

——— Tudományos Diákköri Dolgozat ——

TÓTH TAMÁS

**3-Trimetoxiszilil-propil-metakrilát és  
N-izopropil-akrilamid kopolimerjei  
mint szol-gél eljárással előállítható  
hibrid gélek komponensei**

Témavezetők:

Osváth Zsófia, doktorandusz

ELTE TTK Kémia Intézet, Szerves Kémiai Tanszék  
és

Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár

ELTE TTK Kémiai Intézet, Szerves Kémiai Tanszék  
és MTA TTK AKI, Polimer Kémiai Osztály



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ——

——— Természettudományi Kar ——

—— Budapest, 2013 ——

## **Köszönetnyilvánítás**

Szeretném megköszönni témavezetőimnek, Osváth Zsófia doktorandusznak és Iván Bélának, az MTA levelező tagjának, az ELTE TTK Kémiai Intézet, Szerves Kémiai Tanszék egyetemi magántanárának, az MTA TTK AKI tudományos osztályvezetőjének a munkámhoz nyújtott támogatásukat és segítségüket, valamint azt, hogy biztosították számomra a laboratóriumi háttérrel.

Köszönettel tartozom az MTA TTK AKI Polimer Kémiai Osztály munkatársainak a munkám során nyújtott segítségért.

# TARTALOMJEGYZÉK

<b>RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK .....</b>	<b>3</b>
<b>I. BEVEZETÉS.....</b>	<b>4</b>
<b>II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS .....</b>	<b>5</b>
II. 1. AZ INTELLIGENS ANYAGOK .....	5
II. 2. A POLIMER GÉLEK.....	7
II. 4. A SZABAD GYÖKÖS POLIMERIZÁCIÓ.....	9
II. 3. A SZOL-GÉL MÓDSZER .....	10
II. 5. KÍSÉRLETEK A NIPAAM-TMSPMA GÉL ELŐÁLLÍTÁSÁRA.....	12
<b>III. CÉLKITŰZÉSEK .....</b>	<b>14</b>
<b>IV. KÍSÉRLETI RÉSZ .....</b>	<b>15</b>
IV. 1. FELHASZNÁLT ANYAGOK ADATAI .....	15
IV. 2. FELHASZNÁLT ANYAGOK TISZTÍTÁSA .....	15
IV. 3. HIBRID POLIMEREK SZINTÉZISE .....	16
IV. 4. SZERVES POLIMEREK ÉS GÉLEK ELŐÁLLÍTÁSA .....	21
IV. 6. HIBRID GÉLEK ELŐÁLLÍTÁSA.....	24
<b>V. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....</b>	<b>26</b>
V. 1. A MINTÁK KITERMELÉSI ADATAI .....	26
V. 2. A KOPOLIMEREK ÖSSZETÉTELÉNEK MEGHATÁROZÁSA MÁGNESES MAGREZONANCIA SPEKTROSKÓPIÁVAL.....	27
V. 3. ALSÓ KRITIKUS SZÉTELEGYEDÉSI HŐMÉRSÉKLET MEGHATÁROZÁS .....	30
V. 4. DUZZADÁS MÉRÉS .....	36
<b>VI. ÖSSZEFOGLALÁS.....</b>	<b>38</b>
<b>VII. IRODALOMJEGYZÉK.....</b>	<b>39</b>

## Rövidítésjegyzék

$^1\text{H}$ -NMR-spektroszkópia: proton mágneses magrezonancia spektroszkópia

AIBN: azo-bisz(izobutiro-nitril)

$\text{CDCl}_3$ : deuterált kloroform

D%: duzzadási százalék

$\text{Et}_2\text{O}$ : dietil-éter

EtOH: etanol

FRP (Free Radical Polymerization): szabad gyökös polimerizáció

IPA: izopropanol

$\text{LiAlH}_4$ : lítium-alumínium-hidrid

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

NIPAAm: N-izopropil-akrilamid

MBAAm: N,N'-metilén-bisz-akrilamid

PNIPAAm: poli(N-izopropil-akrilamid)

T%: transzmittancia százalék

TEOS: tetraetilortoszilikát

THF: tetrahydrofurán

TMSPMA: 3-(trimetoxiszilil)propil-metakrilát

VIS-spektroszkópia: látható spektroszkópia

## I. Bevezetés

A történelem során sok korszakot neveztek el az adott időben legtöbbet használt anyagról, ilyen volt például a kőkorszak, rézkorszak, bronzkorszak és a vaskorszak. A huszadik század közepétől kezdődő korszakot egyesek polimer korszaknak hívják [1]. Napjainkban a polimereket a legkülönbélebb helyeken a legkülönbélebb dolgokra használják, úgy mint fogkefe, napszemüveg, cipőtalp, telefonborítás, festék, ruha, csomagolóanyagok és még sok minden más. Nagyon fontosak a gyógyászati alkalmazásaik is, mint például protézis, implantátum, sztent [2].

A 21. század pedig sok tudós szerint az intelligens anyagok (reszponzív vagy adaptív anyagok) korszaka lehet. A fő cél, hogy tudatosan tervezett anyagot tudjunk előállítani. Ehhez elengedhetetlen a molekulák szerkezetének ismerete, valamint a szerkezet és a tulajdonságok közötti összefüggések pontos meghatározása. Ezekhez a kutatásokhoz nagyon jó irányt mutathatnak a biológiai anyagok, amelyeknek a kapcsolata a környezettel aktív módon történik.

Intelligens anyagok iránt a 80-as években kezdtek érdeklődni. Napjainkban is fejlődik ez az ágazat, még saját folyóiratokkal is rendelkezik ez a kutatási terület (Journal of Intelligent Material and Structures és Smart Materials and Structures). Továbbá évente rendeznek olyan konferenciákat, ahol csak az ilyen típusú anyagokról tartanak előadásokat.

A rezponzív (intelligens) anyagokkal foglalkozó tudományok a vizsgált anyag és közvetlen környezete közötti kapcsolatot vizsgálják. Adaptív anyagokon belül beszélhetünk lágy és kemény anyagokról. Kemény anyagok, mint például a fémek, kerámiák ellenállnak a mechanikai behatásnak, ezzel szemben a lágy anyagoknak kicsi a mechanikai ellenállása. Ilyenek a rugalmas polimerek és a polimer gélek. Emiatt igen fontos területté váltak az olyan kutatási irányok, amelyek azt célozzák, hogy miként lehet létrehozni olyan anyagokat, amelyek mechanikai behatásoknak jól ellenállnak, de ugyanakkor megtartják az intelligens polimer gélek tulajdonságait is. Egy ilyen potenciális lehetőség olyan szilárd vázzal rendelkező anyagi rendszerek előállítása, amelyben a vázanyag kémiaiilag kapcsolódik a váz szabad térrészében helyet foglaló, rezponzív tulajdonsággal rendelkező polimer gélhez. Munkámban egy erre irányuló lehetőség alapjainak a vizsgálatával foglalkozom, és ennek eredményeit mutatja be ez a dolgozat.

## II. Irodalmi áttekintés

### II. 1. Az intelligens anyagok

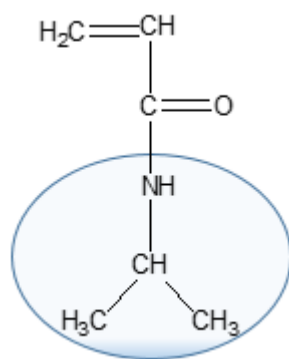
Napjainkban az intelligens anyagok kutatása nagyon fontos szerepet tölt be az anyagtudományban. Egyik legfontosabb helyet az intelligens polimerek foglalják el a kutatásokban [3,4], de foglalkoznak még fémekkel és kerámiákkal is, amelyek ugyanúgy rendelkeznek ezzel a különleges tulajdonsággal.

A rezponzív anyagoknak viselkedése három fontos lépésből áll. Érzékelik a közvetlen környezetükben bekövetkező változásokat, az ebből származó jeleket feldolgozzák, majd bizonyos tulajdonságaikat megváltoztatják. Fontos, hogy ez a bekövetkező változás legyen gyors, reverzibilis, nem lineáris és már kismértékű környezeti hatás is mérhetően nagy tulajdonságbeli változást eredményezzen.

Két nagy csoportba sorolhatók az ilyen tulajdonságú anyagok az egyik, amikor a jel a környezetből érkezik az anyaghoz, ilyen jel lehet például a napfény, hőmérséklet, pH. A másik csoport, amikor a jel egy számítógépből egy interfészen (elektromos tér, mágneses tér) keresztül jut el az anyaghoz. Ez a mai világban, amikor a számítástechnika még mindig rohamosan fejlődik, nagyon fontos.

Intelligens anyagokra az egyik példa az emlékező anyagok. Az emlékező tulajdonság általában hőmérséklet hatására következik be, tehát például egy anyagnak két alakja lehet két különböző hőmérsékleten. Ilyet lehet készíteni polimer gélekből, műanyagokból vagy akár fémekből is (Ni-Ti ötvözet). Ennek egyik fontos felhasználási területe a mikroelektronika [5].

A hőmérséklet érzékeny polimerek közül a legtöbbet kutatott az poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPAAm), amit először 1950-ben szintetizáltak [6] szabad gyökös polimerizációval. A PNIPAAm polimernek egy monomer egysége látható az *1. ábrán* a kiemelt egység felelős a rezponzív tulajdonságért.



1. ábra: N-izopropil-akrilamid monomer

További hőmérséklet rezponzív polimerekre példák találhatóak az 1. táblázatban.

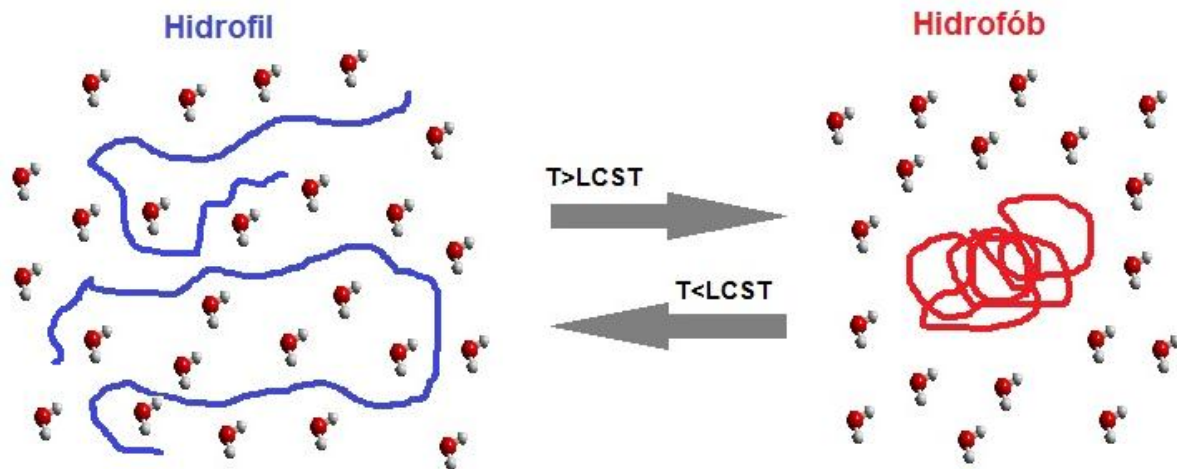
1. táblázat: Intelligens polimerek és azok LCST hőmérséklete

Anyag	$T_{LCST} / ^\circ C$	Hivatkozások
<b>poli(N-n-propilakrilamid)</b>	24	[7]
<b>poli(N-n-metakrilamid)</b>	28	[8]
<b>poli(N-izopropilmetakrilamid)</b>	43	[9-11]
<b>poli(N,N-dietilakrilamid)</b>	32-34	[12]
<b>poli(metil-vinil-éter)</b>	37	[13]

A PNIPAAm rendelkezik egy úgynevezett alsó kritikus szételegyedési hőmérséklettel (LCST = Lower Critical Solution Temperature). Ezen hőmérséklet alatt a polimer oldódik vízben, de a hőmérsékletet az LCST érték fölé emelve, a polimer kicsapódik. Ezt a változást szemlélteti a 2. ábra. A homopolimernek ez az oldhatósági hőmérséklete  $\sim 32^\circ C$  [14-16]

Amikor a hőmérséklet kisebb, mint az LCST akkor a polimer-víz kölcsönhatás nagyobb, mint a polimer-polimer kölcsönhatás és ennek következménye a vízben való oldódás, de amint a hőmérséklet az adott érték fölé nő a polimer-polimer kölcsönhatás már nagyobb lesz, és a polimer kicsapódik. A PNIPAAm polimert lehet kopolimerizálni különböző monomerekkel és ezzel befolyásolható ez az LCST érték mind pozitív mind pedig negatív irányba. Ha a monomert egy hidofil monomerrel kopolimerizáljuk az növeli az LCST

értékét [17], de ha hidrofób monomert választunk a kopolimerizációhoz, akkor az LCST értéke csökkenni fog [18].



*2.ábra: Hőmérsékletérzékeny polimerek viselkedés a szételegyedési, hőmérséklet alatt és fölött.*

A poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPAAm) homopolimerjéből és számos kopolimerjéből is készíthetünk hidrogélt, és ezeknek több felhasználási területe is van. Például két üveglap közé helyezve ez a PNIPAAm gél, és elérve az LCST hőmérsékletet az üveg „tejüveggé” válik, aminek a következménye, hogy a fényt nem engedi át. Ezt a szendvics szerkezetet gélüvegnek nevezik [19]. Ilyen üvegeket csinálnak folyadékkristályok segítségével is, amit a televízió készülékekben is használnak, de az árukat összehasonlítva a PNIPAAm gél sokkal olcsóbb. További felhasználásai is vannak a hidrogéleknek például a műizom létrehozása [20], ami a géleknek a térfogatnövekedésén alapul. Egy további nagyon fontos alkalmazás, amit rendkívül intenzíven kutatnak, az a gyógyszer hatóanyag célba juttatása és a célterület elérése után a szabályozott hatóanyag leadása [21].

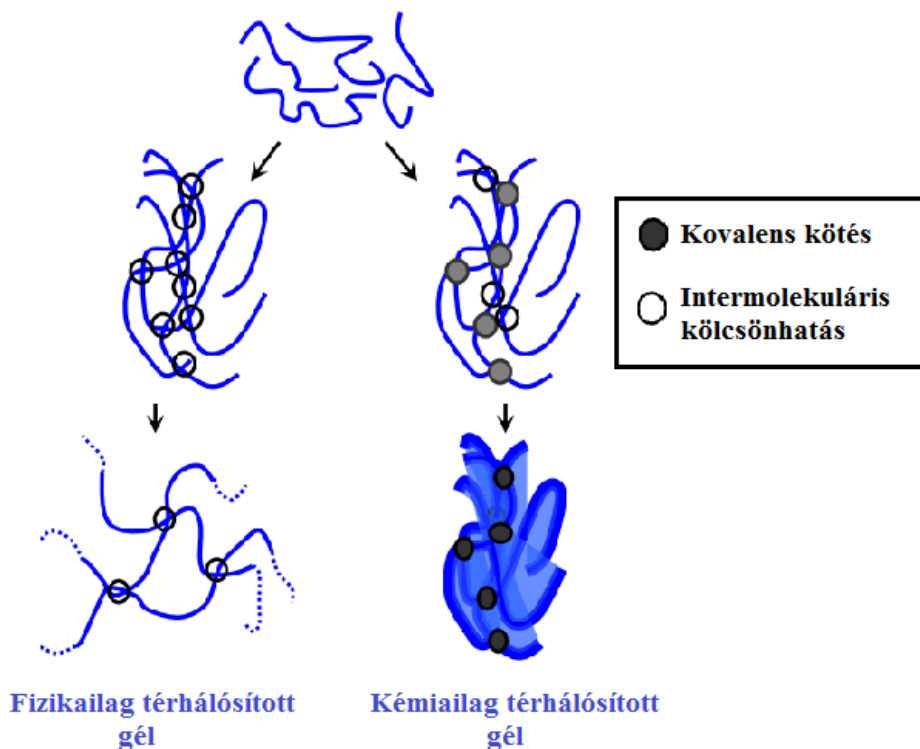
## II. 2. A polimer gélek

A polimer gélek átmenetet képeznek két halmazállapot között, még hozzá a szilárd és a folyadék halmazállapotok közé sorolhatók. A gélek ugyanis olyan anyagok, amelyek egy vázanyagból és az ebben elhelyezkedő, fizikailag kötött folyadékból állnak. A hidrogélek nagyon nagy mennyiségű vizet képesek megkötni [22], tehát nem oldódnak fel, hanem



duzzadnak a folyadékban. A polimer hidrogélekben nagy és rugalmas makromolekulák képezik a gél vázát. Nagyon fontos, hogy a gélek mind a két halmazállapot tulajdonságaival rendelkeznek, így tehát alaktartóak, lágyak és rugalmasak. Az intelligens anyagok közül a polimer gélek használhatók fel a legtöbbször (pH, hőmérséklet, elektromos tér, mágneses tér stb.), és erre a legkülönbözőbb változást képesek produkálni (térfogat, optikai, mechanikai stb.).

Nagyon fontos csoportosítási szempont következik abból a tulajdonságból, hogy a gél az oldószerben duzzad vagy pedig különböző hatásokra polimer oldatot képez. Ez alapján két csoportot különböztetünk meg a fizikailag térhálósított géleket [23-25], illetve a kémiaailag térhálósított géleket. Ez látható az 3.ábrán. Az előbbi csoportban intermolekuláris kölcsönhatás van a polimer láncok között, míg az utóbbiban a polimer láncok között kovalens kötés alakul ki. Ennek köszönhetően végtelen molekulatömegű térháló kialakítására képesek.



3.ábra: A fizikailag illetve kémiaailag térhálósított gél viselkedése vízben

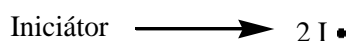
A hidrogéleknek összetétel szerint három típusa van: szervetlen, szerves és hibrid (szerves-szervetlen) hidrogél. A szervetlen hidrogélek nagy problémája, hogy sokkal kisebb duzzadási fokkal rendelkeznek, mint a szerves hidrogélek, és sokkal törékenyebbek. A szerves gélek mechanikai tulajdonságai viszont rosszabbak. Ezen probléma megoldására egy

lehetőség lehet hibrid hidrogélek szintetizálása, amelyek egyesíthetik a két géltípus tulajdonságait egy anyagi rendszerben. Munkám ilyen, új típusú hibrid térhálók és gélek előállítására irányul.

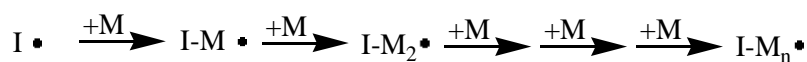
## II. 4. A szabad gyökös polimerizáció

A poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPAAm) előállítására egy jó lehetőség a szabad gyökös polimerizáció (FRP = Free Radical Polymerization). Ez a reakció egy láncpolimerizáció, amelyben a polimerizáció aktív centruma egy gyök molekula. A reakció négy elemi lépésből áll. Az első az iniciálás, amikor egy növekedésre képes aktív centrum alakul ki. Ehhez kell egy könnyen bomló iniciátor, amely gyök molekulára bomlik, és hozzá képesek kapcsolódni a monomerek. Ilyen iniciátor lehet például az azo-bisz(izobutiro-nitril) (AIBN). A következő lépésben elkezd növekedni a lánc monomerek addicionálódásával, ez a lépés a láncnövekedés. Harmadik lépésként lejátszódhat láncátadás, aminek a következménye, hogy az addig növekvő polimer lánc már további növekedésre nem képes, de a polimer láncsal reagáló vegyületen újabb polimer növekedése indulhat meg. Legutolsó lépés a lánczáródás. Ez többféle módon is történhet, amelynek során két aktív lánc reagál egymással. Ez lehet rekombináció vagy diszproporció. Ha rekombináció játszódik le, akkor két polimer lánc kapcsolódik össze és egyesülnek, ha pedig diszproporció történik, akkor az egyik polimer átadja egy hidrogénjét a másik polimernek, és így mind a két lánc stabilizálódik. További lehetőség, hogy a polimer lánc reagál egy másik aktív molekulával, például egy iniciátor gyökkel [26]. A szabad gyökös polimerizáció mechanizmusát a 4. ábra szemlélteti.

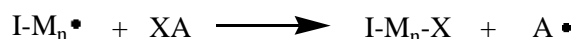
### Iniciálás



### Láncnövekedés

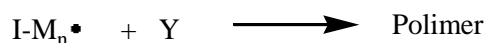


### Láncátadás



XA = monomer, iniciátor, oldószer, polimer, egyéb

### Lánczáródás



4. ábra: Szabad gyökös polimerizáció reakciómechanizmusa

### II. 3. A szol-gél módszer

Kémiaiailag térhálósított gélek előállítására két módszer ismert. Az egyik esetben a monomert úgy polimerizálják, hogy a rendszerben jelen van egy láncelágazás, vagyis hálópontok létrehozására képes, legalább bifunkciós monomer is. A másik lehetőség, hogy a már szintetizált polimereket később térhálósító szer segítségével kötik össze. Ennek egyik lehetősége a szol-gél módszer, ami a 5. ábrán látható. Ahogy azt később bemutatom a IV.4. és IV.5. fejezetekben, munkám során mind a két módszert használtam hidrogélek előállítására.



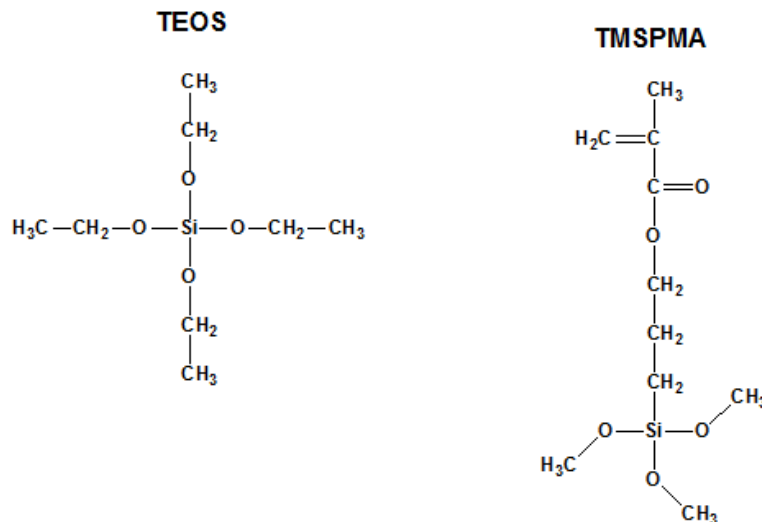
5.ábra: A szol-gél módszer

Az 1990-es években számos cikk jelent meg a szol-gél módszerrel kapcsolatban [27-29]. Ez egy oldatfázisú eljárás, ami nagyon jó lehetőség arra, hogy kémiai térhálót alakítsunk ki. Számos előnye van ennek a módszernek, mint például az anyag szerkezetének kontrollálása már akár a nanomérettartománytól kezdve. További előny, hogy új hibrid anyagokat hozhatunk létre, amelyeknek különleges tulajdonságai vannak. A gél képződése már alacsony hőmérsékleten bekövetkezik, tehát nem kell sok energiát befektetnünk.

Ahhoz, hogy megfelelő szerves-oxid alapú hibrid polimer hidrogéleket kapjunk, mindenképpen szükséges a következő feltételeknek teljesülnie:

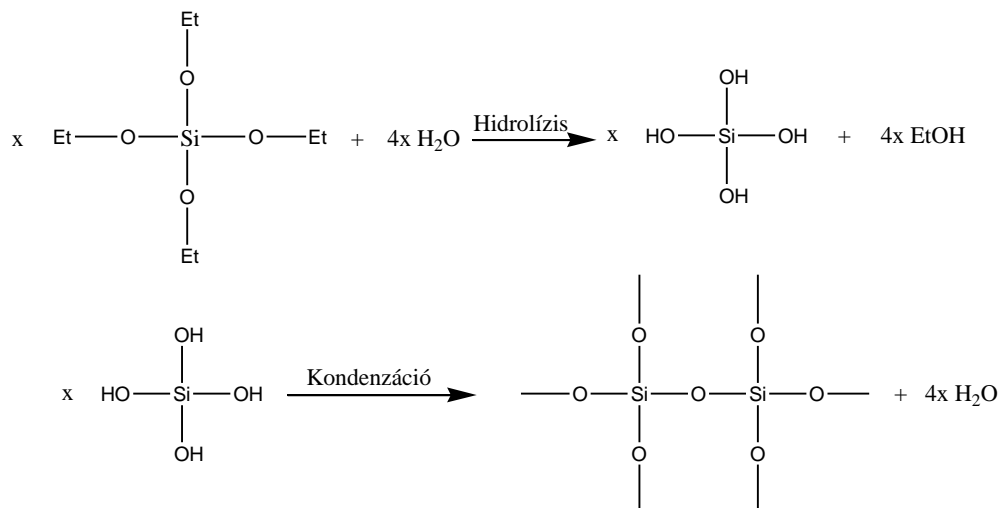
- 1) Polimer láncok, amelyek a reakció folyamán összekapcsolódnak és kialakítják a térhálót.
- 2) Víz, ami szükséges a prekursor hidrolíziséhez, hogy kialakuljanak a szükséges oxidok.
- 3) Bázis, ami a kondenzációt vagy sav, ami a hidrolízist segíti elő a körülményektől és a kívánalmaktól függően [30-32].
- 4) Valamilyen oldószer, amiben feloldódik a polimer és nem lesz túl nagy a viszkozitása (például etanol).

5) Egy szerves csoportot tartalmazó fémalkoxid vagy átmenetifémalkoxid, aminek az összegképlete  $M(OC_xH_{2x-1})$ , itt a  $C_xH_{2x-1}$  csoport általában metil ( $-CH_3$ ) vagy etil ( $-C_2H_5$ ). Abban az esetben ha szilikagélt szeretnénk előállítani, akkor M szilícium (Si). Ilyen géleknek a legismertebb prekursora a tetraetil-ortoszilikát (TEOS), vagy polimerek esetében komonomerként használható még a 3-(trimetoxiszilil)propil-metakrilátot (TMSPMA). A TEOS és TMSPMA szerkezeti képlete az 6. ábrán látható.



6. ábra: A tetraetil-ortoszilikát (TEOS) és a 3-(trimetoxiszilil)propil-metakrilát (TMSPMA) szerkezeti képlete

TEOS estében, miután a fent említett anyagokat összemértük, és a megfelelő hőmérsékletet beállítottuk, a 7. ábrán látható reakció játszódik le [33]. Első lépés a hidrolízis, ami a víz segítségével játszódik le, ebben a lépésben keletkeznek az Si-OH csoportok és valamilyen alkohol. Második lépés a kondenzációs reakció, amikor vízkilépés után összekapcsolódnak az Si-OH csoportok és kialakul a Si-O-Si kötés, ami egy nagyon erős kötés, és egészen  $1200^{\circ}\text{C}$ -ig nem bomlik.



7. ábra: A szol-gél reakció lépései TEOS esetében

## II. 5. Kísérletek a NIPAAm-TMSPMA gél előállítására

Meglepő módon az irodalomban igen kevés közlemény található, amelyben N-izopropil-akrilamid (NIPAAm) és 3-(trimetoxiszilil)propil-metakrilát (TMSPMA) kopolimert, majd abból gélt állítottak elő és vizsgálták azok tulajdonságait. Lee és Huang három féle hibrid gél előállításáról számolt be [34]. Az elsőben volt NIPAAm, MBAAm és TEOS, másodikban NIPAAm, TMSPMA és TEOS volt, míg a harmadikban NIPAAm, TMSPMA, MBAAm és TEOS volt, különböző szerkezetekben. A polimereket emulziós polimerizációval készítették, majd a géleket szol-gél módszerrel állították elő. Vizsgálták különböző összetételeknél a gélek duzzadását, mechanikai viselkedését és morfológiáját. Azt találták, hogy azok a gélek, amelyek tartalmaztak MBAAm-t azok nagyobb duzzadási fokkal rendelkeznek és gyorsabban is duzzadnak, mint a többi vizsgált anyag. Azon gélek, amelyek TMSPMA-t tartalmaznak, azok jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, de kisebb duzzadási fokkal rendelkeznek, és igen gyenge hőmérsékletérzékenységet mutatnak. Változtatták továbbá a TEOS koncentrációját a különböző összetételű mintákban, és vizsgálták annak a hatását a kapott anyagok tulajdonságaira [35]. A kapott eredmények szerint a TEOS koncentráció növelésével a duzzadási képesség és a hőmérsékletérzékenység csökken. A TEOS koncentráció növelésével az LCST alatt és felett mért duzzadási fokok különbsége egyre kisebb. Próbálkoztak még azzal is, hogy nanoszilika komponenst adtak a

rendszerhez, és így vizsgálták a kapott gélek tulajdonságait [36]. Ez esetben is azt tapasztalták, hogy a nanoszilika koncentrációjának növelésével csökken a duzzadási képesség.

Zheng és munkatársai [37] vékony NIPAAm-TMSPMA hibrid gél filmeket állítottak elő spin-coating eljárással. A keletkező filmek duzzadásának hiszterézisét vizsgálták a hidratáció és dehidratáció közben kvarc kristály mikromérleggel. Azt tapasztalták, hogy magas hőmérsékleten a kollapszus során kialakult inter- és intramolekuláris kölcsönhatások miatt gátolt a hidratáció a hűtés közben.

### III. Célkitűzések

Mint az előző fejezetből kiderült, poli(N-izopropil-akrilamid-*ko*-3-trimetoxiszilil-propil-metakrilát) kopolimereken alapuló hibrid gélekre gyakorlatilag nem találhatók az irodalomban szisztematikus vizsgálatok. Munkám fő célja mindezek alapján N-izopropil-akrilamidot (NIPAAm) és 3-trimetoxiszilil-propil-metakrilátot (TMSPMA) tartalmazó hibrid kopolimerek szintézise, ebből gélek előállítása, majd a kapott anyagok tulajdonságainak a vizsgálata.

Első célom hibrid (szerves és szervetlen) kopolimerek előállítása szabad gyökös polimerizációval megfelelő reakciókörülmények között, a keletkezett polimerek szerkezetének és a különböző monomerek beépülési arányának meghatározása  $^1\text{H-NMR}$  spektroszkópiával.

A poli(N-izopropil-akrilamid) egy hőmérsékletérzékeny anyag, és rendelkezik alsó kritikus szételegyedési hőmérséklettel (LCST). Ezt a hőmérséklettartományt meg lehet határozni VIS-spektroszkópiával, ezért terveim közt szerepelt a lineáris PNIPAAm és a kopolimerek fényáteresztésének, azaz LCST-jének a vizsgálata is.

Az előállított polimerek alkalmasak lehetnek hibrid gélek szintézisére is szol-gél módszerrel, tehát ennek lehetőségét is vizsgáltam. Az ilyen gélek várhatóan rendelkeznek duzzadási sajátságokkal, ennek érdekében duzzadásvizsgálatokat is terveztem.

Összehasonlításként NIPAAm alapú szerves géleket is előállítottam N-izopropil-akrilamid (NIPAAm) és N,N'-metilén-bisz-akrilamid (MBAAm) kopolimerizációjával. Ehhez meg kell határozni azt a keresztkötő koncentrációt, amely esetén a szabad gyökös polimerizációban már nem oldható polimer, hanem oldhatatlan térhálós anyag keletkezik. Az összehasonlításhoz a szerves géleknek is a duzzadását vizsgáltam.

## IV. Kísérleti rész

### IV. 1. Felhasznált anyagok adatai

2. táblázat: A felhasznált anyagok adatai

Felhasznált anyagok	Rövidítés	Származási hely	$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\rho / \text{g} \cdot (\text{cm}^3)^{-1}$	$O_p / ^\circ\text{C}$	$F_p / ^\circ\text{C}$
N-izopropil-akrilamid	NIPAAm	Sigma-Aldrich (97%)	113,16	-	60-63	89-92
N,N'-azo-bisz(izobutiro-nitril)	AIBN	Sigma-Aldrich (98%)	164,21	-	103-105	-
3-(trimetoxiszilil)propil-metakrilát	TMSPMA	Sigma-Aldrich (98%)	248,35	1,045	-20	190
N,N'-metilén-bisz-akrilamid	MBAAm	Sigma-Aldrich (99%)	154,17	-	185	-
Tetrahidrofurán	THF	Molar Chemicals (99,99%)	72,11	0,890	-108	64
Etilakohol	EtOH	Molar Chemicals (96%)	46,07	0,789	-114	78,37
Tetraetilortoszilikát	TEOS	Sigma-Aldrich (>99%)	208,33	0,933	-77	166-169
Dietil-éter	Et <sub>2</sub> O	Molar Chemicals (99,92%)	74,12	0,7134	-116,3	34,6
deszt. Víz	H <sub>2</sub> O	-	18,02	0,997	0	100

### IV. 2. Felhasznált anyagok tisztítása

A gyökös polimerizáció sikeres kivitelezéséhez nagyon fontos a felhasznált anyagok tisztítása. A fő monomer tisztításánál kimértem N-izopropil-akrilamidból (NIPAAm) körülbelül 50 g-ot és feloldottam n-hexánban 60 °C-on, majd a lombikot jégbe rakva hűtöttem le. A kivált fehér kristályos anyagot vákuumszűrővel szűrtem, miközben hideg hexánnal mostam. Az átkristályosítási folyamatot még egyszer megismétltem. A terméket 30 °C-on 2 napig szárítottam vákuumszárítószekrényben, majd a felhasználásig hűtőben tároltam. Az

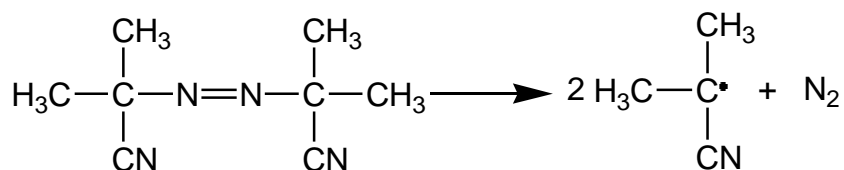


oldószerként alkalmazott tetrahydrofuran (THF) 98%-os tisztaságú volt, de a polimerizációhoz ez sem elég tiszta ezért 30 percig LiAlH<sub>4</sub>-en refluxoltattam, majd desztilláltam. A desztillációnál előpárlatot szedtem, majd az átdestillált tetrahydrofuránt (THF) szeptummal zártam le, N<sub>2</sub>-t buborékolattam át rajta majd hűtőben tároltam. A dioxánt is ugyanolyan módon tisztítottam, ahogyan a THF-et. A 3-(timetoxiszilil)propil metakrilát monomer egy inert atmoszféra alatt tárolt folyadék, amit nem kellett tisztítani felhasználás előtt. Az N,N'-metilén-bisz-akrilamid (MBAAm) monomert és az N,N'-azo-bisz(izobutiro-nitril) (AIBN) iniciátort metanolból kétszer átkristályosítottam 30 °C-on a fent leírt módszerhez hasonlóan.

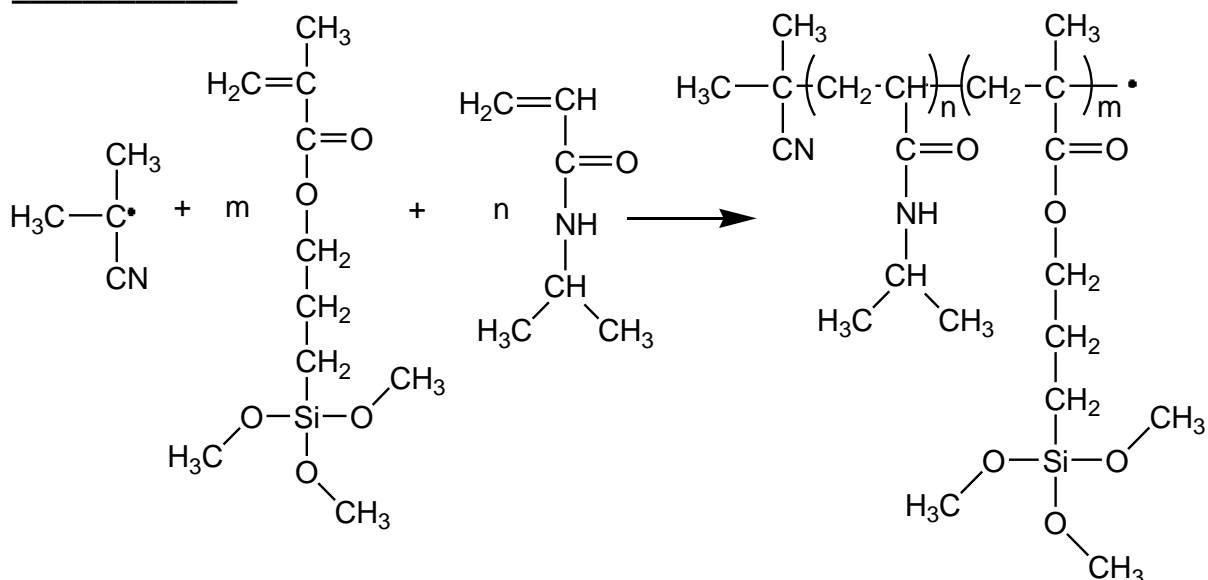
### IV. 3. Hibrid polimerek szintézise

A polimereket szabad gyökös polimerizációval állítottam elő. A polimer előállításának a reakciómechanizmusát a következő egyenlet szemlélteti, a láncátadási lépés nincs feltüntetve, mert nem az a fő láncletörő lépés.

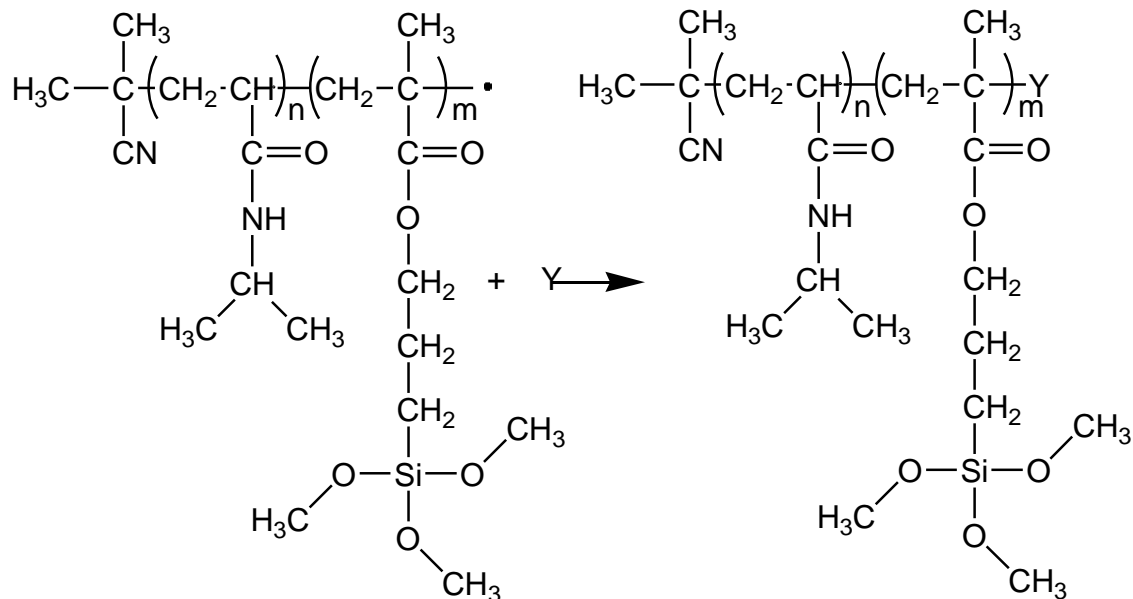
#### Iniciálás



#### Láncnövekedés



### Lánczáródás



A lánczáródásnál több lehetőség van abban az esetben, ha az Y egy másik polimer gyök, és ekkor rekombináció történik. Ha az Y egy másik polimerből származó hidrogén atom, akkor a lánczáródás folyamata a diszproporció.

Az 1/a mintához bemért mennyiségeket az 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat: 1/a minta bemérési táblázata

1/a. minta	Elméleti mennyiség				Tényleges mennyiség	
	$r_{elm} / ekv$	$n_{elm} / mol$	$m_{elm} / g$	$V_{elm} / cm^3$	$m_{tény} / g$	$V_{tény} / cm^3$
<b>NIPAAm</b>	50	$8,837 \cdot 10^{-3}$	1,0000	-	1,0004	-
<b>TMSPMA</b>	1	$1,764 \cdot 10^{-4}$	-	0,042	-	0,042
<b>AIBN</b>	1	$1,764 \cdot 10^{-4}$	0,0290	-	0,0286	-
<b>Dioxán</b>	-	-	-	8,00	-	8,00

A polimerizáció előtt kiválasztottam az oldószert és az iniciátort. Oldószerként a THF és dioxán mellett döntöttem, mert ebben jól oldódik a monomer, az iniciátor és a polimer is. Iniciátor pedig az azo-bisz(izobutiro-nitril) (AIBN) lett, ami jól oldódik a tetrahidrofuranban és 60 °C-on már viszonylag nagy sebességgel bomlik.

Egy 25 cm<sup>3</sup>-es oldalszáras gömblombikba bemértem a NIPAAm megfelelő mennyiségét, hozzámértem az iniciátort és szeptummal lezártam, majd 30 percig N<sub>2</sub>-t engedtem a lombikba az oldalszáron keresztül. Miután oxigénmentes lett a rendszer hozzáadtam az inert atmoszféra alatt tárolt oldószert és a TMSPMA folyadékot Hamilton-fecskendő segítségével. A reakció az AIBN bomlása után indul be, amit úgy értem el, hogy a lombikot folyamatos kevertetés mellett 60 °C-os olajfürdőbe helyeztem. A reakcióelegyet ezen a hőmérsékleten 20 óráig kevertettem. Miután letelt a megadott reakcióidő, a polimer oldatot hagytam szobahőmérsékletre lehűlni. A szeptum eltávolítása után a következő lépésben eltávolítottam az el nem reagált monomereket és iniciátort. A folyamat a következő volt, tízszeres mennyiségű dietil-éterbe lassan, folyamatos kevertetés mellett belecsepegtettem a polimer oldatot, majd a keletkezett szilárd anyagot szűréssel távolítottam el a dietil-étertől. A szűrőpapírról eltávolított polimert újra saját oldószerében (THF, dioxán) oldottam és a kicsapást dietil-éterben megismételtem. A második kicsapás után keletkezett polimert vákuum szárítószekrényben tömegállandóságig szárítottam 40 °C-on.

A többi hibrid polimer minta bemérési adatait a 4.-11. táblázatok tartalmazzák

.4. táblázat: 1/b minta bemérési táblázata

1/b. minta	Elméleti mennyiség				Tényleges mennyiség	
	$r_{\text{elm}} / \text{ekv}$	$n_{\text{elm}} / \text{mol}$	$m_{\text{elm}} / \text{g}$	$V_{\text{elm}} / \text{cm}^3$	$m_{\text{tény}} / \text{g}$	$V_{\text{tény}} / \text{cm}^3$
NIPAAm	50	$8,837 \cdot 10^{-3}$	1,0000	-	1,0035	-
TMSPMA	1	$1,764 \cdot 10^{-4}$	-	0,042	-	0,042
AIBN	1	$1,764 \cdot 10^{-4}$	0,0290	-	0,0295	-
THF	-	-	-	8,00	-	8,00

5. táblázat: 2/a minta bemérési táblázata

<b>2/a. minta</b>	<b>Elméleti mennyiség</b>				<b>Tényleges mennyiség</b>	
<b>Felhasznált anyag</b>	$r_{\text{elm}} / \text{ekv}$	$n_{\text{elm}} / \text{mol}$	$m_{\text{elm}} / \text{g}$	$V_{\text{elm}} / \text{cm}^3$	$m_{\text{tény}} / \text{g}$	$V_{\text{tény}} / \text{cm}^3$
<b>NIPAAm</b>	25	$8,837 \cdot 10^{-3}$	1,0000	-	1,0787	-
<b>TMSPMA</b>	1	$3,535 \cdot 10^{-4}$	-	0,084	-	0,084
<b>AIBN</b>	0,5	$1,764 \cdot 10^{-4}$	0,0290	-	0,0300	-
<b>THF</b>	-	-	-	8,00	-	8,00

6. táblázat: 2/b minta bemérési táblázat

<b>2/b. minta</b>	<b>Elméleti mennyiség</b>				<b>Tényleges mennyiség</b>	
<b>Felhasznált anyag</b>	$r_{\text{elm}} / \text{ekv}$	$n_{\text{elm}} / \text{mol}$	$m_{\text{elm}} / \text{g}$	$V_{\text{elm}} / \text{cm}^3$	$m_{\text{tény}} / \text{g}$	$V_{\text{tény}} / \text{cm}^3$
<b>NIPAAm</b>	25	$8,837 \cdot 10^{-3}$	1,0000	-	1,0087	-
<b>TMSPMA</b>	1	$3,535 \cdot 10^{-4}$	-	0,084	-	0,084
<b>AIBN</b>	0,5	$1,764 \cdot 10^{-4}$	0,0290	-	0,0295	-
<b>THF</b>	-	-	-	8,00	-	8,00

7. táblázat: 3/a minta bemérési táblázata

<b>3/a. minta</b>	<b>Elméleti mennyiség</b>				<b>Tényleges mennyiség</b>	
<b>Felhasznált anyag</b>	$r_{\text{elm}} / \text{ekv}$	$n_{\text{elm}} / \text{mol}$	$m_{\text{elm}} / \text{g}$	$V_{\text{elm}} / \text{cm}^3$	$m_{\text{tény}} / \text{g}$	$V_{\text{tény}} / \text{cm}^3$
<b>NIPAAm</b>	20	$8,837 \cdot 10^{-3}$	1,0000	-	1,0022	-
<b>TMSPMA</b>	1	$4,419 \cdot 10^{-4}$	-	0,105	-	0,105
<b>AIBN</b>	0,4	$1,764 \cdot 10^{-4}$	0,0290	-	0,0284	-
<b>THF</b>	-	-	-	8,00	-	8,00

8. táblázat: 3/b minta bemérési táblázata

<b>3/b. minta</b>	<b>Elméleti mennyiség</b>				<b>Tényleges mennyiség</b>	
<b>Felhasznált anyag</b>	$r_{\text{elm}} / \text{ekv}$	$n_{\text{elm}} / \text{mol}$	$m_{\text{elm}} / \text{g}$	$V_{\text{elm}} / \text{cm}^3$	$m_{\text{tény}} / \text{g}$	$V_{\text{tény}} / \text{cm}^3$
<b>NIPAAm</b>	20	$8,837 \cdot 10^{-3}$	1,0000	-	1,0031	-
<b>TMSPMA</b>	1	$4,419 \cdot 10^{-4}$	-	0,105	-	0,105
<b>AIBN</b>	0,4	$1,764 \cdot 10^{-4}$	0,0290	-	0,0288	-
<b>THF</b>	-	-	-	8,00	-	8,00

9. táblázat: 4/a minta bemérési táblázata

<b>4/a. minta</b>	<b>Elméleti mennyiség</b>				<b>Tényleges mennyiség</b>	
<b>Felhasznált anyag</b>	$r_{\text{elm}} / \text{ekv}$	$n_{\text{elm}} / \text{mol}$	$m_{\text{elm}} / \text{g}$	$V_{\text{elm}} / \text{cm}^3$	$m_{\text{tény}} / \text{g}$	$V_{\text{tény}} / \text{cm}^3$
<b>NIPAAm</b>	15	$8,837 \cdot 10^{-3}$	1,0000	-	1,0090	-
<b>TMSPMA</b>	1	$5,891 \cdot 10^{-4}$	-	0,140	-	0,140
<b>AIBN</b>	0,3	$1,764 \cdot 10^{-4}$	0,0290	-	0,0290	-
<b>THF</b>	-	-	-	8,00	-	8,00

10. táblázat: 4/b minta bemérési táblázata

<b>4/b. minta</b>	<b>Elméleti mennyiség</b>				<b>Tényleges mennyiség</b>	
<b>Felhasznált anyag</b>	$r_{\text{elm}} / \text{ekv}$	$n_{\text{elm}} / \text{mol}$	$m_{\text{elm}} / \text{g}$	$V_{\text{elm}} / \text{cm}^3$	$m_{\text{tény}} / \text{g}$	$V_{\text{tény}} / \text{cm}^3$
<b>NIPAAm</b>	15	$8,837 \cdot 10^{-3}$	1,0000	-	1,0028	-
<b>TMSPMA</b>	1	$5,891 \cdot 10^{-4}$	-	0,140	-	0,140
<b>AIBN</b>	0,3	$1,764 \cdot 10^{-4}$	0,0290	-	0,0287	-
<b>THF</b>	-	-	-	8,00	-	8,00

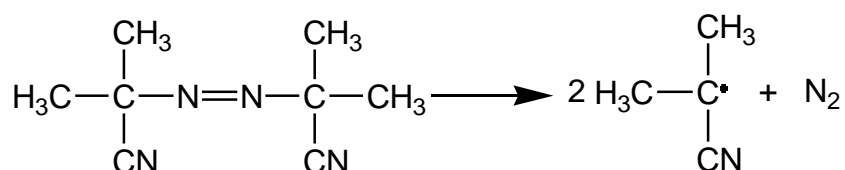
11. táblázat: 5-ös minta bemérési táblázata

5. minta	Elméleti mennyiség				Tényleges mennyiség	
Felhasznált anyag	$r_{\text{elm}} / \text{ekv}$	$n_{\text{elm}} / \text{mol}$	$m_{\text{elm}} / \text{g}$	$V_{\text{elm}} / \text{cm}^3$	$m_{\text{tény}} / \text{g}$	$V_{\text{tény}} / \text{cm}^3$
NIPAAm	12,5	$8,837 \cdot 10^{-3}$	1,0000	-	0,9965	-
TMSPMA	1	$7,070 \cdot 10^{-4}$	-	0,168	-	0,168
AIBN	0,25	$1,764 \cdot 10^{-3}$	0,0290	-	0,0299	-
THF	-	-	-	8,00	-	8,00

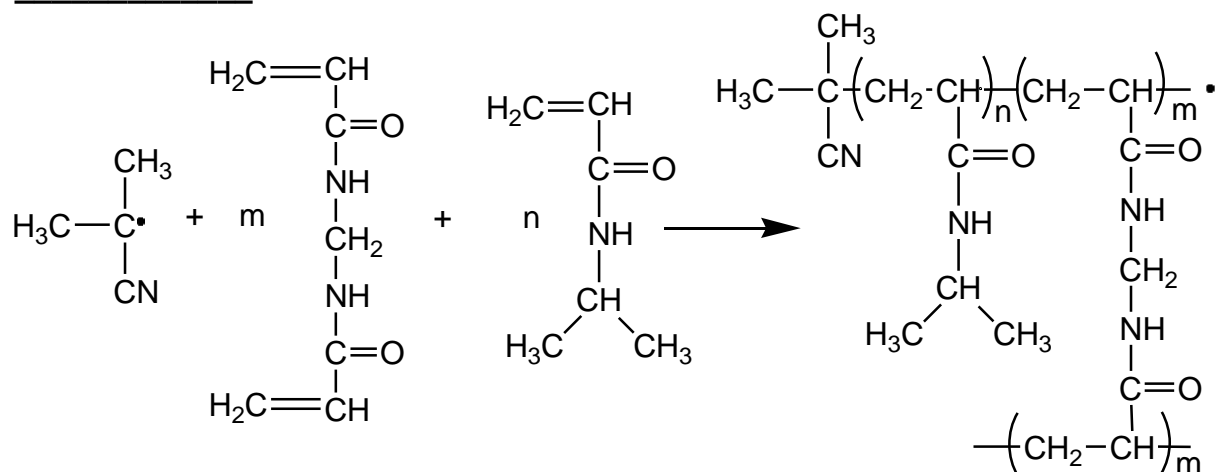
#### IV. 4. Szerves polimerek és gélek előállítása

A kopolimer előállításának a reakcióegyenlete:

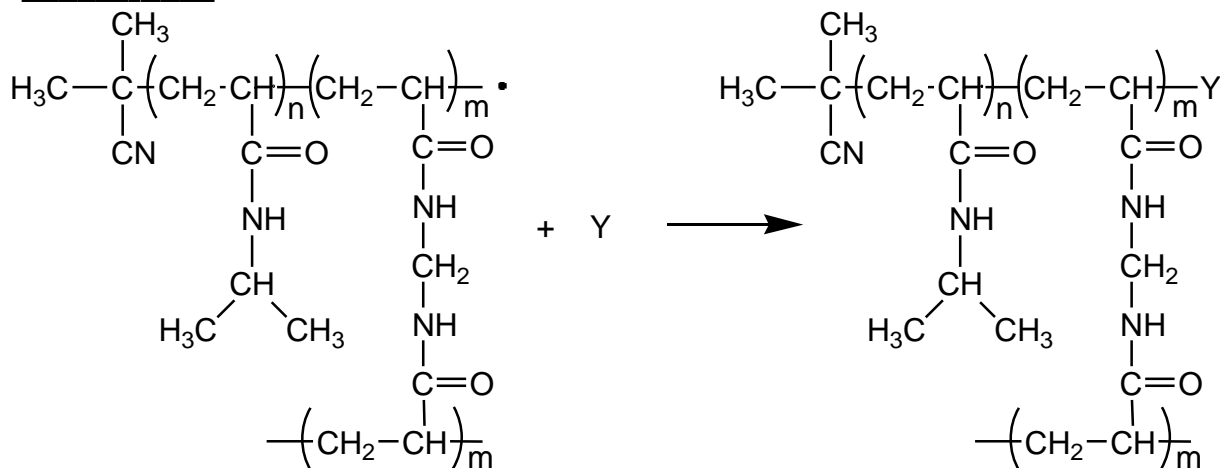
##### Iniciálás



##### Láncnövekedés



### Lánczáródás



A polimer előállítása itt is úgy kezdődött, hogy a NIPAAm kiszámolt mennyiségét bemértem egy 25 cm<sup>3</sup>-es lombikba majd hozzámértem az adott mennyiségű N,N'-metilén-bisz-akrilamid-ot (MBAAm) és iniciátort, ami itt is az AIBN volt. Miután ez megtörtént, szeptummal zártam le a lombikot és 30 percig N<sub>2</sub>-t engedtem a rendszerbe. Oxigénmentesítés után hozzá adtam az inert atmoszféra alatt tárolt oldószert fecskendő segítségével. A reakcióidő 20 óra volt, míg a reakcióhő 60°C.

A polimer oldat precipitációját a fent említett módon végeztem el itt is, majd tömegállandóságig szárítottam.

A nagyobb MBAAm %-ot tartalmazó minták 20 óra után begélesedtek, így ezeket extraháltam és tömegállandóságig szárítottam. A szerves polimer minták bemérési adatait a 12.-16. táblázat tartalmazza.

12. táblázat: 6-os minta bemérési táblázata

6. minta	Elméleti mennyiség				Tényleges mennyiség	
	Felhasznált anyag	$r_{\text{elm}} / \text{ekv}$	$n_{\text{elm}} / \text{mol}$	$m_{\text{elm}} / \text{g}$	$V_{\text{elm}} / \text{cm}^3$	$m_{\text{tény}} / \text{g}$
NIPAAm	50	$8,837 \cdot 10^{-3}$	1,0000	-	0,9911	-
MBAAm	1	$1,764 \cdot 10^{-4}$	0,0272	-	0,0274	-
AIBN	1	$1,764 \cdot 10^{-3}$	0,0290	-	0,0297	-
THF	-	-	-	8,00	-	8,00

13. táblázat: 7-es minta bemérési táblázata

<b>7. minta</b>	<b>Elméleti mennyiség</b>				<b>Tényleges mennyiség</b>	
<b>Felhasznált anyag</b>	$r_{\text{elm}} / \text{ekv}$	$n_{\text{elm}} / \text{mol}$	$m_{\text{elm}} / \text{g}$	$V_{\text{elm}} / \text{cm}^3$	$m_{\text{tény}} / \text{g}$	$V_{\text{tény}} / \text{cm}^3$
<b>NIPAAm</b>	25	$8,837 \cdot 10^{-3}$	1,0000	-	1,0238	-
<b>MBAAm</b>	1	$3,535 \cdot 10^{-4}$	0,0545	-	0,0541	-
<b>AIBN</b>	0,5	$1,764 \cdot 10^{-3}$	0,0290	-	0,0289	-
<b>THF</b>	-	-	-	8,00	-	8,00

14. táblázat: 8-as minta bemérési táblázata

<b>8. minta</b>	<b>Elméleti mennyiség</b>				<b>Tényleges mennyiség</b>	
<b>Felhasznált anyag</b>	$r_{\text{elm}} / \text{ekv}$	$n_{\text{elm}} / \text{mol}$	$m_{\text{elm}} / \text{g}$	$V_{\text{elm}} / \text{cm}^3$	$m_{\text{tény}} / \text{g}$	$V_{\text{tény}} / \text{cm}^3$
<b>NIPAAm</b>	20	$8,837 \cdot 10^{-3}$	1,0000	-	1,0090	-
<b>MBAAm</b>	1	$4,419 \cdot 10^{-4}$	0,0681	-	0,0679	-
<b>AIBN</b>	0,4	$1,764 \cdot 10^{-3}$	0,0290	-	0,0310	-
<b>THF</b>	-	-	-	8,00	-	8,00

15. táblázat: 9-es minta bemérési táblázata

<b>9. minta</b>	<b>Elméleti mennyiség</b>				<b>Tényleges mennyiség</b>	
<b>Felhasznált anyag</b>	$r_{\text{elm}} / \text{ekv}$	$n_{\text{elm}} / \text{mol}$	$m_{\text{elm}} / \text{g}$	$V_{\text{elm}} / \text{cm}^3$	$m_{\text{tény}} / \text{g}$	$V_{\text{tény}} / \text{cm}^3$
<b>NIPAAm</b>	15	$8,837 \cdot 10^{-3}$	1,0000	-	1,0091	-
<b>MBAAm</b>	1	$5,891 \cdot 10^{-4}$	0,0908	-	0,0915	-
<b>AIBN</b>	0,3	$1,764 \cdot 10^{-3}$	0,0290	-	0,0291	-
<b>THF</b>	-	-	-	8,00	-	8,00



16. táblázat: 10-es minta bemérési táblázata

<b>10. minta</b>	<b>Elméleti mennyiség</b>				<b>Tényleges mennyiség</b>	
<b>Felhasznált anyag</b>	$r_{\text{elm}} / \text{ekv}$	$n_{\text{elm}} / \text{mol}$	$m_{\text{elm}} / \text{g}$	$V_{\text{elm}} / \text{cm}^3$	$m_{\text{tény}} / \text{g}$	$V_{\text{tény}} / \text{cm}^3$
<b>NIPAAm</b>	12,5	$*8,83710^{-3}$	1,0000	-	1,0182	-
<b>MBAAm</b>	1	$7,070*10^{-4}$	0,1090	-	0,1097	-
<b>AIBN</b>	0,25	$1,764*10^{-3}$	0,0290	-	0,0288	-
<b>THF</b>	-	-	-	8,00	-	8,00

#### IV. 6. Hibrid gélek előállítás

A hibrid géleket úgy állítottam elő, hogy kimértem, körülbelül de pontosan 0,2g hibrid polimert egy mintatartóba. Hozzámértem 1,0 ml etanolt (96%), 0,5 ml desztillált vizet, és a minták feléhez 0,2 g tetraetilortoszilikátot (TEOS), majd 10 percre rázógépre helyeztem, amíg teljesen fel nem oldódott a polimer. A keletkező oldatokat szilikon tartókba öntöttem, lefedtem és szárítószekrénybe helyeztem 60 °C-ra három napig. Miután a szol-gél reakció lejátszódott a géleket óvatosan kivettem a tartóból és etanol:víz elegyébe helyeztem extrahálásra, hogy az el nem reagált polimer részeket kioldjam. Az etanol-víz arány ugyanaz volt, mint amikor a gélt állítottam elő, tehát 2:1. Három nap extrahálás után a gélekről leöntöttem az extraháló szert, majd levegőn egy hétig állni hagytam, amíg teljesen meg nem száradtak, és lemértem a kapott térhálós anyag tömegét.

18. táblázat: A gélek előállításához bemért polimer mennyisége

	<b>NIPAAm : TMSPMA</b>	<i>m</i> <sub>bemért</sub> / g	<i>m</i> <sub>kapott</sub> / g	<i>m</i> <sub>TEOS</sub> / g	<b>Gélhányad</b>
<b>Polimer + EtOH +H<sub>2</sub>O</b>	50:1	0,2078	0,1766	-	85,0
	25:1(*)	0,1014	0,0687	-	67,8
	20:1	0,1981	0,1591	-	80,3
	15:1(*)	0,1092	0,0656	-	60,1
	12,5:1	0,2053	0,1923	-	93,7
<b>Polimer + EtOH +H<sub>2</sub>O + TEOS</b>	50:1	0,2057	0,2519	0,20	62,1
	25:1(*)	0,0700	0,0517	0,07	36,9
	20:1	0,2011	0,1789	0,20	44,6
	15:1(*)	0,1006	0,0879	0,10	43,8
	12,5:1	0,2022	0,2038	0,20	50,7

A \*-al megjelölt mintáknál nem volt lehetőség 0,2 g körüli mennyiséget bemérni ezért kevesebből készítettem a gélt, de arányosan mértem hozzá a vizet, etanolt és a TEOS-t.

## V. Eredmények és értékelésük

### V. 1. A minták kitermelési adatai

Az előállított minták száma, a kiindulási tömeg ( $m_0$ ), a keletkezett polimer tömege ( $m_{pol}$ ) és a Termelési százalék látható a 19. táblázatban. A kiindulási tömeg ( $m_0$ ) a bemért monomereknek és az iniciátornak az összege.

19. táblázat: A minták kitermelési adatai

	Minta száma	NIPAAm/ /keresztelő	$m_0$ / g	$m_{pol}$ / g	Termelési%
<b>Hibrid polimer</b>	1/a	50/1	1,0729	0,7708	71,8
	1/b	50/1	1,0769	0,6877	63,9
	2/a	25/1	1,1965	0,9332	78,0
	2/b	25/1	1,1260	0,7754	68,9
	3/a	20/1	1,1403	0,6374	55,9
	3/b	20/1	1,1216	0,7601	67,8
	4/a	15/1	1,1843	0,7388	62,4
	4/b	15/1	1,1778	0,6201	52,7
	5	12,5/1	1,2020	0,8760	72,9
<b>Szerves polimer</b>	6	50/1	1,0482	0,8730	83,3
	7	25/1	1,1068	0,9295	84,0
	8	20/1	1,1079	0,8826	79,7
	9	15/1	1,1297	0,7422	65,7
	10	12,5/1	1,1567	0,1597	44,9

Mivel a szerves gélnél a keresztelő arányát változtattam a különböző minták esetében, így meg tudtam állapítani azt a tartományt, ahol gél képződött. A polimerizáció eredménye látható az 17. táblázatban.

17. táblázat: A szerves polimer előállításának eredményei

Monomer [ekv]	Komonomer [ekv]	eredmény
50	1	oldható polimer
25	1	oldható polimer
20	1	oldható polimer
15	1	GÉL
12,5	1	GÉL

A gélképződés határa tehát a fenti eredmények alapján hozzávetőlegesen a 15:1 NIPAAm:MBAAm aránynál van.

## V. 2. A kopolimerek összetételének meghatározása mágneses magrezonancia spektroszkópiával

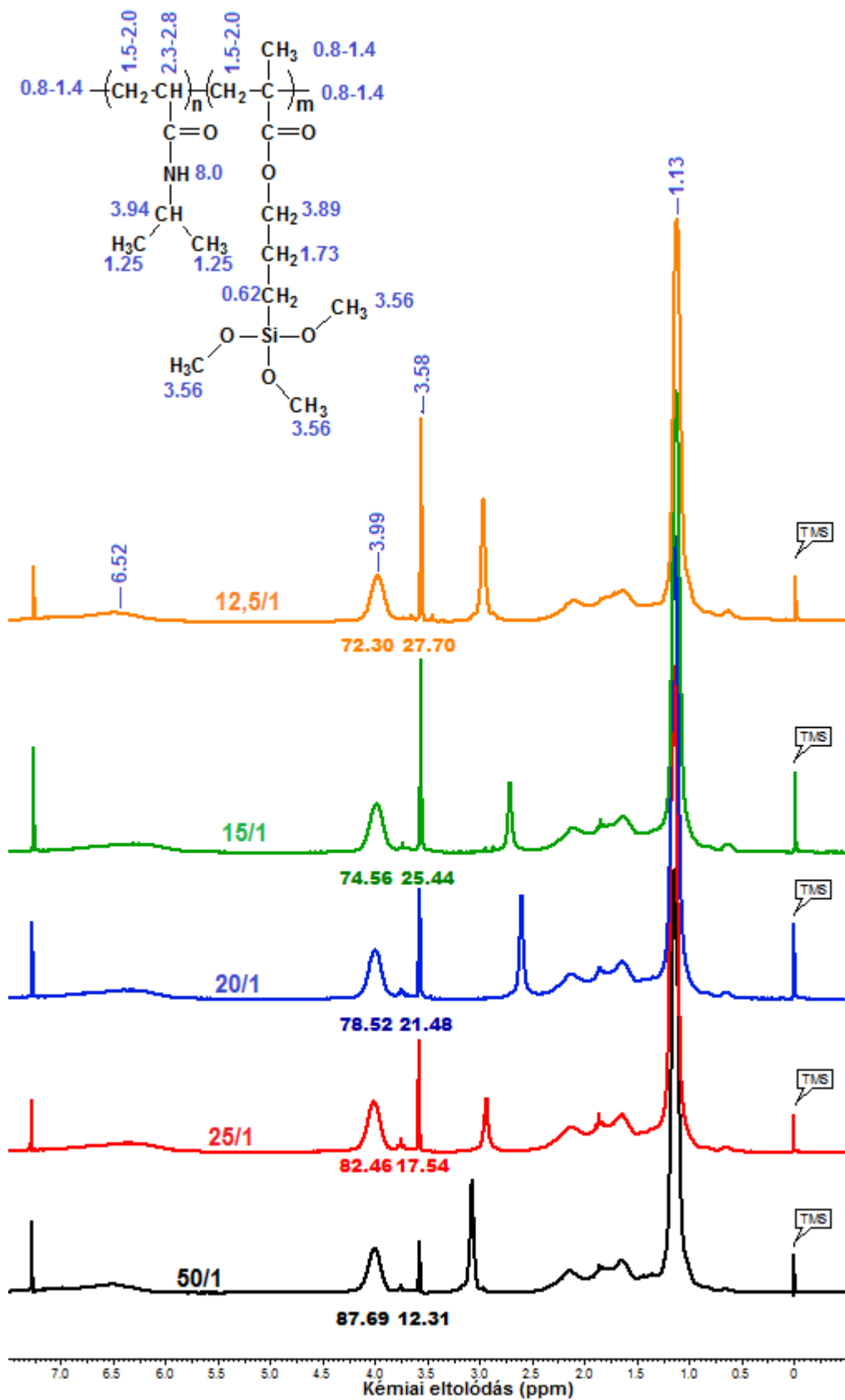
A mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR - Nuclear Magnetic Resonance) egy olyan roncsolásmentes vizsgálati módszer, amely nagyon széles körben elterjedt, és alkalmazásával információt kaphatunk az anyagaink szerkezetéről. Azon magok, amelyeknek a magspinje nem nulla, rendelkeznek mágneses dipolusmomentummal és a mágneses térrel kölcsönhatnak [38]. E kölcsönhatás tanulmányozására épül az NMR spektroszkópia. A vizsgált mintát először mágneses térbe kell helyezni ahhoz, hogy információt nyerjünk a atomokról, atomcsoportokról. Nagyon jól mérhető atommag a  $^1\text{H}$ , amely 1/2-s magspinnel rendelkezik. Az általam elkészített polimerek szerkezetének felderítésére én is  $^1\text{H}$ -NMR spektroszkópiát használtam. Dolgozatom jellegénél és terjedelménél fogva nem vállalkozom a módszer elméleti bemutatására, csak az általam a minta elemzéséhez használt  $^1\text{H}$ -NMR spektrum kiértékelésére szorítkozom. A mérés szobahőfokon történt, az oldószer  $\text{CDCl}_3$  volt, az alkalmazott készülék típusa pedig Varian VXR 200.

Az 8. ábrán a P(NIPAAm-ko-TMSPMA) hibrid kopolimer  $^1\text{H}$ -NMR spektruma látható, és ez alapján megállapítható, hogy sikerült előállítani a kívánt polimert. Ebben a spektrumban 1,1 ppm és 2 ppm között jelet adnak a polimer főláncában és az izopropil csoportban lévő protonok. A komonomerben lévő metoxi csoportok protonjai 3,56 ppm-nél jelentkeznek. A 4 ppm-nél látható jel három protonból jön, ebből egy a főmonomerből és kettő a komonomerből. A nitrogénhez kapcsolódó protonok széles jelet adnak a 6-7 ppm tartományban. A komonomer beépülési arányát az NMR csúcsok integrálásával határoztam meg. Ehhez a 3,56 ppm-es (kilenc proton csak a komonomerből) és a 4 ppm-es (két proton a komonomerből és egy a főmonomerből) jelet használtam. Az integrálásból kapott értékek a 20. táblázatban láthatóak. Mint az kitűnik a táblázat adataiból, a NIPAAm a bemérési aránynál nagyobb mértékben épül be a kopolimerbe.

20. táblázat: A <sup>1</sup>H-NMR spektrumból kapott integrál értékek és monomer/komonomer arány

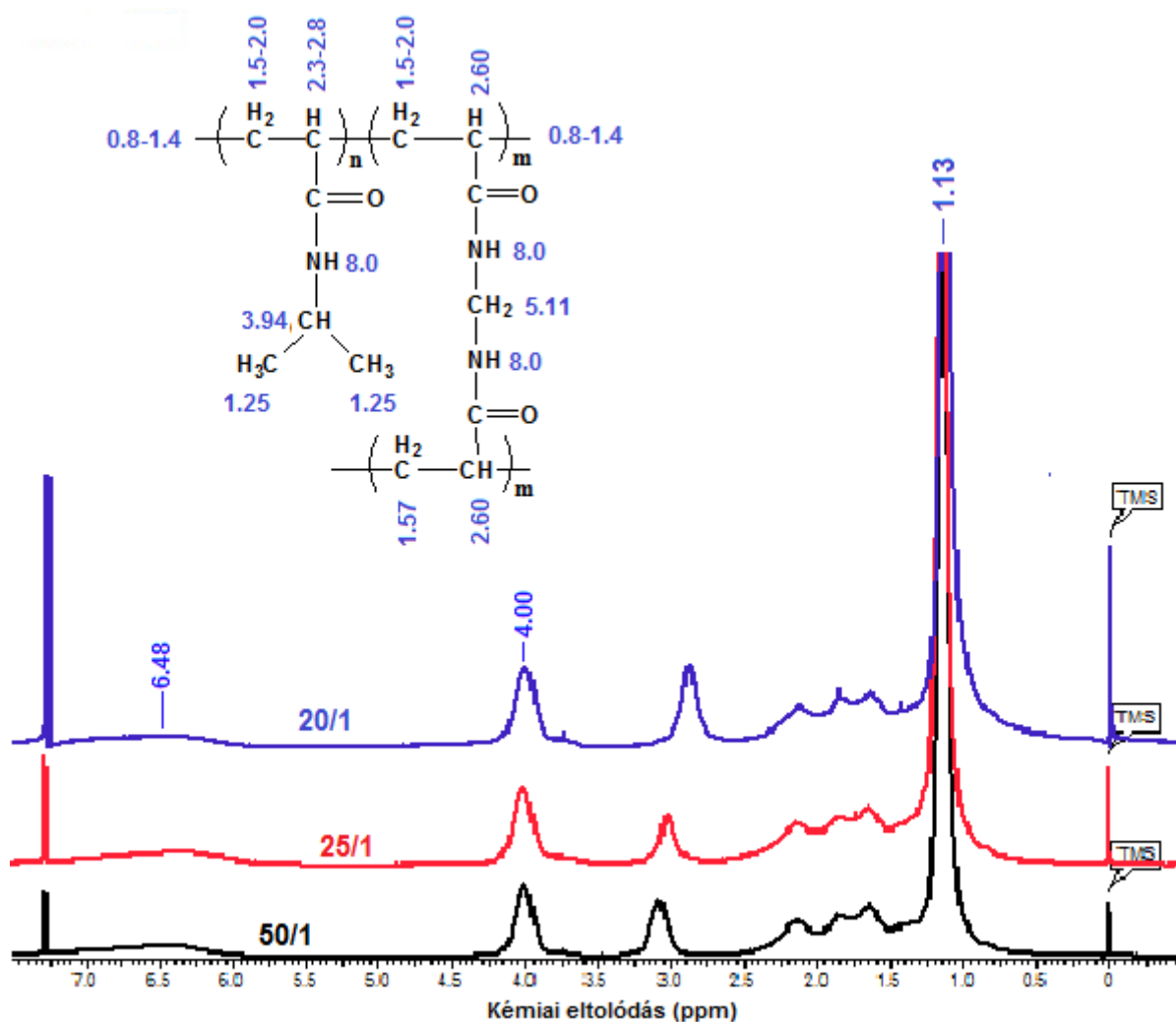
<b>NIPAAm/TMSPMA</b>	<b>3,58ppm csúcs integrálja</b>	<b>3,99ppm csúcs integrálja</b>	<b>NIPAAm [ekv]</b>	<b>TMSPMA [ekv]</b>
<b>50/1*</b>	12,31	87,69	62	1
<b>25/1*</b>	17,84	82,16	40	1
<b>20/1*</b>	22,03	77,97	30	1
<b>15/1*</b>	24,46	75,54	26	1
<b>12,5/1</b>	27,70	72,30	22	1

A \*-al jelölt mintáknál az integrál értéke a két minta átlaga, de a 8. ábrán csak az egyiket tüntettem fel.



8. ábra: A  $P(NIPAAm\text{-}ko\text{-}TMSPMA)$  kopolimerek  $^1H$ -NMR spektrumai

A 9. ábrán látható a P(NIPAAm-ko-MBAAm) szerves kopolimer  $^1\text{H-NMR}$  spektruma. A polimerben lévő két monomer közel azonos protonokat tartalmaz. Mivel a polimer összes protonjának a jele látható, ezért megállapíthatjuk, hogy sikerült előállítani a kívánt polimert. A beépülés arányát az NMR spektrumból számolni nem lehet, de tudjuk, hogy a két monomer azonos anyagmennyiség bemérése esetén majdnem azonos mértékben épül be a polimer láncba [39].



9. ábra: A PNIPAAm-MBAAm kopolimer  $^1\text{H-NMR}$  spektruma

### V. 3. Alsó kritikus szételegyedési hőmérséklet meghatározás

A PNIPAAm egy hőmérséklet érzékeny polimer, ami azt jelenti, hogy a polimer vizes oldata egy adott hőmérséklet alatt (LCST) víztiszta, de e hőmérséklet felett a fényt nem engedi át, mert az oldat tejfehérré válik. Ez a változás gyors, reverzibilis, nemlineáris, és a

legkönnyebben fényelnyelés mérésével tudjuk meghatározni. LCST alatt a transzmittancia százalék (T%) közel 100, míg az LCST fölött ez az érték egészen 0-ig lecsökken.

$$T\% = \frac{I}{I_0} * 100$$

, ahol  $I_0$  a besugárzó fény intenzitása és  $I$  az anyagon áthaladt fény intenzitása.

Az LCST értéknek több befolyásoló értéke is van. Első az oldat koncentrációja, azért, hogy ezt a tényezőt ki tudjam zárni, minden esetben 1 m/m %-os mintán végeztem a méréseket. Következő befolyásoló tényező, hogy az LCST értéket a felfűtés vagy lehűtés közben határozzuk-e meg. Méréseim során a felfűtésnél mért értékeket vizsgáltam, de néhány helyen feltüntettem a hűtésnél kapott görbéket is, ezeken a helyeken egy (R) betűvel jeleztem ezt.

A spektroszkópiai vizsgálathoz a mintákat a következő módon készítettem elő. Mivel a mérendő mintának 1 m/m%-osnak kellett lennie, és a kuvettába körülbelül 3 cm<sup>3</sup> minta kell, ezért feloldottam 3 mg polimert 3 cm<sup>3</sup> desztillált vízben. Ilyen kis mennyiségű polimer nagyobb nehézségek nélkül feloldódott ennyi vízben.

Ezután a mintákat behelyeztem egy Jasco V-650 típusú spektrométerbe. Kiválasztottam a megfelelő hőmérséklettartományt (20-37 °C), a mérési pontok gyakoriságát (0,2 °C), hullámhosszt (488 nm) és a mérés előtti termosztálás idejét (300s). A minták transzmittanciáját mértem az idő függvényében a felfűtés és a lehűtés közben is. A 21. táblázat tartalmazza a méréshez bemért polimerek mennyiségét

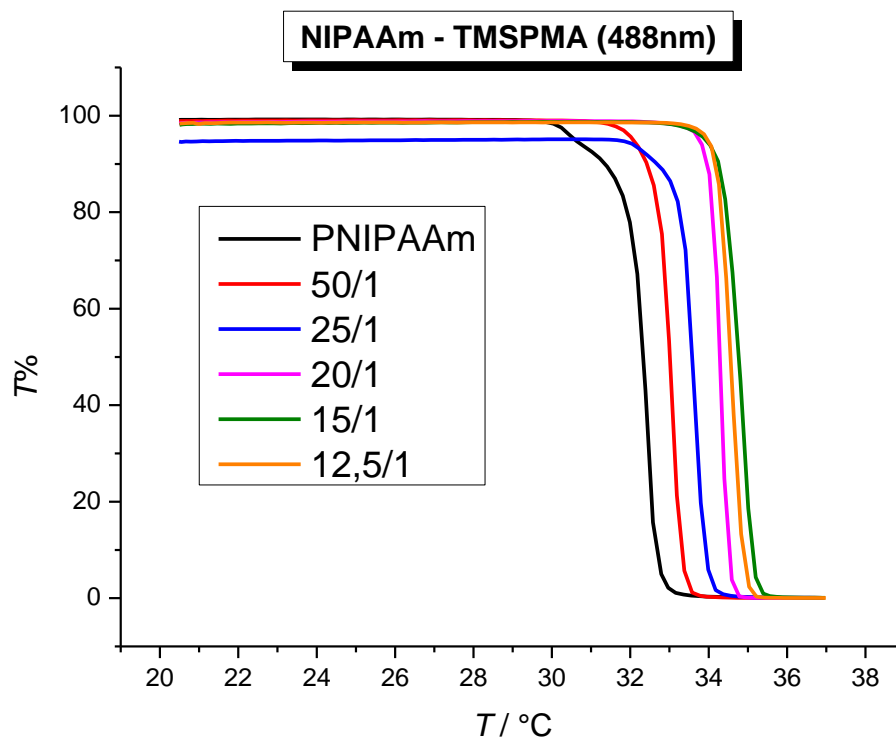
21. táblázat: Az LCST meghatározáshoz bemért polimerek mennyisége

	Minta száma	NIPAAm: :komonomer	$m_{pol} / g$
<b>Hibrid polimer</b>	1	50:1	0,0298
	2	25:1	0,0304
	3	20:1	0,0309
	4	15:1	0,0289
	5	12,5:1	0,0296
<b>Szerves polimer</b>	6	50:1	0,0308
	7	25:1	0,0295
	8	20:1	0,0308
	9	15:1	GÉL
	10	12,5:1	GÉL

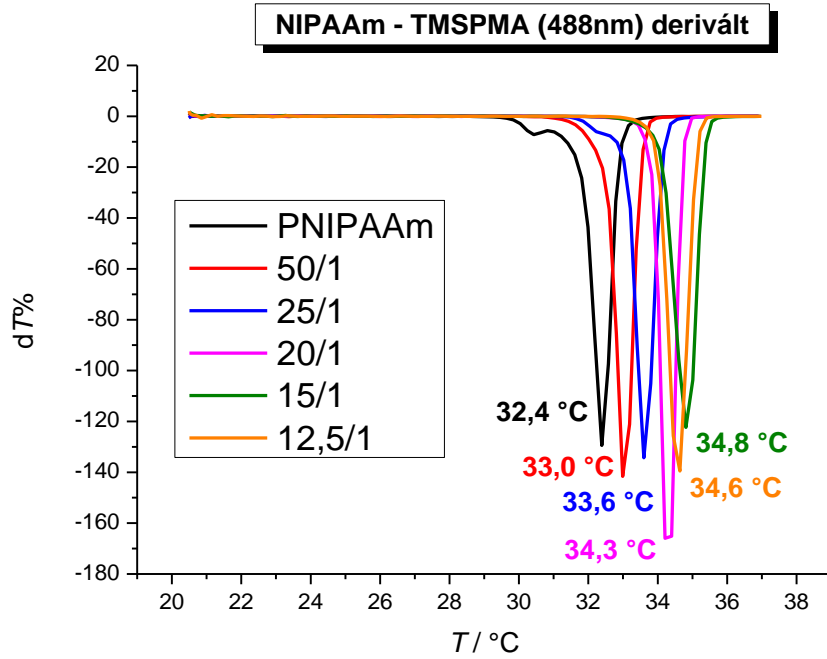


A görbék elején van egy egyenes szakasz, amíg minden fényt átenged a minta, és itt a  $T\% = 100$ , majd ezután a  $T\%$  eléri a 0 értéket körülbelül egy  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os intervallumon belül. Az LCST pontos meghatározása érdekében a görbékét deriváltam, mert az első derivált megadja az inflexiós pontot, ami jelen esetben az LCST.

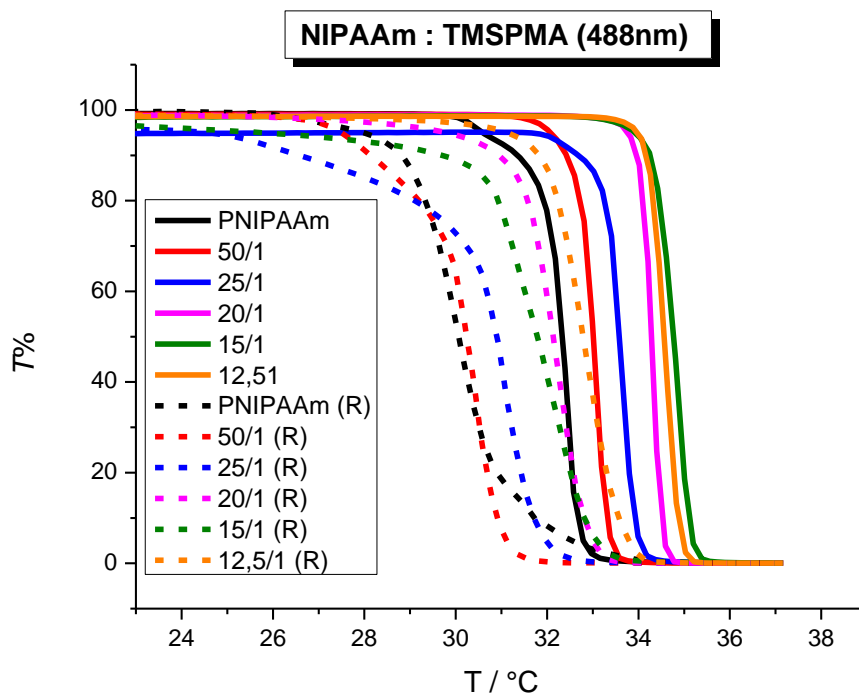
A 10. ábrán a csoportban előzőleg előállított lineáris NIPAAm polimer és NIPAAm-TMASPMA kopolimerek LCST mérésének a görbéi látszanak. Az 11. ábrán ezeknek a görbéknek az első deriváltját tüntettem fel. Mint látható, minél több komonomer épül be a polimer láncba, az LCST értéke annál nagyobb. Minden mintánál azt tapasztaltam, hogy a fűtés közben és a hűtés közben megállapított LCST értékek eltérnek egymástól, tehát van hiszterézis. A 12. ábrán látható a fűtés közbeni és a hűtés közbeni mérés is. Szaggatott vonallal van jelölve a hűtésnél mért görbe, aminek a jele (R). A 13. ábrán láthatók e görbék deriváltjai, és zárojelben az LCST értékek vannak feltüntetve. A hiszterézis értékeit az 22. táblázat tartalmazza



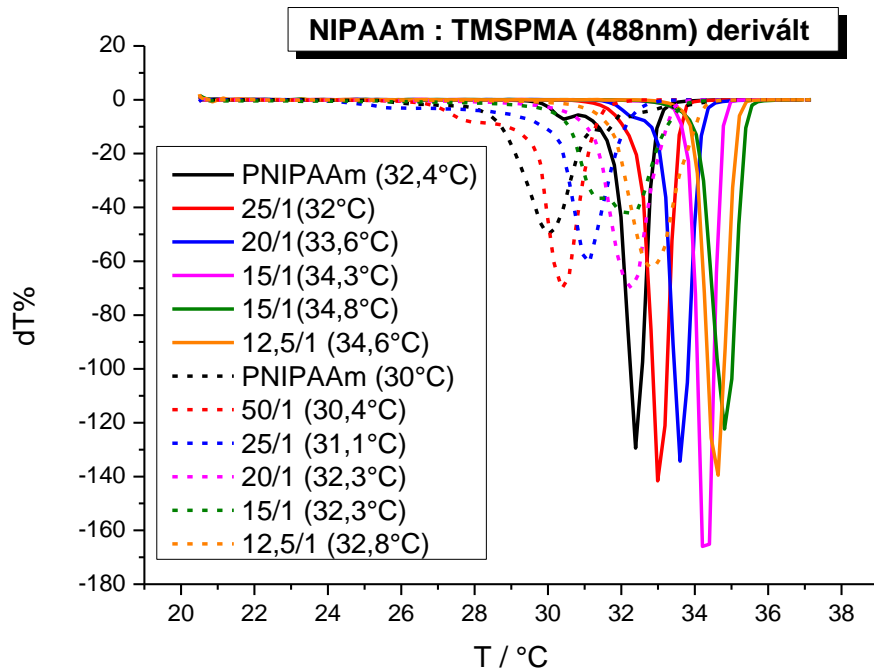
10. ábra: PNIPAAm – TMASPMA kopolimer LCST mérés görbéje



11. ábra: PNIPAAm – TMSPMA kopolimer LCST mérés görbéjének első deriváltjai



12. ábra: PNIPAAm – TMSPMA kopolimer LCST mérés görbéi felfűtés és lehűtés közben

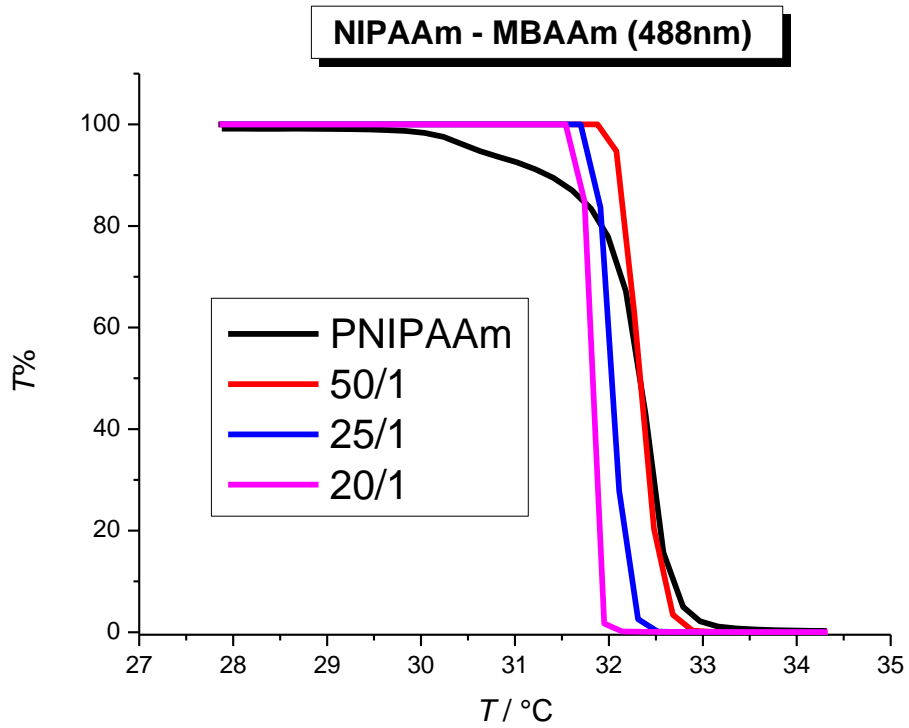


13. ábra: PNIPAAm – TMSPPMA kopolimer LCST mérés görbéinek derivált görbéi felfűtés és lehűtés közben

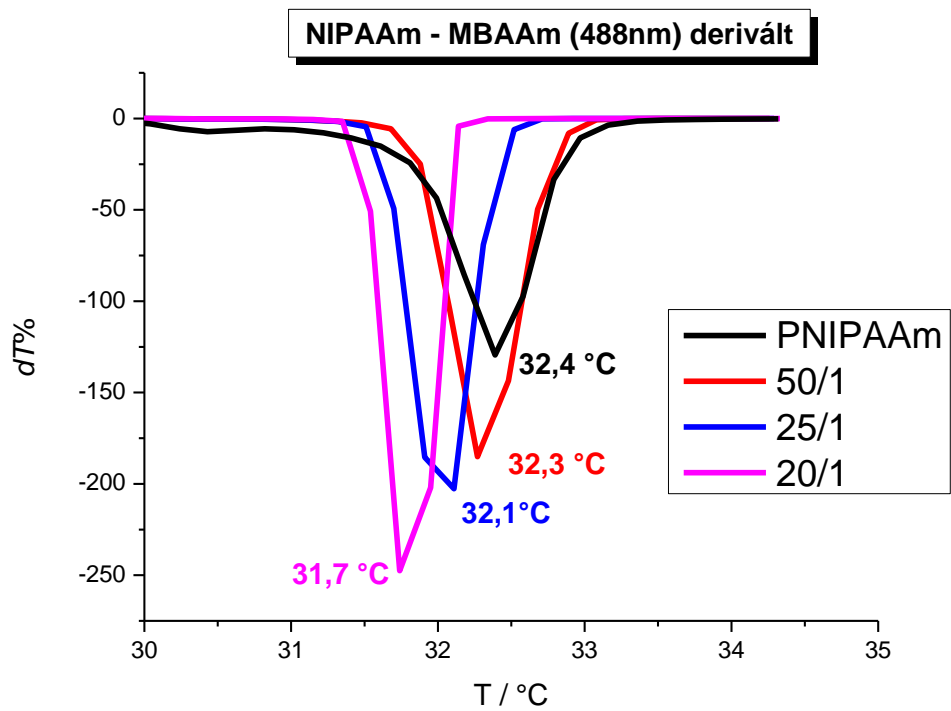
22. táblázat: A hiszterézis értékei

	Hibrid	Szerves
	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	
<b>PNIPAAm</b>	2,4	
<b>50/1</b>	1,6	1,1
<b>25/1</b>	2,5	0,5
<b>20/1</b>	2	0,5
<b>15/1</b>	2,5	-
<b>12,5/1</b>	1,8	-

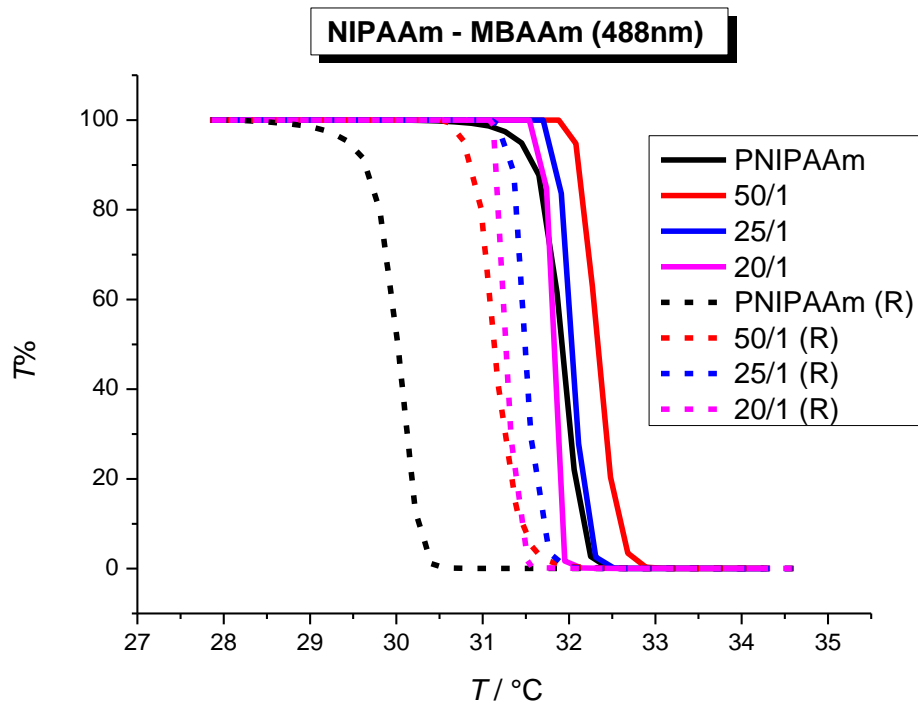
A hibrid polimerek vizsgálata után a szerves polimerek mérését is elvégeztem. Az 14. ábrán láthatók a fűtés közben mért görbék, míg a 15. ábrán a görbék deriváltjai szerepelnek. Az eredmények alapján megállapítható, hogy ahogy egyre több komonomer épül be az LCST értéke úgy csökken. A 16. ábrán a hiszterézis figyelhető meg.



14. ábra: PNIPAAm – MBAAm kopolimer LCST mérés görbéje



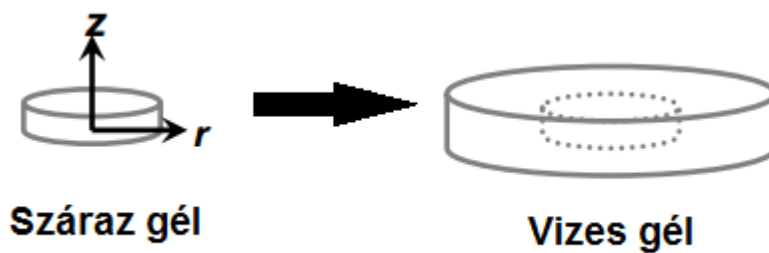
15. ábra: PNIPAAm – MBAAm kopolimer LCST mérés görbéjének első deriváltjai



16. ábra: PNIPAAm – MBAAm kopolimer LCST mérés görbéi felfűtés és lehűtés közbe

#### V. 4. Duzzadás mérés

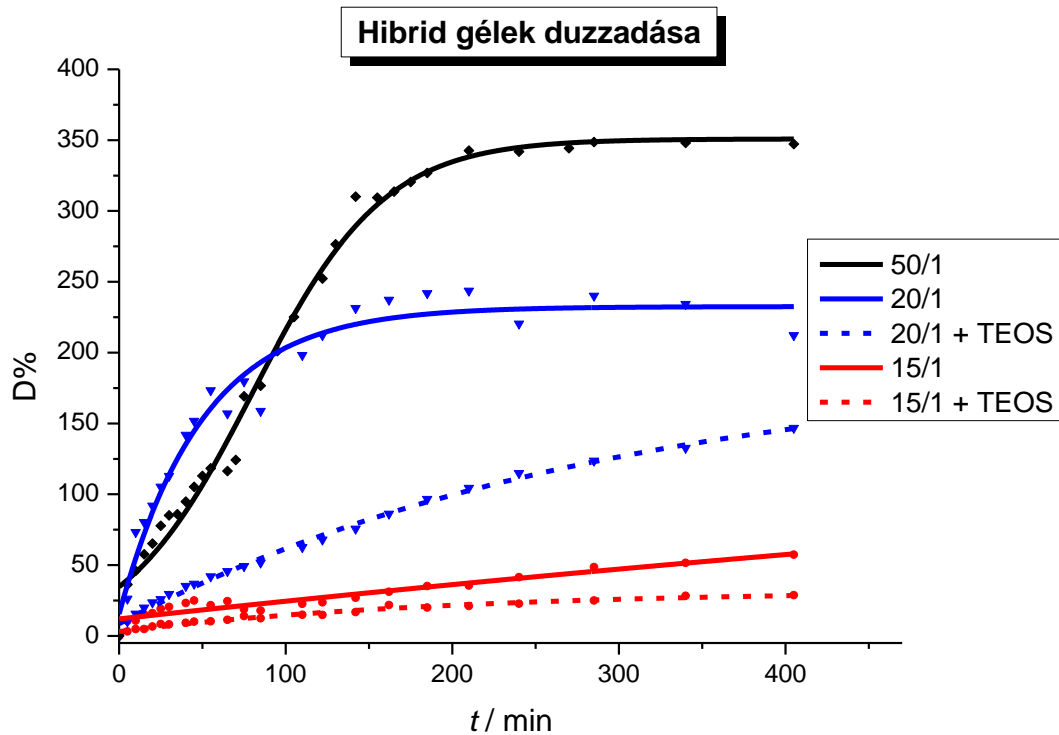
Mint a II. 2. fejezetben említettem a kémiaailag térhálósított gélek jó oldószerben duzzadnak és nem oldódnak fel.



A duzzadási százalék ( $D\%$ ) mérést szobahőmérsékleten, LCST alatt ( $\sim 22^\circ\text{C}$ ) végeztem. A meghatározásához a gél desztillált vízbe helyeztem, és a tömegét az elején 5 percnként majd később 10 percnként mértem. A mért eredményeket grafikonon ábrázoltam, úgy hogy a duzzadási százalékot ( $D\%$ ) ábrázoltam az idő függvényében.

$$D\% = \frac{m_{\text{vizes}} - m_{\text{szárás}}}{m_{\text{szárás}}}$$

A 17. ábrán látható a különböző minták esetében a duzzadási százalék az idő függvényében. A mintákat, amelyekhez TEOS-t adtam a gél előállításánál szaggatott vonallal jelöltem. Az eredmények azt mutatják, hogy a komonomer koncentrációjának a növelése és a TEOS adagolása is csökkenti a duzzadási képességét a géleknek, mivel mind a két esetben több keresztkötés alakul ki. A szerves gélek duzzadását is vizsgáltam. Az a tapasztalat, hogy ezek a gélek nagyon jól duzzadnak, de annyi folyadékot vesznek fel, hogy rövid időn belül szétesnek.



17. ábra: Hibrid polimerek duzzadása az idő függvényében

## VI. Összefoglalás

Dolgozatom első felében bemutattam az intelligens anyagokat, géleket, ezek előállítási és felhasználási lehetőségeit. A második felében az előállítás menetét és az előállított anyagok analizisét írtam le, majd a kapott eredményeket értékeltem.

Munkám során sikerült előállítanom az N-izopropil-akrilamid (NIPAAm) és 3-trimetoxiszilil-propil-metakrilát (TMSPMA) illetve N-izopropil-akrilamid (NIPAAm) és N,N'-metilén-bisz-akrilamid (MBAAm) kopolimereket különböző összetételben, majd szerkezetüket  $^1\text{H-NMR}$ -rel azonosítottam. A NIPAAm és TMSPMA esetében a monomer/komonomer arányt is az NMR spektrumok alapján határoztam meg. A hibrid kopolimerből szol-gél módszer segítségével géleket állítottam elő különböző összetételben. A NIPAAm és MBAAm esetében megállapítottam, hogy 15-20:1 NIPAAm:MBAAm arány az a tartomány ahol elkezdődik a gélképződés.

Vizsgáltam a kapott polimerek LCST értékeit VIS-spektroszkópiával, és a mérésekből kiderült, hogy a polimerek vizes oldatban hőmérséklet változásra valóban kis hőmérséklet tartományon belül változik a fényáteresztő képességük, és a folyamat reverzibilis. A komonomerek hatással vannak az alsó kritikus szételegyedési hőmérsékletre (LCST). A TMSPMA monomer növeli, míg a MBAAm komonomer csökkenti az LCST értékét.

Az előállított géleknek vizsgáltam a duzzadási tulajdonságait. Régóta ismert, hogy a szervetlen gélek (szilikagélek) nem duzzadnak, és sokszor el is töredeznek különböző oldószerekben. Ezzel szemben a szerves gélek általában jó duzzadási képességekkel rendelkeznek. Munkám során az általam előállított hibrid (szerves-szervetlen) és szerves gélek duzzadását hasonlítottam össze. Azt az eredményt kaptam, hogy a hibrid gélek vízben duzzadnak, de kevésbé, mint a referenciaként alkalmazott szerves gélek. Ez megfelel a várakozásnak, mivel a hibrid gélek egy sokkal merevebb, mechanikailag stabilabb tulajdonsággal rendelkező rendszerek. Megfigyelhető továbbá, hogy a hibrid géleknél a komonomer (TMSPMA) koncentrációjának növelésével a duzzadási százalék csökken, és, hogy azok a gélek, amelyek tartalmaznak TEOS-t sokkal kevésbé duzzadnak, mint amik nem tartalmaznak. Ennek az az oka, hogy több keresztkötés tudott kialakulni a rendszerben.

## VII. Irodalomjegyzék

- [1.] Márta, **F. Magyar Tudomány**, 6, 651, (1999)
- [2.] Eds., B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. S. Schoen, J. E. Lemons, **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**, **Academic Press**, New York, (1996)
- [3.] K. Dusek (ed.), **Advances in Polymer Science**, 109 (1993)
- [4.] K. Dusek (ed.), **Advances in Polymer Science**, 110 (1993]
- [5.] A. Ishida, **Journal of Engineering Materials and Technology**, 2, 121, (1999)
- [6.] Schild, H. G., **Progress in Polymer Science**, 17 (2), 163–249. (1992)
- [7.] Inomata H, Goto S, Saito S, **Macromolecules** 23:4887–4888 (1990)
- [8.] Ito S, **Kobunshi Ronbunshu**, 46:437–44 (1989)
- [9.] Kubota K, Hamano K, Kuwahara N, Fujishige S, Ando I, **Polym J** 22:1051–1057, (1990)
- [10.] Tiktopulo EI, Uversky VN, Lushchik VB, Klenin SI, Bychkova VE, Ptitsyn OB, **Macromolecules** 28:7519–7524 (1995)
- [11.] Netopilik M, Bohdanecky M, Chytry V, Ulbrich K, **Macromol Rapid Commun** 18:107–111, (1997)
- [12.] I. Idziak, D. Avoce, D. Lessard, D. Gravel, X.X. Zhu, **Macromolecules**, 32, 1260 (1999)
- [13.] L.M. Mikheeva, N.V. Grinberg, A.Y. Mashkevich, V.Y. Grinberg, L.T.M. Thanh, E.E. Makhaeva, A.R. Khokhlov, **Macromolecules** 30, 2693 (1997)
- [14.] Chiantore O, Guaita M, Trossarelli L, **Makromol Chem** 180:969–973, (1979)
- [15.] Hirokawa Y, Tanaka T, **J Chem Phys** 81:6379–6380, (1984)
- [16.] Schild HG, Tirrell DA, **J PhysChem** 94:4352–4356 (1990)
- [17.] Shibayama M, Tanaka T., **Adv Polym Sci**, 109, 1–62.(1993)
- [18.] Chen G, Hoffman AS., **Nature**, 373, 49–52, (1995)
- [19.] M.Zrínyi, A.Szilágyi, G.Filipcsei, J.Fehér, J.Szalma, G.Móczár, **Polymers for Advanced Technologies**, 12, 501-505 (2001)
- [20.] Y. Osada, **Advances in Polymer Scienc.** 82, 1 (1987)
- [21.] Bae, Y. H.; OKano, T.; Hsu, R.; Kim, S.W., **Makromol Chem Rapid Commun**, 8, 481, (1987)
- [22.] A. S. Hoffman, **Adv. Drug Deliv. Rev.**, 43, 3., (2002)
- [23.] D. M. Devine, C. L. Higginbotham, **Polymer**, 2003, 44, 7851.



- [24.] D. Campoccia, P. Doherty, M. Radice, P. Brun, G. Abatangelo, D. F. Williams **Biomaterials**, 1998, 19, 2101.
- [25.] G. D. Prestwich, D. M. Marecak, J. F. Marecak, K. P. Vercruyse, M. R. Ziebell J. **Controlled Release**, 1998, 53, 93
- [26.] Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R.T. A. ; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. **Macromolecules**, 31, 5559–5562 (1998)
- [27.] Brinker, C.J.; G.W. Scherer: Sol Gel Science, **Academic Press**, (1990).
- [28.] Hench, L.L.; J.K. West, **Chemical Reviews**, 90, 33, (1990).
- [29.] Klein, L., Sol-Gel Optics: Processing and Applications, **Springer Verlag**, (1994)].
- [30.] Matijevic, Egon., **Langmuir**, 2, 12, (1986).
- [31.] Brinker, C. J.; Mukherjee, S. P., **Journal of Materials Science**, 16, 1980-1988, (1981).
- [32.] Sakka, S; Kamiya, K, **Journal of Non-Crystalline Solids** 42, 403, (1980).
- [33.] K. Sinkó, **Materials**, 3, 704-740, (2010)
- [34.] Lee, W. F.; Huang, W. J., **Journal of Applied Polymer Science**, 111, 2025-2034, (2009)
- [35.] Lee, W. F.; Huang, W. J., **Polymer Composites**, 31, 887-896, (2010)
- [36.] Lee, W. F.; Huang, W. J.; Tsai H. H., **Polymer Composites**, 31, 1712-1721, (2010)
- [37.] C. Zheng, D. Binyang, C. Tianyou, L. Haotian, X. Junting, F. Zhiqian, **Langmuir**, 24, 5543-5551, (2008)]
- [38.] Shah, N; Sattar, A; Benanti, M; Hollander, S; Cheuck, L **The Journal of the American Osteopathic Association** 106 (1): 23–27 (2006)
- [39.] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Polymer Handbook, **John Wiley & Sons**, (1999)