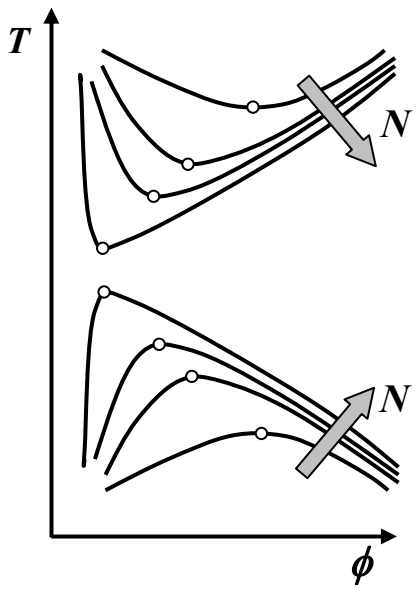
ahol ϕ a polimer térfogati törtje, N a polimer polimerizációfoka.

Ha az előző összefüggést összevetjük a reguláris elegyekre felírt 2.a egyenlettel, megállapítható, hogy – azonos koncentrációnál – a polimeroldat elegyedési szabadentalpiája kisebb, mint a kismolekulájú anyag oldatáé. Ha megvizsgáljuk azt, hogy milyen tényezők határozzák meg az elegyedési szabadentalpia összetételtől való függését, akkor mindenekelőtt a polimer és az oldószer kémiai szerkezetéből adódó kölcsönhatások és a hőmérséklet a meghatározó. Az oldószer minőségének változása és a hőmérséklet hatása is a Huggins-féle kölcsönhatási paraméterrel vehető figyelembe. A 9. egyenletből kiolvasható, hogy χ értékének növelése az elegyedési szabadentalpiát csökkenti. Egy bizonyos $\chi > \chi_C$ értéken $\Delta_e G_m$ minimumos jellege megszűnik és – a kismolekulájú folyadék-folyadék rendszerekhez hasonlóan – $\Delta\mu_1(\phi)$ lefutása sem lesz monoton csökkenő, szélsőérték pontok jelennek meg. Ilyen esetekben az adott összetételű polimeroldat két eltérő koncentrációjú oldatfázisra válik szét.



9. ábra: A Huggins-féle kölcsönhatási paraméter hőmérsékletfüggése: Alacsony hőmérsékleten az intermolekuláris kölcsönhatások, magasabb hőmérsékleten a térfogati kontrakció eredményez fázisszétválást [23,32]

A szételegyedés hőmérsékletének meghatározásához ismernünk kell a Huggins-féle kölcsönhatási paraméter hőmérsékletfüggését: χ a hőmérséklet függvényében általában minimum görbe szerint változik (9. ábra). Ezt a függést két ellentétes hatás egyidejű megjelenése idézi elő. Kis hőmérsékleten a polimer és az oldószer közötti kölcsönhatás hőmérsékletfüggése okozza χ változását. A hőmérséklet növekedésével a polimer és az oldószer eltérő hőtágulása folytán fellépő kontrakció és ezáltal χ is nő [23,32]. A Huggins-féle kölcsönhatási paraméter minimum típusú függésének az lesz a következménye, hogy a polimeroldat nemcsak a hőmérséklet csökkenésével, hanem növelésével is elvesztheti termodinamikai stabilitását. A polimeroldatoknál tehát egyaránt létezhet alsó- (LCST) és felső kritikus szételegyedési hőmérséklet (UCST), ahogy ez a 10. ábrán is látható. Azonban az LCST a legtöbb polimeroldat esetén az oldószer légköri nyomáson mért forráspontja felett van, így meghatározása csak nagynyomású edényben lehetséges. A hajlékonyláncú makromolekulák oldhatósága a molekulatömeg függvényében változik. Mivel a legkisebb χ_C érték a legnagyobb polimerizációfokhoz tartozik, ezért a legnagyobb molekulatömegű polimer oldható a legszűkebb hőmérséklet tartományban. A polidiszperz polimeroldatok frakcionálásának ez a jelenség az alapja [33].



10. ábra: Egy polidiszperz polimeroldat fázisdiagramja

1.4. A polimer gélek duzzadása, a duzzadás termodinamikai jellemzése

A polimer gélek alaktartók és könnyen deformálhatók, ugyanakkor nagy folyadéktartalmuk miatt tulajdonságaik az oldatokéhoz hasonlóak. Az alaktartás a gélben szerteágazó polimer váznak köszönhető. A jelentős mennyiségű folyadék megakadályozza a laza térhálós szerkezet összeomlását, ez utóbbi pedig útját állja a folyadék spontán "kifolyásának". A gélt felépítő térháló szerkezetétől és a polimer-duzzasztó közeg közötti kölcsönhatástól függően a gélek fizikai tulajdonságai széles határok között változhatnak. A viszkózus folyadéktól a kemény, szilárd anyagig szinte minden állapotban megtalálhatóak.

Polimer gélekre jellemző mennyiség a duzzadásfok (q). Megkülönböztetünk tömeg- (q_m) és térfogati duzzadásfokot (q_V):

$$q_m = \frac{m_{gél}}{m_{szárazgél}} \qquad q_V = \frac{V_{gél}}{V_{szárazgél}} \tag{10}$$

ahol $m_{gél}$ a duzzadt gél tömege, $m_{szárazgél}$ a duzzasztószer nélküli gél tömege; illetve: $V_{gél}$ a gél térfogata, $V_{szárazgél}$ a polimer gél kiszárított, duzzasztószert nem tartalmazó polimer térháló térfogata. A termodinamikai egyenletekben többnyire a polimer térfogati törtje szerepel (ϕ), amely a térfogati duzzadásfok reciproka.

$$\phi = \frac{1}{q_V} \tag{11}$$

Polimer gélek jellemzésére a duzzadásfok és térfogati tört értékek – függetlenül az előállítás módjától – egyaránt felhasználhatók. A térfogati tört használatát az indokolja, hogy térfogati duzzadásfok elvben 1 és a végtelen között bármilyen értéket felvehet, míg a térfogati tört értéke 0 és 1 közötti szám. Reális polimer gélekben a hálóláncok polimerizációfokának jellemzésére a térhálóssági fokot használjuk, ez a preparáció során a rendszerbe bevitt monomer és térhálósító molaránya ([monomer]/[térhálósító]).

A polimer gélek viselkedése minőségileg különbözik az azonos mennyiségű szárazanyagot tartalmazó polimeroldatok viselkedésétől. Mind a polimeroldatoknál, mind a polimer géleknél számolnunk kell a makromolekulák szolvatációjával, ami a molekulák legombolyodásának irányába hat. Jó oldószerben, azaz amikor az oldószer-monomer kölcsönhatás erősebb a monomer-monomer kölcsönhatásnál, a monomerek igyekeznek egymástól minél távolabb kerülni. Ezzel ellentétes irányú folyamatot jelent, hogy a gél

vázának szegmensei igyekeznek a számukra legkedvezőbb konformációt, maximális entrópiát elérni. Egy polimeroldat az oldhatósági koncentráció alatt bármilyen híg tartományban stabil lehet, a térhálós rendszerek duzzadása azonban korlátozott, mivel a hálópontok egymáshoz rögzítik a szomszédos láncokat. A duzzadásnak az szab felső határt, hogy a hálóláncok konformációs lehetőségeinek száma a láncvégtávolság növekedésével lecsökken, azaz adott hőmérsékleten és nyomáson a további duzzadás a rendszer szabadentalpiájának növekedését okozná. A polimer gél összetételét a polimer-oldószer rendszer elegyedésével járó kölcsönhatások mellett tehát a térháló szerkezeti sajátságai is befolyásolják.

A polimer gélek térfogatváltozásának hajtóereje a termodinamikai egyensúlyra való törekvés. A duzzasztószer gélvázba történő behatolása során legalább két hatást kell figyelembe venni. A duzzasztószer molekulák "elegyedése" a vázpolimerrel olyan ozmotikus hatás, amely során a gél szabadentalpiája (G_{tot}) – a nagymérvű elegyedési entrópia miatt – csökken. Ugyanakkor a duzzasztószer beáramlás növeli a gél térfogatát, amelynek következtében a hálóláncok deformálódnak. A deformáció a szabadentalpiát növeli. A gélek teljes szabadentalpiája az elegyedéssel (G_{mix}) és a deformációval (G_{el}) kapcsolatos szabadentalpia komponensek összege [34]:

$$G_{tot} = G_{mix} + G_{el} \tag{12}$$

Az elegyedéssel kapcsolatos szabadentalpia a hőmérséklettől, a duzzadásfoktól és a polimer-duzzasztószer kölcsönhatástól függ, független a gél deformációs állapotától. A deformációval kapcsolatos rész a térháló szerkezeti adataitól, főként a hálóláncok koncentrációjától, a hőmérséklettől, a duzzadásfoktól, valamint a gél deformációs állapotától függ. A G_{mix} és G_{el} szabadentalpia függvényeket leggyakrabban statisztikus fizikai elméletekből származtatják. A termodinamikai egyensúlyt a szabadentalpia minimuma jelenti. Mivel az elegyedéssel- és a deformációval kapcsolatos szabadentalpiák egymástól függetlenek, ezért a duzzadási egyensúlyban mindkét mennyiségnek külön-külön minimális értéket kell felvennie [35]. A gél térfogatának (koncentrációjának) megváltozásakor mind az elegyedéssel (G_{mix}), mind pedig a hálóláncok deformációjával kapcsolatos (G_{el}) szabadentalpia megváltozik:

$$\left(\frac{\partial G_{tot}}{\partial V}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial G_{mix}}{\partial V}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial G_{el}}{\partial V}\right)_{T,p} \tag{13}$$

ahol V a gél-oldószer rendszer teljes térfogata.

A 13. egyenlet egyes tagjai szemléletes jelentéssel bírnak. Definiálható egy, a polimeroldatok ozmózisnyomásához hasonló mennyiség, a polimer gélek duzzadási nyomása (ω):

$$\omega = -\left(\frac{\partial G_{tot}}{\partial V}\right)_{T,p} \tag{14}$$

A duzzadási nyomás különbözik más, nyomás jellegű mennyiségektől (pl. ozmózisnyomás), hiszen negatív értéket ugyanúgy felvehet, mint pozitívot. A jobb oldal első tagja a hálóláncok ozmózisnyomásának negatívja ($-\pi_n$). A második tag pedig a rugalmassági (nyíró) modulusszal (G) hozható kapcsolatba:

$$\left(\frac{\partial G_{mix}}{\partial V}\right)_{T,p} = -\pi_n \qquad \text{és} \qquad \left(\frac{\partial G_{el}}{\partial V}\right)_{T,p} = G(\phi) \tag{15}$$

A duzzadási nyomás kifejezhető a hálóláncok ozmózisnyomásával (π_n) és a gél rugalmassági moduluszával (G):

$$\omega(\phi) = \pi_n(\phi) - G(\phi) \tag{16}$$

Egykomponensű oldószerrel duzzadási egyensúlyban lévő polimer gélekre $\omega(\phi_e) = 0$, azaz:

$$\pi_n(\phi_e) = G(\phi_e) \tag{17}$$

ahol ϕ_e az egyensúlyi polimer koncentrációt jelöli.

Ha a gél koncentrációja eltér ϕ_e értéktől, akkor a gélben ébredő duzzadási nyomás olyan kiegyenlítődési folyamatot indít el, amelynek során az egyensúlyi összetétel eléréséig a gél duzzadásfoka vagy nő ($\omega > 0$) vagy csökken ($\omega < 0$) az egyensúlyi összetétel eléréséig.

A duzzasztószer kémiai potenciálja a szabadentalpiához hasonlóan két részből tevődik össze: az elegyedéssel kapcsolatos és a deformációval kapcsolatos tagból [30,36]:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_{1,mix} + \Delta\mu_{1,el} \tag{18}$$

$$-\pi_n(\phi)\overline{V_1} = \Delta\mu_{1,mix} = RT\left[\ln(1-\phi) + \phi + \chi\phi^2\right] \tag{19}$$

ahol $\Delta\mu_1$ a duzzasztószer gélen kívüli és gélbeli kémiai potenciáljának különbsége, χ a Huggins–féle kölcsönhatási paraméter és $\overline{V_1}$ a duzzasztószer parciális moláris térfogata. Továbbá:

$$G(\phi)\overline{V_1} = \Delta\mu_{1,el} = RT\left[A\nu^*\overline{V_1}q_0^{-\frac{2}{3}}\phi^{\frac{1}{3}} - B\nu^*\overline{V_1}\phi \right] \tag{20}$$

ahol q_0 az ún. referencia duzzadásfok, ν^* a száraz térhálót felépítő hálóláncok koncentrációja, A és B a gél szerkezetétől függő állandók. A klasszikus James-Guth elmélet szerint A=1 és B=0 [37,38].

Nagy duzzadásfokú gélekben az egyensúlyi duzzadási fok a 18.-20. egyenletek alapján analitikusan is megadható. Ha $\phi_e << 1$ (nagy duzzadási fok), akkor $\ln(1-\phi_e)$ sorba fejthető: $\ln(1-\phi_e) \cong -\phi_e - \frac{\phi_e^2}{2}$ (a másodfokúnál magasabb fokú tagokat elhanyagoljuk). Mivel egyensúlyban a duzzadási nyomás zérus, a következő összefüggést kapjuk a James-Guth elmélet alapján:

$$\left[\left(\chi - \frac{1}{2} \right)\phi_e^2 + \nu^* q_0^{-\frac{2}{3}}\overline{V_1}\phi_e^{\frac{1}{3}} \right] = 0 \tag{21}$$

Ebből kifejezhető az egyensúlyi összetétel és az egyensúlyi duzzadásfok értéke:

$$\phi_e^{\frac{5}{3}} \cong \frac{\nu^* q_0^{-\frac{2}{3}}\overline{V_1}}{\frac{1}{2} - \chi} \rightarrow q_e^{\frac{5}{3}} \cong \frac{\frac{1}{2} - \chi}{\nu^* q_0^{-\frac{2}{3}}\overline{V_1}} \tag{22}$$

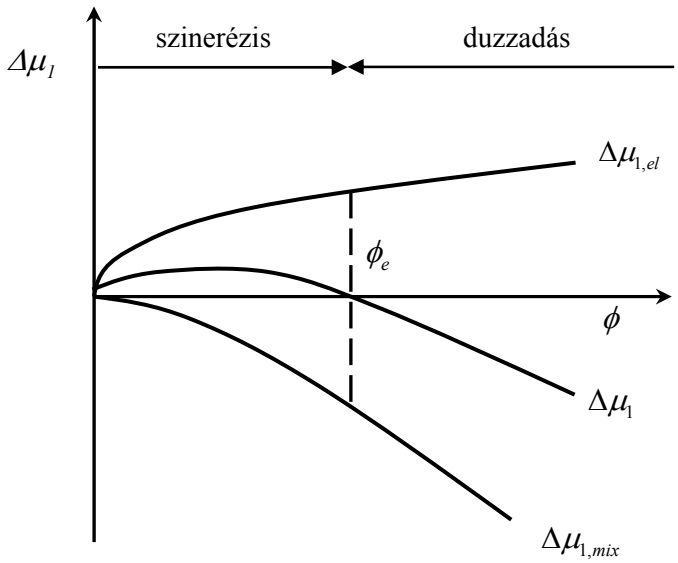
A fenti összefüggésekből kiolvasható, hogy a térhálót felépítő hálóláncok koncentrációjának növelésével az egyensúlyi koncentráció nő, azaz a duzzadásfok csökken. Az oldószer minőségének változása is befolyásolja a duzzadásfokot. Ha a közeg jó oldószere a térhálónak, akkor a Huggins-féle kölcsönhatási paraméter értéke kicsi (0,2-0,5), ekkor a térháló erősen duzzad a közegben. A duzzasztószer termodinamikai jóságát csökkentve a térháló gyengébben szolvatálódik, a duzzadási fok kisebb lesz.

1.4.1. A gélkollapszus termodinamikája

A környezeti paraméterek (hőmérséklet, elegyösszetétel, pH stb.) változására a gél térfogatának változtatásával válaszol. E térfogatváltozás lehet folytonos vagy az elsőrendű fázisátalakulásokhoz hasonló ugrásszerű változás, melyet gélkollapszusnak nevezünk [4].

Amint azt a 18. egyenletből láthatjuk, állandó hőmérsékleten a duzzasztószer kémiai potenciáljának megváltozása neutrális polimer gélben az elegyedéssel kapcsolatos tag és a

deformációval kapcsolatos tag függvénye. A 11. ábra a $\Delta\mu_1(\phi)$, $\Delta\mu_{1,mix}(\phi)$, $\Delta\mu_{1,el}(\phi)$ függvények lefutását szemlélteti a polimer térfogattörtjének függvényében. Polimer gélekben az elegyedési tag értéke a polimer térfogati törtjének függvényében szigorúan monoton csökken, ha nincs szételegyedés. A térhálópontok miatt a gélek duzzadása korlátozott, az elasztikus tag a teljes összetétel tartományban pozitív. A két hatás eredményeképpen a duzzasztószer kémiai potenciálja kezdetben növekszik, majd csökken. A tiszta duzzasztószerrel megvalósított egyensúlyi állapothoz a $\Delta\mu_1 = 0$ feltétel tartozik. Ha $\Delta\mu_1 < 0$, a gél duzzadással éri el az egyensúlyi állapotot, ha $\Delta\mu_1 > 0$, akkor a gél térfogatának csökkentésével éri el az egyensúlyi állapotot, ezt a folyamatot szinerézisnek nevezzük. A $\Delta\mu_1(\phi)$ görbének van egy olyan szakasza, ahol a polimer térfogati törtjének növekedésével az oldószer kémiai potenciálja növekszik. Ez ellentmond a termodinamikai stabilitási kritériumoknak, ilyen összetétel tartományban a polimer gél nem létezhet.

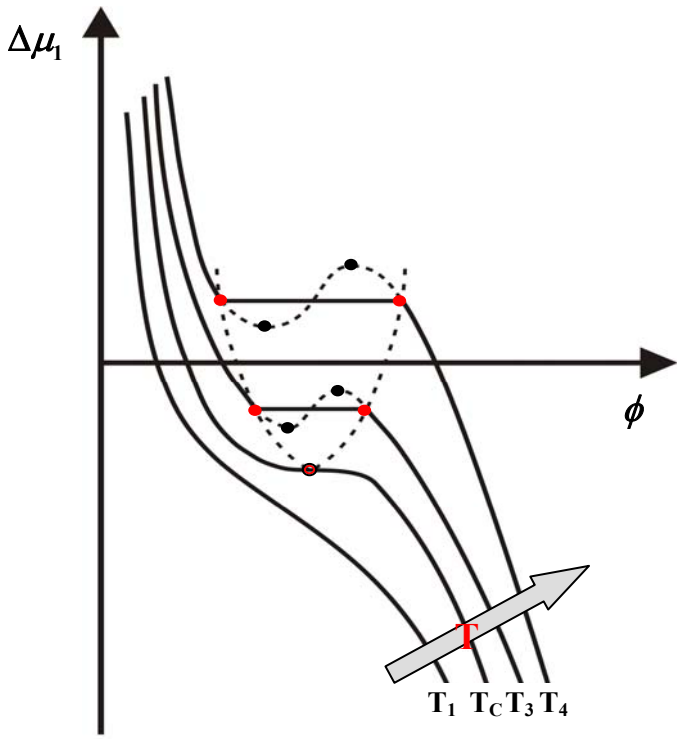


11. ábra: Az oldószer kémiai potenciáljának változása a polimer térfogati törtjének függvényében állandó hőmérsékleten. A nyilak az egyensúlyi koncentráció elérésének irányát jelölik

Az 1.3.3. fejezetben már láttuk, hogy a korlátolt elegyedés jelensége polimeroldatokban jól ismert jelenség. Az ezzel analóg viselkedést a polimer gélekben is megtaláljuk. A gélkollapszus lehetőségét elsőként Dusek vizsgálta [36,39]. Elméleti úton megjósolta a jelenséget, majd megállapította, hogy csak olyan paraméterértékek esetén

lehetséges a folyamat, amely értékek kölcsönösen kizárják egymást. A gélkollapszus első kísérleti bizonyítéka Tanaka nevéhez fűződik [40].

A 12. ábrán látható egy LCST-vel rendelkező polimer gél esetén a tiszta oldószer kémiai potenciáljának változása a polimer térfogati törtjének függvényében. Egy kezdeti T_1, $\phi(T_1)$ állapotú gél állandó hőmérsékletű duzzasztószerben $\phi(T_1) \neq \phi_e(T_1)$ feltétel fennállása esetén addig duzzad vagy szinerizál, amíg a polimer térfogati törtje el nem éri $\phi_e(T_1)$ egyensúlyi összetételt. A duzzadás és a szinerézis nem tekinthető fázisátalakulásnak. Ezek a folyamatok csupán transzportfolyamatok, melyek során a polimer térhálóban és a folyadékfázisban lévő duzzasztószer molekulái átlépik a gél-folyadék fázishatárt. A folyamat mindig olyan irányú, hogy a térhálóban a duzzasztószer kémiai potenciálja, illetve aktivitása elérje a tiszta oldószerét, a polimer térháló ϕ értéke mindig a ϕ_e egyensúlyi érték felé tart.



12. ábra: Az oldószer kémiai potenciáljának változása a gélváz térfogati törtjének függvényében

A 12. ábrán jól látható, hogy $T > T_C$ (kritikus hőmérséklet) esetén a $\Delta\mu_1(\phi)$ izotermák a polimeroldatokhoz hasonlóan elveszítik monoton jellegüket. $T = T_C$ értéknél

vízszintes érintőjű inflexiós pont jelenik meg, T_C felett pedig maximum-minimum jelleg, illetve az ezt helyettesítő vízszintes szakasz lép fel. Ha a gél állapotát jellemző (T, ϕ) pont egy ilyen vízszintes szakaszra ér, a gél homogén egyfázisú rendszerként már instabil lesz, fázisátalakulás fog bekövetkezni.

Vizsgáljuk meg a polimer térháló viselkedését a $T = T_3$ hőmérsékleten, abban az esetben, amikor $\phi >> \phi_e(T_3)$, ekkor a gél duzzadással igyekszik az egyensúlyi állapotát elérni. A binodális pontot elérve bekövetkezik a fázisátalakulás, az összetétel ugrásszerűen megváltozik, majd a gél tovább duzzad a $\phi = \phi_e(T_3)$ állapot eléréséig. Ha a T_3 hőmérsékletű gélre $\phi(T_3) < \phi_e(T_3)$ áll fenn, akkor a gél makroszinerézissel fog stabilizálódni.

Ha egy olyan hőmérsékletet vizsgálunk, ahol az izoterma vízszintes szakasza a ϕ tengely felett van ($T = T_4$) és a kezdeti állapotban a $\phi << \phi_e(T_4)$, akkor a gél makroszinerézissel kezdi meg stabilizálni az állapotát. A görbe binodális pontját elérve az összetétel ugrásszerűen megváltozik a görbe másik binodális pontjáig, majd a gél összetétele $\phi_e(T_4)$ értéken fog stabilizálódni. Ezt a jelenséget mikroszinerézisnek vagy gélkollapszusnak nevezzük.

Ha összekötjük a $T \geq T_C$ izotermák szélsőérték helyeit, illetve a helyettesítő egyenes szakaszok végpontjait, a reguláris elegyekhez hasonlóan megkapjuk a gélek binodális, illetve spinodális görbéit. A $\Delta\mu_1(\phi)$ minimum-maximum helyeit összekötő spinodális-, és a stabil egyensúlyi tartományt jelentő egyenes szakaszok végpontjait összekötő binodális görbék jelentősége, hogy a kísérleti körülményektől függően elvileg a rendszer egyfázisúként a spinodálisig túlhűthető és a binodálisig túlfűthető. Ezeket átlépve a fázisátalakulás a megfelelő irányban mindenféleképpen végbemegy.

A $\phi = \phi_C$ összetételű gél a $T = T_C$ hőmérsékleten mint homogén fázis is stabil, de egyben tekinthető két, egymással teljesen egyensúlyban lévő, teljesen azonos összetételű fázis elegyének. Ezen a ϕ_C, T_C ún. kritikus ponton a binodális és spinodális görbe is áthalad, azaz a rendszer elvileg sem hűthető vagy fűthető túl. A kritikus pontban a fázisátalakulás másodrendű.

Gélkollapszus bármely környezeti paraméter változása esetén bekövetkezhet. A gél reagálhat térfogatának hirtelen megváltoztatásával a hőmérséklet, az elegyösszetétel, a pH,

elektromos tér, fényintenzitás, stb. megváltozására. Ha a környezeti paraméter a gél kritikus pontja körül változik, akkor igen kis változás a paraméterben a gél jelentős térfogatváltozását eredményezheti. Ekkor azonban nemcsak a gél térfogata változik meg, hanem vele együtt változik a gél összes tulajdonsága is. Jelentős mértékben változhatnak a transzport-, a mechanikai- és az optikai tulajdonságok.

Az optikai tulajdonságok megváltozása abban nyilvánul meg, hogy az eredetileg átlátszó gél opálossá válik, köszönhetően a térhálóban lejátszódó gombolyag-globula átmenetnek. A kollapszus során a hidrogél elveszti homogenitását, benne inhomogén tartományok jönnek létre, a törésmutató folytonos változása eredményezi az átlátszatlanságot. Az átlátszatlan gél kialakulása azonban nem köthető teljes mértékben a térfogatváltozáshoz. A felhősödés a gélekben akkor is bekövetkezik a hőmérsékletváltozás hatására, ha a makroszkopikus térfogat egyáltalán nem változik. Tény azonban, hogy a termodinamikai egyensúlyt kereső gél ezután kollapszust fog szenvedni.

1.5. A polimer gélek rugalmassága

Szilárd testek egyik legfontosabb tulajdonsága a deformálhatóság. A mechanikai tulajdonságokra jellemző paraméterek legtöbbje egy adott alakváltozás és annak megvalósításához szükséges erő közötti kapcsolatra épül. Ennek legegyszerűbb módja az egyirányú deformáció. Mivel a deformáció és az erő is függ a test méretétől és geometriájától, ezért célszerű az alakváltozást ezektől független mennyiségekkel jellemezni. Ezek egyike a nominális feszültség (σ_N), amely a mindenkori erő (f) és a kiindulási keresztmetszet (A_s) hányadosa:

$$\sigma_N = \frac{f}{A_s} \tag{23}$$

A deformációt az ε relatív méretváltozással jellemezzük, amely az erő irányában mért ΔL deformáció és az L_o kiindulási méret hányadosa. Egy másik jellemző a λ deformáció arány, amely az erő irányában mért L mindenkori hossznak és L_o-nak a hányadosa: $\lambda = L / L_o$. A relatív méretváltozásra felírható, hogy:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_o} = \frac{L - L_o}{L_o} = \lambda - 1 \tag{24}$$

Kis deformációknál az alakváltozás mértéke arányos a feszültséggel, ezt az arányosságot a Hooke-törvény fogalmazza meg:

$$\sigma_N = E \cdot \varepsilon \tag{25}$$

ahol E a Young-moduluszt jelöli.

A deformáció során munkát végzünk, ami növeli a deformált test energiáját. Ha az egyirányú méretváltozást állandó hőmérséklet és légköri nyomás alatt végezzük, akkor a testben rugalmasan tárolt energia a szabadentalpiát változtatja meg. Ha a deformáció során nem, vagy csak elhanyagolható mértékben változik a térfogat, akkor a szabadentalpia helyett szabadenergiát is használhatjuk, tehát egyirányú deformációt feltételezve:

$$f(L) = \left(\frac{\partial A}{\partial L}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V} = f_U + f_S \tag{26}$$

ahol az L deformáció hatására ébredő erő a belső energiából (f_U) és az entrópia megváltozásából (f_S) eredhet. Levezethető, hogy:

$$f_S = T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\lambda,V} \qquad f_U = f - T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\lambda,V} \tag{27}$$

Az anyagokat deformációs viselkedésük alapján két csoportba sorolhatjuk. Ha az erő döntő hányada a belső energia megváltozásából származik, azaz $f \cong f_U >> f_S$, akkor energia-rugalmasságról beszélünk. Ha az erő legnagyobb része az entrópia megváltozásával kapcsolatos $f \cong f_S >> f_U$, akkor entrópia-rugalmasságról van szó.

Gyakorlati tapasztalatok azt mutatják, hogy az energia-rugalmasságot mutató anyagok (főként fémek, kerámiák és kristályos anyagok) Young-modulusza jóval nagyobb, mint az entrópia-rugalmas anyagoké (lágy polimerek, gumik, polimer gélek), továbbá az entrópia-rugalmas anyagok deformációja csak az igen kis deformáció tartományban írható le a Hooke-törvénnyel. Néhány anyag Young modulusza az 1. táblázatban látható.

1. táblázat: Néhány anyag Young modulusza:

anyag	**Young modulusz**
acél	$\sim 2*10^8$
keményfa	$\sim 10^7$
merev műanyagok	10^5-10^6
nagyrugalmas polimerek	10^2 - 10^5

Nagyrugalmas állapotban levő polimer térhálók mindegyikére jellemző, hogy viszonylag kis erő hatására nagymértékű nemlineáris deformációt szenved, majd az erőhatás megszűnése után visszanyeri eredeti alakját. Gumirugalmas polimerek, a polimer gélek erő hatására bekövetkező deformációját elsődlegesen a láncok térszerkezetétől függő konformációs entrópia határozza meg. A deformáció és a deformáló erő kapcsolatának megismeréséhez feltételezzünk egy olyan hajlékony láncú polimert, amely kémiai kinézete közömbös. A hajlékony polimer szegmensmodelljében feltételezzük, hogy az N számú, a_s hosszúságú, térfogat nélküli szegmens szabadon foroghat a térben az előző szegmens végpontja körül. Az egységek között semmiféle kölcsönhatás nincs, azok egymástól függetlenek [29]. El lehet tekinteni a duzzasztószer-polimer és a monomer-monomer kölcsönhatásoktól, valamint a polimer láncok szabadon keresztezhetik egymást, hiszen térfogatuk zérus. A láncvégtávolságok eloszlása Gauss eloszlást mutat [41]. A polimer molekulák sokaságát makroszkópikusan jellemző láncvégtávolságot (R_0) és a láncvégvektor ($p(r)$) valószínűségi eloszlását a következőképpen adhatjuk meg:

$$R_0 = \left\langle r^2 \right\rangle^{\frac{1}{2}} = a_s N^{\frac{1}{2}} \qquad p(r) \alpha N^{-\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{3r^2}{2\left\langle r^2 \right\rangle} \right] \tag{28}$$

ahol $\left\langle r^2 \right\rangle$ pedig az r láncvégvektor négyzetének átlaga. A modell alapján levezethető egyetlen hajlékony polimer lánc konformációs entrópiája (s_{konf}):

$$s_{konf}(r) = konst. - \frac{3k_B}{2\left\langle r^2 \right\rangle} r^2 \tag{29}$$

ahol k_B a Boltzmann állandó. Az összefüggésből kiolvasható, hogy a hajlékony polimer lánc konformációs entrópiája négyzetesen csökken a láncvégvektor növelésével, azaz a lánc nyújtási deformációjának mértékével.

Egyetlen hajlékony polimer lánc konformációs entrópiája alapján felírható az erő-deformáció kapcsolat izoterm körülmények között:

$$f \cong f_S = -T \left(\frac{\partial s_{konf}}{\partial r} \right)_T = \frac{3k_B T}{\left\langle r^2 \right\rangle} r \tag{30}$$

Láthatjuk, hogy a szegmensmodellből kiindulva egyetlen hajlékony makromolekula viselkedése Hooke-törvénnyel leírható, a deformáló erő egyenesen arányos a

deformációval. A fenti összefüggés a kémiai térhálók mechanikai jellemzésére kidolgozott gumirugalmassági elmélet alapja [42].

Több láncból álló polimer rendszer vizsgálatánál egyszerűsítő feltételezéseket kell tenni:

– a térhálópontok közötti láncszakaszok hossza azonos,
– deformálatlan állapotú polimerben a térhálópontok közötti távolság eloszlása az egyetlen polimer molekula konformáció eloszlásával azonos módon írható le matematikailag,
– a deformáció során nincs térfogatváltozás,
– egyetlen molekula deformáció aránya megegyezik a makroszkópikus deformáció aránnyal, azaz a deformációt affinnak tekintjük,
– a háló deformációja ideális entrópia-rugalmasságon alapul.

Egyetlen lánc esetén a deformációhoz tartozó entrópiaváltozás (Δs_{def}) a láncvégvektor nagyságának változása miatt a következő:

$$\Delta s_{def} = s_{konf}(r) - s_{konf}\left(\left\langle r^2 \right\rangle^{1/2}\right) = -\frac{3k_B}{2}\left(\frac{r^2}{\left\langle r^2 \right\rangle} - 1\right) \tag{31}$$

A 24. egyenletben bevezetett deformáció arányt a vizsgált makromolekula esetében $\lambda = r/\left\langle r^2 \right\rangle^{1/2}$ alakban is felírhatjuk. Továbbá kihasználva, hogy az entrópia extenzív mennyiség, υ számú polimer lánchoz $\Delta S_{def}(\lambda)$ nagyságú entrópiaváltozás írható fel:

$$\Delta S_{def}(\lambda) = -\frac{3}{2}k_B\upsilon\left(\lambda^2 - 1\right) \tag{32}$$

Állandó hőmérsékletű környezetet feltételezve a deformációt kísérő szabadenergia (ΔA_{def}) változása:

$$\Delta A_{def}(\lambda) \cong -T\Delta S_{def}(\lambda) = \frac{1}{2}k_B T\upsilon\left(3\lambda^2 - 3\right) \tag{33}$$

Izotróp, rugalmas és homogén testeknél állandó térfogaton háromdimenziós deformációval kell számolni. A deformációarányt tehát három komponens összegeként kapjuk:

$$\lambda^2 = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 \tag{34}$$

ahol λ_x, λ_y és λ_z a megfelelő irányokhoz tartozó deformáció arány. Ha a gélre csak x irányú erő hat: $\lambda_y = \lambda_z$. Mivel feltételezzük, hogy a deformációt nem kíséri térfogatváltozás ($\lambda_x \cdot \lambda_y \cdot \lambda_z = 1$), ezért λ_y és λ_z felírható λ_x függvényeként:

$\lambda_z^2 = \lambda_z^2 = 1/\lambda_x$. A deformáció szabadenergia változása, pedig a következőképpen adható meg:

$$\Delta A_{def} = \frac{1}{2}\upsilon \cdot k_B T\left(\lambda_x^2 + 2\lambda_x^{-1} - 3\right) \tag{35}$$

A szabadenergia függvény ismeretében meghatározhatjuk az erő-deformáció kapcsolatot. A 24-es és 26-os összefüggések alapján felírható, hogy

$$f_x = \left(\frac{\partial \Delta A_{def}}{\partial L}\right) = \frac{1}{L_o}\cdot\left(\frac{\partial \Delta A_{def}}{\partial \lambda_x}\right) = \frac{1}{L_o}\cdot \upsilon \cdot k_B T\left(\lambda_x - \frac{1}{\lambda_x^2}\right) \tag{36}$$

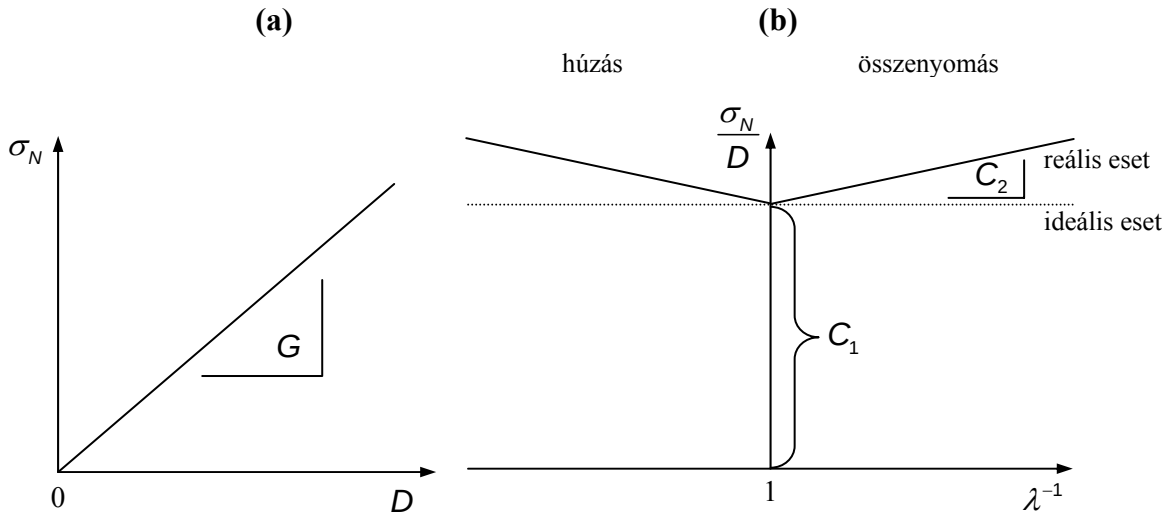
Az eddigiek felhasználásával a nominális feszültségre a következő egyenletet kapjuk:

$$\sigma_N = \frac{f_x}{A_0} = \frac{1}{V_o}\cdot \upsilon \cdot k_B T\left(\lambda_x - \frac{1}{\lambda_x^2}\right) = \upsilon^* k_B T\left(\lambda_x - \frac{1}{\lambda_x^2}\right) = G\left(\lambda_x - \lambda_x^{-2}\right) \tag{37}$$

ahol $\upsilon^* = \frac{\upsilon}{V_0}$ a hálóláncok koncentrációja, *G*-vel pedig a rugalmassági moduluszt definiáljuk. A fenti összefüggést nevezik a gumirugalmasság alapegyenletének, az irodalomban neo-Hooke törvénynek is nevezik [29]. Fontos kiemelni, hogy a rugalmassági moduluszból számolható hálópont sűrűség nagyobb, mint a valós kémiai térhálópontok száma, köszönhetően a láncok fizikai hurkolódásának. Az erő-deformáció kapcsolat nem lineáris, az eredeti Hooke törvénnyel a polimer gélek deformációja nem leírható, illetve az egyenként Hooke-viselkedést mutató molekulák sokaságából álló kémiai térháló sem követi a Hooke-törvényt. A gyakorlati mérések kiértékelése során a rugalmassági modulusz meghatározására általában kétféle ábrázolási mód használatos. A neo-Hooke ábrázolási módban a meredekség adja meg a rugalmassági modulusz értékét. Nagyobb deformációk esetén egyre nagyobb eltérést tapasztalunk az ideálisan gumirugalmas viselkedést leíró neo-Hooke formulától. A nagyobb deformációk esetén kielégítő közelítést adó egyenletek legalább két állandót tartalmaznak. A 38. egyenletben felírt Mooney-Rivlin formulában C_1 és C_2 állandók összegeként kapjuk meg a rugalmassági moduluszt: $G = C_1 + C_2$ [43,44].

$$\frac{\sigma_N}{\left(\lambda_x - \lambda_x^{-2}\right)} = C_1 + C_2 \cdot \lambda_x^{-1} \tag{38}$$

A kétféle grafikus ábrázolási módot a 13. ábrán mutatom be.



13. ábra: A rugalmassági modulusz meghatározásának grafikus módszerei $\left(D = \lambda_x - \lambda_x^{-2}\right)$:
a) Neo-Hooke ábrázolási mód; b) Mooney–Rivlin ábrázolás

1.6. A polimer gélek mechanikai tulajdonságainak vizsgálata a skálatörvények alapján

A polimer gélek mechanikai és duzzadási tulajdonságai sok esetben nem írhatók le kielégítően a klasszikus termodinamikai tárgyalásmód segítségével. A polimer molekulák alakját meghatározó hosszú hatótávolságú kölcsönhatásokat nem veszi figyelembe a Flory és Huggins munkáján alapuló elmélet [30]. A probléma megoldását a kritikus jelenségek és a polimerek konformációs tulajdonságai között felfedezett analógia jelentette [45], amely meghatározta a polimer gélek mechanikai tulajdonságainak modern leírását.

1.6.1. A polimer molekulák láncvégtávolsága

A polimerek alakját leíró legegyszerűbb modell alapján az ideális lánc statisztikus láncvégtávolságát a 28. egyenletben adtuk meg. A reális polimer lánc lényegesen különbözik az ideálistól. A polimer vázban a σ-kötések körüli rotációt a vegyértékszögek, az oldalcsoportok térigénye, ill. kölcsönhatása, valamint a rotációs állapotok

kooperativitása számottevően befolyásolja. Ezeket a hatásokat rövid hatótávolságú kölcsönhatásoknak nevezzük. A rövid hatótávolságú kölcsönhatásokat figyelembe véve láncvégtávolságot leíró egyenlet alakja, az ideális láncéhoz képest, alakilag nem változik:

$$R_0 = C(T)\, a_s N^{\frac{1}{2}} \tag{39}$$

ahol $C(T)\, a_s$ az ún. effektív monomerhossz.

A rövid hatótávolságú kölcsönhatásokon kívül további korlátozást jelent a monomerek térfogata, amely nem teszi lehetővé azt, hogy a lánc kontúrvonalán egymástól távol eső monomerek tetszőlegesen közel kerülhessenek egymáshoz. Az ilyen típusú korlátozásokat hosszú hatótávolságú vagy kizárt térfogat kölcsönhatásnak nevezzük [30]. A polimer molekuláris szerkezetétől függő rövid hatótávolságú kölcsönhatásokkal szemben a hosszú hatótávolságú kölcsönhatások függetlenek a polimer és az oldószer minőségétől. Ennek eredményeképpen a láncvégtávolság polimerizációfoktól való függése megváltozik:

$$R_0 = aN^{\nu} \tag{40}$$

ahol ν az ún. kizárt térfogat exponens és $a = a_s C(T)$.

Termodinamikai értelemben vett jó oldószerekben erős kizárt térfogat effektussal kell számolni. A gombolyag láncvégtávolsága nagyobb lesz az ideálisnál: $\nu \approx \frac{3}{5}$. Az ún. θ állapotban nincs hosszú távú kölcsönhatás, a polimer molekula az ideális gombolyag konformációját veszi fel: $\nu = \frac{1}{2}$. Rossz oldószer tartományban a monomer egységek közötti hosszú távú vonzás dominál. A statisztikus gombolyag globulává alakul, $\nu = \frac{1}{3}$ [23].

1.6.2. A kizárt térfogat effektus hatás

A kizárt térfogat kölcsönhatás eredménye, hogy a polimer láncvégtávolsága nő, azaz a láncgombolyag „duzzad”, a láncvégvektor eloszlása már nem írható le többé Gauss-függvénnyel. Flory és Huggins bár felismerték a kizárt térfogat kölcsönhatás jelentőségét, a polimeroldatok elegyedését leíró elméletükben elhanyagolták a kizárt térfogat effektust [30]. A kizárt térfogat probléma megoldása polimer géleknél De Gennes és Des Cloizeaux

nevéhez fűződik [45,46]. De Gennes felismerte, hogy a kizárt térfogat hatás leírásakor hasonló problémák jelentkeznek, mint a kritikus jelenségeknél. A kritikus pont körül a különböző fizikai mennyiségek közötti kapcsolat hatványfüggvényekkel adható meg. Sokszor egészen különböző rendszerek kritikus exponensei megegyezők. A különböző fizikai tulajdonságokban fellépő exponensek azonban nem függetlenek egymástól, kapcsolatuk az ún. skálatörvényekkel fejezhető ki. A kizárt térfogat probléma exponensei egy olyan – a valóságban nem létező – fázisátalakulás kritikus exponenseivel egyeznek meg, amelynek a rendparamétere nulla komponensű [47].

A polimeroldatokat koncentrációjuktól függően különböző tartományokra oszthatjuk. Az egyes tartományokra sajátos, a többitől különböző tulajdonságok jellemzők. A felosztásban lényeges szerepet játszik az egyetlen gombolyag belsejében kialakuló átlagos koncentráció (ϕ^*):

$$\phi^* = \frac{Na^3}{R_0^3} \propto N^{1-3\nu} \tag{41}$$

Az oldat koncentrációját ϕ^* koncentrációhoz viszonyítva a következő tartományokat különböztetjük meg:

– Híg oldat tartomány ($\phi \leq \phi^*$): az egyedi gombolyagok egymástól elkülönülnek, a láncok konformációját csak a saját monomerek hatása befolyásolja. Az oldat fizikai tulajdonságait elsősorban a gombolyagok koncentrációja $\left(\frac{\phi}{N}\right)$ határozza meg.

– Mérsékleten tömény oldat tartomány ($\phi^* < \phi \ll 1$): a gombolyagok kölcsönösen átjárják egymást. A láncok konformációjára a többi lánc monomerje is hatást gyakorol. Az oldat fizikai tulajdonságai függetlenek a polimerizációfoktól, csak a monomer-monomer kölcsönhatástól és a koncentrációtól függenek.

– Tömény oldat tartomány ($\phi^* \ll \phi \leq 1$): a molekulák konformációja a polimerolvadékokban levő láncokhoz hasonló. A rendszer fizikai tulajdonságainak meghatározásában az oldószer minősége alig játszik szerepet.

1.6.3. A skálaelmélet alkalmazása polimer gélekre

A polimer gélekre jellemző, hogy környezetükkel egyensúlyban lehetnek. Az egyensúlyi térfogathoz tartozó koncentráció, hasonlóan az egyedi gombolyagok átlagos

koncentrációjához, a folyadékmolekulák duzzasztó (ozmotikus) hatásának, valamint a polimer molekulában e deformáció ellen ébredő visszahúzó erő hatásának a következménye. Egyensúlyban e két hatás éppen kompenzálja egymást. A gél térfogatváltozása az egyes hálóláncok konformáció változásának megnyilvánulása. A tiszta oldószerrel duzzadási egyensúlyban levő gél polimer koncentrációja (ϕ_e) arányos a hálóláncokkal ekvivalens polimer oldatában levő gombolyagok átlagos koncentrációjával [48], azaz:

$$\phi_e = k(z)\phi^* = k(z)\frac{Na^3}{R_0^3} \tag{42}$$

ahol ϕ_e a gél egyensúlyi polimer koncentrációja, $k(z)$ pedig a hálópontok funkcionalitásától (z) függő egységnyi nagyságrendű szám. A tiszta duzzasztószerrel duzzadási egyensúlyban levő gél tehát olyan ϕ^* koncentrációjú polimeroldathoz hasonló, amelyben a láncok polimerizációfoka a hálóláncokéval megegyező (ϕ^* elmélet) [45,49].

A permanens hálópontok következménye a kémiai polimer gélek alakállandósága és rugalmassága. Skálamegfontolások alapján szintén levezethető a 37. összefüggés. Ha a hálóláncok koncentrációját a $\upsilon^* = \frac{\phi_e}{Na^3}$ alakban írjuk fel, akkor a gél rugalmassági moduluszára a következő összefüggés adódik:

$$G = k_B T \frac{\phi_e}{Na^3} = k_B T \frac{k(z)}{R_0^3} \tag{43}$$

A gélek rugalmassági moduluszának értéke megváltozik, ha változtatjuk az oldószer aktivitását, mert megváltozik az egyensúlyi összetétel és a gélben levő hálóláncok izotróp deformációt szenvednek. Skálamegfontolások és általános kontinuumreológiai meggondolások alapján kimutatható, hogy a rugalmassági modulusz a koncentráció $\frac{1}{3}$-ik hatványával változik [41,49,50]. A tetszőleges aktivitású duzzasztószerrel egyensúlyban levő ϕ koncentrációjú gél rugalmassági modulusza a következőképpen fejthető ki:

$$G(\phi) = G(\phi_e)\left(\frac{\phi}{\phi_e}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{44}$$

A gél állapota függ a polimer-oldószer kölcsönhatásra jellemző Huggins-féle kölcsönhatási paramétertől, a hálóláncok polimerizációfokától és az oldószer aktivitásától. A polimer-oldószer kölcsönhatásra jellemző Huggins-féle kölcsönhatási paraméter

egyaránt megváltozik, ha az oldószer minőségét vagy a gél hőmérsékletét változtatjuk. Ha egy adott gélt különböző oldószerekkel duzzadási egyensúlyban vizsgálunk, akkor a 43-as összefüggés alapján a következő általános formulát írhatjuk fel [42]:

$$G(\phi_e) = RT\left(\delta\frac{\phi_e(\chi)}{N} + \Psi\right) \tag{45}$$

ahol δ és Ψ a gél szerkezeti sajátságaira jellemző paraméterek. Ha χ-t a hőmérséklet módosításán keresztül változtatjuk, akkor figyelembe kell venni a rugalmassági modulusz *RT* függését is.

Adott oldószerben, rögzített hőmérsékleten a hálóláncok polimerizációfokának megváltoztatása együtt jár az egyensúlyi duzzadásfok megváltozásával. A ϕ^* elmélet felhasználásával felírhatjuk a reális, neutrális polimer térhálókra tiszta oldószerben, duzzadási egyensúlyban a rugalmassági modulusz koncentráció függését [49,50].

$$G(\phi_e) = D\phi_e^m \tag{46}$$

ahol *D* arányossági tényező tartalmazza *k(z)* és χ paramétereket; m exponens értéke pedig a skálatörvény alapján írható fel [48]:

$$m = \frac{3\nu}{3\nu - 1} \tag{47}$$

A fenti összefüggésből következik, hogy reális, neutrális polimer gél homológokra jó oldószerben: $m \approx \frac{9}{4}$, a klasszikus elmélet alapján számítható 2 helyett (21. egyenlet). Ideális hálóláncokból álló gélekre $m = 3$ adódik, míg rossz oldószer esetén az elmélet alapján $m = \infty$ következik.

A polielektrolitok konformációs tulajdonságainak leírása feltételezi a kizárt térfogat effektus felerősödését a neutrális polimer láncokhoz képest [51]. A kizárt térfogat exponens értéke erősen függ a láncon lévő töltések sűrűségétől. Határesetben a teljesen nyújtott polimer láncra $\nu = 1$ érték adódik, ami $m = 1,5$-nek felel meg.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A poli(N-izopropil-akrilamid) polimeroldat és gél fázis-átalakulását befolyásoló tényezők

A legtöbb polimer-víz biner elegy rendelkezik alsó kritikus szételegyedési hőmérséklettel, ennek jellemző okát az 1.2.3 fejezetben ismerhette meg az olvasó. A legtöbb esetben azonban az LCST légköri nyomáson jóval az oldószer forráspontja felett található, így a gyakorlat szempontjából nem jelentős. Azon polimerek száma korlátozott, melyeknél az LCST 100 °C alatt van. Ilyen többek között a poli(metil-vinil-éter) [PMVE], a poli(etilén-oxid) [PEO], a hidroxipropilcellulóz [HPC], a poli(N-izopropil-akrilamid) [PNIPAAm], és a poli(dietil-amino-etil-metakrilát) [PDEAEMA] [52-54]. A PNIPAAm jelentőségét az növeli, hogy alsó kritikus szételegyedési hőmérséklete tiszta vízben az emberi testhőmérséklet közelében, 34 °C-on található [52,55], könnyen kopolimerizálható, egyszerűen térhálósítható.

A szakirodalomban számos elmélet látott napvilágot annak magyarázatára, hogy milyen jelenség a közvetlen kiváltó oka a PNIPAAm polimeroldat és gél fázisátalakulásának. Többen a hidrogén hidas szerkezetek kialakulásával, illetve megszűnésével, mások a hidrofób effektus létrejöttével próbálták magyarázni a jelenséget. A fázisátalakulás leírására végül azok a modellek bizonyultak a legtartósabbaknak, amelyek mindkét hatást figyelembe vették; bár a szerzők között az effektusok fontosságának súlya esetenként jelentősen eltér [56].

A PNIPAAm hidrogél hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező kollapszusa az ismétlődő egység amfifil természetének köszönhető [57]. A monomer hidrofil karakterű részei a karbonil- és az amid csoport. Hidrofób karakterűek az izopropil csoport és a polimer szénváz.

A fázisátalakulást a hidrogén hidas szerkezet és a hidrofób kölcsönhatás versengése fogja meghatározni. H-hidas szerkezet kialakulhat a vízmolekulák és a polimer poláris csoportjai között, de nem elhanyagolható a polimer-polimer közötti (intermolekuláris) és a polimer láncon belüli (intramolekuláris) H-híd kialakulásának jelentősége sem [58]. Hidrofób kölcsönhatás a polimer hidrofób részei és a vízmolekulák között, illetve két polimer lánc között jöhet létre. Hidrofób kölcsönhatás akkor következik be, amikor a

vízmolekula nem tud a másik molekula nempoláris részével H-hidas szerkezetet létrehozni, de azt szolvatálni kényszerül [56,59].

Az elegyedés, a duzzadt hidrogél kialakulásának feltétele az, hogy az elegyedési szabadentalpia változás negatív legyen. Vízben oldott poli(N-izopropil-akrilamid) láncok esetén erős H-hidas kapcsolat jön létre az oldott anyag poláris csoportjai és az oldószer között. A jelenséget kísérő entalpiaváltozás (ΔH) negatív lesz, amely kedvez az elegyedésnek. A H-hidas szerkezetek kialakulásakor a vízmolekulák erősen orientálódnak, ez az elegyedési entrópiát csökkenti. A vízmolekuláknak hidratálniuk kell a polimer láncok hidrofób részeit is, ez a vízmolekulák további orientációját jelenti, aminek következtében az elegyedési entrópia tovább csökken. A vízmolekulák rendeződésének hatása olyan mértékű, hogy a PNIPAAm elegyedését kísérő elegyedési entrópiaváltozás (ΔS) negatív [54,59]. Az elegyedés mindaddig végbemegy, míg az elegyedést kísérő entalpiaváltozás kompenzálja a negatív elegyedési entrópiát.

Ha a PNIPAAm oldatot, PNIPAAm gélt melegítjük a 48. egyenletben szereplő TΔS tag szerepe nőni fog. Amikor ez kompenzálja az entalpiatagot, bekövetkezik a szételegyedés:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (48.)$$

Alacsony hőmérsékleten a hidrofil csoportok és a vízmolekulák közötti erős H-hidas szerkezetből származó entalpianyereség dominál a hidrofób kölcsönhatással szemben, ezáltal a polimer jól oldódik vízben. A hőmérséklet emelésével a H-híd erőssége csökken, míg a láncok közötti hidrofób-hidrofób kölcsönhatás erőssége fokozódik [53]. A fázisszétválás hőmérsékletét elérve már a hidrofób-hidrofób kölcsönhatás lesz a domináns. A folyamat során a polimer konformációs entrópiája lecsökken, de ezt kompenzálni fogja az entrópianyereség, ami a fázisszétválásig struktúrálódott víz felszabadulásával keletkezik. A PNIPAAm gél kollapszusa, a PNIPAAm-víz elegyben bekövetkező fázisátalakulás entrópia-vezérelt folyamat [53]. A modellt alátámasztó bizonyítékokat az endoterm fázisszétválást mutató PNIPAAm polimer DSC mérései adták.

A vizes PNIPAAm oldat fázisátalakulási hője erősen összefüggésben van a hidrofób N-izopropil csoportok körüli víz destrukturálódásával. A PNIPAAm gél fázisátalakulás után is jelentős mennyiségű vizet tartalmaz, jelezve azt, hogy a polimer láncok, feltételezhetően a -CONH-csoportok, még mindig erősen hidratáltak [53,60,61]. A PNIPAAm gél endoterm fázisátalakulásának irodalma igen gazdag. Ennek ellenére a folyamat részleteiben még korántsem tisztázott [54,62].

2.1.1. A kopolimerizáció hatása

A PNIPAAm egy nemionos polimer, mely negatív hőmérsékletérzékenységet mutat, azaz a kollapszus a hőmérséklet emelésének hatására következik be. A fázisátalakulás hőmérséklete kopolimerizációval módosítható.

A PNIPAAm polimer fázisátalakulási hőmérséklete kb. 34 ^{o}C, ami a láncok hidrofóbititásának növelésével csökkenthető, a hidrofilitás növelésével pedig pozitív irányba tolható el. A mérési eredmények igazolják, hogy a fázisátalakulást kísérő entalpiaváltozás a magasabb hőmérsékleten kollapszust szenvedő kopolimereknél kisebb, a fázisátalakulási hőmérséklet csökkenésével az entalpiaváltozás nőni fog [53,59,61,63]. Az entalpiaváltozás nagysága – első megközelítésben – nem függ a kopolimer kémiai összetételétől, csak attól a hőmérséklettől, ahol a fázisátalakulás végbemegy. A hidrofil komonomerek növelik a gél hidrofilitását, ennek köszönhetően a fázisátalakulás hőmérséklete megnő. Mivel magasabb hőmérsékleten a hidrofób csoportok körül struktúrálódott víz kevesebb, így az entalpiaváltozás mértéke is kisebb lesz. A megfigyelést azzal támasztották alá, hogy két eltérő hidrofilitású komonomer esetén, azonos fázisátalakulási hőmérsékletnél, de eltérő összetétel mellett, az entalpiaigény azonos volt [53].

2.1.2. Az elektrolitok hatása

A PNIPAAm gél fázisátalakulási hőmérséklete hozzáadott elektrolitok hatására módosul. Az elektrolitok vízben erősen hidratálódnak, ezzel módosítva a víz struktúráját, ami a fázisátalakulási hőmérséklet módosulásához, legtöbbször csökkenéséhez vezet. A mérési eredmények alapján a kationok hatása mérsékelt, míg az anionok igen erősen befolyásolhatják a gélek duzzadását [56,57].

Az ionok hatásossága az ún. Hofmeister-féle sorozat szerint változik. Ez a sorozat a fehérjék kicsapási sorrendjét tartalmazza az ionokra úgy, hogy magába foglalja mind az anionok értékűségét, mind a liotróp sorrendet[3] [57].

Ha az adott ion a fázisátalakulási hőmérsékletet csökkenti, akkor vízstruktúra építőnek (water structure maker) nevezzük, mivel csökkenti a polimer hidrofób csoportja

[3] Az azonos vegyértékű ionok hidratáltsága az ionok ionsugarától függ, kisebb ionsugár nagyobb hidratáltság.

körül struktúrálódott víz mennyiségét, így a polimer-polimer kölcsönhatás érvényesülni tud, ami a láncok aggregációját eredményezi. Léteznek ún. vízstruktúra bontó ionok (water structure breaker) is, ezek adagolásakor a fázisátalakulás hőmérséklete nő [64].

Adott hőmérsékleten a PNIPAAm kollapszusa elektrolitok adagolásával is előidézhető [57,65]. Nemfolytonos átmenetet kétféle anionnal idéztek elő: klorid-ionnal, illetve hidroxil-ionnal. Ezekben az esetekben a vízszerkezet módosulása mellett specifikus kölcsönhatások is felléphettek az ionok és a polimer lánc között [57].

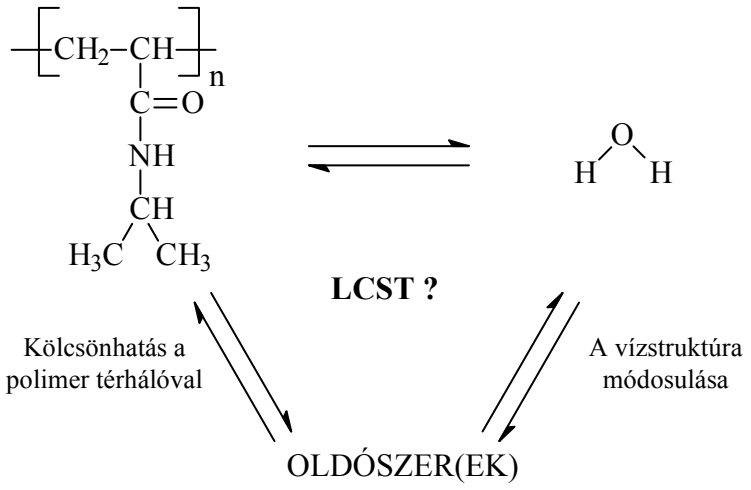
Különlegesnek mondható az ionos tenzidek helyzete. A rövid alkilláncú felületaktív anyagok elektrolitként viselkednek, a fázisátalakulás hőmérséklete csökkeni fog a koncentráció növelésével. Hosszabb alkilláncú tenzidek ionjai a polimerrel kölcsönhatásba lépnek, megkötődnek rajta, ezzel mintegy polielektrolittá alakítva az addig neutrális láncot. A fázisátalakulás hőmérséklete és az egyensúlyi duzzadásfok ekkor jelentősen megnő. A tenzid koncentrációját növelve a fázisátalakulási hőmérséklet egy plató érték eléréséig nő és utána nem változik [56,66,67].

2.1.3. Az oldószerek hatása

Ha a vízzel duzzasztott PNIPAAm gélhez valamilyen organikus folyadékot adunk a fázisátalakulás hőmérséklete megváltozik, mivel módosul a duzzasztó közeg struktúrája, esetleg szelektív adszorpció játszódik le (14. ábra). Az adalékanyagok vizsgálata, hatásuk mechanizmusának megértése nem csak elméleti, hanem gyakorlati szempontok miatt is igen jelentős [56].

A PNIPAAm-nak jó oldószere minden olyan organikus közeg, amely erős H-hidas kapcsolatok létrehozására képes. Általában ezek jobb oldószerek a víznél. Ha a vízben duzzasztott polimer gélhez a polimernek egy jobb oldószerét adagoljuk, azt várjuk, hogy a fázisátalakulási hőmérséklet emelkedjen. A PNIPAAm gél esetében számos, a víznél jobb oldószernek számító, organikus közeg adagolása esetén ez nem így történik. A víz-organikus elegyben duzzasztott gél fázisátalakulási hőmérséklete igen széles tartományban alacsonyabb lesz, mint a desztillált vízben [55,59]. A jelenséget „cononsolvency”-nek nevezték el [56,62]. A polimereknél ez a jelenség nem egyedülálló, de ritka. A társoldószer adagolásánál a nemvizes közeg csökkenti a polimer-víz H-hidas kapcsolatok számát és az

egyes kötések erősségét is. A vízmolekulák is előnyben részesítik a társoldószer-víz asszociátumok létrejöttét a polimer-víz kontaktusokhoz képest. Mindezek hatására a második oldószer hozzáadása a rendszerhez a fázisátalakulási hőmérséklet csökkenését eredményezi abban az esetben is, ha a társoldószer önmagában jobb oldószere a polimernek, mint a víz [56,62].



14. ábra: A társoldószer lehetséges hatásai.

2.1.4. A polimerek hatása

A polimer-polimer gél kölcsönhatást kétféleképen vizsgálhatjuk, ugyanis a polimer molekula a legtöbb esetben nem képes átlépni a gél és a gélt körülvevő duzzasztószer közötti határfelületen. Ha egy polimer gél duzzasztószerébe nagy polimerizáció fokú polimert teszünk, akkor a duzzadásfok mindenképpen csökkeni fog. Bizonyos esetekben a PNIPAAm gél kollapszusa előidézhető [68]. A másik lehetőség, ha a gélt a polimer jelenlétében térhálósítjuk – ez felel meg a polimerek oldatának is –. Neutrális polimerek, mint pl. a PEO, gyakorlatilag nincsenek hatással a fázisátalakulási hőmérsékletre. Azt láttuk, hogy az ionos kopolimerek erőteljesen befolyásolják a PNIPAAm fázisátalakulási hőmérsékletét, azonban polielektrolitként keverve a rendszerhez, nem tapasztalunk erőteljes hatást. Az irodalmi adatok alapján még módosító hatás előjele sem bizonyított [26,69].

2.2. Optikai tulajdonságaikat elektromos hatásra változtató üvegek

Épített környezetünkben számos területen találkozunk átlátszó térelválasztókkal. Gondoljunk csak a felhőkarcolók hatalmas üvegfelületeire, az üvegházak falaira, autók szélvédőire, irodahelységek térelválasztó elemeire. Gazdasági és kényelmi szempontok is elengedhetetlenné teszik, hogy ezen térelválasztók optikai- és/vagy hőáteresztő képessége rövid idő alatt nagymértékben változtatható legyen. A feladat megoldására különböző mechanikus módszerek már régóta léteznek, ilyenek a jól ismert redőnyök, függönyök. Minőségében új megoldást kínálnak a problémára az úgynevezett „intelligens üvegek”.

A kromogén (valamilyen külső hatásra színét változtató) „intelligens anyagok” piaca magába foglalja az autóipart, az építőipart, a légi közlekedést és a nagyfelületű kijelzők piacát. A hagyományos síküveg gyártás széles körben elterjedt a világon, 2004-ben a világtermelés 4,1 milliárd m^2-re tehető, megközelítőleg 40 milliárd USD összértékben. A legnagyobb termelő Ázsia (kb.: 1,76 milliárd m^2), ezután következik Amerika (kb.: 0,97 milliárd m^2) és Európa (kb.: 0,91 milliárd m^2). 1998-ban az észak-amerikai piacon a hagyományos üvegnek két fő felhasználója az építőipar (55%) és az autógyártás (28%) volt [70].

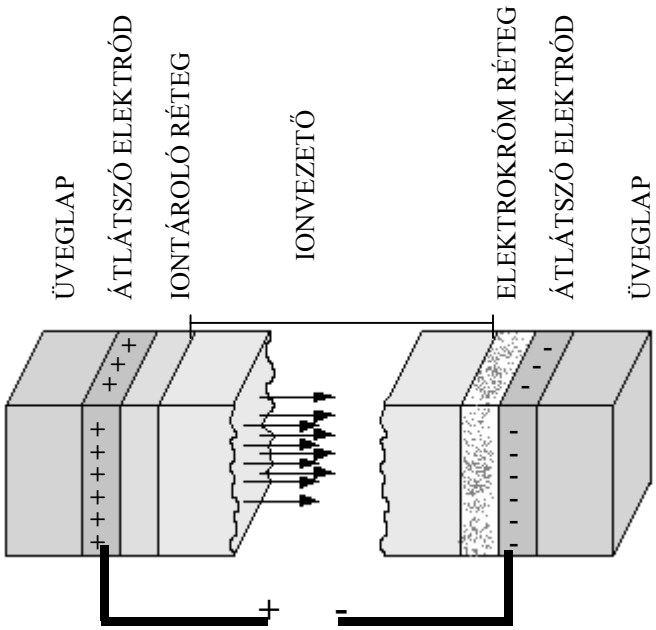
2.2.1. Elektrokróm rendszerek

Az elmúlt két évtizedben számos szerves és szervetlen elektrokróm anyagot fejlesztettek ki annak érdekében, hogy ezeket film alapú optikai kapcsolókként alkalmazzák. A vékony elektrokróm filmek alkalmazásával elektromos úton szabályozhatók lennének az ablakfelületek transzmissziós és reflexiós tulajdonságai. A kísérletek jelentős része a vezetéses és sugárzásos hőátvitel szabályozását is megcélozta [71].

Az elektrokróm rendszerek, ECD-k (ElectroChromic Devices) jelentőségét a mintegy 2000 szabadalom is jelzi. Előnyeik:

- a rendszer elektromos áramot csak a kapcsoláskor fogyaszt;
- a kapcsolási feszültség alacsony (1-5 V);
- alacsony polarizáltság;
- a látható fény transzmisszió 70-50%-ról (színtelen) 25-10%-ra (színes) csökkenthető.

Egy tipikus ECD rendszer felépítése látható a 15. ábrán. Egy ilyen egység általában öt különböző rétegből épül fel. A rendszer szendvicsszerkezetet mutat. A két üveglapra először valamilyen átlátszó elektródot (TC) visznek fel. A következő réteg az elektromos hatásra optikai tulajdonságait módosító anyag, az elektrokróm film. Legbelül helyezkedik el az ionvezető réteg és végül a rendszer egy iontároló réteget tartalmaz.



15. ábra: Az ECD rendszer felépítése.

A legbelső ionvezető elektrolit legfőbb jellemzője, hogy benne a kisméretű ionok (H^+, Li^+) mobilitása nagy, míg az elektronoké elhanyagolható. Egyenáram hatására megindul az ionok migrációja az elektrokróm rétegbe, és annak elszíneződését okozza. Ha a polaritás felcserélődik, a film leadja az ionokat és újra transzparenssé válik. A feszültséget alacsony értéken kell tartani az elektrolitikus effektusok megakadályozása miatt.

A legismertebb átlátszó elektronvezető az indium-ón-oxid (In_2O_3: Sn). Elektrokróm filmként leggyakrabban wolfram-oxidot (WO_3) alkalmaznak [72]. A legáltalánosabban alkalmazott redox rendszert a 16. ábrán mutatom be. Az elektrokróm rétegek legtöbbje fém-oxid (NiO, MoO_3, IrO_x, stb.), vagy más szervetlen vegyület (pl.: $KFe[Fe(CN)_6]$) [73] valamint egyes kismolekulájú szerves vegyületek is rendelkeznek ezzel a tulajdonsággal

(pl.: diheptil-viologén-dibromid) [71]. Napjainkban a kutatások az elektromosan vezető polimerek irányában mozdultak el, ezek közül leginkább a polianilint kutatják [16].

Az elektrokróm rendszerek legfőbb hátránya, hogy nem képesek az átláthatóságot tökéletesen megszüntetni, ez gondot okozhat például egy üvegfalú konferenciaterem vagy fürdőszoba esetén, ahol a magánszféra biztosítása számos esetben igényli azt. Az elektrokróm rendszerek tervezett ára 100-250 USD/m^2, de a legtöbb működő prototípusnál ezen ár mintegy tízszeresével kellett számolni [70].

Redukció: $$WO_3 + xM^+ + ye^- \rightarrow M_xWO_3$$
halvány sárga / színtelen kék

Oxidáció: $$M_xV_2O_5 - xM^+ - ye^- \rightarrow V_2O_5$$
halvány kék barna

$$WO_3 + M_xV_2O_5 \leftrightarrow M_xWO_3 + V_2O_5$$
transzparens színes

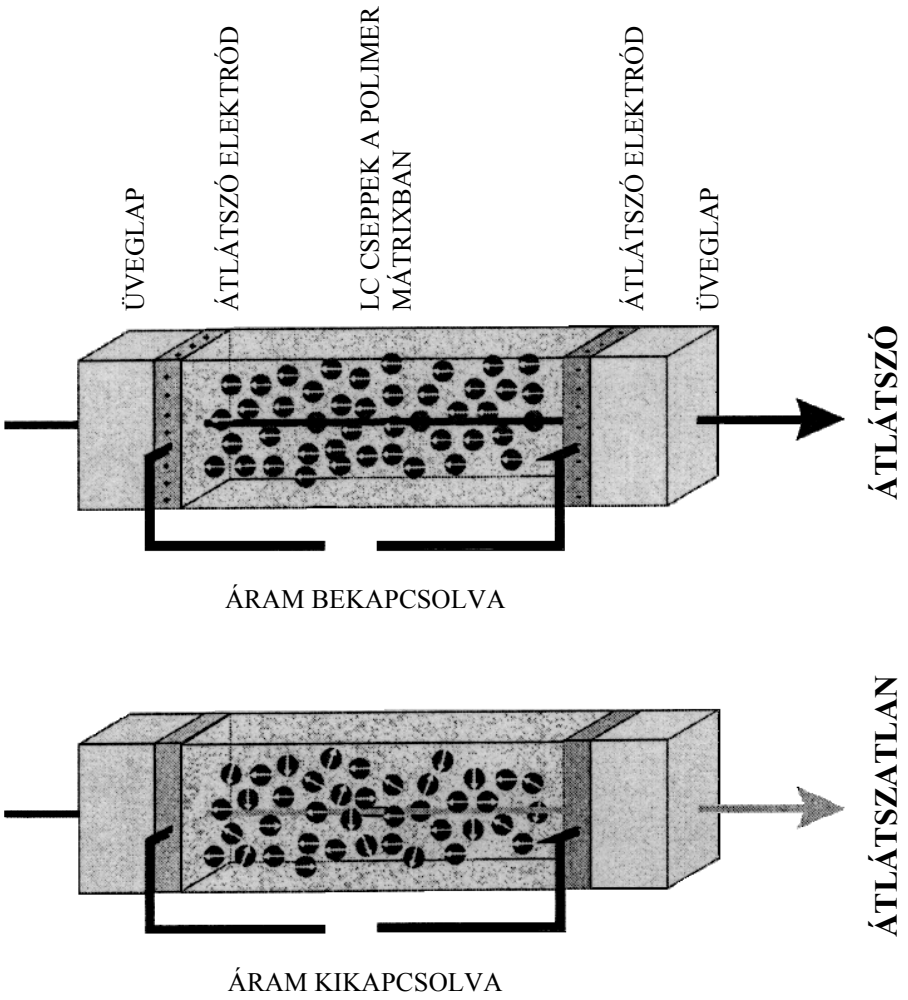
16. ábra: Egy tipikus elektrokróm reakció.

2.2.2. Polimer mátrixban diszpergált folyadékkristályos rendszerek (PDLC-k)

Ha az ionvezető és az elektrokróm réteget egy polimer mátrixszal helyettesítjük és ebbe a gélbe valamilyen nematikus vagy koleszterikus folyadékkristály (LC) cseppeket ágyazunk, akkor elektromos áram hatására az üvegben optikai kapcsolást érhetünk el. A mintegy 40 V egyenáramú feszültség hatására a LC cseppek orientálódnak és az átlátszatlan réteg átlátszó lesz (17. ábra) [16].

A kereskedelemben kapható PDLC rendszerek 24-120 V-os feszültségen üzemelnek és teljesítményfelvételük kevesebb, mint 20W/m^2. Mindamellett az átlátszóság biztosításához folytonos teljesítményfelvételt igényelnek, így általában üzemeltetésük drágább az elektrokróm rendszerekénél. Kikapcsolt állapotban áttetsző fehér színűek, a 0%-os fényáteresztés itt sem teljesül; átlátszó állapotban 70-75%-os fényáteresztést értek el a gyártók. A PDLC-k sorozatgyártásának legfőbb okai, hogy a hosszú távú UV-fény stabilitása még gyenge, általában maradnak homályos foltok bekapcsolt állapotban is és

kikapcsolt állapotban a struktúra nem stabil. A gyártók prototípusaikat 750-950 USD/m^2 áron kínálják [70].

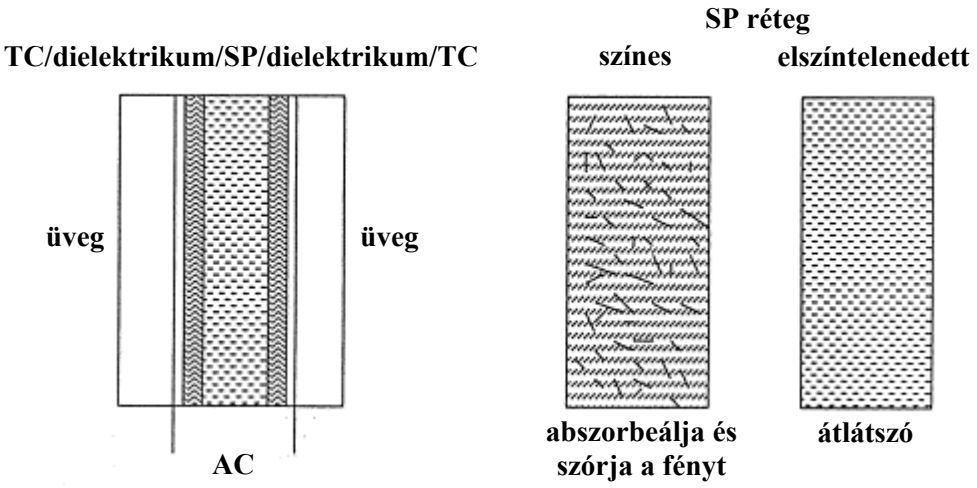


17. ábra: Folyadékkristály cseppeket tartalmazó üveg működése.

2.2.3. „Suspended Particle Devices" (SPD)

Szuszpendált részecskés szerkezetek, elektroforetikus közegű „intelligens üvegeknek" is nevezik őket. Ezek a berendezések is 3-5 rétegből álló szendvics szerkezetű konstrukciók. Az aktív rétegben tű alakú részecskéket (<1 μm hosszúságúak) szuszpendálnak szerves közegű folyadékban vagy gélben. Ez a réteg helyezkedik el két poliészter lemezre felvitt átlátszó vezető réteg között (18. ábra). A folyadékkristályos rendszerekhez hasonlóan alapállapotban a részecskék véletlenszerűen helyezkednek el és a

réteg átlátszatlan. Ha az elektromos teret a rendszerre kapcsoljuk, akkor a részecskék a tér irányában rendeződnek, és az átlátszóság megnövekedik. A tipikus transzmissziós intervallumok: 20-60%, 10-50% és 0,1-10%; a kapcsolási idő 100-200 ms. A kapcsolási feszültség függ a rétegvastagságtól, de a megjelent prototípusoknál 20-150V között változott. Az SPD rendszerek fejlődését számos technológiai probléma lassítja, melyek közül a legfontosabbak: a hosszútávú stabilitás, részecskék kiülepedése és aggregáció, ill. nagyfelületű üvegeknél a pontos réstávolság beállítása. A kereskedelmi termékek gyártása a Research Frontiers Inc. és licensz partnerei kezében összpontosul. Fő termékeik: normál és motoros szemüvegek és intelligens üvegek [74].

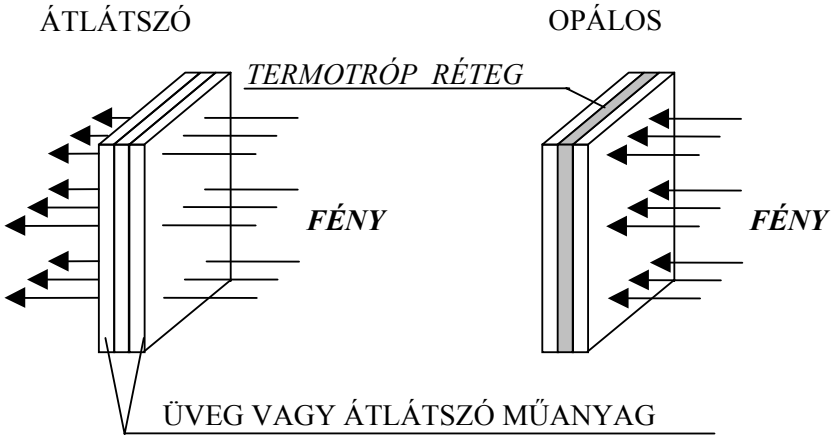


18. ábra: Szuszpendált részecskés szerkezet (SPD), TC: átlászó elektromos vezető

2.3. Termotróp anyagokat tartalmazó „intelligens üvegek”

Az „intelligens üvegek” egy jelentős csoportja termikus hatásra hirtelen (nem fokozatosan), megfordítható módon változtatja meg optikai tulajdonságait. Az optikai tulajdonságaikat termikus hatásra változtató – termotróp – anyagokat tartalmazó „intelligens üvegek” általában szendvics szerkezetű struktúrák (19. ábra), amelyekben az optikai tulajdonságokért az átlátszó határoló lapok közötti réteg a felelős. Ez a réteg lehet olyan térhálósított vagy térhálósítatlan homopolimer, kopolimer, polimeroldat, polimer gél, legalább kétféle polimer gél egymásba hatoló térhálója vagy polimert, oldószert

(oldószereket) és más kismolekulájú komponenseket tartalmazó elegy, amely alsó- vagy felső (vagy mindkettő) kritikus szételegyedési hőmérséklettel, vagy más optikai tulajdonságokat befolyásoló átalakulási hőmérséklettel (mint pl. a Kraft pont vagy felhősödési pont) rendelkezik.



19. ábra: A szendvics szerkezetű termotróp üvegek egy lehetséges kialakítása

Gyakorlati felhasználásra és ipari méretekben történő előállításra alkalmas „intelligens üvegek” kifejlesztésénél különböző technológiai követelményeknek kell megfelelni, ezeket az alábbi pontokban foglaljuk össze:

- a tejüveg állapot megjelenése az egész „intelligens üvegben” legyen egyenletes eloszlású;
- transzparens állapotban a látható fényt legalább 85%-ban engedje át, opálos állapotban maximum 15% legyen az áteresztés;
- a hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező optikai változás lehetőleg szűk intervallumon belül valósuljon meg;
- az átmenet hőmérséklete 20 és 80 °C között legyen beállítható;
- legyen fagyálló és hőálló;
- az átmenet legyen megfordítható és reprodukálható hosszú időszakon keresztül;
- ne legyen gyúlékony, az emberi egészségre és a környezetre ártalmas, legyen szerves oldószertől mentes;

– az alkalmazott vegyület, anyagi rendszer legyen stabilis, legyen ellenálló az UV-sugárzással és a biológiai degradációval szemben;
– legyen olcsó és nagy mennyiségben felhasználható.

Azok a szendvics szerkezetű konstrukciók, amelyek két üveglap, vagy átlátszó műanyag réteg között egy olyan rendszert tartalmaznak, amelyek optikai tulajdonságai, átlátszósága függ a külső környezet hőmérsékletétől már régóta ismeretesek. Ilyen rendszer leírását először egy amerikai [75] szabadalomban találjuk. Az ott leírt konstrukcióban a hőmérsékletérzékeny optikai tulajdonságokért egy vékony polimer gél réteg a felelős. Agar-agar gélben poli(metil-vinil-éter)-víz duzzasztószer elegyet tettek, melynél a réteg átlátszósága függ a hőmérséklettől. Mindazonáltal a rendszer nem csökkenti a fény transzmisszióját kellő mértékben, illetve a fázisátalakulás hőmérséklete nem definiálható egy szűk intervallummal. Hasonló konstrukcióról számol be Rullier is [76].

Szendvics szerkezetű konstrukcióban a nagy folyadéktartalmú, átlátszóságát hőmérsékletváltozás hatására módosító réteg tenzid oldat és polimeroldat is lehet. Ilyen megoldásokat ismertet egy francia szabadalom [77]. Ezek a rendszerek a fázisátalakulás után lassan, a fázisszétválás eredményeképpen újra átlátszóvá válnak. Az árnyékoló hatás csak időleges.

Watanabe olyan termotróp réteget tartalmazó üvegről számol be, ahol az optikai tulajdonságokért polimeroldat a felelős [78,79]. A fázisszétválás megakadályozására a polimeroldat egy – a jelenség szempontjából – inert polimer térháló duzzasztószere. A polimer térháló kinetikailag gátolja, hogy a hőmérsékletváltozás hatására szételegyedett polimeroldat két fázisra váljon szét. Seeboth is hasonló elven működő termotróp réteget ismertet, munkájában az optikai tulajdonságok változásáért poliéter-víz elegy a felelős [80]. A többi, polimeroldat fázisátalakulásán alapuló „intelligens üveghez” hasonlóan ezek a rendszerek sem csökkentik a fény transzmisszióját kellő mértékben.

Az „intelligens üvegekkel” szemben támasztott számos igényből a legtöbbet azok a konstrukciók teljesítenek, melyeknél a hőmérsékletérzékeny réteg polimer térhálót tartalmaz. Polimer térhálós rendszerek fázisátalakulása a legélesebb, a fázisátalakulás hőmérséklete könnyen szabályozható, az átlátszó-opálos átmenet közötti különbség a legmarkánsabb. Ilyen megoldás olvasható Mueller szabadalmában [81]. A termotróp réteg alapvegyületének az N-izopropil-akrilamidot és származékait illetve, az N,N-dimetil-akrilamidot és származékait jelöli meg. A leírt konstrukciók legfőbb hátránya a polimer

gélek fázisátalakulását kísérő jelentős térfogatcsökkenés, mely az élettartamot jelentősen csökkentheti.

Az „intelligens üveg” hidrogél mátrixába olyan vegyületeket is bevihetünk, amelyek valamilyen hőmérsékletérzékeny egyensúlyi állapotot képesek felvenni vizes közegben. Ha adott vegyületnél ez színváltozást eredményez, akkor további vizsgálatokra érdemes. Ilyen egyensúly van például a krezolvörös [82] esetében, amely melegítés hatására sárgából-borvörös színbe megy át a hőmérsékletfüggő fenolát-fenol egyensúlynak köszönhetően.

3. CÉLKITŰZÉS

A BME Fizikai Kémia Tanszék, MTA-BME Lágy Anyagok Kutatócsoportban régóta folynak tudományos kutatások multifunkcionális polimer gélekkel. A kutatási témák jelentős részét képezik azok a polimer gélek, melyeknél a hőmérséklet változása nagymértékű térfogatváltozással jár, ill. hőmérsékletváltozás hatására megfordítható, nagy térfogatváltozással járó fázisátmenet következik be.

A polimer gélek kollapszusa illetve, nagymérvű duzzadása során nemcsak a gél térfogata, hanem az összes ettől függő tulajdonsága is hirtelen megváltozik: jelentős mértékben módosulnak az optikai, mechanikai és transzport tulajdonságok.

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 polimer gélek, 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 polimer gélek fizikai kémiai tulajdonságait mechanikai, optikai és termikus mérésekkel tanulmányoztam.

A polimer gélek alkalmazási lehetőségei sokrétűek. Világszerte komoly és jelentős tőke bevonása mellett folynak kutatások a szabályozott hatóanyag-leadás, műizom kutatás, a mesterséges bőr, szelepek, térelválasztók és nagyfelületű kijelzők kialakítására.

A fizikai kémiai jelenség megismerése után, az eredmények felhasználásával célom volt egy olyan szendvics szerkezetű konstrukció (gélüveg) kialakítása, amely két üveglap, vagy átlátszó műanyag réteg között egy vékony polimer gélt tartalmaz. A gélüveg a környezet hőmérsékletének megváltozására reagálva nagymértékben változtatja fény- ill. hőáteresztő képességét. A megfelelő szerkezet kialakítása mellett a természetes napsugárzás és az elektromos fűtés hatására optikai tulajdonságaikat változtató gélüvegeket tanulmányoztam.

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

4.1. Felhasznált anyagok

A mintakészítéshez felhasznált anyagok: N-izopropil-akrilamid [NIPAAm] az Acros Organics-tól, az N,N'-metilén-bisz(akrilamid)-ot [BAAm], a 2-akrilamido-2-metil-1-propánszulfonsavat [AMPS], az ammónium-perszulfátot [APS], az 1,2-di-(dimetil-amino)-etánt [TEMED], a 2-ketoglutársavat [KGA], a propilénglikolt [PG], poli(vinil-alkohol)-t [PVA], poli(metil-vinil-éter)-t [PMVE] és a tetrabutil-ammónium-bromidot [TBAB] az Aldrich-tól szereztem be. A glutár-dialdehidet [GDA] a Merck cég szállította. Az akrilamidot [AAm], a sósavat [HCl] és a nátrium-kloridot [NaCl] a Reanaltól vásároltuk.

Kísérleteim során desztillált vizet használtam, a vásárolt vegyszereket pedig további tisztítás nélkül használtam fel.

4.2. Polimer gélek előállítása

4.2.1. Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propánszulfonsav) alapú gélek előállítása

A poli(2-akrilamido-2-metil-1-propánszulfonsav) [PAMPS] géleket oldat-polimerizációval készítettem. A preparációk során különböző összetételű és térhálóssági fokú géleket állítottam elő.

A PAMPS gélt 2,591-5,181 g szilárd AMPS, 2,500-12,500 ml 0,10 M-os BAAm oldat, 100 µl 10 m/m%-os KGA oldat és desztillált víz felhasználásával állítottam elő. Az elegy térfogata 25,0 ml volt.

Az előírt mennyiségű szilárd AMPS-t elegyítettem a BAAm oldattal és a desztillált vízzel. Az oldaton keresztül 30 percig nitrogén gázt buborékoltattam. Az utolsó 10 perc megkezdése előtt adagoltam a rendszerhez a szükséges mennyiségű, frissen elkészített foto-iniciátort tartalmazó oldatot. Az elegyet szendvics szerkezetű öntőformába töltve UV-fénycső alá helyeztem, a gélesedés szobahőmérsékleten kb. 12 óra alatt ment végbe.

A géleket ezután a kívánt hőmérsékleten duzzasztottam és távolítottam el az esetleg elreagálatlanul maradt komponenseket.

4.2.2. Poli(N-izopropil-akrilamid-ko-akrilamid) gélek előállítása

A különböző összetételű és térhálóssági fokú poli(N-izopropil-akrilamid-ko-akrilamid) [P(NIPAAm-ko-AAm)] géleket oldat-polimerizációval állítottam elő. Az alap térhálót a kívánt feladatnak, mérésnek megfelelően alakítottam ki, tulajdonságait a duzzasztószer módosításával változtattam.

A P(NIPAAm-ko-AAm) gélt 13,13-18,75 ml 1,0 M-os NIPAAm oldatból, 0-2,81 ml, 2,0 M-os AAm oldatból, 0,938-3,750 ml 0,10 M-os BAAm oldatból, 0-5,00 ml PG-ból, 0,025 ml TEMED-ből, 0,125 ml 10 m/m%-os APS oldatból és desztillált vízből állítottam elő. Az elegy térfogata 25,0 ml volt.

Elegyítettem a kívánt mennyiségű desztillált vizet, NIPAAm, AAm és BAAm oldatokat, majd intenzív keverés mellett hozzáadtam a PG-t. Ezután állandó keverés mellett adagoltam a rendszerhez a szükséges mennyiségű TEMED-et, és legvégül a frissen elkészített perszulfát oldatot. Az oldat a PG viszonylag nagy viszkozitása miatt buborékos volt, ezt ultrahangos rázással szüntettem meg. Az öntőformát (küvetta, Wassermann kémcső) a gélesítés idejére lezártam, mivel a levegő oxigénje gátolja a gélesedést. A polimerizálódás kb. 30-60 perc alatt megy végbe. A gélesítést a várható felhősödési hőmérséklet alatt legalább 10-15 °C-kal végeztem. Ezt követően a géleket 2 napig szobahőmérsékleten állni hagytam, hogy bennük a folyamatok teljesen lejátszódhassanak. Ezután közvetlenül mértem a géleket, vagy a kívánt hőmérsékleten duzzasztottam és eltávolítottam az esetleg elreagálatlanul maradt komponenseket.

A preparációk során felhasznált gélekben a [monomer]/[térhálósító] molarányt 150-nek választottam, mert mechanikai tulajdonságai ennek a gélnek voltak a legkedvezőbbek. Kivételt képeztek azok a gélek, ahol a térhálósság mértékének hatását vizsgáltam.

4.2.3. Poli(vinil-alkohol) alapvázú szemi-IPN-ek előállítása

A szemi-IPN gél alapja a PVA alapvázú polimer gél. A PVA a GDA hatására savkatalizált (fél)acetál képződés közben térhálósodik: az eleve meglévő makromolekulák kapcsolódnak össze a GDA térhálósító molekulák segítségével. A [VA]/[GDA] molarány

pontosan beállítható, így lehetőség nyílik különböző térhálóssági fokú gélek előállítására. A PVA alapvázú szemi-IPN-ek optikai tulajdonságaiért a duzzasztószerben feloldott PMVE ($\overline{M}_w \approx 46000$ [83]) makromolekulák a felelősek. Kísérleteim során különböző összetételben és térhálóssági fokkal állítottam elő PVA alapvázú szemi-IPN-eket.

A részlegesen hidrolizált (87-89%) szilárd PVA-t ($\overline{M}$ =13000-23000) 60-80 ^{o}C-os desztillált vízben 2-4 óra alatt, intenzív keverés mellett oldottam fel. A szárazanyag tartalom meghatározása után 15 m/m%-osra hígítottam a törzsoldatot. A PVA alapvázú szemi-IPN gélt 10 g 15,0 m/m%-os PVA oldatból, 0,75 g 50 m/m%-os PMVE oldatból, 337,5 µl 1.0 M-os GDA oldatból, 100 µl 1:1 sósav oldatból és 13,8 g desztillált vízből állítottam elő. A felhősödési hőmérséklet módosítására NaCl-ot vagy TBAB-ot használtam, ezeket a desztillált víz helyett adtam a rendszerhez a megfelelő mennyiségben. Az elegy térfogata 25,0 ml volt.

Összeöntöttem a PMVE oldatot a desztillált vízzel és a szükséges mennyiségű NaCl-dal vagy TBAB-bal, majd intenzív keverés mellett adtam hozzá a PVA oldatot. A sorrend fontos, különben a polimer kicsapódik. Állandó keverés mellett adagoltam a rendszerhez a szükséges mennyiségű GDA oldatot, majd legvégül a sósavat adtam a rendszerhez. Az elegyből a nagy viszkozitás miatt lassan felszálló buborékokat ultrahangos rázással távolítottam el. A gélesedési folyamat izoterm körülmények között – a várható felhősödési hőmérséklet alatt 10-15 °C-kal – 2-es pH-n kb. 2-6 óra alatt ment végbe. Az ily módon előállított gélfilmet ezután PMVE-desztillált víz elegyében (1,5:98,5) mostam. A duzzasztószer és a gélfilm vezetését NaCl adagolásával állítottam be, 0,005 M-os NaCl oldatban 72 óra alatt, a duzzasztószert naponta cserélve, a közeg vezetése 640-660 µs/cm-re állt be. Méréseim során felhasznált gélekben a legtöbb esetben [monomer]/[térhálósító] arányt 200-nak választottam, mert mechanikai tulajdonságai ennek a gélnek voltak a legkedvezőbbek.

4.2.4. Poli(vinil-alkohol) és poli(N-izopropil-akrilamid-ko-X) IPN-ek előállítása

A PVA/P(NIPAAm-ko-X) IPN-ek kétlépcsős előállítása során a PVA savkatalizált térhálósítását és az akrilsav származékok gyökös térhálósító polimerizációját valósítottam meg azonos térben, de egymástól időben szétválasztva.

Az PVA térháló előállításához az előzőekben leírt módon előállított 15 m/m%-os PVA oldatból 16,7 g-ot, 0,284 cm^3 1,0 M-os GDA oldatot, 200 µl 1:1 sósav oldatot; az

IPN második térhálójának előállításához pedig 1,500-2,143 g szilárd NIPAAm-ot, 0-0,400 g AAm-ot vagy 0-0,233 g AMPS-ot, 0,375 ml 0,10 M-os BAAm oldatot, 100 µl 10 m/m%-os KGA oldatot és desztillált vizet használtam fel. Az elegy térfogata 25,0 ml volt.

Az előírt mennyiségű PVA törzsoldatot desztillált vízzel elegyítettem, majd hozzáadtam a kívánt mennyiségű szilárd komponenseket (NIPAAm, AAm, AMPS). Állandó kevertetés mellett adagoltam a rendszerhez a szükséges mennyiségű GDA és BAAm oldatokat. Az oldaton keresztül 30 percig nitrogén gázt buborékoltattam. Az utolsó 10 perc megkezdése előtt adagoltam a rendszerhez a szükséges mennyiségű, frissen elkészített foto-iniciátort tartalmazó oldatot, majd legvégül a sósavat. A pH-t kettes értékre állítottam be. Az elegyet Wassermann kémcsőbe vagy szendvics szerkezetű öntőformába töltve a PVA térhálósítása szobahőmérsékleten, sötétben 5-6 óra alatt ment végbe. A gélt ezután UV-fénycső alá helyeztem, a második térháló kb. 12 óra alatt alakult ki. A gélesítést a várható felhősödési hőmérséklet alatt 10-15 °C-kal végeztem. A géleket ezután a kívánt hőmérsékleten duzzasztottam és eltávolítottam az esetleg elreagálatlanul maradt komponenseket.

Az így előállított IPN-ekben a [PVA]/[GDA] arányt legtöbb esetben 200-nak, a [NIPAAm]/[BAAm] arányt 500-nak választottam. A PVA koncentrációja 10 m/m%, míg a második térháló koncentrációja 750 mmol/kg volt.

4.3. Mérési módszerek

4.3.1. Az egyensúlyi összetétel meghatározása

A mérésekhez henger alakú mintákat használtam. Heraeus gyártmányú bakteriológiai termosztátban a mintákat az egyensúly beálltáig állandó hőmérsékleten duzzasztottam. Ennek beálltát tömegméréssel ellenőriztem. A fölös mennyiségű duzzasztószert 2 naponta cseréltem, tapasztalatom szerint az egyensúly eléréséhez szükséges idő a minta összetételétől és a hőmérséklettől függően 7 és 14 nap között változott. Az egyensúlyi tömeg meghatározása után a géleket szobahőmérsékleten kíméletesen szárítottam, majd tömény kénsav felett tömegállandóságig szárítottam. A kiszárított és a duzzadt gél

tömegének hányadosából a komponensek sűrűségének ismeretében a térfogati tört értéke számítható. A számítás során feltételeztem a fajtérfogatok additivitását. A kiértékeléshez 3-5 párhuzamos minta adatait használtam fel.

A polimer gél duzzadásfokának jellemzésére tömeg-duzzadásfokot (q_m), a polimer térfogati törtjét (ϕ) vagy a relatív duzzadásfokot (q_r) használtam. A relatív duzzadásfok az egyensúlyi duzzadásfokú gél tömegének ($m_{gél}$) és az előállított minta tömegének hányadosa (m_0).

$$q_r = \frac{m_{gél}}{m_0} \tag{49}$$

4.3.2. A rugalmassági modulusz mérése

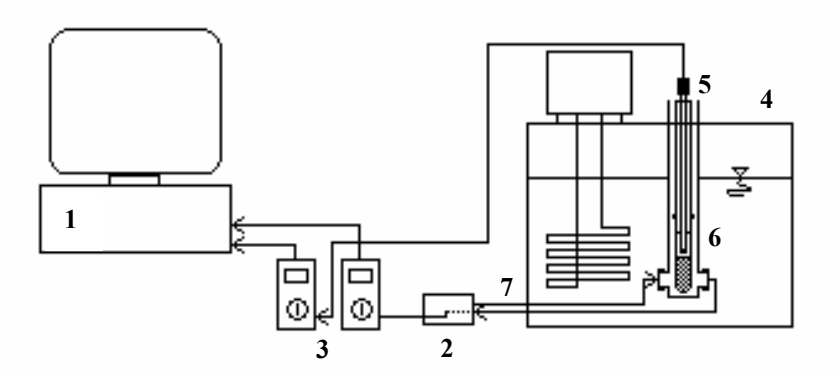
A polimer gélek rugalmassági moduluszát egyirányú összenyomással határoztam meg, ehhez a 20. ábrán látható INSTRON 5543 egyoszlopos mechanikai tesztelőt 5 és 50 N–os mérőcellákkal használtam. A mérendő henger alakú minta geometriai adatait terhelésmentes állapotban tolómérővel állapítottam meg. A rugalmassági modulusz értékét többnyire a hőmérséklet függvényében határoztam meg, ezért termosztálható feltétet terveztem a mérésekhez, a hőmérséklet szabályozását egy külső keringetésű termosztáttal biztosítottam. A mérési eredmények kiértékelését a 37. összefüggés alapján végeztem, legalább 3 párhuzamos minta adatait felhasználva.

20. ábra: Termosztálható feltéttel ellátott INSTRON 5543 mechanikai tesztelő

4.3.3. A felhősödési hőmérséklet meghatározása

A polimer gélek felhősödési hőmérsékletének meghatározásához egy általam kialakított mérőberendezést használtam. A készülék a gél fényáteresztését egy fotodióda segítségével méri. A wolframizzó által kibocsátott fényt optikai kábel juttatja el a gélhez, majd vissza a detektorhoz. A mérőegységet egy programozható termosztátban (Haake P2-C30P) helyeztem el. A gél hőmérsékletének változását ellenállás-hőmérő segítségével követtem. Az adatokat számítógéppel rögzítettem (21. ábra).

A felhősödési hőmérséklet (T_f) meghatározásához a gélt 0,2 °C/min sebességgel fűtöttem, a kiválasztott fűtési sebesség mellett a minta makroszkópikus térfogatváltozását nem tapasztaltam. A felhősödési hőmérséklet értékét az alapvonal és a görbe lefutó szakaszára illesztett egyenes metszéspontjaként definiáltam. A felhősödési hőmérséklet meghatározásához 3 párhuzamos minta adatait használtam fel.



21. ábra: Felhősödési hőmérséklet mérésére alkalmas műszer:
1., számítógép; 2., fényforrás+fotodióda; 3., digitális multiméterek; 4., programozható termosztát; 5., ellenállás-hőmérő; 6., géltartó küvetta; 7., optikai kábel

4.3.4. A polimer gélek termoanalitikai vizsgálata

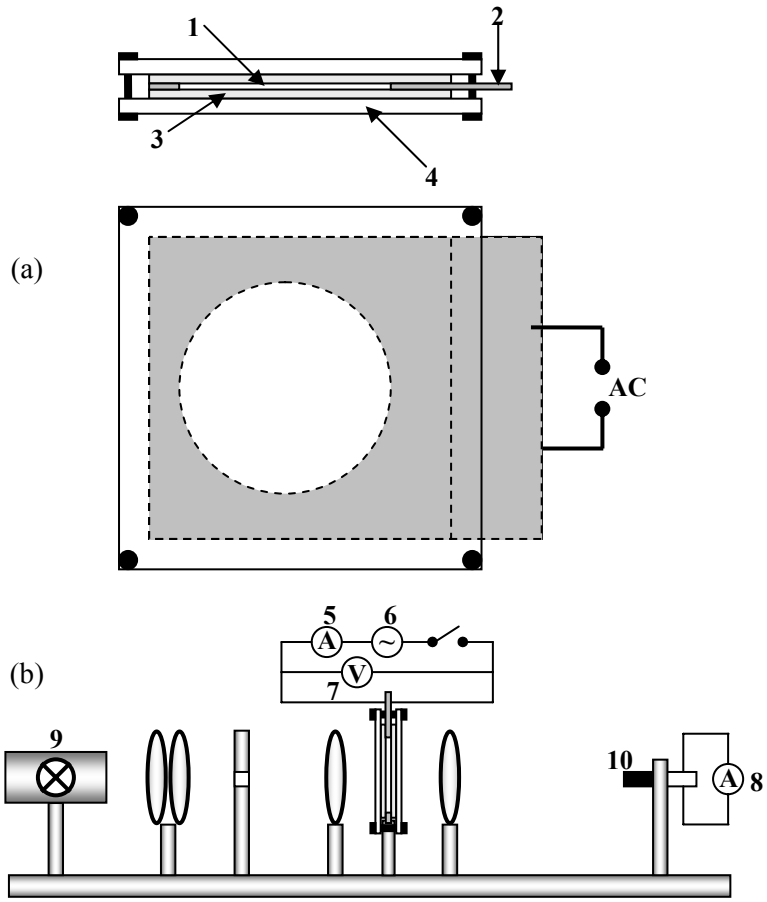
A polimer gélek fázisátalakulását kísérő hőeffektusok nyomonkövetését ill. a fázisátalakulási hőmérséklet meghatározását MicroDSC III (SETARAM) mikrokaloriméter segítségével végeztem el. A differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) módszerrel a polimer gélek fázisátalakulására jellemző energetikai paramétereket is (fázisátalakulási hőmérséklet, fázisátalakulási hő) meghatározhatjuk.

Az alkalmazott készülék speciális, 800 µl hasznos térfogatú mérőcellájába 100-200 mg gélt mértem be 500-600 mg duzzasztószer mellé. A mérés megindítása előtt a mintákat 1 órán keresztül izoterm körülmények között termosztáltam. A felfűtési sebesség 0,5 °C/min volt, az esetek döntő többségében. Fázisátalakulási hőmérsékletként a DSC-vel mért csúcs szélsőértékét definiáltam, a görbealak változását a csúcsok félérték-szélességének változásával jellemeztem. A fázisátalakulási hőmérséklet meghatározásához 3 párhuzamos minta adatait használtam fel.

4.3.5. Elektromos árammal fűtött polimer gélek vizsgálata

Méréseimet a 22.b. ábrán látható készülékkel végeztem. A mérőcellát egy lencserendszeren keresztül világítottam meg és fototranzisztorral mértem a gél fényáteresztését. A fototranzisztor jelét digitális multiméterrel (Mastech, MAS-345) detektáltam. A fényforrás a természetes fény teljes spektrumában világított. A mérések alatt a környezet hőmérsékletét állandó értéken, 27 ^{o}C-on tartottam.

Függvénygenerátorral (Protek G-5100) állítottam elő azt a váltófeszültséget, amely Dr. Soós János által készített hangfrekvenciás erősítőn keresztül jutott a mérőcellára. A 22.a ábrán látható a mérőcella felépítése. A rendszerre adott feszültség nagyságát digitális oszcilloszkóppal követtem (Tektronix, TDS 220). A polimer gél lapot két átlátszó vezető réteggel bevont üveglap – kereskedelemben kapható In_2O_3:Sn réteggel bevont üveg – között helyeztem el. Az elektromos kontaktust nyomtatott áramköri lappal biztosítottam, amelyre ha feszültséget kapcsolunk, az áram átmegy a gélen és hőt termel. Ez a Joule-hő melegíti fel a gélréteget. A nyomtatott áramköri lap távtartóként is szolgált. Biztonsági okokból a mérőcellát két plexilap közé helyeztem a mérés ideje alatt. A rendszeren átfolyó váltóáramot és a cella hőmérsékletét digitális multiméterekkel detektáltam (Metex, M-3630D, Mastech, MAS-345). A multiméterek által mért adatokat számítógépen rögzítettem.



22. ábra: a): A mérőcella vázlatos rajza: (1) a Joule-hő hatására fényáteresztését változtató réteg; (2) nyomtatott áramköri lap; (3) átlátszó elektromos vezető; (4) plexi lap. b): Az optikai pad felépítése: (5) árammérő, (6) frekvenciagenerátor és váltóáramú erősítő, (7) feszültségmérő, (8) árammérő, (9) fényforrás, (10) fototranzisztor

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

5.1. A PAMPS gél hőmérsékletérzékeny tulajdonságainak vizsgálata

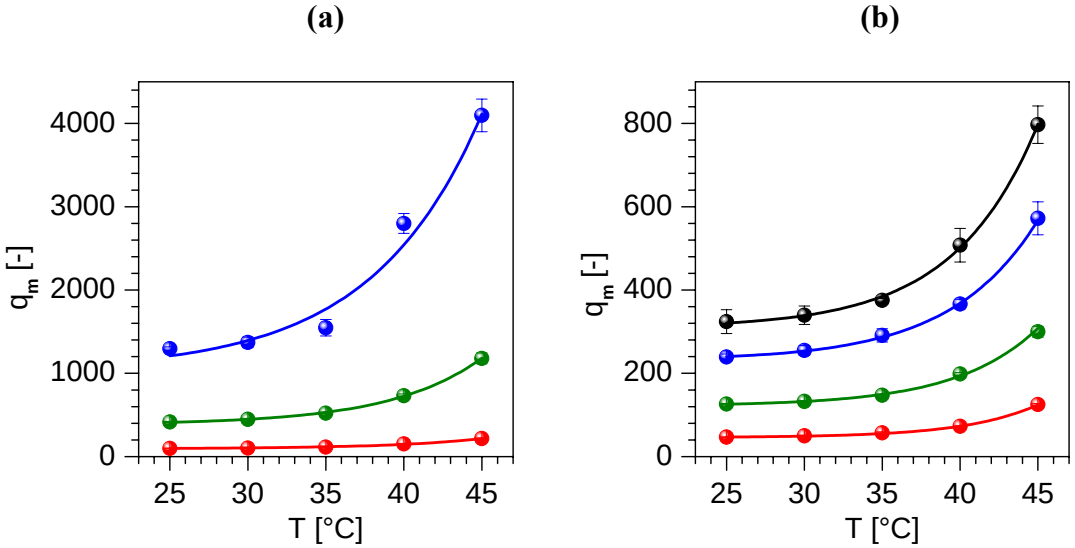
Az irodalomban a polielektrolit térhálók mechanikai tulajdonságait kielégítő módon tárgyaló elméletet eddig még nem közöltek. Amennyiben a polielektrolit és neutrális gélek viselkedése közötti különbség a kizárt térfogat felerősödésével magyarázható, akkor a polielektrolit gél rugalmassági modulusza is megadható az egyensúlyi koncentráció hatványfüggvényeként és az exponens értéke kisebb lesz, mint neutrális polimer térhálóknál.

A poli(2-akrilamido-2-metil-1-propánszulfonsav) [PAMPS], a rajta található szulfonsav csoportok miatt, erős polielektrolit. BAAm térhálósító felhasználásával, gyökös polimerizációval könnyen gélesíthető [84]. A 23. ábrán egy 25 °C-on duzzasztott 100-as [AMPS]/[BAAm] aránnyal jellemezhető PAMPS gélről készült kép látható, mellette egy ugyanilyen gél tömegállandóságig szárítva.

23. ábra: PAMPS gélek: desztillált vízben duzzasztva és tömegállandóságig szárítva 25 °C-on

A PAMPS gélek duzzadásfokát két kiindulási koncentráció mellett: c_0(AMPS)=0,5 M és 1,0 M vizsgáltam 25, 20, 35, 40 és 45 °C-on. A kisebb kiindulási koncentrációnál az [AMPS]/[BAAm] arányt 10 és 30 között, míg a nagyobb kiindulási koncentrációnál 25 és 100 között változtattam. A 24. ábrán látható az egyes gélhomológok

duzzadásfokának hőmérsékletfüggése. A PAMPS gélek pozitív hőmérsékletérzékenységet mutattak. Azok a gélhomológok, ahol a térhálósítás mértéke kisebb volt, a hőmérséklet változásának hatására lényegesen erőteljesebben reagáltak. A diagramokon az is jól látszik, hogy a hőmérsékletet emelve a duzzadásfok növekedésének hőmérsékletfüggése egyre jelentősebb. Általánosan elmondható, hogy a 25 °C-on is már nagy duzzdásfokú gélek (q_m=50-1300) a hőmérsékletet 25 °C-ról 45 °C-ra emelve további 2-4 szeresre duzzadtak (q_m=130-4100). Ennek oka, hogy a desztillált víz magasabb hőmérsékleten jobb oldószere a PAMPS-nak, mint alacsonyabb hőmérsékleten.

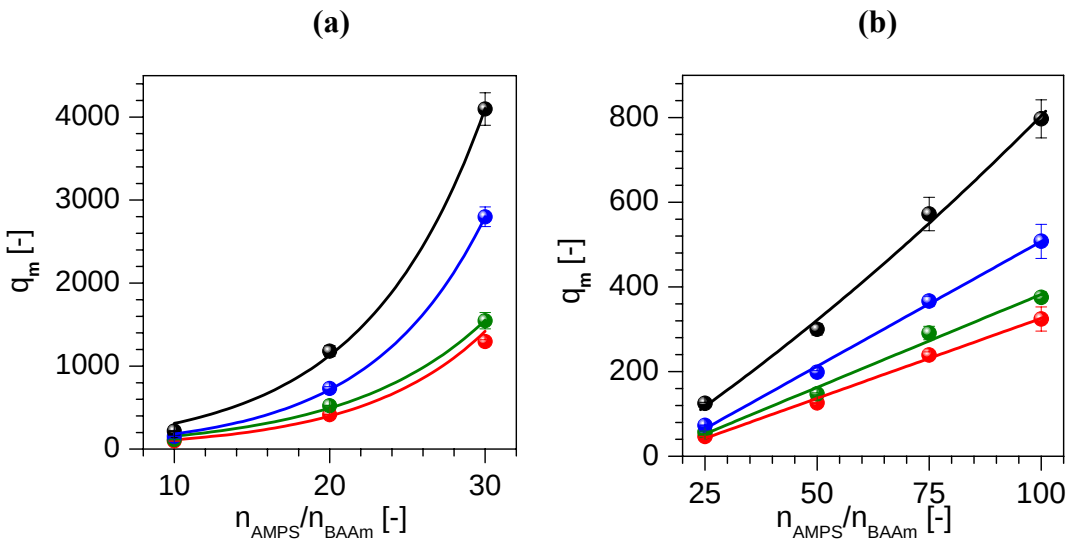


24. ábra: Desztillált vízben duzzasztott PAMPS gélek tömeg-duzzadásfokának (q_m) változása a hőmérséklet függvényében különböző gélhomológoknál:
a) c_0(AMPS)=0,5 M; [AMPS]/[BAAm]: ●) 10; ●) 20; ●) 30;
b) c_0(AMPS)=1,0 M; [AMPS]/[BAAm]: ●) 25; ●) 50; ●) 75; ●) 100

A 25. ábrán különböző PAMPS gélhomológok duzzadásfoka látható az [AMPS]/[BAAm] arány függvényében különböző hőmérsékleteken. Az egyensúlyi duzzadásfok jelentősen függ a térhálópontok koncentrációjától. Az [AMPS]/[BAAm] arány növekedésével – a hálóláncok koncentrációjának csökkenésével – a duzzadásfok intenzíven növekszik. További munkám során a c_0(AMPS)=1,0 M kiindulási gélekkel dolgoztam, mivel a kisebb kiindulási koncentrációjú gélek egyensúlyi duzzadásfokukat elérve rideggé, törékennyé váltak, mechanikai tulajdonságukat nem tudtam lemérni.

A gél állapotát alapvetően meghatározó mennyiségek a polimer-oldószer kölcsönhatást jellemző Huggins-féle kölcsönhatási paraméter, a hálóláncok koncentrációja,

valamint a gél duzzasztószerének aktivitása. E három különböző hatás mindegyike befolyásolja a gél egyensúlyi összetételét és így moduluszát is, ezért a rugalmassági modulusz koncentrációfüggésének ismerete alapvető fontosságú.



25. ábra: Desztillált vízben duzzasztott PAMPS gélek tömeg duzzadásfokának (q_m) változása a térhálóssági fok függvényében különböző hőmérsékleteken: ●) 25 °C; ●) 35 °C; ●) 40 °C; ●) 45 °C a) c_0(AMPS)=0,5 M; b) c_0(AMPS)=1,0 M;

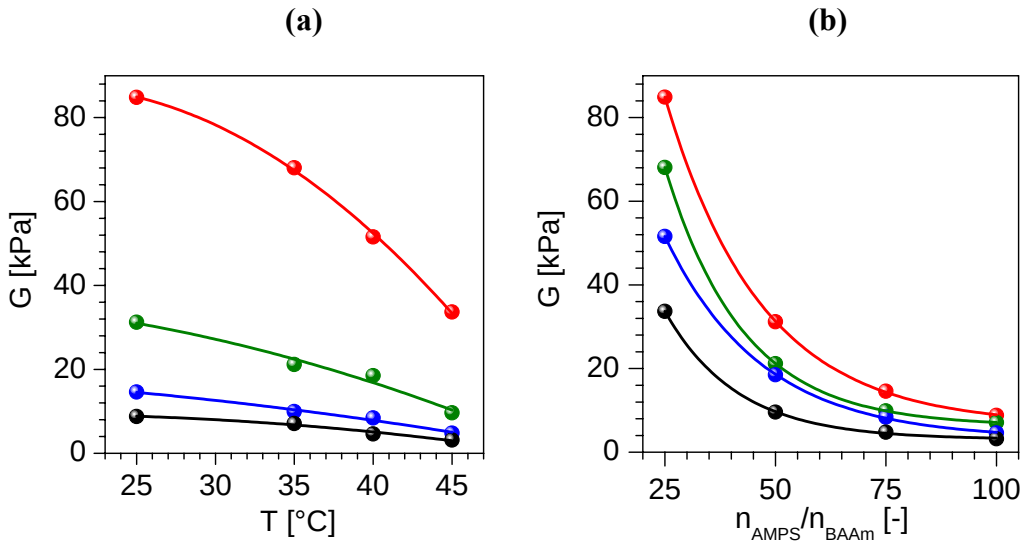
A továbbiakban tárgyalásra kerülő kérdések:

– Hogyan változik meg a polielektrolit gél rugalmassági modulusza, ha a gél hőmérsékletét változtatjuk.
– Milyen lesz a rugalmassági modulusz koncentrációfüggése gélhomológok esetében.

A 26. ábrán egyensúlyi duzzadásfokú PAMPS gélek rugalmassági moduluszának változását ábrázoltam. A minták duzzasztószereként desztillált vizet használtam. Az [AMPS]/[BAAm] arány növelésével a gélek egyre lágyabbakká váltak, rugalmassági moduluszuk csökkent. A hőmérséklet emelésének hatására a PAMPS gélek rugalmassági modulusza csökkent.

A vizsgált hőmérséklettartományban a hőmérséklet emelkedésével a PAMPS gélhomológok duzzadásfoka nő, rugalmassági moduluszuk csökken. A neutrális géleknél ez a természetes viselkedés, polielektrolitoknál azonban a töltések taszító hatása miatt olyan nagymértékű lehet a duzzadás, a hálóláncok kifeszülése, hogy a rugalmassági modulusz görbe a hőmérséklet függvényében minimumon mehet keresztül [10].

Az általam vizsgált hőmérséklettartományban ilyen viselkedést egyetlen PAMPS gélhomológnál sem tapasztaltam.



26. ábra: Desztillált vízben duzzasztott PAMPS gélek rugalmassági moduluszának (G) változása
a) a hőmérséklet függvényében, [AMPS]/[BAAm]: ●) 25; ●) 50; ●) 75; ●) 100;
b) a térhálóssági fok függvényében, T: ●) 25 °C; ●) 35 °C; ●) 40 °C; ●) 45 °C

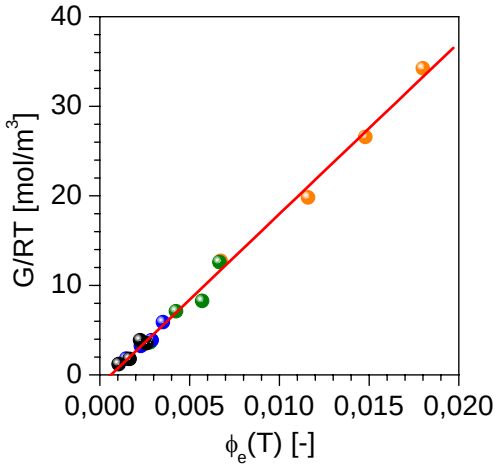
5.1.1. A Huggins-féle kölcsönhatási paraméter szerepe

A polimer-oldószer kölcsönhatásra jellemző χ egyaránt megváltozik, ha az oldószer minőségét vagy a gél hőmérsékletét változtatjuk. Ha adott [AMPS]/[BAAm] aránnyal jellemzett gélt különböző kölcsönhatási paraméterű duzzasztószerrel egyensúlyban vizsgálunk és teljesül a 45. összefüggés, akkor a desztillált vízben duzzasztott PAMPS gél különböző hőmérsékleten mért és *RT* egységekben ábrázolt rugalmassági moduluszának az egyensúlyi koncentráció (ϕ_e) függvényében egyenest kell adnia. A 27. ábrán különböző hőmérsékleten egyensúlyban lévő PAMPS gélek *RT* egységben mért moduluszának egyensúlyi koncentrációtól való függése látható. Megállapítható, hogy az eredmények igen nagy duzzadásfokú minták esetén is egyenesre esnek. A különböző térhálóssági fokú mintákra kijött eredményekre közös egyenes is illeszthető ($\delta / N = 1{,}9 * 10^3$ mol/m^3; $\Psi = -1{,}3$ mol/m^3). A tengelymetszet negatív értéket ad, mely tengelymetszet megjelenése a 45. egyenletben szereplő Ψ, láncvégkorrekciót tartalmazó paraméterrel kapcsolatos. A 45. összefüggés lehetőséget ad arra, hogy a hálóláncok

polimerizációfokával fordítottan arányos δ / N mennyiséget is meghatározzuk, δ / N értékeit a 2. táblázatban foglaltam össze.

2. táblázat: Az AMPS gélekre vonatkozó δ / N értékek és az illesztések determinációs együtthatói (r^2):

$\frac{[AMPS]}{[BAAm]}$	δ / N (mol/m^3)	Ψ (mol/m^3)	r^2
25	1,9*10^3	-0,9	0,985
50	2,1*10^3	-2,3	0,925
75	1,9*10^3	-1,1	0,957
100	1,5*10^3	-0,5	0,974

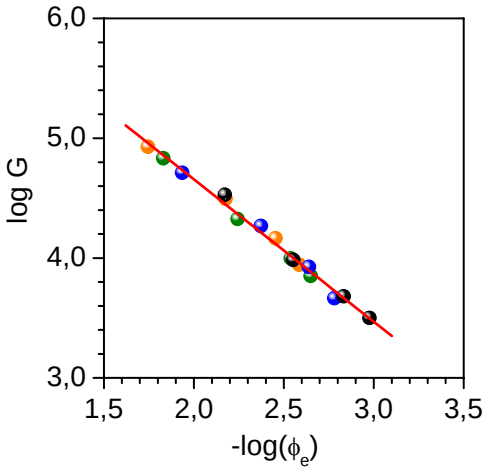


27. ábra: Desztillált vízben duzzasztott PAMPS gélek RT egységben mért rugalmassági moduluszának (G) változása a hőmérséklettől függő egyensúlyi koncentráció ($\phi_e(T)$) függvényében különböző gélhomológoknál: [AMPS]/[BAAm]: ●) 25; ●) 50; ●) 75; ●) 100

5.1.2. A hálóláncok polimerizációfokának hatása (gélhomológok)

Ha adott oldószerben, rögzített hőmérsékleten változtatjuk a hálóláncok polimerizációfokát, azaz az [AMPS]/[BAAm] arányt, akkor állandó χ mellett az egyensúlyi duzzadásfok változni fog. A 28. ábrán PAMPS gélek desztillált vízben mért modulusz – egyensúlyi koncentráció kapcsolatát mutatom be log-log ábrázolásban különböző hőmérsékleteken. Az eredmények egy egyenesre esnek minden hőmérséklet értéken, igazolva, hogy a rugalmassági modulusz az egyensúlyi koncentráció hatványfüggvényeként adható meg (46. összefüggés), ha az egyensúlyi koncentráció változását a hálóláncok számának változtatásával idézzük elő. Az m exponens csak kismértékben függ a hőmérséklettől, az adatokat a 3. táblázatban foglaltam össze.

Az m exponensek értékei (m=1,1-1,3) jóval kisebbek a jó oldószerben, neutrális gélekre érvényes 2,25-os értéknél. Ez nem cáfol rá arra a feltételezésre, hogy a polielektrolit géleknél az m exponens értéke kisebb a neutrális gélekre érvényes értéknél, de m értéke az elméleti úton levezetett, teljesen nyújtott láncra várható, minimális 1,5-es értéknél is kisebb [51], ami az elmélet újragondolását és további vizsgálatokat igényel.

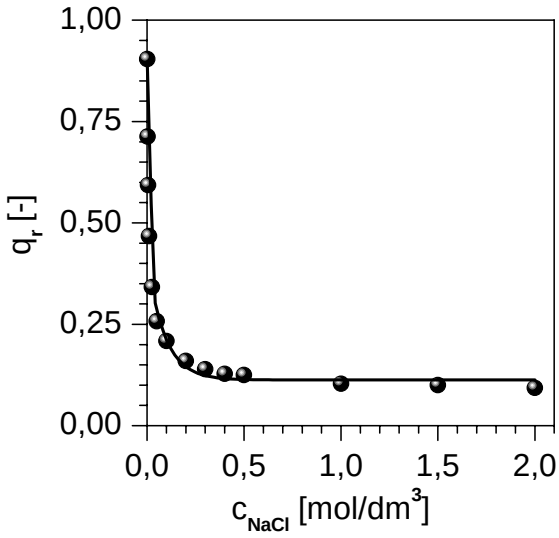


3. táblázat: Az AMPS gélekre jellemző m exponens és logD értékek, ill. az illesztések determinációs együtthatói (r^2):

T [°C]	m	logD	r^2
25	1,15	6,95	0,992
35	1,19	7,00	1,000
40	1,21	7,09	0,987
45	1,27	7,26	0,996

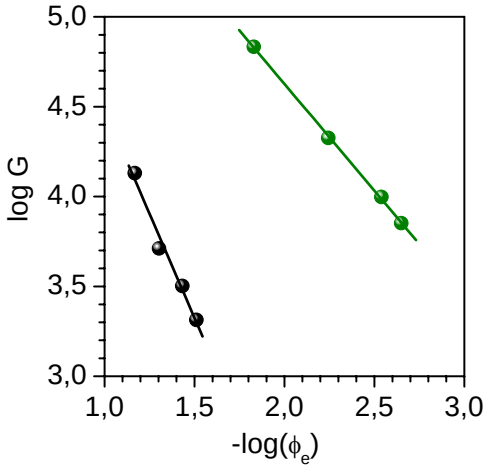
28. ábra: PAMPS gélek különböző hőmérsékleteken, desztillált vízben mért modulusz (G) – egyensúlyi koncentráció (ϕ_e) kapcsolata log-log ábrázolásban:
T: ●) 25 °C; ●) 35 °C ; ●) 40 °C; ●) 45 °C

Vizsgálatokat végeztem arra nézve, hogyan alakul a PAMPS gél relatív duzzadásfoka (q_r) különböző NaCl koncentrációjú oldatban duzzasztva. Az eredményt a 29. ábrán szemléltetem. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a relatív duzzadásfok kis sókoncentrációknál meredeken csökken, nagyobb sókoncentráció értékeknél pedig már nem módosul. A sókoncentrációt növelve a polielektrolit disszociációja teljesen visszaszorul. 1,0 M-os NaCl koncentráció esetén a PAMPS gél neutrális polimer láncokból felépülő gélnek tekinthető.



29. ábra: A PAMPS gélek relatív duzzadásfokának (q_r) alakulása a duzzasztószer NaCl koncentrációjának függvényében (T=25 °C), [AMPS]/[BAAm]=100

A 30. ábrán PAMPS gélek desztillált vízben és 1,0 M-os sóoldatban mért modulusz – egyensúlyi koncentráció kapcsolatát mutatom be log-log ábrázolásban 25 °C-on. Az eredményekből kiderül, hogy a sóoldatban visszaszoruló disszociáció miatt, a PAMPS gél neutrális térhálóként viselkedik. Az m exponens értéke hibahatáron belül megegyezik a neutrális gélekre elméleti úton meghatározott 2,25-os értékkel (4. táblázat).



4. táblázat: Az AMPS gélekre jellemző m exponens és logD értékek, ill. az illesztések determinációs együtthatói (r^2) 35 °C-on:

	m	logD	r^2
deszt. víz	1,19	7,00	1,000
1M NaCl	2,31	6,80	0,981

30. ábra: PAMPS gélhomológok modulusz (G) – egyensúlyi koncentráció (ϕ_e) kapcsolata log-log ábrázolásban 35 °C-on: ●) desztillált víz; ●) 1 M NaCl oldat

5.2. A PNIPAAm és P(NIPAAm-ko-AAm) gélek fázisátalakulási hőmérsékletének befolyásolása

5.2.1. A fázisátalakulási hőmérséklet meghatározása optikai módszerrel

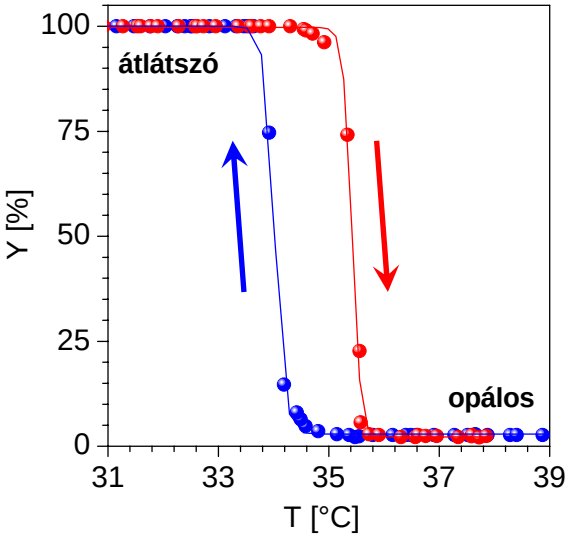
A negatív hőmérsékletérzékenységet mutató PNIPAAm gélek fázisátalakulása során az egyensúlyi térfogat jelentős mértékben megváltozik, ezért legegyszerűbben a méret követésével határozható meg a fázisátalakulási hőmérséklet. Mivel az elsőrendű fázisátalakulások mindegyikét entalpiaváltozás kíséri, így igen gyakori a fázisátalakulási hőmérséklet kalorimetriás meghatározása is. Polimer gélek kollapszusa során a jelentős méretváltozás mellett a gél optikai tulajdonságai is módosulnak. Az eredetileg átlátszó gél opálossá válik, a fényt csak sokkal kisebb mértékben fogja átereszteni. Bár az optikai tulajdonságok változásából számított felhősödési hőmérséklet (T_f) vagy átlátszó-opálos

átmenet nem teljesen egyezik meg a fázisátalakulási hőmérséklettel a kapott értékkel mégis jól jellemezhetők a fázisátalakulási hőmérsékletet módosító hatások.

A vizsgálatok során a PNIPAAm gélek fényáteresztő képességének változását mértem a hőmérséklet függvényében. A mérőberendezés leírását a 4.3.3. fejezetben ismertettem. Az átmenő fény relatív intenzitását (Y) az alábbi képlet alapján számoltam:

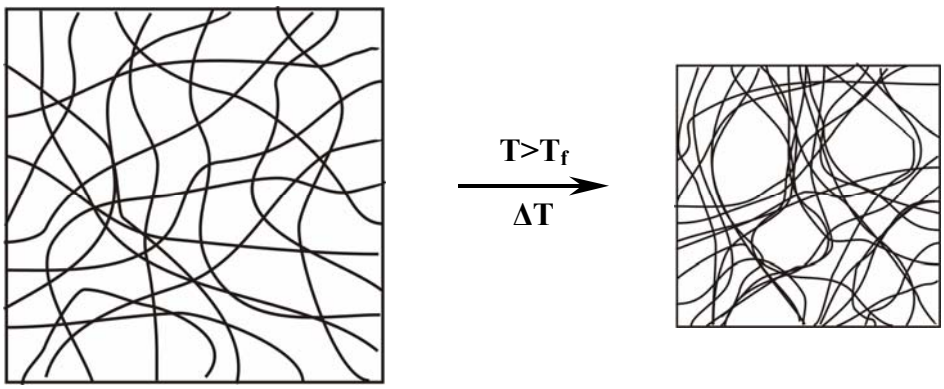
$$Y(T) = 100\frac{R(s) - R(T)}{R(s) - R(0)} \tag{50}$$

ahol $R(s)$ a fotodióda ellenállása jóval a fázisátalakulási hőmérséklet felett, $R(0)$ a fotodióda ellenállása jóval a fázisátalakulási hőmérséklet alatt és $R(T)$ a dióda ellenállása adott hőmérsékleten. A 31. ábrán jól látható, hogy a hőmérséklet növelésével a PNIPAAm gél fényáteresztése drasztikusan lecsökken egy szűk hőmérsékleti intervallumban ($T_f = 35,2\ \ °C$), adott hőmérsékleten a gél ugrásszerűen teljesen átlátszatlanná válik. Az átmeneti intervallum nagysága 1-2 °C-on belül változott. Az átlátszó-opálos átmenet megfordítható folyamat, de a zavarosság megjelenése és eltűnése nem azonos hőmérsékleten játszódik le. A hiszterézis jelensége gyakori az elsőrendű állapotváltozások esetén, nagyságát a hőmérsékletváltoztatás kinetikája és a térháló relaxációs tulajdonságai határozzák meg. A PNIPAAm gél hiszterézise a vizsgált esetekben 0,5-1,5 °C között változott.



31. ábra: A PNIPAAm gél fényáteresztő képességének változása a hőmérséklet függvényében: ●) fűtés; ●) hűtés

A gélkollapszus során bekövetkező optikai tulajdonság változások oka a gélszerkezet módosulásával magyarázható. Amikor a PNIPAAm gél hőmérsékletét a felhősödési hőmérséklet fölé emeljük, a polimer oldhatósága lecsökken, megindul a gél kollapszusa, mikroszkópikus méretű laza és sűrű tartományok alakulnak ki, ez a fény szóródását, a gél átlátszatlanságát eredményezi (32. ábra) [85].



32. ábra: Hőmérsékletemelés hatására a PNIPAAm gélben kialakuló inhomogenitások sematikus rajza

5.2.2. A PNIPAAm és P(NIPAAm-ko-AAm) gélek fázisátalakulási hőmérsékletének módosítása

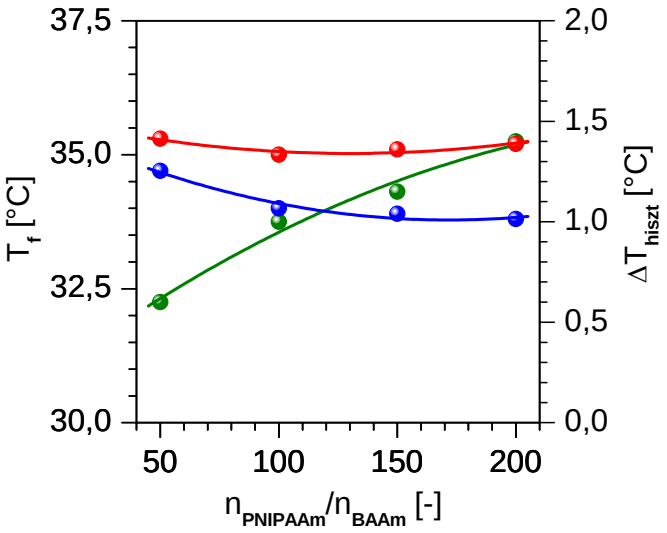
Elméleti és gyakorlati szempontok miatt is érdekes a PNIPAAm gél fázisátalakulási hőmérsékletének módosítása. A 2.1. fejezetben mutattam be azokat a lehetőségeket, amelyek alkalmasak a fázisátalakulás hőmérsékletének szabályozására.

A térhálósítás mértéke

Kismolekulájú, korlátoltan elegyedő folyadék-folyadék rendszerek fázisátalakulása erősen összetételfüggő, polimeroldatok esetén is hasonló összetételfüggés tapasztalható. Polimerek esetén az oldhatóság a polimer molekula méretétől is jelentősen függ. Azt vártam, hogy az összetételfüggés a PNIPAAm gél esetében is igaz.

A kísérletek során a láncok polimerizációfokát a térhálóssági fok módosításával változtattam és mértem a felhősödési hőmérsékletet a gélek felfűtésekor és lehűtésekor (33. ábra). A PNIPAAm gélek felhősödési hőmérséklete a térhálóssági fok függvényében

mérési hibán belül változott. A minták hűtés során kapott fázisátalakulási hőmérsékletei csökkentek a kisebb térhálóssági fokú minták felé haladva, így a hiszterézis mértéke nőtt. Ez a változás már nagyobb, mint a mérési hiba. Az optikai tulajdonságok változásaiért a gélváz torzulása a felelős, amikor a struktúra visszanyeri eredeti szerkezetét a gél újra átlátszó lesz. Az adatokból kiolvasható, hogy a merevebb szerkezetű géleknél ez hamarabb következik be, mint a kevésbé rögzített szerkezetű mintáknál. A mérési eredmények arra engednek következtetni, hogy a gél fázisdiagramja ebben a koncentrációtartományban közel vízszintes.

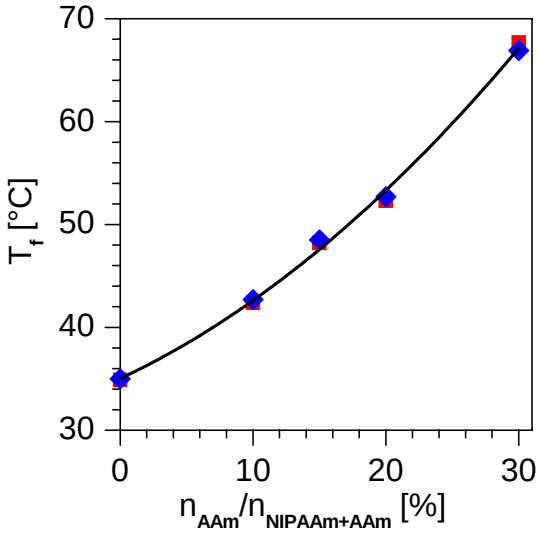


33. ábra: Különböző térhálóssági fokú PNIPAAm gél felhősödési hőmérsékletének mérése: ●) a fázisátalakulási hőmérséklet felfűtéskor, ●) a fázisátalakulási hőmérséklet hűtéskor, ●) a hiszterézis mértéke

Kopolimerizáció

A PNIPAAm gél fázisátalakulási hőmérséklete a térháló kémiai szerkezetének változtatásával befolyásolható. A kémiai összetétel változása miatt változik a polimer térháló és a duzzasztószer (a víz) közötti kölcsönhatás mértéke. A hidrofil, az anionos, a kationos komonomerek növelik, a hidrofób komonomerek csökkenteni fogják a gél felhősödési hőmérsékletét [86,87]. A gél előállítása során a kopolimerizáció segítségével lehetett a legszélesebb határok között a fázisátalakulás hőmérsékletét befolyásolni. Az előkísérletek után akrilamid komonomerrel módosítottam a PNIPAAm térhálót. Ennek okai, hogy az akrilamid alkalmazása az egyszerű gyökös mechanizmusú reakciót nem

befolyásolta. Az akrilamid jelentősen megnövelte a fázisátalakulási hőmérsékletet, adagolásával jó mechanikai tulajdonságú géleket lehetett előállítani. Beszerzése egyszerű, alkalmazása előkészületeket nem igényelt. Az akrilamid hatását a felhősödési hőmérsékletre a 34. ábrán mutatom be. Az abcisszán ábrázoltam az AAm arány változását a térhálóban. Az ordinátán a gélminták felhősödési hőmérsékletei láthatók. Az AAm-nak a PNIPAAm fázisátalakulási hőmérsékletre kifejtett hatását egyensúlyi duzzadásfokú és az előállítási összetétel mellett is vizsgáltam (34. ábra). A polimer térhálóban növelve az akrilamid mennyiségét a PNIPAAm gél fázisátalakulási hőmérséklete 30 mol% akrilamid tartalomnál az egyensúlyi mintákban eléri a 68 ^{o}C-ot.



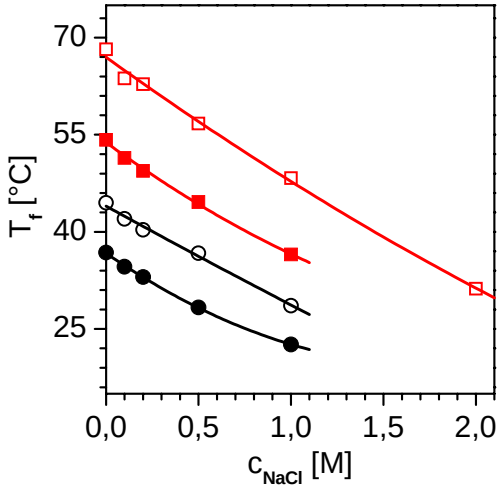
34. ábra: Az AAm kopolimer hatása PNIPAAm gél felhősödési hőmérsékletére:
♦) egyensúlyi duzzadásfoknál; ■) az előállítási összetétel mellett

A későbbiekben tárgyalt gyakorlati alkalmazás miatt az előállítási duzzadásfok mellett is mértem a felhősödési hőmérsékletet. A 34. ábrán látszik, hogy a mért adatpontok közötti eltérés nem túl jelentős. Ez tovább erősíti azt a feltételezést, hogy adott kémiai szerkezettel jellemezhető P(NIPAAM-ko-AAm) gél fázisátalakulási hőmérséklete viszonylag széles összetétel tartományban nem változik jelentősen.

Az akrilamid hidrofil, nemionos monomer. A felhősödési hőmérsékletet anionos komonomerekkel is befolyásoltam. Ekkor a felhősödési hőmérséklet intenzívebben nőtt az összetétel függvényében, de a minták ritkán gélesedtek be teljes mértékben, ezért a gyakorlati alkalmazás korlátozottabb.

Elektrolitok

Elektrolitokkal a polimer gélek fázisátalakulási hőmérséklete befolyásolható. Irodalmi adatok alapján NaCl adagolásával előidézhető a PNIPAAm gél kollapszusa [65,87]. Ez a koncentráció a hőmérséklet függvénye: 27 ^{o}C-on 0,5-0,8 mol/dm^3-es NaCl tartalomnál következik be a kollapszus. Munkám során NaCl hatását vizsgáltam a P(NIPAAm-ko-AAm) gélek fázisátalakulási hőmérsékletére. A különböző [NIPAAm]/[AAm] aránnyal jellemezhető P(NIPAAm-ko-Aam) géleket 27 °C-on az egyensúlyi állapot eléréséig duzzasztottam, majd mértem a gélek felhősödési hőmérsékletét. NaCl hatására a felhősödési hőmérséklet minden [NIPAAm]/[AAm] arány mellett csökkent. A P(NIPAAm-ko-Aam) gélek monomerarányának és a duzzasztószer sótartalmának változtatásával a felhősödési hőmérséklet értékét 22,5 és 68 °C között tudtam módosítani.



35. ábra: A felhősödési hőmérséklet változása NaCl hatására. Az egyes pontsorok eltérő összetételű [P(NIPAAm-ko-AAm)] gélt jelölnek, [NIPAAm]/[AAm]: ●) 100:0; ○) 90:10; ■) 80:20; □) 70:30.

NaCl hatására az általam készített P(NIPAAm-ko-AAm) géleknél nem következett be az átlátszó-opálos átmenet hőmérsékletének ugrásszerű csökkenése, azaz a vizsgált összetétel tartományban gélkollapszus nem következett be. Akrilamidot tartalmazó gélek esetén ez azzal magyarázható, hogy az erősen hidrofil amid csoportok megakadályozzák a kollapszust a vizsgált koncentrációk mellett. A kollapszus hiányát jelzi, hogy a termosztálás hőmérsékletén a gélek átlátszóak voltak. Az elektrolit hatására bekövetkező

ugrásszerű változás ellen szól az a tény, hogy a görbék konvexek, azaz a só koncentrációjának növelésével a pontokra húzható polinomok meredeksége csökken.

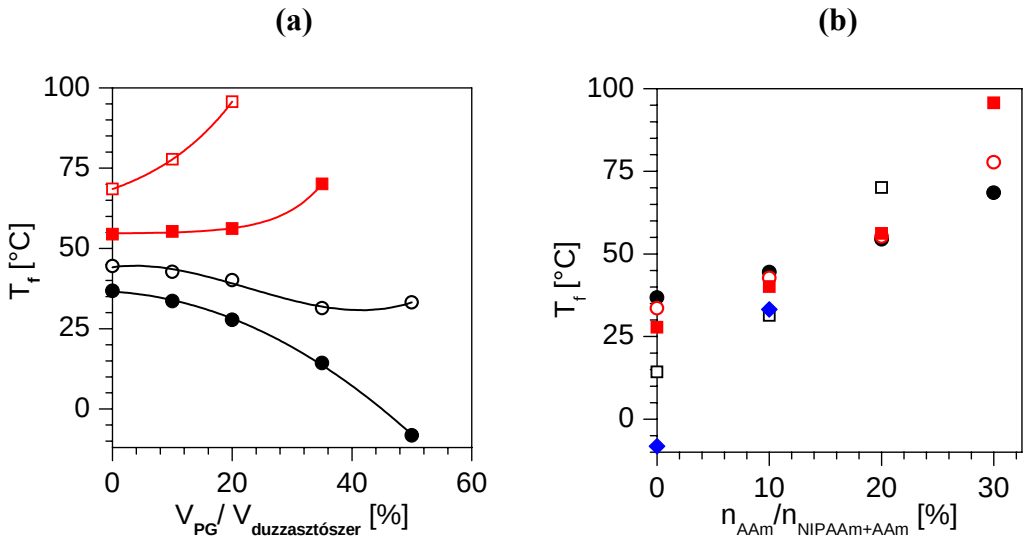
A propilén-glikol hatása a PNIPAAm és P(NIPAAm-ko-AAm) gélek fázisátalakulási hőmérsékletére

A polimer gélek különböző oldószerekben, oldószer keverékekben eltérő módon duzzadnak köszönhetően az eltérő polimer-oldószer kölcsönhatásnak. Ha a vízhez valamilyen társoldószert keverünk, akkor a PNIPAAm gél fázisátalakulási hőmérséklete módosulni fog. Munkám során propilén-glikol (PG) hatását vizsgáltam a PNIPAAm gél fázisátalakulási hőmérsékletére. A duzzasztószer propilén-glikollal történő módosítását a víz-PG keverék fagyálló tulajdonsága indokolja.

A PG a PNIPAAm gélnek jobb oldószere a víznél. Szerves közegű oldószer, hidroxil csoportjain keresztül erős H-hidas kapcsolat létrehozására képes a polimer térhálóval, így a PNIPAAm gél fázisátalakulási hőmérséklete elméletileg magasabb hőmérsékleten van, mint vízben. (Tiszta propilén-glikolban a gél előállítása nem sikerült, mert a térhálósító nem oldódott fel benne.) Számolnunk kell a „cononsolvency" megjelenésének lehetőségével, azaz előfordulhat, hogy a propilén-glikol hozzáadása a rendszerhez a fázisátalakulási hőmérséklet csökkenését eredményezi annak ellenére, hogy önmagában jobb duzzasztószere a PNIPAAm-nak, mint a víz [62]. Az eredmények interpretációja tovább nehezedik a P(NIPAAm-ko-AAm) gélek esetén, ahol az akrilamid miatt egy negyedik komponens is jelen van a rendszerben.

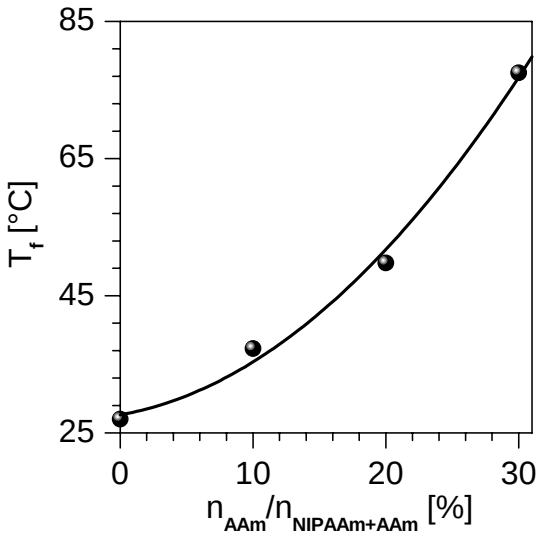
A 36.a ábra a felhősödési hőmérséklet változását mutatja be a PG mennyiségének függvényében különböző AAm arányok mellett. Akrilamidot nem tartalmazó PNIPAAm gél esetén a felhősödési hőmérséklet erősen csökken a propilén-glikol mennyiségének növekedésével. Mivel 50 V/V% PG arány felett nem mértem, nem kizárt, hogy magas propilén-glikol aránynál a fázisátalakulási hőmérséklet hirtelen növekedni kezd, és a rendszer az ismert „cononsolvency" jelenségét mutatja. Az AAm hidrofilitása magasabb a NIPAAm-nál, azonos közegben a kopolimer gél fázisátalakulási hőmérsékletének magasabbnak kell lennie, ez minden esetben teljesült is (36.b ábra). A 20-30 mol%-os akrilamid aránynál oly mértékben módosult a térháló hidrofil karaktere a tiszta PNIPAAm gélhez képest, hogy a PG tartalom növekedésével a felhősödési hőmérséklet nőtt, oly mértékben, hogy 3 minta esetében az meghaladta a 100 ^{o}C-ot. A 10 mol% AAm-ot

tartalmazó P(NIPAAm-ko-AAm) gél adatai nem monotonon változnak, a pontok jellege itt is a „cononsolvency" jelenségére utal. A 36.b ábra számított diagram, melyben újrarajzoltam a 36.a ábra adatpontjait az AAm molarány függvényében. A 36. ábrán jól látszik, hogy az elegyösszetétel módosulásával az AAm hatása a fázisátalakulás hőmérsékletére változik, a PG arány növekedésével az AAm hatása is nő.



36. ábra: a) A felhősödési hőmérséklet változása a PG mennyiségének függvényében különböző AAm arányok mellett: [NIPAAm]/[AAm]: ●) 100:0; ○) 90:10; ■) 80:20; □) 70:30.
b) A felhősödési hőmérséklet változása az AAm arány változásának függvényében különböző PG mennyiségek mellett: ●) 0 V/V%; ○) 10 V/V%; ■) 20 V/V%; □) 35 V/V%; ♦) 50 V/V%

20 V/V% propilén-glikolt tartalmazó P(NIPAAm-ko-AAm) gélek felhősödési hőmérsékletét vizsgáltam a kiindulási duzzadásfok mellett is. Az eredmények jól követik az egyensúlyi duzzadásfokú 20 V/V% propilén-glikolt tartalmazó P(NIPAAm-ko-AAm) gélek felhősödési hőmérsékleteit. Ezek a P(NIPAAm-ko-AAm) gélek –20 ^{o}C-on sem károsodtak. A 20 V/V% PG tartalmú P(NIPAAm-ko-AAm) gélek felhősödési hőmérsékletének változását az AAm tartalom függvényében a 37. ábrán mutatom be.

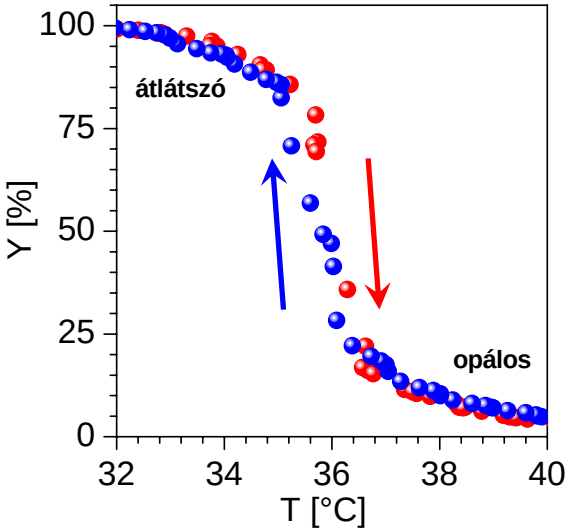


37. ábra: A felhősödési hőmérséklet változása az AAm arány függvényében 20 V/V% PG-t tartalmazó gélben

5.3. A fázisátalakulási hőmérséklet befolyásolása a PVA/PMVE szemi-IPN-ben

A PNIPAAm alapú gélek fázisátalakulása jelentős térfogatváltozással jár együtt. Munkám során célom volt olyan polimer gélek előállítása, melyek hőmérsékletváltozás hatására módosítják optikai tulajdonságaikat úgy, hogy eközben nem következik be jelentős térfogatváltozás. Ennek egyik lehetséges megvalósítása a poli(vinil-alkohol)/poli(metil-vinil-éter) [PVA/PMVE] szemi-IPN. Ezekben a rendszerekben a polimer gél hőmérsékletérzékenysége fogja meghatározni az egyensúlyi térfogatot, mivel a PVA gél térfogatának hőmérsékletfüggése nem jelentős, ezért a szemi-IPN térfogatának hőmérsékletfüggése sem lesz az. A szemi-IPN hőmérsékletérzékeny optikai tulajdonságaiért a PVA gél duzzasztószerében oldott PMVE lesz a felelős. A PMVE azon polimerek egyike, melynek LCST-je jóval a víz forráspontja alatt van. Az általam vizsgált kereskedelmi forgalomban kapható PMVE-nél ($\overline{M}_w \approx 46000$ [83]) a felhősödési hőmérséklet igen széles összetétel tartományban gyakorlatilag állandó volt: 0,5-25,0 m/m%-os vizes oldatában 33,7 és 35,8 °C között mozgott. Méréseim során olyan elegyeket vizsgáltam, ahol a PMVE tartalom 1,5 m/m% volt, ennek felhősödési

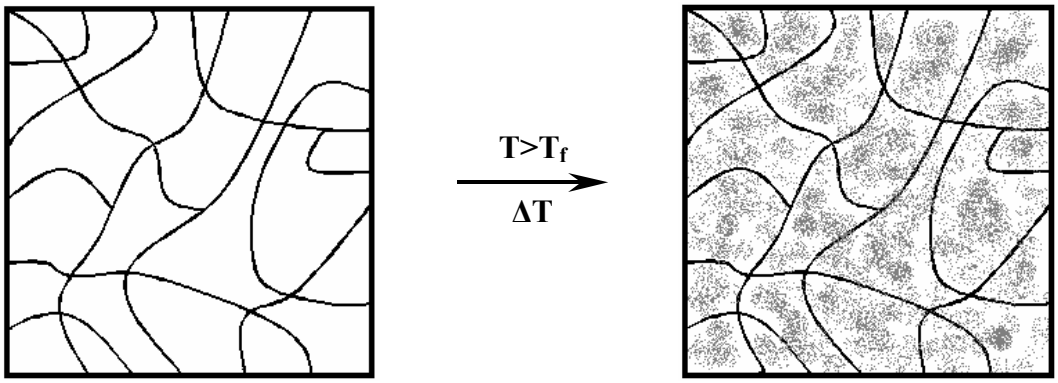
hőmérsékletét $T_f = 35{,}1\ \ °C$-nak mértem (38. ábra). A PVA/PMVE szemi-IPN esetén az átlátszó-opálos átmenet megfordítható folyamat, az átváltás intervalluma lényegesen szélesebb, mint a PNIPAAm gél esetén. Az akár 4-8 °C-os átváltási intervallum oka feltehetően, hogy a PMVE méreteloszlása széles. Ezzel szemben gyakorlatilag nem tapasztaltam hiszterézist.



38. ábra: Az áteresztett fény mértékének változása a PVA/PMVE szemi-IPN esetén a hőmérséklet függvényében: ●) fűtés; ●) hűtés

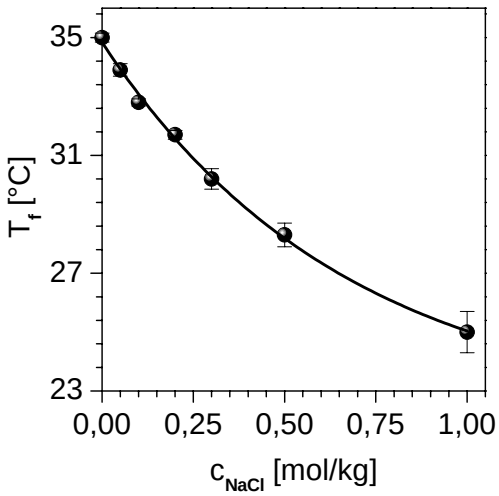
A PMVE a PNIPAAm-hoz hasonlóan kettős karakterű neutrális polimer: a lánc karaktere erősen apoláris, míg az oldallánckénti lelógó metoxi-csoportok gyengén polárisak [7]. A hőmérséklet emelésének hatására a PMVE-víz elegyben bekövetkező fázisátalakulás entrópia-vezérelt folyamat. A polimer lánc és a hidratáló vízmolekulák közötti H-hidak megszűnésével járó szabadentalpia növekedést kompenzálja a fázisátalakulásig strukturálódott víz felszabadulásával keletkező entrópianyereség.

Polimeroldatok korlátolt elegyedése miatt bekövetkező fázisátalakulásakor a rendszer inhomogénné válik, ennek eredménye az elegy átlátszatlansága. Azonban a fázisok sűrűségkülönbsége miatt a fázisok térbeli elkülönülése viszonylag gyorsan lejátszódik. A PVA/PMVE szemi-IPN-ben folyadékelegy szétválása kinetikailag gátolt, a PMVE láncok fizikai térhálót képeznek az „edény” szerepét betöltő PVA térhálóval, ami hosszú ideig gátat szab a térbeli szételegyedésnek (39. ábra).



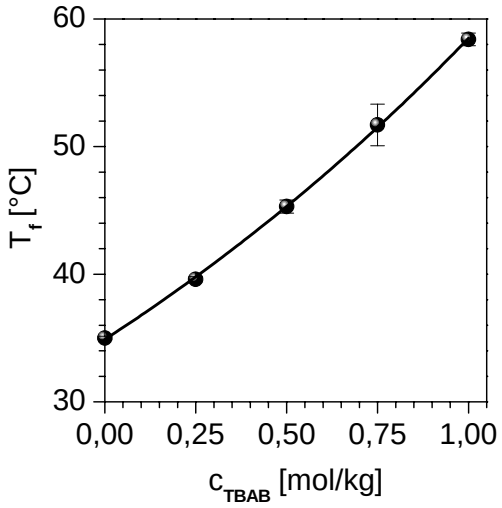
39. ábra: A PMVE-víz rendszer fázisátalakulása után a fázisok térbeli elkülönülését a PVA térháló gátolja, a szemi-IPN makroszkópikus térfogatváltozása nem jelentős

A PMVE fázisátalakulási hőmérsékletének változtatása hasonló feladat, mint a PNIPAAm esetében láttuk. Adott lánchosszúságú polimer oldatának fázisátalakulási hőmérsékletét általában legkönnyebb az összetétel módosításával elérni. Ez a PMVE esetén nem volt járható út, hiszen, mint az előzőekben leírtam, a fázisdiagram igen széles összetétel tartományban gyakorlatilag vízszintes. A lánc kémiai felépítésén változtatni nem tudtam, ezért a duzzasztószert módosítottam. Ha a duzzasztószerbe elektrolitot adagolunk a fázisátalakulási hőmérséklet általában csökkenni fog. Az ún. vízstruktúra építő elektrolitok (a jodidok és rodanidok kivételével ide tartozik gyakorlatilag az összes egyszerű elektrolit) lecsökkentik a PMVE hidrofób részei körül struktúrálódott vízmolekulák mennyiségét, amely közvetve a fázisátalakulási hőmérséklet csökkenését okozza. A 40. ábrán a felhősödési hőmérséklet változását mutatom be PVA/PMVE szemi-IPN-ben NaCl hatására. NaCl adagolásának hatására a PMVE felhősödési hőmérsékletét 25 °C-ig csökkentettem le.



40. ábra: A NaCl hatása a PMVE felhősödési hőmérsékletére a PVA/NIPA szemi-IPN-ben

PMVE fázisátalakulási hőmérsékletének eltolása magasabb hőmérsékletek irányában nehezebb feladat. Az ún. víz struktúra bontó ionok a felhősödési hőmérsékletet csak kismértékben emelik. Kis szénatom számú alkoholok hozzáadásával a PMVE-víz elegyben a fázisátalakulási hőmérséklet nő, azonban a PVA-t ilyen közegben nem tudtam gélesíteni. A tetraalkil-ammónium-bromidok hatása a PMVE fázisátalakulási hőmérsékletére hasonló, mint ahogy a 2.1.2. fejezetben leírt tenzidek hatnak a PNIPAAm-ra [88]. A tetrabutil-ammónium-bromid [TBAB] apoláris részeivel jól kötődik a PMVE lánchoz, míg az ammóniumion gyakorlatilag a teljes PMVE lánc hidrofilitását növeli meg. A 41. ábrán a TBAB hatását mutatom be a PMVE fázisátalakulási hőmérsékletére. A PMVE felhősödési hőmérsékletét 58 °C-ig tudtam felemelni, ehhez a PVA/PMVE szemi-IPN előállításakor a TBAB koncentrációját 1,0 mol/kg-ra kellett beállítanom.



41. ábra: A TBAB hatása a PMVE felhősödési hőmérsékletére a PVA/NIPA szemi-IPN-ben

5.4. A PVA/PNIPAAm IPN-ek mechanikai tulajdonságainak vizsgálata

5.4.1. Egymásba hatoló térhálók (IPN) előállítása

Ahogy azt a 1.4. fejezetben már említettem, a polimer gélek egyik fő jellegzetessége, hogy a környezeti paraméterek (hőmérséklet, elegy összetétel, pH stb.) változtatására térfogatuk megváltoztatásával reagálnak. E térfogatváltozás lehet folytonos vagy az elsőrendű fázisátalakulásokhoz hasonló ugrásszerű változás, melyet gélkollapszusnak nevezünk [4]. Több gélre jellemző, hogy térfogatuk a hőmérséklet igen kis megváltoztatására jelentős mértékben változik. A jelenség során a gélek optikai tulajdonságai is jelentősen megváltozhatnak. Munkám során célom volt olyan gélek, illetve gélek egymásba hatoló térhálóinak kifejlesztése, melyeknél a fázisátalakulás és az optikai tulajdonságok módosulása a lehető legkisebb térfogatváltozással jár. Ennek egyik lehetséges megoldása az IPN-ek alkalmazása. Vizsgáltam az IPN-ek mechanikai tulajdonságait is.

Egymásba hatoló térhálók előállítására a polimer gélekkel foglalkozó szakirodalomban számos módszert találhatunk [25,89-94]. Amennyiben optikailag tiszta rendszert szeretnénk előállítani, akkor a kétlépcsős módszerek jöhetnek szóba. Az előállítás módját jelentősen befolyásolja, hogy a térhálók létrejötte azonos vagy különböző mechanizmus szerint megy végbe. Munkám során poli(vinil-alkohol) [PVA] és poli(N-izopropil-akrilamid) [PNIPAAm] bázisú kopolimerek egymásba hatoló térhálóit állítottam elő. A PVA gélt a polimer láncok térhálósításával állítjuk elő, kémiai módszer esetén a térhálósítás acetál képzéssel savas közegben glutár-dialdehiddel történik. Az akrilsav származékok térhálósító polimerizációja általában szabad gyökös polimerizációval végezhető el. A szabad gyök előállítása leggyakrabban redox- vagy termikus iniciálással történik, de ismertek UV-fény aktiváltható iniciátorok és γ-sugárzásos technikák is [56].

PVA/PNIPAAm IPN-ek előállítására [89-94] az irodalomban nem írtak le olyan módszert, amellyel a polimerek egymásba hatoló térhálóit „in situ” állították elő és ezzel együtt a két polimer térháló előállítását időben szétválasztották. Az általam kidolgozott eljárás során olyan elegyet készítettem, amely mindkét térháló összes komponensét egyszerre tartalmazta. A PVA térhálósítását fénytől elzárva végeztem, majd a második

lépésben a NIPAAm-ot polimerizáltam UV-fény segítségével. A részletes leírást a 4.2.4. fejezetben adtam meg.

A PVA/PNIPAAm IPN-ek előállítása során a PVA térhálóssági foka 200 volt, koncentrációja 10 m/m%. A PNIPAAm térháló koncentrációja 0 és 750 mmol/kg között változott, térhálóssági foka 500 volt. A vizsgált PVA/PNIPAAm IPN-ek jelölését és összetételüket az 5. táblázat mutatja be.

5. táblázat: A PVA/PNIPAAm IPN-ek jelölése és összetételük

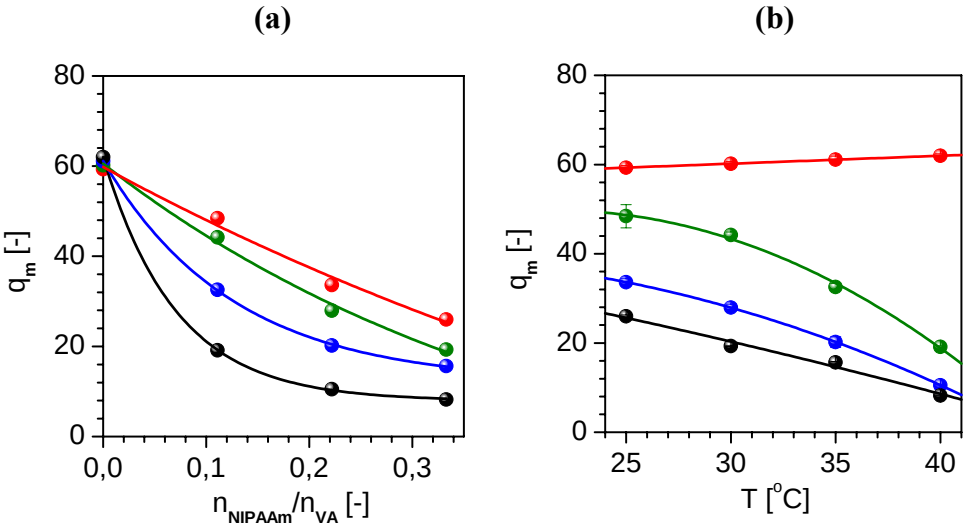
minta jelölése	NIPAAm tartalom (mmol/kg)	VA tartalom (mmol/kg)	[NIPAAm]/[VA] (mol/mol)
IPN 0,00	0	2270	0,00
IPN 0,11	250	2270	0,11
IPN 0,22	500	2270	0,22
IPN 0,33	750	2270	0,33

5.4.2. A PVA/PNIPAAm IPN-ek duzzadásfokának vizsgálata

A 42-es ábrán mutatom be az egyensúlyi tömeg duzzadásfok (q_m) függését a henger alakú PVA/PNIPAAm IPN minták PNIPAAm tartalmának függvényében eltérő hőmérsékleteken (42.a ábra) és a hőmérséklet függvényében különböző [NIPAAm]/[VA] arányok mellett (42.b ábra). A kevésbé hidrofil PNIPAAm láncok hatására az IPN duzzadásfoka egyre csökken, ahogy haladunk a tiszta PVA géltől az IPN 0,33-ig. Mivel az egyes térhálók térhálóssági foka a különböző minták esetén állandó, így megállapítható, hogy a PVA/PNIPAAm IPN duzzadásfoka érzékeny a PNIPAAm jelenlétére. 25°C-on az IPN 0,33 duzzadásfoka a tiszta PVA gél duzzadásfokának 44%-a. A lazán térhálósított PNIPAAm láncok fizikai térháló pontokat alakítanak ki a PVA térhálóval, ezáltal csökken q_m értéke.

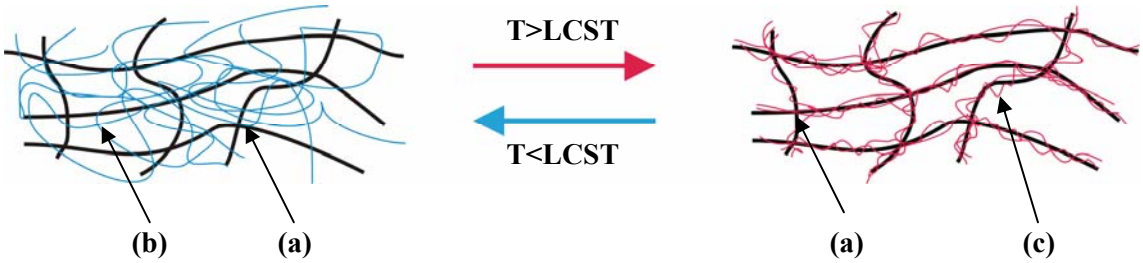
A PVA gél és a PVA/PNIPAAm IPN-ek duzzadásfokának hőmérsékletfüggését vizsgálva megállapítható, hogy az általam előállított PVA gél gyenge pozitív hőmérsékletérzékenységet mutat [90,95]. A PVA/PNIPAAm IPN-ek duzzadásfoka viszont csökken, ahogy nő a hőmérséklet. Ez a csökkenés az IPN 0,11 minta esetén a legnagyobb

mértékű, az IPN 0,11 tömegének 40%-ra csökkent le. Ez a csökkenés viszont így is lényegesen kisebb, minta a tiszta, 500-as térhálóssági fokkal jellemzett PNIPAAm gél duzzadásfok változása 25 és 40 °C között, az ugyanis eredeti tömegének 4%-ára változott.



42. ábra: Desztillált vízben duzzasztott PVA/NIPAAm IPN gélek tömeg duzzadásfokának (q_m) változása
a) a [NIPAAm]/[VA] molarány függvényében, T: ●) 25 °C; ●) 30 °C; ●) 35 °C; ●) 40 °C;
b) a hőmérséklet függvényében, [NIPAAm]/[VA]: ●) 0,00; ●) 0,11; ●) 0,22; ●) 0,33;

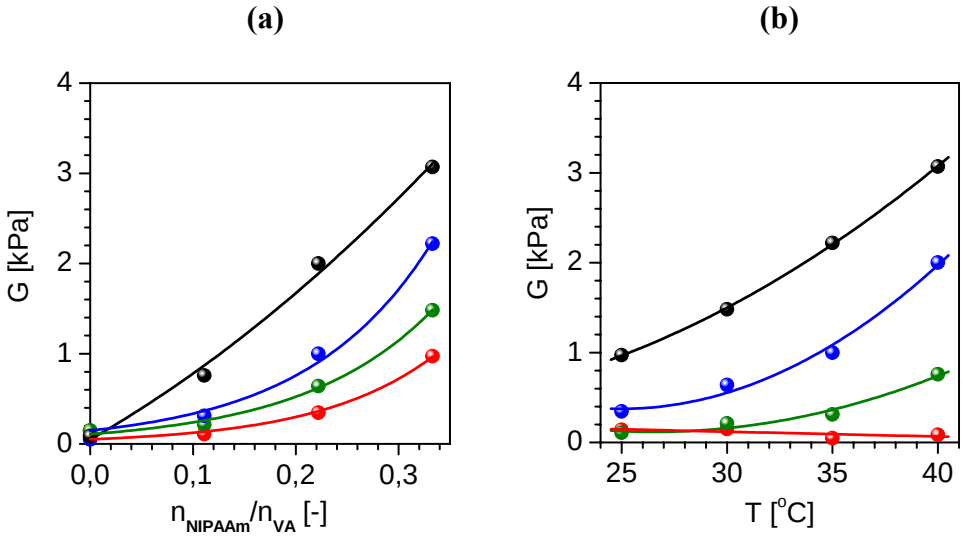
A PVA gélek esetén valószínűleg a polimer-oldószer kölcsönhatási paraméter csökken a hőmérséklet növekedésével, ennek köszönhető a kismértékű duzzadás. 35 °C körül a PNIPAAm kollapszusa a PVA/PNIPAAm IPN-ekben is bekövetkezik, ezt egyértelműen jelzi az IPN-ek optikai áteresztésének drasztikus csökkenése [95]. Azonban a PVA/PNIPAAm IPN-ek duzzadásfoka nem változik meg ugrásszerűen. A vizsgált hőmérsékleti intervallumban ennek az lehet a magyarázata, hogy a PVA térháló tartja, támasztja a kollapszuson átment PNIPAAm láncokat. A PVA/PNIPAAm IPN-ben végbemenő strukturális változást a 43. ábrán szemléltetem.



43. ábra: Hőmérsékletváltozás hatására a PVA/PNIPAAm IPN-ben lejátszódó strukturális változások: a) duzzadt PVA térháló; b) duzzadt PNIPAAm térháló; c) kollapszuson átment PNIPAAm térháló

5.4.3. A PVA/PNIPAAm IPN-ek rugalmassági modulusza

A PVA/PNIPAAm IPN mintákat adott hőmérsékleten az egyensúlyi állapot eléréséig duzzasztottam, majd lemértem a rugalmassági moduluszukat, az eredményeket a 44. ábrán mutatom be. A PVA/PNIPAAm IPN-ek rugalmassági modulusza minden hőmérsékleten nőtt a PNIPAAm tartalom növekedésével. A kotérháló beépítése a PVA gélbe minden esetben javította annak mechanikai tulajdonságait. A PNIPAAm arányának növelése az egyensúlyi térfogat csökkenését, a fizikai térhálópontok számának növekedését eredményezte a PVA/PNIPAAm IPN-ben, ezáltal megnövelte a rugalmassági modulusz értékét.



44. ábra: Desztillált vízben duzzasztott PVA/NIPAAm IPN gélek rugalmassági moduluszának (G) változása
a) a [NIPAAm]/[VA] molarány függvényében, T: ●) 25 °C; ●) 30 °C; ●) 35 °C; ●) 40 °C;
b) a hőmérséklet függvényében, [NIPAAm]/[VA]: ●) 0,00; ●) 0,11; ●) 0,22; ●) 0,33

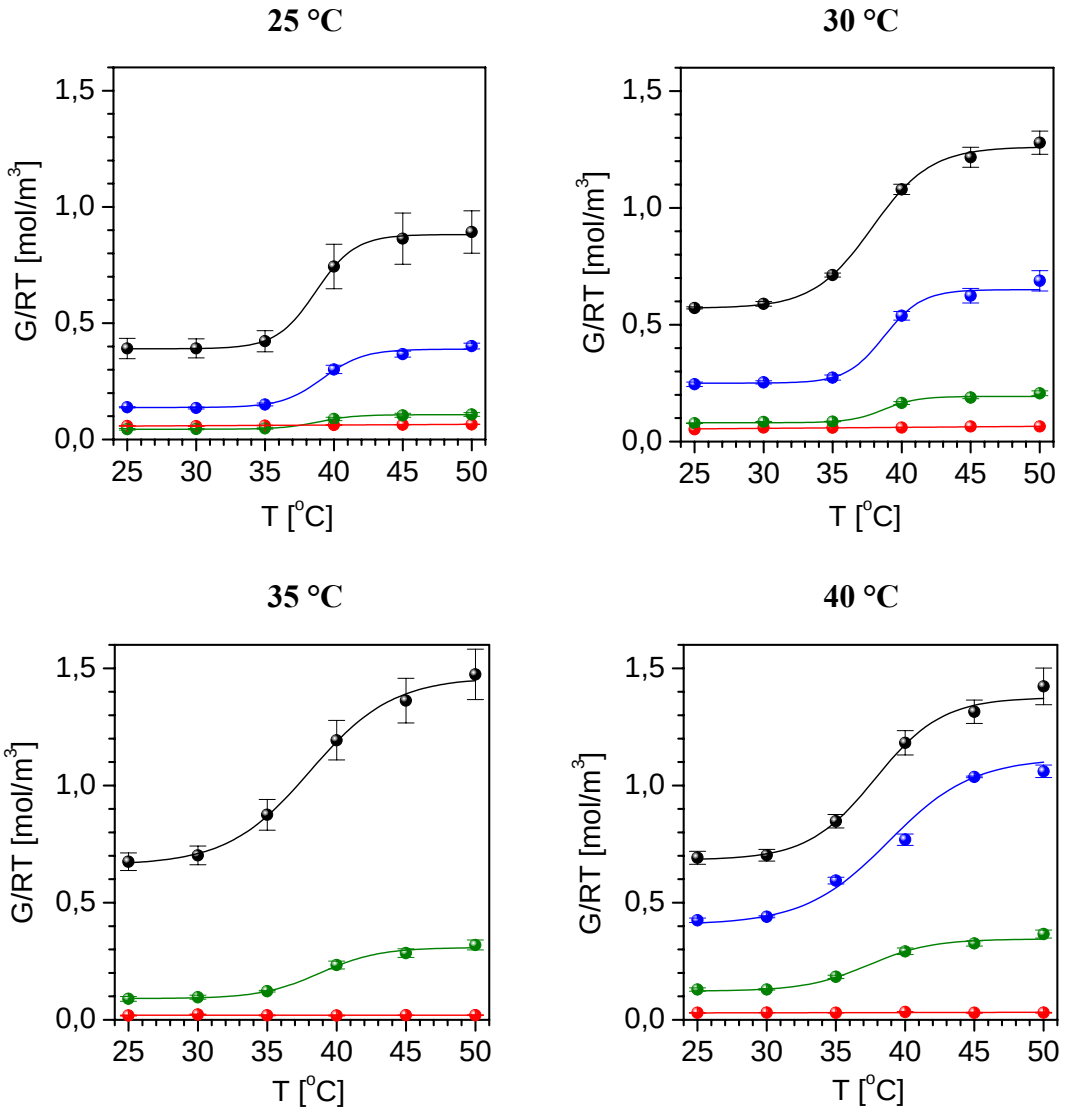
Ahogy az a 44.b ábráról leolvasható a PVA gél rugalmassági modulusza csökkent a hőmérséklet növekedésével, ez jól magyarázható a korábban leírtakkal. A PVA gélek duzzadásfoka a hőmérséklet növekedésével kismértékben nőtt, így a hálóláncok koncentrációja csökkent. Ez a rugalmassági modulusz csökkenését eredményezi, amit nem kompenzál a hőmérséklet növekedése sem ($G = f(\upsilon^*, T)$, lásd 37. összefüggés). A PVA/PNIPAAm IPN-ek ettől eltérő viselkedést mutattak. Az IPN 0,11 rugalmassági modulusza 7,5 szerese lett 40 °C-on a 25 °C-on mért értéknek. Abszolút értékben azonban az IPN 0,33 rugalmassági modulusza változott a legnagyobbat.

A PVA/PNIPAAm IPN-ek rugalmassági moduluszának növekedését hőmérsékletváltozás hatására több effektus eredményezte. A rugalmassági modulusz a hőmérséklet lineáris függvénye, de ennek mértéke ilyen szűk hőmérsékleti intervallumban elhanyagolható. A PNIPAAm láncok hidrofilitása csökken a hőmérséklet növelésével és ez a PVA/PNIPAAm IPN-ek duzzadásfokának csökkenését eredményezte. Ha a hálóláncok koncentrációja nő, a rugalmassági modulusz is nő. Fontos megjegyezni, hogy a PNIPAAm gél fázisátalakulási hőmérsékletének környékén az IPN rugalmassági modulusz értékében nem tapasztaltam ugrásszerű változást. Tiszta PNIPAAm gélek rugalmassági modulusza a fázisátalakulás során ugrásszerűen a többszörösére nő [96,97].

A PVA/PNIPAAm IPN mintákat adott hőmérsékleten az egyensúlyi állapot eléréséig duzzasztottam, majd lemértem a rugalmassági moduluszukat a hőmérséklet függvényében. A mérési időt úgy választottam meg, hogy az IPN mintákban a termikus egyensúly beálljon, de a minta makroszkópikus térfogata ne változzon meg a mérés ideje alatt. A mérési eredményeket a 45. ábrán mutatom be. Az ábrákon *RT* egységben ábrázoltam az IPN-ek rugalmassági moduluszát, hogy a hőmérséklet közvetlen hatását a rugalmassági modulusz értékére megszűntessem. Mivel a mérés során a minták makroszkópikus térfogata nem változott, így a rugalmassági modulusz értéke sem változhatott amiatt, mert a változó térfogattal a gélek térhálópont sűrűsége is változik. Az egyes diagramokról leolvasható, hogy a PVA/PNIPAAm IPN-ek *RT* egységben mért rugalmassági modulusza minden esetben nőtt a hőmérséklet növekedésével. A PNIPAAm gél fázisátalakulási hőmérsékleténél az *RT* egységben mért rugalmassági modulusz ugrásszerűen változott meg.

Az adott hőmérsékleten egyensúlyi duzzadásfok eléréséig termosztált mintáknál a legnagyobb rugalmassági modulusz változás minden esetben a legnagyobb PNIPAAm tartalmú PVA/PNIPAAm IPN-eknél következett be. Az IPN 0,33 minták viselkedését összehasonlítva megállapítható, hogy a hőmérsékletemelés hatására a rugalmassági modulusz mintegy kétszeresére változott. A 25 °C-on egyensúlyi duzzadásfok eléréséig termosztált minta duzzadásfoka a legnagyobb, ennek az IPN-nek a rugalmassági modulusza a teljes hőmérsékleti intervallumban alacsonyabb volt a magasabb hőmérsékleten egyensúlyi duzzadásfok eléréséig termosztált IPN 0,33 mintáknál. A termosztálás hőmérsékletét növelve az IPN 0,33 minták duzzadásfoka csökken, ezért az ezután, a hőmérséklet függvényében, mért rugalmassági modulusz értékek nagyobbak lesznek, mint az alacsonyabb hőmérsékleten termosztált mintáké. A PNIPAAm gél

fázisátalakulási hőmérséklete felett egyensúlyi duzzadásfok eléréséig termosztált minták között már nincs jelentős eltérés.



45. ábra: Különböző hőmérsékleteken egyensúlyi állapotig duzzasztott PVA/NIPAAm IPN gélek RT egységben mért rugalmassági modulusza (*G/RT*) a hőmérséklet függvényében, az IPN-ek térfogata állandó; [NIPAAm]/[VA]: ●) 0,00; ●) 0,11; ●) 0,22; ●) 0,33;

Habár a PNIPAAm és PVA térháló között kémiai kötések nem, csak fizikai kölcsönhatások lépnek fel. A lánchurkolódások, a van der Waals–kölcsönhatások és hidrogén hidas kölcsönhatások miatt az IPN mechanikailag erősebb lesz, mint a PVA gél. A fázisátalakulási hőmérsékletet elérve a PVA/PNIPAAm IPN-ek belső szerkezete átalakul, a PNIPAAm térháló kollapszuson megy át, mely merevebb szerkezete miatt erősíti az IPN-t, a PVA térháló azonban megakadályozza a hőmérsékletváltozás hatására

bekövetkező drasztikus térfogatcsökkenést. Ha a hőmérsékletet relatíve gyorsan változtatjuk, akkor a PVA/PNIPAAm IPN-ek rugalmassági modulusz értéke ugrásszerűen fog megváltozni, anélkül, hogy a makroszkópikus térfogat változna. Ennek során az IPN-ek optikai tulajdonságai is megváltoznak. A PNIPAAm térháló fázisátalakulási hőmérséklete alatt a PVA/PNIPAAm IPN-ek átlátszóak, míg a fázisátalakulási hőmérséklet fölött opálosak. Az átalakulás megfordítható folyamat.

5.5. A PVA/P(NIPAAm-ko-X) IPN-ek vizsgálata

5.5.1. A PVA/P(NIPAAm-ko-X) IPN-ek előállítása

A PNIPAAm gél fázisátalakulási hőmérsékletének módosítása és a fázisátalakulás vizsgálata az IPN-ek esetén is munkám célja volt. A PNIPAAm térhálót a PVA/P(NIPAAm) IPN-ekben AAm-dal és AMPS-sel módosítottam.

A kísérletekhez előállított IPN-eknél a PVA térhálóssági foka 200-as volt, koncentrációja 10 m/m%. A második térháló koncentrációja 750 mmol/kg, térhálóssági foka 500 volt. A vizsgált IPN-ek jelölését és az összetételüket a 6. táblázat mutatja be.

6. táblázat: A PVA/P(NIPAAm-ko-AAm) és PVA/P(NIPAAm-ko-AMPS) IPN-ek jelölése és összetétele

minta jelölése	[NIPAAm]/[AAm] (mmol kg^{-1}/ mmol kg^{-1})	minta jelölése	[NIPAAm]/[AMPS] (mmol kg^{-1}/ mmol kg^{-1})
AAm 0	750,0/ 0,0	AMPS 0	750,0/ 0,0
AAm 5	712,5/ 37,5	AMPS 1	742,5/ 7,5
AAm 10	675,0/ 75,0	AMPS 2	735,0/15,0
AAm 15	637,5/112,5	AMPS 3	727,5/22,5
AAm 20	600,0/150,0	AMPS 4	720,0/30,0
AAm 25	562,5/187,5	AMPS 6	705,0/45,0
AAm 30	525,0/225,0		

5.5.2. A PVA/P(NIPAAm-ko-X) IPN-ek tulajdonságainak vizsgálata mikroDSC-vel

Mivel az AMPS szulfonsav csoportjainak disszociációja pH függő és a disszociáció mértéke a duzzadásfokot jelentősen befolyásolhatja, ezért a duzzasztószer pH-ját a kísérletek alatt állandó értéken, pH=5,6-on tartottam. Emellett feltételeztem, hogy az általam vizsgált hőmérséklettartományban a disszociáció mértéke a hőmérséklet függvényében állandó.

Az AAm és AMPS hatását a P(NIPAAm-ko-X) térháló fázisátalakulási hőmérsékletére a PVA/P(NIPAAm-ko-X) IPN-ben DSC és felhősödési hőmérséklet mérésekkel vizsgáltam. Az onset hőmérséklet meghatározása a magasabb hőmérsékleteken kiszélesedő DSC csúcsok miatt nem volt pontos, ezért a fázisátalakulási hőmérsékletet az endoterm csúcsok szélsőértékével jellemeztem. A csúcsok alakját félértékszélességükkel adtam meg. A mérési eredményeket a 7. táblázatban foglaltam össze.

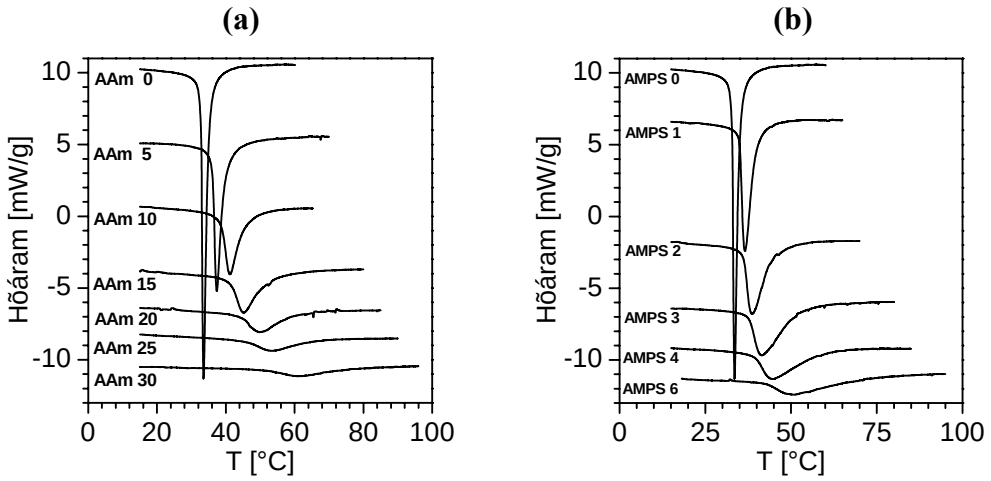
7. táblázat: Desztillált vízben duzzasztott PVA/P(NIPAAm-ko-X) IPN-ek felhősödési hőmérsékletei, a DSC mérések karakterisztikus értékei[1]:

minta jelölése	T_f (°C)	a csúcs minimuma (°C)	félérték-szélesség (°C)	ΔH_{VPT} (J $g^{-1}_{PNIPAAm}$)
AAm 0	31,4 (0,2)	33,6 (0,1)	1,2 (0,1)	60,9 (3,9)
AAm 5	33,8 (0,9)	37,4 (0,1)	2,2 (0,1)	53,4 (2,1)
AAm 10	36,9 (0,9)	41,5 (0,1)	4,3 (0,1)	47,7 (2,9)
AAm 15	40,7 (1,0)	45,3 (0,1)	6,6 (0,2)	50,1 (1,4)
AAm 20	45,3 (1,0)	49,8 (0,2)	10,9 (0,5)	39,6 (1,9)
AAm 25	50,6 (1,2)	55,0 (0,3)	13,6 (1,7)	30,7 (2,7)
AAm 30	56,6 (1,0)	60,6 (0,8)	18,4 (2,1)	32,6 (0,9)
AMPS 0	31,4 (0,2)	33,6 (0,1)	1,2 (0,1)	60,9 (3,9)
AMPS 1	32,8 (0,5)	35,6 (1,4)	2,9 (0,2)	54,2 (2,8)
AMPS 2	36,1 (1,0)	38,8 (0,1)	5,3 (0,1)	54,5 (4,3)
AMPS 3	39,6 (0,2)	41,5 (0,2)	7,8 (0,2)	52,1 (3,9)
AMPS 4	43,6 (1,2)	45,2 (0,6)	12,9 (0,6)	44,8 (2,0)
AMPS 6	54,8 (3,4)	49,7 (1,0)	15,0 (1,0)	39,7 (3,1)

[1]A számok a zárójelben a mért értékek szórását adják meg.

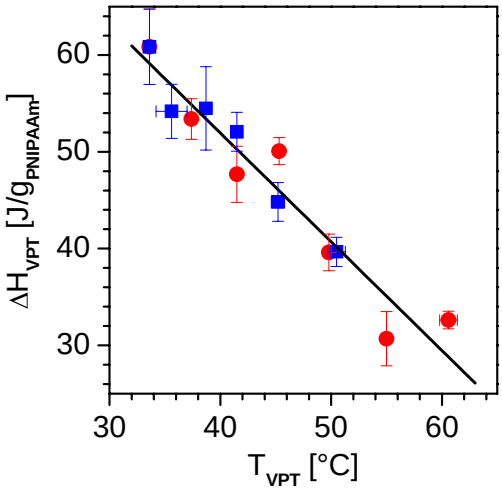
A DSC görbéket vizsgálva megállapítható, hogy a PNIPAAm endoterm csúcsa jól definiált, tiszta, éles. A fázisátalakulási hőmérséklet 33,6 °C, ami csak kis mértékben tér el a tiszta PNIPAAm gél 34,1 °C-nak mért fázisátalakulási hőmérsékletétől [98]. A PVA és a PNIPAAm térháló között kialakuló másodrendű kölcsönhatások és hidrogén hidas kapcsolatok okozhatják a fázisátalakulási hőmérséklet csökkenését, de az effektus nagysága elhanyagolható ahhoz képest, mint várható volt. A fázisátalakulási entalpia értékét 60,9 J/g-nak (6,89 kJ/mol) mértem. Ez általában magasabb az irodalomban fellelhető értékeknél [60,98], ellenben jó egyezést mutat a PNIPAAm polimeroldatokra kapott adatokkal [54]. A különbség, véleményem szerint, a hagyományos DSC-k és az általam használt mikroDSC konstrukciójában keresendő. A hagyományos DSC-k pár µl-es mintatégelye gélek fázisátalakulási hőmérsékletének maghatározására kevésbé alkalmas, mint a mikroDSC 800 µl-es mintatartója. Kis méretű gélminták minta-előkészítése lényegesen komplikáltabb, mint a polimeroldatoké.

Mind a neutrális, hidrofil karakterű AAm, mind az ionos AMPS kopolimerizációja a PNIPAAm térhálóba a fázisátalakulási hőmérséklet emelkedését eredményezi. Azonban az AMPS hatása sokkal drasztikusabb. Ha összehasonlítjuk az AAm 15 és az AMPS 4 mintákat, akkor megállapítható, hogy azonos effektus eléréséhez lényegesen kevesebb anionos AMPS-re volt szükség, mint nemionos AAm-ra. A fázisátalakulási hőmérséklet növekedésével a DSC csúcsok kiszélesednek, majd gyakorlatilag belesimulnak az alapvonalba. A jelenség az AMPS esetén sokkal szembetűnőbb. A DSC-vel kapott eredmények a 46. ábrán láthatók.



46. ábra: A PVA/P(NIPAAm-ko-X) IPN-ek tipikus DSC görbéi: a) X:=AAm; b) X:=AMPS

A 7. táblázat adatainak felhasználásával ábrázoltam a fázisátalakulások entalpiaváltozását (ΔH_{VPT}) az IPN-ek PNIPAAm tartalmára vonatkoztatva a fázisátalakulási hőmérsékletek (T_{VPT}) függvényében. A 47. ábrán látható adatokra jó közelítéssel egyenes illeszthető (r^2=0,913). Az eredmények alapján feltételezhető, hogy a P(NIPAAm-ko-X) gélek fázisátalakulását kísérő entalpiaváltozás elsősorban nem attól függ, hogy a fázisátalakulási hőmérsékletet milyen komonomerrel idéztük elő, hanem attól, hogy a fázisátalakulás milyen hőmérsékleten következik be.



47. ábra: A fázisátalakulási entalpia ($\Delta H_{PNIPAAm}$) változása a fázisátalakulási hőmérséklet (T_{VPT}) függvényében: ●) PVA/P(NIPAAm-ko-AAm); ■) PVA/P(NIPAAm-ko-AMPS) IPN esetén

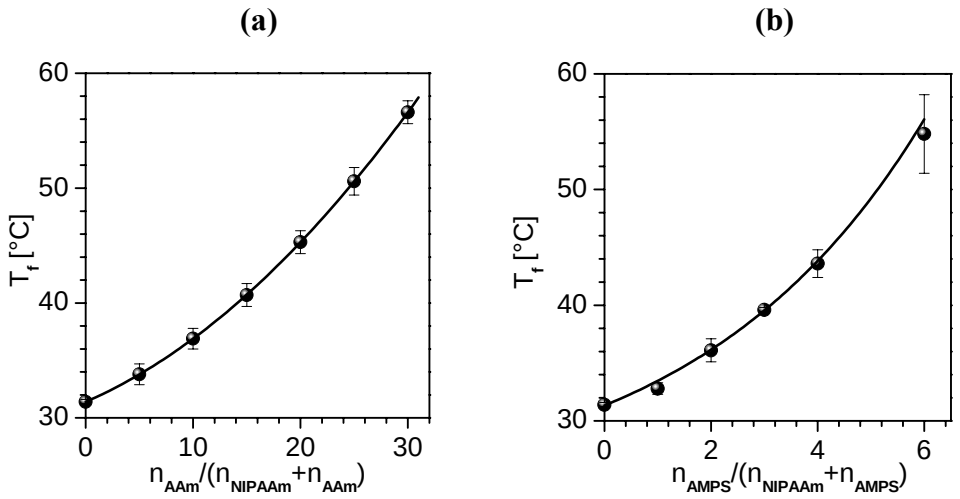
A DSC mérések alapján egyértelmű, hogy a P(NIPAAm-ko-X) fázisátalakulása a PVA/P(NIPAAm-ko-X) IPN-ben minden esetben endoterm folyamat. Ez a fázisátalakulási hő minden bizonnyal erős összefüggésben van a hidrofób N-izopropil csoportok körüli víz destrukturálódásával. Ezt azok a számítások is alátámasztják, amiket a vízben oldott N-izopropil csoportok hidrofób kölcsönhatásainak hőjéből kaptak [99]. További tény, hogy a PVA/P(NIPAAm-ko-X) IPN-ek a fázisátalakulás után még jelentős mennyiségű vizet tartalmaznak, jelezve azt, hogy a polimer láncok - feltételezhetően a –CONH- csoportok - még mindig erősen hidratáltak. A 47. ábrán feldolgozott DSC mérések alapján a PVA/P(NIPAAm-ko-X) IPN-ek fázisátalakulásának entalpiaértékei a fázisszétválás hőmérsékleteinek függvényei. Ezt az egyszerű $\Delta H_{PNIPAAm}$-T_{VPT} összefüggést találtam függetlenül attól, hogy a T_{VPT} változását milyen komonomer idézte elő. Ebből kiindulva $\Delta H_{PNIPAAm}$ értéke közvetlenül a fázisátalakulási hőmérséklet nagyságával függ össze, és nem függ közvetlenül a komonomer hidrofilitásától, ill. töltésétől. A hőmérséklet

növekedésével $\Delta H_{PNIPAAm}$ értéke csökken, ebből következik, hogy a hőmérséklet emelkedésével az N-izopropil csoportok körül strukturálódott víz mennyisége is csökken. Mivel $\Delta H_{PNIPAAm}$ értékét a hőmérséklet határozza meg és nem közvetlenül a komonomer kémiai szerkezete, nem valószínű, hogy a komonomer hatását a fázisátalakulási hőmérsékletre a komonomer miatt a hidrofób csoportok körüli víz destrukturálódása eredményezi. Mivel a komonomerek ugyanazt a csökkenést eredményezik $\Delta H_{PNIPAAm}$ értékében és ugyanazt a növekedést adják a fázisátalakulási hőmérséklet értékében, úgy tűnik, hogy töltések és a hidrofil komonomerek hatása a fázisátalakulási hőmérsékletre ugyanazon az elven alapulnak.

Az microDSC-n kapott eredményeket figyelembe véve a komonomerek hidrofilitásának hatása a fázisátalakulási hőmérsékletre a következő lehet. A hidrofil vagy töltött komonomerek lecsökkentik a hidrofób csoportok mennyiségét és megnövelik a polimer térháló hidrofilitását. Ez köszönhető a térháló láncainak töltött vagy hidrofil csoportjai és a víz közötti erős kölcsönhatásnak, ami az T_{VPT} növekedését eredményezi, mivel a hidrofób kölcsönhatást, mely nő a hőmérséklettel, magasabb hőmérsékletig kompenzálja a megnövekvő polimer-víz kölcsönhatás. A magasabb T_{VPT} a fázisátalakulási hő ($\Delta H_{PNIPAAm}$) csökkenését eredményezi, mert magasabb hőmérsékleten a strukturálódott víz mennyisége kisebb. A strukturálódott víz mennyisége csak a hőmérséklet függvénye, míg a fázisszétválás hőmérsékletét a térháló relatív hidrofilitása határozza meg.

5.5.3. A PVA/P(NIPAAm-ko-X) IPN-ek felhősödési hőmérsékletének mérése

A PVA/P(NIPAAm-ko-X) IPN-ek fázisátalakulása során az optikai tulajdonságok is változnak. A felhősödési hőmérséklet mérésének eredménye a 48. ábrán látható. A görbék egészen jól követik a DSC görbékből meghatározott fázisátalakulási hőmérsékleteket. A fázisátalakulási hőmérséklet emelkedésével a fázisátalakulás során az optikai tulajdonságok módosulása kevésbé ugrásszerű, inkább folytonos jelleget ölt. Ez összhangban van a DSC méréseknél tapasztalt csúcskiszélesedéssel.



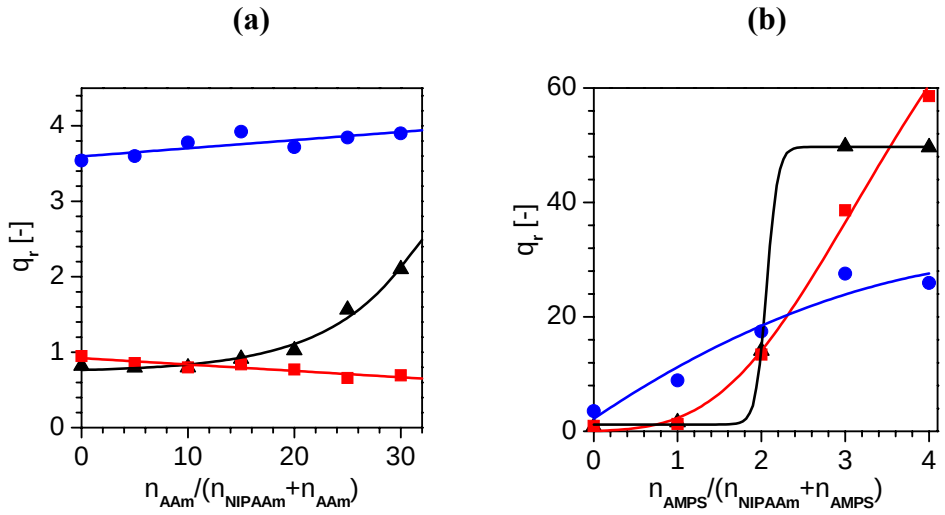
48. ábra: A PVA/P(NIPAAm-ko-X) IPN-ek felhősödési hőmérséklet görbéi:
a) X:=AAm; b) X:=AMPS

5.5.4. A PVA/P(NIPAAm-ko-X) IPN-ek duzzadásfokának vizsgálata

A PVA gél az irodalomban negatív hőmérsékletérzékenységű gélként ismert [90]. Ezzel szemben az általam előállított PVA gél egyensúlyi duzzadásfoka a hőmérséklet függvényében vizsgálva gyenge pozitív hőmérsékletérzékenységet mutatott, ahogy ezt a 42. ábrán már bemutattam. A PAAm és a PAMPS gélek pozitív, míg a PNIPAAm gél negatív hőmérsékletérzékenysége szintén ismert [4,10,12,100], és tapasztalataimmal megegyező. Adott hőmérsékleten az egyes alkotók együttesen határozzák meg a PVA/P(NIPAAm-ko-X) IPN-ek duzzadásfokát desztillált vízben. A duzzadás jellemzésére a 4.3.1. fejezetben bevezetett relatív duzzadásfokot (q_r) használtam. A 49. ábrán látható a PVA/P(NIPAAm-ko-AAm) (a) és a PVA/P(NIPAAm-ko-AMPS) (b) IPN-ek relatív duzzadásfokának változása 25 és 50 °C-on, ill. a fázisátalakulási hőmérséklet felett 10 °C-kal (T_{VPT}+10 °C) a P(NIPAAm-ko-X) komonomer tartalmának függvényében.

A PVA/P(NIPAAm-ko-AAm) IPN-ek relatív duzzadásfoka 25 °C-on 3,5 és 3,9 között változott. Ez az érték minden összetételnél nagyobb, mint a tiszta PVA relatív duzzadásfoka (q_r=3,2), mutatva, hogy a NIPAAm a fázisátalakulási hőmérséklet alatt még inkább hidrofil karakterű és ezt a kopolimerként használt AAm kismértékben növeli. Az általam előállított PNIPAAm hidrogélek relatív duzzadásfoka [NIPAAm]/[BAAm]=500

aránynál a fázisátalakulási hőmérséklet felett igen kis érték: q_r=0,1. Ehhez képest a PVA/P(NIPAAm-ko-AAm) IPN-ek tömege kisebb mértékben csökken le. Az általam mért legnagyobb változás során a PVA/P(NIPAAm-ko-AAm) IPN tömege a kiindulási tömegnek csak 85%-ára csökkent. Az eredmény gyakorlati szempontból jelentős [95].



49. ábra: Relatív duzzadásfok (q_r) értékének változása az összetétel függvényében a PVA/P(NIPAAm-ko-X) IPN-ben különböző hőmérsékleteken:
●) 25 °C; ▲) 50 °C; ■) T_{VPT}+10 °C; a) X:=AAm; b) X:=AMPS

Már láttuk, hogy az AMPS jelentősebb hatást gyakorol a PVA/P(NIPAAm-ko-X) IPN-ek fázisátalakulási hőmérsékletére, mint az AAm. Ez a hatás az IPN relatív duzzadásfokára még szignifikánsabb. 25 °C-on q_r értéke 3,5-ről 26-ra változott miközben az AMPS arányát 0 mol%-ról 4 mol%-ra emeltem a P(NIPAAm-ko-AMPS) térhálóban. A térháló hidrofilitása olyan mértékben nőtt, hogy a fázisátalakulási hőmérséklet felett is nagyobb a gél tömege, mint a kiindulási tömeg. Az AMPS komonomer hatására bekövetkező változás olyannyira drasztikus, hogy a mennyiségét 4 mol%-ra emelve a P(NIPAAm-ko-AMPS) térhálóban a PVA/P(NIPAAm-ko-AMPS) IPN tömege a fázisátalakulási hőmérséklet felett 58 szorosa volt a kiindulási tömegnek és ez több mint kétszerese a 25 °C-on mért értéknek.

5.6. Joule-hővel előidézett fázisátalakulás vizsgálata

A hőmérsékletérzékeny polimer gélek optikai tulajdonságainak megváltozása a környezet hőmérsékletváltozásának hatására következik be. Gyakorlati szempontból igen előnyös lehet, ha a termikus energiát elektromos árammal történő fűtéssel állítjuk elő [101]. Ha egy elektromos ellenálláson keresztül áram folyik, akkor az elektromos veszteség hő formájában jelenik meg, ez a Joule-hő. Munkám során vizsgáltam az általam előállított polimer gélek és a gélen átfolyó váltóáram közötti kölcsönhatást [87,102].

Méréseimet a 4.3.5. fejezetben leírt házilag készített mérőberendezéssel végeztem. Az általam összeállított berendezéssel vizsgálni tudtam szinusz és négyszögjel alakú váltóáram mellett a mérőcellára adott feszültség és a frekvencia függvényében a gélrétegen átfolyó áramot, a gél hőmérsékletét, és az áteresztett fény intenzitását. Az alkalmazható csúcsfeszültség 0-30 V, míg a frekvencia 0,1-30 kHz volt mindkét jelalak típus esetén. Fűteni egyenárammal is lehetne, de az egyrészt bontaná a vizet és korrodálná az elektródot, másrészt a gél és az üveglap között lévő határfelületi ellenállás váltóáram alkalmazásakor lecsökken. A mérések során használt gélek vastagsága 1,5 mm, a keresztmetszete 40 cm^2 volt. A mérésekhez desztillált vízben duzzasztott PNIPAAm gélt és 0,005 M-os NaCl oldatban duzzasztott PVA/PMVE szemi-IPN-t használtam. A következőkben egy-egy példán demonstrálom az eredményeket.

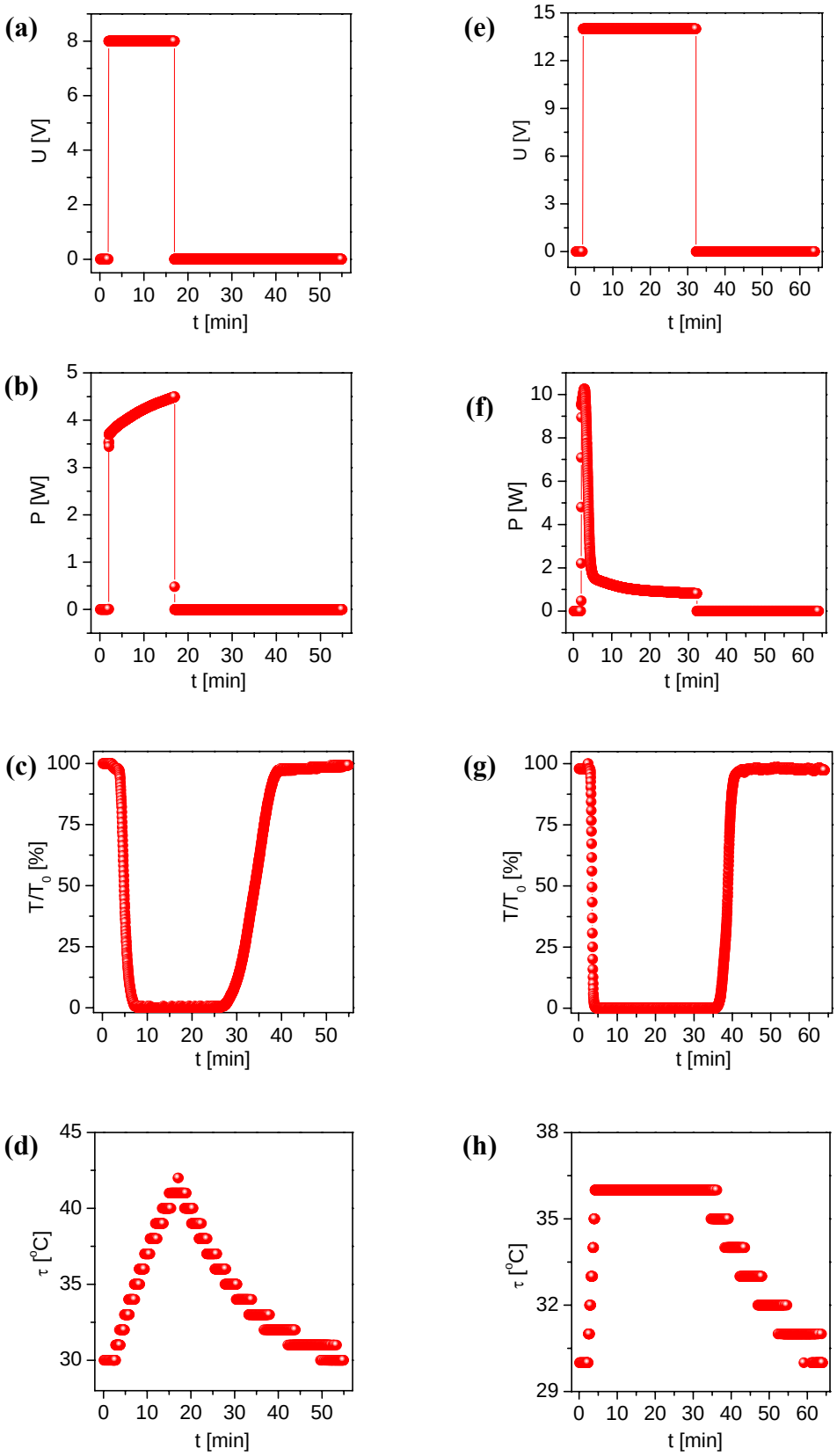
Az 50. ábra mutatja a két különböző típusú polimer gél rendszerre jellemző görbéket. Az 50. ábrán külön diagramokon ábrázoltam az idő függvényében az alkalmazott váltóáram csúcsfeszültségének (U) változását, az elektromos áram által leadott teljesítményt (P), az áteresztett fény intenzitásának változását (T/T_0) és a cella hőmérsékletének (τ) alakulását.

Az 50. ábra első oszlopában 1,5 m/m% PMVE-t tartalmazó PVA/PMVE szemi-IPN-en végzett mérés eredményei láthatók. A mérést 10 kHz frekvencián és 8 V feszültségen, négyszögjel alakú váltóárammal végeztem. A mintát 15 percen át fűtöttem. A hűtési periódus addig tartott, míg a szemi-IPN elérte a 30 ^oC-os hőmérsékletet. A környezet hőmérsékletét állandó értéken, 27 ^oC-on tartottam. PVA/PMVE szemi-IPN esetén állandó csúcsfeszültség mellett (50.a diagram) az átfolyó áram erőssége és így a rendszerbe bevitt elektromos teljesítmény (50.b diagram) folyamatosan nő, egészen a feszültség lekapcsolásáig. Ezt a hőmérsékletprofil (50.d diagram) is jól mutatja. A folyamatos hőmérsékletemelkedés oka a szemi-IPN elektrolit tartalmára vezethető

vissza. Az elektrolit oldatok vezetése nő a hőmérséklet emelkedésével. Amikor a rendszer hőmérséklete eléri a PMVE-víz rendszer fázisátalakulási hőmérsékletét, bekövetkezik az átlátszó-opálos átmenet (50.c diagram), de ezzel az IPN elektromos vezetési tulajdonságai nem változnak jelentősen. Az adott feszültség hatására átfolyó áram nagysága és az IPN hőmérséklete a ráadott feszültség kikapcsolásáig nő, vagy addig míg az IPN duzzasztószere fel nem forr.

A 1,5 m/m% PMVE-t tartalmazó PVA/PMVE szemi-IPN vezetési tulajdonságai erősen függenek a duzzasztószer elektrolittartalmától. Az előállítás körülményei között az IPN vezetése túl nagy volt, a mérőcellába helyezve már kis feszültség esetén is pillanatok alatt erősen felmelegedett és tönkrement. Ha desztillált vízben áztattam a szemi-IPN-t, akkor 72 óra után már nem vezette az áramot. Márpedig a mérések reprodukálhatóságához elengedhetetlen volt, hogy a szemi-IPN film vezetése állandó legyen. A duzzasztószer és a szemi-IPN film vezetését NaCl adagolásával állítottam be, 0,005 M-os NaCl oldatban 72 óra alatt, a duzzasztószert naponta cserélve a közeg vezetése 640-660 μs/cm-re állt be.

Az 50. ábra második oszlopában a PNIPAAm gél mérési eredményei láthatók. A PNIPAAm gélmintát 30 percen át fűtöttem 14 V csúcsfeszültségű 10 kHz-es szinuszos jelalakú váltóárammal (50.d diagram). A hűtési periódus addig tartott, míg a gél elérte a 30 ^{o}C-os hőmérsékletet. A környezet hőmérsékletét állandó értéken, 27 ^{o}C-on tartottam. Az 50.e diagram a gél teljesítményfelvételét mutatja. A PNIPAAm gélen átfolyó áram hőteljesítménye az idő függvényében először nő, majd hirtelen lecsökken, s ezzel egyidőben a gél opálosodni kezd (50.g diagram). Az áramerősség ezután állandó értéken marad a feszültség lekapcsolásáig, de ez is elegendő az intenzív opálos állapot fenntartására. A cellán átfolyó áram a gélréteg ellenállásával fordítottan, míg a fejlődő hő az átfolyó áram négyzetével arányos.

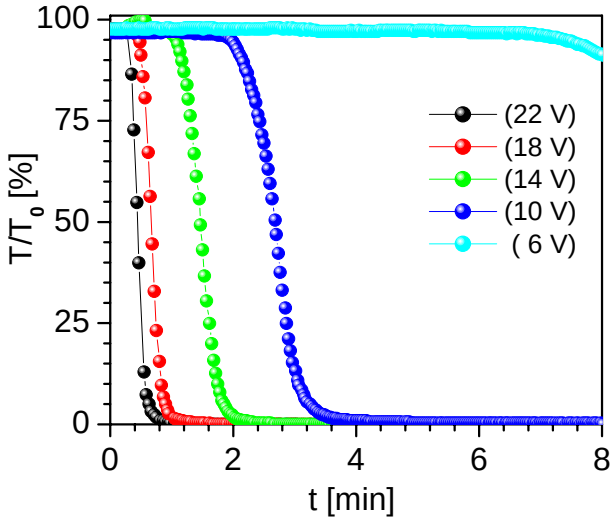


50. ábra: 1. oszlop: Váltóárammal fűtött PVA/PMVE szemi-IPN: U=8,0V; négyszög hullám, f=10,0kHz
2. oszlop: Váltóárammal fűtött PNIPAAm gél: U=14,0V; szinusz hullám, f=10,0kHz
a,e): a cellára kapcsolt feszültség (U) az idő függvényében;
b,f): a bevitt elektromos teljesítmény (P) változása a cellán;
c,g): a fényáteresztés (T/T_0) időfüggése a cellán;
d,h): a hőmérséklet (τ) változása a cella belsejében

A gélek számos fizikai-kémiai tulajdonsága az oldatokéhoz hasonló, bekapcsoláskor a PNIPAAm alapú gél is elektrolitoldatként viselkedik, az átfolyó áram hatására melegedni kezd, egészen a PNIPAAm gél fázisátalakulási hőmérsékletéig. Ekkor az áramerősség hirtelen lecsökken, ez a gél nagymértékű ellenállás növekedésére vezethető vissza. Gyors hőmérsékletemelkedés hatására a gél felületén nagy ellenállású ún. bőrréteg alakul ki [103-105]. Ez a tömör, hidrofób réteg eredményezi a vezetőképesség csökkenését. Az 50.h diagramon látható a hőmérséklet változása a mérőcella belsejében. Megállapítható, hogy a gél hőfoka a stacioner állapot beállása után már nem emelkedik a fázisátalakulási hőmérséklet fölé. Ezt tapasztaltam az összes alkalmazott jelalak, frekvencia és feszültségérték esetén is. A PNIPAAm gél önszabályozó rendszer, a nagy ellenállású bőrréteg képződése megakadályozza a cella túlmelegedését, ha a gélréteg átlátszatlanná válik, gyakorlatilag nem folyik áram. Amint a hőmérséklet a fázisátalakulási hőmérséklet alá esik a cellában, az ellenállás lecsökken, újra áram folyik, a gél újra melegszik. Az opálos állapot intenzitása eközben nem változik meg észrevehetően.

5.6.1. A kapcsolási idő

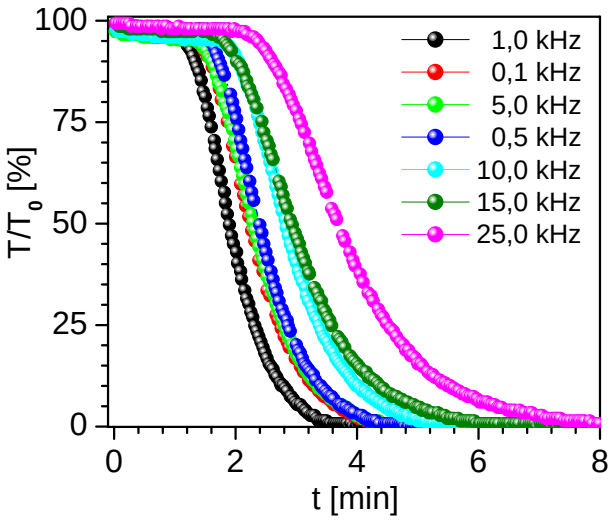
Az elektromosan kapcsolható termotróp rétegek gyakorlati alkalmazása során fontos megvizsgálnunk azt, hogy mennyi idő szükséges ahhoz, hogy a feszültség ráadása után a gélfilm teljes átlátszatlansága bekövetkezzen (a transzmisszió ≤1%). Ezt az időt nevezzük kapcsolási időnek, értékét az optikai mérések segítségével határoztam meg.



51. ábra: A PNIPAAm gél fényáteresztésének változása az idő függvényében a cellára kapcsolt feszültség különböző értékeinél (sin hullám, f=10 kHz)

Az 51. ábrán a PNIPAAm gél fényáteresztés változását ábrázoltam az idő függvényében. A szinuszos, 10 kHz-es váltóáram feszültségét 6 és 22 V között változtattam. Jól látható, hogy a kapcsolási idő erősen függ az alkalmazott váltóáram feszültségétől: növekvő feszültség esetén a kapcsolási idő lecsökken. A mérőcellára adott 22 V csúcsfeszültségű váltóáram hatására a PNIPAAm gél kb. 40 másodperc alatt felhősödött be. Hasonló feszültségfüggés tapasztalható a PVA/PMVE szemi-IPN esetén is.

Az 52. ábrán a 0,005 M-os NaCl oldatban duzzasztott PVA/PMVE szemi-IPN fényáteresztésének változása látható az idő függvényében különböző frekvenciákon. A négyszögjel alakú 8 V-os csúcsfeszültségű váltóáram frekvenciáját 100 Hz és 25 kHz között változtattam. Négyszögjel esetén a kapcsolási idő függ az alkalmazott frekvenciától, a kapcsolási idő 3 és 7 perc között változott, 1 kHz-nél minimumot tapasztaltam. A kis frekvenciájú váltóárammal történő fűtés esetén a gél károsult a fellépő elektrolízis miatt. Nagyobb frekvenciáknál a frekvenciagenerátor jelképzése már nem volt tökéletes, a négyszögjel torzult, így a hatásfok csökkent. Tehát a frekvencia növekedésével megjelenő kapcsolási idő növekedés oka alapvetően a mérőberendezés volt. Hasonló frekvenciafüggést tapasztaltam PNIPAAm gél esetén is.



52. ábra: 0,005 M-os NaCl oldatban duzzasztott PVA/PMVE szemi-IPN fényáteresztésének változása az idő függvényében különböző frekvenciákon (négyszögjel, U=8 V)

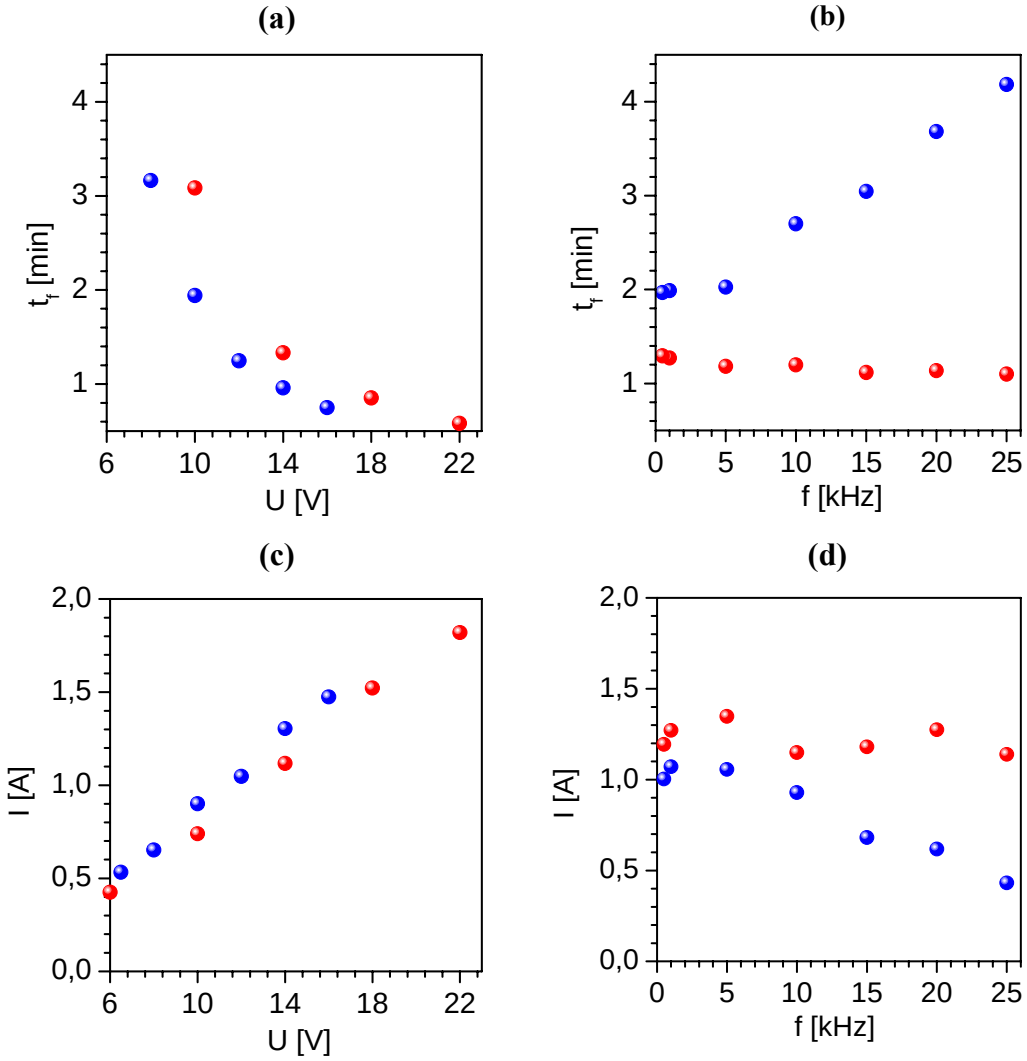
5.6.2. A mérési eredmények összefoglalása

Méréseim során változtatni tudtam az alkalmazott váltóáram jelalakját, a mérőcellára kapcsolt feszültséget és a váltóáram frekvenciáját. Ezek függvényében mértem a gélrétegen átfolyó áramot, a gél hőmérsékletét, és az áteresztett fény intenzitását. A mérések célja olyan optimális feszültség és frekvenciatartomány keresése volt, ahol a teljesítményfelvétel nem túl nagy, az átlátszó-opálos átmenet viszonylag gyors és a gél fizikailag nem sérül. Jellemző paramétereknek az optikai mérésekből meghatározható kapcsolási időt és a csúcsáramot választottam. A csúcsáram definiálása a PNIPAAm gélek esetén egyszerű: az 50.f diagramon jól látható, hogy a teljesítménygörbének maximuma van. A PVA/PMVE szemi-IPN esetén a 4. percben mért áramadatokkal jellemeztem az adott mérést, hiszen ezen a rendszeren átfolyó áram az idő függvényében folyamatosan nőtt állandó feszültség mellett.

A PNIPAAm gél esetén a feszültségfüggés mérésénél a váltóáram frekvenciáját állandó értéken, 10 kHz-en tartottam. Feszültségnövelés hatására a kapcsolási idő drasztikusan csökkent, mivel a megnövelt cellafeszültség növekvő mennyiségű Joule-hőt eredményezett. Ennek megfelelően nőtt az átfolyó áram maximuma is. Gyakorlati alkalmazás szempontjából fontos, hogy a négyszögjel hatásfoka nagyobb, mint a szinuszos jelé. Ugyanazok az eredmények négyszögjelnél hozzávetőleg 2 V-tal kisebb feszültségnél produkálhatók. 14 V felett a kapcsolási idő már nem csökken jelentősen ezért, hosszútávon nem érdemes nagyobb feszültséget alkalmazni, mert a gél károsodhat. A feszültség növelésével a csúcsáram nőtt, azonban a lecsengés után az opálos állapot fenntartásához szükséges áram gyakorlatilag független az alkalmazott feszültségtől.

A frekvenciafüggés mérésénél a frekvenciagenerátor és a rádiófrekvenciás jelerősítő technikai korlátai miatt nem dolgozhattam azonos feszültségen, így szinusz hullám esetén 14 V-on, négyszögjel esetén 8 V-on mértem. Emiatt a két mérés egymással csak jellegében hasonlítható össze. Szinuszos jel esetén – az előzetes várakozással ellentétben – nem tapasztaltam frekvenciafüggést, ezzel szemben a négyszögjelnél erős frekvenciafüggést kaptam. A négyszögjel frekvenciájának növekedésével a kapcsolási idő nőtt, a csúcsfeszültség csökkent. Azonban a frekvencia növelésével a frekvenciagenerátor által kibocsátott négyszögjel alakja torzult, így a kapott eredmények alapján a jelfüggés a frekvenciagenerátor tökéletlen működéséből eredhetett és nem a gélt jellemző paraméter. Az ideális frekvenciatartomány kiválasztását így más jellemzők határozzák meg.

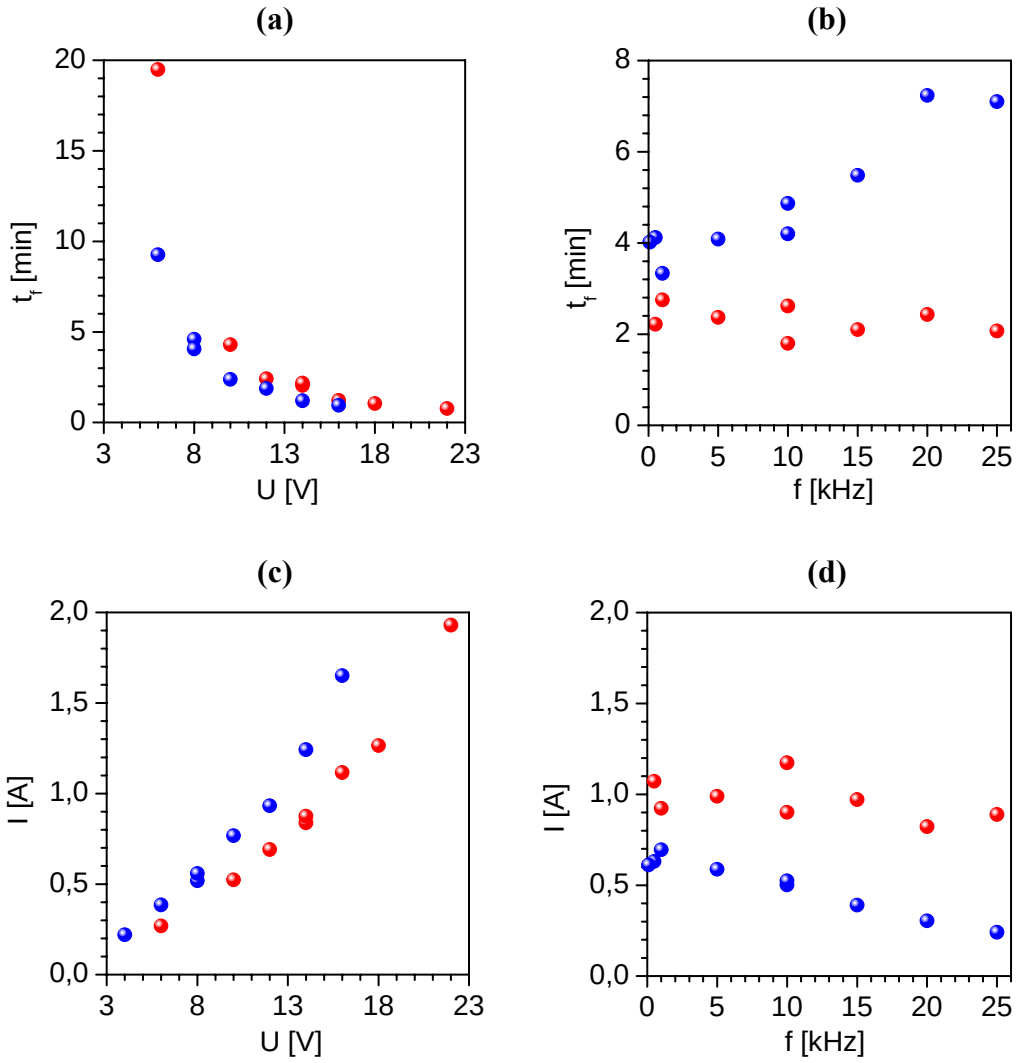
A rádiófrekvenciás váltóáramot előállító rendszer működése szempontjából a 10 kHz alatti frekvenciák megfelelőek. Ahhoz, hogy a gélben az elektrolízist elkerüljük, minél nagyobb frekvencia kell. Mérési tapasztalatok eredményeképp az 5-10 kHz-es feszültségtartomány tűnik megfelelőnek. Négyszögjel esetén, 8 V feszültségnél ez 2-3 perces kapcsolási időt jelentett a mérőcellában alkalmazott PNIPAAm gélnél. Az eredményeket az 53. ábrán foglaltam össze.



53. ábra: a) a PNIPAAm gél kapcsolási idejének feszültségfüggése;
b) a PNIPAAm gél kapcsolási idejének frekvenciafüggése;
c) a PNIPAAm gél csúcsáramának feszültségfüggése;
d) a PNIPAAm gél csúcsáramának frekvenciafüggése
●) szinuszjel; ●) négyszögjel

Az 0,005 M-os NaCl oldatban duzzasztott PVA/PMVE szemi-IPN esetén a tapasztalatok hasonlóak a PNIPAAm géllel kapott mérésekhez (54. ábra). A feszültség-függés mérésénél a váltóáram frekvenciáját állandó értéken, 10 kHz-en tartottam.

A feszültség növelésének hatására a kapcsolási idő itt is jelentősen csökkent, a 4. percben mért átfolyó áram pedig nőtt. Megállapítható, hogy ugyanazok az eredmények négyszögjelnél hozzávetőleg 2 V-tal kisebb feszültségnél produkálhatók, mint szinuszjel esetén. 12-14 V felett a kapcsolási idő már itt sem csökkent jelentősen ezért, hosszútávon nem érdemes nagyobb feszültséget alkalmazni, mert a szemi-IPN károsodhat. A feszültség növelésével a gél hőmérsékletének növekedése is gyorsult. A frekvenciavizsgálat körülményei és a tapasztalatok teljes mértékben megegyeznek a PNIPAAm gélnél írottakkal.



54. ábra: a) PVA/PMVE szemi-IPN rendszer kapcsolási idejének feszültségfüggése;
b) PVA/PMVE szemi-IPN rendszer kapcsolási idejének frekvenciafüggése;
c) PVA/PMVE szemi-IPN rendszeren átmenő áram (t=4min) feszültségfüggése;
d) PVA/PMVE szemi-IPN rendszeren átmenő áram (t=4min) frekvenciafüggése
●) szinuszjel; ●) négyszögjel

5.7. Optikai tulajdonságaikat változtató gélüvegek

Napjainkban gőzerővel folyik olyan „intelligens üvegek” fejlesztése, melyekkel szabályozni lehet az ablakfelületen, térelválasztón átbocsátott hő- és fénymennyiséget. Gazdasági megfontolások vagy egyszerű kényelmi szempontok a kiváltói ezeknek a kutatásoknak. A termotróp réteget tartalmazó „intelligens üvegek” szolgáltatják az egyik lehetséges megoldást a felvetett problémára. Ebbe a családba tartozik az általam kifejlesztett gélüveg is [86,87,99,100,106-108].

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 optikai tulajdonságait (például átlátszóságát) nagymértékben befolyásolják olyan környezeti hatások, mint például a hőmérsékletváltozás vagy elektromos tér jelenléte. A környezeti változás előidézhet olyan szerkezeti átalakulást a gélben, amelynek hatására az eredetileg átlátszó üveg zavaros, a fényt csak sokkal kisebb mértékben áteresztő tejüveggé válik.

A gélüveg egyik típusánál 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 termikus hatásra hirtelen (nem fokozatosan) és megfordítható módon változtatja meg az optikai tulajdonságait. Az átlátszó-opálos átmenet hőmérséklete a réteg kémiai szerkezetével, valamint a rétegbe vitt adalékanyagokkal széles határok közt változtatható. Az átmenet idejét gyakorlatilag az üveg hővezető-képessége szabja meg. Az 55. ábra jól szemlélteti, ahogy az üveg elfehéredik az infra-lámpa által kibocsátott hő hatására. Az 55.a ábra a gélüveget szobahőmérsékleten mutatja, a mögötte elhelyezett embléma tisztán és torzulásmentesen kivehető. Amikor a környezet hőmérsékletének emelkedése kiváltja a fázisátalakulást, a gél opálossá válik, és teljes mértékben

megakadályozza a fényáteresztést (55.b ábra). Szobahőmérsékleten a gélüveg ismét átlátszó lesz.

(a) **(b)**

55. ábra: A gélüveg optikai tulajdonságainak változása termikus hatásra:
a) szobahőmérsékleten; b) a fázisátalakulási hőmérséklet felett.

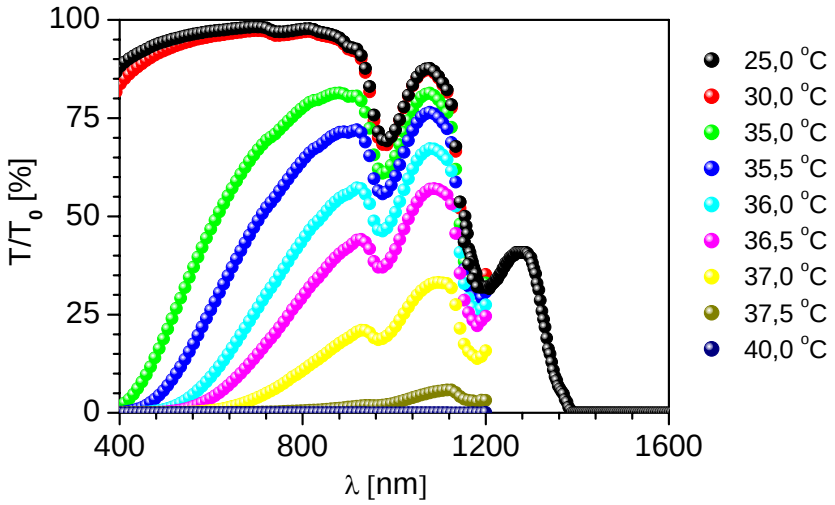
A polimer gélek fázisátalakulását jelentős térfogatcsökkenés kíséri, mely a gélüveg élettartamát jelentősen csökkentheti. Az általam kifejlesztett megoldásban olyan gélüveg konstrukciót alakítottam ki, mely alkalmas kül- és beltérben egyaránt hosszú élettartamú térelválasztók, ablakok, nagyfelületű kijelzők előállítására; emellett fagyálló és könnyen elkészíthető.

A polimer gélt tartalmazó gélüveg rendszerekben a fázisátalakulást követő térfogatcsökkenés több módon is gátolt. Ha a hőmérsékletérzékeny optikai tulajdonságokért felelős polimer gél réteget olyan, nem egyensúlyi összetételben állítjuk elő, hogy az alsó kritikus szételegyedési hőmérséklettel rendelkező polimer gél a fázisátalakulás hőmérséklete alatt az egyensúlyi térfogatát duzzadással érné el, akkor a fázisátalakulás során bekövetkező térfogatcsökkenés sokkal kisebb mértékű.

Az általam kifejlesztett gélüvegekben a polimer gél réteg térhálós polimer gél és polimer, vagy legalább kétféle polimer gél egymásba hatoló térhálója. A kémiai szerkezet és az összetétel megfelelő megválasztásával olyan rendszert kaphatunk, amely makroszkópikusan nem csökkenti a térfogatát a hőmérséklet növelésével, még a fázisátalakulás, az átlátszó-opálos átmenet után sem.

Az alkalmazás során igen lényeges szempont, hogy a napfény spektrumából milyen hullámhosszakat ereszt át a gélüveg [71]. Gyakorlati szempontból a 400-tól 2000 nm-ig terjedő intervallum a leglényegesebb. Az 56. ábrán egy 2 mm-es PNIPAAm gélről

különböző hőmérsékleteken UV-Vis- (típus: GBC Cintra 10e) és 25 °C-on közeli IR- (típus: Specord 61) spektrofotométerrel készített felvétel látható. Az egyes görbéket a termikus egyensúly beállása után vettem fel. A PNIPAAm fázisátalakulási hőmérséklete alatt, 25 °C-on a polimer gél fényáteresztése gyakorlatilag a desztillált víz spektrumával egyezik meg. Az átlagos fényáteresztés nagyobb, mint 90% a 400-tól 1200 nm-ig terjedő tartományban. 400 nm alatt a normál síküveg elnyelése csaknem teljes. Ahogy a hőmérséklet emelkedik, a fázisátalakulás befejeződésével a gélréteg áteresztése gyakorlatilag 0% lesz. A PVA/PMVE szemi-IPN-ről, és a PVA/P(NIPAAm-ko-X) IPN-ről hasonló felvételt készíthetünk, azzal a különbséggel, hogy az átlátszó-opálos átmenet intervalluma szélesebb lesz.



56. ábra: A PNIPAAm gél transzmissziós spektrumai különböző hőmérsékleteken

5.7.1. A gélüvegek összehasonlítása

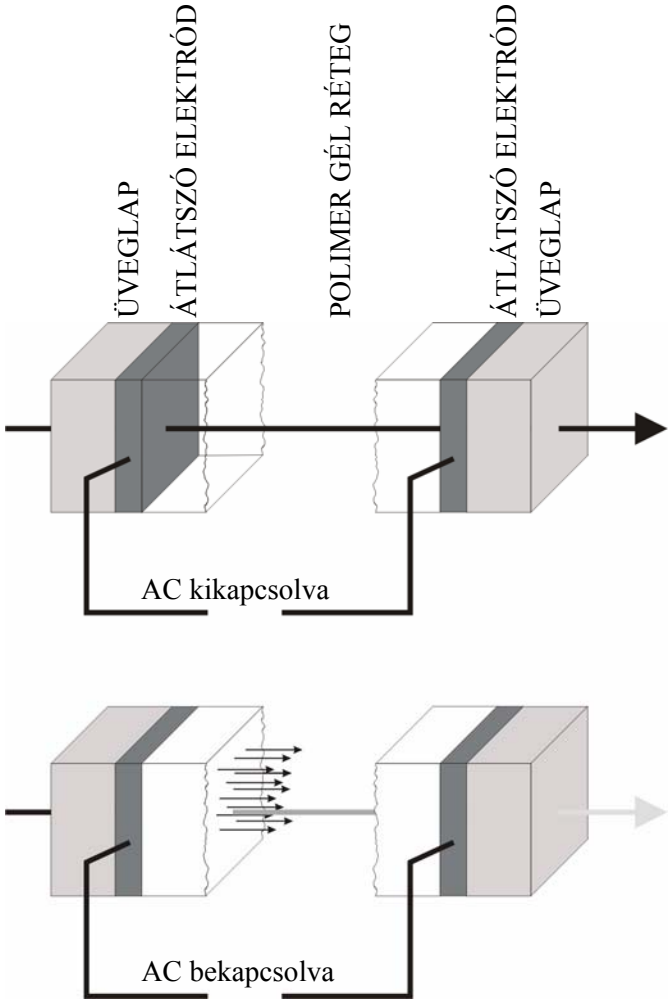
Munkám során háromfajta gélüveg típust állítottam elő, melyek az aktív polimer gél réteg összetételében térnek el egymástól. Az előállításához felhasználtam a PNIPAAm gélt és kopolimereit, a PVA/PMVE szemi-IPN-t, és a PVA/P(NIPAAm-ko-X) IPN-eket. Az egyes gélüveg típusok gyakorlati szempontból leglényegesebb tulajdonságainak összefoglalását a 8. táblázat tartalmazza.

8. táblázat: Az egyes gélüveg típusok összehasonlítása

szempontok	PNIPAAm gél	PVA/PMVE szemi-IPN	PVA/PNIPAAm IPN
Az opálos állapot intenzitása	erős	elfogadható mértékű	erős
Az opálos állapot állandósága	állandó	állandó	állandó
A fázisátalakulás élessége	$\Delta T < 1{,}5$ °C	4°C < ΔT < 8°C	4°C < ΔT < 8°C
A felhősödési hőmérséklet befolyásolhatósága	25-70 °C	25-70 °C	25-70 °C
Gélesedési idő	0-45 min vagy 12 h (UV)	2-6 h	2-6 h + 12 h (UV)
Térfogatváltozás a fázisátalakulás során	jelentős lehet	nincs	nincs
Fagyállóság	megoldott -20 °C-ig	megoldott -5 °C-ig	megoldott -20 °C-ig
Finomvegyszer árak: (m^2x 2 mm)	~ 40-60 €	~ 30-100 €	~ 60-80 €

5.7.2. Az elektromosan kapcsolható gélüveg

Az „intelligens üveg” egy másik típusánál az átlátszó-opálos átmenetet egy elektromos áramkör bekapcsolásával mi magunk idézhetjük elő. Ha áram megy át a gélen, akkor hő termelődik. Ez a Joule-hő melegíti fel a gélréteget és idézi elő a polimer gélben az optikai tulajdonságok jelentős módosulását. Ezzel például beltéri ablakok átláthatóságát vagy átlátszatlanságát szabályozhatjuk egy kapcsoló ki- vagy bekapcsolásával. Az elektromosan kapcsolható gélüveg működésének sematikus rajza az 57. ábrán látható.



57. ábra: Az elektromosan kapcsolható gélüveg felépítésének és működésének sematikus rajza

Ahogy azt már az 56. ábrán bemutattam, az alkalmazott polimer gélek fényáteresztése a fázisátalakulási hőmérséklet alatt kitűnő, gyakorlatilag a tiszta vízével megegyező. A kereskedelemben kapható In_2O_3:Sn átlátszó, elektromosan vezető réteggel bevont üvegek fényáteresztése azonban már nem tökéletes. A látható fény tartományban az általam használt lapok fényáteresztése 45-55% százalék között változott.

5.7.3. Az elektromosan kapcsolható gélüveg üzemeltetési költsége

Az „intelligens üvegek” alkalmazhatóságának egyik legfontosabb paramétere az üzemeltetési költség, mely csaknem teljes egészében az üzemeltetés energiaköltségét jelenti. Számításomat a PNIPAAm gélből készült „intelligens üvegre” végeztem el, a mérőcellában használt minta paramétereit felhasználva.

Az üveg működése során négy különböző állapotról beszélhetünk: az átlátszó állapot, átmenet az átlátszó állapotból az opálos állapotba, az opálos állapot és legvégül az átmenet az átlátszatlanból az átlátszó állapotba. Elektromos energiaigénye a második és harmadik fázisnak van. Az átlátszó állapotból opálos állapotba történő átmenet során fedezni kell a gélréteg felmelegedését szobahőmérsékletről a fázisátalakulási hőmérsékletre, melyet a következő képlet alapján számoltam:

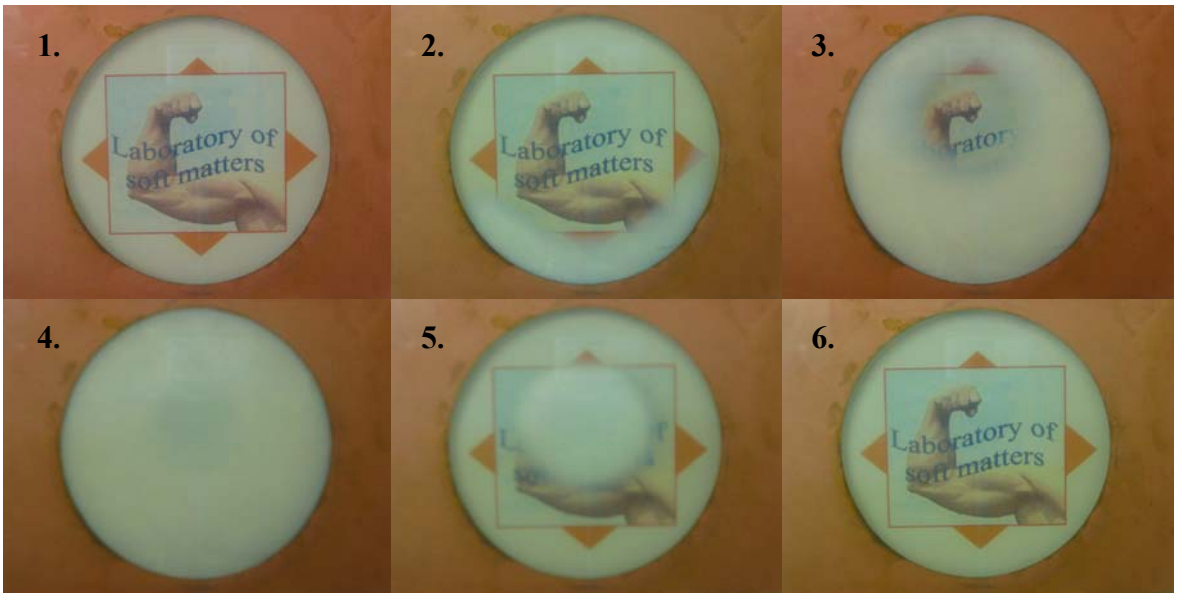
$$\Delta Q = c_p m \left(\tau_1 - \tau_0 \right) \tag{51}$$

ahol ΔQ a felmelegítés hőszükséglete, c_p a gél fajhője, m a gél tömege, τ_1 a fázisátalakulási hőmérséklet, τ_0 a környezeti, ill. kiindulási hőmérséklet. Az eredmény kb. 230 J-nak adódott. A PNIPAAm gél fázisátalakulásának energiaszükséglete 6,89 kJ/mol, ez a mérőcellában használt mintára átszámítva 36,5 J lett. Ezen kívül a határoló lapok felmelegítéséhez is energia kell, ami körülbelül 185 J. A számok alapján látható, hogy a felmelegítés hőigénye jelentősen nagyobb a fázisátalakulási hőnél.

Az opálos állapot fenntartásához állandó hőmérsékleten kell tartani a gélréteget és a környezetbe távozó hőveszteséget is pótolni kell. Ez a hőveszteség arányos a felület nagyságával és erősen függ a határoló lapok hővezetési tényezőitől, ill. a környezet hőmérsékletétől. A Fourier törvény alapján kiszámítható, hogy a mérés során a hőveszteség pótlására 2-3 W energiát kellett befektetni az opálos állapot fenntartásához.

A tényleges villamosenergia felhasználás az 50.f diagramból számítható. 30 perces üzemeltetés esetén az átlagos teljesítményszükséglet 1,6 W-nak (416 W/m^2), ha azonban csak az opálos állapot fenntartásához szükséges energiafelhasználást nézzük, akkor az mindössze 0,85 W-nak (221 W/m^2) adódott. A PVA/PMVE szemi-IPN energia felhasználásának értéke hasonló, ha megfelelő módon szabályozzuk a gélüveg fűtését. Az elektromos fűtés hatására optikai tulajdonságait változtató gélüveg működését az 58. ábra mutatja be. A képsorozaton jól látható, ahogy a kezdetben átlátszó üveg az elektromos fűtés hatására elfehéredik, teljesen átlátszatlanná válik. Az elektromos fűtés

megszűntetése után, a gélüveg visszahűl a környezet hőmérsékletére, és újra átlátszóvá válik.



58. ábra: A fényáteresztés változása elektromosan kapcsolható gélüvegben: a kezdetben átlátszó üveg az elektromos fűtés hatására elfehéredik, az elektromos fűtés megszűntetése után újra átlátszóvá válik.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK (PhD TÉZISPONTOK)

1. Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propánszulfonsav) [PAMPS] polielektrolit gélek duzzadásfokát és rugalmassági moduluszát vizsgáltam desztillált vízben a hőmérséklet függvényében különböző térhálóssági 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≈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 moduluszának a hőmérséklet függvényében történő vizsgálata során megállapítottam, hogy a rugalmassági modulusz 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 térhálókban 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 bőrréteg kialakulására vezethető vissza.

KÖZLEMÉNYEK JEGYZÉKE

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 fényáteresztő-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 fényáteresztését 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

[1] **Szilágyi András**:
Optikai tulajdonságát változtató gélüveg
24. Kémiai Előadói Napok
2001. október 29-31., Szeged,

[2] **Szilágyi András:**
Optikai tulajdonságait elektromos hatásra változtató gélüveg
BME Vegyészmérnöki Kar Doktoráns Konferenciája
2003. november 26., Budapest

8. SUMMARY

Development of the so-called "functional materials" was initiated by the needs of new structural materials and rather special industrial expectations and aims. One of the challenging tasks is to manufacture and characterize new multifunctional materials possessing "intelligence" at the material level. Several scientists focus their attentions on polymer gels.

Polymer gels are cross-linked polymeric networks which swell by imbibing into a high affinity solvent. These gels are unique multifunctional materials for their capability of responding to several environmental stimuli, e.g., temperature, pH, solvent composition or electrical stimuli, etc. Not only the volume of the gel but related properties, like mechanical and optical characteristics may also change as a consequence of the stimulus.

These interesting characteristics of polymer gels may be used in a variety of applications, for instance, in controlled drug release, in molecular separation processes, for tissue culture or as artificial muscles, etc. There are several possible technical applications, like valves, selective absorbers, sensors, actuators, interfaces or large area displays.

The main aim of my PhD work was to modify the volume phase transition temperature of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel (34 °C) and to study the optical properties as a function of temperature. Temperature sensitive polymer gels and interpenetration networks were synthesized, which show a reduced volume change at their phase transition due to the temperature dependent interaction between the polymer network and the swelling agent. Alternative polymer gel systems were also prepared. In these systems the phase transition and thus the change of optical properties occur within the swelling agent. The thermal properties of poly(2-acrylamido-2-methylpropylsulfonic acid) gels were also studied.

The thermal properties, particularly the temperature induced volume phase transition, of the gels were characterized by cloud point measurements, differential scanning calorimetry (DSC), stress-strain measurements (unidirectional compressing) and swelling degree measurements.

Finally, I succeeded in constructing an intelligent gel-glass that is able to moderate the amount of transmitted light and radiated heat. This environment sensitive glass, which is composed of a smart hydrogel layer placed between two glass or plastic sheets, becomes opaque when the temperature exceeds a critical value. It becomes transparent again if it is

cooled down. The adaptive properties of gel-glasses make them promising materials in protection from strong sunlight and heat radiation. Based on the phase transition of polymer gels, a novel electrically adjustable window was also developed. These windows substantially reduce glare and thus increase the thermal and visual comfort. Another promising area is their application in greenhouses and hot water supplies for optical and thermal control. These materials are also good candidates for large displays.

New scientific results

1. Swelling degree and compressive elastic modulus (*G*) of poly (2-acrylamido-2-methylpropylsulfonic acid) polyelectrolyte gels [PAMPS] were studied in distilled water as a function of temperature (*T*) at several [monomer]/[cross-linker] ratio. At each [monomer]/[cross-linker] ratio, a linear relationship was found between the *G/RT* and the equilibrium polymer concentration (ϕ_e).

2. Swelling degree and compressive elastic modulus (*G*) of poly (2-acrylamido-2-methylpropylsulfonic acid) polyelectrolyte gels [PAMPS] were studied in distilled water as a function of [monomer]/[cross-linker] ratio at several temperatures. At each temperature, the power law of swollen gels ($G \propto \phi_e^m$) was found to be valid. However, the value of the exponent, *m*=1.1-1.3, was smaller than that of the neutral polymer gels in good solvent (*m*=2.25), as well as the theoretical minimum of *m* for polyelectrolyte gels (*m*=1.5).

3. Phase transition temperatures of poly(N-isopropylacrylamide) [PNIPAAm] based polymer gels were changed in wide temperature interval. The chemical structure of PNIPAAm network was modified by copolymerization with acrylamide [AAm]. The cloud point temperature was controlled between 34 °C and 68 °C. The cloud point temperature of P(NIPAAm-co-AAm) polymer gels, equilibrated with water at 27 °C, was controlled between 22.5 and 68 °C by modifying the NaCl content of the swelling agent.

4. Phase transition temperature of poly(methyl vinyl ether) [PMVE] – water mixture embedded in poly(vinyl alcohol) [PVA] hydrogel was influenced in wide temperature interval by modifying the composition of the swelling agent. The cloud point temperature of the PMVE (M_w≈46000) – distilled water mixture (mass ratio 1.5:98.5) is 35.1 °C. Addition of tetrabutylammonium bromide results in a significant increase in the transition temperature, up to 58 °C, while increasing the NaCl content of the swelling agent decreases the cloud point temperature to 25 °C.

5. Temperature sensitive PVA/PNIPAAm interpenetration networks [IPN] were prepared by a one-pot two-step method. The two steps of polymerization were separated definitely in time.
   Temperature sensitive PVA/PNIPAAm-co-AAm) and PVA/ PNIPAAm-co-AMPS) IPNs were prepared by the two-step method.

6. PVA/PNIPAAm IPNs were equilibrated in water at a given temperature. After this, the compression elastic modulus was studied as a function of temperature. At the phase transition temperature of PNIPAAm, the elastic modulus showed an abrupt increase without a macroscopic volume change of the IPNs.

7. Studies of the swelling properties of the PVA/P(NIPAAm-co-AAm) and the PVA/P(NIPAAm-co-AMPS) IPNs showed that in several cases the volume phase transition of these IPNs was not followed by significant macroscopic shrinking, moreover, in certain cases the IPNs showed positive swelling behavior within the temperature range studied.

8. Based on the differential scanning calorimetry (DSC) measurements, a linear dependence was found between the volume phase transition enthalpies and volume phase transition temperatures of P(NIPAAm-co-X) in PVA/P(NIPAAm-co-X) IPNs. In the systems studied the enthalpy of the volume phase transition does not depend on the chemical composition but on the volume phase transition temperature.

9. Electrically adjustable thermotropic windows were manufactured based on PVA/PMVE semi-IPNs and PNIPAAm hydrogels. The influence of frequency and voltage as well as the shape of the audio frequency AC current signal (sine and square) were investigated. At the phase transition temperature the resistance of PNIPAAm gel has increased more than one order of magnitude due to the formation of a collapsed skin layer.

IRODALOMJEGYZÉK

[1] Gandhi M.V., Thompson B.S.: *Smart Materials and Structures,* Chapman and Hall, London, Glasgow, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, **1992.**

[2] Zrínyi M.: *Magyar Tudomány,* **1999.** *6,* 697.

[3] Varga Zs., Filipcsei G., Zrínyi M.: *Természet Világa,* **2004.** *135(9),* 386.

[4] Tanaka T.: *Science,* **1982.** *218,* 467.

[5] Zrínyi M.: *Research News,* **1998.** *1,* 6.

[6] Dusek K. (szerk.): *Advances in Polymer Science,* **1993.** *109.*

[7] Dusek K. (szerk.): *Advances in Polymer Science,* **1993.** 110.

[8] Peppas N.A., Korsmeyer R.W. (szerk.): *Hydrogels in Medicine and Pharmacology,* CRC Press, Boca Raton, Florida, **1987.**

[9] De Rossi P.E., Kawana K, Osada Y, Yamauchi A. (szerk.): *Polymer Gels. Fundamentals and Biomedical Applications,* Plenum Press, New York, London, **1991.**

[10] Harland R.S., Prud´homme R.K. (szerk.): *Polyelectrolyte Gels: Properties, Preparation and Applications,* ACS Symposium Series 480, Washington, DC, **1992.**

[11] Okano T. (szerk.): *Biorelated Polymers and Gels,* Academic Press, Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, **1998.**

[12] Osada Y., Kajiwara K. (szerk.): *Gel Handbook,* Academic Press, San Diego, **2001.**

[13] Okano T., Bae Y.H., Jacobs H., Kim S.W.: *Journal of Controlled Release*, **1990.** *11,* 255.

[14] Feil H., Bae Y.H., Feijen J., Kim S.W.: *Journal of Membrane Science,* **1991.** *64,* 283.

[15] von Recum H., Okano T., Kim S.W.: *Journal of Controlled Release*, **1998.** *55,* 121.

[16] Seeboth A., Schneider J., Patzak A.: *Solar Energy Materials and Solar Cells,* **2000.** *60,* 263.

[17] Hirokawa Y., Tanaka T.: *Journal of Chemical Physics,* **1984.** *81,* 6379.

[18] Lloyd D.J.: *Colloid Chemisrty,* **1926.** *1,* 767.

[19] Almdal K., Dyre J., Hvidt S., Kramer O.: *Polymer Gels Networks,* **1993**, *1*, 5.

[20] Szántó F.: *A kolloidkémia alapjai,* Gondolat Kiadó, **1987**.

[21] Flory P.J.: *Faraday Discussion of the Chemical Society,* **1974.** *57,* 7.

[22] Szekrényesy T., Székely Gy., Oláh K.: *Kolloidika II.,* Műegyetemi Kiadó, **1998.**

[23] Halász L., Zrínyi M.: *Bevezetés a polimerfizikába,* Műszaki Könyvkiadó, **1989.**

[24] Fehér J.: PhD Disszertáció, BME, Budapest, **2002.**

[25] Sperling, L.H.: *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials,* Plenum Press, New York, **1981.**

[26] Djonlagic J., Petrovic Z.S.: *Journal Polymer Science Part B: Polymer Physics,* **2004.** *42,* 3987.

[27] Chen L., Gong J., Osada Y.: *Macromolecular Rapid Communications,* **2002.** *23,* 171.

[28] Rosta J.: *Diplomamunka,* ELTE, Budapest, **1981.**

[29] Zrínyi M.: *A fizikai kémia alapjai I.,* Műszaki Könyvkiadó, Budapest, **2004.**

[30] Flory, P.J.: *Principles of Polymer Chemistry,* Cornell University Press, Ithaca, New York, **1953.**

[31] Prigogine I., Bellemans A., Mathot V.: *The Molecular Theory of Solutions,* North Holland Publishing Company, Amsterdam, **1957.**
[32] Rohrsetzer S. (szerk.): *Kolloidika,* Tankönyvkiadó, Budapest, **1991.**
[33] Cantow M.J.R. (szerk.): *Polymer Fractionation,* Academic Press, London, **1967.**
[34] Horkay F., Nagy M.: *Polymer Bulletin,* **1980.** *3,* 457.
[35] Csetneki I., Filipcsei G., Zrínyi M.: *Magyar Kémiai Folyóirat,* **2002.** *3,* 115.
[36] Dusek K., Prins W.: *Advances Polymer Science,* **1969.** *6,* 1.
[37] James H.M., Guth E.: *Journal of Chemical Physics,* **1943.** *11,* 455.
[38] James H.M, Guth E.: *Journal of Polymer Science,* **1949.** *4,* 153.
[39] Dusek K., Patterson D.: *Journal of Polymer Science A-2,* **1968.** *6,* 1209.
[40] Tanaka T.: *Physical Review Letters,* **1978.** *40,* 820.
[41] Treloar L. R. G.: *The Physics of Rubber Elasticity,* Oxford, Clarendon Press, **1949.**
[42] Zrínyi M.: *Kandidátusi értekezés,* ELTE, Budapest, **1984.**
[43] Mark J.E., Erman B., *Rubberlike Elasticity: A Molecular Primer,* Wiley, NY. **1988.**
[44] Varga Zs., Filipcsei G., Zrínyi M.: *Polymer,* közlésre beküldve.
[45] De Gennes P.G.: *Scaling Concepts in Polymer Physics,* Cornell University Press, Ithaca, London, **1979.**
[46] Des Cloiseaux J., Noda I.: *Macromolecules* **1982.** 15(6), 1505.
[47] De Gennes P.G.: *Physical Letters,* **1972.** 38A, 339.
[48] Zrínyi M., Horkay F.: *Macromolecules,* **1984.** *17,* 2805.
[49] Zrínyi M., Horkay F.: *Kémiai Közlemények,* **1984.** 61, 125.
[50] Horkay F., Zrínyi M.: *Journal of Macromolecular Science – Physics,* **1986.** B25(3). 307.
[51] Odijk T.: *Macromolecules*, **1979.** 12, 688.
[52] Swislow G., Sun S.T., Nishio I, Tanaka T.: *Physical Review Letters,* **1980.** *44,* 796.
[53] Feil H., Bae Y.H., Feijen J., Kim S.W.: *Macromolecules,* **1993.** *26,* 2496.
[54] Schild H.G., Tirrel D.A.: *Journal of Physical Chemistry,* **1990.** *94,* 4352.
[55] Hirokawa Y., Tanaka T.: *Journal of Chemical Physics,* **1984.** *81,* 6379.
[56] Schild H.G.: *Progress in Polymer Science,* **1992.** *17,* 163.
[57] Dhara D., Chatterji P.R.: *Polymer,* **2000.** *41,* 6133.
[58] Lele A.K., Badiger M.V., Hirve M.M., Mashelkar R.A.: *Chemical Engineerig Science,* **1995.** *50,* 3535.
[59] Mumick P.S., McCormick C.L.: *Polymer Engineering and Science,***1994.** *34,* 1419.
[60] Shibayama M., Mizutani S., Nomura S.: *Macromolecules,* **1996.** *29,* 2019.
[61] Badiger M.V., Lele A.K., Bhalerao V.S., Varghese S., Mashelkar R.A.: *Journal of Chemical Physics,* **1998.** *109,* 1175.
[62] Schild H.G., Muthukumar M., Tirrel D.A.: *Macromolecules,* **1991.** *24,* 948.
[63] Lele A.K., Devotta I., Mashelkar R.A.: *Journal of Chemical Physics,* **1997.** *106,* 4768.
[64] Inomata H., Goto S., Otake K., Saito S.: *Langmuir,* **1992.** *8,* 687.
[65] Park T.G., Hoffman A.S.: *Macromolecules,* **1993.** *26,* 5045.
[66] Schild H.G., Tirrel D.A.: *Langmuir,* **1991.** *7,* 665.
[67] Sakai M., Satoh M., Tsujii K.: *Langmuir,* **1995.** *11,* 2493.
[68] Ishiado T. Akagi M., Sugimoto H., Iwai Y., Arai Y.: *Macromolecules,* **1993.** *26,* 7361.

[69] Shin B.C., Jhon M.S., Lee H.B., Yuk S.H.: *European Polymer Journal,* **1998.** *34,* 171.
[70] Lampert C.M.: *Materials Today* **2004.** *7(3),* 28.
[71] Lampert C.M.: *Solar Energy Materials,* **1984.** *11,* 1.
[72] Svensson J.S.E.M., Granqvist C.G.: *Solar Energy Materials,* **1985.** 12, 391.
[73] Ellis D., Eckhoff M., Neff V.D.: *Journal of Physical Chemistry,* **1981.** *85,* 1225.
[74] Lampert C.M.: *Solar Energy Materials & Solar Cells,* **1998.** *52,* 207.
[75] Kuehl G.W.: *USA szabadalom* US 2,710,274 **1955.**
[76] Rullier R.: *francia szabadalom* FR 2.346.428 **1975.**
[77] Boulard R., Boulard M., Boulard P.: *francia szabadalom* FR 2.090.036 **1970.**
[78] Watanabe H.: *Solar Energy Materials & Solar Cells,* **1998.** *54,* 203.
[79] Watanabe H.: *japán szabadalom* J 10316453 **1998.**
[80] Seeboth A., Kriwanek J., Lötzsch D., Patzak A.: *Polymers for Advanced Technologies* **2002.** 13, 507.
[81] Mueller K.F.: *USA szabadalom* US 5,147,923 **1992.**
[82] Seeboth A., Kriwanek J.: *német szabadalom* G 19630560 **1998.**
[83] Arndt K.F., Schmidt T., Reichelt R.: *Polymer,* **2001,** *42,* 6785.
[84] Travas-Sejdic J., Easteal A.: *Polymer Gels and Networks,* **1997.** *5,* 481.
[85] Shibayama M., Morimoto M., Nomura S.: *Macromolecules,* **1994,** *27,* 5060.
[86] Zrínyi M., Szilágyi A., Filipcsei G, Fehér J., Szalma J., Móczár G.: *Polymers for Advanced Technologies*, **2001.** *12(9),* 501.
[87] Szilágyi A., Gyenes T., Filipcsei G., Zrínyi M.: *Macromolecular Symposia,* elfogadva.
[88] Horne R.A., Almeida J.P., Day A.F., Yu N.T.: *Journal of Colloid and Interface Science,* **1971.** *45,* 77.
[89] Dhara D., Nisha C.K., Chatterji P.R.: *Journal of Macromolecular Science – Pure Applied Chemistry A,* **1999.** 36(2), 197.
[90] Byun J, Lee YM, Cho C.: *Journal of Applied Polymer Science,* **1996.** *61,* 697.
[91] Kim S.J., Lee K.J., Kim I.Y., Lee Y.M., Kim S.I.: *Journal of Applied Polymer Science,* **2003.** *90,* 3310.
[92] Kim S.J., Park S.J., Lee S.M., Lee Y.M., Kim H.C., Kim S.I.: *Journal of Applied Polymer Science*, **2003.** *89,* 890.
[93] Kim S.J., Park S.J., Kim I.Y., Chung T.D., Kim H.C., Kim S.I.: *Journal of Applied Polymer Science,* **2003.** *90,* 881.
[94] Kim S.J., Park S.J., Kim S.I.: *Reactive & Functional Polymers,* **2003.** *55,* 61.
[95] Szilágyi A., Zrínyi M.: *Polymer,* közlésre beküldve.
[96] Takigawa T., Yamawaki T., Takahashi K., Masuda T.: *Polymer Gels and Networks,* **1997.** *5,* 585.
[97] Muniz E.C., Geuskens G.: *Macromolecules,* **2001.** *34,* 4480.
[98] László K., Kosik K., Geissler E.: *Macromolecules* **2004.** *37,* 10067.
[99] Otake K., Inomata H., Konno M., Saito S.: *Macromolecules,* **1990.** *23,* 283.
[100] Matsukata M., Hirata M., Gong J.P., Osada Y., Sakurai Y., Okano T.: *Colloid and Polymer Science,* **1998.** *276(1),* 11.
[101] Zrínyi M., Gyenes T., Pajkossy T., Szilágyi A., Filipcsei G., Simon Cs., Gács J.: *Eljárás elektromosan változtatható fényáteresztő-képességű üvegek előállítására,* Bejelentett magyar szabadalom, P0303390, **2002.**
[102] Gyenes T., Szilágyi A., Lohonyai T., Zrínyi M.: *Polymers for Advanced Technologies*, **2003.** *14(11-12),* 757.

[103] Okano T., Bae Y.H., Jacobs H., Kim S W.: *Journal of Controlled Release,* **1990.** *11,* 255.
[104] Okano T. (szerk.): *Biorelated Polymers and Gels,* Academic Press, Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo and Toronto, **1998.**
[105] Zhang J., Pelton R., Deng Y.: *Langmuir,* **1995.** *11,* 2301.
[106] Filipcsei G., Fehér J., Szilágyi A., Gyenes T., Zrínyi M.: *Közgyűlési előadások,* **2000.** *3,* 1065.
[107] Szilágyi A., Filipcsei G., Zrínyi M.: *Természet Világa*, **2004.** *135(10)* 443.
[108] Zrínyi M., Filipcsei G., Gács J., Simon Cs., Szilágyi A.: *Termikus hatásra fényáteresztését változtató gélüveg,* Bejelentett magyar szabadalom, P0401071, **2004.**