



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

Fizikai Kémia Tanszék

MTA-BME Lágyszervezőanyagok Kutatócsoport

KOLLOID POLIMER GÉLEK SZERKEZETÉNEK ÉS TULAJDONSÁGAINAK KAPCSOLATA

*Szabályozható permeabilitású membrán kontrollálható nyitó-záró
mechanizmussal*

PhD disszertáció



Készítette:

Csetneki Ildikó

Témavezető:

Dr. Zrínyi Miklós

tanszékvezető, egyetemi tanár

Budapest

2006

*Köszönetem fejezem ki témavezetőmnek, **Dr. Zrínyi Miklós** tanszékvezető Professor Úrnak, hogy lehetővé tette PhD disszertációm elkészítését a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Fizikai Kémia Tanszékén. Köszönöm munkám során nyújtott támogatását, szakmai segítségét és tanácsait.*

*Köszönet illeti franciaországi témavezetőmet, **Dr. Jean Pierre Muncht**, aki lehetővé tette számomra a strasbourg-i Louis Pasteur Egyetemen folytatott tanulmányaimat.*

*Köszönettel tartozom továbbá **Dr. Kabainé Faix Mártának**, aki értékes szakmai útmutatásával nagyban hozzájárult munkám sikeréhez.*

*Köszönetem illeti az MTA-BME Lágyműanyagok Kutatócsoportban dolgozó valamennyi munkatársat, így **Dr. Filipcsei Genovét, Dr. Szilágyi Andrást, Dr. Torma Viktóriát, Gyenes Tamást, Simon Elzát, Solt Hannát.***

*Végül hálával tartozom **Szüleimnek, Családomnak**, hogy munkám során mindvégig kitartóan és lelkesítően mellettem álltak, és lehetővé tették tanulmányaimat.*

BEVEZETÉS	1
1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	3
1.1. Gélek fogalma	3
1.2. Polimer térhálók képződése	4
1.2.1. Fizikai polimer gélek.....	4
1.2.2. Kémiai polimer gélek	6
1.3. Polimer gélek sztöchiometriai és termodinamikai jellemzése.....	7
1.4. Gélkollapszus termodinamikája	12
1.5. Intelligens polimer gélek	16
1.5.1. Entrópiavezérelt polimer gélek.....	16
1.5.1.1. Latexek.....	24
1.5.2. Energiavezérelt gélek	25
1.6. Polireakciók áttekintése.....	27
1.6.1. Polimerizációs módszerek	27
1.6.2. Mag-héj (core-shell) szerkezetű polimerek és polimer gélek előállítása	31
1.7. Mágneses diszperziók előállítása.....	33
1.8. Membránok csoportosítása, jellemzése, membrános műveletek.....	37
1.8.1. Szabályozható permeabilitású membránok	39
1.9. Transzport folyamatok	40
1.9.1. A diffúzió törvényei.....	40
2. CÉLKITUZÉS	42
3. KÍSÉRLETI RÉSZ	43
3.1. Kísérleti anyagok.....	43
3.2. Vizes közegű mágneses folyadék előállítása.....	43
3.3. Polimer diszperziók előállítása	44
3.3.1. Polisztirol és mágneses polisztirol latex előállítása.....	44

3.3.2. Homérsékletérzékeny MPS/PNIPAAm latex eloállítása mag-héj polimerizációs technikával -----	45
3.3.3. pH-érzékeny mágneses MPS/PAs latex eloállítása -----	46
3.3.4. Poli(N-izopropil-akrilamid) és mágneses poli(N-izopropil-akrilamid) latexek eloállítása----	46
3.3.5. Fény- és homérsékletérzékeny poli(N-izopropil-akrilamid)-ko-spirobenzopirán latexek eloállítása -----	47
3.4. Polimer membránok eloállítása -----	48
3.4.1. Homérsékletérzékeny MPS/PNIPAAm latexet tartalmazó poli(vinil-alkohol) membrán eloállítása -----	48
3.4.2. pH-érzékeny MPS/PAs latexet tartalmazó poli(vinil-alkohol) membrán eloállítása -----	49
3.5. Fény- és homérsékletérzékeny P(NIPAAm-ko-SP) latexet tartalmazó poli(vinil-alkohol) gél eloállítása-----	50
3.6. Kísérleti módszerek -----	51
3.6.1. Elektronmikroszkópos vizsgálatok -----	51
3.6.2. Röntgenszóródási kísérletek-----	51
3.6.3. Dinamikus fényszóródás mérések -----	51
3.6.4. Differenciális pásztázó kalorimetriás mérések-----	52
3.6.5. Mágneses tulajdonságok mérése-----	52
3.6.6. pH- és homérsékletérzékeny membránok permeabilitásának vizsgálata UV-VIS spektrofotométerrel -----	52
4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK -----	55
4.1. A mágneses folyadék jellemzése -----	55
4.2. Monodiszperz polisztirol és mágneses polisztirol latexek jellemzése -----	57
4.2.1. Emulziós polimerizációval eloállított PS és MPS latexek jellemzése-----	57
4.2.2. Miniemulziós polimerizációval eloállított PS és MPS latexek jellemzése-----	58

4.2.3. Gyöngypolimerizációs technikával előállított PS és MPS latexek jellemzése-----	65
4.3. Környezeti paraméterekre érzékeny monodiszperz latexek jellemzése, fizikai kémiai tulajdonságainak vizsgálata -----	66
4.3.1. Homérsékletérzékeny PNIPAAm és MPNIPAAm latexek előállítása és jellemzése-----	66
4.3.2. Homérsékletérzékeny MPS/PNIPAAm latex jellemzése-----	67
4.3.3. pH-érzékeny MPS/PAs latex jellemzése-----	70
4.3.4. Fény- és homérsékletérzékeny P(NIPAAm-ko-SP) latex jellemzése-----	71
4.4. Környezeti paraméterekre érzékeny nyitó-záró mechanizmussal rendelkező, változtatható permeabilitású membránok jellemzése, fizikai kémiai tulajdonságainak vizsgálata -----	74
4.4.1.1. Kontrollálható nyitó-záró mechanizmussal rendelkező homérsékletérzékeny MPS/PNIPAAm latexet tartalmazó poli(vinil-alkohol) membrán fizikai kémiai tulajdonságainak, permeabilitásának vizsgálata -----	74
4.4.1.2. Homérsékletérzékeny membrán és latexet nem tartalmazó PVA membrán permeabilitásának összehasonlító vizsgálata -----	77
4.4.1.3. Homérsékletérzékeny membrán permeabilitásának vizsgálata a membrán vastagságának függvényében -----	77
4.4.1.4. Homérsékletérzékeny membrán permeabilitásának vizsgálata különböző koncentrációjú tesztoldattal -----	79
4.4.1.5. Homérsékletérzékeny membrán permeabilitásának vizsgálata különböző oldott anyagokat tartalmazó tesztoldatokkal-----	80
4.4.1.6. Homérsékletérzékeny membrán permeabilitásának vizsgálata a membrán latex tartalmának függvényében -----	82
4.4.1.7. A környezet homérsékletének hatása a nyitó-záró mechanizmussal rendelkező homérsékletérzékeny membrán permeabilitására-----	83
4.4.1.8. Homérsékletérzékeny membrán szárítási vizsgálata, a szárítás hatása a membrán átteresztőképességére-----	84

4.4.2. pH-érzékeny MPS/PAs latexet tartalmazó változtatható permeabilitású poli (vinil-alkohol)	
membrán fizikai kémiai tulajdonságának, permeabilitásának vizsgálata -----	86
4.4.3. Fény- és hőmérsékletérzékeny P(NIPAAm-ko-SP) latexet tartalmazó poli (vinil-alkohol)	
gél fizikai kémiai tulajdonságának vizsgálata-----	88
ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK-----	90
KÖZLEMÉNYEK JEGYZÉKE -----	92
ANGOL NYELVU ÖSSZEFOGLALÓ-----	94
IRODALOMJEGYZÉK-----	97

BEVEZETÉS

A kolloidtudományt az utóbbi években rohamos ütemű fejlődési tendencia jellemzi. A nanoszerkezetekkel a tudomány már több évtizede foglalkozik, ám az intelligens nanoszerkezetek funkcionális célra tervezett előállítását a 21. század nagy kihívása. Az anyagtudomány célja a biológiai rendszerek működésének, hatásfokának megközelítése, olyan anyagok kifejlesztésével, amelyeknél összekapcsolódnak a különböző anyagokat jellemző individuális, főként fizikai tulajdonságok egyetlen anyagi rendszeren belül.

Az intelligens (intelligent, smart, responsive, adaptive) anyag fogalma az 1980-as évek végén jelent meg először a tudományos szakirodalomban [1-6]. Intelligens anyagnak azokat a multifunkcionális anyagokat nevezzük, amelyek közvetlen környezetük fizikai vagy kémiai állapotának egy vagy több jellemzőjét érzékelik, e jeleket feldolgozzák, majd pedig ezekre állapotuk jelentős megváltoztatásával, gyors és egyértelmű választ adnak. Az elnevezés az anyagtudomány egy olyan új területére utal, amely az anyag és közvetlen környezete – az élő rendszerek homeosztázisához hasonló – aktív kapcsolatát igyekszik feltárni és kiaknázni. A lágy intelligens anyagok jelentős orvosi, orvos-biológiai, gyógyszerészeti, valamint robottechnikai alkalmazásokat tesznek lehetővé (muizmok kifejlesztése, mikroméretű berendezések készítése, szelektív adszorbensekként, szenzorokként való felhasználás). Ezen anyagok előállítása, fejlesztése különösen izgalmas az anyagtudománnyal foglalkozó szakember számára.

A polimer gélek különleges helyet foglalnak el az intelligens multifunkcionális anyagok között, mivel környezetük kismértékű megváltozására (pl.: pH, hőmérséklet, elegyösszetétel megváltozása vagy elektromos/mágneses tér alkalmazása) térfogatuk jelentős megváltoztatásával válaszolnak [7-10]. Intelligens anyagokra olyan hatás - válasz kapcsolat jellemző, amelynél a környezet kis változására igen nagyfokú tulajdonságbeli változás következik be, azaz a válasz mértéke nem arányos, hanem jóval nagyobb az inger nagyságánál. További ismérve a megfordíthatóság, azaz a változást kiváltó hatás megszűnte után az eredeti állapotnak kell visszaállni. A gyors reakcióidő szintén szükséges követelmény.

A polimer gélek térfogatának a környezeti paraméterekkel való befolyásolása a szabályozott hatóanyag-leadás teljesen új lehetőségét teremtette meg. Ha a multifunkcionális gélgömbökbe nanométer nagyságrendű mágneses anyagot építünk be, akkor lehetővé válik a gélgömbök külső mágneses térrel történő irányított mozgatása,

illetve a célterületen tartása, valamint a polimer érzékelő funkciójának köszönhetően a hatóanyag kioldódásának szabályozása.

Prof. Zrínyi Miklós vezetésével az MTA-BME Lágyműanyagok Laboratóriumában már régóta folynak tudományos kutatások mágneses tulajdonságú multifunkcionális polimer gélekkel [11]. 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. 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.

Két speciális tulajdonság, mint a mágnesesség és a gélkollapszus összekapcsolása adta az ötletet a nyitó-záró mechanizmussal rendelkező, környezeti paraméterekkel szabályozható permeabilitású membrán kifejlesztésére.

Kísérleti munkám során a fő hangsúlyt a nyitó-záró mechanizmussal rendelkező membrán kifejlesztésére [12], előállítására helyeztem. Ezen speciális szabályozható permeabilitású membrán előállításához első lépésben a gélmátrixban diszpergált multifunkcionális nano- és mikroméretű gélgömbök előállítása volt a célom. A mágneses és egyben hőszenszítív gélgömbök alapvető duzzadási és mágneses tulajdonságainak vizsgálata mellett a nyitó-záró mechanizmussal rendelkező membrán permeabilitásának, valamint a nyitó-záró mechanizmus környezeti paraméterekkel történő szabályozhatóságát vizsgáltam [13].

1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1.1. Gélek fogalma

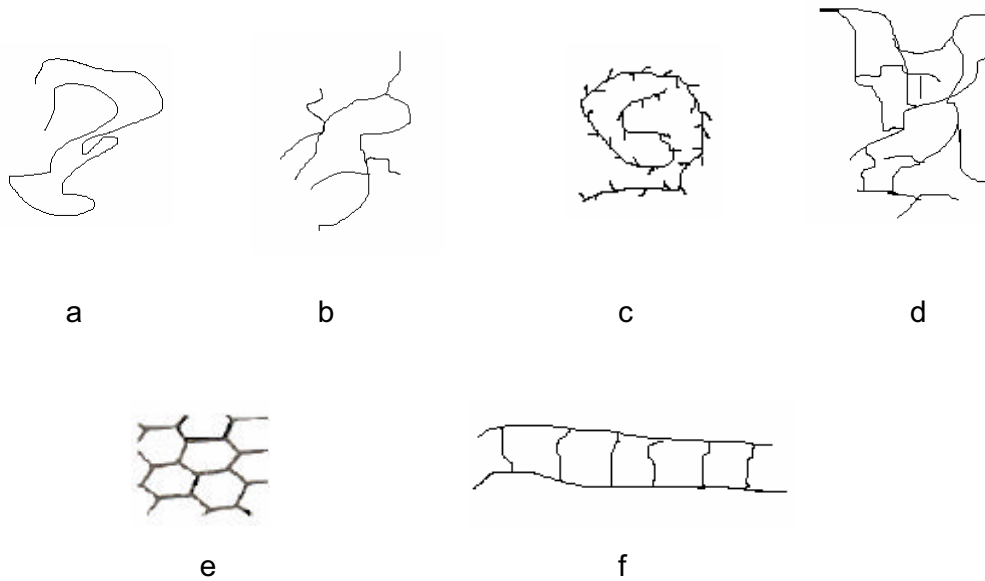
A kohezív rendszereket átmenetnek tekintjük a folyadékok és a szokásos értelemben vett szilárd testek között. Közös tulajdonságuk az, hogy alaktartóak, vagyis kis terhelésre nem folynak, csak deformálódnak.

A gélek a kohezív rendszerek csoportjába tartozó kolloid rendszerek, amelyeknek a rendszer összefüggő vázához képest viszonylag nagy alakállandósága, a váztól térbelileg nem elkülönült folyadék jelenlétében, illetve felvétele esetén sem szunik meg [14].

Kohezív rendszereknél a részecskék közötti vonzási energia nagyobb, mint a homozgás energiája, ezért a részecskék egymáshoz kapcsolódva vázszerkezetet képeznek. A részecskék között ható vonzóerő alapján beszélhetünk **fizikai gélekről**, ahol a vázban gyenge, másodlagos, fizikai összetartóerők vannak, valamint **kémiai gélekről**, ahol erős, elsodleges kémiai kötések alakulnak ki a részecskék között [15]. Míg a zselatin által alkotott gél szerkezet fizikai gél a reverzibilis kohezív rendszer, addig az elsodleges kémiai kötésekkel térhálósított poli(vinil-alkohol) gél kémiai gél és az irreverzibilis kohezív rendszerek csoportjába tartozik.

A gélek átmenetet képeznek a szilárd és a folyadék halmazállapot között. A gélek a diffúzibilis részek számára átjárhatóak, egyensúlyi állapotban goznyomásuk és más termodinamikai tulajdonságaik megegyeznek a duzzasztó folyadékéval. Nagy folyadéktartalmuk miatt fizikai-kémiai tulajdonságaik az oldatokéhoz hasonlóak. A folyadék halmazállapotra jellemző viselkedés mellett a szilárd halmazállapotú anyagokra jellemző deformálhatóság és alaktartóság jellemzi a géleket, mely alaktartóság a gélben szerteágazó vázszerkezetnek köszönhető.

A gélváz különböző típusú elemekből épülhet fel. Számos gélrendszer gömb, vagy közel gömb alakú részecskéket tartalmaz (pl.: emulziók, latexek, polimerek vizes diszperziói, bizonyos fehérjemolekulák), míg a polimereket rendszerint hosszú, egyenes vagy elágazó fonal alakú molekulák. A polimer molekulák változatos alakjait a 1. ábrán mutatom be.



1. ábra: A polimermolekulák alakja

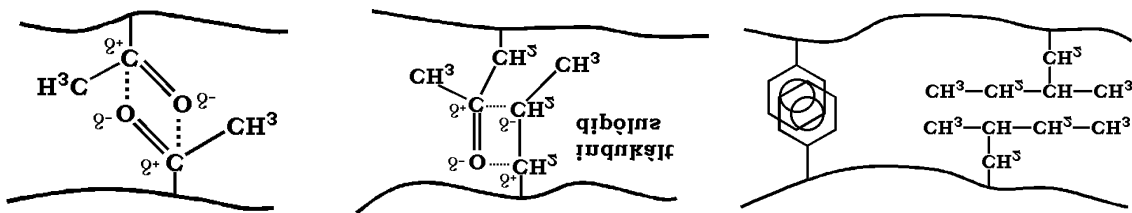
a - fonalmolekula, b – elágazó fonalmolekula, c – elágazó fonalmolekula gyakori, rövid elágazásokkal, d – térhálós molekula, e – hágcsós szerkezetű molekula, f – parketta szerkezetű molekula

1.2. Polimer térhálók képződése

1.2.1. Fizikai polimer gélek

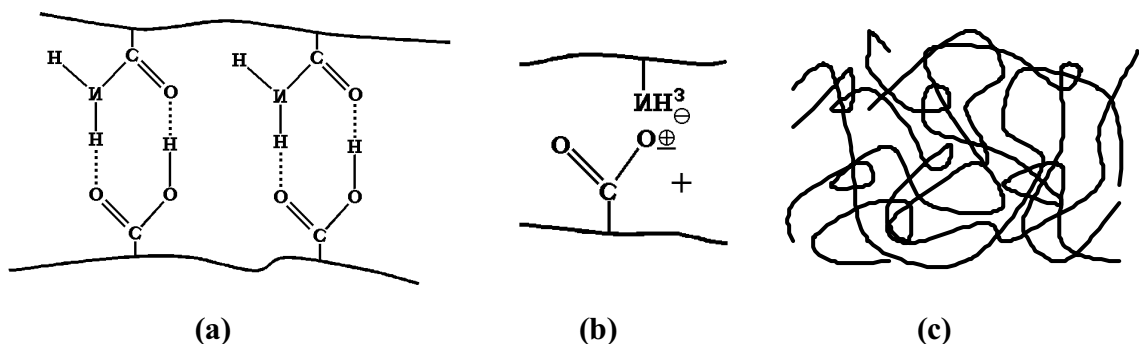
Bármely folyamat, amely kedvez a különböző egységekhez tartozó monomerek ideiglenes összekapcsolódásának, fizikai géleket eredményezhet. A fizikai géleket összetartó kötések jellegéből következően, hogy nem stabilisak. A térhálót gyenge másodlagos kötések tartják össze.

A töltéssel nem rendelkező polimerek esetében a térhálót összetartó hálópontokat az atomok közötti van der Waals- kölcsönhatások alakítják ki. A 2. ábrán a fizikai géleket összetartó kötések típusai láthatóak. Az a) ábrán a poláris csoportok között kialakuló orientációs kölcsönhatásra, a b) ábrán a poláris és apoláris csoportok közötti indukciós hatásra, míg a c) ábrán az apoláris csoportok közötti diszperziós kölcsönhatásra mutatok példát.



2. ábra: Van der Waals kötések típusai:
a) orientációs hatás; b) indukciós hatás; c) diszperziós hatás[16]

Ha a polimer molekulában hidroxil- és aminocsoportok vannak, akkor hidrogén hidas kötések is kialakulhatnak. Ha a makromolekula töltéssel rendelkező csoportokat tartalmaz, akkor elektrosztatikus (Coulomb) kölcsönhatás is fellép. Fizikai gélek kialakulása során fontos szerepe van a hosszú láncszeru, vagy elágazó molekulák összekuszálódása, hurkolódása során kialakuló térhálópontoknak. A 3. ábrán látható példa a fizikai géleket összetartó egyéb kölcsönhatásokra.

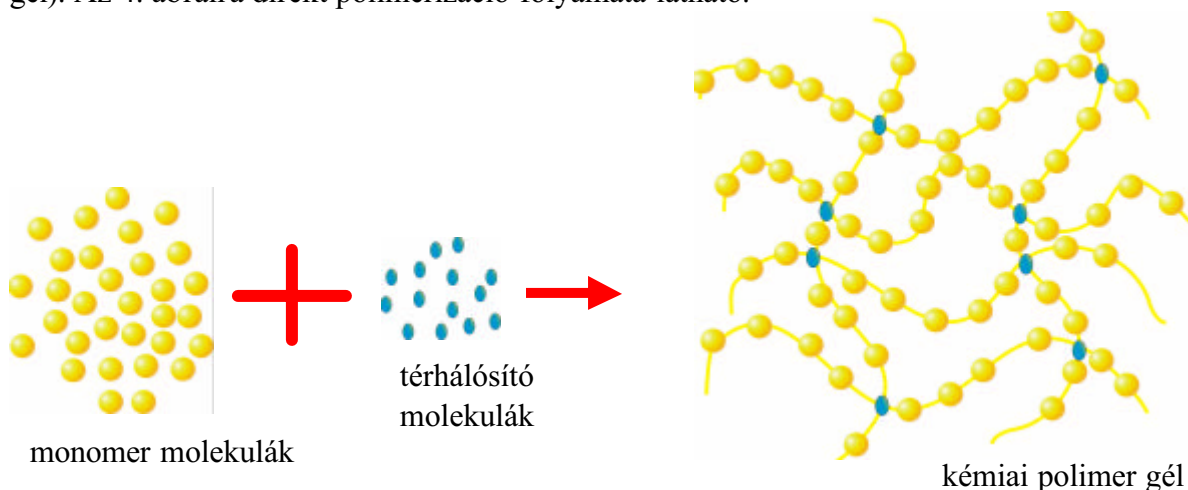


3. ábra: A fizikai polimer géleket összetartó egyéb kölcsönhatások:
a) hidrogén híd; b) elektrosztatikus kölcsönhatás; c) hálóláncok hurkolódása

Fizikai polimer géleket legkönnyebben oldatukból hűtéssel vagy töményítéssel állíthatunk elő. Azt a hőmérsékletet, ahol a térhálós szerkezet kialakul gélesedési hőmérsékletnek nevezzük. Előző fejezetben példaként említett zselatin fizikai gél esetében hűtés hatására, a kritikus gélesedési hőmérséklet alatt (35 °C) alakul ki a háromdimenziós térszerkezet. E hőmérséklet felett a polipeptidek izolálatlan, flexibilis, gyengén térháló sodott láncok formájában vannak jelen.

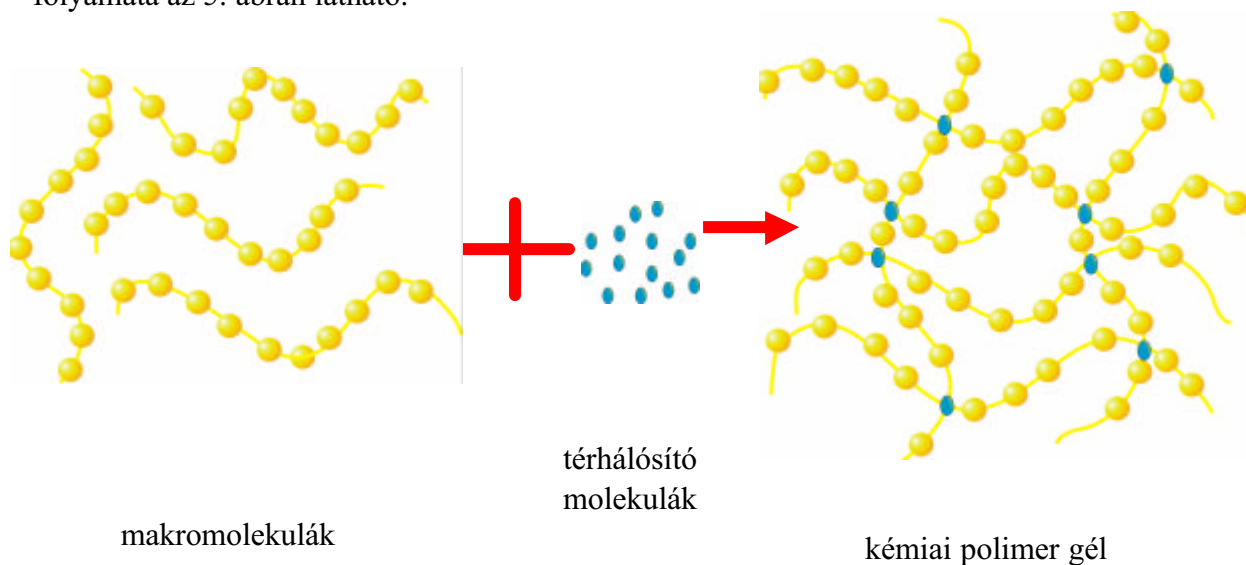
1.2.2. Kémiai polimer gélek

A kémiai gélek képződése során a végtelen molekulatömegű térhálót stabil, elsőrendű kémiai kötések, kovalens kötések kialakulása eredményezi. A kémiai gélek kialakulásának alapvetően két fajtája van. Az egyik az egylépcsős, térhálósító polimerizáció, melynek során a különféle polireakciókban olyan monomereket vagy monomer elegyeket használunk, amelyek átlagos funkcionalitása kettonél nagyobb (pl.: N-izopropil-akrilamid gél). Az 4. ábrán a direkt polimerizáció folyamata látható.



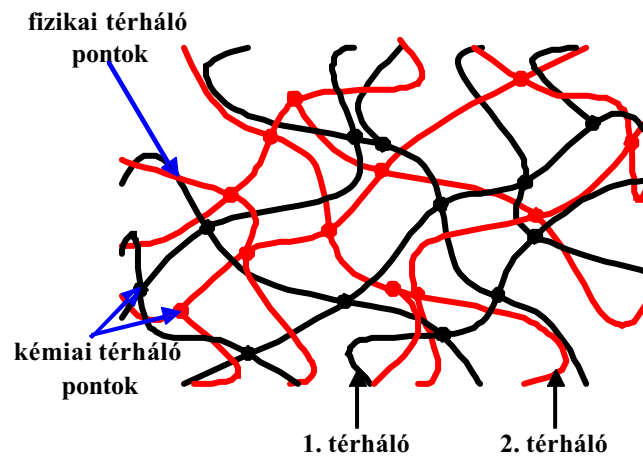
4. ábra: Egylépcsős, térhálósító polimerizáció

Kialakíthatunk kémiai géleket utólagos térhálósítással is, amelynél a már eleve meglévő lineáris polimer láncokat kötjük össze primer, kémiai kötésekkel, megfelelő, térhálósító molekulák segítségével (pl.: gumi vulkanizálása). Az utólagos térhálósítás folyamata az 5. ábrán látható.



5. ábra: Kétlépcsős, utólagos térhálósítás folyamata

A polimer gélek egy külön csoportjának tekinthetjük azon interpenetrációs struktúrákat, amelyeknél a két egymásba hatoló térháló alkotja a háromdimenziós szerkezetet [17,18].



6. ábra: Egymásba hatoló térháló (IPN struktúra) szerkezete

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 kötések tartják 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 [18]. Ha a kettős térhálóban nagy mennyiségű folyadék van jelen, IPN gélekről beszélünk.

1.3. Polimer gélek sztöchiometriai és termodinamikai jellemzése

Kémiai polimer gélek alaktartása a gélben szerteágazó polimerváznak köszönhető. Ez a váz megakadályozza azt, hogy a folyadék "kifolyjon" a gélből, a folyadék viszont megakadályozza azt, hogy a polimer térháló egyetlen kompakt tömbbé álljon össze. A gél felépítő térháló szerkezetétől és a polimer–duzzasztószer közötti kölcsönhatástól függően a gélek fizikai tulajdonságai széles határok között változhatnak. A viszkózus folyadéktól a kemény, szilárd anyagig szinte minden állapotban megtalálhatóak.

A gél közege lehet víz (hidrogél) vagy szerves folyadék (organogél), míg a száraz rendszert xerogélnak nevezzük.

A vázanyag természete alapján szerves és szervetlen géleket különböztetünk meg.

A térháló sztöchiometriai jellemzésére szolgáló mennyiségek:

- átlagos hálópontsűrűség (\bar{l}): $\bar{l} = \frac{2H}{N_0}$
- térhálót felépítő láncok száma (N): $N = N_0(\bar{l} + 1)$
- térhálót felépítő láncok átlagos polimerizációfoka (\bar{P}): $\bar{P} = P_0 / (\bar{l} + 1)$.

ahol N_0 a kiindulási makromolekulák száma, P_0 az átlagos polimerizációfoka, H a rendszerbe bevitt térhálósító molekulák száma.

A térhálóképződés módjától függetlenül bármely ideális térháló jellemezhető e három mennyiséggel.

Reális térhálók esetében a láncok hurkolódása, átfedése következtében a hálóláncok mennyisége több, mint ideális esetben. Reális térhálók jellemzésére célszerűbb a monomer és térhálósító molarányának használata ($n_{\text{monomer}}/n_{\text{térhálósító}}$).

Polimer gélekre jellemző mennyiség a duzzadási fok (q). Megkülönböztetünk tömegduzzadási fokot (q_m):

$$q_m = \frac{m_{\text{gél}}}{m_{\text{szárazgél}}} \quad (1.)$$

ahol $m_{\text{gél}}$ a duzzadt gél tömege, $m_{\text{szárazgél}}$ a duzzasztószer nélküli gél tömege.

Ha a duzzadási fokot a gélek térfogatának mérésével állapítjuk meg, a térfogati-duzzadási fok (q_V) értékét kapjuk:

$$q_V = \frac{V_{\text{gél}}}{V_{\text{szárazgél}}} \quad (2.)$$

ahol $V_{\text{gél}}$ a gél térfogata, $V_{\text{szárazgél}}$ a duzzasztószer nélküli gél térfogata.

A térfogati-duzzadási fok helyett használhatjuk ennek a reciprokát, a polimer térfogati törtségét (ϕ):

$$\phi = \frac{1}{q_V}. \quad (3.)$$

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 szabhatárt, 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 sajátosságai 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, melynek következtében a hálóláncok deformálódnak. Ez a folyamat a szabadentalpiát növeli. A gélek teljes szabadentalpiája az elegyedéssel (G_{mix}) és a deformációval (G_{el}) kapcsolatos szabadentalpia komponensek összege [19]:

$$G_{tot} = G_{mix} + G_{el} . \quad (4.)$$

Az elegyedési szabadentalpia a hőmérséklettől, a duzzadásfoktól és a polimer-duzzasztószer kölcsönhatástól függ, ugyanakkor független a gél deformációs állapotától. A deformációval kapcsolatos tag 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 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 [20]. A gél térfogatának (koncentrációjának) megváltozásakor mind az elegyedéssel (G_{mix}), mind pedig a hálóláncok deformációjával kapcsolatos (G_{el}) szabadentalpia megváltozik, egyensúlyban:

$$\left(\frac{\partial G_{tot}}{\partial V}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial G_{mix}}{\partial V}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial G_{el}}{\partial V}\right)_{T,p} = 0 \quad (5.)$$

ahol V a gél-oldószer rendszer teljes térfogata.

A 5. egyenlet egyes tagjai szemléletes jelentéssel bírnak. Definiálható egy, a polimeroldatok ozmózisnyomásához hasonló mennyiség, a polimer gélek duzzadási nyomása (ω):

$$\omega = -\left(\frac{\partial G_{tot}}{\partial V}\right)_{T,p} \quad (6.)$$

A duzzadási nyomás negatív és pozitív értéku is lehet. Az 5. egyenlet jobb oldal első tagja a hálóláncok ozmózisnyomásának negatívja ($-\pi_n$). A második tag pedig a rugalmassági (nyíró) modulusszal (G) hozható kapcsolatba:

$$\left(\frac{\partial G_{mix}}{\partial V}\right)_{T,p} = -\pi_n \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial G_{el}}{\partial V}\right)_{T,p} = G(\phi) \quad (7.)$$

A duzzadási nyomás kifejezhető a hálóláncok ozmózisnyomásának (π_n) és a gél rugalmassági moduluszának a különbségével (G):

$$\omega(\phi) = \pi_n(\phi) - G(\phi) \quad (8.)$$

Egykomponensu oldószerrel duzzadási egyensúlyban lévo polimer géleknél e két mennyiségnek meg kell egyeznie:

$$\pi_n(\phi_e) = G(\phi_e) \quad (9.)$$

ahol ϕ_e az egyensúlyi polimer koncentráció.

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 gélbeli duzzasztószer kémiai potenciálja felírható az elegyedéssel és a deformációval kapcsolatos tagok összegeként:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_{1,mix} + \Delta\mu_{1,el} \quad (10.)$$

$$-\pi_n(\phi)\bar{V}_1 = \Delta\mu_{1,mix} = RT \left[\ln(1-\phi) + \phi + \chi\phi^2 \right] \quad (11.)$$

ahol $\Delta\mu_1$ a duzzasztószer gélen kívüli és gélbeli kémiai potenciáljának különbsége, χ a Huggins-féle kölcsönhatási paraméter és \bar{V}_1 a duzzasztószer parciális moláris térfogata, R a Renault-féle gázállandó, T a termodinamikai hőmérséklet.

$$G(\phi)\bar{V}_1 = \Delta\mu_{1,el} = RT \left[Av^* \bar{V}_1 q_0^{\frac{2}{3}} \phi^{\frac{1}{3}} - Bv^* \bar{V}_1 \phi \right] \quad (12.)$$

ahol q_0 az ún. referencia duzzadási fok, v^* a száraz térhálót felépítő hálóláncok koncentrációja, A és B a gél szerkezetétől függő állandók. A klasszikus James-Guth elmélet szerint $A=1$ és $B=0$ [21, 22].

Nagy duzzadási fokú gélekben az egyensúlyi duzzadási fok a 10-12. egyenletek alapján analitikusan is megadható.

Ha $\phi_e \ll 1$ (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:

$$\left[\left(\chi - \frac{1}{2} \right) \phi_e^2 + v^* q_0^{\frac{2}{3}} \bar{V}_1 \phi_e^{\frac{1}{3}} \right] = 0 \quad (13)$$

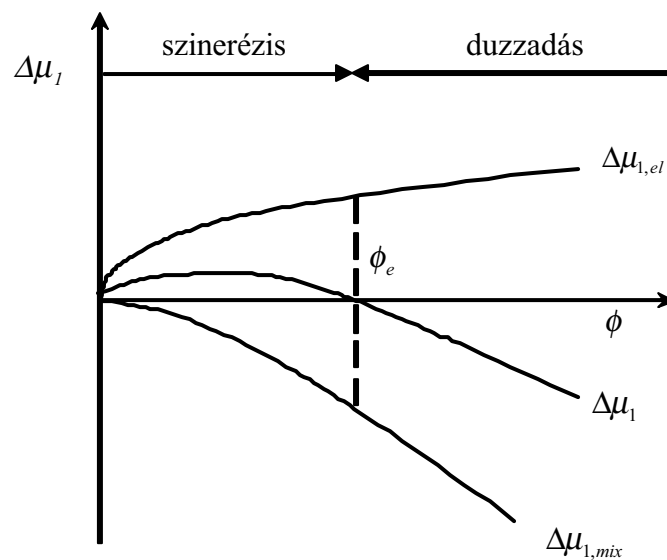
Ebből kifejezhető az egyensúlyi összetétel és az egyensúlyi duzzadási fok értéke:

$$\phi_e^{\frac{5}{3}} \cong \frac{v^* q_0^{\frac{2}{3}} \bar{V}_1}{\frac{1}{2} - \chi} \rightarrow q_e^{\frac{5}{3}} \cong \frac{\frac{1}{2} - \chi}{v^* q_0^{\frac{2}{3}} \bar{V}_1} \quad (14.)$$

A fenti összefüggésekből kiolvasható, hogy a térhálót felépítő hálóláncok koncentrációjának növelésével az egyensúlyi koncentráció nő, azaz a duzzadási fok csökken. Jó oldószer esetén (a Huggins-féle kölcsönhatási paraméter értéke kicsi $\chi=0,2-0,5$), a térháló erősen duzzad a közegben. A duzzasztószer termodinamikai jóságának csökkenésével a térháló gyengébben szolvatálódik, a duzzadási fok kisebb lesz.

1.4. Gélkollapszus termodinamikája

A környezeti paraméterek (hőmérséklet, elegyösszetétel, pH, stb.) változására a gél térfogatának változtatásával válaszol. E térfogtváltozás lehet folytonos vagy az elsőrendű fázisátalakulásokhoz hasonló ugrásszerű változás, melyet gélkollapszusnak nevezünk [23]. A 7. ábra a duzzasztószer kémiai potenciáljának és összetevőinek lefutását szemlélteti a polimer térfogattörtjének függvényében.



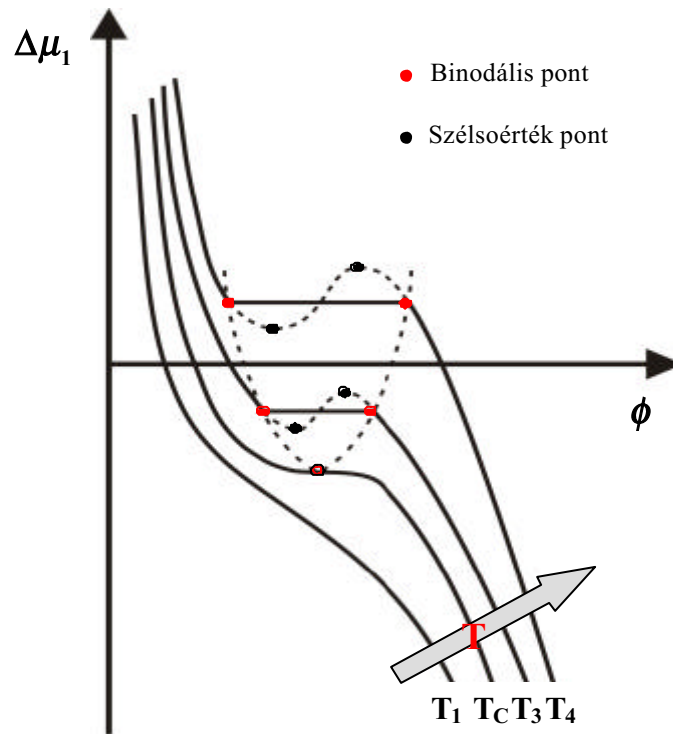
7. ábra: Az oldószer kémiai potenciáljának változása a polimer térfogati törtjének függvényében állandó hőmérsékleten. A nyílak az egyensúlyi koncentráció elérésének irányát jelölik

Polimer gélekben az elegyedési tag ($\Delta\mu_{1,mix}(\phi)$) értéke a polimer térfogati törtjének függvényében szigorúan monoton csökken, ha nincs szételegyedés. A térhálópontok miatt a gélek duzzadása korlátozott, az elasztikus tag ($\Delta\mu_{1,el}(\phi)$) a teljes összetétel tartományban pozitív. A két hatás eredményeképpen a duzzasztószer kémiai potenciálja ($\Delta\mu_1(\phi)$) 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, 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 azon szakaszában, ahol a polimer térfogati törtjének növekedésével az oldószer kémiai potenciálja növekszik, a polimer gél nem létezhet.

A gélkollapszus lehetőségét elsoként Dusek vizsgálta, és elméleti úton megjósolta a jelenséget [24,25]. A gélkollapszus első kísérleti bizonyítéka Tanaka nevéhez fűződik [7].

Egy alsó szételegyedési hőmérséklettel rendelkező polimer gél viselkedését a 8. ábra szemlélteti, ahol a tiszta oldószer kémiai potenciáljának változása a polimer térfogati törtje különböző hőmérsékleten van feltüntetve. 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 a $\phi_e(T_1)$ 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.

A 8. ábrán 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 elméletileg egy S alakú maximum-minimum jellegű görbe, 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.



8. ábra: Az oldószer kémiai potenciáljának változása a gél térfogati törtségének függvényében különböző hőmérsékleteken

A $T = T_3$ hőmérsékleten, $\phi \gg \phi_e(T_3)$ esetben 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.

$T = T_4$ hőmérsékleten a $\phi \ll \phi_e(T_4)$ kezdeti állapotú gél *mikroszinerézissel* igyekszik 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 az egyenes szakaszok végpontjait, a reguláris elegyekhez hasonlóan megkapjuk a gélek binodális, illetve spinodális görbéit. A spinodális, és a 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 végbemegy.

A $\phi = \phi_c$ összetételű gél a $T = T_c$ hőmérsékleten mint homogén fázis is stabil, de egyben tekinthető két, egymással 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 nem 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, az elektromos tér, a fényintenzitás, stb. megváltozására. Ha a környezeti paraméter a gél kritikus pontja körül változik, akkor igen kis változás a gél jelentős térfogatváltozását eredményezheti. Ekkor azonban nemcsak a gél térfogata változik meg, hanem vele együtt változik a gél összes tulajdonsága is.

1.5. Intelligens polimer gélek

A környezeti paraméterek megváltozását érzéklni képes gélrendszerek két nagy csoportba sorolhatóak. Az első csoportba az ún. **entrópiavezérelt gélek** tartoznak, melyek az ozmózisnyomás és az ezzel ellentétes irányú erő (entrópia tag) között fennálló egyensúly megváltozásának következtében duzzadnak, vagy gélkollapszust szenvednek, azaz térfogatuk jelentős mértékben megváltozik. A térhálóban ébredő feszültségért folytonos konformáció változás vagy *LCST / UCST* alsó kritikus szételegyedési hőmérséklet (Lower Critical Solution Temperature)/ felső kritikus szételegyedési hőmérséklet (Upper Critical Solution Temperature) típusú elsőrendű fázisátalakulás a felelős [23]. A második csoportba az ún. **energiavezérelt gélek** tartoznak. Ezek a gélek kompozitgélek vagy olyan gélek, melyek duzzasztófolyadékának dielektromos tulajdonsága külső tér hatására drasztikusan megváltozik. A gélek alakjukat változtatják meg külső tér hatására.

1.5.1. Entrópiavezérelt polimer gélek

Az első csoporthoz tartozó polimer gélek egyik fő jellegzetessége, hogy a környezeti paraméterek (hőmérséklet, elegyösszetétel, pH, stb.) változtatására térfogatuk megváltozik. T. Tanaka felfedezte, hogy a hidrolizált poli(akrilamid) gél mérete a hőmérséklet vagy az elegyösszetétel változtatásakor hirtelen, igen nagy, nem folytonos természetű változást szenved [23].

A részlegesen hidrolizált poli(akrilamid) gélnél a kollapszus a hőmérséklet csökkentésével (pozitív hőmérsékletérzékenység), a poli(*N*-izopropil-akrilamid) (PNIPAAm) gélnél pedig annak növelésével idézhető elő (negatív hőmérsékletérzékenység) [26].

Az elsőrendű fázisátalakulásokhoz hasonló jelenség megértése lehetővé tette más gélrendszerek szintézisét is. Ma már több mint egy tucat kollapszusra képes gél ismeretes.

A legtöbb polimer-víz biner elegy rendelkezik alsó kritikus szételegyedési hőmérséklettel, de az esetek nagyobb részében az LCST légköri nyomáson jóval az oldószer forráspontja felett található, így a gyakorlat szempontjából nem jelentős. A

polimer gélek hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező nagymértékű térfogatváltozása elegy-termodinamikai törvényszerűségekre vezethető vissza.

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) kismértékű 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-, második- vagy magasabb rendűnek, hogy a kémiai potenciál hányad rendű differenciálhányadosaitól kezdve térnek el egymástól [27].

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. Az ilyen átalakulások igen gyakran mutatják a hiszterézis jelenségét. Másodrendű fázisátalakulások során bizonyos – az elsőrendű fázisátalakulás során ugrásszerűen változó – termodinamikai tulajdonságok változásában törés mutatkozik.

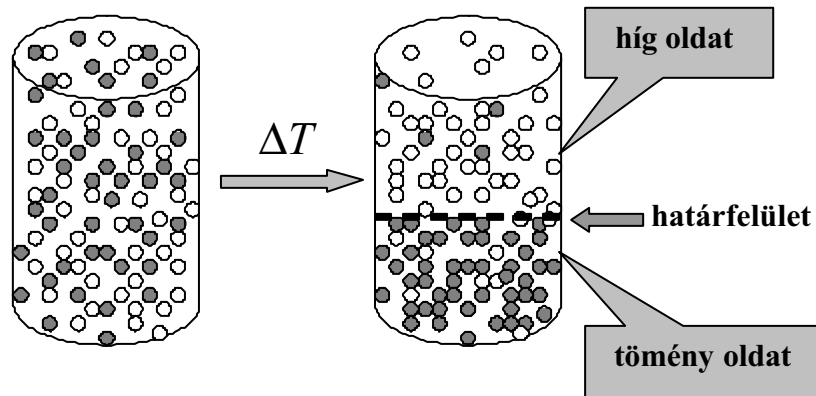
Az elegyek termodinamikai stabilitásának feltétele állandó hőmérsékleten és nyomáson, egyrészt az elegyedést kísérő szabadentalpia változás negatív: $\Delta_e G < 0$. Másrészt teljesülnie kell a stabilitási kritériumnak (15. egyenletek):

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta_e G_m}{\partial x_2^2} \right)_{T,p} > 0 \quad \left(\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} \right)_{T,p} < 0 \quad (15.)$$

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 móltörtje.

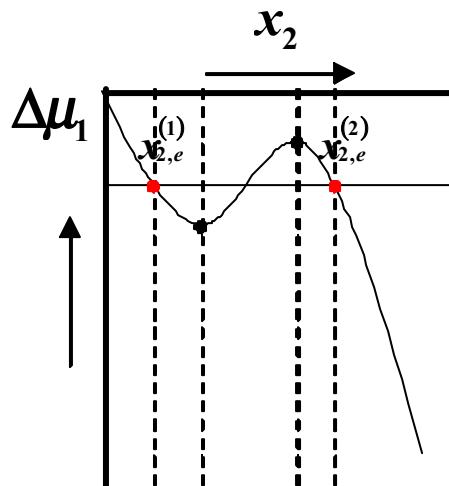
Ez azt jelenti, hogy csak azok a negatív elegyedési szabadentalpiával rendelkező elegyek vagy oldatok stabilak, amelyekre nézve teljesül, hogy $\Delta_e G_m$ konvex függvénye x_2 -nek, azaz: a kémiai potenciál monotonon csökken x_2 függvényében. Abban az összetétel tartományban, ahol az elegypárra a stabilitási kritérium nem teljesül, az elegy elveszti termodinamikai stabilitását. Akezdetben 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 9. ábrán bemutatott jelenséget szételegyedésnek nevezzük, amit leggyakrabban a hőmérséklet megváltoztatásával lehet előidézni [28].



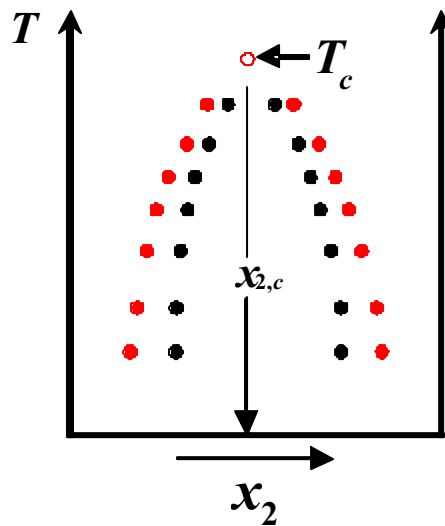
9. ábra: A korlátoltan elegyedo folyadékok adott összetétel tartományban szételegyednek

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 (10. ábra).



10. ábra: A kémiai potenciál változása az összetétel függvényében reguláris elegynél ($T < T_C$);

Ekkor $\Delta\mu_1$ lefutása nem monoton, szélsőérték pontok jelennek meg. Bizonyos összetétel tartományban homogén rendszer nem 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 inflexió pontba torlódik. Ezt szemléletesen mutatja a 11. ábrán látható fázisdiagram.



11. ábra: 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 (LCST¹), ha pedig maximum, akkor felső kritikus szételegyedési hőmérsékletrol (UCST²) beszélünk.

Azon polimerek száma korlátozott, melyeknél az LCST 100 °C alatt van. Ilyen többek között a poli(metil-vinil-éter), a poli(etilén-oxid), a hidroxipropilcellulóz, a poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPAAm), és a poli(dietil-amino-etil-metakrilát) [29-31]. A PNIPAAm jelentőségét az növeli, hogy alsó kritikus szételegyedési hőmérséklete tiszta vízben az emberi testhőmérséklet közelében, 34 °C-on található, könnyen kopolimerizálható, egyszeruen 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 szerzok között az effektusok fontosságának súlya esetenként jelentosen eltér [32].

A PNIPAAm hidrogél hőmérsékletváltozás hatására bekövetkezo kollapszusa az ismétlodo egység amfifil természetének köszönhető [33]. A monomer hidrofíl karakteru részei a karbonil- és az amid csoport. Hidrofób karakteruek az izopropil csoport és a polimer szénváz.

A fázisátalakulást a hidrogén hidas szerkezet és a hidrofób kölcsönhatás versengése fogja meghatározni. 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. 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.

Az elegyedés, a duzzadt hidrogél kialakulásának feltétele az, hogy az elegyedési szabaddentalpia változás negatív legyen. Vízben oldott poli(N-izopropil-akrilamid) láncok esetén eros Hidas kapcsolat jön létre az oldott anyag poláris csoportjai és az oldószer

¹ LCST: Lower Critical Solution Temperature (alsó kritikus szételegyedési hőmérséklet)

² UCST: Upper Critical Solution Temperature (felső kritikus szételegyedési hőmérséklet)

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. Az elegyedés mindaddig végbemegy, amíg az elegyedést kísérő entalpiaváltozás kompenzálja a negatív elegyedési entrópiát.

Ha a PNIPAAm oldatot, vagy a PNIPAAm gélét melegítjük a 16. egyenletben szereplő $T\Delta S$ tag szerepe noni fog. Amikor ez kompenzálja az entalpiát, bekövetkezik a szételegyedés vagy kollapszus:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (16.)$$

Alacsony hőmérsékleten a hidrophil 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 [34]. A fázisátalakulás hőmérsékletét elérve már a hidrofób-hidrofób kölcsönhatás lesz a domináns. A folyamat során a polimer konformációs entrópiája lecsökken, de ezt kompenzálni fogja az entalpianyereség, ami a fázisátalakulásig struktúrált víz felszabadulásával keletkezik. A PNIPAAm gél kollapszusa, a PNIPAAm-víz elegyben bekövetkező fázisátalakulás entrópia-vezérelt folyamat. A modellt alátámasztó bizonyítékokat az endoterm fázisátalakulást mutató PNIPAAm polimer DSC mérései adták.

A vizes PNIPAAm oldat fázisátalakulási hője erős összefüggésben van a hidrofób N-izopropil csoportok körüli víz destrukurálódásával. A PNIPAAm gél fázisátalakulás után is jelentős mennyiségű vizet tartalmaz, jelezve azt, hogy a polimer láncok, feltételezhetően a -CONH-csoportok, még mindig erősen hidratáltak [35,36].

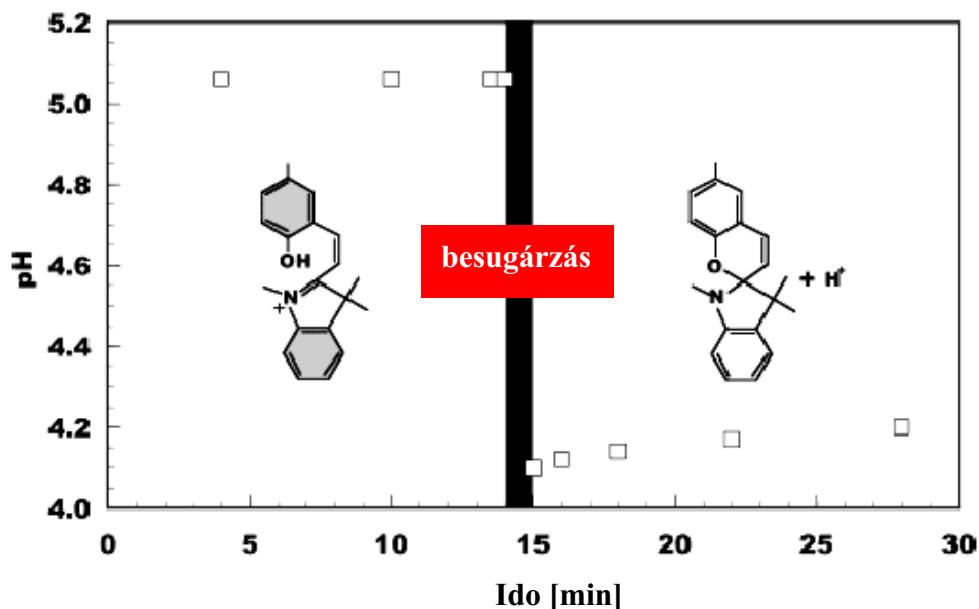
Poli(akrilamid) és szubsztituált poli(akrilamid) gélek térfogata a hőmérséklet, a pH, vagy az elegyösszetétel függvényében nem folyamatosan, hanem ugrásszerűen változik. A poli(akrilsav)-val és poli(allilamin)-nal kevert poli(vinil-alkohol) hidrogélt a makromolekulák közötti hidrogén híd kölcsönhatások alakítják ki. Ha a gél vizes duzzasztó közegét acetonnal cseréljük, 5 másodperc alatt a gél az eredeti térfogatának 80% -ra húzódik

össze. Az aceton vízre való cserélésekor, az eredeti állapot visszaállításához kétszer annyi idő szükséges.

Eloállíthatók fényre érzékeny polimer gélek is [37,38], pl. fényérzékeny molekulát (pl.: bisz(4-dimetilamonofenil-4'-vinilfenil-metán-leukocianid)) tartalmazó *N*-izopropil-akrilamid. A hőmérsékletet rögzítve és UV fényel besugározva a gél, az UV sugárzásra térfogatának növelésével – duzzadással – válaszol, azonban ez a válasz nem folytonos. A sugárzás megszüntetése a gél térfogatának csökkenését idézi elő. A jelenség oka a cianid ionok ozmózisnyomásának a megváltozása a sugárzás hatására.

Amennyiben a gél olyan fényérzékeny csoportot tartalmaz, mely fény hatására proton leadására illetve felvételére képes [39], az oldat pH-ját megváltoztatva, alkalmasan megválasztott indikátorok segítségével színváltozás idézhető elő. Spirobenzopiránt (SP) tartalmazó PNIPAAm kopolimerek illetve polimer gélek egyedülálló tulajdonsága, hogy adott hullámhosszú fényel besugározva a mintát, a fényérzékeny kopolimer protonleadásnak következtében a minta színe pillanatszerűen megváltozik, amennyiben a rendszer indikátort tartalmazott.

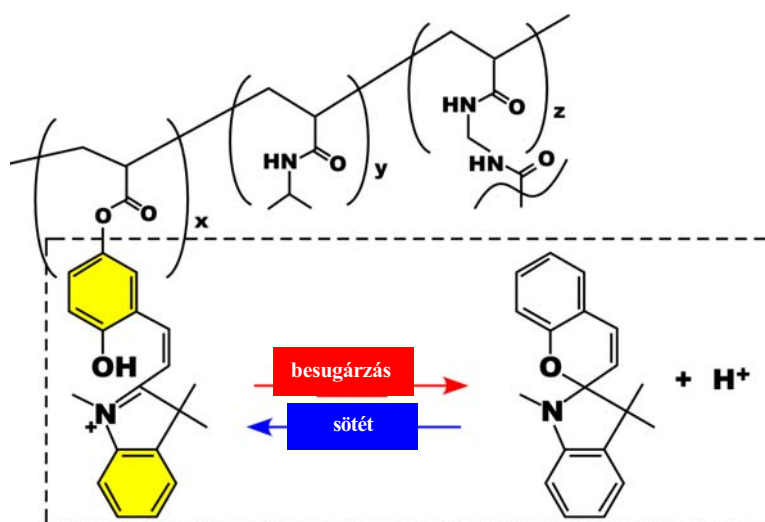
A fény hatására bekövetkező deprotonálódás reverzibilis, azaz a sugárzást megszüntetve az oldalcsoporton megtörténik a protonfelvétel.



12.ábra: Kék fényel történő besugárzás hatására bekövetkező pH változás P(NIPAAm-ko-SP) kopolimer esetében

A deprotonálódás hatására az oldat pH-ja jelentős mértékben megváltozik. A 12. ábra a besugárzás hatására bekövetkező pH változást mutatja az idő függvényében. A pH változás rövidebb, mint 60 másodperc alatt bekövetkezik. A pH a besugárzás hatására 5,05-ről 4,1-re csökken le. A színváltozás eloidézéséhez azon indikátorok alkalmazhatók, melyek átcsapási pontja a pH intervallumba esik.

A P(NIPAAm-ko-SP) fény- és hőmérsékletérzékeny polimer, fényérzékenységet a spirobenzopirán okozza. A PNIPAAm láncokhoz kötött SP gyuru záródása fény hatására következik be, ami a minta sárga színének megszűnéséhez, elszíntelenedéséhez vezet. Ez a folyamat a hidrofíl/hidrofób arány (HPL/HPB) megváltozásához vezet, melynek hatására a PNIPAAm elsőrendű fázisátalakulása következik be, a hőmérséklet változtatására bekövetkező elsőrendű fázisátalakuláshoz hasonlóan. Sötétben a gyuruk felnyílnak, ami a minta élénk sárga színéhez vezet (13. ábra).



13. ábra: PNIPAAm/SP polimer protonálódásának/deprotonálódásának mechanizmusa

A PNIPAAm gélek fázisátalakulási hőmérséklete, duzzadásfoka kémia illetve fizikai módszerekkel módosítható. Kémiai módszerekkel történő fázisátalakulási hőmérséklet módosításának egyik lehetősége a kopolimerizáció, melynek során megváltozik a polimertérháló szerkezete [40-43].

Fizikai módszerekkel történő fázisátalakulási hőmérséklet módosítása lehetséges a duzzasztószer alkalmas megválasztásával, pl.: víz/DMSO elegyet használva duzzasztószerként a gél fázisátalakulási hőmérséklete módosítható [44]. Másik lehetőség a

különböző adalékanyagok alkalmazása. A fázisátalakulási hőmérséklet csökkenthető, ha sókat adunk a rendszerhez pl.: NaCl, NaBr, NaI, KNO₃ [45]. Ezzel ellentétben a felületaktív anyagok növelik a fázisátalakulási hőmérsékletet azért, hogy a neutrális polimertérhálóban töltött helyeket hoznak létre [46,47].

1.5.1.1. Latexek

A latex olyan vizes közegu polimer diszperzió, melyben a részecskék mérete a nanométertől a mikrométer tartományig terjednek, és nagy felület/térfogat aránnyal rendelkeznek. Legtöbbször stabil, tejszerű vagy átlátszó megjelenésűek. A keletkező polimergömbök jellemző mérete 10-1000 nm [48]. Kicsiny méretük lehetővé teszi orvosi biológiai felhasználásukat [49]. Különös jelentőséggel bír a hőmérsékletérzékeny N-izopropil-akrilamid nanogél. Eloállítás a polimer oldékonyságának megváltozásán alapszik. Az N-izopropil-akrilamid emulziós polimerizációja a monomer felhősödési hőmérséklete (CPT) felett játszódik le. A CPT-nél alacsonyabb hőmérsékleten a monomer vízoldható, a CPT fölé emelve a hőmérsékletet a monomer vízoldhatatlanná válik.

A CPT-nél alacsonyabb hőmérsékleten a polimer stabilitását 3 tényező együttes hatása adja:

- polimerláncok szterikus stabilizáló hatása,
- az iniciátorból és emulgeátorból származó SO_4^{2-} által kiváltott elektrosztatikus taszítás,
- gomolyagok között fennálló igen alacsony van der Waals vonzás eredményezi.

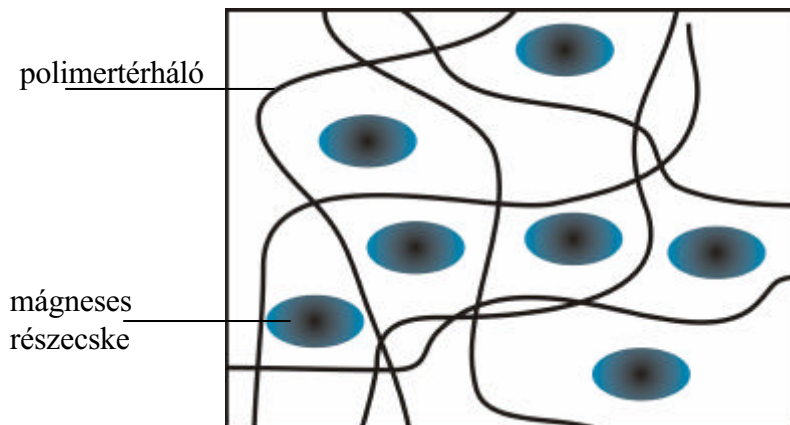
A CPT-nél magasabb hőmérsékleten csak elektrosztatikusan stabilizált a latex [50].

A hidrogélek mellett számos olyan organikus közegu gél ún. organogél ismert, melyek a hidrogélekhez hasonlóan rendelkeznek a környezeti paraméterek megváltozását felismerő és arra válaszoló képességgel.

1.5.2. Energiavezérelt gélek

Azon gélszisztemek, melyek nem képesek érzékelni a környezeti paraméterek változását a duzzasztófolyadék kicserélésével vagy egy gélmátrixba ágyazott anyag segítségével képesek az érzékelésre.

A duzzasztófolyadék alkalmas megválasztásával előállíthatók mágneses térre érzékeny ún. ferrogélek. A ferrogélek kémiai gélek, melyek duzzasztófolyadékba mágneses folyadék [51-67]. A mágneses folyadékok 10 nm -es monodomén mágneses részecskék kolloid diszperziója [68-70]. A ferrogélek szerkezetének sematikus képe a 14. ábrán látható.



14. ábra: Ferrogélek szerkezete

A ferrogélen belül a duzzasztófolyadékban lévő, egyenletesen eloszlott részecskéket adhéziós erők rögzítik a polimer térháléhoz. A szilárd részecskék mágneses momentumai okozzák a mágneses térre való érzékenységet. Mágneses tér távollétében a momentumok iránya véletlenszerű, kifelé mágnesesen izotrop a gél. Mágneses térbe helyezve a mintát, a részecskékben a domének igyekeznek a tér irányába állni, ami kifelé eredő mágneses momentumot eredményez. A mágneses tér távollétében a mechanikai viselkedés a mágneses szempontból semleges részecskéket tartalmazó duzzadt polimer gélekéhez hasonló. Nagy mágneses térerősség esetén a részecskékre ható erő áttevődik a vele erősen kölcsönhatásban lévő folyadékokra és a polimerláncra, amelyhez a részecske tapad, és a rendszer egésze együtt mozog.

A környezeti hatásokra érzékeny polimer gélek új lehetőségeket teremtettek az orvosi biológiai és gyógyszerek kutatásában. Különösen nagy jelentősége van ezen géleknek a hatóanyag leadásának szabályozásában. Szabályozott hatóanyagleadás esetén a fő cél, a megfelelő gyógyító hatású molekulákat a megfelelő helyre, folyamatosan, optimális koncentrációban eljuttatni. Ismert, hogy a mérgező gyógyszer-hatóanyagoknak csak egy igen kis hányada jut el oda, ahol hatnia kell, nagyobb mennyisége kárba vész vagy nemkívánatos változásokat okoz az egészséges helyeken. A hagyományos módszer ezért pazarló, emellett több a káros mellékhatás és esetleg fellépő szövődmény is.

1.6. Polireakciók áttekintése

Polireakcióknak nevezzük tágabb értelemben mindazon fizikai vagy kémiai hatások következtében létrejövő kémiai reakciókat, amelyekben makromolekulák vesznek részt, akár mint kiindulási anyagok, akár mint a reakció végtermékei. Polireakciók mechanizmusának és kinetikájának ismerete elsődleges fontosságú azért, hogy a szintetikus makromolekulás anyagok előállításánál szabályozni tudjuk a keletkezett termék átlagmolsúlyát és molsúlyeloszlását, tehát végso soron a szerkezetet és a fizikai tulajdonságokat.

1.6.1. Polimerizációs módszerek

Polimerizációs reakcióban monomerként telítetlen kötést vagy feszült gyurut tartalmazó vegyületek vehetnek részt.

Latexeknek a szubmikron méretu polimer részecskéket tartalmazó víz-közegu stabil diszperziót nevezzük. Eloállítása **emulziós polimerizációs** technikával (hagyományos-, mini- vagy mikroemulziós) történhet. Az elso lépés a kinetikailag stabil o/v típusú emulzió eloállítása. Az o/v típusú emulziókat fizikai tulajdonságaik alapján három kategóriába szokás sorolni.

- *Hagyományos vagy makro emulzió:* tejszeru, hosszabb-rövidebb idon belüli ülepedik. Az átlagos cseppméret $>500\text{nm}$. Az emulgeátor koncentráció 1-3%.
- *Miniemulzió:* Opálos vagy tejszeru, de kinetikailag sokkal állandóbb, mint a hagyományos emulzió. Az átlagos cseppméret a 100-500 nm közé esik. Az emulgeátor és ko-emulgeátor koncentráció itt 5%.
- *Mikroemulzió:* Transzparens, áttetszo. Az átlagos mikrocsepp méret 10-50 nm között van. Az emulgeátor koncentráció 15-30%. A rendszer termodinamikailag állandó.

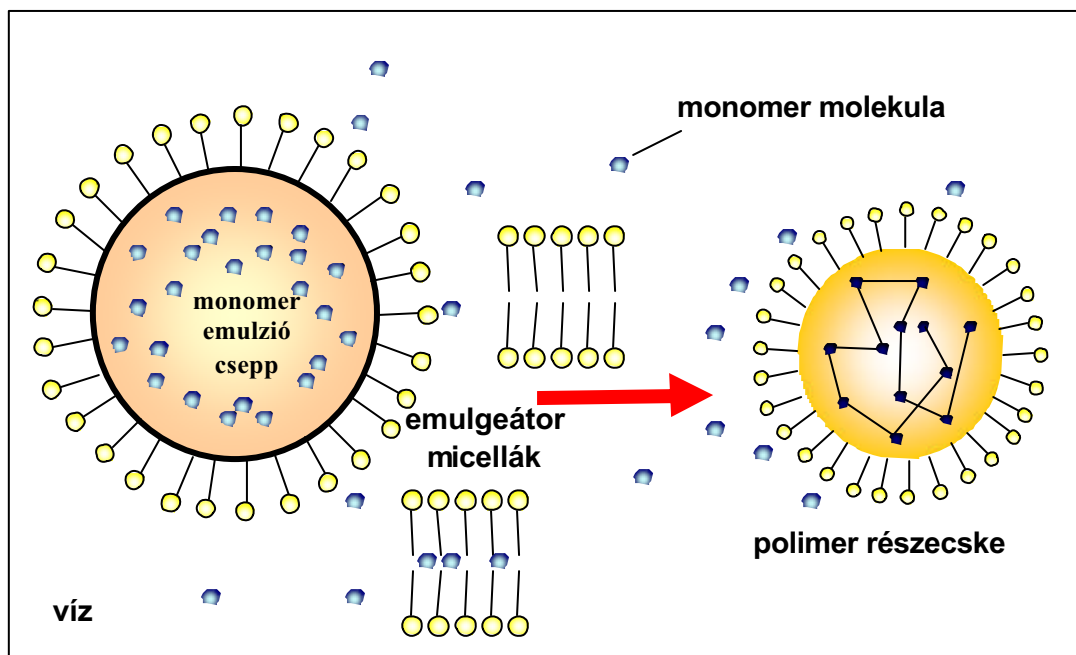
Második lépés a polimerizáció megindítása iniciátor hozzáadással, homérséklet emelésével. A nukleáció három mechanizmusa a *micelláris-, homogén-, cseppnukleáció*. Míg a hagyományos- és a mikroemulziós polimerizációnál a cseppnukleáció nem számottevo , a miniemulziónál (az extrém nagy határfelület miatt) ez a folyamat dominál.

A klasszikus vizes közegu **emulziós polimerizációban** a rendszer tartalmazza a monomert, az iniciátort, a diszperziós közeget, az emulgeátort. Emulgeátorként ionos és nem ionos tenzideket használnak. Az emulgeátor oldhatósága korlátozott a hidrofób csoport miatt, és a *kritikus micella koncentráció* felett micellák alakulnak ki. Iniciátorként leggyakrabban vízoldható hidrogén-peroxidot, persókat, valamint redoxi rendszereket használnak.

A reakcióelegyben 3 fázist különböztetünk meg:

- a vizes fázist, amelyben iniciátor, monomer és emulgeátor van jelen;
- a nagyméretu monomer cseppeket, amelyeket az emulgeátor és a keverés tart emulzióban;
- a nagyszámú, kisméretu monomerrel duzzasztott micellákat;

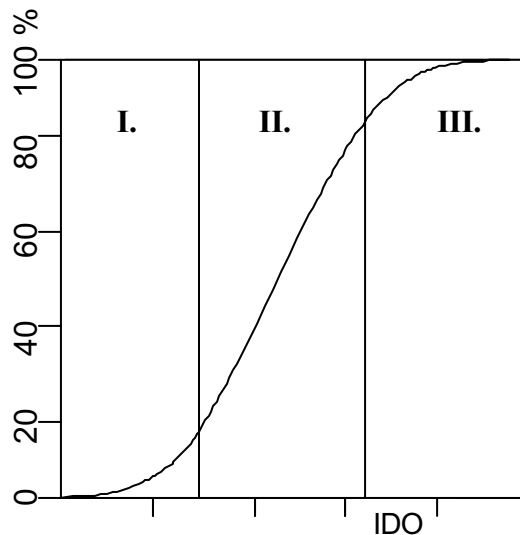
A reakció nem a monomer cseppben, hanem a folytonos fázisban valamint a micellákban játszódik le.



15. ábra: Az emulziós polimerizáció mechanizmusa

Az iniciátorokból képződött gyökök a vízben oldott monomerrel reagálva oligomer gyököket képeznek, amelyek képesek a micella belsejébe diffundálni, ahol a gyökök hatására megindul a polimerizáció és a micellákban polimer részecskék keletkeznek. A reakciót az emulzió cseppekből kidiffundáló monomer tartja fenn. A polimerizáció előrehaladtával a micella növekszik. A micellák iniciálása után (1.szakasz) a polimerizáció

a monomer folytonos diffúziója miatt állandó sebességgel folyik (2. szakasz). Amikor a monomer cseppek elfogynak a polimerizáció sebessége exponenciálisan csökkenni kezd (3.szakasz). A képzodo polimer részecskét a felületen adszorbeálandó emulgeátor stabilizálja. A 16. ábrán a polimerizáció három szakasza látható a konverzió – ido függvényen.



16. ábra: A konverzió változása az ido függvényében az emulziós polimerizációban

Az emulziós polimerizáció elonyei:

- a polimerizáció sebessége növelhető és jobban szabályozható az egyéb eljárásokhoz képest,
- jó a hoátadás,
- a polimerizáció szélesebb hőmérséklet intervallumokban valósítható meg.

A polimerizáció végén viszonylag stabil kolloid rendszer, latex keletkezik.

A **miniemulziós polimerizációban** a rendszer tartalmazza a monomert, az iniciátort, a diszperziós közeget, az emulgeátort, valamint a ko-stabilizátort. Diszperziós közegként vizet, emulgeátorként zsírsavak sóit, aromás szulfonsavakat használnak. A kostabilizátor a monomerben oldódó hidrofób természetű anyag (pl.: hosszú szénláncú alkohol). Az iniciátor vagy a monomerben vagy a vizes közegben oldódik.

A polimerizáció a kis nanocseppekben, mint „nanoreaktor”-okban megy végbe, a cseppek mérete a reakció lefolyása során gyakorlatilag nem változik, a képzodo latex részecskék a kiindulási miniemulzió cseppek másolatai lesznek.

A miniemulziós polimerizációs technika sikeres alkalmazásának kulcsfeltételei a kiindulási emulzió kis cseppmérete (nagy határfelület), ami intenzív mechanikai behatással érhető el, és a cseppeknek a diffúziós degradációval szembeni védelme, ko-stabilizátor adalékkal befolyásolható. Miniemulzió előállításánál a diszpergáláshoz leggyakrabban ultrahangot használnak.

A diszpergálás/homogenizálás előrehaladtával az emulziócseppek mérete és a méreteloszlás szélessége csökken egy stacionárius egyensúlyi állapot eléréséig. A homogenizálás befejeztével a minicseppek mérete két módon változhat:

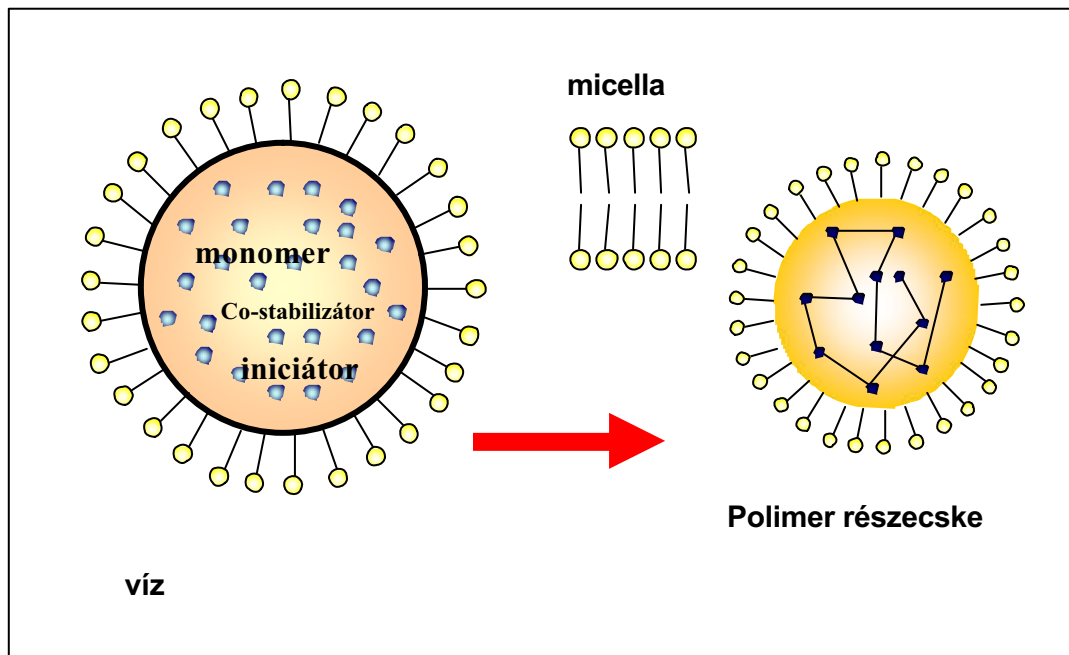
- 1) az egymással ütköző cseppek összefolynak, koaleszkálnak,
- 2) a monomer a kisebb cseppekből a nagyobbakba átdiffundál a víz fázison keresztül (Ostwald ripening). Egy stabil miniemulzió formulálásánál mindkét folyamatot vissza kell szorítani.

A koalaszencia a csepp/közeg határfelületen adszorbeálódó, megfelelő szerkezetű tenzidréteg kiépítésével, azaz vízoldható, megfelelő szerkezetű és koncentrációjú tenzid (emulgeátor) adagolásával késleltethető. Tehát a miniemulzió *kolloid stabilitása* ugyanolyan módon növelhető, mint a klasszikus emulzióké.

Az *Ostwald ripening* során a nagyobb görbületi sugarú (kisebb méretű) részecskék oldékonysága nagyobb, melynek következtében idővel a kis cseppekből a monomer kidiffundál, a kis cseppek eltűnnek, a nagyok növekednek. Egy hidrofób természetű, a monomerben oldódó, de a vízben gyakorlatilag oldhatatlan ún. hidrofób vagy ko-stabilizátor alkalmazásával elérhető, hogy a csepp belsejében fellépő ozmózisnyomás éppen kompenzálja a Laplace nyomást. Más szóval, a hidrofób adalék ozmotikusan stabilizálja a cseppet.

A miniemulziós polimerizációval előállított latexben a részecskeméretet – a hagyományos emulziós polimerizációtól eltérően – nem elsősorban a kinetikai paraméterek (homérséklet, iniciátor koncentráció stb.), hanem az eredeti cseppméret határozza meg, ami lényegében a diszpergálási folyamat és a cseppstabilitás függvénye. Ezért van nagy szerepe a miniemulzió gondos kialakításának.

A viszonylag új miniemulziós polimerizációs technika számos olyan lehetőséget nyújt, ami a klasszikus emulziós polimerizációval ezidő szerint nem valósítható meg. Például, lehetséges olyan hibrid latex előállítása, ahol az anorganikus komponens a polimer részecskék között egyenletesen oszlik meg.



17. ábra: A miniemulziós polimerizáció mechanizmusa

1.6.2. Mag-héj (core-shell) szerkezetű polimerok és polimer gélek előállítása

A mag-héj szerkezetű polimer egy gél réteggel borított latex részecske [71]. Ezen kompozitok nagy előnye, hogy egy részecskén belül elonyösen összekapcsolhatók a magot és a héjt alkotó polimerok sajátos fizikai, kémiai tulajdonságai [11]. A részecskék felületi tulajdonságait azonban minden esetben a külső héj réteg határozza meg. A mag-héj szerkezetű részecskék előállítása során beszámoltak hőmérsékletérzékeny [72], pH érzékeny [73], vagy mindkét környezeti paraméterekre érzékeny kompozitokról [74].

Caruso és munkatársai polisztirol [PS] kompozit részecskét állítottak elő. Kolloid méretű 640 nm átméretű PS magot vontak be 150 nm vastagságú magnetit/polielektrolit rétegekkel. A kialakított többrétegű héj Fe_3O_4 -t, és polielektrolitként poli(dialil-dimetil-ammónium klorid)-ot tartalmazott.

Pelton [75] számolt be elsőként a PNIPAAm réteggel borított mag-héj szerkezetű részecskék előállításáról. A PS/PNIPAAm latexet egylépcsős emulgeátor mentes polimerizációval állította elő. A polimerizáció a PNIPAAm fázisátalakulási hőmérséklet alatt megy végbe, ahol a PNIPAAm fázisszeparálódása még nem következik be.

Hasonló PS-ko-PNIPAAm latex keletkezik, ha NIPAAm monomertől vagy PNIPAAm polimertől indulunk ki.

Zhu és Napper [76,77] kétlépcsős eljárást fejlesztettek ki a PS/PNIPAAm mag-héj szerkezetű részecskék előállítására. Az első lépésben sztirol monomert adagoltak lassan a vizes PNIPAAm oldathoz, szobahőmérsékleten, redoxi iniciátor jelenlétében. Ezen első lépés célja, egy oldható PNIPAAm-ko-PS kopolimer előállítása. A második lépésben a megmaradt sztirolt lassan adagolták a latexhez.

Rimmer és munkatársai [78] szintén hőmérsékletérzékeny PS/PNIPAAm mag-héj szerkezetű részecskéket állítottak elő. A mag-héj szerkezet kialakításánál első lépésben a PS latexet állították elő emulziós polimerizáció alkalmazásával. Az előállítás során két különböző eljárást alkalmaztak. Az egyik reakciónál hidrogén peroxid/ FeCl_2 redox párokat, a másikonál, ammónium perszulfátot használtak iniciátorként. Az előbbi esetben a részecskéknek nem volt felületi töltése, a latex kevésbé volt stabil. A utóbbi esetben a részecskék felületén szulfát csoportok voltak, ami a rendszer kolloid stabilitását növelte. Ezen előállított PS részecskéket vonták be hőmérsékletérzékeny PNIPAAm héjjal. A hidrofób láncvégekkel rendelkező NIPAAm oligomer könnyen adszorbeálódik a PS magra. A monomert folyamatosan adagolták a rendszerhez a kívánt részecske méret eléréséig. A részecske méretet folyamatosan ellenőrizték Coultier N4 részecske analizátorral. Megállapították, hogy a töltéssel rendelkező PS részecskék esetén az előállított mag-héj típusú részecske mérete befolyásolható, szabályozható, szemben a felületi töltéssel nem rendelkező részecskékkel.

Elaissari és Bourrel [79] mágneses polisztirol maggal és hőmérsékletérzékeny PNIPAAm héjjal rendelkező részecskéket állítottak elő heterogén „seed” polimerizációval. Az előállított mágneses PS latexhez adták hozzá a megfelelő mennyiségű NIPAAm monomert, a *N,N'*-metilén-biszakrilamid keresztkötőt, és a kálium-perszulfát (KPS) iniciátort. A kapott kolloid diszperzió polidiszperz, az átlagos részecskeméret pedig $1 \mu\text{m}$ volt.

1.7. Mágneses diszperziók előállítása

Mágneses polimer részecskéket napjainkban számos felhasználási területen alkalmaznak. Fontos szerepük van többek között orvos-biológiai felhasználás, szabályozott hatóanyagleadás [80-82] esetén. Ezen felhasználások mindegyike megkövetelik, hogy az alkalmazott rendszer biokompatibilis legyen. Éppen ezért a kísérleti munkák elsősorban a vizes alapú mágneses diszperziók előállítását célozzák meg [83,84]. A mágneses részecskékkel szemben fontos követelmény, hogy mágneses térbe helyezve mágneses tulajdonságúak legyenek, a mágneses tér megszunte után, ezen tulajdonságuk is szunjön meg. Ilyen tulajdonsággal a szuperparamágneses részecskék rendelkeznek, pl.: a 10 nm átméronél kisebb magnetit részecskék.

A mágneses folyadékok stabil kolloid diszperz rendszerek, amelyekben kolloid méretu ferromágneses részecskék egy folyadék közegben oszlanak el [85]. A mágneses folyadékokat az irodalomban ferrofolyadékoknak is nevezik. Ezek a rendszerek a szokásos folyadék tulajdonságok mellett speciális mágneses tulajdonságokkal is rendelkeznek, külső mágneses tér hatására nem csupán a mágneses részecskék, de az egész kolloid rendszer elmozdul a nagyobb térerosság irányába. A mágneses részecskéket még erős mágneses tér alkalmazásával sem tudjuk kiválasztani a mágneses folyadékból. Ezen rendszerek különleges fizikai kémiai tulajdonságainak (mágnesezhetőség, vezetékesség, viszkozitás, stb.) köszönhetően széleskörű alkalmazást tesznek lehetővé (szenzorok, digitális kijelzők, hatóanyagleadás).

Mágneses folyadékok előállítására leginkább az átmeneti fémeket (Fe, Co, Ni), ezek ötvözetait (FeNi) valamint az átmeneti fémek oxidjait (magnetit, ferritek) használják. Hordozó közegként poláris és apoláris folyadékokat (víz, alkoholok, organikus oldószerek) alkalmaznak.

A mágneses diszperziók kolloid stabilitása csak stabilizátor segítségével biztosítható, melynek molekulái a részecske-közeg határfelületen adszorbeálódnak, megfelelő szerkezetu adszorpciós réteget építenek ki, ami megakadályozza az egymással ütköző részecskék aggregációját. Apoláris közegben felületaktív anyagokat vagy makromolekulákat, míg vizes közegben specifikusan adszorbeálódó ionos vegyületeket alkalmaznak.

Stabil mágneses folyadékokban a részecske méretének jelentős szerepe van. A túl nagy részecskék gravitáció hatására ülepednek, míg ha túl kicsik a részecskék, a felületi atomok száma nagy a belső atomok számához képest, a részecske nem lesz permanens mágnes. A ferrofolyadékok általában 10 nm átméretű mágneses nano-részecskéket tartalmaznak. Eloállításuknak két lehetséges útja van: a mechanikai diszpergálás vagy a kémiai kondenzáció.

A mechanikai módszer a mágneses anyagok aprításából áll, amely történhet nedves orléssel kolloid malomban, vagy ultrahangos aprítással. Elonyük, hogy a stabilizálás már az aprítás során elérhető adalékokkal, valamint az így kapott mágneses folyadék rendkívül tiszta. Hátrányuk a nagy energiaigény és a folyamat nagy időigénye.

A kémiai úton előállított mágneses kolloid szoról először Elmore számolt be 1938-ban [86]. A kémiai módszerrel történő előállításnak számos lehetősége lehet. Leggyakrabban alkalmazott előállítási mód a fémkarbonil vegyületek termikus bomlása. Polimerekkel stabilizált toluolos közegű kobalt mágneses folyadékot Hess és Parker állított elő [87].

Mágneses fémoxidok előállításának legegyszerűbb módja a vizes oldatban lejátszódó csapadékképződési reakció. Megfelelő reakciókörülmények között a Fe(II), Fe(III), Mn(II), Co(II), Ni(II) sók vizes oldataiból lúgos közegben kolloidméretű ferrit részecskék válnak ki. Az előállítás hátránya, hogy nehezen lehet megtisztítani a szorolt a keletkező melléktermékektől. Elonyük a kis időigény.

Mágneses polimer részecskéket különböző módszerek alkalmazásával lehet előállítani. A legegyszerűbb mód, ha a mágneses részecskét és a beágyazó polimert külön állítjuk elő, majd a mágneses részecske a polimer gömbre [88,89] vagy éppen ellenkezőleg a polimer a mágneses magra [90] adszorbeálódik. Mágneses polimer diszperzió másik előállítási módja ha a mágneses részecske, mint töltőanyag in-situ csapadékot képez a polimerben. Ugestal és társai [91] voltak az elsők, akik ily módon monodiszperz mágneses polisztirol részecskéket állítottak elő.

Szervetlen részecskék kapszulázására több különböző módszer alkalmas, mágneses nanorészecskék jelenlétében előállítható a klasszikus emulziós polimerizációval, mikroemulziós vagy miniemulziós polimerizációval egyaránt [92-94].

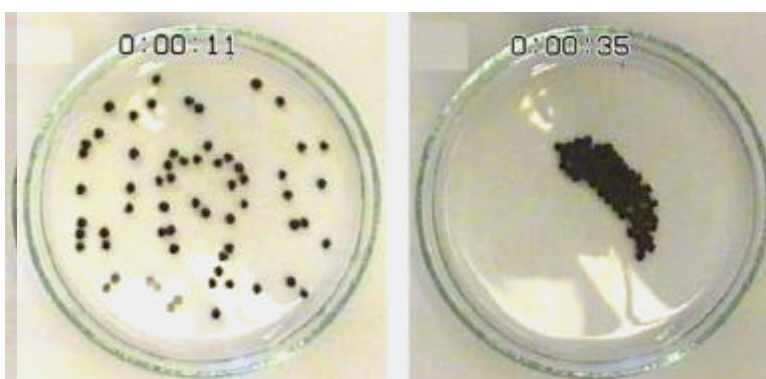
Az elmúlt években a kutatások az új típusú polimerizációs technika, a miniemulziós polimerizáció felé fordultak a klasszikus emulziós polimerizációval szemben. A miniemulziós polimerizáció számos elméleti és gyakorlati kísérlet tárgya volt, de a legjellemzőbb, hogy ezt a technikát különösen a kapszulázási eljárásoknál alkalmazzák.

Nemcsak azért, mert a miniemulziós polimerizáció alkalmazásával a részecske méret szabályozható, hanem azért is, mert ha szerves részecskét diszpergálunk a monomer fázisban, akkor minden nanocsepp tartalmazni fog szerves részecskéket, valamint a polimerizációs idő kisebb. Napjainkban csak néhány irodalomban számolnak be a szerves részecskéknél polimerbe történő kapszulázásáról miniemulziós polimerizáció alkalmazásával [95].

Erdem és társai [96-98] vizsgálták a szubmikrométer nagyságú hidrofób és hidrofil titánium-dioxid kapszulázását polisztirol részecskéibe. Ramirez és Landfester [99,100] számoltak be először, hogy sikeresen vontak be nagy mennyiségű magnetitet polisztirol gömbökbe 3 lépcsős polimerizációs folyamat során, melyek közül két lépcső miniemulziós folyamat volt. Miniemulziós polimerizációt alkalmaztak CaCO_3 [101] polisztirolba történő kapszulázása során is.

Wormuth [102] és társai inverz miniemulziós polimerizációs technikát alkalmaztak mágneses részecskéknél poli(hidroxietilmetakrilát-metakril sav)-ba történő beágyazása céljából.

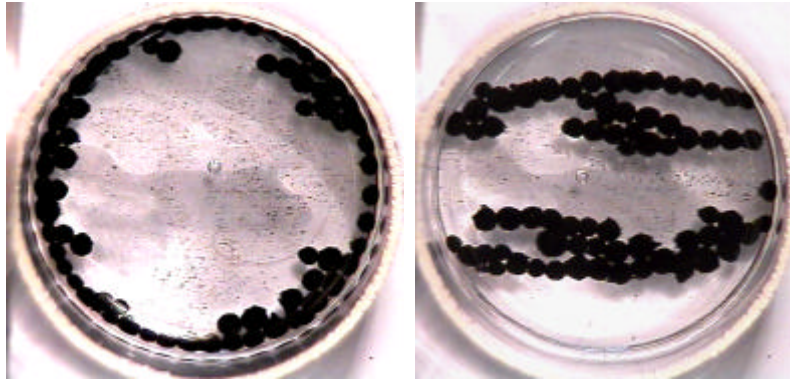
Gyakorlati szempontból különösen nagy jelentősége van a mágneses polimerdiszperzióknak, ahol a polimergömböket a részecskéibe ágyazott mágneses részecskék miatt inhomogén mágneses térrel mozgatni (18. ábra), összegyűjteni, szeparálni lehet.



18. ábra: a, mágneses PNIPAAm gélgömbök mágneses tér nélkül

b, mágneses PNIPAAm gélgömbök permanens mágnessel keltett inhomogén mágneses térben [103]

Homogén mágneses térbe helyezve ezeket a rendszereket a részecskék láncszerű aggregátumokat képeznek (19. ábra).



a,

b,

19. ábra: a, Mágneses PNIPAAm gélgömbök mágneses tér nélkül
b, Mágneses PNIPAAm gélgömbök homogén mágneses térben

1.8. Membránok csoportosítása, jellemzése, membrános muveletek

A latin eredetű membrán szó jelentése hártya, héj. A membrán permszelektív gát két fázis között. A permszelektív jelző azt jelenti, hogy a membrán egyszerre permeábilis és szelektív, vagyis bizonyos komponensek képesek átjutni rajta.

A membránokkal kapcsolatos tudományos felismerések és azoknak a gyakorlatba való átültetése között – mint számos más esetben is – sok idő telt el. A Nolle az állati eredetű hártyát vizsgálva 1748-ban írta le az ozmózis jelenséget. De csak több mint száz év múltán tárták fel a jelenség elméleti alapjait.

Az első mesterséges membránt – kutatási célokra – A. Fick készítette 1855-ben cellulóz-acetátból, ennek felhasználásával állapította meg a diffúzióra vonatkozó alaptörvényeit. Az ipari membránok alkalmazásában úttörő munkát végzett a Nobel-díjas Zsigmondy Richárd, aki 1912-ben elsőként állította elő az iparban is hasznosítható cellulóz-acetát membránokat. Vizsgálatai alapján készültek az első laboratóriumi mikroszűrők; ilyeneket 1929 óta gyártanak. E szűrőtípus újabb generációit az ötvenes években az Egyesült Államokban fejlesztették ki, amikor is a kutatómunkát a baktériumháborútól való félelem igencsak felgyorsította.

Az oldott makromolekulák elválasztására alkalmas ultraszűrés a mikroszűrés és a fordított ozmózis területén elért eredményeken alapul. Az elektrodialízis elvén működő membránszeparációs eljárásról F.G. Donnan munkássága vezetett el. Vizes oldatok sómentesítésére ioncserélő membránokat használnak. A mesterséges membránok – a kellemes szilárd és rugalmas, síkban kiterülő vagy feltekereselt lemezek, fóliák, filmek – az összetett gáz vagy folyadék-halmazállapotú rendszerek komponenseit átengedik vagy visszatartják.

A membrános elválasztási módszereket manapság az ipar igen sok területén alkalmazzák a legkülönbözőbb szeparációs problémák megoldására. Példaként említhető az élelmiszeripar, a papír- és textilipar, a gyógyszeripar, a vegyipar, illetve számos biotechnológiával foglalkozó ipar. A membrántechnika fontos szerepet játszik az ivóvíz és az ipari víz előállításánál is. A membrántechnológia alkalmazható úgyis, mint tisztítási technika (szennyvízkezelés), de ún. „tiszta” (hulladékszegény) technológiák részeként is.

A membrántechnológia a kémiai technológiának egyik legújabb, nagy jövőju irányzata [104]. Egyszeru berendezéseket igényel, a folyamat szobahomórsékleten végbemegy és gazdaságos. A féligátereszto membránok alkalmazása széles körü lehetoséget nyújt az új, egyszeru, kis energiaigényü technológiai rendszerek létrehozására, lehetővé teszi hulladékok felhasználását, szennyvizek és hulladékázok tisztítását.

A membránszeperációs technikák csoportosíthatók céljuk szerint:

- koncentrálás: kis koncentrációjú komponens oldószerének eltávolítása;
- tisztítás: nemkívánatos szennyezok eltávolítása;
- frakcionálás: keverék komponenseinek elválasztása;
- reakció elosegítése: kémiai vagy biokémiai reakció kombinálásával a termékek folyamatos eltávolítása e reakciósebesség növelése érdekében.

A membrános eljárások elonyei közé tartozik, hogy az alkalmazás folyamatossá teheto, kicsi az energia igénye, variálható, könnyen illesztheto és környezetbarát. Hátránya azonban a membrán viszonylag rövid élettartalma, az eltömodés és a kis fluxus.

A membrános muveletek alapelve, hogy a szeperálni kívánt és betáplálásra kerülo folyadékáramot két részre osztja: a retenát vagy koncentrátum áramra, valamint a permeátum áramra.

Számos szintetikus, pórusos membrán eloállításához alkalmaznak különféle polimereket, melyeket legelterjedtebben mikro és ultraszuroként alkalmazzák az iparban. Mikroszuro membránt állítanak elo polikarbonát, poliamid, polipropilén, poliszulfon felhasználásával, ultraszuro membránok készülnek alifás poliamid, poli(vinilidén-fluorid), poliimid/poli(éter-imid) polimerekbol.

Egy adott membrán teljesítménye vagy hatékonysága két fő paraméter segítségével jellemezhető: a szelektivitással illetve az áteresztoképességgel. Ez utóbbit fluxusnak vagy permeációs sebességnek [$\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$] is nevezik. Ez az a térfogat, amelyet a membrán egységnyi felülete egységnyi idő alatt átereszt.

A membrán szelektivitása kifejezhető a retencióval vagy a szelektivitási tényezovel (R), ami híg vizes oldatoknál az 19. összefüggés segítségével adható meg:

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (19.)$$

ahol c_f az oldott anyag koncentrációja a betáplálási áramban, míg c_p a permeátumban.

Mivel R dimenzió nélküli paraméter, független az alkalmazott koncentráció egységétől. R értéke 1 és 0 között változhat, ahol e határok egyrészt a komponens teljes visszatartását ($R=1$), másrészt az oldott anyag és az oldószer membránon keresztüli „szabad” átáramlását jelentik ($R=0$).

A szelektivitást az ún. szelektivitási faktorial ($\alpha_{A/B}$) is megadhatjuk, ami egy A és B komponensből álló rendszer esetén az 20. egyenlet alapján számítható.

$$\alpha_{\frac{A}{B}} = \frac{\frac{y_A}{y_B}}{\frac{x_A}{x_B}} \quad (20.)$$

ahol y_A, y_B a két komponens koncentrációja a permeátumban, míg x_A, x_B a betáplálásnál. Abban az esetben, ha a szelektivitási tényező értéke $\alpha=1$, nincs szeparáció. Általában igaz, hogy a membránvastagság csökkenésével a permeáblitás és a fluxus is nő.

A permeáblitást a következő tényezők határozzák meg:

- hőmérséklet
- az áthatoló molekula alakja, nagysága
- polimerláncok mobilitása
- polimer porozitása
- polimer összetétele
- polimer hidrofilitása.

E tényezők egyedi vagy egységes megváltoztatásával a membrán permeáblitás széles határok között változtatható.

1.8.1. Szabályozható permeáblitású membránok

Már régóta használnak speciális membránokat különböző elválasztási vagy szabályozási feladatok ellátására. Az amerikai egyesült államokbeli szabadalom [105] hőmérsékletérzékeny membrán leírását tartalmazza, mely elasztikus anizotrop optikai tulajdonságú részecskéket tartalmaz. Az optikai tulajdonságoknak köszönhetően a membrán fényszórása kontrollálható. Az említett találmány a folyadékkristályok termikus hatásra bekövetkező fázisátalakuláson alapuló változását használja fel a membrán optikai

tulajdonságok megváltoztatására. Termikus hatásra a membrán transzport tulajdonságai nem változnak meg.

Egy másik szintén amerikai egyesült államokbeli szabadalom [106] olyan mágneses térre érzékeny mikrocsatornákkal rendelkező rendszer leírását tartalmazza, melyben elektromágnesesekkel mechanikusan szabályozzák a mikrocsatornákon keresztül történő gyógyszertranszportot.

Egy német szabadalomban [107] olyan elektromosan vezérelhető gél-permeációs muszert írnak le, mellyel a gyógyszerhatóanyag leadása szabályozható. A szabadalom tárgyát képező mikropórusos membránban a mikropórusokat nehézfém ionokkal történő bombázással alakították ki. Az alkalmazott elektromos tér elektro-termikusan vagy elektro-ozmotikusan szabályozza a pórusok méretét. A szabadalom egy elektrokémiai reakción alapuló membránt ír le.

Szelektív bioszenzorként szabadalmaztatták az egyesült államokban [108] azt a többrétegu membránt, amely legalább egy lipidrétetet tartalmaz ion csatornával. A membrán önszervező amfifil molekulákat és ioncsatornákat tartalmaz, melyek vezetőképessége az alkalmazott elektromos térerőtől függ. A találmány tárgyát képező membrán hátránya, hogy permeabilitása nem szabályozható, csak egyes specifikus ionokra szelektív.

1.9. Transzport folyamatok

1.9.1. A diffúzió törvényei

A membránok permeabilitásának tanulmányozásához elengedhetetlen a diffúziós anyagtranszport termodinamikájának ismerete. A következő fejezetben ezért a diffúzió termodinamikai bemutatásával foglalkozom.

Diffúzióknak nevezzük azt a homogén rendszerben lejátszódó transzportfolyamatot, ahol a komponens áram kémiai potenciál gradiens hatására jön létre.

A komponensáram suruság (J_i) és a diffúziót eloidéző termodinamikai hajtóero (X) között lineáris összefüggés van:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \cdot X \quad (21.)$$

ahol L_{ik} az általánosított vezetési együttható.

A diffundáló anyag egységnyi felületre vonatkoztatott diffúziósebessége egyenesen arányos a diffúziós keresztmetszetre merőleges irányú koncentrációgradienssel, melyet Fick I. törvénye fejez ki:

$$J_i = -D \cdot \text{grad } C \quad (22.)$$

ahol D a diffúziós együttható, C a koncentráció.

Egyirányú diffúzió esetén Fick I. törvényének egyszerűsített alakja írható fel:

$$J_i = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (23.)$$

A membránseparációs eljárások során anyagátadás történik a membránon keresztül. Az anyagátadás a fluxussal jellemezhető, ami tehát arányos a transzport hajtóerejével és fordítottan arányos a viszkozitással (η) és az elválasztáskor fellépő teljes ellenállással (R_T). Ez az arányosság a 24. egyenlet alapján írható fel.

$$J_i = -D \cdot \frac{\frac{dc}{dx}}{\eta \cdot R_T} \quad (24.)$$

ahol J_i a fluxus, D diffúziós állandó, míg dc/dx a termodinamikai hajtóerő.

Ha a diffundáló részecskék között vagy a diffundáló részecskék és a közeg között kölcsönhatás van, akkor jelentős eltérés mutatkozik a lineáris összefüggéstől, és a diffúziós együttható a tériránytól, a koncentrációtól, valamint a koncentráció gradienstől is függ.

Ideális esetben, amikor az ellenállást csak a membrán jelenti az 24. képlet az 23. egyenlet szerint alakul. A gyakorlatban azonban a teljes ellenállás sokféle tényezőből tevődik össze. A membrán ellenállásán (R_m) kívül még a koncentráció polarizáció (R_{cp}) a kialakuló gélréteg (R_g), az adszorpció (R_a) és az eltömődés (R_p) okoz ellenállást.

2. CÉLKITUZÉS

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

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

A különböző polimerizációs technikával előállított multifunkcionális gélgömbök felhasználásával állítottam elő a nyitó-záró mechanizmussal rendelkező membránokat. A membrán preparáció az alábbi elgondolásra épült. Ha a gélkollapszust mutató mágneses gélgömböket egyenesen diszpergálok egy inert polimer mátrixban, akkor a részecskék a mátrixon belül véletlenszerű elhelyezkedést mutatnak. Ha az elegyet homogén mágneses térbe helyezem, akkor a mágneses gélgömbök a mátrixon belül a térirányába mutató fűzészerű aggregátumokat képeznek. Ezeket a gélgömbökből álló közel párhuzamos csatornákat a mátrix polimer térhálósításával rögzíteni lehet. A pH- és a hőmérséklet megváltoztatásával a fűzésű aggregátumban lévő gélgömbök térfogata jelentős mértékben változik, ami a membrán permeabilitásának változását idézi elő. A membránban csatornák képződnek, amelyek az oldott molekulák számára átjárhatóak.

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

3. KÍSÉRLETI RÉSZ

3.1. Kísérleti anyagok

A kísérletekhez felhasznált anyagok: *N*-izopropil-akrilamid [NIPAAm] (*Aldrich*), akrilamid [AAm] (*Reanal*), poli(vinil-alkohol) [PVA] (*Merck*), sztírol (*Merck*), *N,N'*-metilén-biszakrilamid [BAAm] (*Aldrich*), spirobenzospirán [SP] (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center of Advanced Bionics, Tsukuba, Japán), glutár-dialdehid [GDA] (*Aldrich*), 1,2-di-(dimetilamino)-etán [TEMED] (*Aldrich*), ammónium-perszulfát [APS] (*Aldrich*), Na-dodecilszulfát [NaDS] (*Aldrich*), poli-oxietilén(20)szorbitán-mono-laurát [Tween 20] (*Merck*), sorbitán-mono-oleát [Span 20] (*Merck*), Aerosol AM-8 (Caola), *N,N'*-azobis(isobutyronitril) [AIBN], sztearil alkohol [SA], ciklohexán (*Sigma-Aldrich*), propanol (*Reanal*), vas(II)klorid [FeCl_2] (*Reanal*), vas(III)klorid, [FeCl_3] (*Reanal*), nátrium-hidroxid, [NaOH] (*Reanal*), sósav, [HCl] (*Reanal*), olajsav (*Reanal*), toluolos közegu mágneses folyadék [TM-T] (Politehnica University, Timisoara, Románia), akrilsav [As] (*Aldrich*), káliumklorid [KCl] (*Reanal*) marhaszérum albumin [MSA] (*Merck*), hemoglobin-marhavér [HG] (*Fluka*), metilénkék indikátor [MK] (*Reanal*).

A sztírol kivételével a fenti anyagokat további tisztítás nélkül használtam fel. A sztírolt felhasználás előtt minden esetben frissen desztilláltam. Az előállítások során minden esetben desztillált vizet használtam.

3.2. Vizes közegu mágneses folyadék előállítása

Kísérleti munkám során vizes közegu mágneses szolt állítottam elő az alábbiak szerint [26].

100 g $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ és 40 g $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 300-300 ml 0,1 M HCl oldatban oldottam fel. A *Fe(II)* és *Fe(III)* ionokat tartalmazó oldatokat összeöntöttem és 75 g/l NaOH-ot csepegtettem hozzá intenzív keverés mellett $\text{pH} \sim 10-11$ eléréséig. Ekkor a magnetit gyorsan ülepedő fekete csapadék formájában kiválik az oldatból. A csapadékot kloridionmentesre mostam, majd 300 ml 1 M HCl oldattal peptizáltam. A peptizálás befejeztével a csapadékot desztillált vízzel szemben 2 héten át dializáltam. A mágneses szolt koncentrációja 53 m/m %.

3.3. Polimer diszperziók előállítása

3.3.1. Polisztirol (PS) és mágneses polisztirol (MPS) latex előállítása

Polisztirol és mágneses polisztirol latexeket emulziós-, miniemulziós- és gyöngypolimerizációs technikával állítottam elő.

Emulziós polimerizáció során 50 ml desztillált vízhez 30ml frissen desztillált sztírolt, 1ml Aerosol MA 8 emulgeátort és 0,125g KHCO_3 -t adtam.

Mágneses polisztirol latex szintetizálása alkalmával 5 ml vizes alapú mágneses szolt adtam a rendszerhez. Az emulziót 60 °C-on másfél óráig kevertetem, majd hozzáadtam a 10 ml 8 m/m%-os APS katalizátort tartalmazó oldatot. A polimerizáció 80 °C-os vízfürdőben 20 órán át tartott. Az elreagálatlan monomert és a felesleges tenzidet vízgozdesztillációval távolítottam el.

Polisztirol és mágneses polisztirol latexet új típusú *miniemulziós polimerizációval* is előállítottam [11,95]. A preparáció során 0,52 g AIBN-t olajoldható iniciátort, 0,72 g SA ko-stabilizátort oldottam fel 20 ml frissen desztillált sztírolban. Mágneses minták esetében a rendszerhez 0,735 g – 7,35 g toluolos mágneses szolt adtam. 30 perc intenzív keverés után 120 ml desztillált vizet és 0,144 g NaDS-t adtam az elegyhez és további fél órán át intenzíven kevertetem szobahőmérsékleten. A miniemulziót ultrahangos diszpergálással alakítottam ki. 2 órán keresztül az ultrahang kádban (Branson sonifier, Model 450) rázattam a reakciókeveréket jeges fürdőt alkalmazva, hogy elkerüljem a polimerizáció megindulását emulgeálás alatt. A polimerizáció 12 óra alatt, 65 °C-on, intenzív kevertetés közben ment végbe.

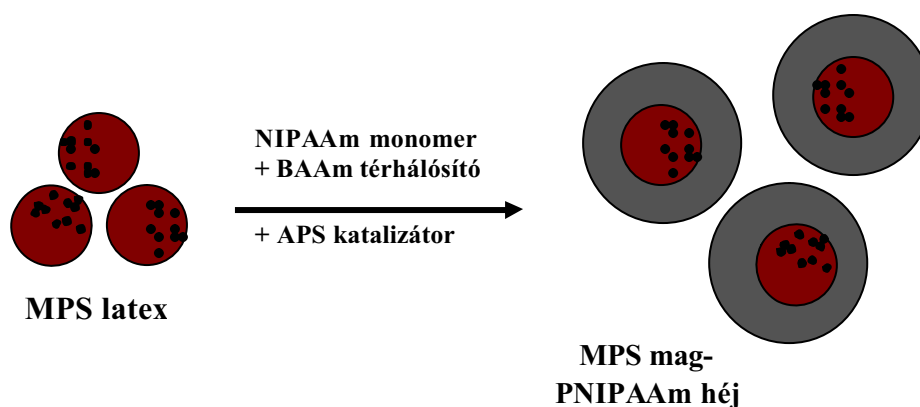
Polisztirol és mágneses polisztirol diszperziót *gyöngypolimerizációs* technikával az alábbi recept szerint állítottam elő. 80 ml desztillált vízhez 1 ml olajsavat és a mágneses minták esetében 10 ml mágneses szolt adtam állandó keverés mellett. Majd a keveréssel homogenizált vizes közegben 10 ml sztírolt emulgeáltam 30 percen át kevertetve a rendszert 460 rpm fordulatszámmal. Majd 0,8 g APS katalizátor hozzáadása után a hőmérsékletet 95 °C-ra emeltem, és a polimerizációt 20 órán keresztül végeztem.

3.3.2. Homérsékletérzékeny MPS/PNIPAAm latex eloállítása mag-héj polimerizációs technikával

Miniemulziós technikával eloállított gömb alakú mágneses polisztirol latexet homérsékletérzékeny PNIPAAm réteggel vontam be [13]. A kiinduláshoz használt polisztirol minták átlagos átméroeje 100 nm volt.

5 ml MPS latexet 5 ml desztillált vízzel hígítottam. A monomert és a térhálósító komponnst több részletben vittem a reakcióelegybe intenzív kevertetés közben, a mintát 60 °C-on, N₂ atmoszféra alatt tartva. Eloször 0,5 ml 1 M NIPAAm oldatot és 0,05 g APS katalizátort adtam a latexhez, amit egy órán át kevertettem. Majd 0,5 ml 1M NIPAAm-t, valamint 0,36 ml 0,1 M BAAm oldatot vittem a reakcióelegybe, és a bevitelt 2 óra elteltével megismételtem. A reakcióelegyet további 3 órán keresztül kevertettem 60 °C-on N₂ gáz atmoszféra alatt.

Az 20. ábrán látható a mágneses polisztirol részecskéket tartalmazó homérséklet érzékeny PNIPAAm latex eloállításának sematikus rajza.



20. ábra: Homérsékletérzékeny polisztirol latex eloállítása

3.3.3. pH-érzékeny mágneses polisztirol/poliakrilsav (MPS/PAs) latex előállítása

Miniemulziós technikával előállított gömb alakú mágneses polisztirol latexet pH érzékeny PAs réteggel vontam be. A kiinduláshoz használt polisztirol minták átlagos átmérete 100 nm volt.

A preparáció során 5 ml mágneses polisztirol latexhez 5 ml desztillált vizet adtam, és az elegyet 1 órán keresztül N_2 gáz atmoszféra mellett intenzíven kevertettem $60\text{ }^\circ\text{C}$ -on. Ezután a vizes fázishoz 0,05 g APS katalizátort, és 0,5 ml akrilsav monomert adtam. Az intenzív kevertetést $60\text{ }^\circ\text{C}$ -on folytattam további fél órán keresztül. Hogy elkerüljem a minta besurusódását, 12ml desztillált vizet, majd további 0,5ml akrilsavat adtam a reakcióelegyhez és 1,5 órás polimerizációs idő után a reakciót befejeztem.

3.3.4. Poli(*N*-izopropil-akrilamid) és mágneses poli(*N*-izopropil-akrilamid) latexek előállítása

PNIPAAm és MNIPAAm latexeket *inverz miniemulziós* polimerizációval állítottam elő. 30 ml desztillált vízben 2,09 g NIPAAm monomert, 0–0,026 g BAAm-ot (a térhálósítás mértékétől függően), 1,00 g Tween 20-t oldottam fel. Mágneses PNIPAAm latex előállításakor a rendszerhez 0,2–2,0 ml vizes mágneses szolt adtam. Intenzíven kevertettem 600 rpm fordulaton $\frac{1}{2}$ h-ig, majd 1,2 g Span 20-t és 3ml ciklohexánt adtam az elegyhez és a keverést további $\frac{1}{2}$ h órán keresztül folytattam. 0,08 g AIBN és még 3ml ciklohexán adagolása után a mintát ultrahangos kádban (Branson 450) kezeltem 2 órán át. Avégett, hogy az ultrahangos kezelés során elkerüljem a minta felmelegedését és a polimerizáció megindulását, jeges vízfürdőt alkalmaztam.

A polimerizáció megindításához a rendszert $65\text{ }^\circ\text{C}$ -ra melegítettem, és intenzív keverés mellett 4 órán keresztül polimerizáltam. Az oldatba mind az emulzióképződés, mind a polimerizációs reakció alatt nitrogén gázt áramoltattam.

3.3.5. Fény- és hőmérsékletérzékeny poli (*N*-izopropil-akrilamid)-ko-spirobenzopirán [P(NIPAAm-ko-SP)] latexek előállítása

Miniemulziós polimerizációval fény- és hőmérsékletérzékeny P(NIPAAm-ko-SP) latexet állítottam elő.

Az előállítás során 3,7 ml desztillált vizet és 3,7 ml THF-t tartalmazó elegyben 0,112 g NIPAAm monomert, 0,005 g BAAM térhálósítót, és 0,0336 g spirobenzopirán fényérzékeny komonomert oldottam fel. A miniemulziós cseppek kialakítása érdekében 0,4 g TWEEN 20/SPAN 20 tenzidpárt használtam 1:1 arányban. A szintézist nitrogén atmoszféra alatt és a mintát fénytől elzárva végeztem.

Az emulziót intenzíven kevertetem 400 rpm fordulaton ½ h-ig, majd 0,008 g APS katalizátort adtam az elegyhez és hűtés mellett további 2 órán keresztül kevertetem a polimerizáció befejeződéséig.

3.4. Polimer membránok előállítása

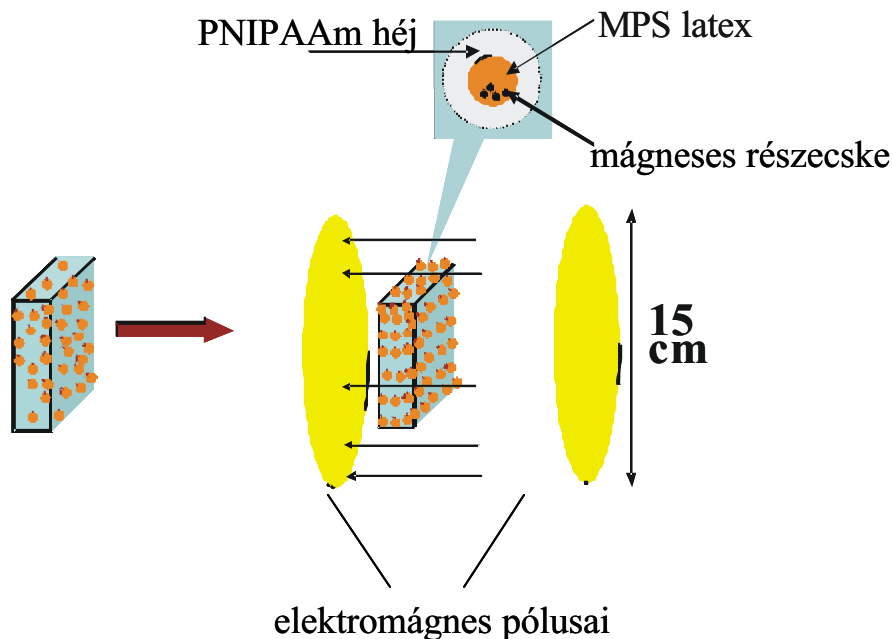
3.4.1. Homérsékletérzékeny MPS/PNIPAAm tartalmazó poli(vinil-alkohol) membrán előállítása

0,75mm–1,5mm vastagságú, változtatható permeabilitású, homérsékletérzékeny membránokat állítottam elő úgy, hogy az elozoleg előállított MPS/PNIPAAm homérsékletérzékeny latexet PVA oldatban diszpergáltam, majd a PVA-t térhálósítottam.

A mag-héj polimerizációval előállított MPS/PNIPAAm latex homérsékletérzékenysége a PNIPAAm héjnak köszönhető, míg az MPS mag mágneses tulajdonsága miatt a részecskék mágneses térben láncszeru aggregátumokat képeznek. Így ha ezen részecskéket mágneses tér jelenléte mellett rögzítem egy kémiai térhálóban, azaz a térhálósítást elektromágnes pólusai között végzem, homérsékletérzékeny csatornák alakulnak ki [13].

5 ml PVA oldathoz (8m/m%, $\overline{M}_w \approx 72000$) 0,9 ml 0,1M GDA oldatot és 3,9 ml homérsékletérzékeny MPS/PNIPAAm latexet adtam. A térhálósodás megindításához szükséges $pH \sim 2$ értékre való beállításához 150 μ l 1:1 HCl -t csepegtettem az elegyhez. A gélesedo elegyet 0,75mm–1,5mm vastagságú távtartóval rendelkezo üveglapok közé töltöttem. Homérsékletérzékeny csatornák kialakítása végett 400 mT erosségu homogén mágneses térben 2 órán át szobahomérsékleten végeztem a térhálósítást .

A gélesedés befejeződése után a géleket az öntoformákból eltávolítottam és desztillált vízben tároltam az elreagálatlan anyagok eltávolítása és az egyensúly duzzadásfok elérése végett. A preparáció elvét a 21. ábra szemlélteti.



21. ábra: Homérsékletérzékeny MPS/PNIPAAm latexet tartalmazó poli (vinil-alkohol) membrán előállítás

3.4.2. pH-érzékeny MPS/PAs latexet tartalmazó poli(vinil-alkohol) membrán előállítás

Térhálósító polimerizáció alkalmazásával 0,75mm–1,5mm vastagságú, változtatható permeabilitású, pH érzékeny membránokat állítottam elő.

5 ml PVA oldathoz (8m/m%, $\overline{M}_w \approx 72000$) 0,9 ml 0,1M GDA oldatot és 3,9 ml pH-érzékeny MPS/PAs latexet adtam. A pH-t 150 μ l 1:1 HCl hozzáadásával $pH \sim 2$ értékre állítottam be. A mintát gélesedés előtt 0,75mm–1,5mm vastagságú távtartóval rendelkező üveglapok közé töltöttem. A pH-érzékeny csatornák kialakítása végett 400 mT erősségű homogén mágneses térben szobahőmérsékleten, 2 órán át végeztem a térhálósítást.

A gélesedés befejeződése után a géleket az öntoformákból eltávolítottam és desztillált vízben tároltam, az elreagálatlan anyagok eltávolítása és az egyensúly duzzadásfok elérése végett.

3.5. Fény- és hőmérsékletérzékeny P(NIPAAm-ko-SP) latexet tartalmazó poli(vinil-alkohol) gél előállítása

Térhálósító polimerizáció alkalmazásával 1,5mm vastagságú, fény- és hőmérsékletérzékeny PVA gél állítottam elő.

5 ml PVA oldathoz (8m/m%, $\overline{M}_w \approx 72000$) 0,9 ml 0,1M GDA oldatot és 3,9 ml P(NIPAAm-ko-SP) latexet adtam. A pH-t 150 μ l 1:1 HCl hozzáadásával $pH \sim 2$ értékre állítottam be. A mintát gélesedés előtt 1,5mm vastagságú távtartóval rendelkező üveglapok közé töltöttem.

A gélesedés befejeződése után a géleket az öntoformákból eltávolítottam és desztillált vízben tároltam, az elreagálatlan anyagok eltávolítása és az egyensúly duzzadásfok elérése végett.

3.6. Kísérleti módszerek

3.6.1. Elektronmikroszkópos vizsgálatok

A transzmissziós elektronmikroszkópos felvételeket az Eötvös Lóránt Tudomány Egyetem Állatrendszertani Tanszékén Dr. Kovács Attila segítségével végeztem el.

Az előállított latex részecskék méretének meghatározásánál és a mágneses részecskék jellemzésénél 60 kW gyorsító feszültségű JEOL (JEM100CX II) típusú transzmissziós elektronmikroszkópot alkalmaztam. A mintákat Formvar fóliával ellátott rácsos réz mintatartóra (TAAB) cseppentettem (1 μ l), és vizsgálat előtt beszárítottam.

Pásztázó elektronmikroszkópos (JEOL JSM-5500 LV) felvételeket a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Általános és Analitikai Kémia Tanszékén Dr. Koczka Béla segítségével végeztem el. A mintákat réz mintatartóra helyezett széncsíkokra csepegtetve szobahőmérsékleten beszárítottam, majd palládium-arany bevonattal láttam el porlasztással. A porlasztás során alkalmazott futoszál áram 70 mA volt.

3.6.2. Röntgenszóródási kísérletek

A kisszögű röntgenszórás vizsgálatokat Dr. Bóta Attila segítségével végeztem JUSIFA kisszögű mérőállomáson (DORYS szinkrotron gyurun, DESY, Hamburg). A röntgensugár energiája 85200 eV volt. A szórásvektor $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2}$, ahol λ a röntgennyaláb hullámhossza, Θ a szórásszög. Vizes közegu mintákat mértem. A mintatartó edény 1 mm átméőroju, 0,01 mm falvastagságú kvarckapilláris volt, mely oldószermentes, kétkomponensu ragasztóval volt lezárva. A szórásí adatokat 3*5 percen keresztül gyűjtöttem.

3.6.3. Dinamikus fényszóródás (DLS) mérések

A latexek részecskeméretének meghatározásához a fényszóródás méréseket Brookhaven dinamikus fényszóródás-méőo készülékkal végeztem, mely BI-200SM gonioméőtert és BI-DSI fotonsokszorozót tartalmaz.

Fényforrásként egy 488 nm (fényérzéőkeny minták esetében 514 nm) hullámhosszon üzemeltetett 2 W –os argon-ion lézert használtam (INNOVA 70C).

A homérsékletérzékeny minták esetében a méréseket 25 °C és 45 °C-on végeztem el, a homérsékleteket 2 °C-ként emeltem. Az állandó homérsékletet termosztáttal biztosítottam. A mérési eredmények kiértékelése során a Rayleigh szóráson alapuló formulákat használtam. A méréseket 30° és 150° között végeztem el, a goniométert 15°-ként léptettem. Mérések során a törésmutató kiegyenlítő folyadék dekalin volt.

3.6.4. Differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) mérések

A polisztirol és mágneses polisztirol latexek előállítása során a miniemulziós polimerizáció kinetikáját követtem nyomon. Homérsékletérzékeny minták esetében a fázisátalakulási homérsékletet határoztam meg DSC mérések segítségével.

A mikrokalorimetriás méréseket a MicroDSCIII (Setaram) típusú kaloriméterben végeztem el. A DSC mérés során alkalmazható felfutési és lefutési sebesség 0,01 °C/min és 1,2 °C/min sebességek között változtatható.

Mérésekhez DSC és keverős DSC cellákat használtam. Az alkalmazott felfutési sebesség 0,02 °C/min volt.

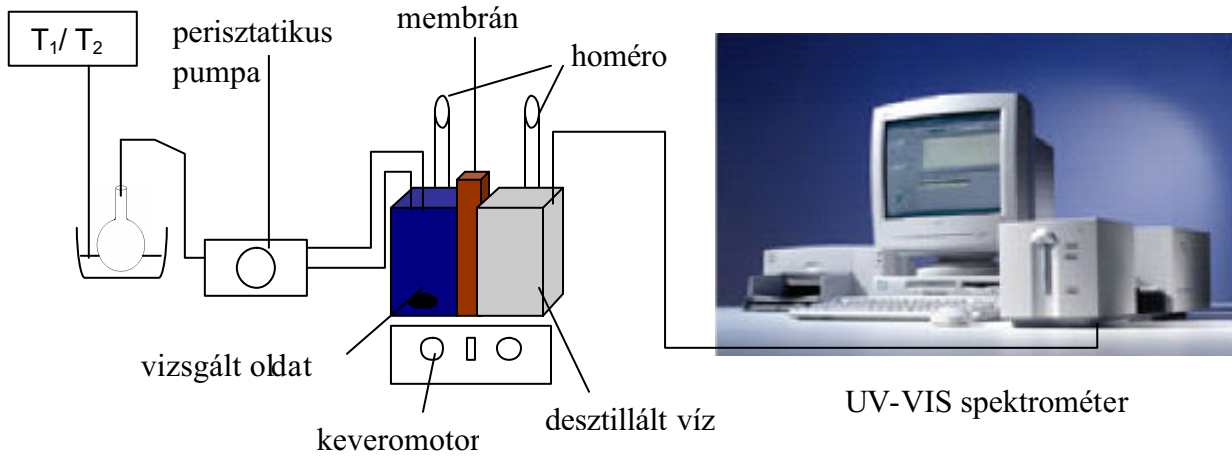
A készülék üzemeltetése során a rendszer stabilitását 10 °C-ra beállított elotermosztát (Haake) segítségével biztosítottam.

3.6.5. Mágneses tulajdonságok mérése

A mágneses tulajdonságok mérését VSM magnetométerrel (modell 880-CTS, Digital Measuring Systems) a Politehnica Egyetemen (Temesvár, Románia) végeztem el. A méréshez 5,5 mm átméőju és 2,7mm magas henger alakú mintatartót használtam.

3.6.6. pH- és homérsékletérzékeny membránok permeabilitásának vizsgálata UV-VIS spektrofotométerrel

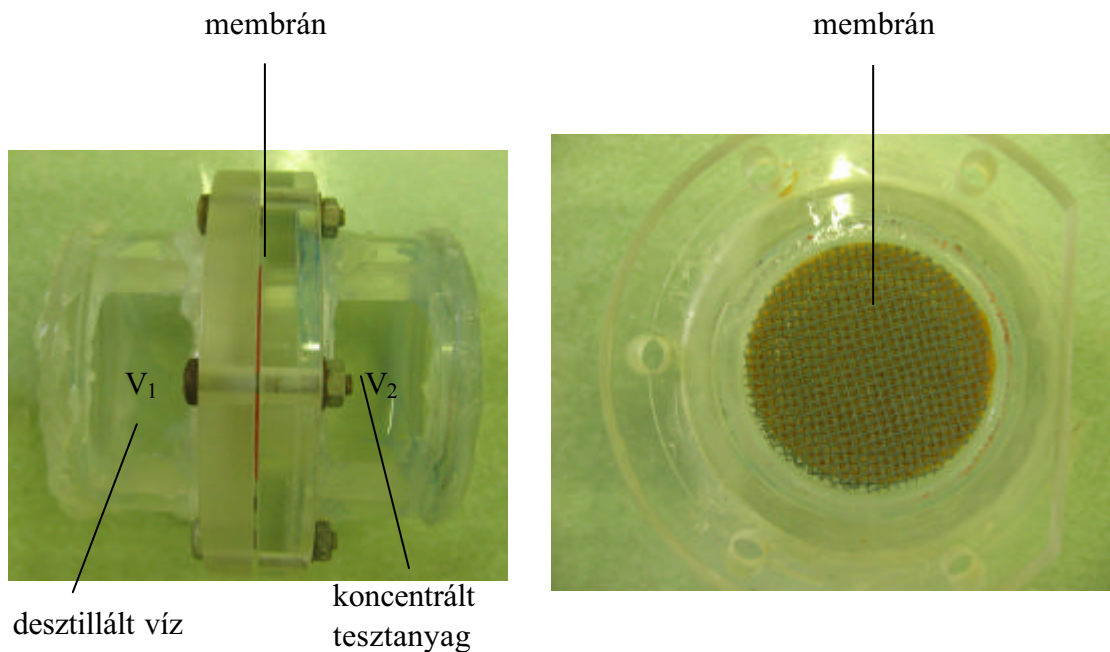
Környezeti paraméterekre érzékeny, nyitó-záró mechanizmussal rendelkező membránok permeabilitásának vizsgálatához UV-VIS spektrofotométert (Agilent 8453) használtam a 22. ábrán látható kísérleti elrendezésben.



22. ábra: Spektroszkópiás méréshez használt méroberendezés vázlatja

Az átfolyós kűvetta és egy perisztatikus pumpa segítségével a koncentráció változását folyamatosan mérni tudtam, a mintavételezést a percnként végezte el a spektrofotométer. A homérsékletet futheto mágneses kevero segítségével, vízfűrdovel és jeges vízzel változtattam.

A membránt az általam kifejlesztett mintatartóba helyeztem, melynek képe a 23. ábrán látható. Az egymástól membránnal elválasztott térrészek térfogata $V_1 = 42 \text{ cm}^3$ (mért oldal) és $V_2 = 46 \text{ cm}^3$ (tömény oldatot tartalmazó térrész), valamint a membrán felszíne $7,06 \text{ cm}^2$ volt. A mérések alatt a két térrészt folyamatosan kevertettem mágneses keverovel a homogén koncentráció és homérséklet eloszlás céljából.



23. ábra: A permeabilitás vizsgálatához használt membrántartó fényképe

Marha szérum albumin, marhavér hemoglobin, metilénkék anyagtranszportját követtem nyomon a hőmérsékletérzékeny membrán permeabilitásának jellemzése céljából. A marhaszérum albumin és hemoglobin esetében $T_1 = 20\text{ °C}$ -on és $T_2 = 45\text{ °C}$ -on, a metilénkék oldat esetén $T_1 = 20\text{ °C}$ és $T_2 = 55\text{ °C}$ -on végeztem a méréseket.

A pH érzékeny membrán esetében az állandó kémhatás biztosítása érdekében $0,1\text{ M}$ $\text{pH}=3$ citromsav puffer és $0,1\text{ M}$, $\text{pH}=11$ bórax puffer oldatokat alkalmaztam. Az ionerosság $0,25\text{ M}$ volt.

A marhaszérum albumin fehérje oldat UV–VIS tartományban felvett spektruma alapján a 278 nm hullámhosszt, a metilénkék oldatnál 664 nm -t, a hemoglobin esetében 406 nm hullámhosszt használtam az oldat koncentráció változásának nyomonkövetéséhez.

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A multifunkcionális mágneses polimer gélek két speciális tulajdonságának, a mágnesességnek és a gélkollapszusnak az összekapcsolása vezetett a környezeti paraméterekre érzékeny, kontrollálható nyitó-záró mechanizmussal rendelkező membrán kifejlesztéséhez. A membrán előállításánál első lépésben a membrán mátrixában egyenletesen diszpergálható, kolloid méretű, mágneses részecskék előállítása volt a célom.

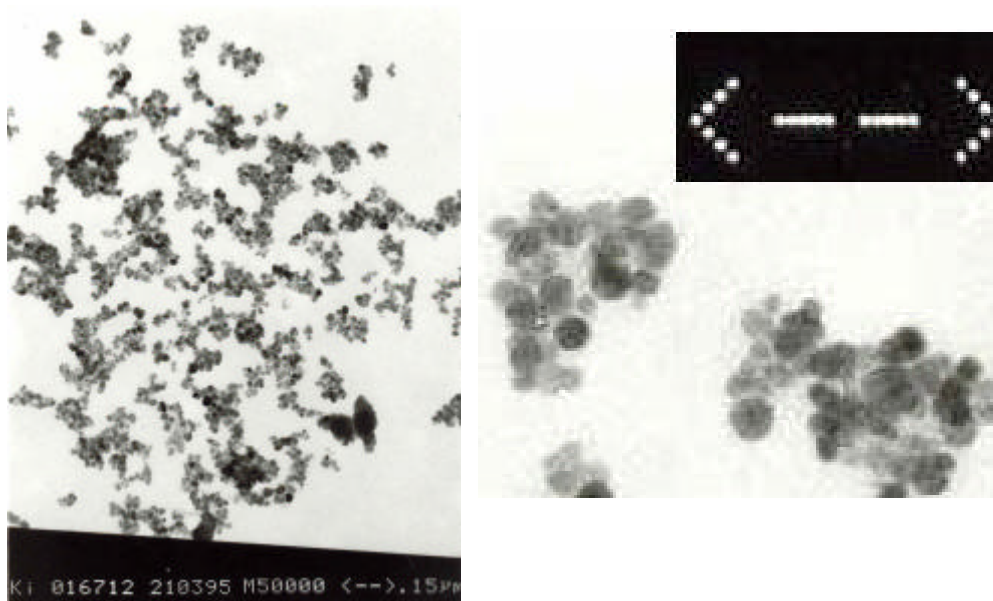
E fejezet első részében ezen kolloid rendszerek előállítására és jellemzésére vonatkozó eredményeket ismertetem. A második részben az új típusú membrán előállításáról és fizikai kémiai tulajdonságának, permeabilitásának vizsgálatáról számolok be.

4.1. A mágneses folyadék jellemzése

Az új típusú, nyitó-záró mechanizmussal rendelkező membrán mátrixában egyenletesen diszpergált, mágneses tulajdonságú latexek előállításához toluolos és vizes közegű mágneses folyadékokat használtam.

A mágneses folyadékok stabil kolloid diszperz rendszerek, amelyekben kolloid méretű ferromágneses részecskék folyadék közegben oszlanak el [85,111].

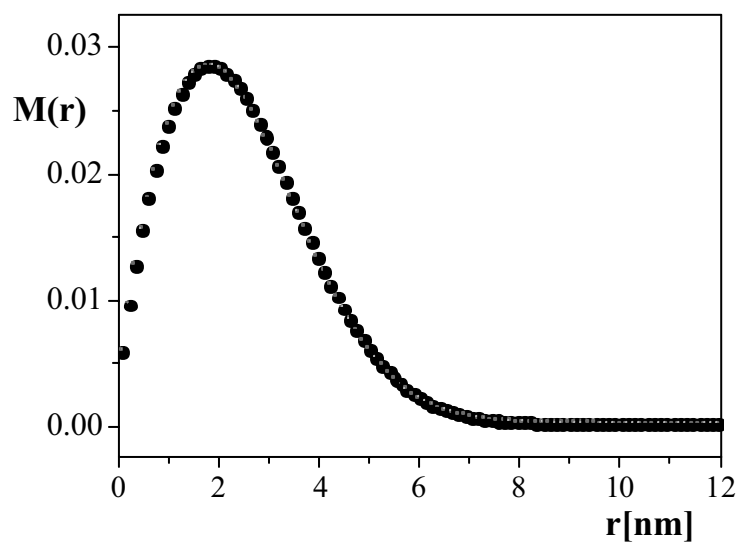
A 24. ábrán az általam előállított vizes közegű mágneses folyadék magnetit részecskéinek TEM képe látható.



24. ábra: Magnetit részecskék elektronmikroszkópos képe, a jelölt szakasz 0,15 μm

A TEM képek felhasználásával a magnetit (Fe_3O_4) részecskék átlagos átmérojét 10 nm-re becsültem.

Röntgenszórási kísérletek alapján meghatároztam a magnetit részecskék jellemzo méretét, méreteloszlását [26].



25. ábra: Vizes közegu mágneses folyadékban lévo magnetit (Fe_3O_4) részecskék méreteloszlása

A 25. ábrán látható röntgen szórasi görbe alapján megállapítottam, hogy az előállított mágneses folyadékban lévo magnetit részecskék jellemzo átméroje 4 nm.

A szerves közegu mágneses folyadék a Temesvári Politehnica Egyetemen készült. A toluolos közegu ferrofluid magnetit részecskéi 10 nm átmérojuek, szuperparamágneses tulajdonágúak.

4.2. Monodiszperz polisztirol (PS) és mágneses polisztirol (MPS) latexek jellemzése

4.2.1. Emulziós polimerizációval előállított PS és MPS latexek jellemzése

Emulziós polimerizációs technikával polisztirol és mágneses polisztirol latexet állítottam elő a 3.3.1. fejezetben ismertetett módon. A kapott nanorészecskék méretének meghatározását dinamikus fényszóródás méréssel végeztem szobahőmérsékleten.

A mérési eredmények kiértékelése során a Rayleigh szóráson alapuló formulákat használtam. Szabad translációs diffúziós mozgást végző részecskékről szórt fény intenzitásának idő (t) szerinti korrelációs függvénye a mért, a normalizált intenzitás korrelációs függvény $g^{(2)}(\tau)$:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \left(g^{(1)}(\tau)\right)^2 = 1 + \exp(-2D_T q^2 t) \quad (32.)$$

ahol $g^{(1)}(\tau)$ a normalizált térkorrelációs függvény, D_T a translációs diffúziós állandó, q a szórásvektor, mely a következő összefüggéssel számítható:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\Theta}{2} \quad (33.)$$

ahol λ_0 a besugárzó fény hullámhossza vákuumban, n a közeg törésmutatója, Θ a szórásszög. A hidrodinamikai sugár (R_H) a Stokes-Einstein egyenlet alapján számítható:

$$D_T = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R_H} \quad (34.)$$

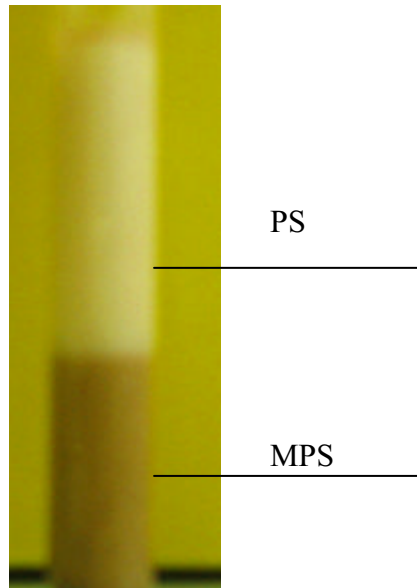
A szórt fény intenzitásának autókorrelációs függvényéből számoltam a részecskék átlagos hidrodinamikai sugarát és méreteloszlásának szélességét.

A dinamikus fényszórás mérésből kapott részecskeméret adatok az 1. táblázatban láthatóak.

Minta	Átméno
PS	100 ± 0,5 nm
MPS	120 ± 8 nm

1. táblázat: Dinamikus fényszóródás mérési eredményei polisztirol és mágneses polisztirol minták esetében

A méréseket szobahomérosékleten végeztem el. A PS minták közel monodiszperz méreteloszlást mutattak, ezen minták esetében a monodiszperz latexekre jellemzo irizálás jelensége is megfigyelhető volt.



26. ábra: Emulziós polimerizációval előállított MPS képe

MPS minták előállítása során magnetit részecskéket tartalmazó és nem tartalmazó gömbök keletkeztek [26. ábra], a rendszer két fázisra válik szét, a mágneses részecskéket tartalmazó és nem tartalmazó fázisra. A PS és MPS minták nehézkes szétválasztása, a mágneses részecskék ülepedése miatt kerestem az új, egyszerűbb, jobb hatásfokú miniemulziós eljárást.

4.2.2. Miniemulziós polimerizációval előállított PS és MPS latexek jellemzése

Miniemulziós polimerizációs technikával polisztirol és mágneses polisztirol latexet állítottam elő a 3.3.1. fejezetben ismertetett módon [95].

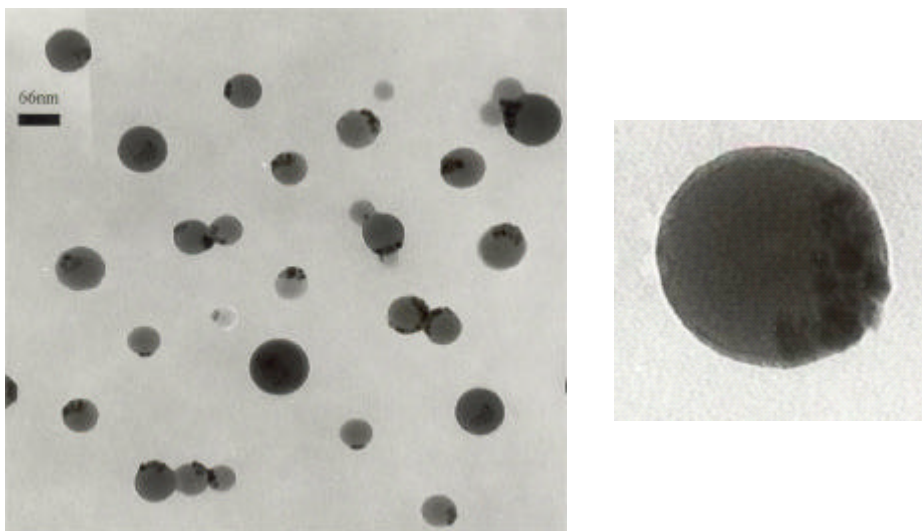
A monodiszperz kolloidokra jellemző az irizálást jelensége. Ezt a jelenséget figyeltem meg az általam miniemulziós polimerizációval előállított monodiszperz polisztirol latex esetén is [27. ábra].



27. ábra: Irrizáló monodiszperz polisztirol képe

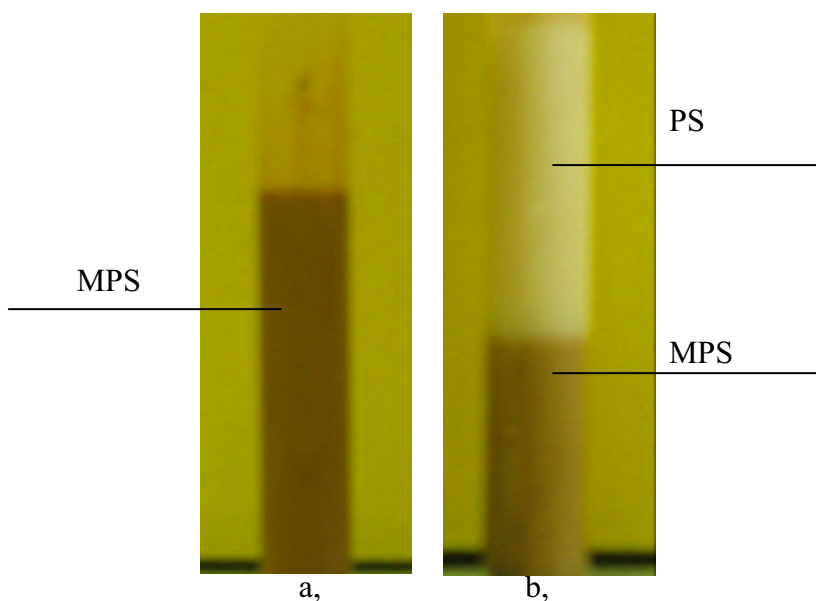
Miniemulziós technika során, a polimerizáció az emulziócseppekben megy végbe. Az ily módon előállított latexek részecskeméretét elsősorban az eredeti cseppméret határozza meg, nem a kinetikai paraméterek. A nanorészecskék előállításának kulcsfeltétele a kis emulziócsepp méret, ami a külső, intenzív mechanikai behatással érhető el. A cseppek összefolyását a tenzid-adalékkal (stabilizátor) akadályozhatjuk meg, míg a diffúziós degradációval szemben ko-stabilizátor adagolásával érhetünk el védelmet. Preparatív munkám során nagy gondot fordítottam a kiindulási emulzió formulálására, a megfelelő összetétel kiválasztásával, a diszpergálási idő, azaz, az ultrahangos kezelés idejének megválasztásával, valamint a stabilizátor / ko-stabilizátor megfelelő arányának beállításával elértem a kisméretű, stabil emulzió keletkezését.

A 28. ábrán az általam előállított MPS latexrol készült TEM felvétel látható. Az ábrán feketével jelölt szakasz 66 nm méretnek felel meg. A felvételen látható, hogy az előállítás során minden polisztirol részecske tartalmaz magnetit részecskéket.



28. ábra: MPS latex TEM képe, a jelölt szakasz 66nm. —

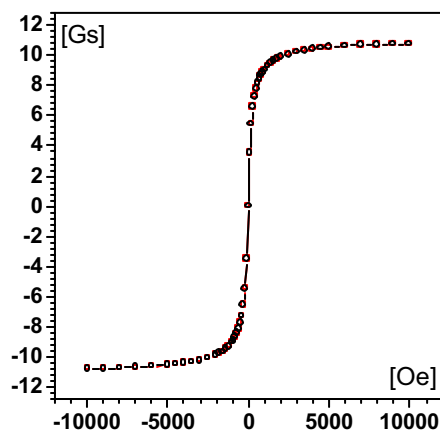
Az előállított MPS latexet összehasonlítva az emulziós polimerizáció során keletkezett mágneses polisztirol diszperzióval [29. ábra] megállapítottam, hogy míg az emulziós polimerizáció során mágneses részecskéket tartalmazó és nem tartalmazó gömbök keletkeztek, a rendszer két fázisra válik szét [29.b. ábra], mágneses részecskéket tartalmazó és nem tartalmazó fázisra, addig a miniemulziós polimerizációval minden PS gömböt sikerült megtölteni. A 29. a. ábrán látható, hogy miniemulziós polimerizáció alkalmazásával stabil kolloid diszperziót sikerült előállítanom.



29. ábra: a, miniemulziós polimerizációval előállított MPS latex, b, emulziós polimerizációval előállított MPS képe

Mágneses diszperziókkal szemben alapvető követelmény, hogy a részecskék megőrizzék a szuperparamágneses tulajdonságukat, azaz a mintát mágneses térbe helyezve mágnesesednek, de a mágneses tér megszűnté után, ezen tulajdonságuk megszűnik.

A 30. ábrán a miniemulziós polimerizációval előállított mágneses polisztirol latex mágneszettségi görbéje látható. A görbén a mágneses indukció mértékegysége [Oe], a télerőssége [Gs]. A mágneszettségi görbén nincs a ferromágneses anyagokra jellemző, a remanens mágneszettségből adódó hiszterézis, ami a részecskék monodomén szerkezetére utal. Ami azt jelenti, hogy a magnetit részecskék a polimerizáció során megőrizték szuperparamágneses tulajdonságukat.



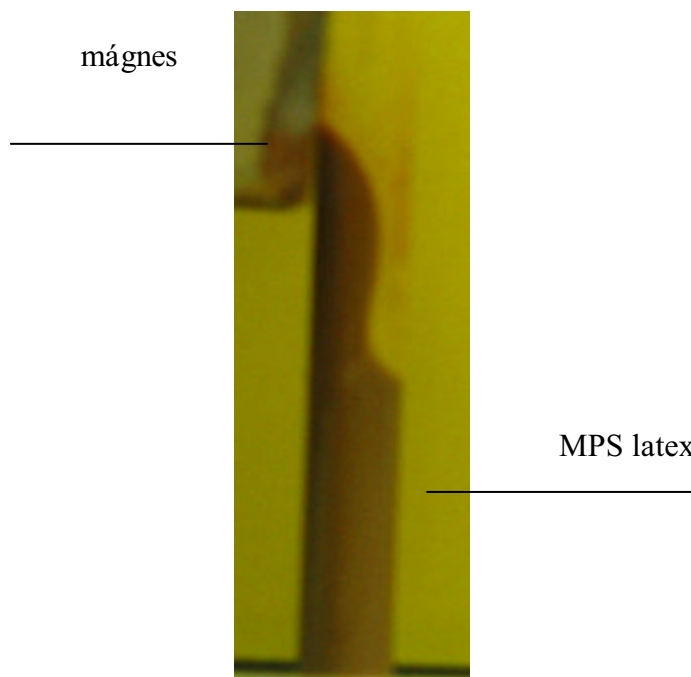
30. ábra: MPS latex mágneszettségi görbéje
Átváltás SI mértékegységekre: 1 G = 0,0001 T, 1 Oe = $10^3/4\pi$ A/m

A 2. táblázatban az MPS latexre vonatkozó mért és számított mágneszettségi adatok láthatóak, ahol s_s fajlagos telítési mágneszettség.

MPS latex mágneses telítettségi adatai	
Latex koncentráció (wt%)	2,95
Magnetit koncentráció ($m(\text{Fe}_3\text{O}_4) / m(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{styrene})$)	0,28
Mágneszettség (G)	10,74
$s_s(\text{emu/g})$	0,854
$s_s(\text{emu/g latex})$	29,66
$s_s(\text{emu/g magnetit})$	70,9

2. táblázat: MPS latex mágneszettségi adatai

Az általam előállított mágneses polisztirol latex stabil kolloid diszperzió, megfigyelhető, hogy a kolloid diszperzió egy mágnes segítségével mozgatható, a mágneses részecskék nem válnak ki a rendszerből. A 31. ábra egy mágneses polisztirol latex viselkedését mutatja inhomogén mágneses térben.



31. ábra: MPS latex képe inhomogén mágneses térben

A latexek részecskeméretét dinamikus fényszóródás méréssel határoztam meg. Munkám során különböző mennyiségű mágneses folyadékot tartalmazó mágneses polisztirolt állítottam elő. A fényszóródási eredményekből látható, hogy a részecskeméretet alig befolyásolja a hozzáadott ferrofluid mennyisége. Ez összhangban van az irodalmi részben már ismertetett mechanizmussal, hogy a miniemulziós polimerizáció alkalmazásakor a részecskeméretet elsősorban az emulzió formulázási körülményei befolyásolják.

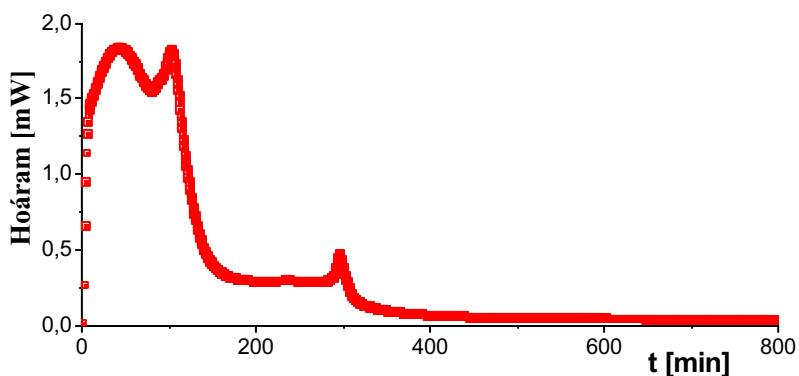
MINTA JELE	Magnetit koncentráció (m(Fe ₃ O ₄)/m(Fe ₃ O ₄)/sztírol)	Átmé- ro (nm)
PS	0	170 ± 0,8
MPS1	0,023	150 ± 1,2
MPS2	0,055	150 ± 0,9
MPS3	0,13	140 ± 1,2

3. táblázat: Dinamikus fényszóródás mérési eredményei MPS minták esetében

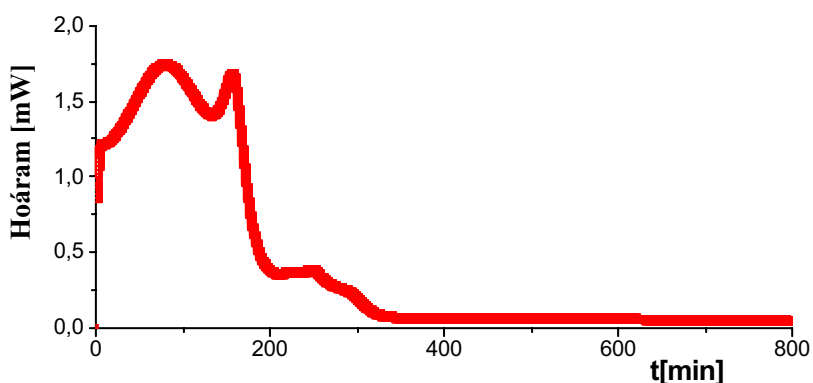
A PS és a különböző mennyiségű magnetitet tartalmazó MPS latexre vonatkozó eredmények a 3. táblázatban találhatóak.

A miniemulziós polimerizáció kinetikájának nyomon követéséhez mikrokalorimetriás méréseket végeztem. Vizsgáltam a polisztirol és a mágneses polisztirol előállítását során fellépő reakcióhőt MicroDSCIII (SETARAM) típusú kaloriméterben.

A miniemulziót a kísérleti részben leírtak szerint készítettem el. Az ultrahangos kezelés után helyeztem a mintákat a DSC cellába, a hőmérsékletet a polimerizáció hőfokára állítottam be. Referencia mintaként Millipore ioncserélt vizet használtam minden esetben. A mérési eredmények a polisztirol latex esetében a 32. ábrán mágneses polisztirol esetében a 33. ábrán láthatóak.

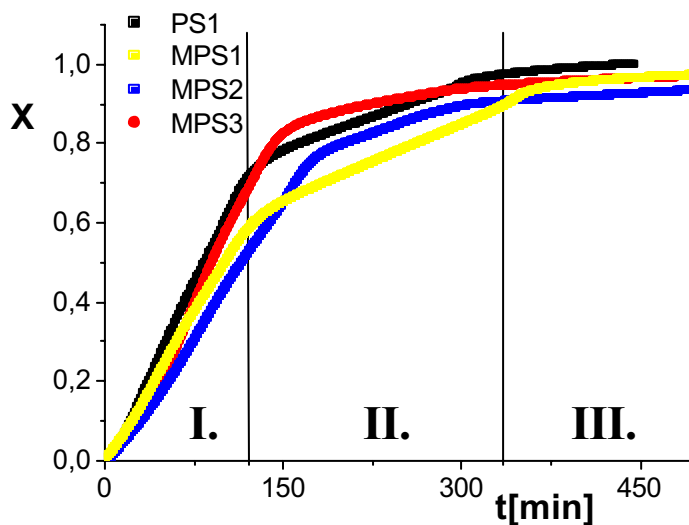


32. ábra: Polisztirol miniemulziós polimerizációjának nyomon követése pásztázó mikrokaloriméterrel



33. ábra: Mágneses polisztirol polimerizációjának nyomon követése pásztázó mikrokaloriméterrel

Integrálva a mért reakcióhot, a konverzió számítható. A 34. ábrán ábrázoltam a számított konverziót (X).



34. ábra: Konverzió az idő függésében a polisztirol és mágneses polisztirol latex előállításakor miniemulziós polimerizációt alkalmazva

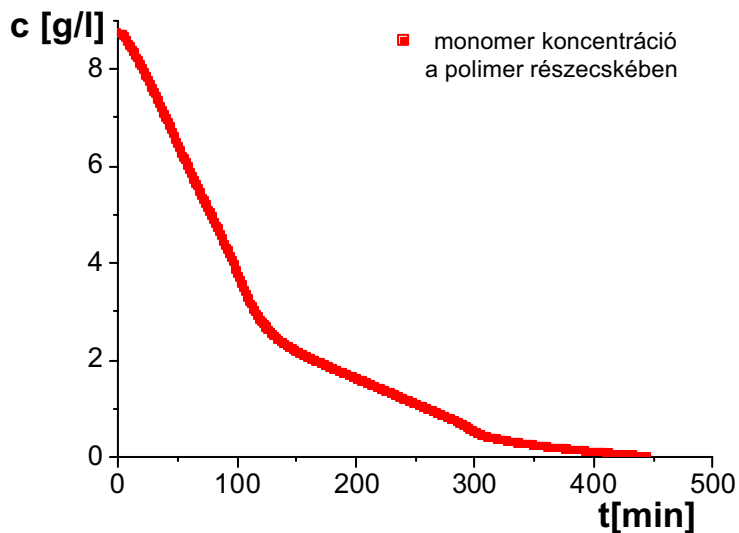
Összehasonlítva a 34. ábrát az emulziós polimerizáció esetén fellépő konverzió változással az idő függvényében (1.6.1. fejezet; 17. ábra), látható, hogy a miniemulziós polimerizáció esetén a polimerizáció indításakor az összes aktív centrum jelen van, azt igazolja a görbe első, meredeken induló szakasza. 80 % konverzióig, amikor az aktív centrumok száma lecsökken, a görbe meredeksége csökken, végül telítésbe megy a polimerizáció végén. Ezzel szemben az emulziós polimerizáció esetén, az első lépcsőnél csak a micellák iniciálása kezdődik meg, a második szakaszban indul a polimerizáció, amely állandó sebességgel folyik addig, amíg az emulzió cseppekben tárolt monomer el nem fogy, amit a görbe exponenciális csökkenése mutat.

Mágneses polisztirol mikrokalorimetriás mérése során megállapítottam, hogy a görbék alakja, lefutása a mágneses folyadékot nem tartalmazó polisztirol latex reakcióhőidő, valamint konverzió-idő görbéivel azonos jellegű, azaz a ferrofluid jelenléte a polimerizáció folyamatát, kinetikáját lényegében nem befolyásolja, a mechanizmus mind a két esetben azonos.

Landfester és munkatársai [112] által megadott 35. összefüggést felhasználva számítottam a monomer koncentráció változását a reakcióidő függvényében.

$$C_{M0} = \frac{\frac{1-X}{M_0}}{\frac{(1-X)}{\rho_m} + \frac{X}{\rho_p}} \quad (35.)$$

ahol C_{M0} : monomer koncentrációja, X : konverzió, M_0 : a monomer relatív molekulatömege, ρ_m : monomer sűrűsége, ρ_p : polimer sűrűsége. A polimer sűrűségét piknométerrel határoztam meg.



35. ábra: Monomer koncentráció változása a polimer részecskékben miniemulziós polimerizáció során

Megállapítottam, hogy a polimerizáció során a monomer koncentrációjának csökkenése a kezdeti szakaszban gyors, a 80%-os konverzió után a monomer fogyás is lelassul.

4.2.3. Gyöngypolimerizációs technikával előállított PS és MPS latexek jellemzése

Gyöngypolimerizációs technikával is állítottam elő polisztirolt, illetve mágneses részecskéket tartalmazó polisztirolt. A mágneses polisztirol átmérete 920 nm volt.

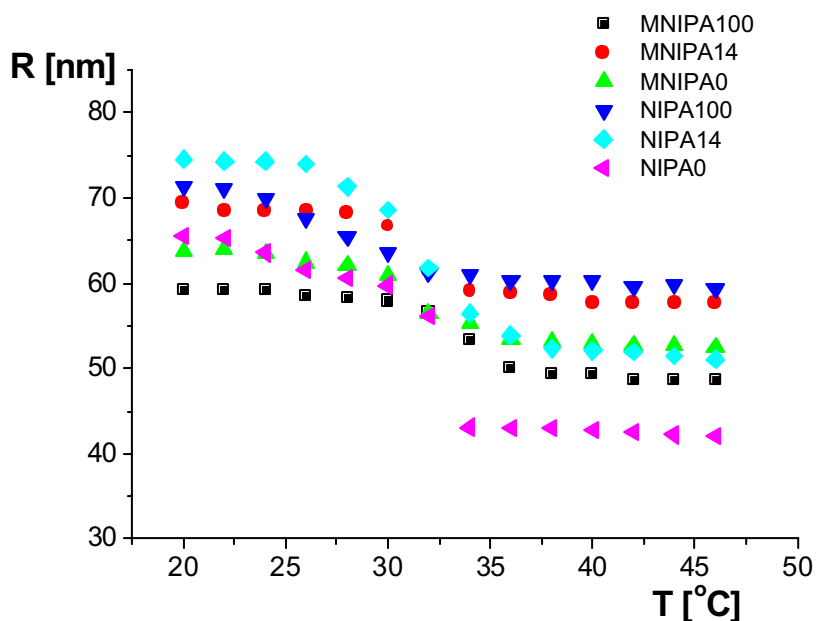
A gyöngypolimerizációs technikával előállított polisztirol és mágneses polisztirol részecskéinek mérete mikrométer nagyságrendű, tehát jóval nagyobbak, mint az emulziós és miniemulziós polimerizációval előállított minták részecskéi.

A gyöngypolimerizációval készített minták esetén minden polisztirol gömböt sikerült megőltötenem, de nagy részecskeméretük miatt a diszperziók nem stabilak, ülepednek.

4.3. Környezeti paraméterekre érzékeny monodiszperz latexek jellemzése, fizikai kémiai tulajdonságainak vizsgálata

4.3.1. Homérsékletérzékeny PNIPAAm és MPNIPAAm latexek előállítása és jellemzése

Különböző térhálósági fokú homérsékletérzékeny poli (N-izopropil-akrilamid) és mágneses poli(N-izopropil-akrilamid) latexet állítottam elő *inverz miniemulziós polimerizációval*. A térhálósító nélküli, a 14-es, 100-as térhálósági fokkal rendelkező PNIPAAm és MPNIPAAm részecskeméretét dinamikus fényszóródás méréssel határoztam meg különböző homérségeken 20 °C és 45 °C között. A mért értékeket a 36. ábrán ábrázoltam.

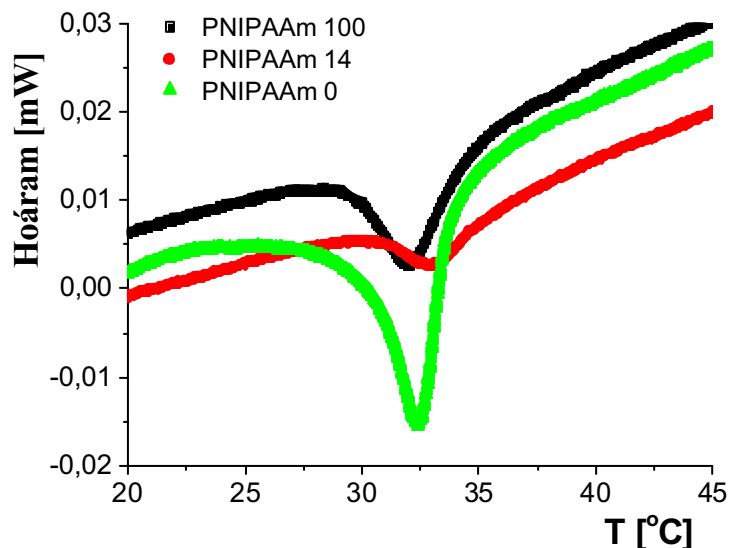


36. ábra: PNIPAAm és MPNIPAAm részecskék homérséklet függése

A mérési eredményekből megállapítható, hogy sem a térhálósági fok, sem a mágneses részecskék jelenléte a géllátszás jellegét nem befolyásolja, a fázisátalakulási homérséklet a vizsgált minták esetében 32 és 33 °C között volt.

A kollapszus mértéke viszont mind a térhálósági fok növekedésével, mind a mágneses részecskék jelenlétében csökken.

DSC módszerrel meghatároztam a PNIPAAm latexek fázisátalakulási hőmérsékletét. Mérési eredményeimet a 37. ábrán mutatom be.



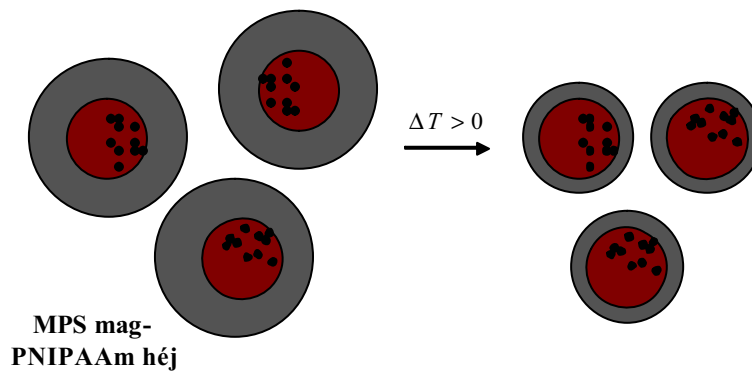
37.ábra: Miniemulziós polimerizációval előállított PNIPAAm latex fázisátalakulási hőmérsékletének meghatározása DSC módszerrel

A DSC módszerrel meghatározott PNIPAAm latex fázisátalakulási hőmérséklete $\approx 32,5 \pm 0,5$ °C, ami jó egyezést mutat a DLS méréseim során kapott értékkel. A PNIPAAm latex fázisátalakulása minden esetben endoterm folyamat.

4.3.2. Hőmérsékletérzékeny MPS/PNIPAAm latex jellemzése

Az előzőleg miniemulziós polimerizációval előállított mágneses polisztirol latexet hőmérsékletérzékeny PNIPAAm réteggel vontam be mag-héj (core-shell) polimerizáció alkalmazásával [11,13].

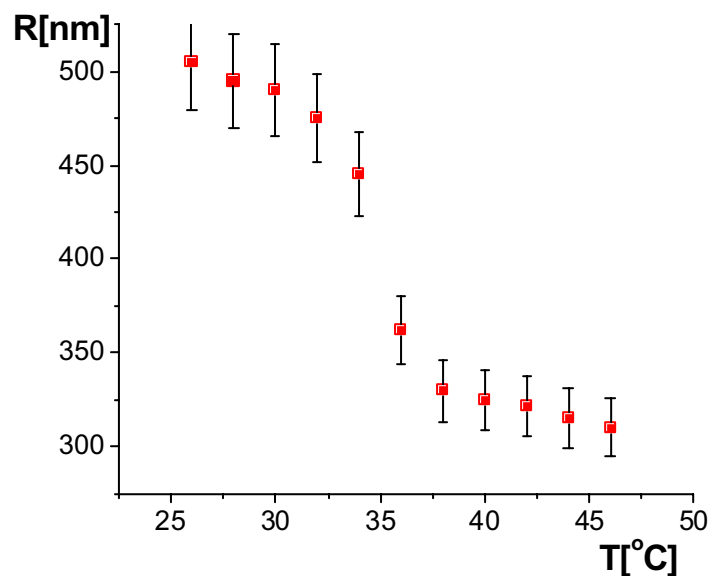
A 38. ábrán az előállított hőmérsékletérzékeny PNIPAAm héjjal rendelkező mágneses polisztirol részecske hőmérsékletemeléskor bekövetkező térfogatváltozásának sematikus ábrája látható.



38. ábra: MPS/PNIPAAm latex homérőmérsékletemelés hatására bekövetkezo kollapszusa

PNIPAAm gél fázisátalakulása során a hidrofób kölcsönhatások érvényesülnek. A fázisátalakulási homérőmérséklet alatt ($T < LCST$) a hidrofil amidcsoportok és a vízmolekulák között H-híd kötés létesül. Homérőmérsékletemelés hatására ($T > 34^{\circ}C = LCST$) a gél térfogata jelentos mértékben csökken, a H-híd kötések felbomlanak [113]. A homérőmérséklet csökkentésével a folyamat visszafordítható, a gél duzzad. Vízmolekulák a szomszédos hidrofób polimer láncokban irányítottan helyezkednek el (H-híd kötés), homérőmérsékletemelés hatására a térháló 'kipréseli' magából a vízmolekulákat, a duzzadás során pedig vízmolekulák visszadiffundálnak a térhálóba. A jelenség alapja a vizoldható polimerekben a hidrofil/hidrofób arány (HPL/HPB) megváltozása a homérőmérsékletváltozás hatására.

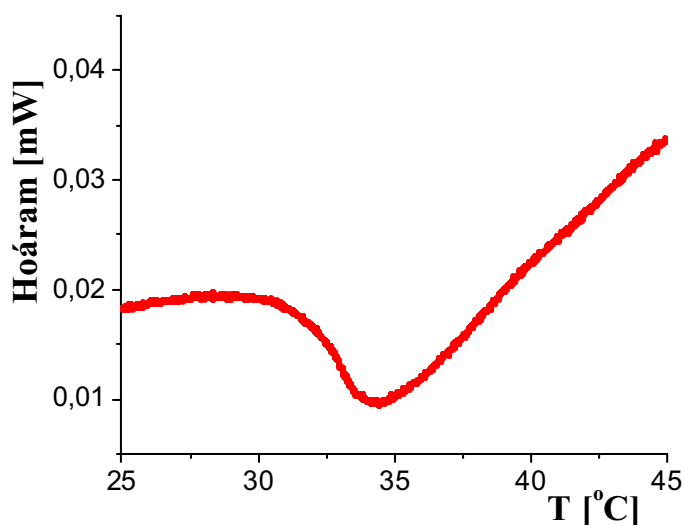
Az eloállított homérőmérsékletérőzékeny latexek részecskeméretének a homérőmérséklettel való változását dinamikus fényszóródás méréssel határoztam meg. A mérési eredmények a 39. ábrán láthatóak.



39. ábra: MPS-PNIPAAm latex részecskeméretének homérőmérsékletfüggése DLS mérések alapján

Megállapítottam, hogy az általam előállított hőmérsékletérzékeny MPS/PNIPAAm latex dinamikus fényszóródással meghatározott fázisátalakulási hőmérséklete $34 \pm 0,5$ °C, a hőmérsékletemelésével a gélgömbök térfogata csökkent.

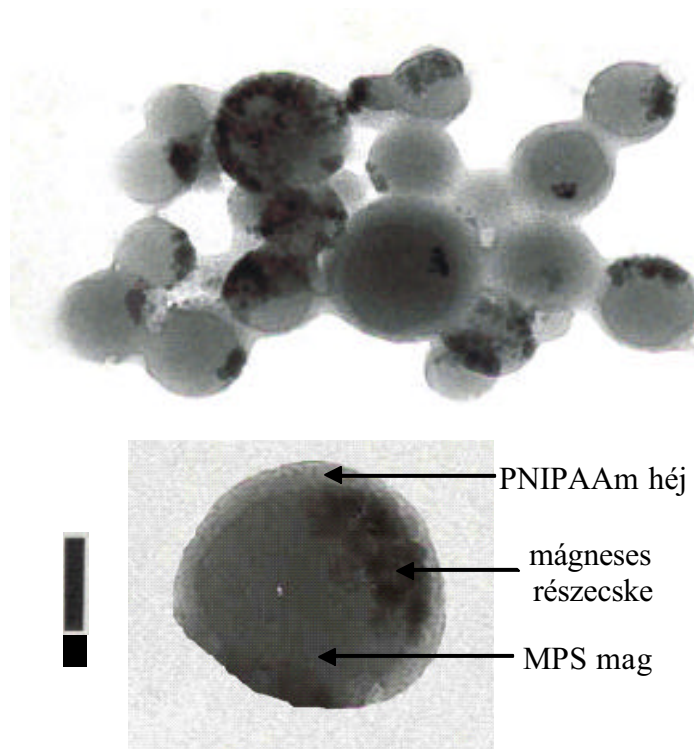
MPS/PNIPAAm latexek fázisátalakulási hőmérsékletét mikrokalorimetriás méréssel is meghatároztam. A mérési eredmény a 40. ábrán látható.



40. ábra: MPS/PNIPAAm latexek hőmérsékletfüggésének vizsgálata DSC méréssel

Az MPS/PNIPAAm latex részecskéinek mikrokalorimetriás mérési módszerrel meghatározott fázisátalakulási hőmérséklete $34,6 \pm 0,2$ °C, ami jól megközelíti az irodalomban leírt, tiszta PNIPAAm gél esetében mért $34,1$ °C-os fázisátalakulási hőmérséklettel [112]. A fázisátalakulási entalpia értékét $0,9099$ J/g-nak mértem.

A 41. ábrán az előállított hőmérsékletérzékeny PNIPAAm héjjal rendelkező mágneses polisztirol részecske TEM képe látható szobahőmérsékleten. Megfigyelhető a polisztirol részecske felszínén kialakított PNIPAAm héj. A TEM felvétel készítése során a mintát beszárítottam, így a réteg vastagsága kisebb, mint a valódi rétegvastagság.

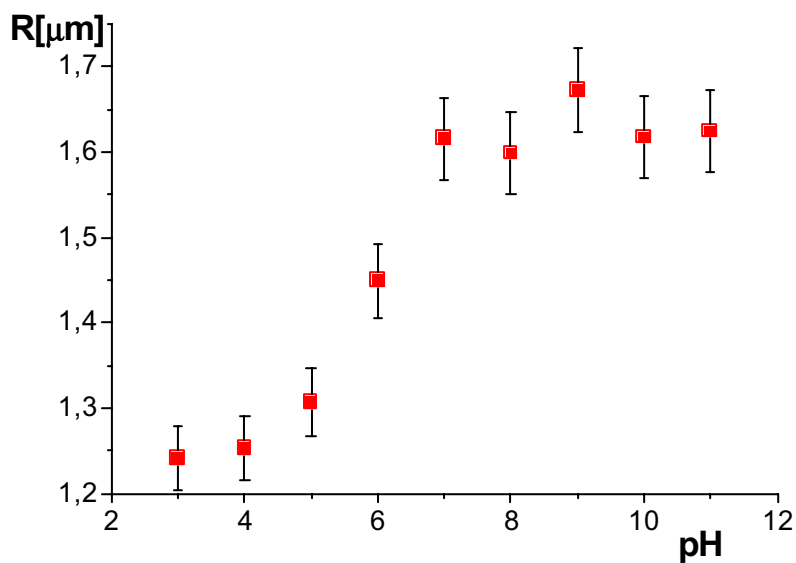


41. ábra: Homérsékletérzékeny MPS/PNIPAAm TEM képe

4.3.3. pH-érzékeny MPS/PAs latex jellemzése

Az elozoleg miniemulziós polimerizációval eloállított mágneses polisztirol latexet vontam be pH-érzékeny PAs réteggel mag-héj (core-shell) polimerizáció alkalmazásával.

Az eloállított pH-érzékeny latexek részecskeméretét is dinamikus fényszóródás méréssel határozta meg szobahomérsékleten. Mérési eredményeim a 42. ábrán láthatóak.



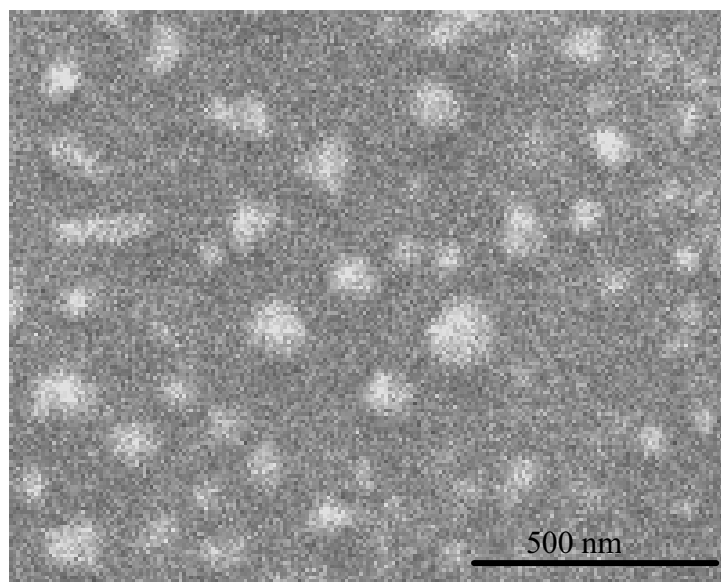
42. ábra: MPS/PAs latex részecskék átlagos méretének pH-függése DLS mérések alapján

A poliakrilsav egy pH-érzékeny polielektrolit, savas kémhatású oldatban a disszociáció visszaszorulása miatt a részecskék mérete jelentős mértékben csökken.

A pH-érzékeny MPS/PAs latex részecske mérete függ a közeg pH értékétől, lúgos kémhatású oldatban pH=11 a részecske sugara 1,65 μm . Savas kémhatású oldatban méret csökkenést tapasztaltam, az átlagos sugár 1,25 μm .

4.3.4. Fény- és hőmérsékletérzékeny P(NIPAAm-ko-SP) latex jellemzése

Fény- és hőmérsékletérzékeny P(NIPAAm-ko-SP) stabil, kolloid diszperziót állítottam elő miniemulziós polimerizáció alkalmazásával. Az előállított P(NIPAAm-ko-SP) latex SEM képe a 43. ábrán látható.



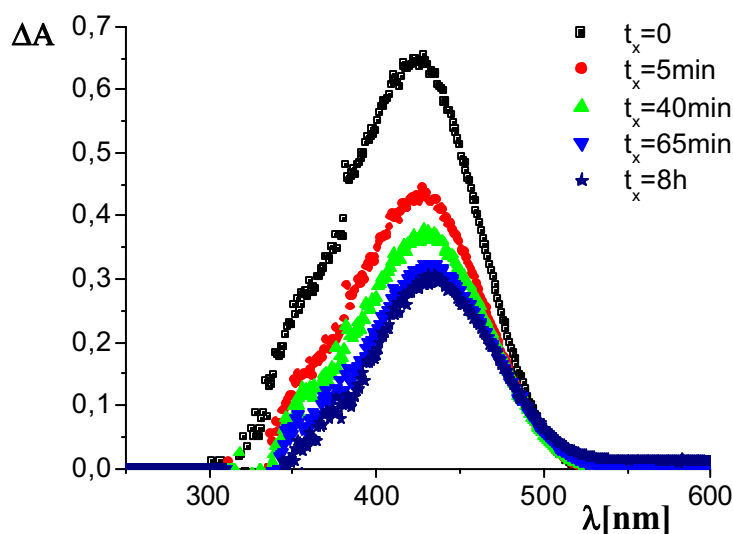
43. ábra: Fény- és hőmérsékletérzékeny P(NIPAAm-ko-SP) latex SEM képe

A P(NIPAAm-ko-SP) kopolimer fény- és hőmérsékletérzékeny kopolimer, fényérzékenységét a spirobenzopirán okozza.

A PNIPAAm láncokhoz kötött SP gyuru záródása fény hatására következik be (13.ábra), ami a minta sárga színének megszűnéséhez, elszíntelenedéséhez vezet. A lánczáródás a hidrofil/hidrofób arány (HPL/HPB) megváltozásához vezet, melynek hatására a PNIPAAm elsorendű fázisátalakulása következik be, a hőmérséklet változtatására bekövetkező elsorendű fázisátalakuláshoz hasonlóan. Sötétben a gyuruk felnyílnak, a minta ismét élénk sárga színű lesz.

Az előállított minták fényérzékenységét HBO 200 típusú 200 W-os nagynyomású higany goz lámpa és Agilent 8453 típusú spektrofotométer segítségével vizsgáltam. A mintákat BG 12 szuro alkalmazásával 436 nm hullámhosszúságú fénnel világítottam meg 1 percig. A gyuru záródás-nyílás idobeli lefolyásának vizsgálata céljából izoterm körülmények között mértem a minták abszorbancia változását. A mérést 1 cm-es üveg küvettában végeztem.

A P(NIPAAm-ko-SP) latex abszorbanciájának értékét bevilágítás előtt és után is meghatároztam. A visszaalakulás mértékének megállapítása érdekében eltéro idoközönként vizsgáltam a protonálódás során fellépo abszorbancia változást. A 44. ábrán a szemléletesség kedvéért a mért abszorbanciák különbségét ábrázoltam a hullámhossz függvényében. ΔA a t_0 és t_x idokban mért abszorbancia különbsége. A fekete görbe a megvilágítás előtt és után mért abszorbanciák különbségét mutatja, míg teljes visszaalakulás esetén nincsen abszorbancia különbség.



44. ábra: Fény-és homérsékletérzékeny P(NIPAAm-ko-SP) latex izoterm körülmények között fény hatására bekövetkezo abszorbancia változása

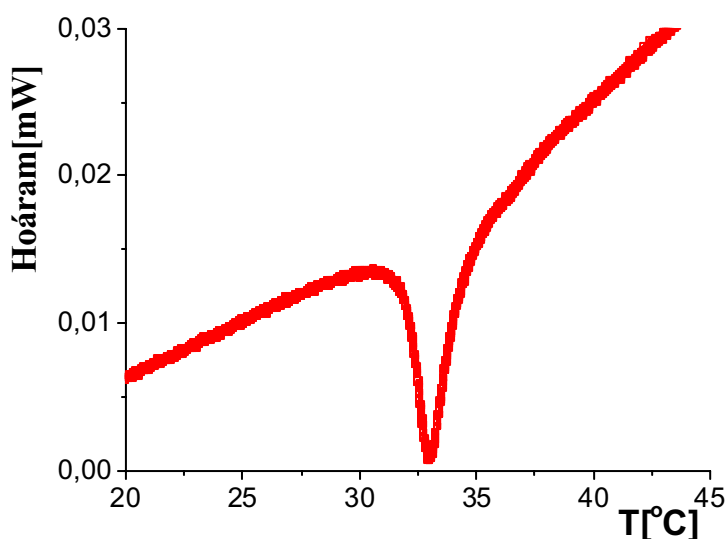
A fény hatására bekövetkezo gyuruzáródása pillanatszeruen végbemegy, sötétben a gyuru záródásának folyamata azonban több napig eltart.

A fény- és homérsékletérzékeny P(NIPAAm-ko-SP) latex részecskeméretét protonált és deprotonált állapotban dinamikus fényszóródás méréssel határoztam meg szobahomérsékleten.

Megállapítottam, hogy izoterm körülmények között a fény- és hőmérsékletérzékeny P(NIPAAm-ko-SP) latex részecske átméroe megvilágítás előtt 300 ± 20 nm, a megvilágítás után 175 ± 15 nm. A fény hatására bekövetkezo elsorendu fázisátalakulás során a méretcsökkenés 42% -os volt.

A fény- és hőmérsékletérzékeny P(NIPAAm-ko-SP) latex fázisátalakulási hőmérsékletét mikroklorimetriás méréssel határozta meg. A mérési eredményeket a 45. ábrán mutatom meg.

A P(NIPAAm-ko-SP) latex endoterm csúcsa jól definiált, tiszta, éles. A fázisátalakulási hőmérséklet $33,0 \pm 0,1$ °C, mely mért érték jó egyezést mutat a PNIPAAm latexek fázisátalakulási hőmérsékletével.



45. ábra: Fény- és hőmérsékletérzékeny P(NIPAA m-ko-SP) latex fázisátalakulási hőmérsékletének vizsgálata DSC módszerrel

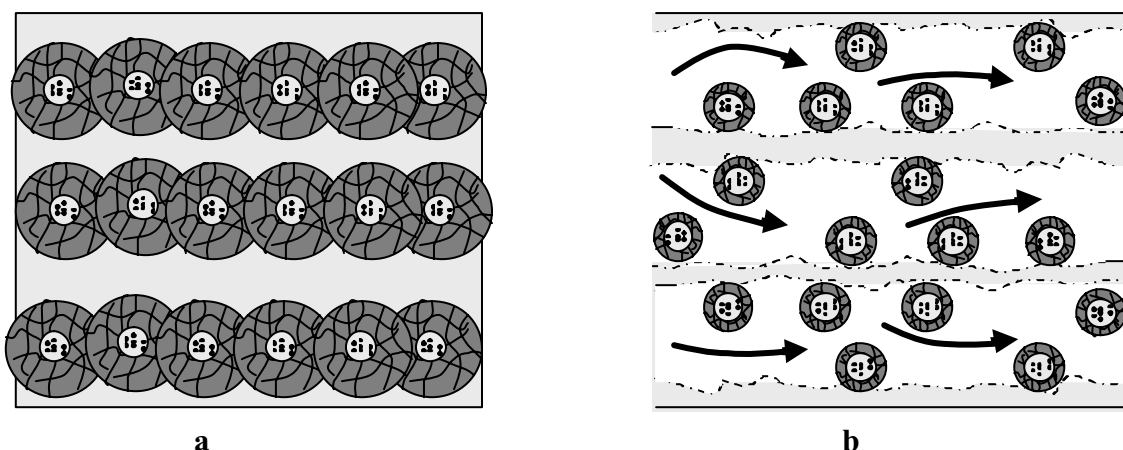
4.4. Környezeti paraméterekre érzékeny nyitó/záró mechanizmussal rendelkező, változtatható permeabilitású membránok jellemzése, fizikai kémiai tulajdonságainak vizsgálata

4.4.1.1. Kontrolálható nyitó-záró mechanizmussal rendelkező homérsékletérzékeny MPS/PNIPAAm latexet tartalmazó poli(vinil-alkohol) membrán fizikai kémiai tulajdonságainak, permeabilitásának vizsgálata

MPS/PNIPAAm latexet tartalmazó poli(vinil-alkohol) membránt állítottam elő a 3.4.1. fejezetben ismertett módon.

A core-shell polimerizációval előállított MPS-PNIPAAm latex homérséklet-érzékenysége a PNIPAAm héj rétegnek köszönhető, míg a belső polisztirol mag mágneses tulajdonsága miatt a részecskék mágneses térben láncszerű aggregátumokat képeznek az inert polimermátrixban [13,115].

A PNIPAAm fázisátalakulási homérséklete alatt ($T_c \sim 34^\circ\text{C}$) a részecskék teljes egészében kitöltik a PVA térhálóban rendelkezésükre álló teret. Ezt szemlélteti a 46.a. ábrán. A homérsékletet a PNIPAAm fázisátalakulási homérséklete fölé emelve, a homérsékletérzékeny részecskék mérete lecsökken, az aggregátumokból kialakult csatornák átjárhatóvá válnak. A jelenség a 46.b. ábrán látható. A homérsékletet 32°C alá csökkentve a részecskék visszanyerik eredeti méretüket, tehát a folyamat megfordítható.

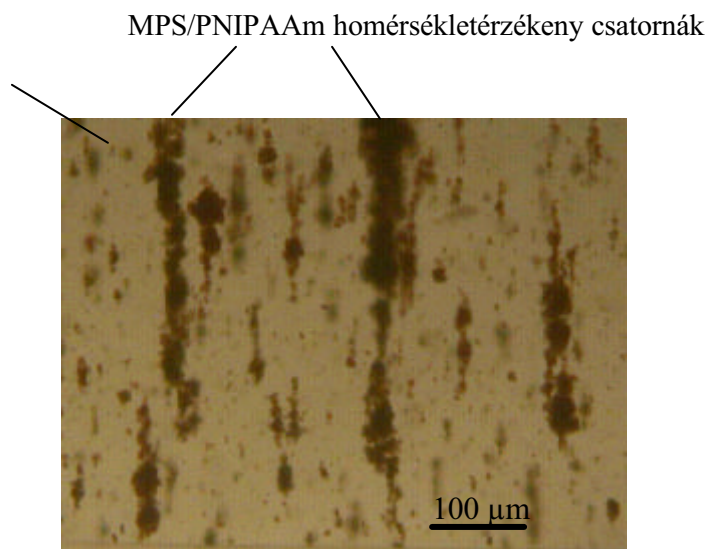


46. ábra: Homérsékletérzékeny nyitó-záró mechanizmussal rendelkező változtatható permeabilitású membrán állapotai:

a, $T < T_c$, a csatornák nem átjárhatóak

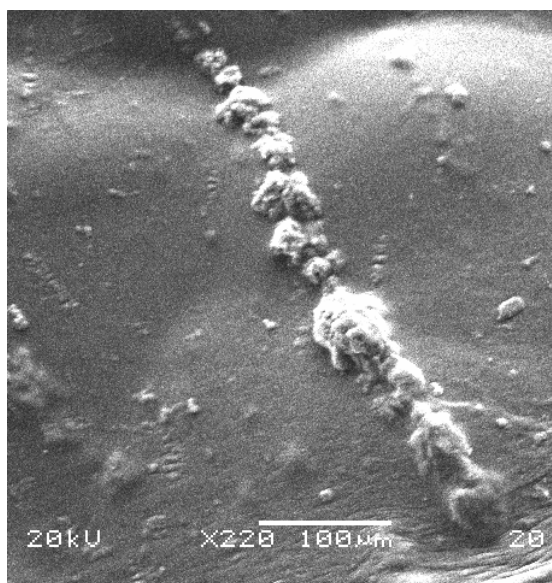
b, $T > T_c$, a csatornák átjárhatóak

Az előállított membránokból mikrotomos kés segítségével 0,1 mm vastagságú metszeteket vágtam. A metszetek optikai mikroszkópos képe a 47. ábrán látható.



47. ábra: Homérsékletérzékeny membrán metszetének optikai mikroszkópos vizsgálata

A homérsékletérzékeny membrán metszetének SEM képe a 48. ábrán látható.

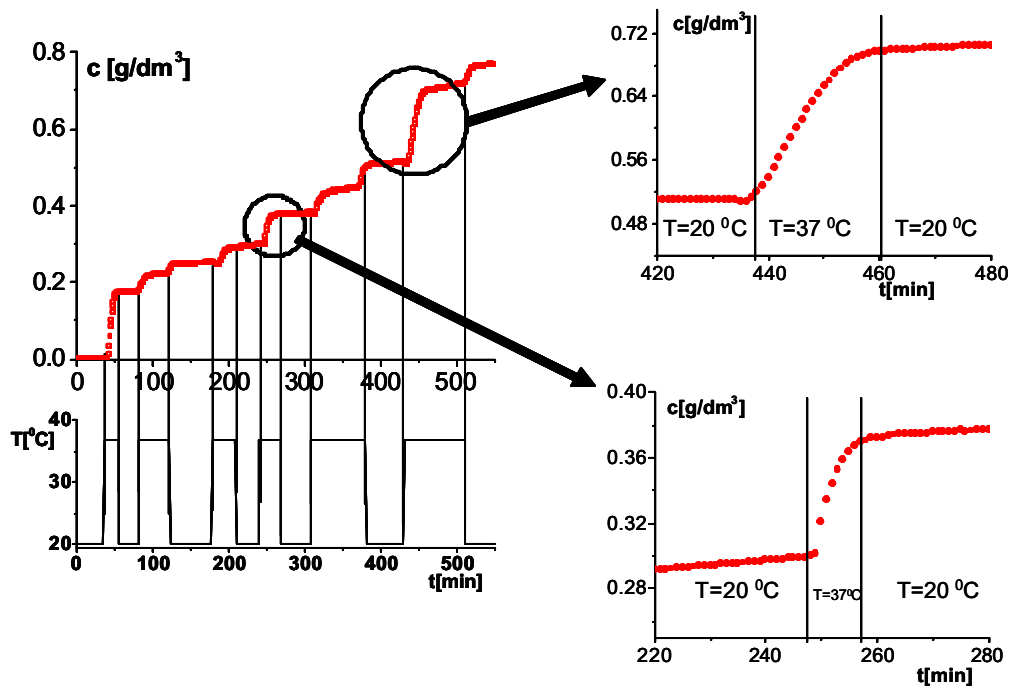


48. ábra: Homérsékletérzékeny membrán metszetének SEM képe

Az optikai mikroszkóppal és a SEM-el készített képek alapján a kialakított csatornák mérete 5-10 μm -re becsültem. A felvét elkészítés során a mintát beszárítottam, a csatornák valódi mérete valószínűleg ennél nagyobb.

Az előállított hőmérsékletérzékeny membránokon keresztül történő anyagtranszportot UV-Vis spektrofotométerrel követtem.

A membrán működési mechanizmusát a 49. ábra segítségével mutatom be, mely ábrán a 20 g/l kiindulási töménységű marhaszérum albumin (MSA) oldatból a fehérje membránon keresztüli anyagtranszportja látható.

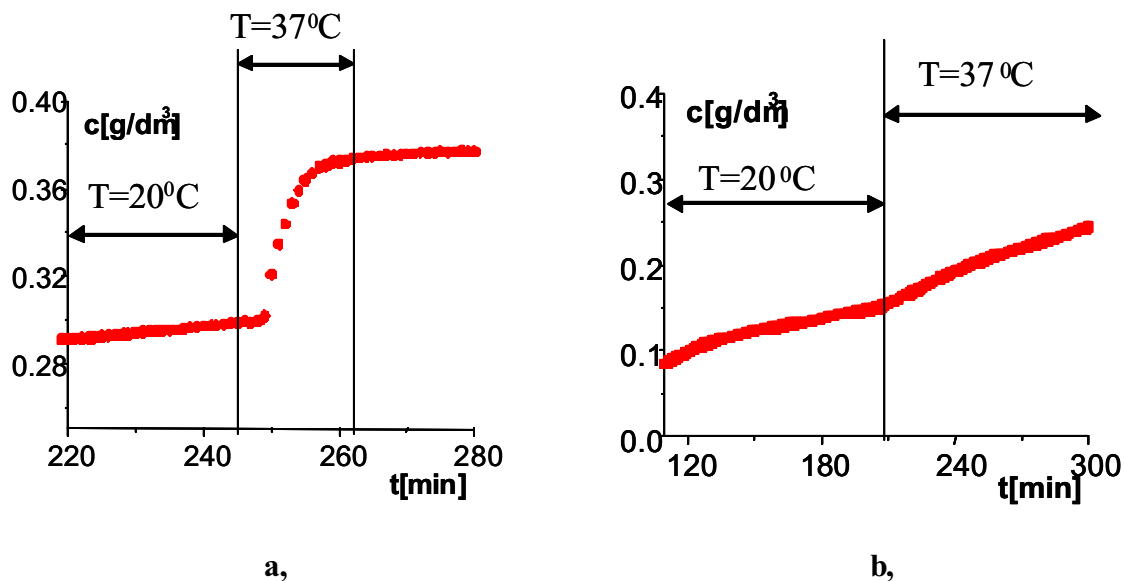


49. ábra: MSA fehérje (20 g/l) anyagtranszportja a hőmérsékletérzékeny membránon keresztül

A 49. ábrán látható, hogy $T=20$ °C-on azaz a PNIPAAm fázisátalakulási hőmérséklete alatt a részecskék teljesen kitöltik a rendelkezésükre álló teret, nem jutnak át a fehérje molekulák a membrán pórusain, míg hőmérsékletet a PNIPAAm fázisátalakulási hőmérséklete fölé emelve a hőmérsékletérzékeny mágneses részecskék kollapszusa miatt a molekulák számára a membrán átjárhatóvá válik, és megindul az anyagtranszport. A nyitó-záró mechanizmus egymás után többször is megismételhető, tehát ha a mintát ismét szobahőmérsékletre hűtöm, a csatornák bezáródnak, megakadályozva a molekulák áthaladását a csatornákon.

4.4.1.2. Homérsékletérzékeny membrán és latexet nem tartalmazó PVA membrán permeabilitásának összehasonlító vizsgálata

A 49. ábrán látható mérési eredményeimet hasonlítottam össze üres, latexet nem tartalmazó PVA membránon keresztüli anyagtranszport vizsgálattal. PVA membrán esetében is a 20 g/l kiindulási koncentrációjú MSA fehérje oldat koncentráció változását követtem nyomon. Mérési eredményeim az 50. ábrán láthatóak.



50. ábra: a, MPS/PNIPA latexet tartalmazó homérsékletérzékeny membránon b, PVA membránon keresztüli anyagtranszport összehasonlító vizsgálata

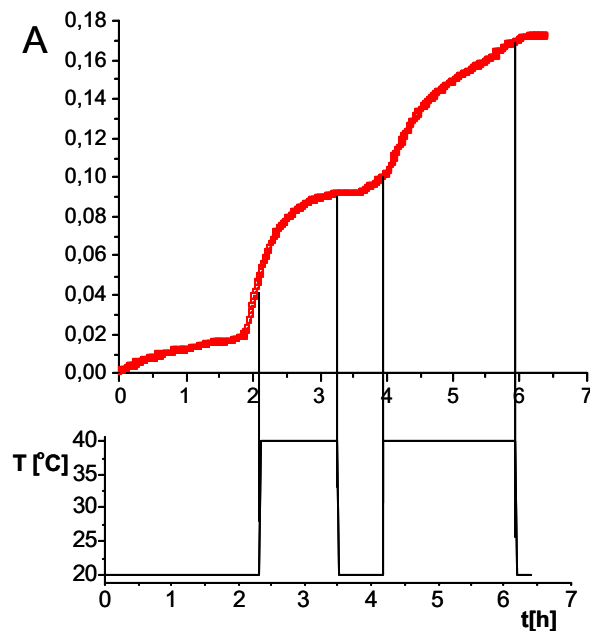
Míg a MPS/PNIPAAm latexet tartalmazó homérsékletérzékeny membrán nyitó-záró mechanizmussal rendelkezik, a homérséklet változtatásával szabályozni tudom a membrán áteresztőképességét, a latexet nem tartalmazó PVA membrán esetében az anyagtranszport folyamatos, a homérséklet emelésekor nem mutatkozik ugrásszerű permeabilitás változás.

4.4.1.3. Homérsékletérzékeny membrán permeabilitásának vizsgálata a membrán vastagságának függvényében

Vizsgáltam, milyen mértékben befolyásolja a membrán áteresztőképességét a membrán vastagsága, ezért 0,75 mm, 1,0 mm, és 1,5 mm vastagságú membránokat állítottam elő. Az összehasonlító mérésekhez minden esetben a latex tartalom 39 V/V%

volt. Méréseim során 30 g/l MSA oldatok membránon keresztüli anyagtranszportját követtem nyomon. Mérési eredményeket az 51.-53. ábrákon mutatom be.

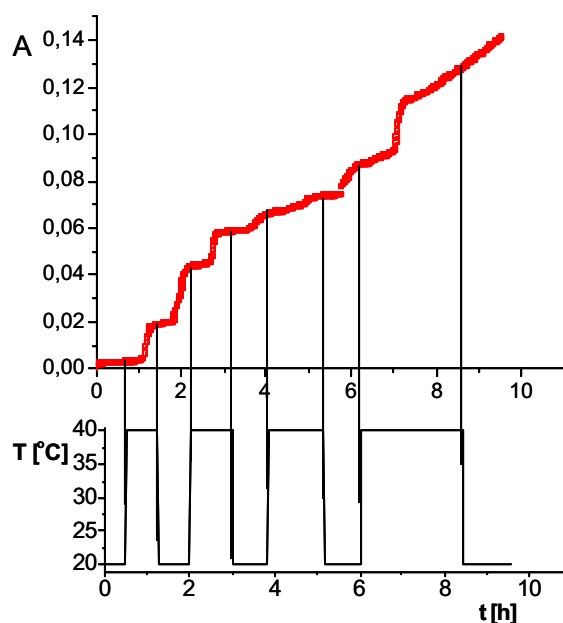
Az 51. ábrán a 1,5 mm vastagságú membrán permeabilitásának vizsgálata látható.



51.ábra: 30 g/l MSA oldat anyagtranszportja 1,5 mm vastagságú membránon keresztül

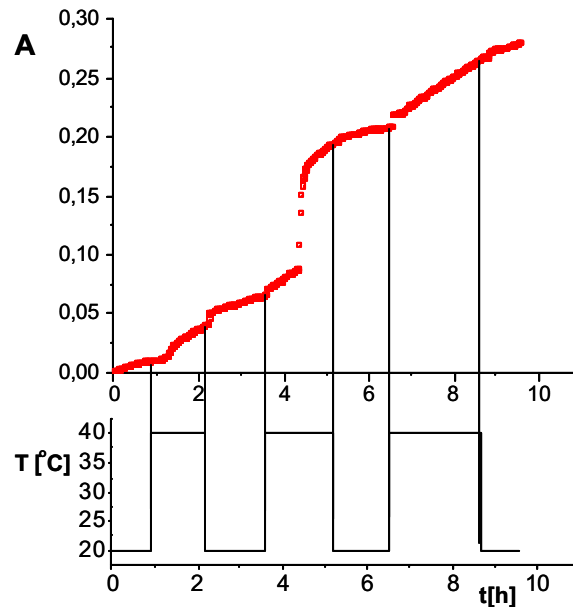
Megállapítottam, hogy az 1,5 mm vastagságú hőmérsékletérzékeny membrán esetében a nyitó-záró mechanizmus a hőmérséklet változtatásával szabályozható.

Az 52. ábrán az 1mm vastagságú hőmérsékletérzékeny membrán átteresztőképességének vizsgálatát mutatom be.



52.ábra: 30 g/l MSA oldat anyagtranszportja 1 mm vastagságú membránon keresztül

Az 1 mm vastag membrán esetében a nyitó-záró mechanizmus működik, de nem kontrollálható mértékben, például a 6-8 óra közötti felfutési szakaszban jelentkezik hirtelen átteresztoképesség változása.



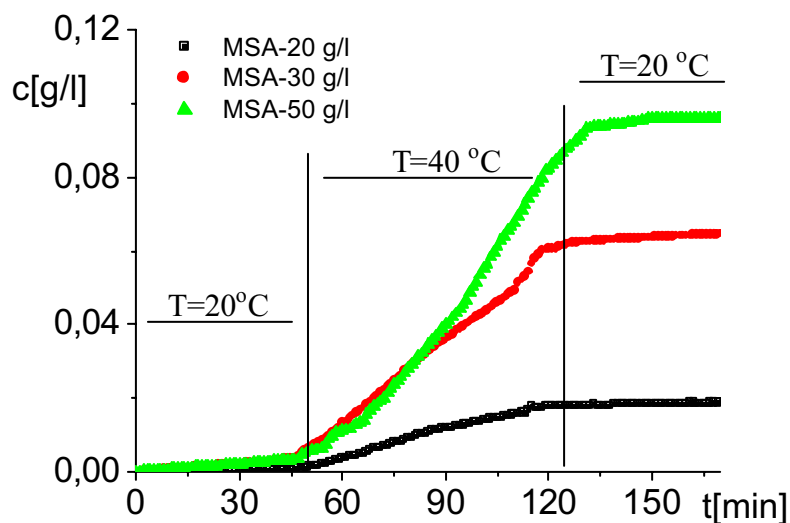
53. ábra: 30 g/l MSA oldat anyagtranszportja 0,75 mm vastagságú membránon keresztül

A 0,7 mm vastag membrán átteresztoképességét a környezet hőmérsékletének változtatásával még kevésbé tudom szabályozni a membrán permeabilitását, mint az 1 mm vastagságú membrán esetében.

Összegezve az 51-53. ábrákat megállapítottam, hogy a 1,5 mm vastagságú membrán esetében értem el megfelelő mértéku anyagtranszport. A további kísérleteimnél csak ezen membrán anyagtranszportját követtem nyomon.

4.4.1.4. Hőmérsékletérzékeny membrán permeabilitásának vizsgálata különböző koncentrációjú tesztoldattal

Az MSA fehérje tesztoldat koncentrációjának változtatásával végeztem összehasonlító méréseket 1,5 mm vastagságú, 39 V/V% latextartalmú hőmérsékletérzékeny membránon.



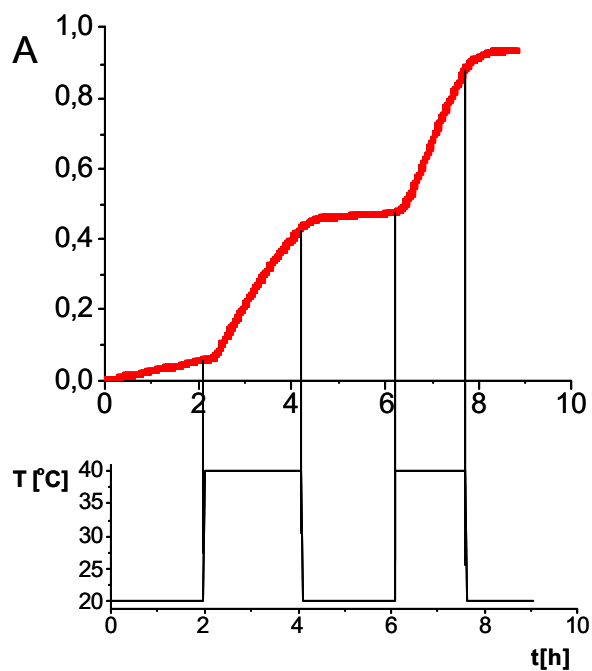
54. ábra: Különböző kiindulási koncentrációjú MSA oldat anyagtranszport vizsgálata

A 20 g/l, 30 g/l, 50 g/l kiindulási koncentrációjú MSA fehérje oldatok anyagtranszportjának összehasonlító méréseit az 54. ábrán mutatom be. Megállapítottam, hogy a hőmérséklet emelésével vagy csökkentésével a membrán nyitó-záró mechanizmusa minden összetétel mellett szabályozható. Az anyagtranszport mértéke a kiindulási koncentrációtól függ, minél nagyobb a kezdeti töménysége a tesztoldatnak, annál nagyobb az egységnyi idő alatt átment anyag mennyisége.

4.4.1.5. Hőmérsékletérzékeny membrán permeabilitásának vizsgálata különböző oldott anyagokat tartalmazó tesztoldatokkal

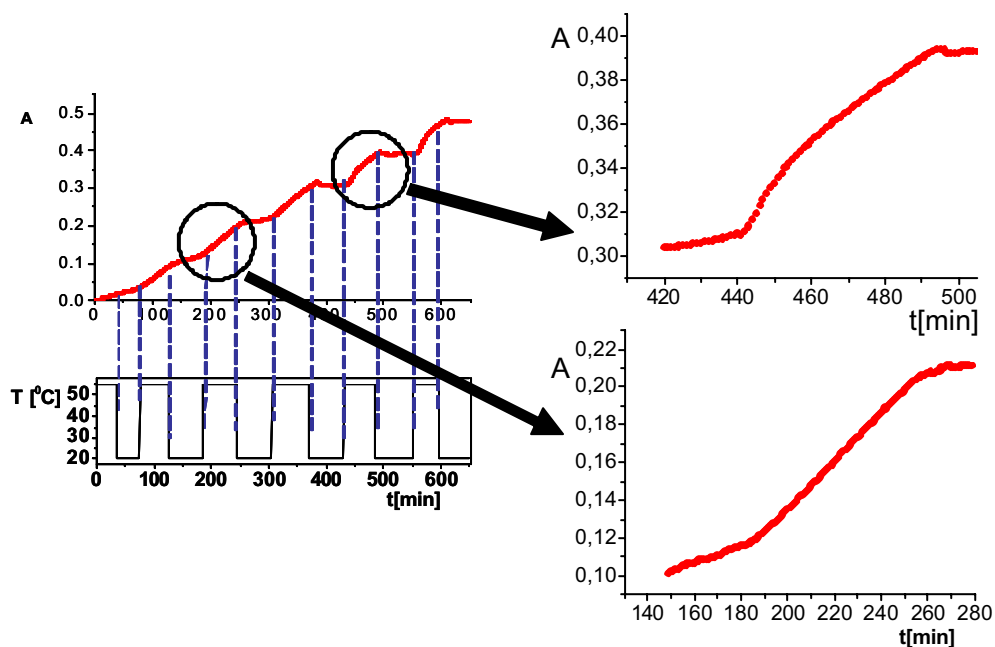
MSA fehérje oldat mellett, marhavér hemoglobin (HG) és metilénkék (MK) tesztoldatok anyagtranszportját is vizsgáltam hőmérsékletérzékeny membránon keresztül.

Az 55. ábrán a 30 g/l koncentrációjú HG oldat anyagtranszportja látható.



55. ábra: 30 g/l töménységu HG oldat anyagtranszportja homérsékletérzékeny membránon keresztül

Az 56. ábrán a 0,25 g/l koncentrációjú metilénkék oldat mérési eredményeit ábrázoltam.



56. ábra: Metilénkék oldat anyagtranszportja homérsékletérzékeny membránon keresztül

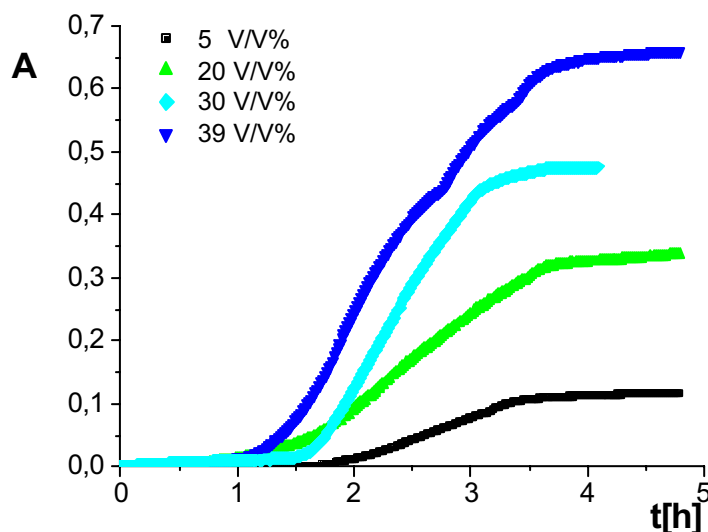
A fenti ábrákat összevetve a 49. ábrával megállapítottam, hogy a MPS/PNIPAAm latexet tartalmazó nyitó-záró mechanizmusú hőmérsékletérzékeny membrán különböző anyagok transzportfolyamatának szabályozására alkalmas.

4.4.1.6. Hőmérsékletérzékeny membrán permeabilitásának vizsgálata a membrán latex tartalmának függvényében

Megvizsgáltam a hőmérsékletérzékeny MPS/PNIPAAm latex koncentráció változtatásának hatását a membrán permeabilitására.

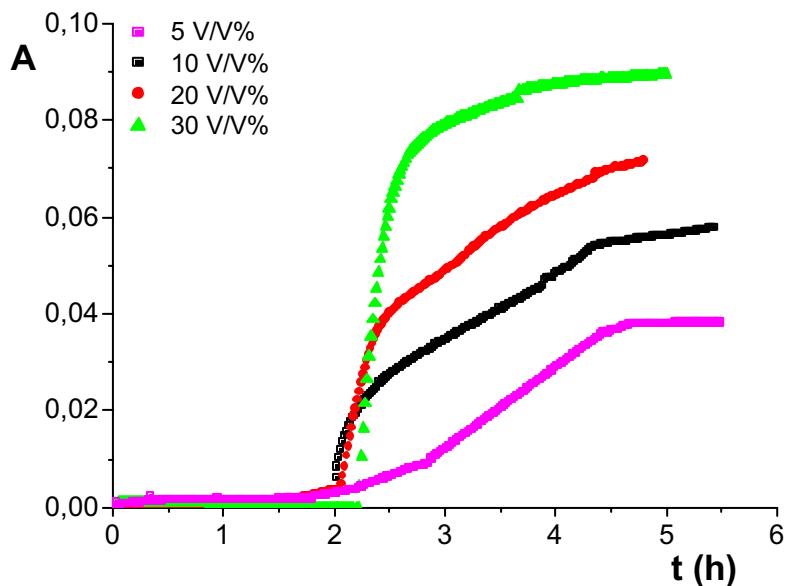
1,5 mm vastagságú, különböző (5 V/V%, 10V/V %, 20 V/V%, 30V/V %, 39 V/V%) latex tartalmú membránokat állítottam elő. Méréseim során 30 g/l MSA oldat valamint 30 g/l hemoglobin oldatok membránon keresztüli anyagtranszportját követtem nyomon.

Az 57. ábrán az HG oldat mérési eredményeit mutatom be. Megállapítottam, hogy a membrán nyitó-záró mechanizmusát a latex tartalom nem befolyásolta, hőmérséklet emelésével illetve csökkentésével a membrán áteresztőképességét befolyásolni tudom minden összetétel mellett. A latex tartalom az anyagátmenet sebességét befolyásolta. Legnagyobb transzportsebességet 39 V/V%-os latex tartalom mellett értem el.



57. ábra: 30 g/l HG oldat anyagtranszportjának vizsgálata a membrán latex tartalmának függvényében

A 30 g/l MSA fehérje oldat anyagtranszportjának változását a membrán latex tartalmának függvényében az 58. ábrán mutatom be.

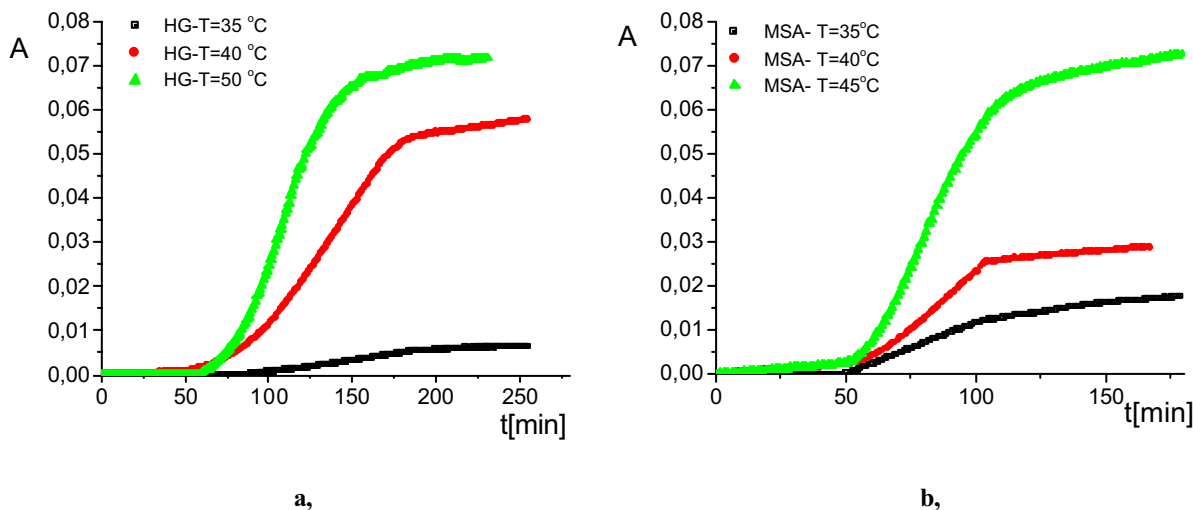


58.ábra: 30 g/l MSA oldat anyagtranszportjának vizsgálata a membrán latex tartalmának függvényében

A HG tesztoldathoz hasonlóan a membrán latex tartalma a nyitó-záró mechanizmust nem befolyásolta, a kívánt anyagtranszport mértéke, a membrán latex tartalmának változtatásával érhető el.

4.4.1.7. A környezet hőmérsékletének hatása a nyitó-záró mechanizmussal rendelkező hőmérsékletérzékeny membrán permeabilitására

Vizsgáltam, hogyan változik a membrán áteresztőképessége a környezet hőmérsékletének változtatásával. 30 g/l HG és 30 g/l MSA oldat anyagtranszportját vizsgáltam különböző hőmérsékleteken. A csatornák záródásánál a hőmérséklet minden esetben $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ volt, míg a membrán melegítésénél különböző hőmérsékleteket alkalmaztam. Mérési eredményeimet az 59. ábrán foglaltam össze. Az ábrán látható mérésnél 39 V/V % latexet tartalmazó 1,5 mm vastagságú membránt vizsgáltam.



59. ábra: a, HG anyagtranszportjának vizsgálata b, MSA anyagtranszportjának vizsgálata a homérséklet függvényében.

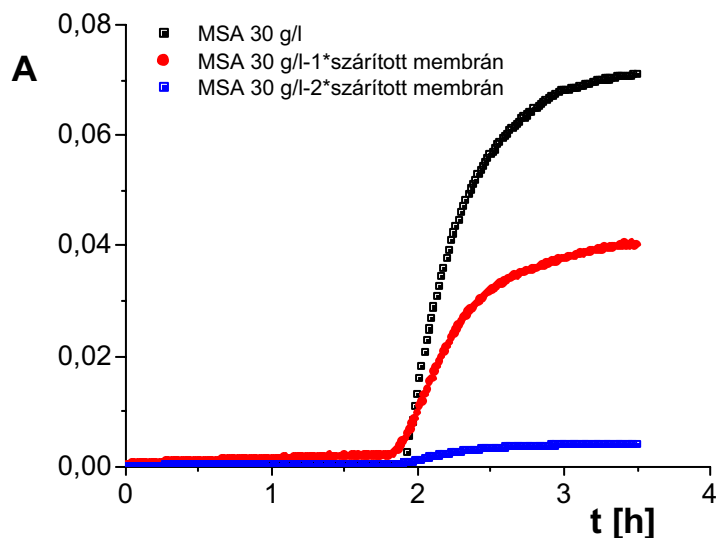
A nyitó-záró mechanizmus minden vizsgált homérsékleten működik, az időegység alatt átmert anyagmennyiség a homérséklet növelésével no.

4.4.1.8. Homérsékletérzékeny membrán szárítási vizsgálata, a szárítás hatása a membrán áteresztoképességére

Gyakorlati felhasználás szempontjából volt fontos megvizsgálnom a membrán száradási folyamatát, és a száradásnak a membrán áteresztoképességére gyakorolt hatását. Az első lépésben az előállított mintákat szobahomérsékleten szárítottam. A minták nem törtek, de száradás során a membrán összegyürodött, duzzasztás után is megtartva enyhén gyurt, deformált formáját.

A mintákat ezután 80:20 arányú glicerin-víz elegyekbe helyeztem, és tároltam egy héten keresztül. Az így kezelt minták szobahőmérsékleten szárítva nem deformálódtak, gyurodtek, könnyen kezelhetők voltak.

A szárított mintákat desztillált vízben duzzasztottam az egyensúlyi duzzadásfok eléréséig. A membrán áteresztőképességét egy és két szárítás-duzzadás ciklus után megvizsgáltam. Mérési eredményeimet a 60. ábrán foglaltam össze.



60. ábra: Homérsékletérzékeny membrán áteresztőképességének változása a szárítás hatására

A feketével jelölt görbe a szárítás előtti, a piros a szárítás utáni, a kék görbe pedig a második szárítás utáni áteresztőképesség vizsgálatát mutatja. A szárítási folyamat után a membrán permeabilitása csökken, azonban a membrán nyitó-záró mechanizmusa két szárítás után is működik. További szárítás esetén a membrán áteresztőképessége jelentős mértékben lecsökken, további transzportvizsgálatot nem tudtam végezni.

A mágneses PS magot nem tartalmazó, inverz miniemulziós technikával előállított homérsékletérzékeny mágneses PNIPAAm latexek alkalmazásával is próbáltam csatornákat kiépíteni a PVA membránban. A részecskék kis mérete miatt (~80nm) nem tudtam a részecskéket rögzíteni a térhálóban, ezért ezt a töltőanyagot a kísérleteim során nem alkalmaztam.

4.4.2. pH-érzékeny MPS/PAs latexet tartalmazó változtatható permeabilitású poli (vinil-alkohol) membrán fizikai kémiai tulajdonságának, permeabilitásának vizsgálata

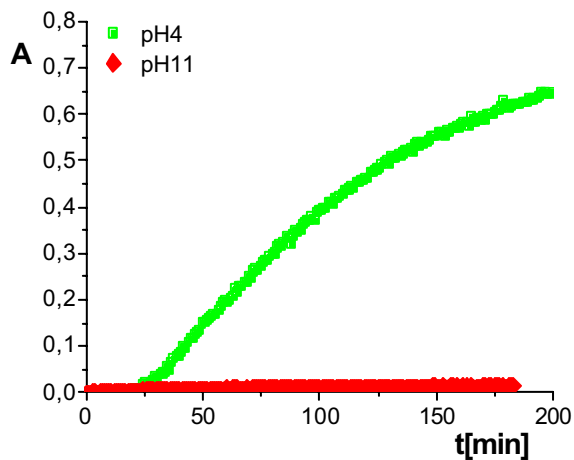
A hőmérsékletérzékeny membrán mellett, változtatható permeabilitású, pH-érzékeny poli(vinil-alkohol) membránt állítottam elő.

A mag-héj polimerizációval előállított MPS/PAs latex pH-érzékenysége a PAs héj rétegnek köszönhető, míg a belső polisztirol mag mágneses tulajdonsága miatt a részecskék mágneses térben láncszerű aggregátumokat képeznek. Így ha ezen részecskéket mágneses tér jelenléte mellett rögzítem egy kémiai térhálóban, pH-érzékeny csatornák alakulnak ki.

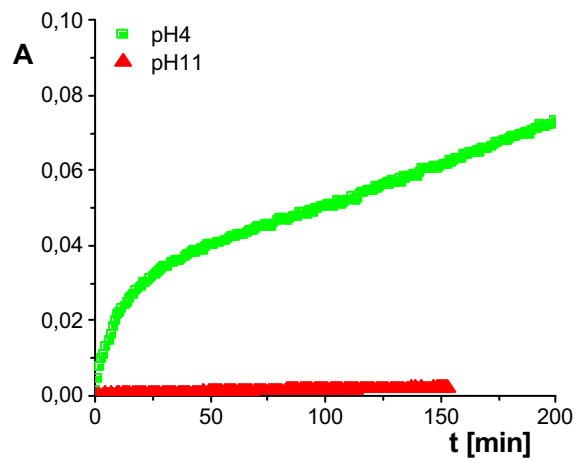
Az előállított MPS/PAs latexet is PVA mátrixban rögzítettem. A poliakrilsav pH-érzékeny polielektrolit, így lúgos kémhatású oldatban a MPS/PAs/PVA membrán csatornái zárva vannak, míg savas kémhatású oldatban a csatornák kinyílnak, lehetővé téve a molekulák szabad transzportját.

Méréseimet puffertolt savas és lúgos közegű 1 g/l MSA, 1 g/l HG és 0,3 g/l metilénkék oldatokkal végeztem. Mérési eredményeimet az 61. ábrán mutatom be.

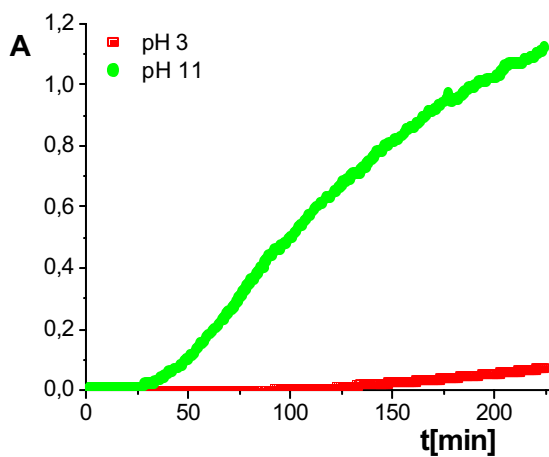
Megállapítottam, hogy mindhárom alkalmazott tesztoldat esetében a pH érték változtatásával befolyásolni tudom a membrán átteresztőképességét, permeabilitását. Lúgos kémhatású közegben a membrán csatornái átjárhatatlanok az oldott molekulák számára, elhanyagolható mértékű anyagtranszport figyelhető meg. Savas közegben végezve méréseimet, látható, hogy jelentős mértékben nő a membránon átment anyagmennyiség, tehát a csatornák kinyílnak az oldott molekulák számára.



a,



b,



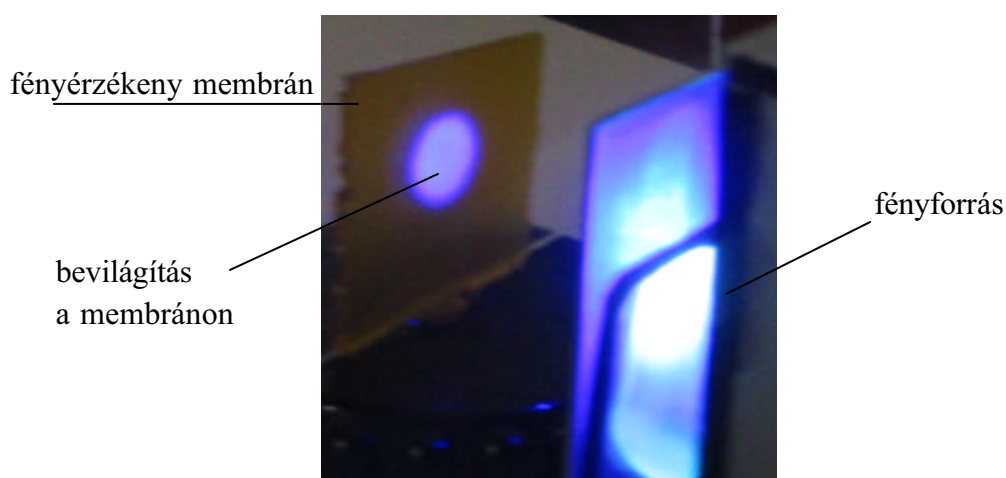
c,

61. ábra: a, 1g/l HG oldat b, 1g/l MSA oldat c, 0,3 g/l metilénkék oldat anyagtranszportja a pH-érzékeny membránon keresztül savas és lúgos közegben

4.4.3. Fény- és hőmérsékletérzékeny P(NIPAAm-ko-SP) latexet tartalmazó poli (vinil-alkohol) gél fizikai kémiai tulajdonságának vizsgálata

Miniemulziós polimerizációval előállított P(NIPAAm-ko-SP) latexet tartalmazó poli (vinil-alkohol) gél állítottam elő a 3.5. fejezetben ismertett módon.

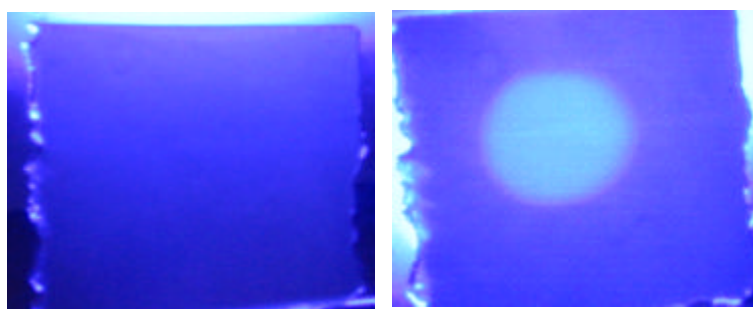
A minta fényérzékenységének vizsgálata során HBO 200 típusú 200 W-os nagynyomású higany goz lámpa segítségével a mintákat BG 12 szuro alkalmazásával 436 nm hullámhosszúságú fénnel világítottam meg 1 percig szobahőmérsékleten a 62. ábrán látható módon.



62. ábra: P(NIPAAm-ko-SP) latexet tartalmazó PVA gél fényérzékenységének vizsgálata

A 63.a. ábrán digitális fényképezőgéppel készített kép látható a fényérzékeny membrán megvilágítása előtt, a 63.b. ábrán a megvilágítás után.

A minta élénk sárga színe fény hatására megszűnik, a minta a besugárzás helyén színtelen lesz. A digitális fényképezőgép objektívjének érzékenysége miatt a normál világítás mellett ezt a változást nem tudtam rögzíteni, ezért a képeket kék fény mellett készítettem el.



63.ábra: a, fényérzékeny membrán fényképe megvilágítás előtt
b, fényérzékeny membrán fényképe megvilágítás után

Megállapítottam, hogy a fényérzékeny membránt 436 nm hullámhosszúságú fénnel bevilágítva, a minta élénk sárga színe megszunik. Továbbá a mintát fénytól elzárva tartva, 24 órán belül visszanyeri élénk sárga színét. A P(NIPAAm-ko-SP) latex részecskéi a PVA térhálóban történő rögzítésük során is megőrizték fényérzékenységüket.

Az előállított membrán fényérzékenységét OSRAM XBO típusú 150 W-os nagynyomású xenon lámpa segítségével vizsgáltam. A megfelelő hullámhosszúságú fényt APPLIED PHOTOPHYSICS LTD. típusú rácson monokromátor segítségével szurtem ki. A mintákat különböző (250-500 nm) hullámhosszúságú fénnel világítottam meg 2 percig. Mérésem során a minták színváltozását szemrevételezéssel követtem nyomon.

Megállapítottam, hogy a fent leírt átalakulás 250-500 nm közötti tartományba eső hullámhosszúságú fény sugárzására következik be.

A visszaalakulás folyamatának időbeli korlátai miatt nyitó-záró mechanizmussal rendelkező fényérzékeny membránt a doktori munkám során nem tudtam előállítani.

Összefoglalva azonban megállapítottam, hogy az előállított multifunkcionális latexek felhasználásával nyitó-záró mechanizmussal rendelkező környezeti paraméterek (hőmérséklet, pH) megváltoztatásával szabályozható permeabilitású membránokat sikerült előállítanom.

Új tudományos eredmények (*PhD tézispontok*)

1. 10 nm átlagos átméروju szuperparamágneses tulajdonságú magnetit részecskéket építettem be gömb alakú polisztirol részecskébe miniemulziós polimerizáció alkalmazásával. Az eloállított mágneses polisztirol (MPS) latex a magnetit szuperparamágneses tulajdonságát megőrizte. A kolloid méretű mágneses gömbök inhomogén mágneses térrel mozgathatóak, homogén mágneses térben a részecskék a mágneses tér irányába mutató láncszerű aggregátumokat képeznek.
2. Inverz miniemulziós polimerizációval sikeresen állítottam elő negatív hőmérsékletérzékenységű poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPAAm), valamint mágneses poli(N-izopropil-akrilamid) (MPNIPAAm) nanogél részecskéket tartalmazó latexeket.
3. Eljárást dolgoztam ki mag-héj (core-shell) szerkezetű, mágneses tulajdonságú és hőmérséklet- valamint pH-érzékeny multifunkcionális latexek eloállítására. MPS részecskék (mag) felületére PNIPAAm, illetve poliakrilsav (PAs) réteget (héj) alakítottam ki mag-héj polimerizáció alkalmazásával.
4. Homogén mágneses térben az MPS/PNIPAAm részecskékből kialakult, a tér irányába rendeződő láncszerű aggregátumokat poli(vinil-alkohol) mátrixban térhálósítással rögzítve hőmérsékletérzékeny membránt állítottam elő.
5. Tanulmányozva a membrán átteresztőképességét a környezet hőmérsékletének függvényében megállapítottam, hogy hőmérsékletemelés hatására a PNIPAAm fázisátalakulási hőmérséklete felett a mag-héj szerkezetű gélgömbök térfogata csökken, a kialakított csatornák átjárhatóvá válnak az oldott molekulák számára. A hőmérsékletet a fázisátalakulási hőmérséklet alá csökkentve a gélgömbök duzzadnak, a kialakult csatornák bezáródnak. Megállapítottam, hogy a membrán nyitó-záró mechanizmusa a hőmérséklettel szabályozható.

6. Vizsgáltam a membrán áteresztőképességének változását a membrán vastagságának, latex tartalmának, a hőmérsékletváltozás nagyságának, valamint szárítási folyamatának függvényében. Megállapítottam, hogy a legjobb anyagtranszport folyamatot 1,5 mm vastag, 39V/V% latex tartalmú membránon keresztül értem el. Az időegység alatt átment anyagmennyisége a hőmérsékletemelésével nő. A szárítás folyamata a nyitó-záró mechanizmust nem befolyásolta, az áteresztőképessége a szárítási folyamat után csökkent.
7. Homogén mágneses térben a pH-érzékeny MPS/PAs részecskékből kialakult, a tér irányába mutató láncszerű aggregátumokat poli(vinil-alkohol) mátrixban térhálósítással rögzítve pH-érzékeny membránt állítottam elő.
8. A pH-érzékeny membrán permeabilitásának vizsgálata után megállapítottam, hogy a savas kémhatású oldatban a gélgömbök mérete csökken, a membrán áteresztővé válik, míg lúgos pH esetén a kialakult csatornák bezáródnak. Megállapítottam, hogy a membrán permeabilitása a kémhatás változtatásával szabályozható.
9. Miniemulziós polimerizáció alkalmazásával kolloid méretű új típusú fény- és hőmérsékletérzékeny poli(N-izopropil-akrilamid)-ko-spirobenzopiran [P(NIPAAm-ko-SP)] latexet állítottam elő. A dinamikus fényszórás mérési eredményekből látható, hogy a részecskék átmérete megvilágítás előtt átlagosan 300 nm, megvilágítás után 170 nm. Térhálósító polimerizáció alkalmazásával PVA térhálóban rögzítettem a fény- és hőmérsékletérzékeny [P(NIPAAm-ko-SP)] részecskéket. Megállapítottam, hogy a részecskék fényérzékenységet PVA térhálóba rögzítve is megőrzik.

Közlemények jegyzéke

A dolgozat alapjául szolgáló közlemények jegyzéke:

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

A dolgozat témáját nem érintő egyéb közlemények:

6. **Csetneki I.**, Filipcsei G., Zrínyi M.:
Polimergélek duzzadásának mechanizmusa, termodinamikája és kinetikája I.
Magyar Kémiai Folyóirat, **2002**, 108, 3.
7. T. Hajsz, **I. Csetneki**, G. Filipcsei, M. Zrínyi:
Swelling Kinetics of Anisotropic Filler Loaded PDMS networks
Physical Chemistry Chemical Physics, **2006**, 8, 1-8.

Konferencia előadások jegyzéke:

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

Nemzetközi konferenciakiadványok:

1. **I.Csetneki, G.Filipcsei, M.Zrínyi:**
Comparison of Swelling Kinetics of Porous and non Porous Gels
8th International Symposium on Particle Size Analysis, Environmental Protection and Powder Technology, Eger, 2001 Proceedings, P16, 124.
2. **I. Csetneki, A. Szilágyi, J. Fehér, G. Filipcsei, M. Zrínyi:**
Magnetic and Electric Field Sensitive Smart Polymer Gels and Elastomers
Europolymer 2002, Gargnano, Italy, 2002.
3. **I. Csetneki, G. Filipcsei, Cs. Szabó, M. Zrínyi, J. Pálincás:**
Aromaterápiás habfürdőgélek előállítása és vizsgálata
Nemzetközi Kozmetikai és Háztartásvegyipari Kongresszus, Budapest, 2002.
4. **I. Csetneki, A. Szilágyi, J. Fehér, G. Filipcsei, M. Zrínyi:**
Magnetic and Electric Field Sensitive Smart Polymer Gels and Elastomers
8th Conference on Colloid Chemistry, Keszthely, Hungary, 2002.
5. **I. Csetneki, G. Filipcsei, M. Zrínyi:**
Temperature-sensitive Smart Membranes
InterAcademai 2005, Wuppertal, Germany, 2005.

SUMMARY

The idea of intelligent and smart materials evolved in the late 1980's with the purpose of establishing a new area in material science to take into account the interrelation between materials and natural (external) environment.

In the past decade stimuli-responsive membranes have attracted a widespread interest, in which the period and the rate of the transfer can be controlled by external (environmental) influence (e.g. temperature, pH, electric or magnetic field, etc.) The most significant weakness of all these external stimuli-responsive hydrogels is that their response time is too slow. The need for fast-acting hydrogels demands thinner and smaller hydrogels.

The aim of my PhD work was to prepare stimuli-responsive composite gel membranes containing ordered microchannels. These membranes can act as „on – off switches” or „permeability valves”. In these membranes the duration and the rate of the mass transfer can be controlled by external triggers, like temperature or magnetic field. The channels are designed to contain ordered array of stimuli-responsive core-shell type gel beads that can change their size according to the external stimuli. Temperature- or pH-responsive composite heterogeneous gel membranes were synthesized, which consist of either the temperature sensitive polystyrene/poly(N-isopropylacrylamide) (MPS-PNIPAAm) or the pH sensitive polystyrene/poly(acrylic-acid) (MPS/PAAc) core-shell magnetic latex particles dispersed in a PVA network. The core-shell magnetic latex particles containing poly(N-isopropylacrylamide) or poly(acrylic-acid) in the shell were prepared by the encapsulation of the magnetic polystyrene core by a precipitation polymerization process.

The performance of the new thermoresponsive and pH sensitive composite-gel membranes was demonstrated by a permeation study using bovine serum albumine [BSA], haemoglobin [HG] and methylene blue [MB]. The temperature and pH regulated permeability was followed by a UV-Visible spectrophotometer. The results indicated reversible permeability.

New scientific results

1. Superparamagnetic magnetite particles with an average diameter of 10 nm were built in polystyrene particles by miniemulsion polymerization. The supermagnetic property of the magnetite maintained in the prepared magnetic polystyrene latex (MPS). The colloidal magnetic particles are movable with non-uniform magnetic field. In uniform magnetic field the particles form an aggregated chain-like structure in the direction of the magnetic field.
2. Negative temperature-responsive poly (N' isopropyl-acrylamide) (PNIPAAm) and magnetic poly (N' isopropyl-acrylamide) (MPNIPAAm) latexes were prepared by miniemulsion polymerization.
3. A method was worked out to produce core-shell structured magnetic temperature- and pH-responsive multifunctional latexes. MPS particles (core) were coated by PNIPAAm and poly(acryl-acid) (PAAc) (shell) by core-shell polymerization.
4. A temperature-responsive membrane was prepared by fixing chain-structured MPS-PNIPAAm core-shell composite particles in uniform magnetic field formed in aligned along the direction of the field in a poly(vinyl alcohol) (PVA) matrix.
5. By studying the permeability of the membrane in the function of the temperature of the environment it was found, that increasing the temperature above the phase transition temperature of the PNIPAAm the volume of the core-shell structured gel-spheres are decreasing. The developed channels become permeable for the dissolved molecules. Decreasing the temperature below the phase transition temperature the gel-spheres are swelling, the developed channels close up. It was established that the open-close mechanism of the membrane can be controlled with temperature.

6. The alternation of the membrane permeability was investigated in the function of the thickness of the membrane, the latex content, the extent of the temperature alternation and in the function of the drying procedure. It was found that the optimum of the material transport is at 1.5mm membrane thickness and 39V/V% latex content. The amount of the transported material was higher by increasing the temperature. The open-close mechanism of the membrane was not influenced by the drying procedure.
7. A pH-responsive membrane was prepared by fixing aggregated in chain-structured MPS/PAAc core-shell composite particles in uniform magnetic field in a PVA matrix.
8. By studying the permeability of the pH-responsive membrane it was found, that in acidic solution the size of the gel-spheres are decreasing. The membrane becomes permeable. In alkaline pH the developed channels close up. It was established that the open-close mechanism of the membrane can be controlled with pH.
9. New type colloidal photo- and temperature-responsive poly (N' isopropyl-acrylamide)-ko-spirobenzopiran [P(NIPAAm-ko-P)] latexes were prepared by miniemulsion polymerization. The results of the investigation by dynamic light scattering show that the average diameter of the particles before lighting treatment is 300 nm, after the lighting it is 170nm. The photo- and temperature-responsive [P(NIPAAm-ko-P)] particles were fixed in PVA matrix applying polymerization. It was established that the photo- and temperature-responsive property of the particles was retained in the PVA matrix.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Gandhi M.V., Thompson B.S.: *Smart materials and structures*, Chapman & Hall, London, Glasgow, New York, Tokyo, Melbourne, Madras **1992**.
- [2] *Proceedings Of Third Conference of Intelligent Materials*, Lyon, France, **1996**.
- [3] Hoffman A.S.: *Macromol.Symp.*,**1995**, 98, 645.
- [4] Osada Y., Ross-Murphy S.B.: *Scientific American*, **1993**.
- [5] De Rossi P.E., Kawana K., Osada Y., Yamauchi A.: *Polymer Gels, Fundamentals and Biomedical Applications*, Plenum Press, New York London, **1991**.
- [6] Zrínyi M.: *Magyar Tudomány*, **1999**, 6, 697.
- [7] Tanaka T.: *Phys. Rev. Lett.*, **1978**, 40, 820.
- [8] Osada Y.: *Advances in Polymer Science*, **1987**, 82, 1.
- [9] Osada Y., Okuzaki H., Gong J.P.: *Trends Polym Sci.*, **1994**, 2.
- [10] Garrido L.: *Complex Fluids*, Springer Verlag, **1993**.
- [11] Filipcsei G., Csetneki I., Szilágyi A., Zrínyi M.: *Advances in Polymer Science*, submitted, **2006**.
- [12] Zrínyi M., Csetneki I., Filipcsei G., Simon Cs., Gács J.: *Szabályozható permeabilitású membrán kontrollálható nyitó-záró mechanizmussal*, Bejelentett magyar szabadalom, 2006. január
- [13] Csetneki I., Filipcsei G., Zrínyi M.: *Macromolecules*, **2006**, 39, 1939.
- [14] Flory P.J.: *Faraday Discussion of the Chemical Society*, **1974**, 57,7.
- [15] Halász L., Zrínyi M.: *Bevezetés a polimerfizikába*, Muszaki Könyvkiadó, **1989**.
- [16] Fehér J.: PhD disszertáció, BME, Budapest, **2002**.
- [17] Szilágyi A.: PhD disszertáció, BME, Budapest, **2005**.
- [18] Sperling, L.H.: *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*, Plenum Press, New York, **1981**.
- [19] Horkay F., Nagy M.: *Polymer Bulletin*, **1980**, 3, 457.
- [20] Csetneki I., Filipcsei G., Zrínyi M.: *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2002**, 3, 115.
- [21] James H.M., Guth E.: *Journal of Chemical Physics*, **1943**, 11, 455.
- [22] James H.M., Guth E.: *Journal of Polymer Science*, **1949**, 4, 153.
- [23] Tanaka T.: *Science*, **1982**, 218, 467.
- [24] Dusek K., Prins W.: *Advances Polymer Science*, **1969**, 6, 1.
- [25] Dusek K., Patterson D.: *Journal of Polymer Science A-2*, **1968**, 6, 1209.

- [26] Szilagyai A., Csetneki I., Filipcsei G., Zrínyi M.: *Macromolecular Symposia*, **2006**, 239, 130-137.
- [27] Fényes I.: *Termosztatika és termodinamika*, Muszaki Könyvkiadó, Budapest, **1968**.
- [28] Zrínyi M.: *A fizikai kémia alapjai I.*, Muszaki Könyvkiadó, Budapest, **2004**.
- [29] Swislow G., Sun S.T., Nishio I, Tanaka T.: *Physical Review Letters*, **1980**, 44, 796.
- [30] Feil H., Bae Y.H., Feijen J., Kim S.W.: *Macromolecules*, **1993**, 26, 2496.
- [31] Schild H.G., Tirrel D.A.: *Journal of Physical Chemistry*, **1990**, 94, 4352.
- [32] Schild H.G.: *Progress in Polymer Science*, **1992**, 17, 163.
- [33] Dhara D., Chatterji P.R.: *Polymer*, **2000**, 41, 6133.
- [34] Feil H., Bae Y.H., Feijen J., Kim S.W.: *Macromolecules*, **1993**, 26, 2496.
- [35] Shibayama M., Mizutani S., Nomura S.: *Macromolecules*, **1996**, 29, 2019.
- [36] Badiger M.V., Lele A.K., Bhalerao V.S., Varghese S., Mashelkar R.A.: *Journal of Chemical Physics*, **1998**, 109, 1175.
- [37] Mamada A., Tanaka T., Kungwachakun D., Irie M.: *Macromolecules*, **1990**, 24,1605.
- [38] Suzuki A., Tanaka T.: *Nature*, **1990**, 346, 345.
- [39] Sumaru K., Kameda M., Kanamori T., Shinbo T.: *Macromolecules*, **2004**, 37,7854.
- [40] Feil H., Bae Y.H., Feijen J., Kim S.W.: *Macromolecules*, **1993**, 26, 2496.
- [41] Badiger M.V., Lele A.K., Bhalerao V.S., Varghese S.: *J.Chem.Phys.*, **1998**, 109, 3, 1175.
- [42] Percot A., Zhu X.X., Lafleur M.: *J.Polym.Sci. Part B*, **2000**, 38, 907.
- [43] Sakai M., Satoh N., Tsujii K.: *Langmuir*, **1995**, 11, 2493.
- [44] Hirokawa Y., Tanaka T.: *J.Chem.Phys.*, **1984**, 81, 12, 6379.
- [45] Inimata H., Goto S., Otake K., Saito S.: *Langmuir*, **1992**, 8, 687.
- [46] Wada N., Kajima Y., Yagi Y., Inomata H., Saito S.: *Langmuir*, **1993**, 9, 46.
- [47] Sakai M., Satoh N., Tsujii K.: *Langmuir*, **1995**, 11, 2493.
- [48] Kreuter J.: *Pharm.Acta Helv.*, **1983**, 58, 196.
- [49] Kreuter J.: *Microcapsules and Nanoparticles in Medicine and Pharmacy*, **1992**, CRC Press, 125.
- [50] Wu X., Pelton R.H., Hamielec A.E., Woods D.R., McPhee W.: *Coll.Polym.Sci.*, **1994**, 272, 467.
- [51] Zrínyi M., Barsi L., Büki A.: *Europhysics Conference on Gels*, Balatonszeplak, Sept.25-29, Hungary, EPS Conference Abstract Volume **1995**,19G, P40.
- [52] Barsi L., Büki A., Szabó D., Zrínyi M.: *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **1996**, 102.

- [53] Zrínyi M., Barsi L., Büki A.: *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, 20, 8750.
- [54] Zrínyi M., Barsi L., Büki A.: *Polymer Gels and Networks*, **1997**, 5, 415.
- [55] Szabó D., Barsi L., Büki A., Zrínyi M.: *Models in Chemistry*, **1997**, 134, 2, 155.
- [56] Zrínyi M.: *Trends in Polymer Science*, **1997**, 5, 9, 280.
- [57] Zrínyi M., Barsi L., Szabó D., Kilian H.-G.: *J. Chem. Phys.*, **1997**, 108, 13, 5685.
- [58] Szabó D., Szeghy G., Zrínyi M.: *Macromolecules*, **1998**, 31, 6541.
- [59] Barsi L., Zrínyi M.: *ACH-Models in Chemistry*, **1998**, 153, 3, 241.
- [60] Zrínyi M., Szabó D., Barsi L.: *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **1998**, 9, 5, 667.
- [61] Zrínyi M., Szabó D., Kilian H.-G.: *Polymer Gels & Networks*, **1999**, 6, 6, 441.
- [62] Mitsumata T., Ikeda K., Gong J.P., Osada Y., Szabó D., Zrínyi M.: *Journal of Applied Physics*, **1999**, 85, 12, 1.
- [63] Zrínyi M.: *Colloid & Polymer Science*, **2000**, 27, 2, 98.
- [64] Szabo D., Czako-Nagy I., Zrínyi M., Vertes A.: *Journal of Colloid and Interface Science*, **2000**, 221, 166.
- [65] Török Gy., Lebedev V.T., Cser L., Zrínyi M.: *Physica B*, **2000**, 276-278, 396.
- [66] Zrínyi M., Szabó D., Barsi L.: *Magnetic Field Sensitive Polymeric Actuators, Polymer Sensors and Actuators* Eds., **1998**.
- [67] Osada Y., Rossi D.E.: Springer Verlag Berlin Heidelberg, **1999**, 385.
- [68] Rosenweig R.E.: *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, London, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney, **1985**.
- [69] Nakano M., Koyama K.: *Electro-rheological fluids, magneto-rheological suspensions and their applications*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **1997**.
- [70] Jones T.B.: *Electromechanics of Particles*, Cambridge University Press, **1995**.
- [71] Pelton R.: *Adv. In Colloid and Interface Sci.*, **2000**, 85, 1.
- [72] Duracher D., Sauzedde F., Elaissari A., Perrin A., Pichot C.: *Colloid Polym. Sci.*, **1998**, 276, 219.
- [73] General S., Thünnemann A.F.: *International Journal of Pharmaceutics*, **2001**, 230, 11.
- [74] Lin C.L., Chiu W.Y., Lee C.F.: *Polimer*, **2005**, 46, 10092.
- [75] Pelton R.H.: *J. of Polym. Sci.*, **1988**, 26, 9.
- [76] Zhu P.W., Napper D.H.: *Phys. Rev. E.*, **1994**, 2, 1360.
- [77] Zhu P.W., Napper D.H.: *Colloids Surf. A*, **1995**, 98, 93.
- [78] Rimmer S., Ramli A.N., Lefevre S.: *Polymer*, **1996**, 37, 18, 4135.

- [79] Elaissari A., Bourrel V.: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2001**, 225,151.
- [80] Haik Y., Pai V., Che C.J.: *J. Magn.Magn.Mater.*, **1999**,194, 254.
- [81] Sugibayashi K., Morimoto Y., Nadai T., Kato Y.: *Chem.Pharm.Bull.*, **1977**, 25, 3433.
- [82] Elaissari A., Rodrigue M., Meunier F., Herve C.: *J. Magn. Magn.Mater.*,**2001**, 225,127.
- [83] Horak D., Semenyuk N., Lednický F.: *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2003**, 41,12.
- [84] Spanova A., Horak D., Soudkova E., Rittich B.J.: *Chromatogr B*, **2004**, 800, 27.
- [85] Barsi L.: PhD disszertáció, BME, Budapest, **1999**.
- [86] Elmore W.C.: *Phys.Rev.*, **1938**, 54,309.
- [87] Hess P.H., Parker P.H.: *J.Apl.Polymer Sci.*,**1996**, 10, 1915.
- [88] Bizdoaca E.L., Spasova M., Farle M., Hilgendorff M., Caruso F.: *J. Magn. Magn. Mater.*, **2002**, 240, 44.
- [89] Sauzedde F., Elaissari A., Pichot C.: *Colloid Polym. Sci.*, **1999**, 277, 11, 1041.
- [90] Jones F., Cölfen H., Antonietti M.: *Colloid Polym. Sci.*, **2000**, 278, 6, 491.
- [91] Ugelstad J., Mork P.C., Schmid R., Ellingsen T., Berge A.: *Polym. Int.*, **1993**, 30, 157.
- [92] Liu Z.L., Ding Z.H., Yao K.L., Tao J., Du G.H., Lu Q.H., Wang X., Gong F.L., Chen X.: *J. Magn. Magn. Mater.*, **2003**, 265, 98.
- [93] Xie G., Zhang Q.Y., Luo Z.P., Wu M., Li T.H.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 87, 1733.
- [94] Sauzedde F., Elaissari A., Pichot C.: *Colloid Polym. Sci.*, **1999**, 277,9, 846.
- [95] Csetneki I., Faix K.M., Szilágyi A., Kovács A.L., Németh Z., Zrínyi M.: *J. of Polymer Sci. A.*, **2004**, 42, 4802.
- [96] Erdem B., Sudol E.D., Dimonie V.L., El-Aasser M.S.: *J.Polym.Sci.Pol.Chem.* **2000**, 38, 24, 4419.
- [97] Erdem B., Sudol E.D., Dimonie V.L., El-Aasser M.S.: *J.Polym.Sci.Pol.Chem.* **2000**, 38, 24, 4431.
- [98] Erdem B., Sudol E.D., Dimonie V.L., El-Aasser M.S.: *J. Polym.Sci.Pol.Chem.* **2000**, 38, 24, 4441.
- [99] Ramírez L.P., Landfester K.: *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 22.
- [100] Landfester K., Ramirez L.P.: *J. Physics-Condensed Matter.*, **2003**, 15, 1345.

- [101] Bechthold N., Tiarks F., Willert M, Landfester K., Antinietti M.: *Macromol. Symp.*, **2000**, 151, 549.
- [102] Wormuth K.: *J. Colloid Interf. Sci.*, **2001**, 241, 366.
- [103] Filipcsei G. : PhD disszertáció, BME, Budapest, 2001.
- [104] Bélafiné B. K.: *Membrános muveletek*, Veszprémi Egyetemi Kiadó, **2002**.
- [105] US 3.852.092 lajstromszámú szabadalom
- [106] US2005197652 lajstromszámú szabadalom
- [107] DE19853286 lajstromszámú szabadalom
- [108] US5234566 lajstromszámú szabadalom
- [109] Nyikolajev N.I.: *Membrándiffúzió*, Muszaki Könyvkiadó, Budapest, **1986**.
- [110] Kovács P., Nagy M.: *Kémiai Közlemények*, **1993**, 76, 147.
- [111] Berkovski B.: *Magnetic Fluids and Application Handbook*, **1996**.
- [112] Bechthold N., Landfester K.: **2000**, *Macromolecules*, 33, 4682.
- [113] Lele A.K., Badiger M.V., Hirve M.M., Mashelkar R.A.: *Chemical Engineerig Science*, **1995**, 50, 3535.
- [114] László K., Kosik K., Geissler E.: *Macromolecules* **2004**, 37, 10067.
- [115] Hajsz T., Csetneki I., Filipcsei G., Zrínyi M.: *PCCP*, **2005**.