

Intelligens lágy anyagok kutatása

Dr. Zrínyi Miklós

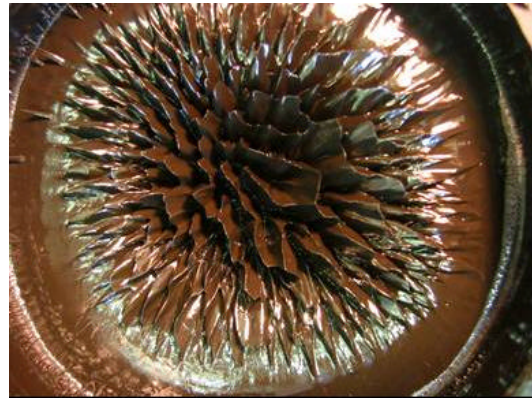
Zárójelentés

Az utóbbi évtizedben a számítástechnika és az anyagtudomány látványos fejlődésen ment keresztül. Mindkét területen az információáramlás fontosságának felismerése hozta az áttörést.

Az anyagi intelligencia abban nyilvánul meg, hogy ezek az anyagok környezetük változásait érzékelik, majd ezekre a változásokra a felhasználó számára kedvezően, tulajdonságaik jelentős módosulásával reagálnak. Kézenfekvőnek tunik olyan anyagok kifejlesztése, amelyek a számítógéptől kapott információt "megértik", majd tulajdonságaikat ennek megfelelően változtatják. A számítógéppel befolyásolható anyagi tulajdonságoknak határt szab az a kapcsolat, amit a számítógép és az anyag között létesíthetünk. Ezt az áttételt csak olyan hatások biztosíthatják, amelyek indukálásának és megszüntetésének sebessége összemérhető vagy nagyobb a vezérlés, valamint az anyagi tulajdonság változásának sebességénél. Szabályozástechnikai szempontból elektromos vagy mágneses tér alkalmazása tunik a legkézenfekvőbbnek. Ezeket a tereket ugyanis számítógéppel vezérelt elektronikával pillanatszerűen kelthetjük, változtathatjuk és megszüntethetjük. ***Pályázatunkban a reológiai-, a rugalmas-, az optikai- és a transzport tulajdonságok befolyásolásának lehetőségeivel foglalkozunk, valamint funkcionális hibrid gélek előállítását tuzzük ki célul.***

Az Intelligens folyadékok

Az utóbbi idoban igen nagyfokú érdeklődés mutatkozik, az ún. *intelligens folyadékok* iránt. Ezek a folyadékok egyenletesen eloszlott mikro- vagy nanoméretű szilárd részecskéket tartalmaznak. E folyadékok tulajdonságait vizsgálva célszerű megkülönböztetni kétféle esetet. Ha a külső elektromos vagy mágneses tér változatlan térerősséggel tölti ki a geometriai teret, akkor homogén térerőről beszélünk. Ha a térerősség változik a hely függvényében, akkor inhomogén erőtérrel beszélünk. Eloszor vizsgáljuk meg ez utóbbi esetet. A részecskék az elektromos vagy a mágneses tér bekapcsolásakor a nagyobb térerősségű hely irányába mozdulnak el. Mivel a parányi részecskék nagymértékben kötődnek a folyadék molekulákhoz, a részecskék elmozdulása a teljes folyadék elmozdulását jelenti. A folyadék a legnagyobb térerősségű helyen marad. A folyadék mozgását és adott helyen tartását irányítani lehet a külső térrel. Az 1. ábrán mágneses folyadék látható mágneses térben. Az ábrán jól megfigyelhető az eredetileg nyugalomban lévő folyadékból inhomogén mágneses tér hatására kialakult mintázat. Ezt a jelenséget lehet kihasználni a kenéstechnikában: az olajos közegű mágneses folyadék kiváló kenőanyag, mivel nem folyik ki a felmágnesezett mozgó fém alkatrészek között lévő szélesebb résekben sem.

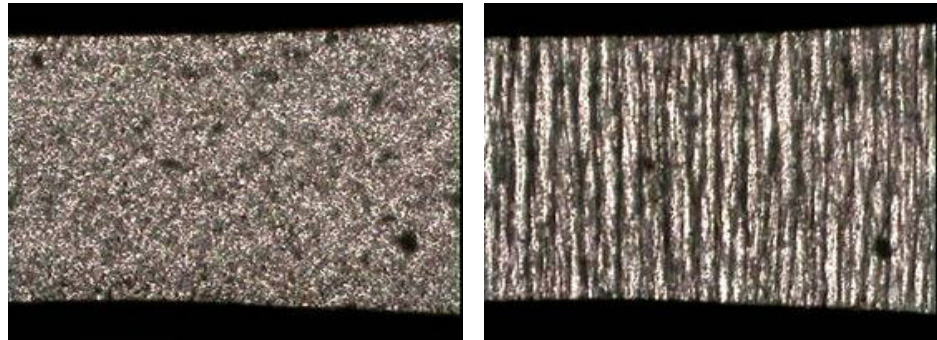


1. ábra: Mágneses folyadék mágneses térben

A mágneses- és az elektroreológiai folyadékok másfajta viselkedést mutatnak homogén mágneses vagy elektromos térben. Ebben az esetben a szilárd részecskékre nem hat a külső tér mozgató ereje, a folyadék nyugalomba marad. A látszólagos nyugalom ellenére a folyadék tulajdonságai nagymértékben megváltoznak. A részecskék elektromos vagy

mágneses térben polarizálódnak az indukált dipólusaik kölcsönhatása következtében láncszeru aggregátumokat képeznek. Az 2. ábrán szilikon olajban diszpergált TiO_2 részecskék elektromos tér hatására bekövetkező rendeződése látható.

A mikroszkópos felvételen két párhuzamosan futó drót között lévő folyadékban láthatjuk a 0,4 μm átlagos szemcseméretu



2.ábra Szilikon olajban diszpergált TiO_2 részecskék rendeződése elektromos tér hatására. A bal oldali kép mutatja a térmentes állapotot, míg a jobb oldali képen az 1 mm távolságra lévő drótokra kapcsolt feszültség 215 V.

TiO_2 részecskék elektromos térrel indukált aggregációját. Az ábrán jól megfigyelhető, hogy a részecskék fűzészerű aggregátumokat képeznek. Amennyiben az elektromos teret megszüntetjük, a homozgás ezt a rendezett struktúrát megbontja, és rövid időn belül visszaáll az eredeti egyenletes eloszlás. A részecskék elektromos térrel eloidézott fűzészerű összekapcsolódásának makroszkopikus megnyilvánulása a folyadék viszkozitásának jelentős növekedése, majd a folyadék megszilárdulása.

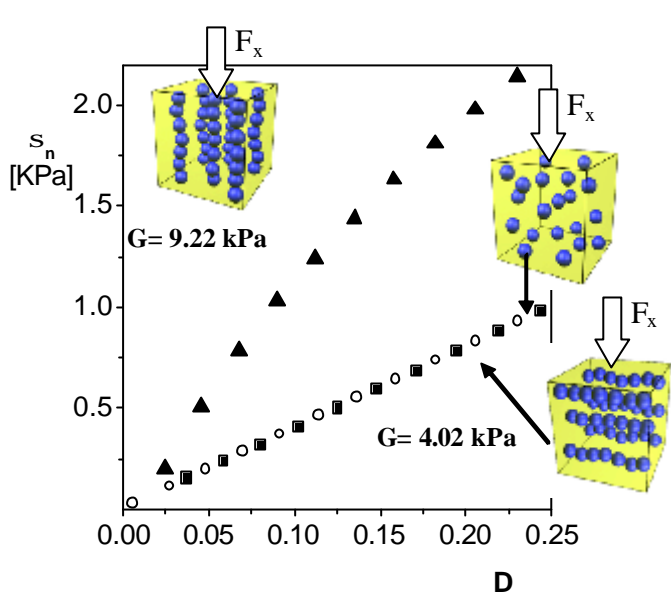
Elektromos és mágneses térre érzékeny polimergélek

Poli(dimetil-sziloxán) polimergélek mechanikai tulajdonságainak módosításának illetve szabályozásának céljából a térhálóba erosító anyagokat (titán-dioxid, vas, vas-oxid) építettünk be 1-40 m/m%-ban. Ha a térhálóképzési reakció megkezdése előtt a reakcióelegyben az erosítóanyagokat diszpergáljuk, akkor homogén töltőanyag eloszlású, izotrop polimergéleket kaptunk. A mechanikai tulajdonságokat a töltőanyag minőségével és gélen belüli koncentrációjával széles határok között változtathattuk. Töltött szilikon polimergélek mechanikai tulajdonságát tovább javíthatjuk, ha az előállítás során az elektroeológia illetve a magnetoeológiai hatást kihasználva a részecskéket orientáljuk, majd ezt az orientált részecskeszerkezetet rögzítjük a térhálóban. E hatásokat kihasználva anizotrop tulajdonságú polimergélek állítottunk elő, melyek mechanikai tulajdonságai ténnyiránytól függenek. A mechanikai tulajdonságokat az előállítás során az alkalmazott töltőanyag koncentrációval és térerovel szabályoztuk.

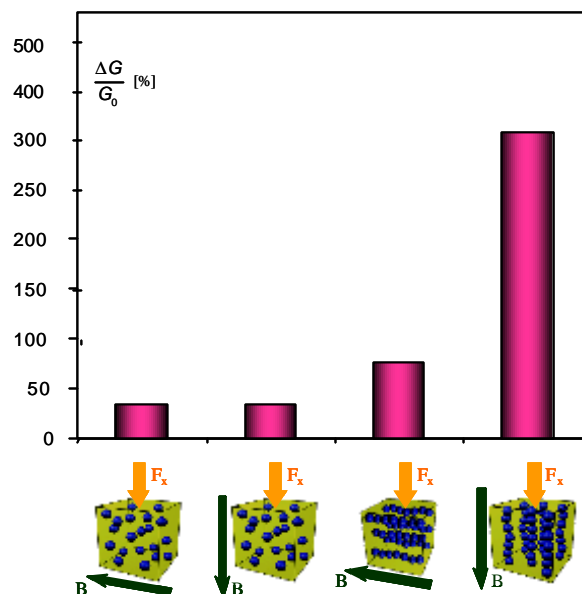
Mechanikai tulajdonságok vizsgálata

A töltőanyagok mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatásának vizsgálata során megállapítottuk, hogy a töltőanyag gélen belüli koncentrációjának növelésével a mechanikai tulajdonságok javultak a perkolációs küszöb eléréséig(40m/m%).

Anizotrop minták mechanikai vizsgálata során megállapítottuk, hogy az irányított részecskeszerkezet jelentős mértékben befolyásolja mechanikai tulajdonságokat a különböző ténnyirányokban (3.ábra). A részecskeszerkezettel párhuzamos irányokban mért rugalmassági modulusz jelentős mértékben megnövekedett a részecskeszálakra meroleges irányokéhoz képest. Legnagyobb növekedést a vas-oxidot és vasat tartalmazó minták esetében tapasztaltunk. A mechanikai tulajdonságok a töltőanyag koncentrációjával és az előállítás során alkalmazott tér erősségével szabályozhatók(4.ábra).



3. ábra Vas-oxiddal töltött anizotrop PDMS szilikon gélek egyirányú összenyomással meghatározott rugalmassági modulusza. Töltoanyag koncentráció 30 m/m%. Térhálósítótartalom 3 m/m%.

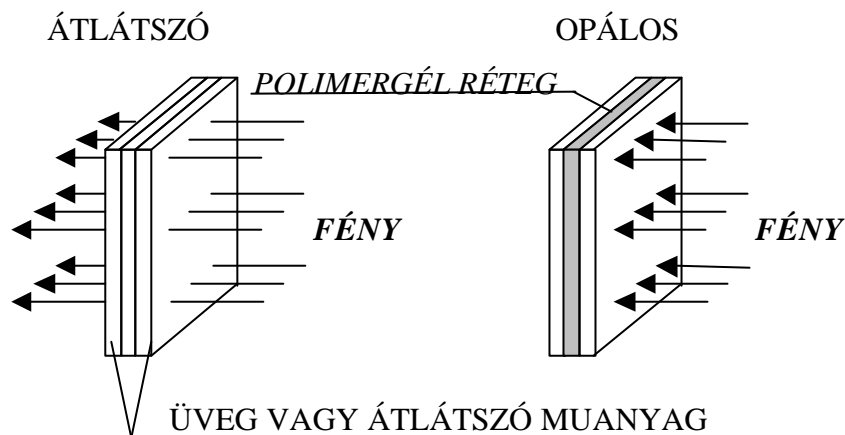


4. ábra A részecskeorientáció és a homogén mágneses tér hatása a rugalmassági moduluszra

Optikai tulajdonságok

A gélüveg egy olyan szendvics szerkezetű konstrukció, amely két üveglap, vagy átlátszó műanyag réteg között egy vékony intelligens polimer gélt tartalmaz (5. ábra). Külső megjelenési formájában megtévesztésig hasonlít a kereskedelmi forgalomban lévő síküveghez, azaz a gél jelenléte nem rontja le az optikai tulajdonságokat. A

gélüveg alkalmazkodó képességét az intelligens polimer réteg biztosítja. Ennek optikai tulajdonságait (például átlátszóságát) nagymértékben befolyásolják olyan környezeti hatások, mint például a hőmérsékletváltozás vagy elektromos tér jelenléte. A környezeti változás eloldíthat olyan szerkezeti átalakulást a gélben, amelynek hatására az eredetileg átlátszó üveg, zavaros, a fényt csak sokkal kisebb mértékben át eresztő, tejüveggé válik.



5. ábra A gélüveg sematikus felépítése.

Az általunk kifejlesztett gélüveg egyik típusánál a környezet hőmérsékletének változása idézi elő az üveg ? tejúveg átmenetet. Megfelelő összetétellel elérhető, hogy erős napsugárzás hatására is megtörténjen az átmenet. Így a gélüvegből készített ablak kényelmes megoldást nyújt az erős, direkt napsugárzás elleni védelemben. A gélüveg alkalmas új típusú kijelző készítésére is. Lehetőség van ugyanis arra, hogy az átlátszó polimer rendszerbe kívánt méretű betűket írjunk, vagy ábrát rajzoljunk. Ezek termikus hatással elhívhatók és eltüntethetők.

Az gélüveg termikus hatásra hirtelen (nem fokozatosan) megfordítható módon változtatja meg az optikai tulajdonságait. Ezt mutatja a 6. ábra. Az üveg ? tejúveg átmenet hőmérséklete a réteg kémiai szerkezetével, valamint a rétegbe vitt adalék anyagokkal széles határok között változtatható. Az átmenet idejét gyakorlatilag az üveg hővezető-képessége szabja meg.

A polimer gélek fázisátalakulását jelentős térfogatcsökkenés kíséri, mely a gélüveg élettartamát jelentősen csökkentheti. A legújabban kifejlesztett megoldásban a régebbi típusok hiányosságainak kiküszöbölésével egy olyan gélüveg konstrukció alakítottunk ki, mely alkalmas kül- és beltérben egyaránt hosszú élettartamú térelválasztók, ablakok, nagyfelületű kijelzők előállítására, emellett fagyálló és könnyen elkészíthető.

Az általunk kifejlesztett interpenetrációs gél tartalmazó gélüveg rendszerekben a fázisátalakulást követő térfogatcsökkenés több módon is gátolt. Ha a hőmérséklet érzékeny optikai tulajdonságokért felelős polimer gél réteget olyan, nem egyensúlyi összetételben állítjuk elő, hogy az alsó kritikus szételegyedési hőmérséklettel rendelkező polimer gél a fázisátalakulás hőmérséklete alatt az egyensúlyi térfogatát duzzadással érné el, akkor



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

fázisátalakulás során bekövetkező térfogatcsökkenés sokkal kisebb mértékű.

Az általunk kifejlesztett gélüvegekben a polimer gél réteg térhálós polimer gél és polimer, vagy legalább kétféle polimer gél egymásba hatoló térhálója. A kémiai szerkezet és az összetétel megfelelő megválasztásával olyan gélrendszert kaphatunk,

amely makroszkopikusan nem csökkenti a térfogatát a hőmérséklet növelésével, még a fázisátalakulás, az átlátszó üveg ? tejúveg átmenet után sem.

A gélek térfogatcsökkenését a fázisátalakulási hőmérséklet felett a határoló lapok és a gélréteg közötti adhézió gátolja, de ez a vonzóhatás általában nem elég. Az általunk kifejlesztett gélüvegben az üveg vagy műanyag lapok közötti réteg „ragasztható”, elsősorban kémiai kötéssel kapcsolható az üveg- vagy műanyag lapokhoz, amelyek közé elhelyeztük.

Az intelligens üveg egy másik típusánál az üveg ? tejúveg átmenetet egy elektromos áramkör bekapcsolásával mi magunk idézhetjük elő. Ha áram megy át a gélen, akkor hő termelődik, ez a Joule- hő melegíti fel a gélréteget és idézi elő a gél-kompozícióban az optikai tulajdonságok jelentős módosulását. Ezzel például beltéri ablakok átláthatóságát vagy átlátszatlanosságát szabályozhatjuk egy kapcsoló ki- vagy bekapcsolásával.

Transzport tulajdonságok

A környezeti paraméterek (hőmérséklet, elegy összetétel, pH stb.) változására a gél térfogatának változtatásával válaszol. E térfogatváltozás lehet folytonos vagy az első rendű fázisátalakulásokhoz hasonló ugrásszerű változás, melyet gélkollapszusnak nevezünk. Több gélre jellemző, hogy a térfogatuk a hőmérséklet igen kis megváltoztatására jelentős mértékben változik. Ez a változás a gél szerkezetétől függő kritikus hőmérsékleten játszódik le. A hőmérséklet változtatásával eloidézhető tehát egy olyan folyamat, amelynek során a gél térfogata jelentős mértékben változik. E térfogatváltozás alkalmas mechanikai munkavégzésre, valamint különleges alakváltozások és mozgások megvalósítására, valamint a transzportfolyamatok befolyásolására. A gélkollapszust a hőmérsékleten kívül több, más hatással is kiválthatjuk. Eloidézhető a pH, az elegy összetétel megváltoztatásával, bizonyos ionokkal, valamint fény és elektromos tér alkalmazásával.

Homőrséklet-érzékeny, szabályozható permeabilitású membrán kontrollálható nyitó-záró mechanizmussal

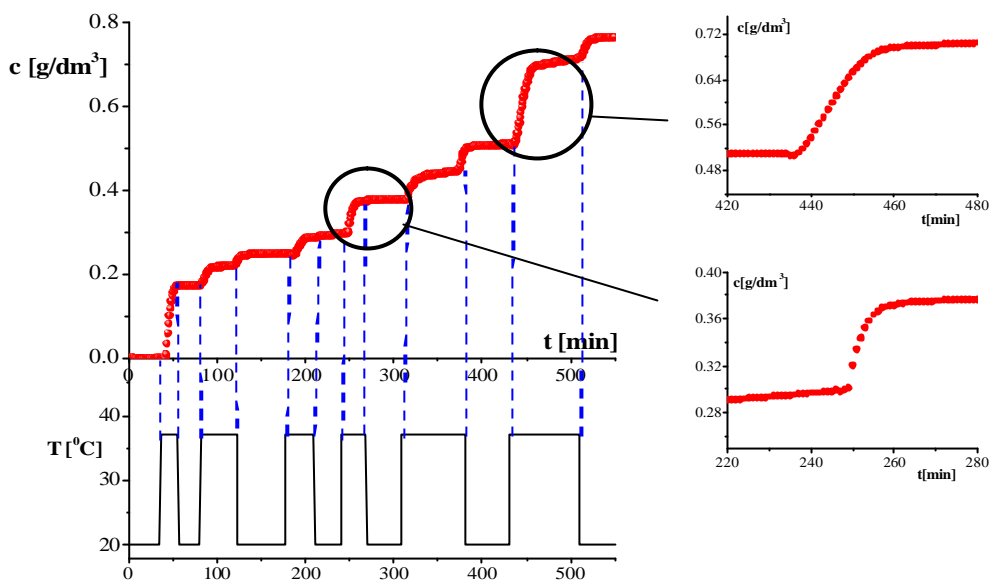
A kutatómunka során olyan új, külső hatással szabályozható permeabilitású membránt állítottunk elő, amelyben nano vagy mikroméretű csatornákat építettünk be. Ezen csatornákat elektro-reológiai és/vagy magneto-reológia hatással hozzuk létre mágneses és/vagy elektromos térre érzékeny részecskéket tartalmazó monolit vagy kompozit mikrogél részecskékből. Ezen gél részecskék, amelyek lehetnek gélgömbök, vagy az adott mérettartományba eső tetszőleges alakú testek, homogén elektromos és/vagy mágneses tér hatására lánc-szerű aggregátumokba rendeződnek. Ez a rendeződési jelenség térhálósító molekulákat tartalmazó monomerben és/vagy polimer oldatban is lejátszódik. A lánc-szerű gél aggregátumokat homogén elektromos és/vagy mágneses térben megvalósított térhálósító reakcióval polimer membránba építjük be.

A gélmátrixba ágyazott nanométer és/vagy mikrométer tartományba eső gél részecskék mérete környezeti hatásokkal (hőmérséklettel, pH-val, ionerősséggel, só koncentrációval, elegyösszetétellel, mágneses és/vagy elektromos térrel, mikrohullámmal, ultrahanggal és fényel) - a gél fizikai és kémiai szerkezetétől függő mértékben - széles határok között, pillanatszerűen változtatható. A párhuzamos sorokba rendezett gél részecskék térfogatváltozásának következtében a nanométer és/vagy mikrométer tartományba eső, egymással párhuzamos csatornák alakulnak ki. A csatornák pórusmérete a lánc-szerű részecske aggregátumokat felépítő egyedi gélgömbök méretével és azok térfogatváltozásának mértékével szabályozható. A lánc-szerű füzérekbe rendezett gélgömbök fentebb felsorolt hatásokkal eloidézett méretváltozása jelenti a membrán nyitó-záró mechanizmusát, amely megteremti a lehetőségét a külső hatásokkal szabályozható hatóanyag leadásnak, valamint az oldatbeli molekulák méret és hidrofobitás szerinti elválasztásának.

A 7. ábrán a marhaszérum albumin hőmérséklet-érzékeny membránon keresztüli transzportfolyamatát mutatjuk be.

Az ábrán jól látható, hogy 20 °C-on, amikor a membránban a csatornák zárva vannak nincs

anyagtranszport a membránon keresztül. Ha a hőmérsékletet 37 °C-ra emeljük a láncszerű füzérekbe rendezett gélgömbök térfogatcsökkenésének köszönhetően a csatornák megnyílnak, az albumin transzportja a membránon keresztül jelentős.



7.ábra: Marhaszérum albumin transzportja hőmérséklet-érzékeny membránon keresztül. A kék területek 20 °C-on, míg a rózsaszín területek 45 °C-on jelzik a membránon keresztüli transzportot.

k, az albumin transzportja a membránon keresztül jelentős.

A membránban kiépített csatornák nyitása illetve zárása a hőmérsékleten kívül eloidézhető még számos más környezeti paraméter megváltoztatásával, mint pl.: pH, ionerosság, só koncentráció, elegyösszetétel, mágneses és/vagy elektromos tér, mikrohullám, ultrahang, fény. Ezen hatások külön-külön vagy együttesen is eloidézik a membránon keresztüli anyagtranszportot. Így például előállítható olyan membrán, melyben a csatornák nyitása/zárása hőmérsékletváltoztatással és fénnel vagy pH megváltoztatással, elegyösszetétellel és mágneses térrel is szabályozható egyaránt.

A membrán transzport tulajdonságainak szabályozása lehetővé teszi a membrán orvosi biológiai felhasználását, mint pl.: gyógyszerhatóanyag leadás szabályozása külső környezeti paraméterek megváltoztatásával. Továbbá számos ipari felhasználás közül említésre érdemes a szelektív megkötés, elválasztás, tisztítás, frakcionálás, valamint méret alapján történő komponens elválasztás lehetősége illetve mikroreaktorként, mikro pumpaként történő alkalmazás.

Hibrid gélek

Az **alumínium-szilikát hibridrendszerekkel** végzett kísérletek célja új szerkezetű, új tulajdonságokkal rendelkező anyagok előállítása volt. A korábban szol-gél módszerrel előállított alumínium-szilikát rendszerek törekenységét is szerettük volna csökkenteni polimerek adagolásával az elért nagymértékű Al-beépülés megőrzése mellett. A hibrid rendszer szeretlen komponensének prekürzora $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ és tetraetoxi-szilán (TEOS) volt, a polimer komponenset lineáris és térhálós poliakrilsav (PAA), poli(vinil-acetát) (PVAc) és poli(dimetil-sziloxán) (PDMS) biztosította. A kísérletekben a hibridrendszereket felépítő anyagok monomerként, illetve különböző molekulatömegű oligomerként reagáltak egymással. A szerkezet-vizsgálatokra IR; Al, Si MAS NMR spektroszkópiát; kisszögű röntgenszórást

(SAXS) és porozitás mérést alkalmaztunk; a keménység mérésére pedig Brinell-keménység mérot.

A hibrid gélek szerkezete kontrollálható, tervezhető a polimerek minőségének, molekulatömegének és az előállítási mód változtatásával. A leghomogénebb, a legkedvezőbb tulajdonságú hibrid mintákat az alumínium-szilikát oligomerek reakciója eredményezte nagy molekulatömegű ($M_t > 1500 \text{ g mol}^{-1}$) PDMS-sel. A poli(vinil-acetát) tartalmú gélek aggregátumokból épülnek fel, míg a poli(dimetil-sziloxán) és a poliakrilsav hibrid géljei inkább fraktál szerkezettel jellemezhetők. Az alumínium-szilikát szupramolekuláris szerkezetén a PAA jelenléte alig változtat, a nagy molekulatömegű PDMS beépül a gélvázba, a PVAc és a kis molekulatömegű PDMS pedig szétveri annak fraktál szerkezetét. Jó példa az előállítási körülmények szerkezetre gyakorolt hatására a poli(dimetil-sziloxán) tartalmú hibrid gélek gyártása. Ebben az esetben a hibrid gélek szerkezete erosen függ a szerves komponens elogélesítési idejétől és a PDMS molekulatömegétől. Elogélesítés nélkül, azaz Al-nitrátot és TEOS-t reagáltatva PDMS-sel, az alumíniumionok a TEOS helyett inkább a poli(dimetil-sziloxán) OH-csoportjával reagálnak Lewis-savként, és a TEOS intenzívebb kondenzációs reakciói kompakt szilikáttérhálót eredményeznek. A kompakt térháló csak kis számú kötést tud kialakítani a PDMS molekuláival. Hosszú elogélesítésnél, azaz alumínium-szilikát oligomereket alkalmazva a hibrid szintézisben, a fraktálszerkezet dominál, az alumínium-szilikát fraktál térháló jól kapcsolódik a PDMS-hez. A PDMS molekulatömegének hatását vizsgálva, a kis molekulatömegű ($M_t < 600 \text{ g mol}^{-1}$) PDMS széttördeli az alumínium-szilikát térhálót, aggregátumok gyenge asszociációját hozva létre; Al-, ill. Si-prekurzorokkal pedig semmilyen közös rendszert nem alakít ki. A kis molekulatömegű PDMS összeépülése az alumínium-szilikát rendszerrel hatékonyan elősegíthető gélpont előtti TEOS-adagolással, kompakt, ~ 90 nm-es aggregátumokból felépülő hibrid rendszert eredményezve.

A szilikátvázban kötött Al-tartalom a polimerek hatására vagy nem változott érdemlegesen (PAA, nagy molekulatömegű PDMS-oligomerek és alumínium-szilikát oligomerek esetén), vagy drasztikusan csökkent (PVAc, PDMS $M_t < 600 \text{ g mol}^{-1}$).

Általánosan elmondható, hogy a porozitás csökken a polimerek hatására (az alumínium-szilikát rendszerek fajlagos felülete $10\text{-}1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ között változik az oldószer tartalomtól függően, a hibrid rendszereké pedig $5\text{-}600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ között). Legkevésbé a nagy molekulatömegű PDMS és a térhálós PAA csökkentette az alumínium-szilikát rendszer porozitását, a lineáris PAA már jobban, és a legerősebben pedig a PVAc és a kis molekulatömegű PDMS. Minél nagyobb a polimerek aránya a hibrid rendszerben, annál kisebb a porozitás; ötszörösre növelve pl. a PDMS mennyiségét a fajlagos felület a felére csökkent. Polimerekkel való kapcsolása az amorf alumínium-szilikát térhálónak 2 – 3x-ra növelte az alkogél minták keménységét. A PDMS hibrid minták keménységét, porozitását egyaránt javította a gélpont előtti TEOS-adagolás. A hibrid mintákat vízzel vagy szerves oldószerrel mosva, a keménység már 7 – 8-szoros értékre nőtt.

A hibrid gélek piezoelektromos viselkedése a lineáris PAA esetén alig változik a tiszta alumínium-szilikát rendszerekéhez képest, PDMS alkalmazásával kb. 50 %-kal csökken, a PVAc-tartalmú mintáknál pedig elhanyagolható a piezoelektromos hatás. Elágazó PA alkalmazása viszont megkétszerezi a tiszta alumínium-szilikát géleknél mért piezoelektromos effektust (ez az érték összemérhető a kereskedelmi piezokerámiákéval, pl. PZT-vel). Mivel a hasonló körülmények között készült, fraktál szerkezetű, tiszta szilikagéleknek egyáltalán nincs piezoelektromos hatása, és a nagyon kis beépült alumíniumtartalommal rendelkező PVAc-hibrid aerogél rendkívül kismértékű piezoelektromos hatást mutat, elmondható, hogy a piezoelektromos hatás a szilikátvázba beépült alumíniumtartalomhoz köthető.