

**POLI(N-IZOPROPIL-AKRILAMID), 3-
(TRIMETOXISZILIL)PROPIL-METAKRILÁT) ALAPÚ
KOPOLIMERJEI ÉS HIBRID GÉLJEI SZINTÉZISE ÉS
TERMORESZPONZÍV SAJÁTSÁGAIK**

Doktori értekezés



OSVÁTH ZSÓFIA

Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar
Kémia Doktori Iskola
Szintetikus kémia, szerves és biomolekuláris kémia

A Doktori Iskola vezetője: Dr. Császár Attila, egyetemi tanár

Programvezető: Dr. Perczel András, egyetemi tanár

Témavezető: Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Szerves Kémiai Tanszék

Budapest
2016

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani munkámban nyújtott segítségéért és támogatásáért témavezetőmnek, **Prof. Iván Bélának**, az MTA levelező tagjának, az MTA TTK, AKI Polimer Kémiai Kutatócsoport vezetőjének, az ELTE TTK Kémiai Intézet, Szerves Kémiai Tanszék egyetemi magántanárának.

Köszönettel tartozom az **MTA TTK, AKI Polimer Kémiai Kutatócsoport** összes munkatársának, hogy segítségemre voltak a doktori munkám során.

Köszönet illeti **Dr. Szarka Györgyit** és **Ignáth Tamást** a gélpermeációs kromatográfiás analízisekért, **Dr. Német Pétert** a pásztázó elektron mikroszkópos felvételekért, valamint **Dr. Wacha Andrást** a kisszögű röntgenszórás felvételekért. Köszönöm továbbá **Stumphauer Tímeának** az eredmények kiértékelésében nyújtott segítségét, valamint **Tóth Tamásnak** a laboratóriumi munkában való együttműködéséért.

Köszönöm az **ELTE TTK Kémia Doktori Iskolájának**, hogy kutatásaimat állami ösztöndíjas hallgatóként kezdhettem, valamint az **Magyar Tudományos Akadémia Fiatal Kutatói programjának**, hogy doktori munkámat tovább folytathattam. Az anyagi támogatást köszönöm az MTA Természettudományi Kutatóközpontjának, AKI Polimer Kémiai Kutatócsoportjának, valamint az **Országos Tudományos Kutatási Alapprogramnak** (OTKA 112094).

Végül, de nem utolsó sorban köszönet illeti **Családomat**, hogy végig mellettem álltak minden körülmények között.

Tartalomjegyzék

Rövidítések jegyzéke	4
I. Bevezetés	6
II. Irodalmi áttekintés	8
II. 1. A poli(N-izopropil-akrilamid) mint rezponzív anyag.....	8
II. 2. A poli(N-izopropil-akrilamid) kritikus szételegyedési hőmérsékletének (CST) problémaköre	9
II. 3. A poli(N-izopropil-akrilamid) transzmittancia-hőmérséklet görbéinek a kiértékelésével kapcsolatos problémák.....	12
II. 4. Hőmérséklet érzékeny N-szubsztituált polimerek.....	16
II. 5. Szabad gyökös polimerizáció.....	18
II. 6. Szol-gél módszer	19
II. 7. Poli(N-izopropil-akrilamid)-ko-(trimetoxiszilil)propil-metakrilát) alapú hibrid anyagok	21
II. 8. A poli(N-izopropil-akrilamid) főbb alkalmazási lehetőségei.....	23
III. Célkitűzések	25
IV. Kísérleti rész	26
IV. 1. Felhasznált anyagok adatai és tisztításuk	26
IV. 2. A PNIPAAm homopolimer előállítása	27
IV. 3. A P(NIPAAm-ko-TMSPMA) kopolimerek előállítása	28
IV. 4. Hibrid P(NIPAAm-ko-TMSPMA) alapú gélek és térhálók előállítása	28
V. Analízis módszerek	30
V. 1. Gélpermeációs kromatográfia	30
V. 2. Mágneses magrezonancia spektroszkópia	31
V. 3. UV-látható spektroszkópia.....	32
V. 4. Termogravimetriás analízis	32
V. 5. Pásztázó elektronmikroszkópia.....	32
V. 6. Kiszögű röntgenszórás.....	33
V. 7. Duzzadási vizsgálatok.....	34
V. 8. Hatóanyag leadás vizsgálata	35
VI. Eredmények és értékelésük.....	36
VI. 1. A PNIPAAm homopolimer vizsgálata	36
VI. 1. 1. Molekulatömeg és molekulatömeg-eloszlás meghatározás.....	36
VI. 1. 2. A T_{CP} és T_{CL} meghatározása UV-látható spektroszkópiával.....	36
VI. 1. 2. 1. A felfűtési sebesség hatása a felhősödési hőmérsékletre.....	37
VI. 1. 2. 2. A koncentráció hatása a transzmittancia-hőmérséklet függésre.....	40
VI. 1. 2. 3. A fűtési-hűtési hiszterézis vizsgálata.....	41
VI. 1. 2. 4. A hullámhossz hatásának a vizsgálata.....	48
VI. 1. 2. 5. A ciklusszám hatásának vizsgálata.....	50
VI. 1. 2. 6. Az optimális mérési körülmények összefoglalása.....	51
VI. 1. 3. A T_{CP} és T_{CL} meghatározása UV-látható spektroszkópiával H_2O -ban és D_2O -ban	52
VI. 2. P(NIPAAm-ko-TMSPMA) kopolimerek és térhálók vizsgálata.....	53
VI. 2. 1. Szerkezet és összetétel meghatározása	53
VI. 2. 2. Molekulatömeg és molekulatömeg-eloszlás meghatározása.....	56
VI. 2. 3. A T_{CP} és T_{CL} meghatározása UV-látható spektroszkópiával	57

VI. 2. 4. A P(NIPAAm- <i>ko</i> -TMSPMA) kopolimerek és hibrid térhálók hőstabilitási tulajdonságainak meghatározása termogravimetriával.....	65
VI. 2. 5. A térhálók morfológiájának vizsgálata	68
VI. 2. 6. A térhálók duzzadási tulajdonságai	71
VI. 2. 7. A hibrid gélek hatóanyag leadásának vizsgálata	75
VII. Összefoglalás	79
VIII. Summary	81
IX. Irodalomjegyzék	83
X. Függelék.....	96

Rövidítések jegyzéke

- $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópia: proton mágneses magrezonancia spektroszkópia
- A: abszorbancia
- AIBN: azo-bisz(izobutiro-nitril)
- CDCl_3 : deuterált kloroform
- CST: kritikus szételegyedési hőmérséklet
- DLS: dinamikus fényszóródásmérés
- DSC: differenciális pásztázó kalorimetria
- FRP: szabad gyökös polimerizáció
- GPC: gélpermeációs kromatográfia
- IR spektroszkópia: infravörös spektroszkópia
- LCST: alsó kritikus szételegyedési hőmérséklet
- LiAlH_4 : lítium-alumínium-hidrid
- MBAAm: N,N'-metilén-bisz-akrilamid
- m_d : egyensúlyig duzzadt gélek tömege
- M_n : számátlag molekulatömeg
- m_{sz} : száraz térhálók tömege
- M_w : tömeg szerinti átlag molekulatömeg
- NIPAAm: N-izopropil-akrilamid
- nm: nanométer
- P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA): poli((N-izopropil-akrilamid)-*ko*-(trimetoxiszilil)propilmetakrilát))
- PDI: polidiszperzitás
- PNIPAAm: poli(N-izopropil-akrilamid)
- Q%: egyensúlyi duzzadási százalék
- RI: refraktív index
- SAXS: kisszögű röntgenszórás
- SEM: pásztázó elektronmikroszkóp
- T_{CL} : kitisztulási pont
- T_{CP} : felhősödési pont
- TEOS: tetraetil-ortoszilikát
- TG: termogravimetria

THF: tetrahydrofuran

TMSPMA: 3-(trimetoxiszilil)propil-metakrilát

Tr%: transzmittancia százalék

UCST: felső kritikus szételegyedési hőmérséklet

UV-Vis spektroszkópia: UV-látható spektroszkópia

wt%: tömegszázalék

X_H : hiszterézis nagysága

Y_H : transzmittancia visszaalakulásának mértéke

I. Bevezetés

A tudományos kutatások ugyan már régóta foglalkoznak az anyagok rezponzív (adaptív, „intelligens”) viselkedésével, de csak az 1980-as években jelent meg az intelligens anyag fogalma. Azóta a témának több saját szakfolyóirata is van (pl.: Journal of Intelligent Material Systems and Structures és Smart Materials and Structures).

Reszponzív (intelligens) anyagoknak azokat az anyagokat nevezzük, melyek érzékelik a környezetük fizikai, kémiai vagy biológiai állapotának jellemzőit és azok változásait, majd ezekre saját tulajdonságaik megváltoztatásával egyértelmű, gyors, reverzibilis és nem lineáris választ adnak. Fontos, hogy a környezet kismértékű átalakulására is jól érzékelhető (mérhető), nagyfokú tulajdonságbeli változással reagáljanak, és ez a folyamat megfordítható legyen, tehát a hatás megszűnte után visszaálljon az eredeti állapot. Az intelligens anyagokat két nagy csoportra lehet osztani. Az egyik típus a közvetlen környezete változásait (hőmérséklet, pH, fény, elektromos és mágneses mezők, ionhatás, látható és UV sugárzás, mechanikai hatások stb.) érzékeli, míg a másik típusba tartozó anyagok elektronikus jel formájában kapják a változásukhoz szükséges információt.

Az intelligens anyagok bemutatásakor számos példával élhetünk, meg kell azonban különböztetnünk a kemény és a lágy anyagokat. Kemény anyagok az alakmemóriával rendelkező fémek és polimerek, illetve bizonyos fémötvözetek, melyek mágneses tér hatására változtatják a méretüket. Lágy anyagok közé sorolhatók a rugalmas polimerek, valamint a szilárd és folyadék halmazállapot között elhelyezkedő nagy folyadéktartalmú gélek.

A polimerek sokrétű és viszonylag könnyen változtatható tulajdonságaik alapján a rezponzív anyagok közt kiemelt jelentőséggel bírnak, mivel előállításuk általában olcsó és viszonylag egyszerű. Számos helyen foglalkoznak adaptív anyagokkal, létezik kizárólag intelligens polimerek kutatásával és fejlesztésével foglalkozó intézet is (Intelligent Polymer Research Institute, Wollongong, Ausztrália).

Az intelligens anyagok felhasználása rendkívül sokrétű, elég megemlítenünk az orvosi biológiai felhasználást (hatóanyag leadás, műszív, műizom), a gélüvegeket, a különböző szenzorokat, oszloptölteteket, öngyógyító-rendszereket, hibrid anyagokat¹⁻²³ stb.

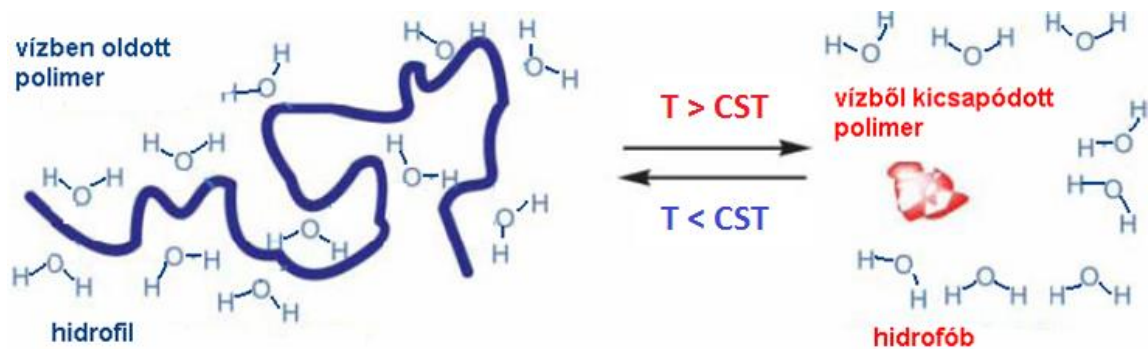
Kutatásaim egyrészt az egyik legtöbbet vizsgált termikusan rezponzív polimer, a poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPAAm) homopolimer kritikus szételegyedési hőmérsékletének (CST=Critical Solution Temperature) a kísérleti körülményektől függő szisztematikus vizsgálatára irányultak. Ezeknek a vizsgálatoknak a fő célja az volt, hogy figyelembe véve az irodalomban közölt igen nagyszámú és széles határok közötti adatokat a CST-re, megoldható-e egy olyan kísérleti paraméterfüggés, amely lehetőséget teremt összehasonlítható CST értékek meghatározására, valamint egyidejűleg a fűtési-hűtési ciklusok során fellépő hiszterézis tanulmányozására. Másrészt részletes vizsgálatokat folytattam a poli((N-izopropil-akrilamid)-*ko*-(trimetoxiszilil)propil-metakrilát)) P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimerek gélmentes előállítására, majd ezt követően ezekből szerves-szervetlen hibrid térhálókat előállítására, tulajdonságaik vizsgálata és potenciális felhasználási lehetőségének tanulmányozása terén.

II. Irodalmi áttekintés

II. 1. A poli(N-izopropil-akrilamid) mint rezponzív anyag

A hőmérséklet érzékeny polimerek közül a legismertebb és legtöbbet vizsgált a poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPAAm). Először az 1950-es években állították elő gyökös polimerizációval.²⁴ Tíz évvel később Heskins és Guillet tapasztalta a lineáris polimer vizes oldatának hőmérséklet érzékenységét,²⁵ majd Tanaka vizsgálta ugyanezt PNIPAAm gélek esetében is.²⁶ Azóta folyamatosan nő a poli(N-izopropil-akrilamid)dal foglalkozó publikációk (F1. ábra) és szabadalmak száma. A Web of Knowledge szerint 1975 és 2016 között mintegy 12000 tudományos cikk jelent meg a témával kapcsolatban, ebből az elmúlt öt évben több, mint 4300.²⁷ Ez nem véletlenül van így, hiszen a PNIPAAm biokompatibilis, nem toxikus és kritikus szételegyedési hőmérséklete (CST) az emberi testhőmérséklet közelében van.²⁸⁻³²

A hőmérséklet érzékenység azt jelenti, hogy egy adott hőmérséklet környékén kis hőmérsékletváltozásra is jelentős átalakulás tapasztalható a polimer tulajdonságaiban. Ez a változás a PNIPAAm esetében azt okozza, hogy vízben a hőmérséklet növelésével csökken a polimer oldhatósága, azaz kicsapódik, a hőmérséklet csökkentésével pedig újra oldódik. A folyamat sokszor megismételhető, és erre épül a PNIPAAm „intelligens” viselkedése. Az CST-nél alacsonyabb hőmérsékleten a PNIPAAm láncok hidratáltak, így rugalmas szerkezetet tudnak felvenni. A polimer hidrofíl csoportjai és a víz közötti H-hidas kölcsönhatások (hidratáció) biztosítják a polimer oldhatóságát. A PNIPAAm esetében ez az amid és a karbonil csoportot jelenti ($C=O \cdots H_2O$; $N-H \cdots OH_2$), melyek nemcsak vízzel, de a polimer láncok egymással is képesek H-hidas kölcsönhatásba lépni ($C=O \cdots H-N$).³³⁻³⁷ A CST közelében és a CST felett ez a hatás felerősödik, és a polimer láncok először inter- és intramolekuláris H-hidas kölcsönhatásba lépnek egymással, ezt követi az aggregáció, majd a vitrifikáció. A folyamat megfordítható, így először a H-kötések és az aggregáció bomlik meg, melyet végül a hidratáció (tényleges oldódás) követ (1. ábra).³⁸⁻⁴² A kialakuló kölcsönhatások mindig gyenge, megbontható, másodrendű kölcsönhatások.



1. ábra: Hőmérséklet érzékeny polimerek oldhatósága a kritikus szételegyedési hőmérséklet függvényében

Amennyiben a NIPAAm-ot egy hidrophil monomerrel kopolimerizáljuk, az növeli a polimer hidrophilitását és erősebb polimer-víz kölcsönhatást eredményez, amely növeli a CST-t. Ha egy hidrofób komponenssel kopolimerizáljuk a NIPAAm-ot, akkor alacsonyabb CST-t kapunk eredményül.⁴³ Ez egyfajta lehetőséget biztosít a PNIPAAm CST-jének a szabályozására, ami fontos lehet a különböző alkalmazások szempontjából.

A hőmérsékletre érzékeny polimerek iránt azért is nagy az érdeklődés, mivel nemcsak oldhatóságuk változik meg a megfelelő közegben és hőmérsékleten, de méretük, diffúziós, optikai és egyéb fizikai tulajdonságaik is. Ez teszi alkalmassá őket arra, hogy különböző mérési módszerekkel pontosan lehessen követni az átalakulásukat, illetve mérni CST értéküket. Az irodalomban sok esetben tanulmányozták a PNIPAAm CST-jét, melyek rendkívül szóró adatokat mutatnak. Ezen a hőmérsékleten bekövetkező fázisszeparációnak a pontos értékét több módszerrel is vizsgálták, úgy mint fényszóródás mérés, UV-látható spektroszkópia, kalorimetria, NMR, infravörös, illetve fluoreszcencia spektroszkópia. Ha a kiválasztott vizsgálati módszer optikai mérésen alapszik, akkor a CST átmenetet gyakran felhősödési hőmérsékletként (T_{CP}) definiálják.⁴⁴

II. 2. A poli(N-izopropil-akrilamid) kritikus szételegyedési hőmérsékletének (CST) problémaköre

Az irodalomban a legtöbb szerző a hőmérséklet érzékeny PNIPAAm és más polimerek esetében is alsó kritikus szételegyedési hőmérséklet (LCST) vagy felső kritikus szételegyedési hőmérséklet (UCST) kifejezést használja az egy adott

körülmény (pl. egyféle koncentráció, fűtési sebesség stb.) alkalmazásával mért fázisátmenet hőmérsékletére. Ez így nem helyes, hiszen szinte kizárólag csupán egyetlen mért pontot adnak meg, míg az LCST helyesen a fázisdiagram minimum pontját jelöli, az UCST a maximum pontját. Tudomásom szerint ez idáig nem jelent meg olyan közlemény, amelyben a PNIPAAm esetében vízben megbízható teljes fázisdiagramot közöltek volna, mint ahogy ezt egy nemrég megjelent összefoglaló áttekintés is alátámasztja.⁵ Ezen okok miatt csak a kritikus szételegyedési hőmérsékletet (CST) használhatjuk.

Az irodalomban a CST értékekre, főként a különböző mérési módszereknek, illetve a különböző paramétereknek köszönhetően széles határok között változó eredmények találhatók. Az **F1. táblázatban** számos, az elmúlt 50 év olyan publikációit gyűjtöttem össze, melyek lineáris PNIPAAm homopolimer CST értékeit határozták meg különböző mérési módszerekkel. A legtöbben a PNIPAAm fényáteresztését mérték a hőmérséklet függvényében. Néhány évtizeddel ezelőtt erre főként a vizuális megfigyeléseket alkalmazták.^{26,45-48} A műszeres módszerek széleskörű elterjedése óta azonban háttérbe szorultak ezek a szubjektív és nem pontos elemzések, habár még az elmúlt évtizedben is lehet példát találni rá az irodalomban.^{45,46,48} Az UV-Vis spektroszkópia^{32,36,37,40,41,49-86} vagy a turbidimetria^{87,88} megfelelő pontosságú és objektív eredményeket ad a PNIPAAm minták opálosodási fokáról. Mivel az UV-Vis spektroszkópia széleskörűen elterjedt, továbbá számos paramétert (koncentráció, hullámhossz, felfűtési sebesség) lehet változtatni a mérések során, így nem meglepő módon ezzel a módszerrel mérnek a legtöbben. Az UV-Vis spektroszkópiával általában oldatok meghatározására van lehetőség. A PNIPAAm esetében a 0,002 wt%-tól⁵² a 10,0 wt%-os oldatig^{53,59,60} mértek. Ez azonban nem a teljes koncentráció tartomány, ugyanis a PNIPAAm oldatokat kb. 20 wt%-ig lehet töményíteni. A 10 wt% feletti koncentrációtartomány elérése minta és időigényes folyamat, de elkerülhetetlen a fázisdiagram pontos kiméréséhez. A legtöbbet használt hullámhossz az 500 nm,^{32,37,49,51-53,57,58,63-65,68,74-76,84} de végeztek méréseket 380 nm-től⁶² egészen 700 nm-ig.⁵⁵ A felfűtési sebességek 0,003 °C/h-tól⁶⁴ egészen 15 °C/min-ig változnak.⁸² Láthatjuk, hogy a mérési paraméterek széles körben változnak, így érthetően a mért CST értékek is jelentős különbségeket mutatnak. Ha csak az UV-Vis spektroszkópiával mért CST értékeket nézzük, akár 45 °C-nyi különbséget^{63,69} is kaphatunk eredményül. Világosan látszik tehát, hogy összehasonlítható CST meghatározáshoz szükség van a mérési paraméterek hatásának pontos ismeretére,

amely lehetőséget biztosíthat jól kiválasztott, széles körben alkalmazható, egységes mérési körülmények alkalmazására, azaz a CST meghatározás standardizálására.

Elterjedtek még a fényszóródáson alapuló mérések is. Ezek közül mind statikusan (LS)^{38,89-92,93-95} mind dinamikusan (DLS)⁹⁶⁻¹⁰¹ végeztek vizsgálatokat. A legelterjedtebb hullámhossz a 488 nm^{91,92,101} (Ar-lézer) és 534 nm^{94,96,97,99} (He-Ne lézer). Az alkalmazott koncentrációk a nagyon hígától³⁸ egészen a majdnem telített 17 wt%-ig⁹⁹ terjednek, de szisztematikus összehasonlító méréseket ezzel a módszerrel sem végeztek. A felfűtési sebesség 2 °C/h-tól^{94,96,97} 1 °C/min-ig⁸⁹ terjedt. A CST értékek között mintegy 8,5 °C különbség volt, 26,5°C-tól egészen 35°C-ig végeztek méréseket.^{89,98}

A kalorimetriás módszerek közül a differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)^{18,25,39,41,80,102,103-108} alkalmas a CST meghatározására. A koncentrációk 0,04 wt%¹⁰⁸ és 65 wt%²⁵ között változtak. Meg kell azonban jegyezni, hogy ennél a mérési módszernél nincs szükség tényleges oldatokra, tehát jóval nagyobb koncentrációk is mérhetők, mint a fényáteresztésen vagy a fényszóródáson alapuló méréseknél. A felfűtési sebesség 0,08 °C/min¹⁰⁶ és 15 °C/min¹⁰⁷ között változott. A CST értékek 29 °C⁸⁰ és 34 °C⁴¹ között alakultak.

Gyakran használnak még infravörös (IR) spektroszkópiát^{77,109-115} viszkozitás mérést¹¹⁶⁻¹¹⁸ és NMR spektroszkópiát^{79,119,120} is a CST értékek meghatározásához. Ritkábban alkalmazzák még a refraktív index (RI) mérést,¹²¹ a kisszögű röntgenszórást (SAXS),¹¹⁷ és a dielektromos spektroszkópiát is.¹²²

Tanulmányozva az irodalmat felvetődik a kérdés, hogy a CST értékeket befolyásolja-e a számátlag molekulatömeg (M_n), vagy a polidiszperzitás (PDI). A PDI hatásáról nem írnak részletesen az irodalomban, az M_n szerepéről pedig megoszlanak a vélemények. Számos kutatás arról számolt be, hogy az M_n -nek nincs szerepe a CST értékét illetően,^{32,37,46,49,62,75,76,79,81,89,92,104} de sok cikkben írják, hogy az M_n -t növelve csökken a CST,^{63,65,80,83,87,96} illetve ennek ellenkezőjét is.^{41,47,48,67,73,100} A legtöbb közlemény megegyezik abban, hogy a koncentráció,^{47,48,62,73,87,89,99} a felfűtési sebesség,^{25,36,41,64,106} a sóhatás,^{36,65,77,90} illetve a végcsoport^{41,63,66,79,81} befolyással van a CST értékekre, de ebben sem egységes az irodalom.^{32,37,46,76,81,88,89,97} Mint azt már az 1. fejezetben említettem a PNIPAAm hőmérséklet érzékenysége reverzibilis folyamat, tehát a CST értékeket mérhetjük a fűtési és a hűtési görbékből egyaránt. Ez a két görbe szinte soha nem esik egybe, ami azt eredményezi, hogy a CST értékek is különbözni fognak. A hiszterézis mérési körülményektől és szerkezettől

függően^{38,39,41,85,105,19,123-127} különböző mértékű lehet. Az **F1. táblázatból** kiderül, hogy a hiszterézist alig vizsgálták eddig, holott gyakorlati szempontból is igen jelentős, és csak a fűtési görbéből számolt mérési adatokkal dolgoznak a kutatók.

Az elmúlt 50 év irodalmi előzményei részletesen a **F1. táblázatban** vannak összefoglalva, melyből megállapítható, hogy nincs egységes megállapodás a mérési paramétereket illetően,^{39,45,47,87,89,102,113,128} ami nagy különbséget okoz a CST értékekben. Ennek egységesítése azonban fontos feladat, hiszen így összehasonlíthatóvá válnak a CST értékek, ami elengedhetetlen a későbbi alkalmazhatóság szempontjából. Amennyiben lehetséges, érdemes az UV-Vis spektroszkópiát választani mérési módszerként, egyrészt, mert egyszerű és könnyen kivitelezhető mérésről van szó, ami a legtöbb laboratóriumban megtalálható, másrészt pedig az eddigi eredmények is főként ilyen körülmények közt születtek.

II. 3. A poli(N-izopropil-akrilamid) transzmittancia-hőmérséklet görbéinek a kiértékelésével kapcsolatos problémák

UV-Vis spektroszkópiával a PNIPAAm transzmittancia-hőmérséklet (Tr-T) görbéit vagy abszorbancia-hőmérséklet (A-T) görbéit tudjuk felvenni. Egy tipikus, általam mért Tr-T görbét láthatunk a **2. ábrán**.¹⁴³ Ebből a görbéből kapjuk meg a felhősödési hőmérsékletet (T_{CP}), ami megmutatja, melyik az a jellemző hőmérséklet, amely hozzárendelhető egy polimer termikus fázisátmenetéhez, azaz a CST-hez adott mérési körülmények között. Mint azt a II. 2. fejezetben láttuk az LCST (vagy UCST) jelen esetben nem helyes kifejezés, mert az a teljes fázisdiagram minimumát (vagy maximumát) jelöli. Áttanulmányozva az irodalmat, kiderül, hogy a T_{CP} értéke nem csak a különböző mérési paraméterek (felfűtési sebesség, koncentráció, hullámhossz) miatt különböző szinte az összes közleményben ugyanarra a polimerre, így a PNIPAAm-ra is, hanem a Tr-T vagy A-T görbék kiértékelése miatt is. Az **F2. táblázatban** láthatók a gyakran használt kiértékelési módszerek. Ebből a táblázatból már az első ránézésre kitűnik, hogy a transzmittancia-hőmérséklet, vagy abszorbancia-hőmérséklet görbék legkülönbözőbb pontjait tekintik, gyakorlatilag szubjektív választás alapján T_{CP} értéknek, azaz CST-nek.

Számos kutató a Tr csökkenésének kezdetét ($T_{CP(\text{onset})}$)^{49-57,87,89,96-98,129-132} (vagy az abszorbancia növekedést)⁷¹ tekintik T_{CP} -nek. Ez nem a legjobb kiértékelési

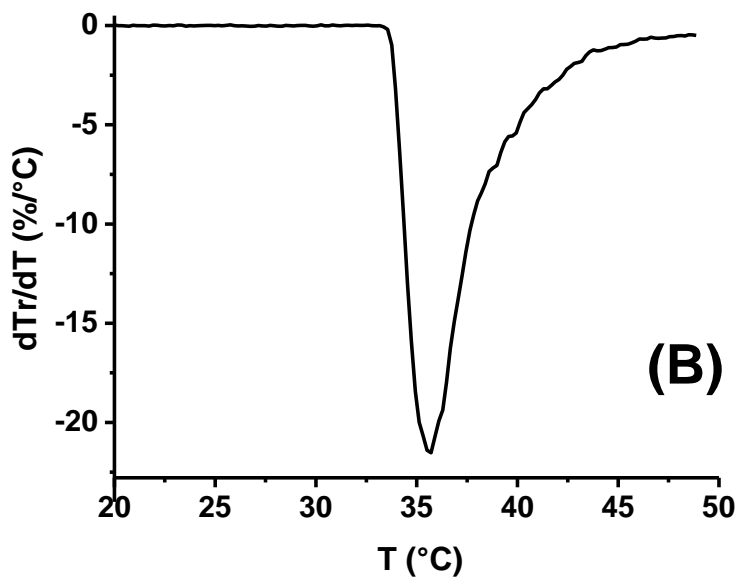
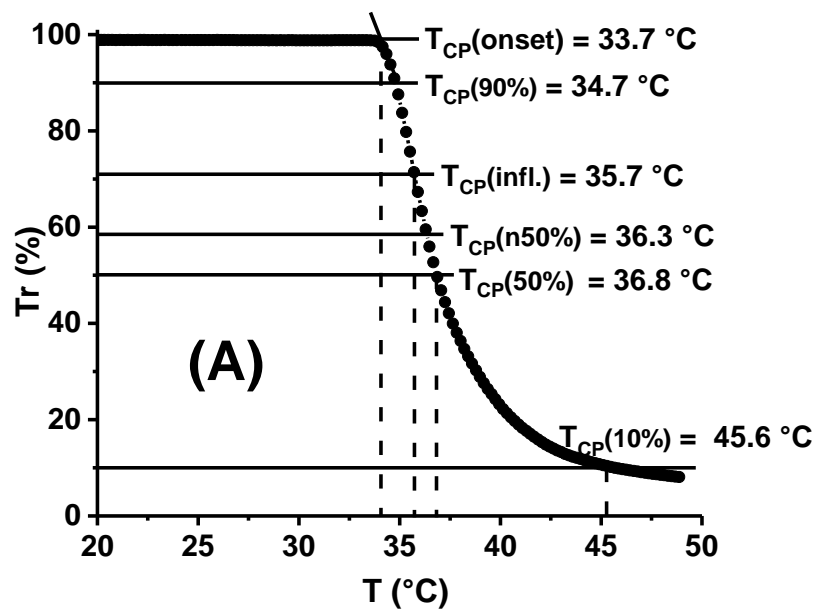
módszer, mivel ennek pontos értéke jelentősen függ a görbe alakjától. Míg a tömény oldatok esetében a Tr-T görbe általában hirtelen csökkenést mutat, addig híg oldatok esetében a Tr-T görbe elnyújtottabb lesz, ami jelentősen befolyásolja a görbe elhajlásához illesztett egyenesek metszéspontját, így a T_{CP} értékét is.

Gyakran alkalmazzák a 90%-os transzmittanciát ($T_{CP}(90\%)$)^{58-64,132-134} is a T_{CP} meghatározásra, ami hígabb oldatok esetében többnyire alkalmazható, tömény oldatoknál, melyek gyakran nem érik el a teljes áttetszőséget, tehát a transzmittancia nem 100%-ról indul, azonban nem kivitelezhető (lásd például a **10. ábrát** a dolgozatom későbbi részében). Elterjedt még az 50%-os ($T_{CP}(50\%)$)^{32,40,58-69,133,134} (vagy 0,5-ös abszorbanca)⁷² illetve a 10%-os transzmittancia ($T_{CP}(10\%)$)⁷⁰ érték megadása is. Ezekben az esetekben is hasonló probléma lép fel, mint a $T_{CP}(90\%)$ -nál. Híg oldatok esetében a transzmittancia gyakran nem éri el a 10%-ot, vagyis az oldat még teljes termikus átmenet után is ereszt át fényt, sőt nagyon híg oldatok és egyes polimerek esetében az 50%-os transzmittancia értéket sem. Továbbá, még ha a Tr-T görbe el is éri a meghatározáshoz használt transzmittancia értéket, nem lesz pontos a kiértékelés, különösen nem összehasonlíthatóság szempontjából. Ugyanis, ha a teljes tartomány nem egyforma az összes mérés esetében, az meghamisítja az adatokat. Befolyásolhatja a kiértékelést az is, ha a görbe alakja asszimmetrikus. Ezt kiküszöbölendő, sok esetben normálják a görbéket a 100-0 (vagy 1-0) tartományra, és a normált görbéknek veszik az 50%-os transzmittancia ($T_{CP}(n50\%)$)^{32,135,136} (vagy a 0,5-ös abszorbanca)^{126,137,138} értékét. Találni az irodalomban az 1% abszorbanciát^{139,140} T_{CP} -nek tekintő megközelítést is. Ez a kiértékelés sem helytálló, mivel a normálás mértéke csak akkor egyforma, ha eredetileg is azonos volt a Tr% (vagy A) tartomány, illetve a görbék alakja is megváltozik.

A mai napig is találkozni olyan cikkekkel, melyekben vizuális megfigyelést alkalmaznak^{26,45-48,141} a T_{CP} meghatározására, ami a legszubbjektívebb módszer. Vannak olyan körülmények is, amelyekben egyáltalán nem adják meg a kiértékelés menetét.^{74,142}

Ha rátekintünk a **2A. ábrára**, egyértelműen kitűnik, hogy a T_{CP} értékben egyazon transzmittancia-hőmérséklet görbén akár 12 °C különbség is adódhat a T_{CP} értékek között attól függően, hogy a görbe melyik pontját tekintjük ebből a szempontból meghatározónak. Ez az ábra jól tükrözi azt a bizonytalanságot, ami abban nyilvánul meg, hogy az irodalomban közölt adatok végeredményben nem összehasonlíthatók egymással. A $T_{CP}(\text{onset})$ meghatározásnál azzal a

bizonytalansággal szembesültem, hogy a görbe nem minden szakaszára lehet megbízható módon egyenest illeszteni. Ugyanis a görbe kezdeti, nagyobb mértékben görbülő, vagy a későbbi, de meredekebb szakaszára illesztett egyenes által kapott metszéspont között viszonylag nagy a különbség. A $T_{CP}(10\%)$ szemmel láthatóan elfogadhatatlan választás. A $T_{CP}(50\%)$, a $T_{CP}(n50\%)$ és a $T_{CP}(90\%)$ is jelentősen függnék a görbe alakjától, nem is beszélve arról az esetről, amikor a transzmittancia-hőmérséklet görbe a 90% transzmittanciáról kisebb értékről indul és/vagy nem éri el az 50% transzmittancia értéket. Jól kitűnik mindez a VI. fejezetben (Eredmények és értékelésük) látható **10. ábrán** is, ahol egyes esetekben 90%-nál kisebb kezdeti transzmittanciát mértem. Mindezek a fentebb tárgyalt megfontolások arra utalnak, leghelyesebb a transzmittancia-hőmérséklet görbék esetén is az ilyen típusú görbék legkarakterisztikusabb pontját tekinteni a T_{CP} értéknek. Ez nem más, mint a görbe inflexiós pontja, amely könnyen megkapható a görbe deriválásával, melynek minimuma adja meg az inflexiós pontot. Igen meglepő, hogy a termoreszponzív viselkedést mutató polimerek transzmittancia-hőmérséklet görbéi esetén, hogy az irodalomban csak csekély esetben választják az inflexiós pontot T_{CP} értéknek.^{65,128,143} Megjegyzendő, hogy a fentebb felsorolt többi T_{CP} meghatározási módszerrel ellentétben, az inflexiós pont nem függ a termoreszponzív viselkedést mutató polimerek esetén a mérhető transzmittancia (vagy abszorbanancia) változás mértékétől, és így ez tűnik a legjellemzőbb értéknek a T_{CP} -re vonatkozóan. Ennek alapján dolgozatomban további részében a transzmittancia-hőmérséklet görbék inflexiós pontját adom meg, mint a T_{CP} értéket.



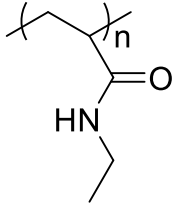
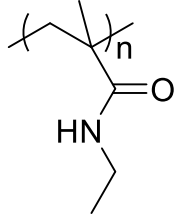
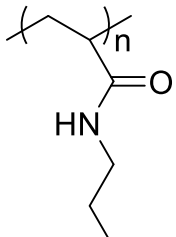
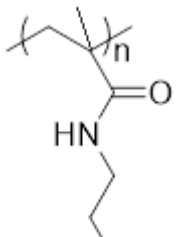
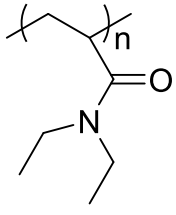
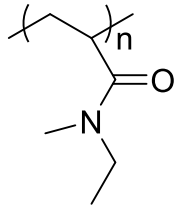
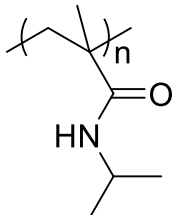
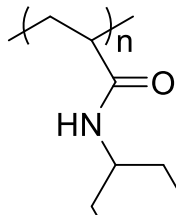
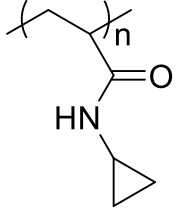
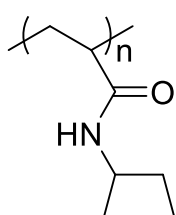
2. ábra: A felhősödési pont (T_{CP}) értékeinek meghatározása különböző kiértékelési módszerekkel (A) illetve a transzmittancia-hőmérséklet görbe deriváltja (B) (felfűtési sebesség: $0,2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ 5 perces várakozási időkkel, hullámhossz: 488 nm, koncentráció: 0,02 wt%, ciklusszám: 2).

II. 4. Hőmérséklet érzékeny N-szubsztituált polimerek

A poli(N-izopropil-akrilamid) nem az egyetlen vizes közegben hőmérséklet érzékenységet mutató polimer. Az irodalomban számos más példa található, ilyen anyagokra,¹⁴⁴ melyek közül a leginkább az N-szubsztituenszt tartalmazó poli((met)akrilamidok) hasonlíthatók össze a poli(N-izopropil-akrilamid)dal. Mivel az N-szubsztituált poli(met)akrilamidok kémiai szerkezete nagyon hasonló, jogosan vetődik fel a kérdés, hogy az N-szubsztituens befolyásolja-e a T_{CP} és T_{CL} értékét, és ha igen, milyen mértékben. Az **1. táblázatban** feltüntettem a vízben hőmérséklet érzékenységet mutató N-szubsztituált polimereket, és szerkezetüket, valamint T_{CP} értéküket. (A T_{CL} érték a legtöbb esetben nincs megadva.)

Ezen polimerek esetében sincs egységes megállapodás a kiértékelési és mérési körülményeket illetően, így az **1. táblázatban** jelentős eltérés látható az egyes T_{CP} értékek között. Az **1. táblázatban** csak a legrelevánsabbnak ítélt referenciákat és T_{CP} értékeket tüntettem fel. Látható, hogy még a poli(N-izopropil-akrilamid) szerkezetéhez leginkább hasonló poli(N-izopropil-metakrilamid) T_{CP} értéke is jelentősen, mint egy 8-15 °C-al nagyobb a PNIPAAm-énál. A T_{CP} értékeket tekintve a poli(N-izopropil-akrilamid)hoz a legközelebb a poli(N,N'-diethyl-akrilamid) esik, ami szintén az emberi testhőmérséklet közelében van. Ebből kifolyólag egyre nagyobb az érdeklődés ezen anyag iránt is, azonban valószínűleg a monomer ára miatt jóval kisebb figyelmet kap, mint a poli(N-izopropil-akrilamid).

1. táblázat: Vízben CST-típusú átmenetet mutató N-szubsztituált (met)akrilamidok és felhősödési (T_{CP}) hőmérsékletük

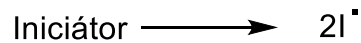
Képlet	Név, T_{CP} (°C)	Ref.	Képlet	Név, T_{CP} (°C)	Ref.
	poli(N-etil-akrilamid) $T_{CP} = 74$ $T_{CP} = 82$ $T_{CP} = 62$ $T_{CP} = 78,2$	145 146 147 148		poli(N-etil-metakrilamid) $T_{CP} = 58$ $T_{CP} = 70$	145 149
	poli(N-n-propil-akrilamid) $T_{CP} = 25$ $T_{CP} = 24$ $T_{CP} = 23,2$	150, 157 158, 159 52		poli(N-n-propil-metakrilamid) $T_{CP} = 27,2$ $T_{CP} = 31-36$	52 160
	poli(N,N'-dietil-akrilamid) $T_{CP} = 25-36$ $T_{CP} = 29$ $T_{CP} = 30,5$ $T_{CP} = 32$	145, 152; 153 154 155, 156 150		poli(N,N'-etilmetil-akrilamid) $T_{CP} = 73,8$ $T_{CP} = 70$ $T_{CP} = 58-68,8$ $T_{CP} = 56$	140 150 151 147
	poli(N-izopropil-metakrilamid) $T_{CP} = 48$ $T_{CP} = 43$ $T_{CP} = 41,2$	161 162 52		poli(N-(L)-(1-hidroximetil)propil-metakrilamid) $T_{CP} = 30$ $T_{CP} = 30-34$	166 167
	poli(N-ciklopropil-akrilamid) $T_{CP} = 47$ $T_{CP} = 49$ $T_{CP} = 30$ $T_{CP} = 48$	163 145, 163 164 165		poli(N-akriloil-pirrolidin) $T_{CP} = 51$ $T_{CP} = 52$	168 169

II. 5. Szabad gyökös polimerizáció

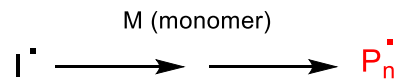
Tekintettel arra, hogy a munkám során vizsgált polimereket szabad gyökös polimerizációval állítottam elő, ebben a fejezetben röviden összefoglalom az ezzel kapcsolatos főbb ismereteket. A gyökös polimerizáció láncreakció, ahol egy párosítatlan elektronnal rendelkező molekula, vagyis egy gyök a lánctvivő anyag. A láncpolimerizációs reakciók addíciók, a polimer összetétele megegyezik a monomerével és nincs melléktermék. A polimerizáció feltétele, hogy legyen kettős vagy hármas kötést tartalmazó funkciós csoport, illetve megfelelő lánccindító iniciátor. Az iniciátorok általában könnyen bomló, gyököt szolgáltató szerves molekulák, főként peroxidok vagy azo-vegyületek lehetnek. A legismertebb ezek közül az azo-bisz(izobutiro-nitril) (AIBN), mely termikusan, 40-80 °C-on bomlik.

A gyökös polimerizációk legismertebb és legelterjedtebb fajtája az úgynevezett szabad gyökös polimerizáció (FRP), melynek mechanizmusa a **3. ábrán** látható. Első lépés a lánccindítás vagy más néven iniciálás. Az iniciátor hő hatására bomlik, és gyököket képez, mely gyökmolekulákhoz kötődnek a monomerek. Ezt a lépést követi az újabb monomerek kapcsolódása, amit láncnövekedésnek hívunk. Gyakran előfordul lánccátadás is, ilyenkor egy megfelelő vegyülettel reagálnak a polimer lánctvégek úgy, hogy elvesztik további növekedési képességüket, de új polimer láncképződése indul meg a reagáló vegyületen. A polimerizáció utolsó lépése a láncczáródás. A láncczáródás történhet egyesüléssel (rekombinációval), diszproporcióval vagy reagálhat más láncczáródást eredményező vegyülettel is a polimer lánccal. Rekombináció esetén két aktív polimer láncc egyesül, diszproporciónál pedig a két aktív polimer láncc közül az egyik átadja egy H-atomját a másiknak, így mindkét makromolekula stabilizálódik.¹⁷⁰ Ezeket a folyamatokat mutatja a **3. ábra**.

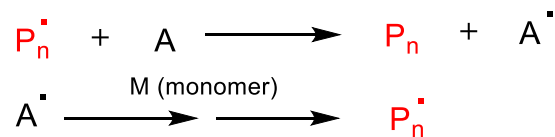
Iniciálás



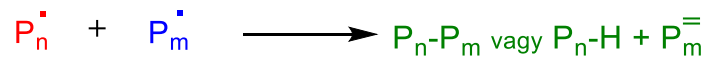
Láncnövekedés



Láncátadás



Lánczáródás



3. ábra: A szabad gyökös polimerizáció mechanizmusa

A szabad gyökös polimerizáció előnye, hogy egyszerű és gyors eljárás, hátránya azonban, hogy a párhuzamosan zajló elemi folyamatok miatt szabályozottsága nagyon korlátolt, és az így a képződött polimerek széles molekulatömeg-eloszlással és viszonylag nagy polidiszperzitás (PDI) értékekkel rendelkeznek.

II. 6. Szol-gél módszer

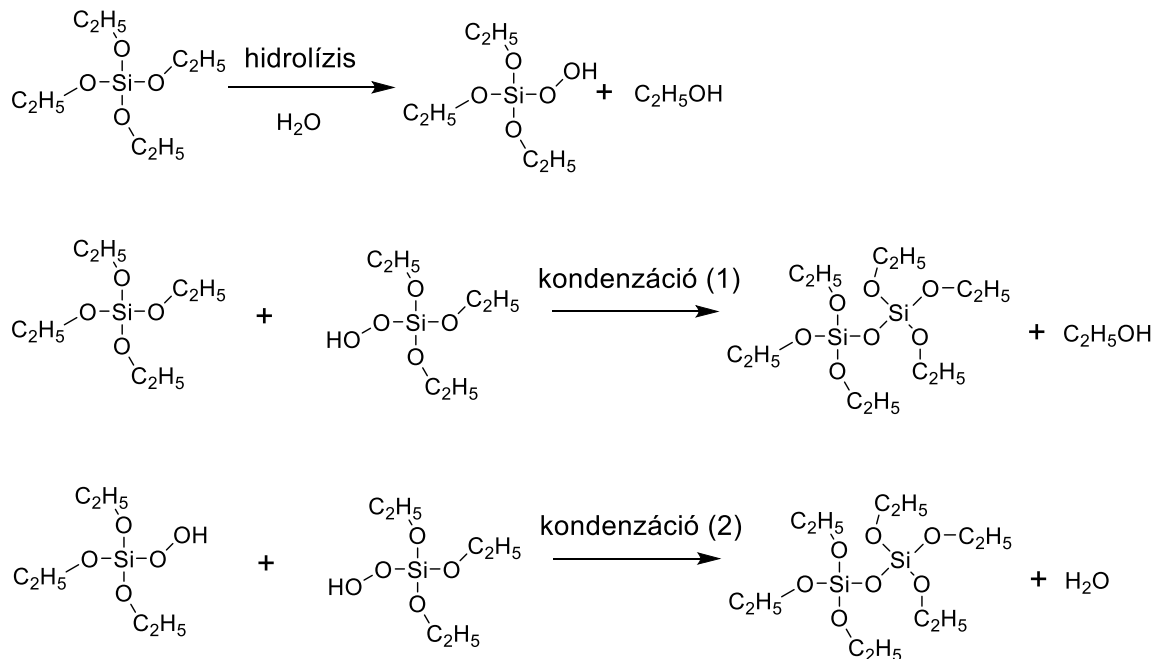
Kerámiák, üvegek, hibrid anyagok és kompozitok előállítására gyakran alkalmazzák a szol-gél módszert. Az eljárás előnye, hogy a hagyományos olvasztásos eljárásokhoz képest egyszerűen kivitelezhető, olcsó, kis energiaigényű folyamat. A reakció már 40-60 °C-on végbemegy, továbbá mivel a reakciók oldat fázisban játszódnak le, a paraméterek változtatásával egyszerűen befolyásolhatjuk a kialakuló szerkezetet.

A módszer alapja, hogy fém-oxigén, illetve fém-hidroxid kötések alakulnak ki oldat- és gélfázisban. Kémiai térhálósítással első lépésként szol, majd gél képződik, vagy közvetlenül gélekhez jutunk (**4. ábra**). Prekurzorként a legtöbb esetben fém-alkoxidokat ((M(OR)_n) használnak fel (M = Si, Al, Ti, Zr, P stb.).



4. ábra: A szol-gél módszer lépései

A három dimenziós szerkezet kialakulása közben párhuzamosan hidrolízis és kondenzáció játszódik le (5. ábra). A hidrolízishez és kondenzációhoz használhatunk szervetlen prekursorokat (d-mező fémek szervetlen sói) vagy alkoxidos prekursorokat (d-mező fémek szerves vegyületei, legelterjedtebben alkoxidok). Kondenzáció során a szervetlen prekursorok esetében két fémion között hidrogén-híd (oláció) vagy oxo-híd alakul ki (oxáció). Alkoxidos prekursorok esetén koordinatív telített és telítetlen fémionok között is lejátszódhat a kondenzáció. A prekursorok koncentrációjával befolyásolni lehet a kialakuló szol vagy gél szerkezeteket. A nagyobb prekursor koncentráció, vagyis a töményebb oldat a kondenzációnak, kisebb prekursor koncentráció, tehát hígabb oldat a hidrolízisnek kedvez.



5. ábra: A hidrolízis és kondenzáció elemi lépései szol-gél módszer esetében

A szol-gél módszer során általában savas vagy lúgos katalízist alkalmaznak a kedvezőbb reakciósebesség elérése érdekében. Általában elmondható, hogy a savas katalízis a hidrolízisnek kedvez, így egy kevésbé elágazó kötésrendszer alakul ki, ami lazább szerkezetet, vagyis kevesebb keresztkötést eredményez. Katalizátorként főleg erős savakat alkalmaznak (pl.: HCl, HNO₃, CH₃COOH). A lúgos katalízis esetében a kondenzációs reakciók kerülnek előtérbe, így egy tömörebb, több keresztkötést tartalmazó végtermékhez juthatunk. Lúgos katalizátoroknak főleg szervesetlen bázisokat használnak (pl. NH₃, NaOH).

Oldószerként főleg alkoholokat és egyéb poláris oldószereket (pl. víz, aceton) használnak, de előfordulnak még apoláris oldószerek is (pl. tetrahidrofurán, dioxán, benzol). Víz használatára a hidrolízis létrejötte miatt minden szol-gél reakcióban szükség van. A víztartalom növelése a hidrolízisnek, míg csökkentése a kondenzációs reakcióknak kedvez. A gyakorlatban elsősorban keverék oldószereket alkalmaznak.

A létrejött szolokból vagy gélekből a feldolgozás függvényében különböző szerkezetű anyagokat kaphatunk. A szolokból merítéses vagy porlasztásos eljárásokkal szubsztráthoz kötött vékony filmeket kaphatunk, szárítás után porokhoz, szálhúzás után pedig szálakhoz juthatunk. A gélekből szárítás után xerogéleket, szuperkritikus szárítás után pedig aerogéleket kaphatunk, melyek szintereléssel tömbkerámiákká alakíthatók tovább.

A szol-gél eljárás során a paraméterek kiválasztásával (oldószer, hőmérséklet, pH, koncentráció stb.) tehát alapvetően befolyásolható a kialakuló gél szerkezete, vagyis mikro- és makroszinten tervezhetőek lesznek a tulajdonságok. Az eljárás további előnye, hogy általában homogén anyagokhoz jutunk, vagyis elkerülhető a fázisszeparáció, valamint minimális anyagvesztéssel nagy tisztaságú anyagok állíthatók elő.¹⁷¹⁻¹⁷⁸

II. 7. Poli(N-izopropil-akrilamid)-*ko*-(trimetoxiszilil)propilmetakrilát) alapú hibrid anyagok

A szerves és szervesetlen komponenseket is tartalmazó anyagokat hibrid anyagoknak hívják. Az elmúlt néhány évben megnőtt az érdeklődés a PNIPAAm tartalmú hibrid anyagok iránt. Köztudott, hogy a PNIPAAm alapú kopolimerek, amennyiben elég magas a NIPAAm monomer aránya, megőrzik hőmérséklet

érzékenységüket. Ezt kihasználva számos NIPAAm tartalmú kopolimert előállítottak, melyek közül a hibrid anyagok kiemelkedő szerepet kapnak.^{12,179-193}

Az alkoxiszilán tartalmú monomerek tartalmazznak szervesen csoportot is, és reakcióba vihetők a NIPAAm monomerrel, továbbá az alkoxiszilán csoport meglehetősen reaktív, könnyen hidrolizál. A megfelelő reakciókörülményeket megválasztva szol-gél módszerrel változatos szerkezetű és textúrájú anyagok hozhatók létre ilyen monomerekkel, mint pl. mikrogélek, gélek/térhálók, felületi rétegek, micellák stb.

A trialkoxiszilánok közül elterjedten alkalmazzák a 3-(trimetoxiszilil)propilmetakrilátot (TMSPMA). NIPAAm-ot és TMSPMA-ot is tartalmazó kopolimereket már korábban is előállítottak,^{180,185,187-192,194-198} hőmérséklet érzékenységüket azonban eddig nem vizsgálták részletesen. Néhány esetben említésre került a P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimerek CST értéke, de vagy nem vontak le következtetéseket, vagy a PNIPAAm homopolimerhez képest nem tapasztaltak jelentős eltérést.¹⁹⁴⁻¹⁹⁸

A PNIPAAm tartalmú hibrid hidrogélekre jellemző, hogy megőrzik hőmérséklet érzékeny tulajdonságaikat, sok esetben jó duzzadási képességüket, és javíthatók a mechanikai tulajdonságaik is.¹⁹⁹⁻²⁰² A PNIPAAm-ot és TMSPMA-ot is tartalmazó hidrogélekhez korábban mindig adtak térhálósítószereket is, ami főként N,N'-metilén-bisz-akrilamid (MBAAm) vagy tetraetil-ortoszilikát (TEOS). Míg az előbbi esetben a szerves komponensek mennyiségét növelve jobb duzzadási képességhez, de rosszabb mechanikai tulajdonságokhoz jutottak, addig a szerves komponensek mennyiségének növelésével az ellenkező hatás érhető el.²⁰³⁻²⁰⁵ A nanorészecskékkel erősített gélek esetében tovább javultak a mechanikai tulajdonságok.¹⁹⁶

A PNIPAAm és TMSPMA tartalmú hibrid polimereket használják szervesen (szilika, Fe₃O₄, zeolit) felületének módosítására is kémiai kötéssel,^{194,206-211} vagy úgynevezett spin-coating technikával.^{186,197,212,213} Ilyen esetekben változtatni lehet a felületek morfológiáját, optikai tulajdonságait, vastagságát vagy akár nedvesedési tulajdonságait is, azonban a mai napig nagy kihívást jelent egységes felületi tulajdonságokkal rendelkező PNIPAAm alapú hibrideket létrehozni.

Gyakran ojtanak nanoszilika felületére P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA)ot,^{188,214-216} illetve nanokapszulázásról is lehet olvasni az irodalomban.^{187,217-220} A PNIPAAm mindkét esetben megőrzi hőmérséklet érzékeny tulajdonságait. A P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimerek alkalmasak mikrogélek előállítására is.^{195,199,221-228} Kis

méretük miatt vizes fázisban diszpergáltatni lehet őket. Mivel hidrofil és hidrofób komponens is tartalmazzák, könnyen micellákat képeznek. Az ilyen kolloid rendszerek nem stabilak, szinte minden oldószerben aggregálódnak.^{189,192,229-231}

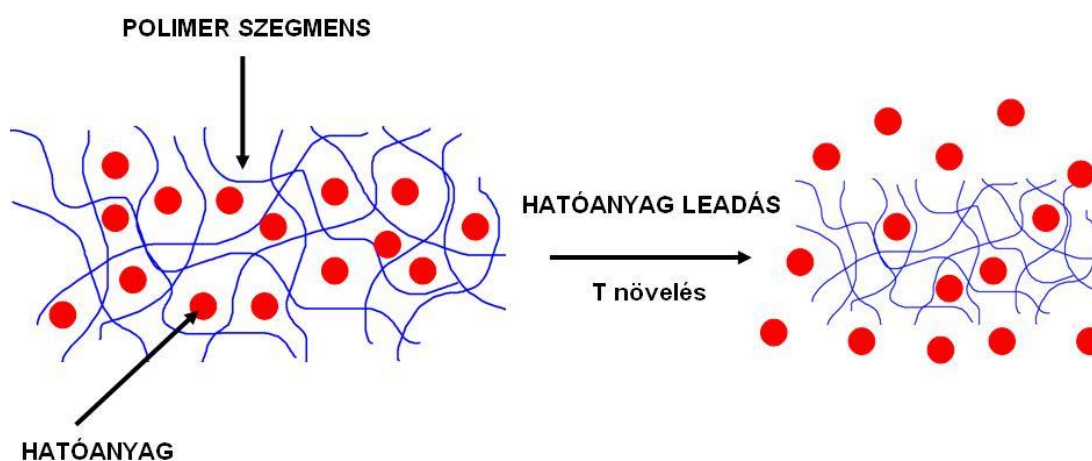
II. 8. A poli(N-izopropil-akrilamid) főbb alkalmazási lehetőségei

A PNIPAAm a hőmérséklet érzékeny tulajdonságainak köszönhetően rendkívül széles felhasználási lehetőségekkel rendelkezik. Ezek közül a legfontosabb az orvosbiológiai alkalmazási kör, de használják még a szenzorikában vagy oszloptöltettként is. Felmerült gélüveggé történő alkalmazása is.

A legtöbb figyelem a PNIPAAm orvosbiológiai alkalmazásai felé irányul, mivel a polimer és géljei nem csak hőmérséklet érzékenyek, de biokompatibilis és inert anyagok is.^{9,232-238} A hatékony gyógyszeres kezelésnek három fontos kívánalmat kell teljesítenie. A legfontosabb megtalálni a megfelelő gyógyító hatású molekulát. Ezt a hatóanyagot el kell juttatni a megfelelő helyre, és a gyógyulási folyamat során folyamatosan biztosítani kell optimális koncentrációját. A célvegyület koncentrációja tehát csak az optimális értékek közt változhat, kisebb mennyiség nem hatékony, nagyobb mennyiségben pedig mérgező hatást válthat ki. Napjainkban előtérbe kerültek a szabályozott hatóanyag leadású rendszerek, melyek sokszor PNIPAAm alapúak.^{9,232,239-242} A **6. ábrán** egy tipikus PNIPAAm gél alapú hatóanyag leadási folyamatot láthatunk. Ez az irodalmi eredmények alapján azt mutatja, hogy gyors és nagyhatékonyságú hatóanyag leadás várható a gélkollapszus feletti hőmérsékleteken (lásd például a 185,193,207,223,224,274,275 közleményeket). Megjegyzendő, hogy az ellenkezőjére is van példa, azaz olyan esetekre, amikor a gélkollapszus csökkenti vagy megakadályozza a hatóanyag kijutását a polimer mátrixból vagy annak hibridjéből.²⁷⁶⁻²⁷⁸

A gélek mellett kiemelt szerep jut a PNIPAAm és különböző kopolimerjei orvosbiológiai alkalmazásának is. Főként természetes polimereket használnak gyógyászati célokra, mivel ezek általában biokompatibilisek. Ilyen természetes polimerek a poliszacharidok, mint a cellulóz²⁴³⁻²⁴⁵ a kitozán²³⁵ vagy a dextrans.²⁴⁶ A fehérjék köréből főként a zselatint^{235,247,248} alkalmazzák. Gyakran használják a poli(L-tejsav)at²⁴⁹ is. Szintetikus polimerek közül elterjedtek a PNIPAAm-(met)akrilsav²⁵⁰⁻²⁵⁴ rendszerek, melyek nem csak hőmérséklet, de pH érzékenyek is. A mágneses nanorészecskéket is tartalmazó hőmérséklet érzékeny polimerek²⁵⁵⁻²⁵⁹ előnye, hogy a szabályozás kétféleképpen is megvalósítható, egyrészt a hőmérséklet, másrészt pedig

a mágneses tér megváltoztatásával. Így nemcsak a hatóanyag kibocsátást lehet szabályozni, de annak pontos helyét is, ami nagy áttörést jelenthet például a tumoros betegségek gyógyításában. A PNIPAAm gélek fontos szerepet töltenek be a szövettenyésztési alkalmazások során is. Mivel felületük hidrofilitása könnyen befolyásolható a hőmérséklettel, így a különböző sejt kultúrák könnyen eltávolíthatók róluk a hőmérsékletet a termikus átmenet fölé emelve.



6. ábra: Hőmérséklet érzékeny (hidro)gél hatóanyag leadása

Napjaink érdekes új találmányai közé tartoznak a gélüvegek, melyek két üveglap között egy vékony intelligens polimer gél tartalmaznak. A környezeti hatásokra (hőmérséklet, napsugárzás, elektromos tér) megváltoznak a polimer gél optikai tulajdonságai, így az eredetileg átlátszó üveg opálos, fényt csak kisebb mértékben áttersztő „tejüveg” hatású lesz.²⁶⁰⁻²⁶²

Az PNIPAAm tartalmú gélek vagy mikrogélek felhasználhatók szenzorként is. Elsősorban hőmérséklet változást, víz jelenlétének kimutatását vagy sóhatást vizsgáltak ilyen módon.²⁶³⁻²⁶⁵

Mint azt már említettem a PNIPAAm-ot használhatják oszloptöltet módosítására is. Fehérjék és peptidek elválasztásánál jóval hatékonyabb, mint a hagyományosan alkalmazott szilika vagy sztírol-divinilbenzol töltetek.²⁶⁶⁻²⁶⁹

Ennek a néhány példának a segítségével szeretném felhívni a figyelmet a PNIPAAm széleskörű felhasználási lehetőségeire.

III. Célkitűzések

Kutatásaim fő célja egyrészt a poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPAAm) homopolimer kritikus szételegyedési hőmérsékletének (CST) pontos meghatározása UV-látható (UV-Vis) spektroszkópiával, másrészt a poli((N-izopropil-akrilamid)-*ko*-(trimetoxiszilil)propil-metakrilát)) P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) alapú szerves és szervesetlen (hibrid) kopolimerek és térhálók előállítása, tulajdonságaik vizsgálata és potenciális felhasználási lehetőségének tanulmányozása.

Az irodalmi bevezetőből világosan látszik, hogy a PNIPAAm homopolimer CST értékének jó összehasonlíthatóságot biztosító meghatározására ezidáig még nem született egységes, standardizálható módszer. Munkám első felében ezt a problémakört igyekeztem feltárni UV-Vis spektroszkópia és néhány kiegészítő mérés segítségével. Céljaim közt szerepelt vizsgálni a különböző paraméterek (fűtési sebesség, hiszterézis, koncentráció, hullámhossz és ciklusszám) hatását a PNIPAAm CST értékére, majd az eredmények alapján ajánlást tenni, jól definiált, könnyen összehasonlítható, standardizálható mérési körülményekre.

Munkám további részében P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) alapú szerves és szervesetlen (hibrid) kopolimerek és térhálók (gélek) előállítását tűztem ki célul. Ezek a hibrid gélek várhatóan megőrzik a szerves PNIPAAm gélekre jellemző hőmérséklet érzékenységet, és jó duzzadási készséget, valamint a szervesetlen komponensekre jellemző kedvező tulajdonságokat. Első lépésben tehát a prekuzorként használható P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimereket állítottam elő, majd ¹H-NMR spektroszkópiával vizsgáltam a szerkezetüket és a monomer-komonmer beépülési arányát, gél permeációs kromatográfiával (GPC) a molekulatömeg-eloszlásukat, UV-Vis spektroszkópiával a CST értéküket és termogravimetriai analízissel (TGA) a hőstabilitási tulajdonságaikat. A kopolimerekből szol-gél módszerrel térhálók előállítását, valamint a kapott anyagok hőstabilitásának, morfológiájának és gélként történő viselkedésének, elsősorban duzzadásának a vizsgálatát terveztem. Céljaim közt szerepelt a hibrid gélek hatóanyag leadásra való alkalmazási lehetőségének tanulmányozása is.

IV. Kísérleti rész

IV. 1. Felhasznált anyagok adatai és tisztításuk

2. táblázat: A felhasznált anyagok, és fizikai tulajdonságaik

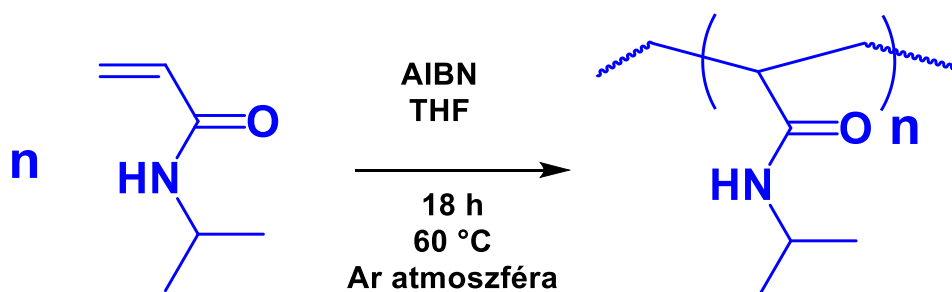
Felhasznált anyagok	Rövidítés	Származási hely	M (g \cdot mol $^{-1}$)	δ (g \cdot (cm 3) $^{-1}$)	Op. ($^{\circ}$ C)	Fp. ($^{\circ}$ C)
N-izopropil-akrilamid	NIPAAm	Sigma-Aldrich (97%)	113,16	-	60-63	89-92
3-(trimetoxiszilil)propil- metakrilát	TMSPMA	Sigma-Aldrich (98%)	248,35	1,045	-20	190
N,N'-azo-bisz(izobutiro- nitril)	AIBN	Sigma-Aldrich (98%)	164,21	-	103-105	-
Tetraetilortoszilikát	TEOS	Sigma-Aldrich (>99%)	208,33	0,933	-77	166-169
1,4-Dioxán	Dioxán	Sigma-Aldrich (99,8%)	88,11	1,034	10-12	100-102
Tetrahidrofurán	THF	Molar Chemicals (99,99%)	72,11	0,890	-108	64
Etilakohol	EtOH	Molar Chemicals (96%)	46,07	0,789	-114	78,37
Dietil-éter	Et $_2$ O	Molar Chemicals (99,92%)	74,12	0,7134	-116,3	34,6
deszt. Víz	H $_2$ O	-	18,02	0,997	0	100

A felhasznált anyagok fizikai tulajdonságait a **2. táblázatban** tüntettem fel. A vegyszereket tisztítani kell az esetleges szennyeződésektől, mert ronthatják a polimerizáció hatásfokát. A monomerként alkalmazott N-izopropil-akrilamid (NIPAAm) átkristályosítással lett tisztítva. A fehér kristályos anyagot 40 $^{\circ}$ C-on n-hexánban oldottam, majd lassan -18 $^{\circ}$ C-ra hűtöttem. Az ilyen körülmények közt kivált fehér kristályos monomert vákuumszűrővel szűrtem, hideg hexánnal mostam, az eljárást még egyszer megismétltem, majd vákuum szárítószekrényben egy éjszakán át 30 $^{\circ}$ C-on szárítottam. Felhasználásig 4 $^{\circ}$ C-on N $_2$ alatt tároltam. Az inert atmoszférában rendelhető 3-(trimetoxiszilil)propil-metakrilát (TMSPMA) monomer nem igényelt tisztítást a felhasználás előtt. Az N,N'-azo-bisz(izobutiro-nitril) (AIBN)

gyökös iniciátor átkristályosítása metanolból történt 30 °C-on az előzőek szerint. A folyamatot még kétszer megismételtem, az így kapott tiszta az anyagot felhasználásig N₂ alatt -18 °C-on tároltam. A térhálósítószerként alkalmazott tetraetil-ortoszilikát nem igényelt további tisztítást. Az oldószerként felhasznált dioxánt és tetrahydrofuránt (THF) LiAlH₄-en két órát refluxoltattam, majd desztilláltam, és a felhasználásig argon alatt tároltam. Az oldószerként alkalmazott n-hexán, dietil-éter, etanol, víz és metanol tisztítást nem igényeltek.

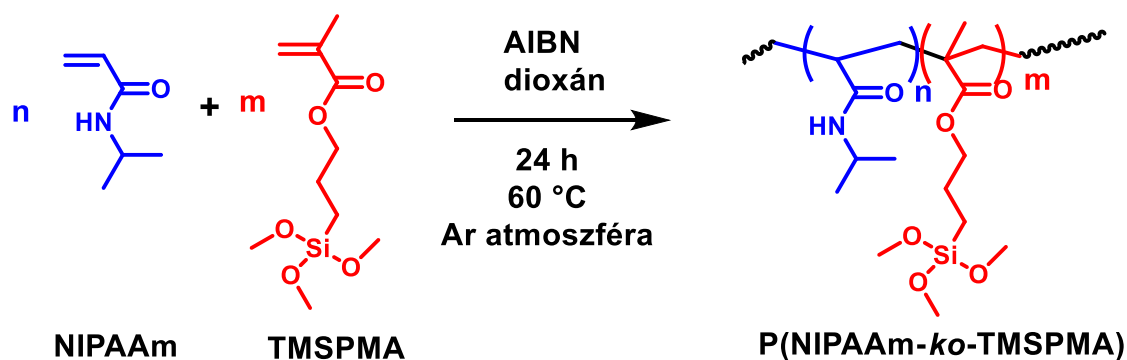
IV. 2. A PNIPAAm homopolimer előállítása

A poli(N-izopropil-akrilamid) előállítására alkalmazott eljárás az alább látható reakció szerinti szabad gyökös polimerizáció volt. A fehér kristályos AIBN iniciátor és a NIPAAm monomer megfelelő mennyiségét kimértem, majd egy szeptummal légmentesen lezárható reaktorcsőben THF-ben Ar alatt feloldottam. A reakciót 18 órán át 60 °C-on kevertettem. A reakcióidő eltelte után a polimer oldatot szobahőmérsékletre hűtöttem, majd kevertetés közben a polimert tízszeres mennyiségű dietil-éterrel csaptam ki annak érdekében, hogy elkülönítsem az előállítani kívánt polimert az el nem reagált NIPAAm monomertől és AIBN iniciátortól. A kicsapódott polimerről a dietil-étert leszűrtem, a polimert újra feloldottam THF-ben és dietil-éterrel megismételtem a kicsapást. A dietil-étert a végtermékről leszűrtem, majd a kapott anyagot vákuum szárítószekrényben 60 °C-on tömegállandóságig szárítottam. Az elkészült PNIPAAm-ot felhasználásig hűtőben tároltam. A pontos bemérések és kitermelési adatok a függelék **F3. táblázatában** láthatók.



IV. 3. A P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimerek előállítása

A P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) hibrid kopolimerek előállítása az alábbi egyenlet szerint, az előző pontban leírtaknak megfelelően zajlott. Az eltérés annyi volt, hogy a kopolimerek esetében a TMSPMA komonomert is be kellett mérni, ami Hamilton fecskendővel történt közvetlenül az AIBN iniciátor és a NIPAAm monomer bemérése után. Oldószerként ezekben az esetekben dioxánt használtam, és a reakcióidőt felemeltem 24 órára. A kopolimert reakciókészsége miatt jelen esetben nem lehetett magas hőmérsékleten tartani, ezért 30 °C-on hosszan, vákuumban szárítottam tömegállandóságig. Az elkészült kopolimereket felhasználásig hűtőben argon alatt tároltam. A pontos bemérések és kitermelési adatok a függelék **F4. táblázatában** láthatók.

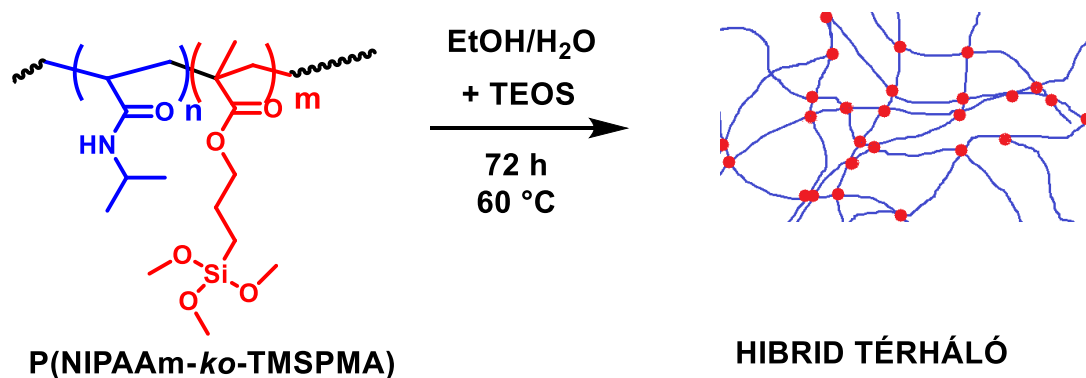


IV. 4. Hibrid P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) alapú gélek és térhálók előállítása

A P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) alapú hibrid gélek és térhálók előállítása során az előzőleg elkészített hibrid kopolimerhez hozzáadtam absz. etanolt és desztillált vizet, majd teljes oldódásig rázattam az oldatokat. A kísérleteket úgy is elvégeztem, hogy a kopolimerhez még TEOS-t is adtam, ezzel egyrészt reaktív funkciós csoportjai révén növelni lehet a keresztkötések számát, másrészt pedig a szervesetlen komponensek arányát.

A keletkező oldatokat teflon formákba öntöttem, lefedtem és három napra 60 °C-os szárítószekrénybe helyeztem a szol-gél reakció alábbi egyenlet szerinti lejátszódása érdekében. Miután a szol-gél reakció lejátszódott, a géleket óvatosan kivettem a formákból és etanol-víz elegybe helyeztem extrahálásra, hogy az el nem

reagált polimer részeket kioldjam. Az etanol-víz arány ugyanaz volt, mint amiben a gélt állítottam elő, tehát 2:1. A gélekről naponta cseréltem az oldószert. Három nap extrahálás után leöntöttem az extraháló szert, majd levegőn két napig állni hagytam az elkészült géleket. Utolsó lépésként vákuum szárítószekrényben 60 °C-on tömegállandóságig szárítottam az anyagokat, így kiszáritott térhálókhoz jutottam. A pontos bemérések és a gélhányad értékek a függelék **F5. táblázatában** láthatók.



V. Analízis módszerek

V. 1. Gélpermeációs kromatográfia

A kromatográfias módszerek egyik speciális változata a géلكromatográfia. Az állófázis gélszerkezetű, míg a mozgófázis olyan folyadék, amely oldja a vizsgálni kívánt anyagot, és elősegíti a gél duzzadását. Ezt a módszert a biokémiában gélszűrésnek, újabban pedig – különösen a szintetikus polimerek analízisében – méretkizárásos vagy gélpermeációs kromatográfiának (GPC) nevezik.

A GPC-t a makromolekuláris anyagok analízisére főleg molekulatömeg-eloszlás meghatározására fejlesztették ki. Előnyei közé tartozik, hogy gyors és praktikus, hátránya azonban, hogy a mérés kalibráción alapul, tehát kvantitatív értékeléshez a molekulatömeget meghatározó abszolút módszerekre van szükség.

A mérés elve a következő: az állófázis egy térhálós polimer gél, mely jól definiált méretű belső pórusokkal rendelkezik. A nagyobb molekulák visszatartás nélkül haladnak át a mozgófázissal az oszlopon, míg a kisebb molekulák méretüktől függően diffúzió révén behatolnak a gélbe, így lassabban eluálódnak. A vizsgálni kívánt molekulaméret-tartomány szabályozható a gél porózusságának megválasztásával. Állófázisként gyakran használnak térhálósított dextrans, poliakrilamid, illetve sztírol-divinilbenzol kopolimer alapú tölteteket, mozgófázisként pedig tetrahidrofuránt, vizet, benzolt vagy kloroformot alkalmaznak.

A módszer elvéből adódóan először a nagyobb molekulák eluálódnak az oszlopról, majd fokozatosan a kisebbek is. Az elválasztott komponenseket fényabszorpció, törésmutató méréssel vagy más módszerek felhasználásával analizálják, például fényszóródás, viszkozitás, infravörös vagy UV spektroszkópia. Egyre inkább terjed az on-line viszkozitás és fényszóródás detektorok alkalmazása a polimerek GPC kromatográfiájában.

A GPC kromatogramokból kalibráció alapján határozható meg a molekulatömeg-eloszlás, melyből számítható a számátlag molekulatömeg (M_n) és a tömeg szerinti átlag molekulatömeg (M_w). A kalibrációt jól meghatározott átlag molekulatömegű és szűk molekulatömeg-eloszlású standardokkal, leggyakrabban élő anionos polimerizációval előállított polisztirol mintasorozattal végzik, általában a 10^3 – 10^7 g/mol molekulatömeg tartományban. A GPC-t gyakran alkalmazzák a

biokémiában peptidek, fehérjék sóatlanítására vagy a polimer kémiában molekulatömeg-eloszlás meghatározására. Dolgozatomban ez utóbbi felhasználás került előtérbe.

Az általam előállított PNIPAAm homopolimerek és P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimerek analizálásához Waters 515 HPLC pumpával ellátott Waters gyártmányú készüléket használtunk, mely Waters Styragel HR1, HR2, HR3 és HR4 típusú oszloprendszerrel és Agilent refraktív index detektorral volt ellátva. Az eluens tetrahidrofurán (THF) volt, az áramlási sebesség pedig 1 ml/perc. A GPC mérések 35 °C-on történtek. A kiértékeléshez PNIPAAm homopolimer esetén polisztirolra kalibrált konvencionális, P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimerek esetén pedig univerzális kalibrációt használtunk, WinGPC szoftver alkalmazásával.

V. 2. Mágneses magrezonancia spektroszkópia

A mágneses magrezonancia (NMR) spektroszkópia az egyik leghatékonyabb és legszélesebb körben használt szerkezetvizsgáló módszer. Segítségével a mágneses tér és az egyes atomok mágneses momentumainak kölcsönhatását tanulmányozhatjuk. Az NMR spektroszkópia alkalmas a mintában lévő mágneses atommagok számának és kémiai minőségének meghatározására. A spektrumból gyakran nyerünk információt az általunk vizsgált mag vagy magcsoport környezetében lévő atomokról és a magok térbeli elhelyezkedéséről is. Hátránya, hogy csak a mágneses atommagok detektálhatók ezzel a módszerrel, tehát csak azok az elemek illetve vegyületek vizsgálhatók ilyen módon, melyek magspinje eltér a nullától. Az ^1H -NMR spektroszkópiai vizsgálat különösen előnyös a szerves vegyületek analízisének, mivel a nagy gyakoriságú ^{12}C és ^{16}O nem rendelkeznek a zérustól eltérő magspinnel, így az ^1H -NMR spektrumvonalakra nincsenek hatással. Ez a tény biztosítja a módszer szelektivitását.

Dolgozatom jellegénél és terjedelménél fogva nem vállalkozom a módszer elméleti bemutatására, csak az általunk a minták elemzéséhez használt NMR spektrum kiértékelésére szorítkozom.

A szerkezetazonosítási és monomer beépülési arány meghatározásokat szobahőmérsékleten, CDCl_3 oldószerben hajtottam végre. A bemért mennyiség kb. 20 mg/0,6 ml volt. A mérésekhez Varian VXR 200 típusú készüléket használtam.

V. 3. UV-látható spektroszkópia

A spektroszkópai analízisben a vizsgálandó minta alapállapotból gerjesztett állapotba történő átalakulásához (vagy gerjesztett állapotból alapállapotba) szükséges energiát (vagy relaxációt) detektáljuk. Ilyen esetben a fény elnyelésekor (abszorpciójakor) a molekulák elektroneloszlása megváltozik: kötő, lazító vagy nemkötő elektronjaik kisebb energiájú pályákról nagyobb energiájúakra ugranak át, azaz gerjesztődnek. Az ultraibolya (UV, $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$), illetve látható (VIS, $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) spektroszkópai analízis rendkívül elterjedt módszer, köszönhetően az egyszerű, gyors és könnyű kivitelezhetőségének. A módszer alkalmas fényáteresztés mérésére is.

Dolgozatomban ezzel a módszerrel a PNIPAAm és P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) minták kritikus szételegyedési hőmérsékletét (CST) vizsgáltam. Méréseim során JASCO V-650 típusú spektrofotométert használtam, melyhez tartozott egy Peltier termosztát, illetve egy Jasco MCB-100 mini vízkeringető rendszer is. A méréseket 1x1 cm-es kvarc küvettákban végeztem, 15 és 45 °C között.

A polimer minták CST-jét a könnyebb értelmezhetőség kedvéért transzmittancia %-ban (Tr%) ábrázoltam a hőmérséklet (T) függvényében.

V. 4. Termogravimetriás analízis

A termoanalitikai mérések során a minta fűtésével/hűtésével kapcsolatos változásokat tudjuk detektálni a hőmérséklet és az idő függvényében. Termogravimetriás analízis (TGA) közben a minta tömegváltozását követjük nyomon a hőmérséklet függvényében. A méréseket egy Perkin Elmer TGA6 típusú készüléken végeztem N₂ és O₂ áramban, 30 °C-tól 750 °C-ig. A felfűtési sebesség 10 °C/min volt. Minden esetben kb. 10 mg elporított, száraz mintát mértem be.

V. 5. Pásztázó elektronmikroszkópia

Pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM) eljárás során az anyagok felületéről, illetve a minták felszín alatti néhány nano- esetleg mikrométeres rétegről kaphatunk információt. Az általunk használt készülék egy ZEISS EVO 40XVP típusú elektronmikroszkóp volt, 20 kV gyorsító feszültséggel, volfrám-katód

elektronforrással és 10^{-3} Pa vákuummal. A vizsgálathoz szükséges elektronokat az elektronforrás állítja elő, melyet nagyfeszültség gyorsít fel, és egy elektromágnesekből álló lencserendszer fókuszál egy tűhegyű nyalábbá. Az elektronok kölcsönhatásba lépnek a minta felületével, ezzel olyan jeleket hoznak létre, melyek visszatükrözik a minta tulajdonságait. A jelek a szekunder elektronokból, visszaszórt elektronokból, röntgensugárzásból vagy fényből származhatnak.

A mérések során szekunder elektron üzemmódban dolgoztunk, melyek segítségével a felület közeli 1-10 nm mélységről nyertünk információkat. Az eljárás során nagyvákuumot használtunk. Ahhoz, hogy a vizsgálni kívánt minták szerkezete mérés előtt ne változzon, teljesen ki kell szárítani azokat. Erre két módszert használtam. Az elsőben a P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) géleket vákuum szárítószekrényben $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on súlyállandóságig szárítottam. A másik esetben a vizes gélek duzzadt állapotáról szerettem volna információkat szerezni, így az egyensúlyig duzzasztott vizes géleket fagyasztva szárítottam (liofilizáltam), ezzel megőrizve a duzzadt állapot szerinti szerkezetüket. Ahhoz, hogy a térhálók belső szerkezetéről kapjak információt, a mintákat mérés előtt porítottam. A SEM segítségével elsősorban az elektromosan jól vezető anyagokat lehet vizsgálni, hogy a minta felületét bombázó elektronok elvezetődjenek, ne pedig feltöltődjenek, ami eltéríti a besugárzó elektronnalábot, így a mintáról készült kép torzul. Mivel a vizsgálni kívánt P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) térhálók elektromosan semlegesek, ezért a felületüket vezető réteggel kell bevonni, ami jelen esetben vékony (0,1-0,3 nm) arany réteg volt, melyet a vizsgálat előtt katódporlasztó készülék (Polaron Range SC7620 Sputter Coater) segítségével Ar alatt a minta felületére párologtattunk.

V. 6. Kíszögű röntgenszórás

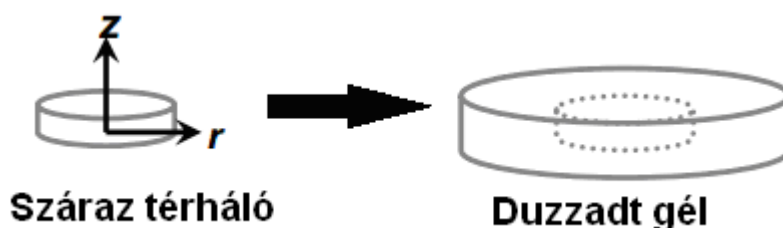
A kíszögű röntgenszórás (SAXS) mérés során röntgensugarat bocsájtok a vizsgálandó mintára, mely sugaraknak egy része szóródik, másik része áthalad a vizsgált objektumon. A műszer elválasztja és detektálja a gyenge szóródó sugarakat, melyekből következtetni tudunk az anyag szerkezetére. Az eljárással mikro és nano mérettartományban feltérképezhető a vizsgált molekulák alakja, szerkezete, az esetleges pórusok mérete és következtetni tudunk az esetleges fázisok elhelyezkedésére.

A méréseket az MTA Természettudományi Kutatóközpont Biológiai Nanokémia Osztályán végeztük. A monokromatikus Cu K α ($\lambda=1,5418$ Å) röntgensugárzást egy GeniX3D Cu ULD (Xenocs, Sassenage, Franciaország) típusú, mikrofókuszos röntgensövből és egy hozzá szervesen integrált parabolikus multiréteg tükrökből álló 30 W-os névleges teljesítményű generátor szolgáltatja. A mintáról szórt sugárzást egy kétdimenziós, hely érzékeny, Pilatus-300k típusú CMOS hibrid pixel félvezető detektorral rögzítettük. A mérések során a minta-detektor távolság 454 és 1214 mm volt, a méréseket kizárva a levegő szórásának hatását vákuumban (<0,07 mbar) végeztük.

A vizsgálat előtt a mintákat vákuum szárítószekrényben 60 °C-on súlyállandóságig szárítottam.

V. 7. Duzzadási vizsgálatok

A polimer gélek (száraz állapotban térhálók) ellentétben a polimerekkel nem oldódnak, hanem duzzadnak poláris, apoláris, vagy mindkét oldószerben. A gélek két komponensből állnak, a szilárd vázból, mely alaktartóvá teszi őket, illetve a kitöltő folyadékból. Ha ez a folyadék víz, akkor hidrogélekről beszélünk. Felhasználhatóságuk szempontjából kiemelten fontos ismernünk az egyes gélek duzzadási kinetikáját, illetve egyensúlyi, azaz maximális duzzadási képességét. Az **7. ábrán** látható, hogy a térhálók duzzadási viselkedésük során megnövelik a térfogatukat, illetve nő a tömegük is.



7. ábra: Polimer gélek duzzadási viselkedése

A gélek duzzadását vízben több hőmérsékleten is vizsgáltam. A térhálókat desztillált vízbe helyeztem, és megfelelő időközönként lemértem a tömegüket. Ez a duzzadási kinetikai vizsgálatok során kezdetben 5 perces, majd 10 és végül 30 perces méréseket jelentett. Az így kapott eredményekből meghatároztam a maximális

duzzadási (egyensúlyi) képességhez tartozó időt. Ezt felhasználva a következő lépésben az (1) képlet segítségével meghatároztam az egyensúlyi duzzadási fokot (Q):

$$Q = ((m_d - m_{sz}) / m_{sz}) \quad (1)$$

ahol m_d az egyensúlyi duzzadási tömeg, m_{sz} pedig a kiindulási térháló tömege.

V. 8. Hatóanyag leadás vizsgálata

A hatóanyag leadást UV spektroszkópiával vizsgáltam. A mérés elméletét a **V. 3. fejezetben** tárgyaltam. A hidrogélek egy fontos és sokat kutatott felhasználási területe a késleltetett hatóanyag leadás, fontos ugyanis, hogy a kezelések alatt a betegek a lehető legtovább az optimális terápiás gyógyszeradagot kapják. Kísérleteim során modellvegyületként teofillint használtam, melynek alkalmazása igen sokrétű, főként légúti megbetegedések gyógyítására alkalmazzák. Szerkezete hasonlít a koffeinéhez, és megtalálható a teában is. A teofillin vizsgálata nagyon praktikus és egyszerű, mert UV tartományban megfelelően mérhető fényelnyeléssel rendelkezik, így könnyen meghatározható, hogy az egyes gélek milyen mennyiségben képesek leadni. A méréseket az előzőleg szobahőmérsékleten teofillin 0,07 wt%-os vizes oldatában egyensúlyig duzzasztott P(NIPAAm-*ko*-TMSPPMA) tartalmú hibrid gélekkel vízben 20°C-on (LCST alatt) és 40 °C-on (GCT felett) végeztem. A kísérletek során a teofillin tartalmú hibrid géleket megfelelő időközönként tiszta desztillált vízbe helyeztem, majd UV-Vis spektroszkópiával mértem a visszamaradt oldatok fényelnyelését. A koncentrációkat az előzőleg a teofillin 272 nm hullámhosszhoz tartozó elnyelési maximuma alapján készült kalibráció segítségével számítottam ki.

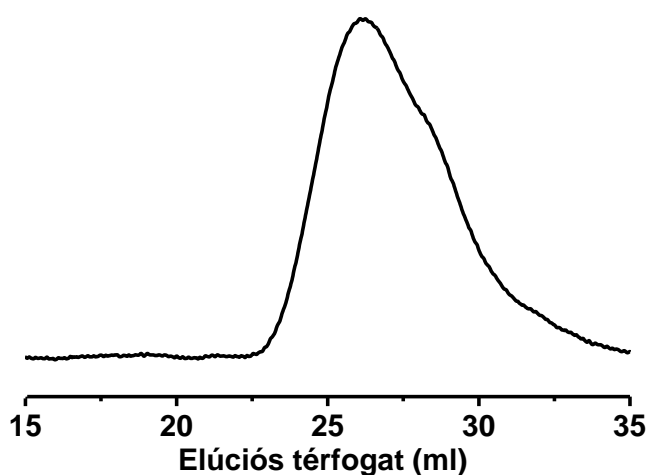
VI. Eredmények és értékelésük

VI. 1. A PNIPAAm homopolimer vizsgálata

VI. 1. 1. Molekulatömeg és molekulatömeg-eloszlás meghatározás

A polimerek nem rendelkeznek egy adott, jól meghatározható molekulatömeggel, csupán számátlag molekulatömegről (M_n), tömeg szerinti átlag molekulatömegről (M_w) és a molekulatömeg-eloszlásból származó polidiszperzitásról ($PDI = M_w/M_n$) beszélhetünk.

A szabad gyökös polimerizációval (FRP) előállított PNIPAAm homopolimer GPC kromatogramja a **8. ábrán** látható. Megállapítható, hogy a szabad gyökös polimerizációra jellemző széles molekulatömeg-eloszlással rendelkezik, amit jól tükröz a $PDI=2,9$ érték is. Az M_n érték 6200 g/mol^{-1} -nak adódott, egyéb szennyező (pl. monomer, vagy iniciátor maradék) nem látható a kromatogramon.



8. ábra: A PNIPAAm homopolimer GPC kromatogramja

VI. 1. 2. A T_{CP} és T_{CL} meghatározása UV-látható spektroszkópiával

Mint azt a II. 3. alfejezetben részletesen taglaltam, termikusan rezponzív polimerek esetén a transzmittancia-hőmérséklet görbék inflexiós pontjához tartozó hőmérséklet adja meg a legegységesebben a felhősödési hőmérséklet (T_{CP}) értékét.

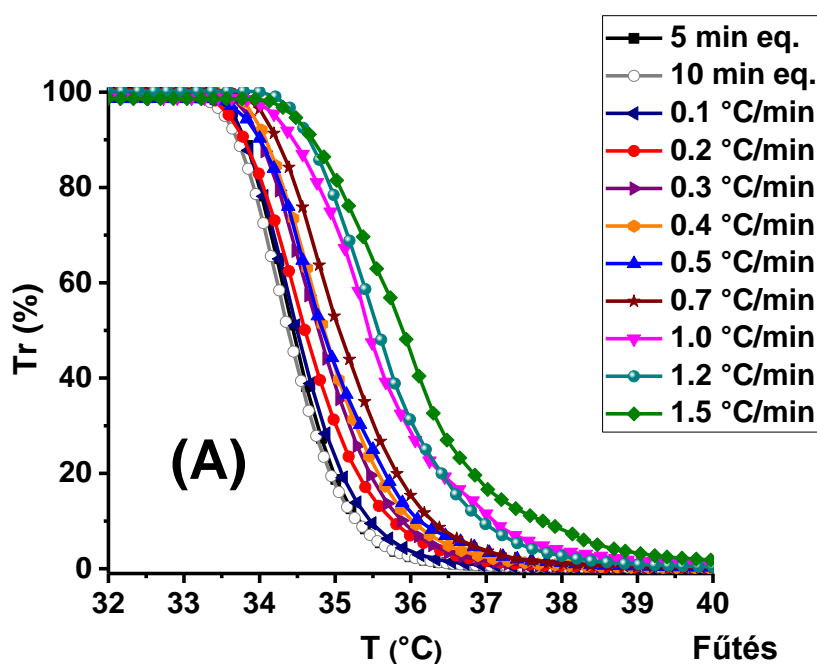
Ennek alapján a dolgozatomban további részeiben megadott T_{CP} adatok minden esetben eszerint lettek meghatározva.

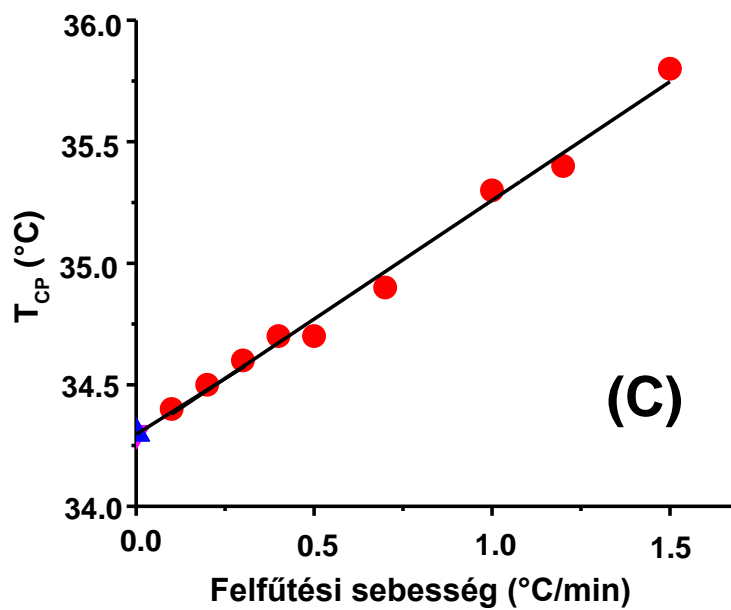
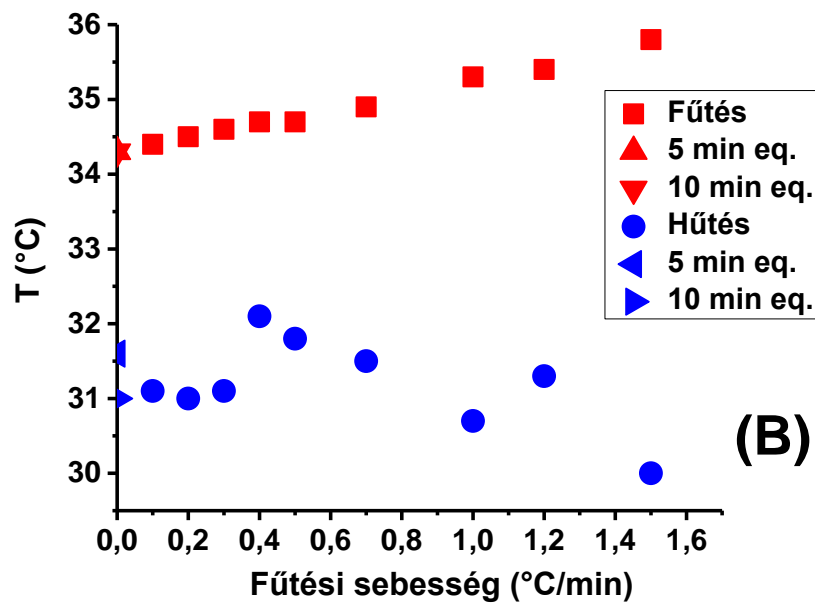
VI. 1. 2. 1. A felfűtési sebesség hatása a felhősödési hőmérsékletre

A PNIPAAm vizes oldata egy bizonyos hőmérséklet alatt áttetsző, míg ha a hőmérséklet eléri az kritikus szételegyedési pontot (CST), a polimer aggregálódik, így az oldatban opálósodás figyelhető meg. Ezen hőmérséklet (vagy szűk hőmérséklet tartomány) meghatározásához a PNIPAAm minta fényelnyelésének követése a hőmérséklet függvényében az egyik lehetőség. A CST alatt az oldatok a besugárzott fény nagy részét (sok esetben 100 %-ot) átengedik, míg a CST fölötti tartományban drasztikusan csökken az oldaton átjutó fény intenzitása (ez általában 0 %-ot jelent).

Mint az az irodalmi áttekintésből is világossá vált, a fűtési sebesség az egyik legfontosabb paraméter a hőmérséklet érzékeny polimerek felhősödési hőmérsékletének (T_{CP}) meghatározása során. Az irodalomban korábban csak néhány cikk foglalkozott^{25,36,41,64,106} a különböző felfűtési sebességekkel, melyeknek értéke 0,003 °C/min-től⁶⁴ 15 °C/min-ig⁸² változott. Mivel a hőmérséklet érzékenység dinamikus és reverzibilis folyamat, elméletileg csak igen lassú fűtési sebességgel lehet megközelíteni az egyensúlyi állapotot. Figyelembe kell vennünk azonban, hogy a gyakorlatban erre általában nincs lehetőség, így célszerű megtalálni azt a fűtési sebességet, amely estén a PNIPAAm termikus fázisátalakulása kvázi-egyensúlyinak tekinthető, illetve a mérési idő a lehető legkevesebb. Az **9A. ábrán** a PNIPAAm homopolimer transzmittancia-hőmérséklet görbéit láthatjuk különböző fűtési sebességeket alkalmazva, 0,1 °C/min fűtési sebességtől egészen a 1,5 °C/min fűtési sebességig. Egyértelműen kitűnik erről az ábráról, hogy a fűtési sebességtől jelentős mértékben függ a transzmittancia-hőmérséklet görbe lefutása. A fűtési sebesség növelésével ezek a görbék a nagyobb hőmérsékletek felé tolódnak el. Ezen eredményeim egyértelműen azt igazolják, hogy az irodalmi eredmények nem összevethetőek, és csak megfelelő körültekintéssel vehetők figyelembe. A termikus egyensúly megközelítése érdekében méréseket végeztem 0,2 °C/min fűtési sebességet, aza 0,2 °C hőmérsékletváltozást alkalmazva úgy hogy minden egyes 0,2 °C-nyi hőmérsékletváltozás között 5, illetve 10 perc várakozási időt alkalmazva. Mint az a **9B. ábrán** 0,2 °C-nyi hőmérsékletváltozás között látható, a fűtés sebessége nagymértékben befolyásolja a CST görbék első deriváltjából kapott T_{CP} értéket. Növelve a fűtési sebességet, nő a T_{CP} értéke is 34,3 °C-tól egészen 35,8 °C-ig.

Továbbá, ha csökkentjük a fűtési sebességet, keskenyebb lesz a termikus átmenet (**9A. ábra**). Hűtés során nemlineáris az összefüggés, így nem lehet ilyen megállapítást tenni (lásd **F2. ábra**). Érdekes megfigyelni, hogy ha a fűtés értékeit nullára extrapoláljuk (**9C. ábra**), vagyis végtelen lassú felfűtési sebességet feltételezünk, a T_{CP} értéke $34,3\text{ °C}$, ami pontosan megfelel az 5 és 10 perces várakozási idővel felvett fűtési görbék inflexiós pontja szerinti T_{CP} értéknek. Ezen mérések alapján tehát kijelenthetjük, hogy mérési pontonként már 5 perc várakozás idő is elegendő a kvázi-egyensúly létrejöttéhez. Mindez azt is jelenti, hogy ezt a fűtési sebességet a többi, T_{CP} mérésére alkalmas módszernél (DSC, IR, NMR, fényszóródásmérések) is érdemes alkalmazni. Ezért a további mérések során ezt, vagyis a $0,2\text{ °C/min}$ felfűtési sebességet alkalmaztam a mérési pontok előtt 5 perc várakozási idővel, amely mérési paraméter kiterjeszhető nem csak a különböző műszeres módszerekre, hanem minden termikusan rezponzív polimer esetén standardizálható CST meghatározására is.

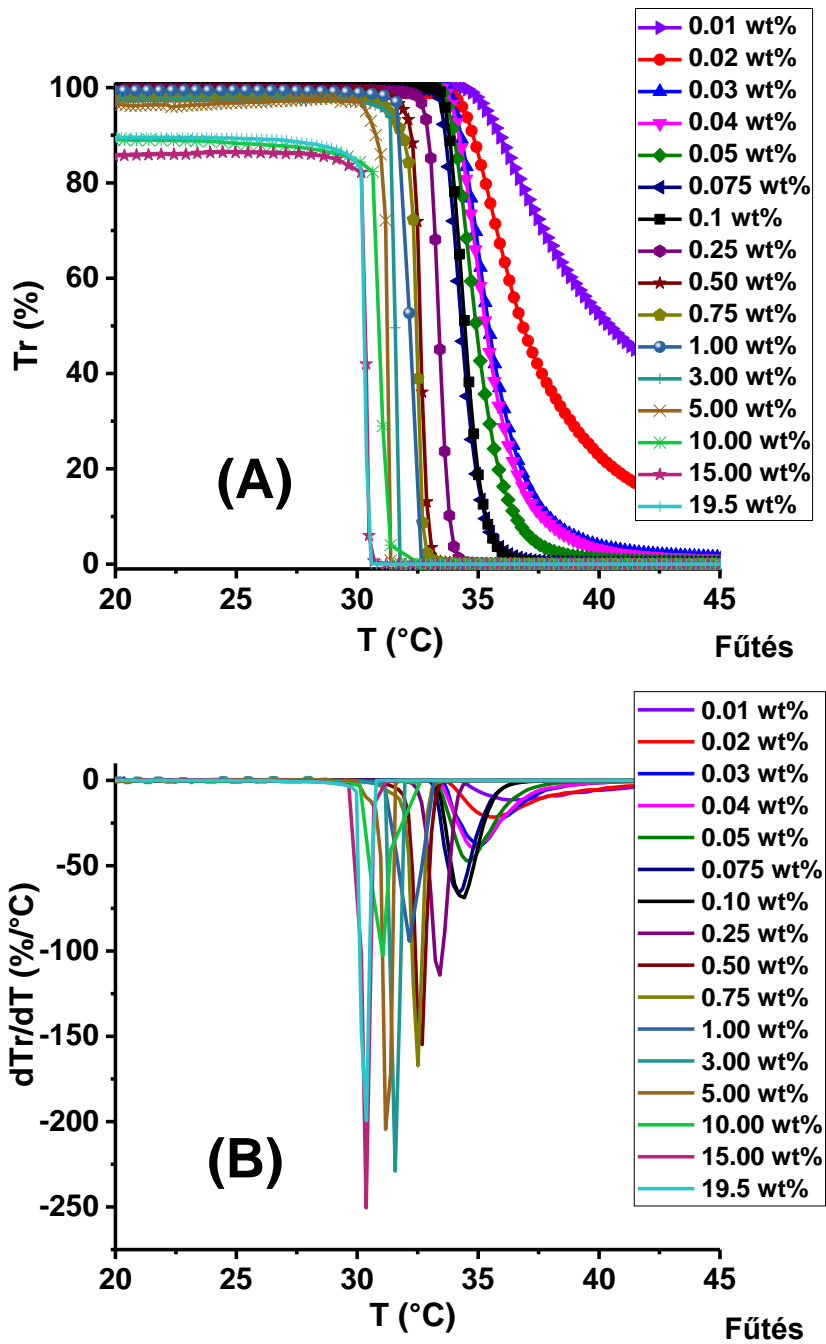




9. ábra: PNIPAAm homopolimer vizes oldatának transzmittancia-hőmérséklet görbéi különböző fűtési sebességeknél, beleértve a 0,2 °C/min fűtési sebességet mérésenként 5 és 10 perc várakozási idővel (5 min eq. és 10 min eq.) (A), a felhősödési (T_{CP}) és kitisztulási hőmérsékletek (T_{CL}) értékei a fűtési sebesség függvényében (B) és T_{CP} a fűtési sebesség függvényében (C) (koncentráció: 0,1 wt%, hullámhossz: 488 nm, ciklusszám: 2)

VI. 1. 2. 2. A koncentráció hatása a transzmittancia-hőmérséklet függésre

Az irodalom tanulmányozása közben (**F1. és F2. táblázat**) észrevehető, hogy a publikációk döntő többségében a felhősödési pontot (T_{CP}) helytelenül alsó kritikus szételegyedési hőmérsékletnek (LCST) hívják. Ezt óvatosan kell kezelni, mivel a legtöbb szerző mindössze egyetlen mérés eredményeként, egy koncentráció esetén kapott pontot adja meg LCST-nek. Korábban ugyan végeztek méréseket széles koncentráció tartományban UV-Vis spektroszkópiával (0,0002 wt%-tól 10 wt%-ig, lsd. **F1. táblázat**), de szisztematikus vizsgálatra ez idáig nem került sor. Definíció szerint az LCST a teljes fázisdiagram, azaz a hőmérséklet-koncentráció grafikon minimumát jelenti. PNIPAAm esetében azonban, mint azt a **13A. ábra** is mutatja az oldhatósági tartományon belül nincs minimuma a fázisátmenet hőmérsékletének sem fűtés, sem hűtés során, így ebben az esetben nem beszélhetünk LCST-ről. A fennálló problémás helyzetnek a tisztázása végett szisztematikus méréseket végeztem a 0,01-19,5 wt% koncentráció tartományban (ahol az utóbbi szobahőfokon telített oldat) **10. ábra**, hogy felderítsem a T_{CP} pontos koncentrációfüggését, és az eredmények birtokában kiválasszam a megfelelően használható tartományt és értéket. A méréseket a **10. ábrán** láthatjuk. A transzmittancia-hőmérséklet görbék, illetve ezek deriváltjai segítségével egyértelműen látható, hogy a koncentráció növelésével csökken a T_{CP} értéke. Ez a különbség esetünkben közel 6 °C fűtés, és 7,5 °C hűtés esetén (a pontos értékeket a **F7. táblázat** tartalmazza). Megfigyelhető továbbá, hogy kis koncentrációknál a fázisátalakulás széles hőmérséklet tartományban megy végbe, a transzmittancia nem éri el a 0%-ot 45 °C-os hőmérsékleten, tehát az oldat nem lesz teljesen opálos, így még ereszt át fényt. Nagyobb koncentrációk esetében a fázisátalakulás szűk tartományban megy végbe, azonban már kezdetben 20 °C-on sem teljesen áttetsző az oldat, így a mérések nem 100%-ról indulnak. Megjegyzendő, hogy 10 wt%, és töményebb oldatok létrehozása rendkívül minta és időigényes folyamat. A telített, és vizuálisan áttetsző oldat létrehozása akár több hét is lehet. Ezen körülmények figyelembe vételével célszerű olyan koncentrációt választani, ahol a fázisátmenet szűk, a transzmittancia változásra a teljes tartományt lefedi, illetve az oldatkészítés gyors és kis mennyiségű mintát igényel. Ezeknek a szempontoknak a figyelembe vételével a 0,1 wt% mellett döntöttem, így a későbbi méréseket már ezen a koncentráción végeztem.

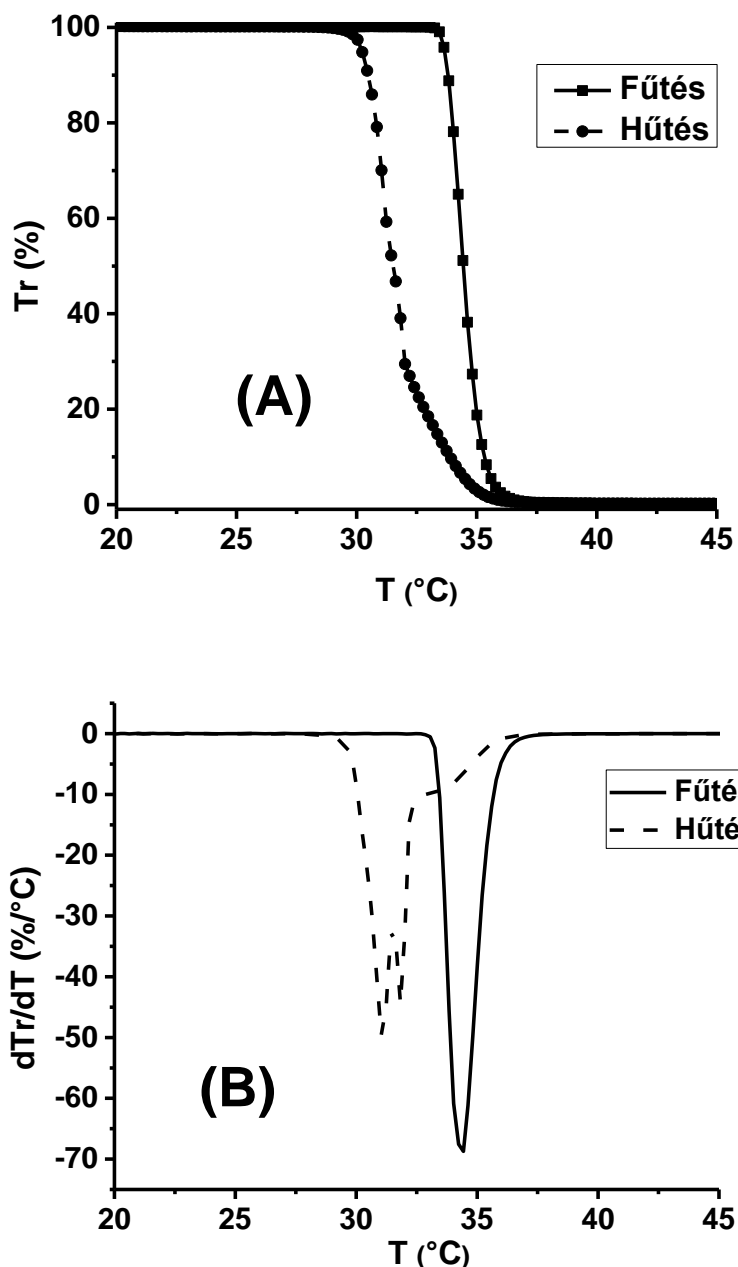


10. ábra: Különböző koncentrációjú PNIPAAm oldatok transzmittancia-hőmérséklet görbéi (A) és deriváltjai (B) fűtés közben (fűtési sebesség: 0,2 °C/min 5 perces várakozási idővel, hullámhossz: 488 nm, ciklusszám: 2)

VI. 1. 2. 3. A fűtési-hűtési hiszterézis vizsgálata

Mint azt korábban bemutattam, a hőmérséklet érzékeny polimerek fázisátalakulása reverzibilis folyamat. Ennek következtében rendelkeznek fűtési és hűtési görbével is. Ideális esetben a két görbe egybeesik, a gyakorlatban azonban ez ritkán teljesül, azaz a fűtési-hűtési folyamat hiszterézise figyelhető meg. Amennyiben

a fűtési és hűtési görbe nem egyezik meg, úgy nagy valószínűséggel az inflexiós pontjuk sem fog egybe esni. A hiszterézist a termoreszponzív polimerek esetében az irodalomban meglepő módon nagyrészt nem veszik figyelembe, ezért nem is vizsgálják, pedig az esetleges alkalmazási lehetőségek miatt nagyon fontos jelenség.



11. ábra: Transzmittancia-hőmérséklet görbék (A) és deriváltjaik (B) fűtés és hűtés közben (fűtési és hűtési sebesség: 0,2 °C/min 5 perces várakozási időkkel, hullámhossz: 488 nm, koncentráció: 0,1 wt%, ciklusszám: 2)

Mivel szisztematikus vizsgálat nincs a PNIPAAm vizes oldatának hiszterézisével kapcsolatban, így minden mérésnek felvettem nem csak a fűtési, de a hűtési görbét is (a részletes adatokat lsd. a **F6-F9. táblázatokban**). A **11. ábrán** egy tipikus fűtési-hűtési görbepár és annak deriváltja látható. Szembetűnő, hogy jelentős különbség van a két görbe, és így a felhősödési hőmérséklet (T_{CP}) és a kitisztulási hőmérséklet (T_{CL}) között. Fűtés során három fő folyamatot különíthetünk el^{38,39,123}, melyet korábban már DSC vizsgálatokkal azonosítottak. Az fázis átalakulás általában a PNIPAAm láncon belüli és láncok közti inter- és intramolekuláris H-hidas kölcsönhatással kezdődik, melyet aggregáció követ, végül pedig vitrifikáció jön létre. Ebből következik, hogy hűtés esetén először a H-kötések és az aggregáció bomlik meg, melyet végül a hidratáció (oldódás) követ.³⁹⁻⁴¹ Ez töréspontokat okozhat a hűtési görbében, melyet jól láthatunk a **11-12. ábrákon** is. Első lépésben lassú transzmittancia csökkenést tapasztalható, melyet egy gyorsabb szakasz követ, míg végül eljutunk a teljes visszaalakulásig (oldódásig), ami ideális esetben 100%-os transzmittanciát jelent. A **11B. ábrán** látható, hogy hűtési transzmittancia-hőmérséklet görbének két inflexiós pontja, tehát deriváltjának két lokális minimuma van, egy 31,8 °C-nál, ami az aggregátumok bomlására, és az inter és intramolekuláris H-hidak felbomlására utal, míg a tényleges minimum érték 31,1 °C-nál van, amit a valódi kitisztulási pontnak (T_{CL}) tekinthetünk.

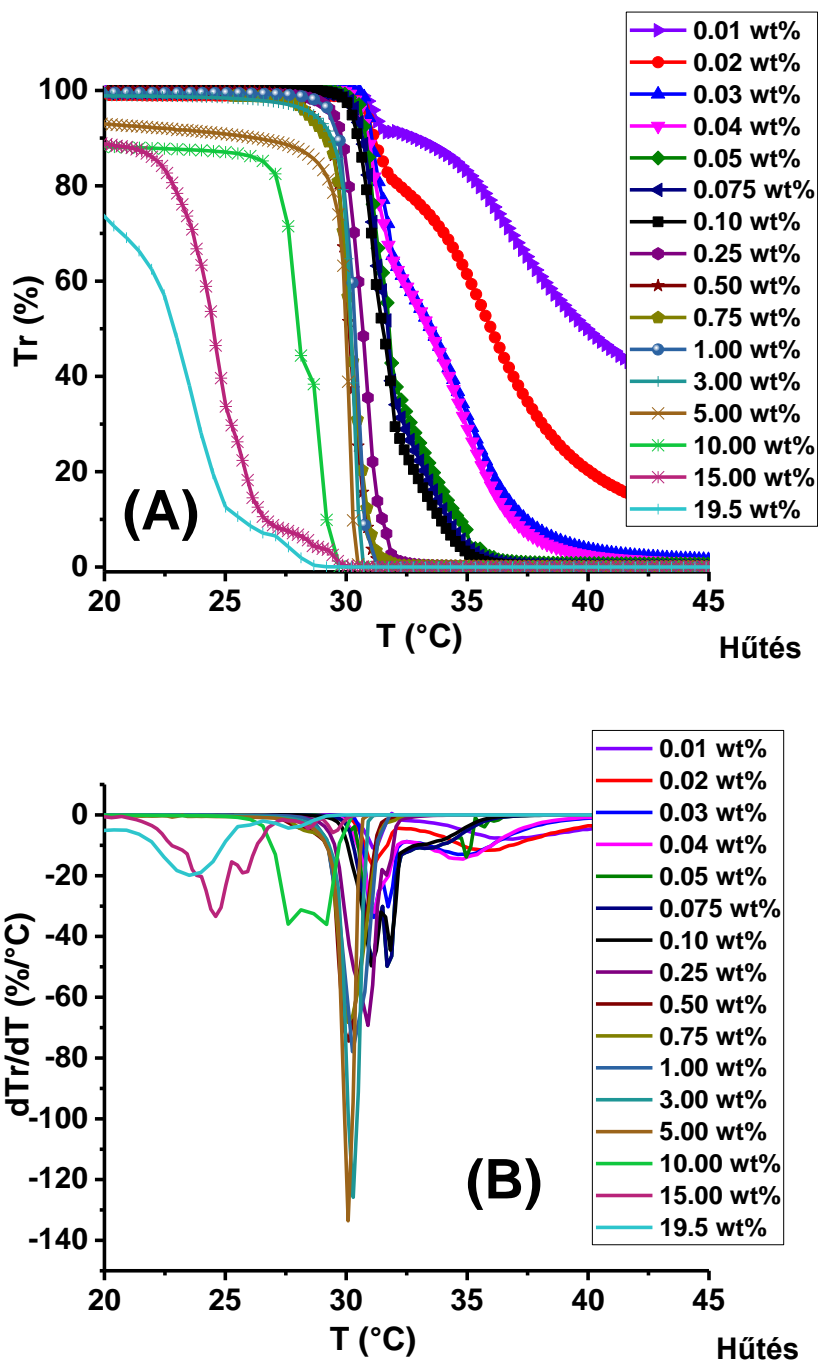
Mint azt bemutattam, jelentős különbségek vannak a fűtési és hűtési görbék között, ezáltal a T_{CP} és T_{CL} között is, ezért érdemes definiálnunk a hiszterézis nagyságát (X_H), ami esetünkben a T_{CP} és a T_{CL} különbségét jelenti:

$$X_H = T_{CP} - T_{CL} \quad (2)$$

Továbbá definiálnunk kell a transzmittancia kezdő és végpontját a fűtési-hűtési görbéken. Ehhez meg kell határozni a transzmittancia (esetleg abszorbancia) visszaalakulásának mértékét (Y_H). Ez esetünkben a transzmittancia kezdő és végponti különbségének a hányadosát jelenti, amit főként a visszaoldódásnál hasznos tudni. Az Y_H értékét a következő egyenletből számíthatjuk:

$$Y_H(T_1, T_2) = (T_{rC1} - T_{rH2}) / (T_{rH1} - T_{rH2}) \quad (3)$$

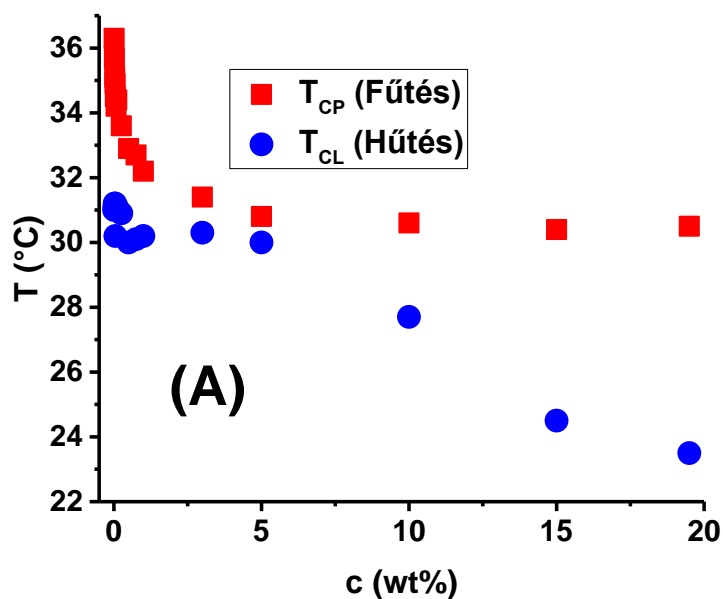
ahol T_1 és T_2 a vizsgált tartomány kezdő és végponti hőmérséklete, Tr_{C1} a hűtés kezdeti hőmérsékletéhez, Tr_{H2} a fűtés végpontjához, Tr_{H1} pedig a fűtés kezdőpontjához tartozó transzmittancia érték.



12. ábra: PNIPAAm oldat transzmittancia-hőmérséklet görbái (A) és azok deriváltjai (B) hűtés közben különböző koncentrációkban (hűtési sebesség: 0,2 °C/min 5 perces várakozási idővel, hullámhossz: 488 nm, ciklusszám: 2)

Az **12. ábrán** hasonló jelenséget figyelhetünk meg, mint a **11. ábrán**. A PNIPAAm vizes oldatának hűtési transzmittancia-hőmérséklet (T_r - T) görbéi szignifikáns változást mutatnak a koncentráció függvényében, így a T_{CL} csökken, ha az oldatok koncentrációja nő. A görbéken jól megfigyelhető továbbá a korábban tárgyalt többlépcsős kitisztulási folyamat is.

A **13-14. ábrák** összefoglalják a hiszterézis jelenségét a koncentráció függvényében. A **13. ábrán** jól láthatóak a T_{CP} és T_{CL} értékei a koncentráció függvényében, illetve a kettő közti hiszterézis nagysága. Erős koncentrációfüggés állapítható meg mind a T_{CP} , mind pedig a T_{CL} esetében. A T_{CP} értékek a kisebb koncentráció tartományban jelentősen csökkennek, ami 0,01wt% és 0,1 wt% között majdnem 2 °C-ot jelent. További 2 °C-os csökkenést tapasztalhatunk 1 wt% és 10 wt% között. 10 wt% és 19,5 wt% között a T_{CP} értékek közel állandók lesznek, tehát függetlenek a koncentrációtól. Mint azt korábban tisztáztuk, az LCST a T_{CP} értékek koncentráció függvényében vett minimumát jelentik, ami ilyen mérési tartományban nincs, tehát az általam végzett mérések koncentráció tartományában kapott T_{CP} értékek nem adják meg az LCST-t. A mérésekből világosan látszik az is, hogy az irodalomban gyakran hivatkozott ~32 °C-os LCST érték inkább durva becslésnek, vagy átlagértéknek tekinthető, de nem veszi figyelembe a mérési sajátosságokat. Meg kell említenünk a hiszterézist is, ami kisebb koncentrációknál is jelentős, de 10 wt% feletti koncentrációnál rendkívül szignifikáns különbségek vannak a T_{CP} és T_{CL} között. Ezt jól szemlélteti a **13B. ábra**, amely a hiszterézis nagyságát mutatja a koncentráció függvényében. Látható, hogy az általunk alkalmazott kisebb, illetve nagyobb koncentrációknál a hiszterézis szignifikáns, de 5 wt%-nál minimumot mutat, ami azt jelenti, hogy a fűtési-hűtési görbék 5 wt% körüli tartományban mutatják a legjobb egyezést.



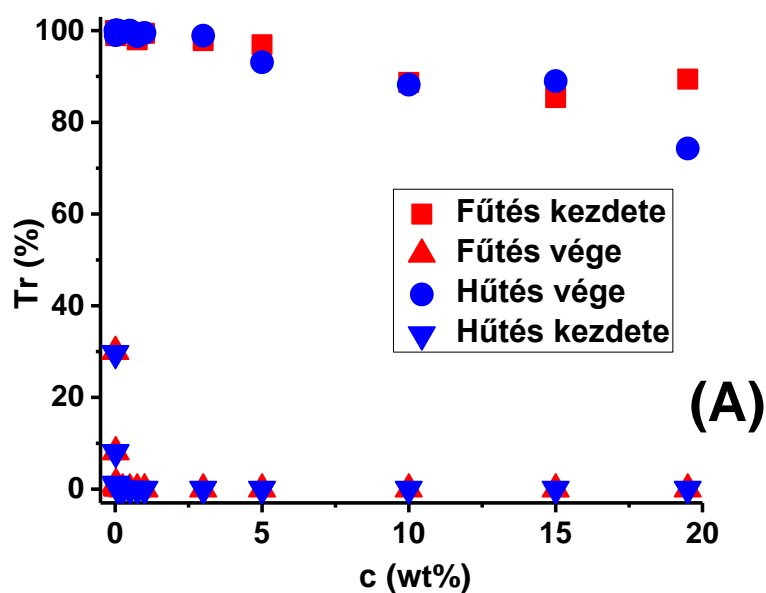
Graph (B) shows the hysteresis magnitude (X_H) as a function of concentration (c) in wt%. The y-axis is X_H (°C) from 0 to 7, and the x-axis is c (wt%) from 0 to 20. Black squares represent X_H .

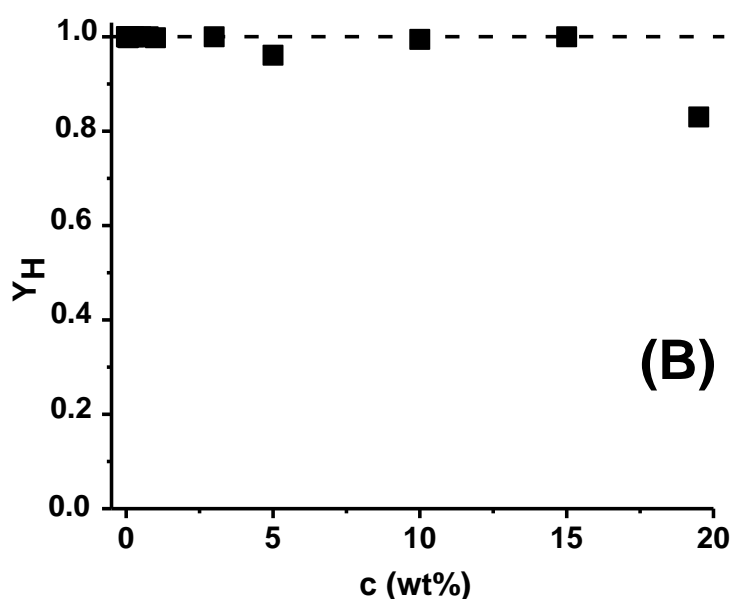
c (wt%)	X_H (°C)
0	5.3
0.5	4.6
1	3.8
1.5	3.2
2	2.8
3	2.5
5	2.0
10	1.1
15	0.8
20	3.0
15	5.9
20	7.0

13. ábra: Felhősödési (T_{CP}) és kitisztulási (T_{CL}) pont meghatározása fűtés és hűtés közben (A), és a hiszterézis nagysága (X_H) (B) a koncentráció függvényében (fűtési sebesség: 0,2 °C/min 5 perces várakozási idővel, hullámhossz: 488 nm, ciklusszám: 2)

A transzmittancia kezdő és végpont értékei, és a visszaalakulás mértéke (Y_H) a 20-45 °C tartományban vannak ábrázolva a **14. ábrán**. Láthatjuk, hogy kis koncentrációknál a fűtés végén, illetve a hűtés elején, azaz 45 °C-on a transzmittancia nem csökken le 0%-ig, ami azt jelenti, hogy az oldat még aggregált állapotban is

ereszt át némi fényt. Megfigyelhetjük továbbá, hogy a nagy koncentrációknál, különösen a telítettség közelében, 20 °C-on, ami a fűtési kiindulási, és hűtés végpontja, nem lesz 100%-os a fényáteresztő képesség, tehát az oldat már szobahőmérsékleten is opálosodást mutat. A **14B. ábrán** a transzmittancia visszaalakulásának mértékét (Y_H) ábrázoltam, ami közel 100%-nak tekinthető, a telített (19,5 wt%-os) oldatot leszámítva. Az eredmények tehát igazolják, hogy az UV-látható spektroszkópia egy jól követhető és reprodukálható mérési módszer a hőmérséklet érzékeny polimerek felhősödési (T_{CP}) és kitisztulási pontjának (T_{CL}) meghatározására, és egyúttal a hiszterézis nagyságának kvantitatív jellemzésére is.





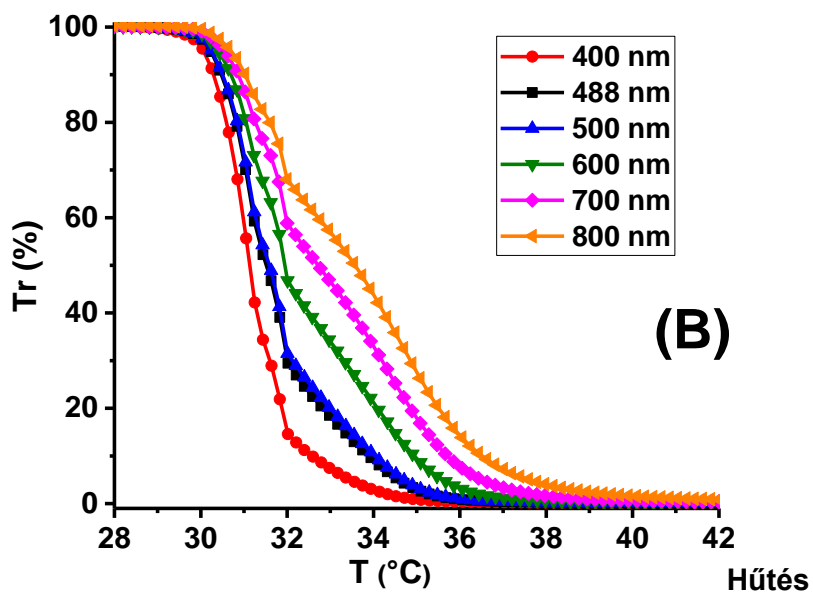
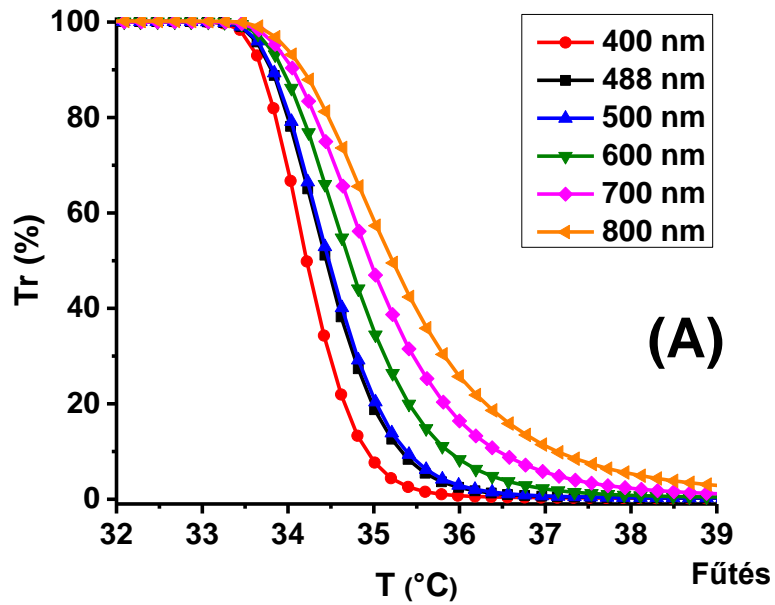
14. ábra: A transzmittancia kezdő és végpont értékei (A), valamint a transzmittancia visszaalakulásának a mértéke (Y_H) (B) a koncentráció függvényében (fűtési sebesség: $0,2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 5 perces várakozási idővel, hullámhossz: 488 nm, ciklusszám: 2)

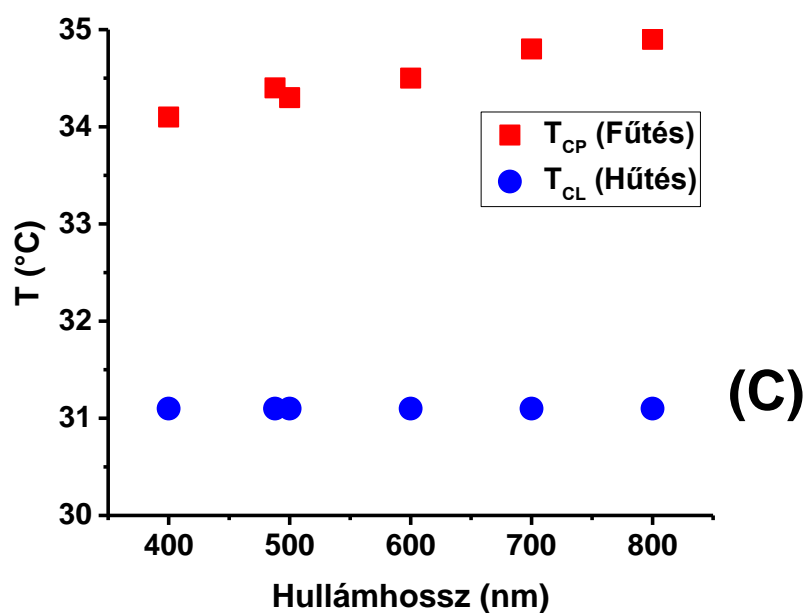
Mint azt a **11-14. ábrákon** láthattuk a koncentráció és a hiszterézis jelentősen befolyásolja a T_{CP} és a T_{CL} értékeket, ezért érdemes együtt használni azokat. Ez arra kívánja felhívni a figyelmet, hogy a termikusan rezponzív anyagok esetén ajánlatos minden esetben a hiszterézis jelenségét is részletesen vizsgálni.

VI. 1. 2. 4. A hullámhossz hatásának a vizsgálata

Az **F1. táblázatból** és az irodalmi előzményekből tudható, hogy UV-látható spektroszkópiával vagy fényszóródás méréssel változatos hullámhossz tartományokban végeztek méréseket, 380 nm és 800 nm között. A hullámhossz befolyását a fűtési és a hűtési transzmittancia-hőmérséklet görbékre is vizsgáltam, mint az a **15. ábrán** látható. Megfigyelhető, hogy a hullámhossz növelésével nő a T_{CP} és a T_{CL} értéke, tehát a transzmittancia-hullámhossz ($Tr-\lambda$) görbék a magasabb hőmérséklet felé tolódnak el. Ez megfelel a vártaknak, mivel a jól ismert összefüggés szerint a szórt fény intenzitása arányos λ^{-4} -el (ahol a λ a beeső fény hullámhossza). Ez azt jelenti, hogy nagyobb hullámhosszknál nagyobb mértékű transzmittancia várható. A T_{CP} a hullámhossz függvényében kis, körülbelül $1\text{ }^\circ\text{C}$ -os növekedést mutat, míg a T_{CL} értékek változatlanok. Ezen mérések eredményeként a 488 nm-es hullámhosszt

(az Ar-lézerek hullámhosszát) választottam ki a további mérések végzésére, mivel a kapott T_{CP} és T_{CL} adatok így összehasonlíthatóak lesznek a fényszóródás mérésekből kapott eredményekkel.

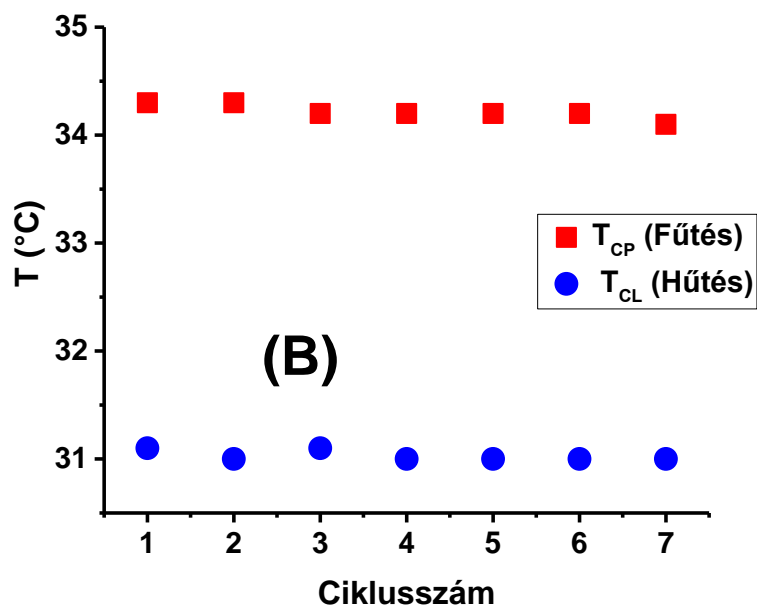
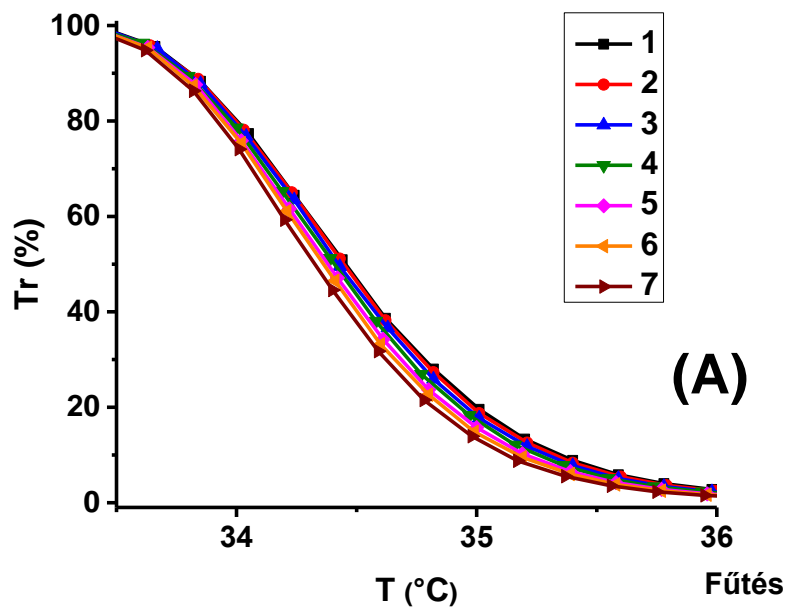




15. ábra: PNIPAAm oldat transzmittancia-hőmérséklet görbéi fűtés (A) és hűtés (B) közben, valamint a felhősödési (T_{CP}) és kitisztulási pontok (T_{CL}) (C) a hullámhossz függvényében (fűtési sebesség: $0,2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ 5 perces várakozási idővel, koncentráció: $0,1 \text{ wt}\%$, ciklusszám: 2)

VI. 1. 2. 5. A ciklusszám hatásának vizsgálata

Az irodalomban szinte nem találni olyan tanulmányt, ami megemlítené a PNIPAAm reverzibilitásából adódó és a módszer robusztusságát alátámasztó, több fűtési-hűtési ciklust magába foglaló méréseket. A **16. ábrán** látható, hogy mind a T_{CP} , mind pedig a T_{CL} gyakorlatilag változatlan marad 7 cikluson keresztül. Ezt nagyon fontos tudni a későbbi alkalmazhatóság miatt. Megállapíthatjuk tehát, hogy a ciklusszám nem befolyásolja a fűtési-hűtési görbéket, ezért bármelyik felfűtési és lehűtési ciklust használhatjuk a későbbi mérések során.



16. ábra: PNIPAAm oldat transzmittancia-hőmérséklet fűtés görbéi (A), illetve a T_{CP} és T_{CL} értékei (B) a ciklusszám függvényében (fűtési sebesség: 0,2 °C/min 5 perces várakozási idővel, koncentráció: 0,1 wt%, hullámhossz: 488 nm)

VI. 1. 2. 6. Az optimális mérési körülmények összefoglalása

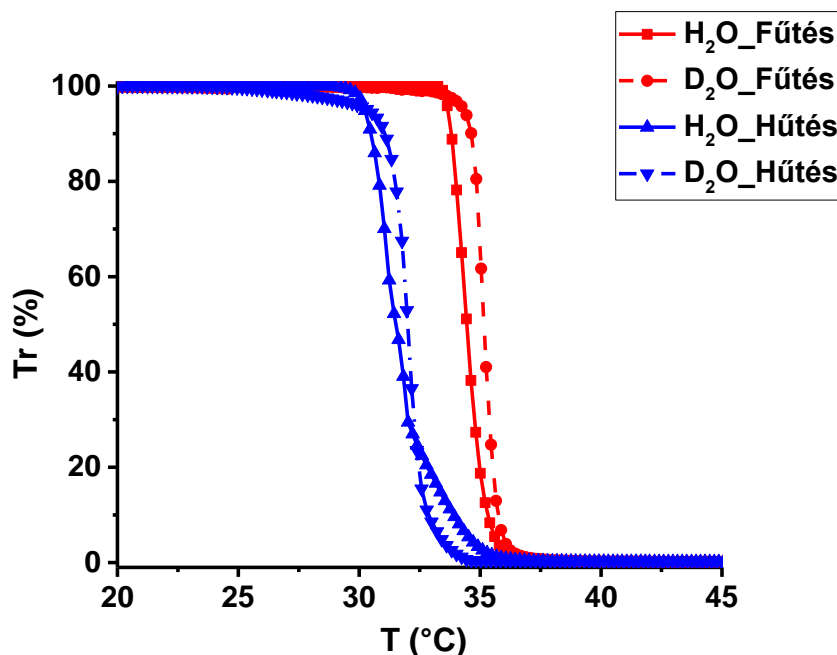
Összefoglalva szisztematikus kísérleti munkám eredményeit megállapítható, hogy a PNIPAAm hőmérséklet érzékenysége számos paramétertől függ, melyeket érdemes, és szükséges is standardizálni. Ennek alapján a következő mérési körülményeket javaslom:

1. Fűtési sebesség: 0,2 °C/min mérési pontonként 5 perces várakozási idővel, ami megfelel a nullára extrapolált, azaz egyensúlyi állapotnak.
2. Koncentráció: 0,1 wt%, amely koncentrációban a PNIPAAm homopolimer könnyen bemérhető, jól oldódik, és a transzmittancia változása 100-tól 0%-ig terjed.
3. A Tr%-koncentráció értékeinek nincs minimuma, ezért helyesen nem LCST, hanem T_{CP} , illetve T_{CL} adható meg.
4. A fűtési és hűtési görbék között jelentős hiszterézis tapasztalható, így ezt a jelenséget mindegyik termoreszponzív polimer esetén meg kell vizsgálni.
5. Célszerű megadni a hiszterézis nagyságát (X_H), illetve a transzmittancia visszaalakulásának mértékét (Y_H).
6. A hullámhosszt 488 nm-ben határoztam meg, így ugyanis az eredmények összehasonlíthatók lesznek a fényszóródás mérésekkel.
7. A fűtési-hűtési görbék függenek a ciklusszámtól, így ez nem befolyásolja a méréseket.¹⁴³

VI. 1. 3. A T_{CP} és T_{CL} meghatározása UV-látható spektroszkópiával H_2O -ban és D_2O -ban

Mint az az irodalmi bevezetőben és az **F1. táblázatban** jól látható, a PNIPAAm hőmérséklet érzékenységet nem csak UV-látható spektroszkópiával, vagy egyéb optikai módszerekkel határozzák meg, hanem pl. NMR spektroszkópiával is. Mivel az NMR méréseket ilyen esetekben többnyire nehézvízben végzik, célszerű az összehasonlítás végett ebben a rendszerben is megvizsgálni a polimer fényáteresztését.

A **17. ábrán** a PNIPAAm fűtési és hűtési transzmittancia-hőmérséklet görbéi láthatók H_2O -ban és D_2O -ban. Az első deriváltból kapott inflexiós pontok megadják a T_{CP} és T_{CL} értékeket, melyek 34,3 °C-ról 35,1 °C-ra tolódtak el fűtés, és 31,1 °C-ról 31,0 °C-ra módosultak hűtés közben. Látható, hogy míg a felfűtés esetében 0,8 °C-al nőtt a T_{CP} érték D_2O -ban a H_2O -ban mért értékhez viszonyítva, addig a T_{CL} érték szinte változatlan maradt. Ennek az lehet a magyarázata, hogy a felfűtésnek a H-hidas kölcsönhatások kialakításában jelentős szerepe van a vízben lévő H-atomoknak, addig lehűtés esetében a sebesség meghatározó lépése az aggregátumok felbomlása, tehát a polimer-polimer kölcsönhatások gyengülése.



17. ábra: PNIPAAm oldat hűtési és fűtési görbéi H₂O és D₂O-ban (fűtési sebesség: 0,2 °C/min 5 perces várakozási időkkel, koncentráció: 0,1 wt%, hullámhossz: 488 nm, ciklusszám: 2)

VI. 2. P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimerek és térhálók vizsgálata

VI. 2. 1. Szerkezet és összetétel meghatározása

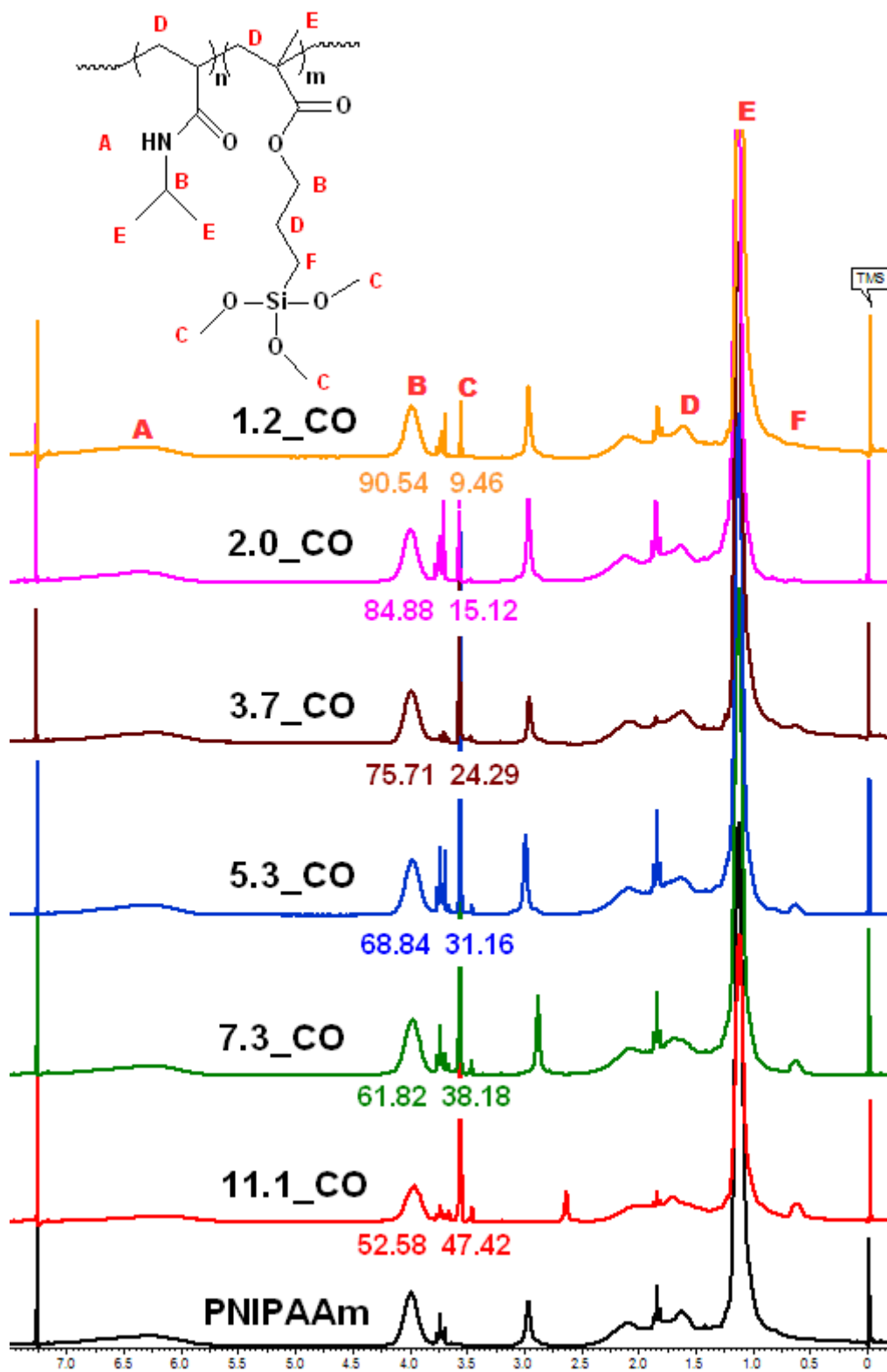
A dolgozat IV. 3. fejezetben leírt módon előállított P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimerek tulajdonságait tárgyalom. Első lépésben szerkezetüket határoztam meg ¹H-NMR spektroszkópiával. A **18. ábrán** a referenciaként bemutatott PNIPAAm és a P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) hibrid kopolimerek ¹H-NMR spektruma látható. Az asszignáció a következőképpen alakult, δ : 6,1-7,0 (–NH–) (A), 4,0 [(–CH–), (–CH₂–)] (B), 3,6 [–Si–(O–CH₃)₃] (C), 1,5-2,0 [(–CH₂–), (–CH–)] (D), 1,0-1,1 (–CH₃) (E), 0,64 (–CH₂–Si–) (F). Ez alapján megállapítható, hogy sikerült előállítani a tervezett kopolimereket.

Az ¹H-NMR analízis alkalmas továbbá az egyes monomerek beépülési arányának a meghatározására is. Ennek érdekében a (B) és (C) jelekből származó csúcsok integráljait használtam, fel és számoltam ki belőlük a TMSPMA komonomer mennyiségének az arányát a kopolimerben. A **3. táblázatban** és a **19. ábrán** látható a kopolimerekbe beépült TMSPMA mennyisége a bemérési monomer mennyiségének a

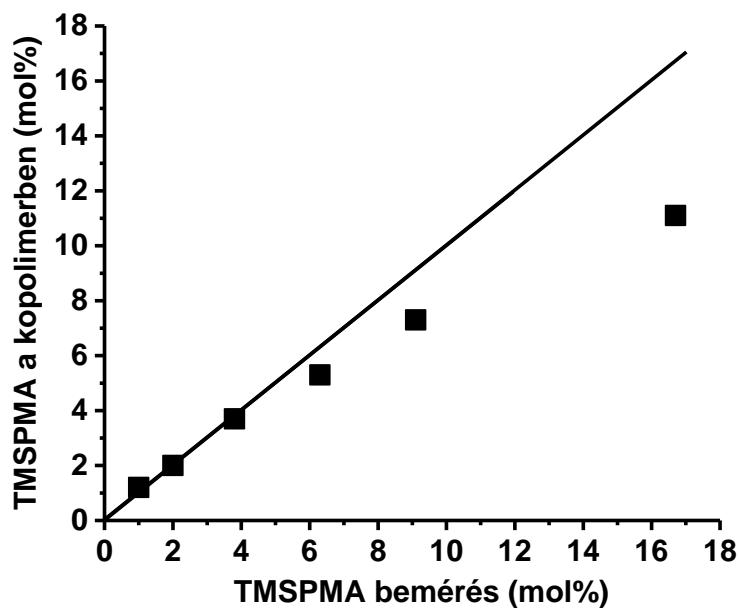
függvényében. Megállapítható, hogy azokban a kopolimerekben, melyek kevesebb TMSPMA-t tartalmaztak (1.2_CO; 2.0_CO és 3.7_CO) a bemért, tehát az elméletileg várt értékek gyakorlatilag megegyeznek a mért adatokkal. Nagyobb TMSPMA tartalom esetén (5.3_CO; 7.3_CO és 11.1_CO) azonban a bemértnél kevesebb TMSPMA épült be a kopolimerbe. Ez könnyen értelmezhető, ha megnézzük a korábbi irodalmi példákat. P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimerre ez idáig még nem határozták meg a reaktivitási állandókat, ezért egy hasonló példát érdemes tanulmányoznunk. A kopolimerizációs reaktivitási állandók a NIPAAm ($r_1=0,39$) és glicidil-metakrilát ($r_2=2,69$)²⁷⁰ kopolimerizációja esetében jelentősen különböznek. Látható, hogy a metakrilát monomer reaktivitási állandója nagyobb, mint a NIPAAm-é, ami azt jelenti, hogy elméletileg a metakrilátok jobban beépülnek a kopolimerekbe, mint a NIPAAm. Ez valószínűsíthetően ebben az esetben is így van. Figyelembe kell vennünk azonban, hogy a TMSPMA rendelkezik egy nagy és reaktív trimetoxi funkciós csoporttal, ami egyrészt sztérikusan gátolhatja a beépülést, másrészt hidrofób jelleget kölcsönöz a monomernek, továbbá pedig nagy reaktivitása révén már a kopolimer szintézise közben hidrolízis léphet fel. Ez utóbbi esetben a metil csoportok helyébe hidroxil csoportok lépnek, ami megghamisíthatja a ¹H-NMR eredményeket. Tekintettel arra, hogy az irodalomban sincsenek az összetételre ennél jobb eredmények, a továbbiakban az ¹H-NMR mérésekből számolt adatokkal jellemzem a kopolimereket.

3. táblázat: A P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimerek ¹H-NMR mérésekből számolt TMSPMA tartalma.

Sorszám	Minta név	Bemért TMSPMA (mol%)	¹ H-NMR TMSPMA (mol%)	Kitermelés (%)
1.	PNIPAAm	-	-	74,3
2.	11.1_CO	16,7	11,1	36,3
3.	7.3_CO	9,1	7,3	68,8
4.	5.3_CO	6,2	5,3	69,3
5.	3.7_CO	3,8	3,7	76,5
6.	2.0_CO	2,0	2,0	62,6
7.	1.2_CO	1,0	1,2	67,5



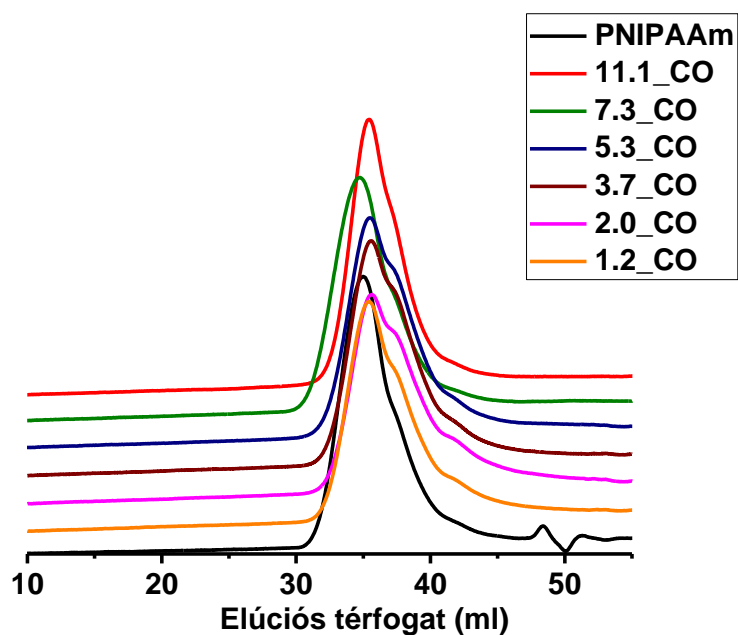
18. ábra: A P(NIPAAm-ko-TMSPMA) kopolimerek ¹H-NMR spektrumai



19. ábra: A P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimerek $^1\text{H-NMR}$ méréseiből számolt TMSPMA mol%-os összetétele

VI. 2. 2. Molekulatömeg és molekulatömeg-eloszlás meghatározása

Az általam előállított és referenciaként alkalmazott PNIPAAm homopolimer és P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimerek GPC kromatogramjai a **20. ábrán**, M_n és PDI értékei pedig a **4. táblázatban** láthatók. Megállapítható, hogy az előállított kopolimerekben a tisztítást (kicsapást) követően nincs detektálható mennyiségű monomer vagy iniciátor szennyeződés, azaz nagy elúciós térfogatoknál nem jelennek meg olyan kromatográfiai csúcsok, amelyek kismolekulájú anyagokra utalnának. Az elúciós görbék a szabad gyökös polimerizációra jellemző kisebb „vállal” rendelkeznek, ami a különböző lánctörő lépések következménye. A polisztirol standardokon alapuló kalibrációs görbe alapján nyert számátlag molekulatömeg (M_n) értékek a 10^4 nagyságrendbe esnek, ami a hasonló monomer/iniciátor arányoknak köszönhető. A PDI értékek a szabad gyökös polimerizációs folyamatokból adódóan viszonylag magasak, tehát a vártnak megfelelő molekulatömeg-eloszlás jellemzi ezeket kopolimereket.



20. ábra: A referenciaként alkalmazott PNIPAAm homopolimer és a P(NIPAAm-ko-TMSPMA) kopolimerek GPC kromatogramjai

4. táblázat: A PNIPAAm homopolimer és P(NIPAAm-ko-TMSPMA) kopolimerek GPC kromatogramjaiból számolt M_n és PDI értékek

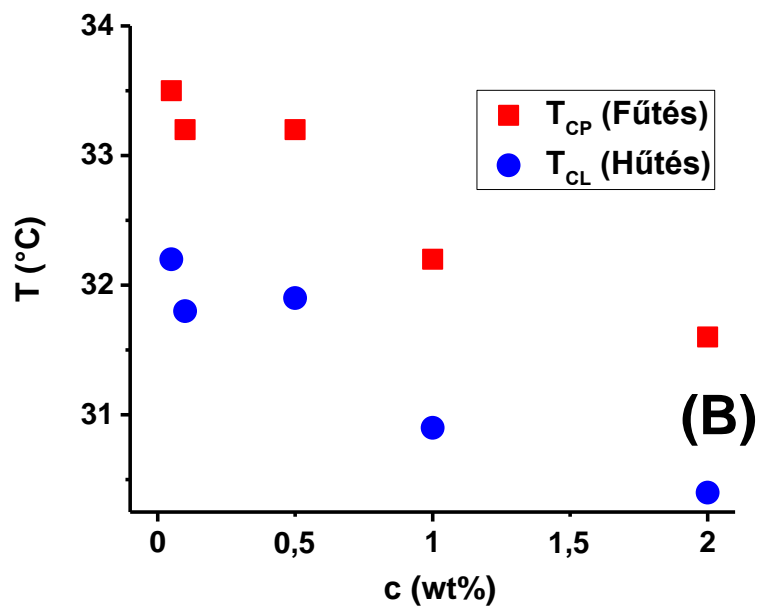
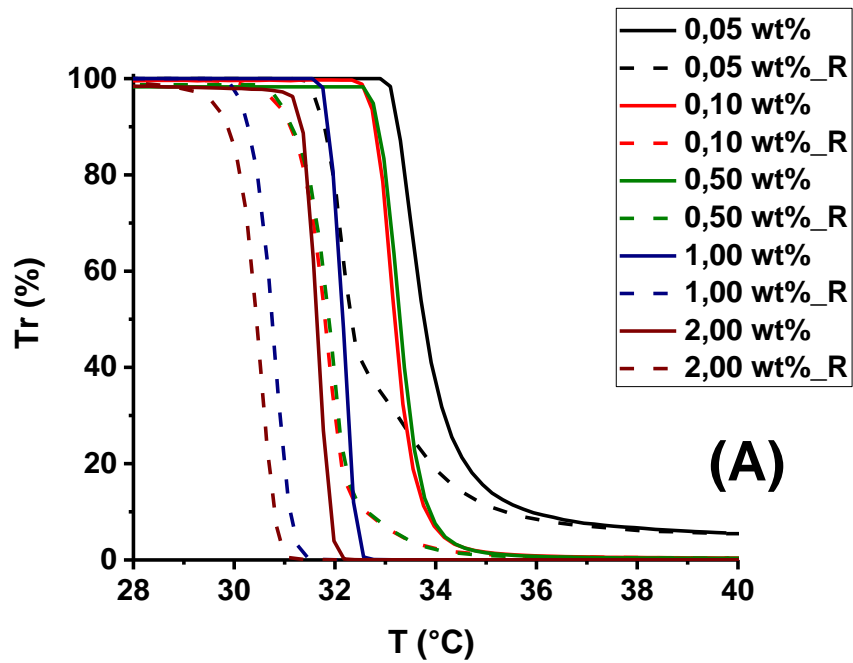
Minta név	$M_n \cdot 10^{-4}$ (g/mol)	PDI
PNIPAAm	0,75	1,76
11.1_CO	3,6	1,98
7.3_CO	4,5	2,44
5.3_CO	1,6	3,89
3.7_CO	1,8	3,30
2.0_CO	1,3	4,21
1.2_CO	1,7	3,71

VI. 2. 3. A T_{CP} és T_{CL} meghatározása UV-látható spektroszkópiával

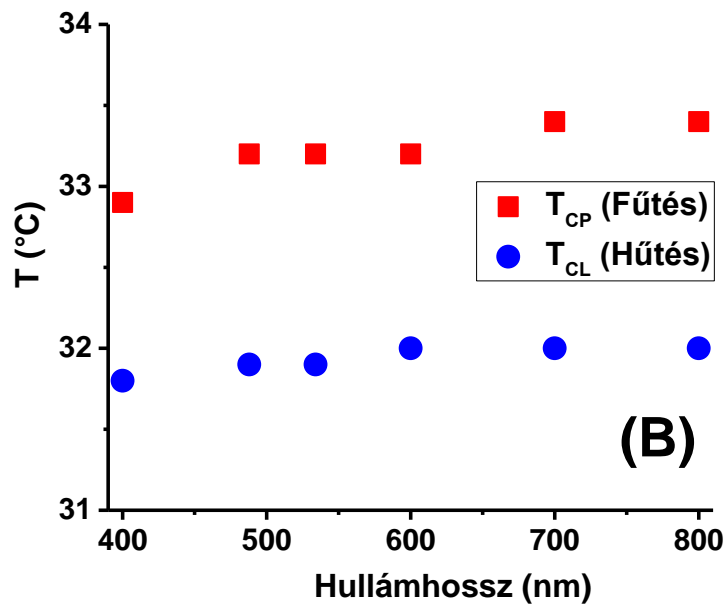
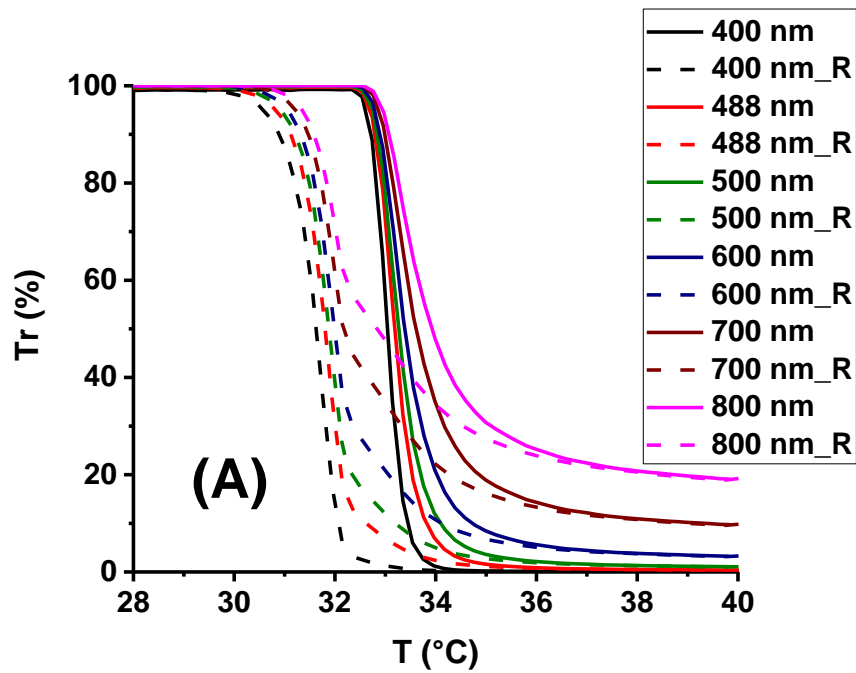
Mint azt a VI. 1. 2. 3. alfejezetben bemutattam, a PNIPAAm homopolimer T_{CP} és T_{CL} értékei közt az esetek többségében jelentős különbség tapasztalható, ami a transzmittancia-hőmérséklet görbék hiszteréziséből adódik. A T_{CP} és T_{CL} pontos értékeit nagyban befolyásolja a fűtési sebesség, a koncentráció és a hullámhossz, nem befolyásolja azonban a ciklusszám. Mivel a ciklusszám nem befolyásolja a CST-t, így elég az első fűtési-hűtési ciklust elvégezni. A VI. 1. 2. 1. alfejezetben részletesen

tárgyaltam a fűtési sebesség hatását a PNIPAAm homopolimer esetében. Megállapítottam, hogy a kvázi egyensúlyinak tekinthető T_{CP} értékek elérhetőek, ha a fűtés $0,2\text{ °C/min}$, és mérési pontok közötti 5 perces várakozási idővel, így ilyen körülményeket alkalmazva végeztem az ebben a fejezetben ismertetett méréseket. A VI. 1. 2. 2. alfejezetben megállapítottam továbbá, hogy a koncentráció is döntően fontos, ha a T_{CP} értékeket akarjuk meghatározni.

Mivel a munkám ezen részében hibrid kopolimerekkel foglalkoztam, ahol nem csak a PNIPAAm komponens van jelen, újra megvizsgáltam a koncentráció hatását a T_{CP} és T_{CL} értékekre (**21. ábra**). A **21A. ábra** jól mutatja, hogy jelentős mértékű hiszterézis tapasztalható a vizsgált kopolimer minta (1.2_CO) esetében mindegyik koncentráció esetében. Itt is megfigyelhető, hogy fűtés esetén a T_{CP} értékek a koncentráció növelésével csökkennek. Ugyanez a tendencia figyelhető meg hűtés esetén is, azaz a P(NIPAAm-ko-TMSPMA) kopolimer koncentrációjának növelésével csökken a tisztulási hőmérséklet (T_{CL}). Az is kitűnik a **21B. ábrán**, hogy a hiszterézis nagysága ebben a koncentráció tartományban végig 2 °C körül van. Továbbá láthatjuk a **21A. ábrán** azt is, hogy a $0,05\text{ wt\%}$ -os minta esetében a transzmittancia 40 °C -on nem éri el a 0% -ot. A többi töményebb oldat mindegyike $100\text{ és }0\%$ közötti transzmittancia értéket mutat a két szélső alkalmazott hőmérsékleten. Így ezek közül, hasonlóan a korábban bemutatott PNIPAAm homopolimerhez, kis mintaigénye miatt a $0,1\text{ wt\%}$ -os értéket választottam a további vizsgálatokhoz. Ez egyúttal arra is utal, hogy ez a koncentráció várhatóan a termikusan rezponzív polimerek kritikus szételegyedési hőmérséklete széles körben összehasonlítható eredményt szolgáltató, standardizálható mérési paramétere lehet.



21. ábra: Az 1.2_CO jelű P(NIPAAm-ko-TMSPMA) oldat transzmittancia-hőmérséklet görbéi (A) és a deriváltak alapján meghatározott T_{CP} és T_{CL} értékek (B) a koncentráció függvényében (fűtési sebesség: 0,2 °C/min 5 perces várakozási idővel, hullámhossz: 488 nm, ciklusszám: 1, a folytonos vonal a felfűtést, míg a szaggatott vonal (R) a lehűtést ábrázolja)



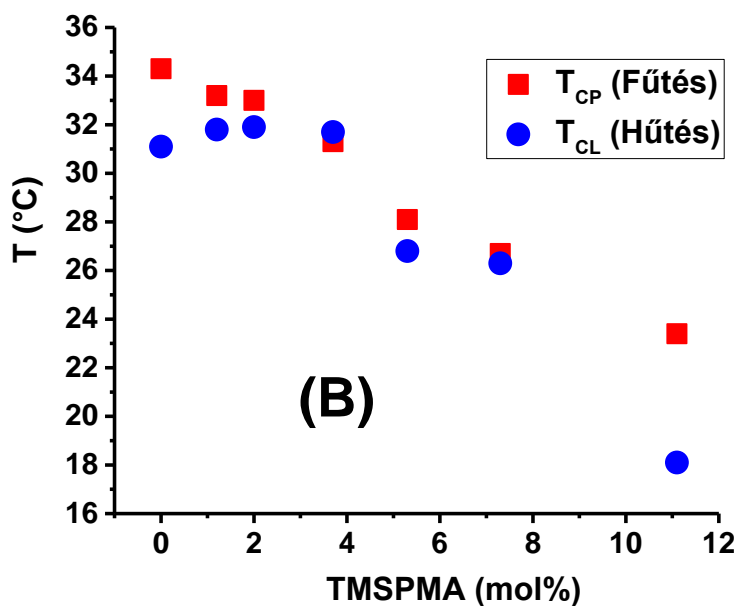
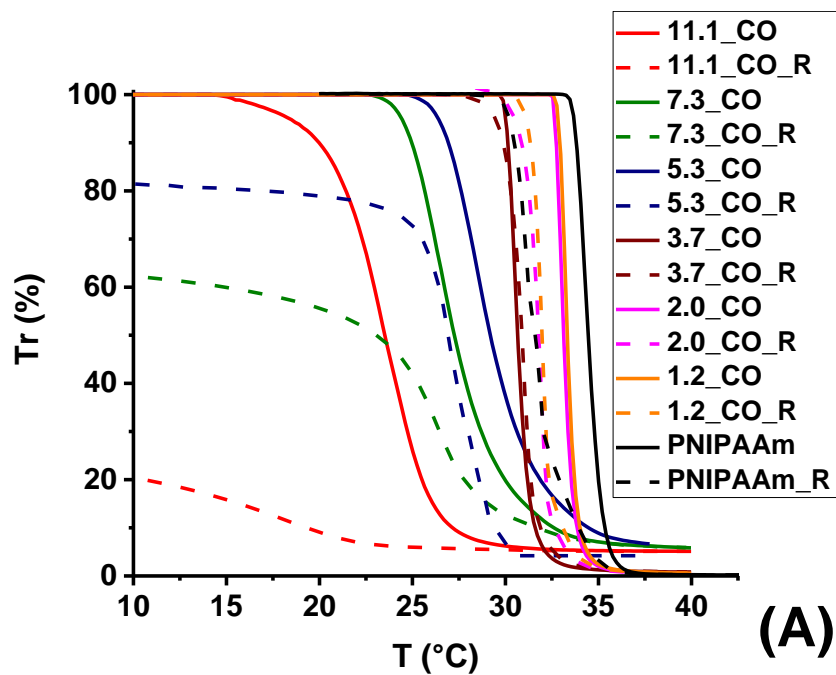
22. ábra: Az 1.2_CO jelű P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) oldat transzmittancia-hőmérséklet görbéi (A) valamint a T_{CP} és T_{CL} értékek (B) a hullámhossz függvényében (fűtési sebesség: 0,2 °C/min 5 perces várakozási idővel, koncentráció: 0,1 wt%, ciklusszám: 1, a folytonos vonal a felfűtést, míg a szaggatott vonal (R) a lehűtést ábrázolja)

Vizsgáltam a hullámhossz szerepét a CST-re (**22. ábra**). Mivel jelen esetben egy összetett rendszerről beszélhetünk, hiszen a kopolimer tartalmaz szerves

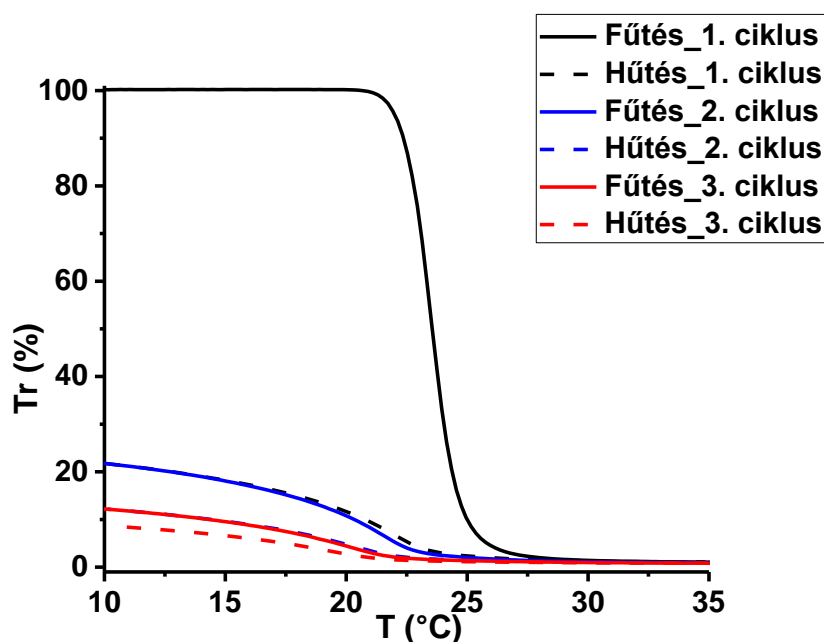
NIPAAm monomert és szervesetlen komponens is magába foglaló TMSPMA komonomert, így a molekulák hidrodinamikai térfogata, nagysága, fényszórási képessége és aggregációja is némiképp módosulhat. Itt is megfigyelhető azonban, hogy a hullámhossz növelésével a nő a T_{CP} és a T_{CL} értéke. Jelen esetben a T_{CP} értéket kevésbé befolyásolja a hullámhossz, mint PNIPAAm homopolimer esetében, és a T_{CL} értékek itt sem függnék nagymértékben a hullámhossztól. A hiszterézis nagysága $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ körüli érték mindegyik hullámhosszon. Érdekes megfigyelni továbbá, hogy a látható tartományon belül nagyobb hullámhosszak esetében (600-800 nm) a $Tr\%-T$ görbék nem érik el a 0%-os értéket, így ebben az esetben is érdemes a kisebb hullámhosszakon (pl. 488 nm) elvégezni a méréseket.

A következő méréssorozatban (**23. ábra**) az egyes P(NIPAAm-ko-TMSPMA) kopolimerek összetételének befolyását láthatjuk a transzmittancia -hőmérséklet görbékre. Referenciaként a PNIPAAm homopolimert is feltüntettem ezen az ábrán. Megfigyelhető, hogy a TMSPMA komonomer mennyiségének növelésével a T_{CP} és T_{CL} értékek a kisebb hőmérsékletek irányába tolódnak el. Mivel a TMSPMA komonomer hidrofóbb, mint a NIPAAm, így vizes közegben a makromolekulák dehidratációja és aggregációja a PNIPAAm-éhoz képest kisebb hőmérsékleten játszódik le.

Az **23. ábrán** megfigyelhetünk egy nemvárt érdekes jelenséget. A hűtési görbék esetében az látható, hogy a nagyobb TMSPMA tartalmú mintáknál (11.1_CO, 7.3_CO és 5.3_CO) hűtés hatására a transzmittancia visszaalakulása már az első ciklusban sem 100%-os, tehát nem kapunk áttetsző oldatot, annak ellenére sem, hogy a kiindulási vizes oldat teljesen áttetsző volt. Ettől függetlenül a T_{CP} és T_{CL} értékek jól meghatározhatók, mivel a görbék alakja változatlan maradt, tehát inflexiós pontjaik pontosan definiálhatóak. Megfigyelhető a 23. ábrán az is, hogy a hűtés során mért transzmittancia értéke annál kisebb, minél nagyobb TMSPMA tartalma a kopolimernek. A folyamat megértése érdekében a **24. ábrán** látható módon egy kiválasztott mintát (11.1_CO) három fűtési-hűtési cikluson keresztül vizsgáltam. Megállapítható, hogy a kezdetben a 100%-os transzmittanciával rendelkező minta a ciklusok növelésével egyre kevesebb fényt ereszt át, és a transzmittancia értéke a harmadik ciklus végére már 10% alá csökken a transzmittancia értéke.

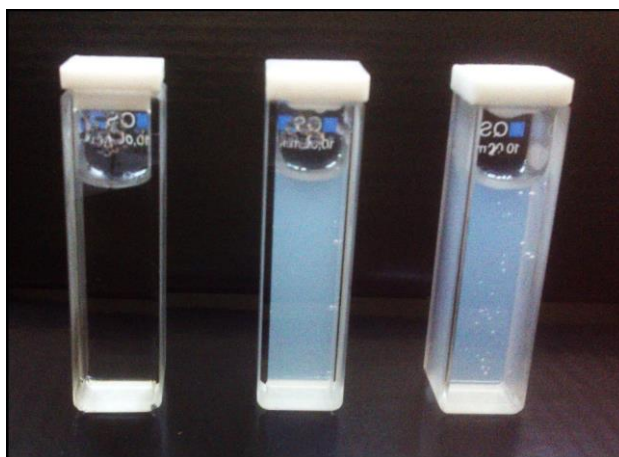


23. ábra: Az P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimerek vizes oldatainak transzmittancia-hőmérséklet görbéi (A) és a T_{CP} és T_{CL} értékek (B) a kopolimerek TMSPMA tartalmának a függvényében (fűtési sebesség: $0,2\text{ °C/min}$ 5 perces várakozási idővel, koncentráció: $0,1\text{ wt\%}$, hullámhossz: 488 nm , ciklusszám: 1 , a folytonos vonal a felfűtést, míg a szaggatott vonal (R) a lehűtést ábrázolja)

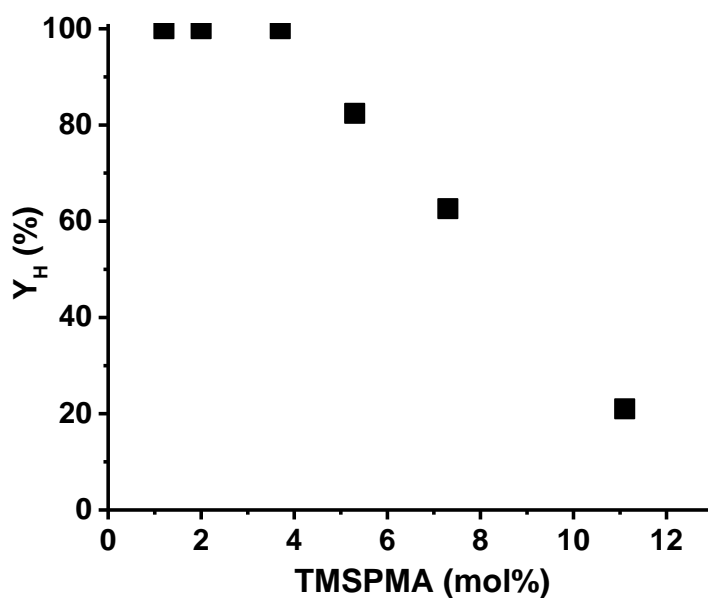


24. ábra: Az 11.1_CO kopolimer vizes oldatának transzmittancia-hőmérséklet görbéje három fűtési-hűtési ciklusban (fűtési sebesség: 0,2 °C/min 5 perces várakozási időkkkel, koncentráció: 0,1 wt%, hullámhossz: 488 nm, a folytonos vonal a felfűtést, míg a szaggatott vonal (R) a lehűtést ábrázolja)

Az **25. ábrán** a fentebb leírt jelenséget láthatjuk képeken is. Az első kuvettában (baloldalon) a 11.0_CO minta látható közvetlenül az UV-Vis mérések megkezdése előtt hűtőszekrényből kivéve. Ez teljesen átlátszó oldatot mutat. A második (középső) kuvettában lévő minta közvetlenül az első fűtési ciklus után látható 40 °C-on. Ez a vártnak megfelelően opálos, mivel a CST feletti hőmérsékleten lévő mintáról történt a felvétel. A harmadik (jobboldali) kuvetta pedig az első lehűtési ciklus utáni képet mutatja, miután egy éjszakát hűtőszekrényben termosztáltam annak eldöntése érdekében, hogy feloldódik-e a kopolimer a T_{CP} -nél kisebb hőmérsékleten történő hosszabb tárolás során. Mint azt az ábra egyértelműen mutatja, ezt követően sem következett be a kopolimer feloldódása, vagyis gélképződés történt a fűtési-hűtési ciklus során.



25. ábra: Az 11.1_CO kopolimer vizes oldatai a felfűtés előtt, az első felfűtés után és az első lehűtést követően (balról jobbra haladva)



26. ábra: A transzmittancia visszaalakulás mértéke (Y_H) a TMSPMA tartalom függvényében (fűtési sebesség: 0,2 °C/min 5 perces várakozási idővel, hullámhossz: 488 nm, koncentráció: 0,1 wt%, ciklusszám: 1.)

Az egyes mintákra ábrázolva (**26. ábra**) a transzmittancia visszaalakulásának mértékét (Y_H) láthatjuk, hogy ha növeljük a kopolimerben a TMSPMA arányát, akkor az Y_H értéke csökken, vagyis a transzmittancia nem alakul vissza 100%-ban. A jelenségnek az a magyarázata, hogy a kopolimer rendelkezik trimetoxiszilil ((-Si-O-CH₃)₃) csoportokkal, melyek köztudottan alkalmasak hidrolízisre és kondenzációra, melyen a szol-gél módszer is alapul. Meg kell jegyezni azonban, hogy a szol-gél

módszert általában hosszú időn keresztül (több nap) állandó magas hőmérsékleten (min. 60 °C) és katalizátor (savas vagy bázikus) jelenlétében vitelezik ki.¹⁷¹⁻¹⁷⁸ Esetemben egyik feltétel sem teljesül, mivel a legmagasabb hőmérséklet, amit a vizes oldatok elértek 45 °C volt, 35 és 45 °C között a minták 500 percet voltak, és nem érintkeztek katalizátorral. A mérések azonban mégis oldhatatlan gélek kialakulására utalnak, ami azt jelenti, hogy lejátszódtak a hidrolízises és kondenzációs folyamatok, vagyis már ilyen enyhe körülmények között is elindult a szol-gél reakció. Ez a P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) hibrid kopolimerek új, az irodalomban leírtaknál jóval enyhébb körülmények között lezajló szol-gél reakciója számos új, hibrid anyag egyszerű előállításának nyit utat.

A géleket hosszas centrifugálás segítségével üleptettem, hogy meghatározzam minták gélhányadát. Ez a 11.1_CO mintánál 82 wt%-nak, a 7.3_CO mintánál 76%-nak, az 5.3_CO mintánál pedig 62 wt%-nak adódott három fűtési-hűtési ciklus után. Minél több TMSPMA-ot tartalmaz tehát a kopolimer, annál gyorsabban, nagyobb mértékben megy végbe a szol-gél reakció.²⁷³

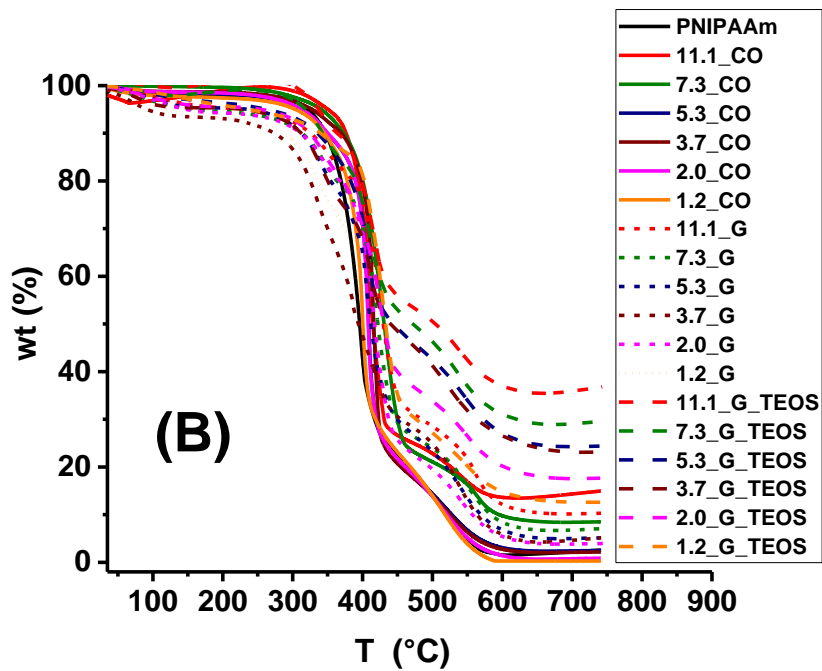
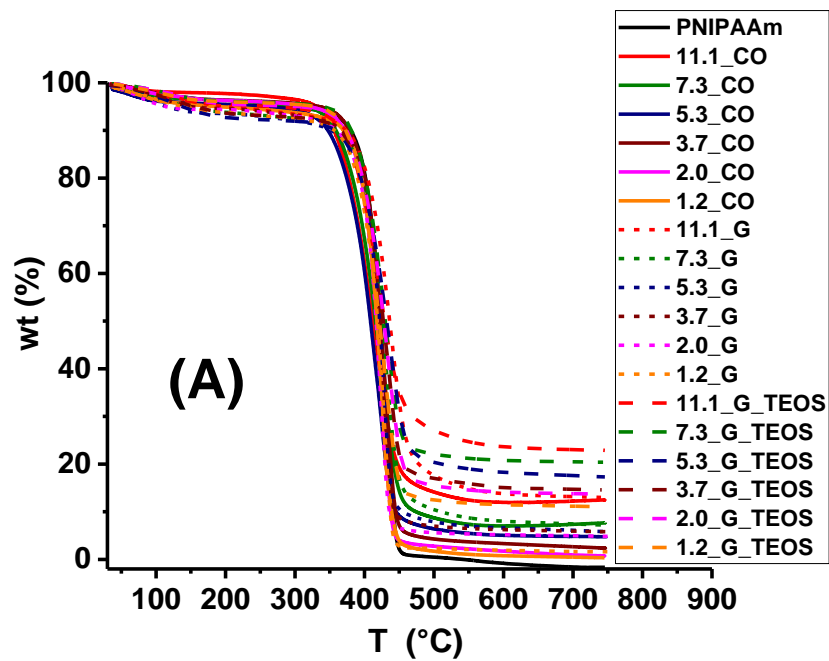
VI. 2. 4. A P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimerek és hibrid térhálók hőstabilitási tulajdonságainak meghatározása termogravimetriával

Mint azt a IV. 4. fejezetben láthattuk, a P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) hibrid kopolimereket szol-gél módszer segítségével hibrid térhálókká alakítottam tovább. A térhálók esetében két sorozatot készítettem, egyet TEOS hozzáadása nélkül, egyet pedig a kompaktabb szerkezet, és a nagyobb szervesetlen anyag tartalom miatt TEOS hozzáadásával. Minden esetben nagy gélhányaddal (80-94 %) képződtek térhálók (**F5. táblázat**). Érdekes megfigyelés, hogy a kopolimerek TEOS nélküli szol-gél reakciója mindegyik kopolimer esetében nagyobb gélhányadot (89-94%) eredményezett mint TEOS jelenlétében (80-87%). Ez feltételezhetően abból adódik, hogy a TEOS bemértnél kisebb hányada kapcsolódik a kopolimerhez a szol-gél reakció során.

A hibrid anyagok egyik legfontosabb, felhasználhatóság szempontjából is meghatározó tulajdonságai közé tartozik hőstabilitásuk mértéke. Ezért termogravimetriás analízissel (TGA) vizsgáltam, hogy milyen hatással lehet a kopolimer összetétele mind a kiindulási kopolimerek, mind pedig a belőlük előállított térhálók hőstabilitására inert és oxigén atmoszférában. Mint az **27. ábrán** és az **5. táblázatban** látható, a TGA méréseket elvégeztem a PNIPAAm homopolimerre, a

P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimerekre és a belőlük készített TEOS-t tartalmazó és nem tartalmazó térhálóokra is. A referenciaként alkalmazott PNIPAAm homopolimer nem tartalmaz szervesetlen komponenst, így 750 °C-on mind N₂-ben, mind O₂-ben teljesen elbomlik. A P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) hibrid kopolimerek, és a belőlük képzett térhálók tartalmaznak 750 °C-on sem bomló szervesetlen komponenst, ami esetünkben SiO₂. Megfigyelhetjük, hogy a visszamaradt SiO₂ aránya megegyezik a bemért szervesetlen komponensek arányával, vagyis minél több TMSPMA-t tartalmaznak a kopolimerek, illetve TMSPMA-t és TEOS-t a térhálók, annál nagyobb a visszamaradt SiO₂. Láthatjuk továbbá, hogy O₂-ben minden esetben magasabb volt a szervesetlen maradék. Ez annak köszönhető, hogy O₂ jelenlétében további oxigének kötődhetnek a Si-hoz, így növelve a visszamaradó anyag tömegét. Kopolimerek esetében a bomlási maradék N₂-ben 0,3 és 12,6 wt% között, míg O₂-ben 0,3 és 14,9 wt% között változott. A TEOS-t is tartalmazó térhálók esetén a szervesetlen maradék nagymértékben megnövekedett, a nagyobb szervesetlen anyag tartalomnak köszönhetően (11,0-22,9 wt% N₂-ben, és 12,6-36,8 wt% O₂-ben). Tájékoztatásul a függelék **F4. ábráján** feltüntettem a TGA mérésekből számolt TMSPMA mol%-os összetételét, összehasonlítva a korábban ¹H-NMR alapján meghatározott értékekkel. Fontos azonban megjegyeznünk, hogy a TGA méréseknél ilyen szempontból nagy hibával kell számolnunk, így az eredményeken csak a tendenciát lehet jól követni.

A kapott termikus görbékből meghatározhatjuk a 90 wt%-hoz tartozó bomlási hőmérsékletet is, ami minden esetben 290 °C felett volt, mely kedvez a későbbi alkalmazási lehetőségeknek. N₂-ben a tömegveszteség főként 350 és 450 °C között volt, míg O₂ esetében elnyújtottabb bomlási görbét kaptam. Itt 300-tól 600 °C-ig folyamatosan tapasztaltam tömegesökkenést. Megfigyelhetjük továbbá, hogy az O₂-ben mért minták bomlása többlépcsős, ellentétben a N₂ áramban felvett görbékkel. Ez a jelenség szinte minden polimernél megfigyelhető, mivel O₂ áramban számolnunk kell az erős oxidatív hatásokkal is.



27. ábra: Az előállított P(NIPAAm-*ko*-TMSPPMA) alapú hibrid kopolimerek és térhálók TGA görbéje N₂-ben (A) és O₂-ben (B)

5. táblázat: A P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) alapú hibrid kopolimerek és térhálók bomlási hőmérséklete és a bomlási maradék (SiO₂) N₂-ben és O₂-ben

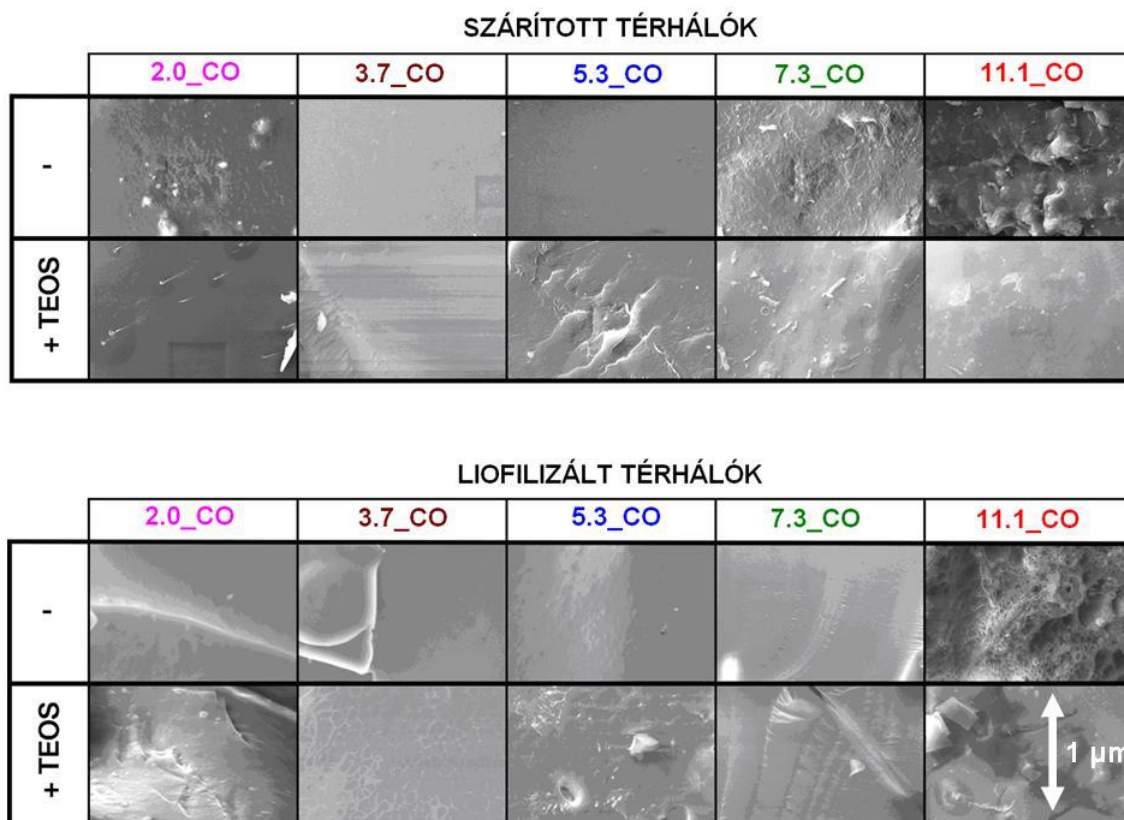
Minta név	Bomlási T (°C) (N ₂)	Bomlási T (°C) (O ₂)	SiO ₂ (elméleti) (wt %)	SiO ₂ (N ₂) (wt %)	SiO ₂ (O ₂) (wt %)
PNIPAAm	380	347	-	-	-
11.1_CO	356	376	5,2	12,6	14,9
7.3_CO	359	373	3,6	7,7	8,5
5.3_CO	347	349	2,6	4,8	2,5
3.7_CO	378	370	1,9	2,3	2,2
2.0_CO	376	350	1,0	0,7	0,9
1.2_CO	370	345	0,6	0,3	0,3
11.1_G	373	328	5,2	12,9	10,3
7.3_G	363	314	3,6	7,2	7,1
5.3_G	352	310	2,6	5,8	5,1
3.7_G	367	274	1,9	5,7	5,1
2.0_G	359	311	1,0	4,8	4,0
1.2_G	357	289	0,6	1,6	0,3
11.1_G_TEOS	368	363	17,0	22,9	36,8
7.3_G_TEOS	381	343	16,2	20,4	29,6
5.3_G_TEOS	358	336	15,7	17,3	24,4
3.7_G_TEOS	365	313	15,3	14,6	23,1
2.0_G_TEOS	374	325	14,9	13,7	17,7
1.2_G_TEOS	373	340	14,7	11,0	12,6

VI. 2. 5. A térhálók morfológiájának vizsgálata

Mint azt az analízis módszerek fejezetben leírtam a P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) alapú hibrid térhálókat kétféleképpen is szárítottam. A **28. ábrán** felül a magas hőmérsékletű vákuumszárítás után az első sorban a TEOS nélküli, a második sorban a TEOS tartalmú térhálók pásztázó elektron mikroszkópos (SEM) felvételei láthatók. Alul az egyensúlyig duzzasztott, majd liofilizált térhálók SEM képei láthatók. Ez elvileg lehetőséget nyújt a duzzasztott szerkezet tanulmányozására. A felvételek a térhálók belső rétegéről készültek.

Mindkét esetben elmondható, hogy teljesen homogén, sima felülethez jutottunk, ahol nem látható pórusosságra vagy mikro fázisszeparációra utaló jel. Ez azt jelenti, hogy ilyen mérettartományban minden esetben homogén anyagról beszélhetünk, tehát a szervesetlen SiO₂ részek nem alkotnak nagyobb méretű külön

fázist, még akkor sem, ha külön nagyobb mennyiségű TEOS is került a mintákba. Ez alól kivételt csak a 11.1_CO jelű térháló képez, melynek liofilizálás után felvett egyes SEM képein látható valamiféle nem egyértelmű pórusosságra utaló motívum. Megjegyzendő, hogy az irodalomban közölt P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimereken alapuló hasonló, de 90 °C-on előállított térhálók esetében pórusos szerkezetet találtak.¹⁸⁶



28. ábra: A P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) alapú hibrid térhálók pásztazó elektronmikroszkópos (SEM) képei

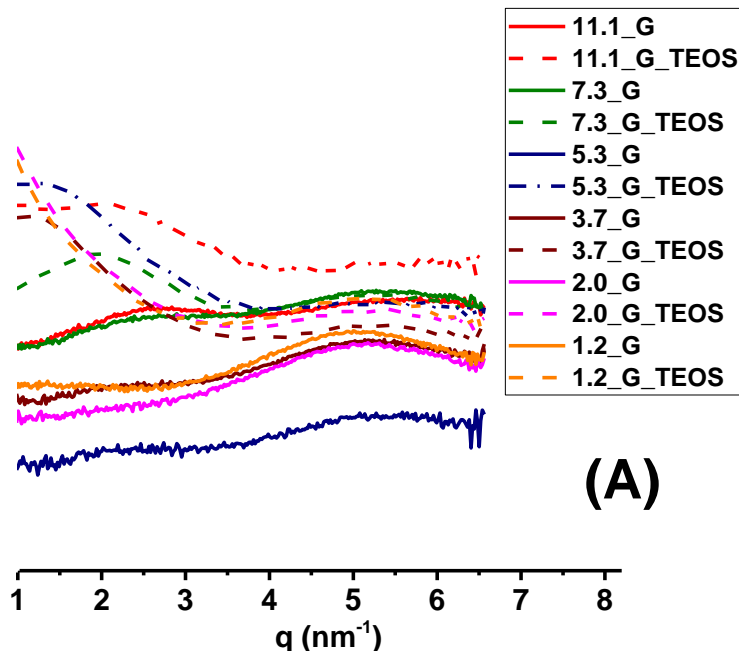
Látható, hogy a mikrométeres mérettartományban a térhálók homogénnek tekinthetők, ezért érdemes egy mérettartománnyal kisebb skálán is megvizsgálni ezeket az anyagokat. Erre alkalmas módszernek a SAXS méréseket választottam.

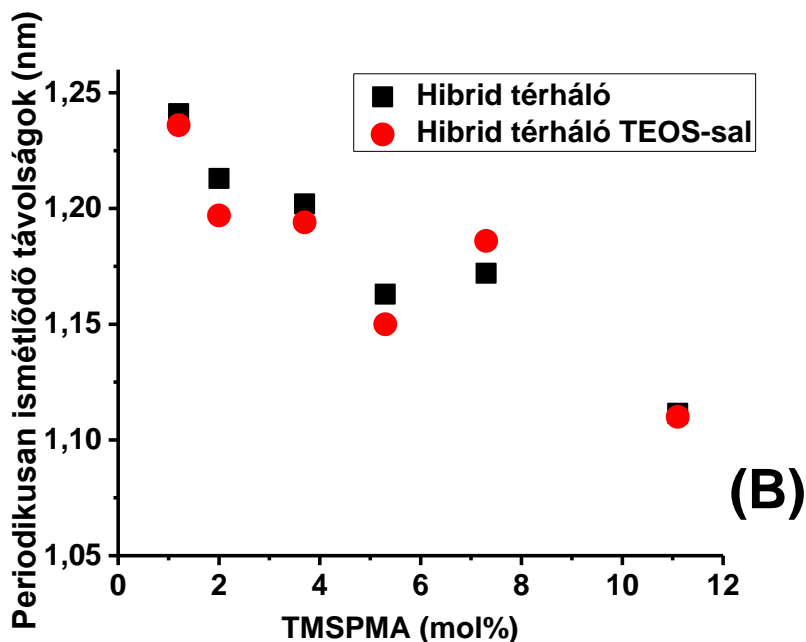
Az **29. ábrán** a kisszögű röntgenszórás (SAXS) eredményeit láthatjuk. A **29A. ábrán** a térhálóról készült felvételek lefutási görbéi, míg a **29B. ábrán** a szóró centrumok távolságát láthatjuk a P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) alapú hibrid térhálók összetételének a függvényében. A görbék jól kivehető szórási maximumot mutatnak,

melyekből a szórési centrumokként viselkedő elkülönülő fázisok távolsága (d) a következő összefüggés alapján számolható:

$$d = 2 \cdot \pi / q \quad (4)$$

Elmondható, hogy az összes (TEOS-t nem és TEOS-t is tartalmazó) hibrid térháló esetében 5-5,5 nm⁻¹-nél egy szórési maximumot láthatunk, amiből az elkülönülő szórócentrumok (fázisok) átlagos távolságát számolhatjuk ki. Ez 1,1 és 1,25 nm közötti értéknek adódik, ami azt jelenti, hogy a SiO₂ jó közelítéssel egyenletesen oszlik el a mintában. Ez a SEM mérésekkel együtt azt bizonyítja, hogy nem jöttek létre nagyobb SiO₂ aggregátumok a térhálóban még akkor sem, ha jelentős TEOS-t adtam a rendszerhez, tehát a P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) hibrid térháló egységes szerkezetűek. Megjegyzendő, hogy a tisztán TEOS-ból felépülő szerves térháló szórési centrumainak átlagos távolsága 0,5 nm körül van,²⁷¹ esetünkben az ennél nagyobb értékek egyértelműen a szerves PNIPAAm komponens hatásának tudhatók be.

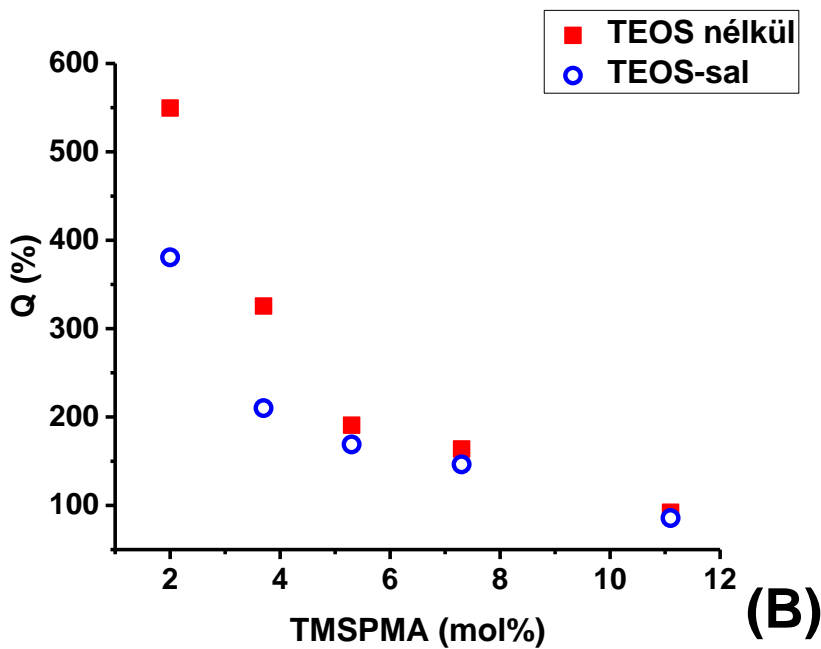
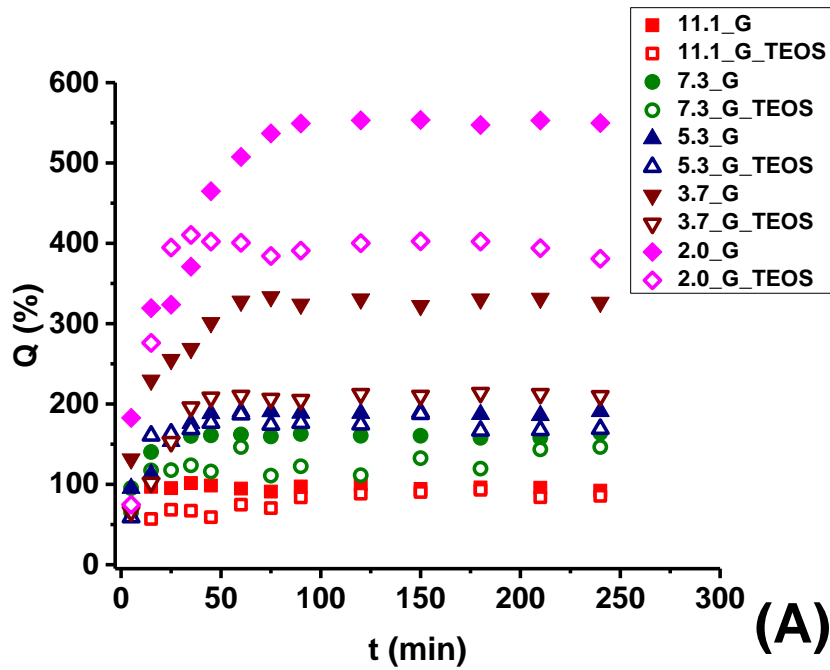




29. ábra: A P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) alapú hibrid térháló szerkezetének SAXS görbéi (A) és az ebből számolt ismétlődő egységek átlagos távolsága a TMSPMA tartalom függvényében (B) (folytonos vonal a TEOS-t nem tartalmazó, szaggatott vonal a TEOS tartalmú térhálókat jelenti)

VI. 2. 6. A térháló duzzadási tulajdonságai

A polimer gélek egyik legfontosabb tulajdonsága a duzzadási képességük. Általánosságban elmondható, hogy a csak szerves komponenseket tartalmazó PNIPAAm alapú gélek jól duzzadnak, de gyenge mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy duzzadás közben könnyen töredeznek, és sok esetben teljesen szét is esnek. A csak szervetlen komponenseket tartalmazó anyagok ezzel szemben jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, de duzzadásra nem, vagy csak nagyon kis mértékben képesek. Munkám során egy PNIPAAm alapú hibrid gél sorozat elkészítését tűztem ki célul, úgy hogy megőrizze a PNIPAAm szerves komponensre jellemző hőmérséklet érzékenységet és jó duzzadási tulajdonságokat. Ennek megfelelően részletes duzzadási vizsgálatokat végeztem a P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimerekből előállított hibrid gélekkel.

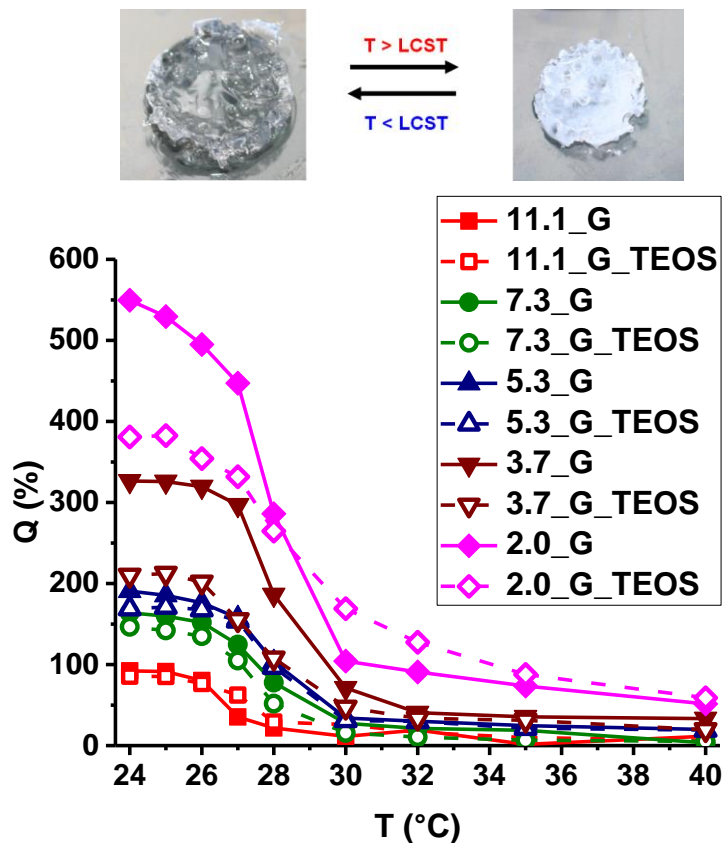


30. ábra: A P(NIPAAm-ko-TMSPMA) hibrid gélek duzzadási foka az idő függvényében (A) és az egyensúlyi duzzadási fok a TMSPMA tartalom függvényében (B)

A duzzadási fokokat gravimetriásan határoztam meg. Az **30. ábrán** a P(NIPAAm-ko-TMSPMA) hibrid gélek duzzadásának időfüggését mutatom be. Az első és talán legfontosabb tulajdonság, hogy a gélek hosszú időn át tartó duzzasztás során is megőrzik az alakjukat, így a legtöbb esetben nem tapasztalható töredezés,

illetve a gélek szétesése. Ez alól kivételt képez az 1.2_G és 1.2_G_TEOS gél, melyek a duzzadási vizsgálatok közben eltöredeztek. Ezek a gélek tartalmazták a legkevesebb reaktív, szol-gél módszerre alkalmas funkciós csoportot, így jelenség oka a kis keresztkötés számban keresendő. Megfigyelhetjük továbbá, hogy a több TMSPMA-ot tartalmazó gélek kevésbe duzzadnak, ami jól magyarázható azzal, hogy a kopolimer prekursorok több reaktív funkciós csoportot tartalmaznak, ezáltal több keresztkötés alakult ki, ami kompaktabb szerkezetet eredményezett. Ha a gélek tartalmaznak TEOS-t is, akkor egyrészt még több keresztkötés tud kialakulni, másrészt pedig kisebb lesz a PNIPAAm tartalom. Ezáltal a duzzadási képesség tovább csökken. Meg kell azonban említeni, hogy ezek a gélek akár hónapokig is képesek megtartani alakjukat egyensúlyi duzzadási körülmények között. Az összes gélnél megfigyelhető, hogy egy meredek felfutási szakasz után körülbelül 90 percnél érik el a kvázi egyensúlyi állapotot. A kezdeti szakasz annál meredekebb, minél kevesebb keresztkötést tartalmaznak a gélek, vagyis minél nagyobb a PNIPAAm tartalmuk.

A **30. ábrán** látható duzzadási görbékből meghatározható az egyensúlyi duzzadás minimális időtartama is, ami körülbelül 90 percnek adódott. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy legalább ennyi ideig kell duzzasztani ezeket a térhálókat, ha az egyensúlyi duzzadásukat kívánjuk vizsgálni. A **31. ábrán** tüntettem fel az egyensúlyi duzzadási fokokat (Q) a hőmérséklet függvényében. Ezen az ábrán is látszik, hogy a keresztkötések számának jelentős hatása van a duzzadási tulajdonságokra. Megfigyelhető, hogy a keresztkötések számának növekedésével az egyensúlyi duzzadási fok csökken, mivel egyre kompaktabb szerkezetet kapunk. A **31. ábráról** az is kiderül, hogy a duzzadási fok a hőmérséklet növelésével egy viszonylag szűk hőmérséklet tartományban jelentősen csökken, azaz gélkollapszus következik be. A gélkollapszus hőmérsékletét (GCT = Gel Collapse Temperature) a Q-T görbék inflexiós pontja adja meg. P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) hibrid gélek esetében a GCT értékek 26,6 és 29,3 °C közé esnek (**6. táblázat**). Ez jelentősen kisebb, mint a PNIPAAm homopolimer CST-je (34,3 °C). Ez a térhálókból található hidrofób karakterű SiO₂ hatásának tudható be.



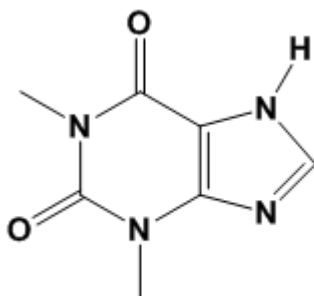
31. ábra: Hibrid gélek egyensúlyi duzzadási foka (Q) a hőmérséklet függvényében és egy hibrid gél képe gélkollapszus alatti (baloldal) és afelletti (jobboldal) hőmérsékleten

6. táblázat: A P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) gélek gélkollapszus hőmérséklet (GCT) értékei és egyensúlyi duzzadási fokuk 24 °C-on (Q_{24}) és 40 °C-on (Q_{40})

Minta név	GCT (°C)	Q_{24} (%)	Q_{40} (%)
11.1_G	26,6	92	12
11.1_G_TEOS	27,2	86	6
7.3_G	28,3	164	3
7.3_G_TEOS	27,8	146	5
5.3_G	28,7	191	10
5.3_G_TEOS	28,6	169	19
3.7_G	28,7	326	33
3.7_G_TEOS	28,6	210	20
2.0_G	28,7	550	51
2.0_G_TEOS	29,3	381	59

VI. 2. 7. A hibrid gélek hatóanyag leadásának vizsgálata

A kísérleti részben (V. 8. alfejezet) leírt hatóanyag leadás vizsgálatához modellvegyületként teofillint alkalmaztam. A teofillin szerkezete a **32. ábrán** UV-látható spektruma az **F5. ábrán**, míg a kalibrációs egyenese az **F6. ábrán** látható.



32. ábra: A teofillin szerkezeti képlete

Az **33. ábrán** és a **7. táblázatban**, valamint az **F14. táblázatban** látható adatok 1 g P(NIPAAm-*ko*-TMSPPMA) hibrid géltre vonatkoznak. Összesen négy gél vizsgáltam, melyeket az előzőleg elvégzett duzzadási vizsgálatok alapján választottam ki. Célom volt, hogy a vizsgált gélek megfelelő mértékben duzzadjak, tehát egyensúlyi duzzadási fokuk sem túl magas, sem túl alacsony ne legyen. Választásom az 5.3_G és a 3.7_G gélekre, valamint az összehasonlíthatóság miatt ezek TEOS tartalmú párjaikra esett. A **33. ábra** alapján megállapítható, hogy a hibrid gélek mindegyike képes leadni a teofillint. A leadás időbeli lefutása az **33. ábrán** látható. A teofillin főleg az első két órában diffundál ki nagyobb mértékben a hibrid gélekből, és ~250 perc után már csak kismértékű hatóanyag leadás történik.

Megállapítható, hogy 20 °C-on, azaz GCT alatti hőmérsékleten a gélekből több teofillin diffundál ki, mint GCT felett 40 °C-on. Ez azzal magyarázható, hogy GCT alatt a gélek jobban duzzadnak, tehát a hálópontok közti távolság nagyobb lesz, így a teofillin könnyebben távozik a gélből. GCT feletti hőmérsékleten, mint az a **31. ábrán** és a **6. táblázatban** látható, a hibrid gélek továbbra is mutatnak kismértékű duzzadást, tehát tartalmaznak vizet, de ezen a hőmérsékleten jóval kompaktabb szerkezethez jutunk, ami kisebb mértékű és lassabb teofillin leadáshoz, de jobban szabályozható folyamathoz vezet. A teofillin hatóanyag leadásban szerepet játszhatnak még a H-hidas kölcsönhatások is, melyek jelen esetben nem csak a

polimer-polimer, polimer-víz, hanem a polimer-teofillin hatóanyag között is jelen lehetnek.

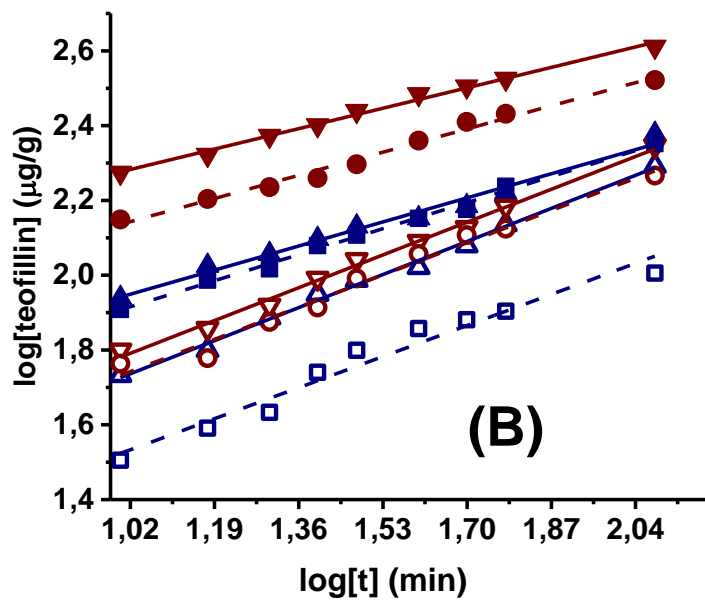
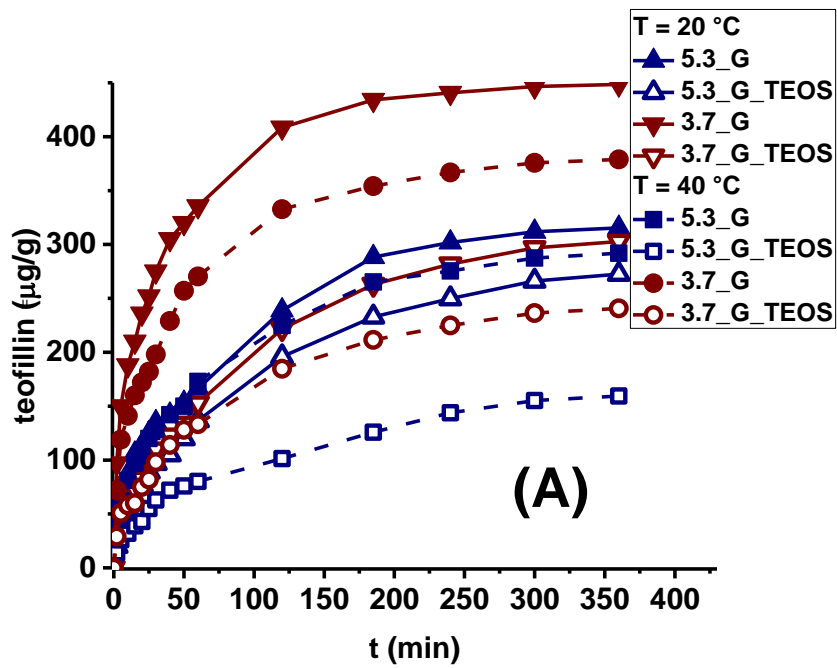
Ha összehasonlítjuk a négy különböző gél teofillin leadó képességét, látható, hogy a több TMSPMA tartalmú, tehát több keresztkötést tartalmazó gélek kevesebb hatóanyagot adnak le. A TEOS-t is tartalmazó hibrid gélek kompaktabb szerkezetüknek köszönhetően ugyan kevesebb hatóanyagot adnak le, mint TEOS nélküli párjuk. Mint azt a **F15. táblázatban** láthatjuk, GCT alatti hőmérsékleten a gélek nagy hányadban (82-91%) leadják az felvett teofillin mennyiségét. GCT feletti hőmérsékleten azonban kevesebb hatóanyag leadással kell számolnunk (51-77%). Megjegyzendő, hogy ezek az eredmények ellentmondásban állnak az irodalomban közölt olyan vizsgálatokkal, amelyek a GCT feletti hőmérsékleteken a hatóanyag gyors, azaz a GCT alattinál nagyobb sebességű leadásáról számolnak be.^{185,193,207,223,224,275,276} Mindez arra utal, hogy a polimer alapú hibrid gélek szerkezetének döntő befolyása van a hatóanyag leadásra. Ezt, vagyis az összetétel és szerkezet hatását PNIPAAm alapú hibrid gélek esetén tudomásunk szerint korábban még nem vizsgálta senki. Így az itt közöltek tekinthetők az első ilyen jellegű kutatási eredményeknek.

A teofillin leadási görbéket a Korsmeyer-Peppas²⁷² egyenlet alapján kiértékelve:

$$R = k t^n \quad (5)$$

ahol R a t időpontban mért leadott teofillin mennyisége, k és n pedig konstansok. A **33B. ábrán** látható, hogy $\log R - \log t$ ábrázolás mindegyik esetben egyenest eredményez, melynek iránytangense megadja az n exponens értékét. Látható, hogy 40 °C-on (GCT felett) $n \approx 0,5$, mely megfelel a Fick-féle diffúzióknak²⁷², ami azzal magyarázható, hogy ezen a hőmérsékleten a polimer-polimer kölcsönhatás jóval erősebb a polimer-teofillin kölcsönhatásnál, vagyis szabad diffúzió jön létre. Ugyanakkor 20 °C-on (GCT alatt) $n = 0,32-0,41$, ami arra utal, hogy ezen a hőmérsékleten a polimer-teofillin kölcsönhatás is erős.

Megállapítható tehát, hogy a P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) alapú hibrid gélek képesek teofillin leadására, továbbá, hogy mérési körülményektől függően szabályozni lehet annak mértékét.



33. ábra: P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) alapú hibrid gélek teofillin leadása az idő függvényében (A) és a kezdeti leadási szakasz logaritmikus skálán (B)

7. táblázat: A P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) alapú hibrid gélek által leadott teofillin mennyisége 360 perc után (R_{360}) 20 °C-on és 40 °C-on

Minta név	T (°C)	R_{360} teofillin ($\mu\text{g/g}$)	n
3.7_G	20	449	0,38
	40	379	0,52
3.7_G_TEOS	20	303	0,32
	40	240	0,51
5.3_G	20	315	0,41
	40	292	0,49
5.3_G_TEOS	20	273	0,37
	40	159	0,51

VII. Összefoglalás

Kutatásaim során a poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPAAm) homopolimer kritikus szételegyedési hőmérsékletének (CST) pontos meghatározását tanulmányoztam UV-látható (UV-Vis) spektroszkópiával. Vizsgáltam továbbá a poli(N-izopropil-akrilamid-*ko*-(trimetoxiszilil)propil-metakrilát) (P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA)) alapú szerves és szervesetlen (hibrid) kopolimerek és térhálók előállítását, tulajdonságaik vizsgálatát és potenciális felhasználási lehetőségeit.

Az irodalomban nincs egységes megállapodás a PNIPAAm homopolimer CST értékeinek pontos meghatározására. Ebből adódik, hogy ez idáig számos, egymásnak ellentmondó eredmény született. Munkám első felében a PNIPAAm homopolimer hőmérséklet érzékenységét vizsgáltam UV-Vis spektroszkópiával különböző mérési paraméterek között. Megállapítottam, hogy a fűtési sebesség nagymértékben befolyásolja a transzmittancia-hőmérséklet (Tr-T) görbék inflexiós pontjából kapott felhősödési (T_{CP}) és kitisztulási (T_{CL}) hőmérsékletet. Ha a fűtési sebességet csökkentjük a T_{CP} és T_{CL} értékek szignifikánsan csökkennek, míg el nem érnek egy kvázi-egyensúlyinak tekinthető értéket, ami a PNIPAAm homopolimer esetében elérhető, ha a felfűtési sebesség $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ és minden mérési pont előtt várunk 5 percet. Az optimális koncentráció meghatározása is döntő fontosságú a T_{CP} és T_{CL} értékek meghatározásakor. Munkám során az egészen híg oldatoktól a telített oldatig számos koncentrációban elvégeztem a méréseket, és arra a következtetésre jutottam, hogy a koncentráció növelésével nagymértékben csökken a T_{CP} és T_{CL} értéke, illetve, hogy híg oldatok esetében a minta még $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on is ereszt át fényt, tömény oldatoknál pedig $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on sem lesz teljesen áttetsző az oldat. Ezeket a tényezőket és a mérések mintaigényét figyelembe véve a $0,1\text{ wt}\%$ -os koncentrációt találtam optimálisnak. A hullámhossz szintén hatással van a T_{CP} értékekre. Ha növeljük a hullámhosszt a T_{CP} értékek is nőnek, ezért a más módszerekkel való összehasonlítás miatt a 488 nm -t választottam T_{CP} meghatározásra alkalmas hullámhossznak. Megállapítottam továbbá, hogy a CST értékekre nincs hatással, hogy melyik felfűtési illetve lehűtési ciklust használjuk. Bevezettem két, a fűtési-hűtési hiszterézisre jellemző paramétert, a hiszterézis nagyságát (X_H) és a transzmittancia visszaalakulásának mértékét (Y_H).

Sikeresen előállítottam P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) alapú szerves és szervesetlen (hibrid) kopolimereket és térhálókat. Ezek a hibrid gélek megőrzik a szerves PNIPAAm gélekre jellemző hőmérséklet érzékenységet, és jó duzzadási készséget,

valamit a szervesetlen komponensekre jellemző kedvező tulajdonságokat. Első lépésben a prekuzorként használt P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimereket állítottam elő szabad gyökös polimerizációval. $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiával igazoltam, hogy a kívánt szerkezetet sikerült előállítanom. Meghatároztam a NIPAAm monomer és TMSPMA komonomer beépülési arányát, ami kis TMSPMA tartalom esetében visszaadja a bemérési arányokat, nagyobb komonomer tartalom esetén azonban az $^1\text{H-NMR}$ mérésekből a NIPAAm magasabb beépülési arányára következtethetünk. Gél-permeációs kromatográfiával (GPC) meghatároztam a kopolimerek M_n értékét, ami minden esetben 10^4 g/mol nagyságrendbe esett. Megállapítottam, hogy a polimerek széles molekulatömeg-eloszlással jellemezhetőek. A kopolimerek T_{CP} és T_{CL} értékeit UV-Vis spektroszkópiával határoztam meg az általam PNIPAAm esetén alkalmazott paraméterek szerint. Megállapítottam, hogy a nagy TMSPMA tartalmú kopolimerek reaktív funkciós csoportjuk révén már enyhe körülmények között is gélesedésre hajlamosak, vagyis az Y_H értéke jelentősen csökken a TMSPMA tartalommal. Termogravimetriai analízissel (TGA) igazoltam, hogy a kopolimerek és a belőlük szol-gél módszerrel képzett hibrid térhálóak termikusan ~ 300 °C hőmérsékletig stabilak mind N_2 -ben, mind O_2 -ben. A visszamaradt SiO_2 mennyiségéből következtettem a szervesetlen anyag tartalmukra is. Pásztázó elektron mikroszkóppal (SEM) mikro mérettartományban, míg kisszögű röntgenszórással (SAXS) nano mérettartományban igazoltam az egységes, nagyobb mértékű fázisszétválástól mentes szerkezet létrejöttét. A vizes gélek vizsgálatai azt mutatták, hogy a nagyobb keresztkötés tartalom, ami a TMSPMA és a TEOS tartalomból adódik csökkenti a duzzadás mértékét. Az egyensúlyi duzzadási fokokat több hőmérsékleten mértem, és az így kapott mérésorozatból meghatároztam a hibrid gélek GCT-jét, ami minden esetben közel azonosnak adódott. Végezetül teofillin modell vegyülettel szemléltettem a gélek hatóanyag leadását. A folyamatot UV-Vis spektroszkópiával követtem, és megállapítottam, hogy a hibrid gélek mind GCT alatt, mind GCT felett képesek hatóanyagot leadni, ami a keresztkötések és a hőmérséklet segítségével befolyásolható.

VIII. Summary

Poly(N-isopropyl acrylamide) (PNIPAAm) is the most studied thermally responsive polymer with critical solution temperature (CST) in water in the range of ~30-35 °C, i.e. near to the human body temperature. However, the temperature of this transition, usually obtained by cloud point (T_{CP}) and clearing point (T_{CL}) determination, significantly depends on experimental conditions, which is often unclarified in the literature. In this work, a systematic series of measurements was carried out to reveal the dependence of T_{CP} and T_{CL} on various parameters. It has been found that the inflection point of the transmittance-temperature (Tr-T) curves is more suitable as CST than data obtained by other evaluation methods. The thermal transition is a time dependent equilibration process, so the heating/cooling rate is a determining factor. The optimal parameter is 0.2 °C/min heating rate with 5 min equilibration according to our results. The hysteresis (difference between heating and cooling T_{CP} and T_{CL}) is also an important parameter of thermoresponsive polymers. Practically, not too diluted and not too concentrated solutions should be used, so polymer solutions of 0.1 wt% were found as an optimal concentration. Taking into account several methods, such as light scattering, 488 nm wavelength was chosen for the wavelength of the incident light. On the basis of these results, we propose a widely applicable set of conditions as a standard method resulting in T_{CP} and T_{CL} values providing well comparable data for polymers with LCST and UCST type thermoresponsive behavior.

One of the most intensively investigated class of smart materials belongs to PNIPAAm containing temperature responsive hybrid polymers, mainly because of their many application possibilities. The gel free synthesis of copolymers of N-isopropylacrylamide (NIPAAm) and 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSPMA) up to relatively high TMSPMA contents, capable to undergo sol-gel reactions, was accomplished. Due to the hydrophobic nature of TMSPMA, the T_{CP} and T_{CL} decrease with increasing TMSPMA content. Unprecedented hysteresis behavior of P(NIPAAm-*co*-TMSPMA) copolymers with higher TMSPMA contents were found, indicating catalyst free composition dependent gelation above the T_{CP} , i.e. under mild conditions.

Inorganic-organic hybrid gels of P(NIPAAm-*co*-TMSPMA) copolymers with high gel fractions by sol-gel processes were successfully prepared in both in the absence and presence of tetraethyl orthosilicate (TEOS). In contrast to the T_{CP} of copolymers, the thermal phase transition, i. e., the gel collapse temperature (GCT) of the resulting hybrid gels do not show significant composition dependence, it is in the range of 28-29 °C. Morphology investigations by SEM and SAXS indicate uniform distribution of the components without detectable large scale phase separation between the PNIPAAm and chemically connected silica components. Drug release experiments surprisingly show that these hybrid gels are able for sustainable release both under and above the GCT.

IX. Irodalomjegyzék

1. A. Constantinou, T. Georgiou, *Eur. Polym. J.* **2016**, *78*, 366-375
2. V. Rosa, P. Woisel, R. Hoogenboom, *Materials Today* **2016**, *19*, 44-55
3. M. Tibbitt, J. Dahlman, R. Langer, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 704-717
4. Q. Zhang, R. Hoogenboom, *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *48*, 122-142
5. Halperin, M. Kröger, F. Winnik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15342-15367
6. P. Schattling, D. Jochum, P. Theato, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 25-36
7. M. Gibson, R. Reilly, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7204-7213
8. V. Aseyev, H. Tenhu, F. Winnik, *Adv. Polym. Sci.* **2011**, *242*, 29-89
9. M. Ward, T. Georgiou, *Polymers* **2011**, *3*, 1215-1242
10. I. Dimitrov, B. Trzebicka, A. Müller, A. Dworak, C. Tsvetanov, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1275-1343
11. S. Aoshima, S. Kanaoka, *Adv. Polym. Sci.* **2008**, *210*, 169-208
12. E. Manek, B. Berke, N. Miklósi, M. Sabján, A. Domján, T. Fukuda, O. Czakkel, K. László, *EXPRESS Polym. Lett.* **2016**, *8*, 710-720
13. E. Manek, A. Domján, J. Madarász, K. László, *Eur. Polym. J.* **2015**, *68*, 657-664
14. S. J. Sigg, F. Seidi, K. Renggli, T. B. Silva, G. Kali, N. Bruns, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1710-1715
15. H. Zhou, Y. Lu, M. Zhang, G. Guerin, I. Manners, M. Winnik, *Macromolecules* **2013**, *49*, 4265-4276
16. Y. Zhang, J. Cai, C. Li, J. Wei, Z. Liu, W. Xue, *J. Mater. Chem. B.* **2016**, *4*, 3733-3749
17. J. Zhou, T. He, J. Wang, *Enzym. Microbiol. Technol.* **2016**, *87-88*, 47-51
18. W. Huang, J. Yang, Y. Xia, X. Wang, X. Xue, H. Yang, G. Wang, B. Jiang, F. Li, S. Komarneni, *Polymers* **2016**, *8*, 183
19. G. Wang, P. Wu, *Langmuir* **2016**, *32*, 3728-3736
20. Y. Wu, H. Yang, Y. Lin, Z. Zheng, X. Ding, *Mater. Lett.* **2016**, *169*, 218-222
21. W. Zheng, L. Chen, G. Yang, B. Sun, X. Wang, B. Jiang, G. Yin, L. Zhang, X. Li, M. Liu, G. Chen, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4927-4937
22. X. Li, Y. F. Gao, M. J. Serpe, *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *36*, 1382-1392
23. N. Xue, X.-P. Qiu, Y. Chen, T. Satoh, T. Kakuchi, F. M. Winnik, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2016**, *54*, 2059-2068

24. W. C. Wooten, R. B. Blanton, H. W. Coover Jr, *J. Polym. Sci.*, **1957**, 25, 403-405
25. M. Heskins, J. E. Guillet, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1968**, 2, 1441-1455
26. T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **1978**, 40, 820-823
27. http://apps.webofknowledge.com/Search.do?product=WOS&SID=X2pDWwT3fcu fR96JuIS&search_mode=GeneralSearch&prID=7bb7e303-a5c5-4d0f-abdb-6096e4796bb9
28. C. Wu, S. Zhou, *Macromolecules* **1995**, 28, 5388-5390.
29. C. Wu, S. Zhou, *Macromolecules* **1995**, 28, 8381-8387.
30. C. Wu, S. Zhou, *Macromolecules* **1997**, 30, 574-576.
31. X. Zhang, B. Tan, C. He, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, 34, 1761-1766.
32. Y. Chen, N. Xiao, M. Fukuoka, K. Yoshida, Q. Duan, T. Kakuchi, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 3608-3616.
33. Y. Aeda, T. Nakamura, I. Ikeda, *Macromolecules*, **2001**, 34, 1391-1399
34. Y. Aeda, T. Nakamura, I. Ikeda, *Macromolecules*, **2001**, 34, 8246-8251
35. Y. Katsumoto, T. Tanaka, H. Sato, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 3429-3435
36. O. Ramon, E. Kasselmann, R. Berkovici, Y. Cohen, Y. Paz, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2001**, 39, 1665-1677
37. Y. Paz, E. Kasselmann, L. Fahoum, I. Portnaya, O. Ramon, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2004**, 42, 33-46
38. K. Durme, G. Assche, B. Mele, *Macromolecules* **2004**, 37, 9596-9605
39. Y. Ding, X. Ye, G. Zhang, *Macromolecules* **2005**, 38, 904-908
40. K. Jain, R. Vedarajan, M. Watanabe, M. Ishikiriya, N. Matsumi, N. Tunable *Polym. Chem.* **2015**, 6, 6819-6825
41. A. Milewska, J. Szlodovszki, R. Rebelo, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2003**, 41, 1219-1233
42. C. H. Alarco'n, S. Pennadam, C. Alexander, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 276-285
43. H. Feil, Y.H. Bae, J. Feijen, S. W. Kim, *Macromolecules*, **1993**, 26, 2496-2500
44. V. Chytrý, K. Ulbrík, *J. Bioact. Compat. Polym.*, **2001**, 16, 427-439
45. S. Furyk, Y. Zhang, D. Ortiz-Acosta, P. Cremer, D. Bergbreiter, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 1492-1501
46. X. Zhou, J. Li, C. Wu, B. Zheng, *Macromol. Rapid. Commun.* **2008**, 29, 1363-1367
47. Z. Tong, F. Zeng, X. Zheng, *Macromolecules*, **1999**, 32, 4488-4490

48. M. Fujita, H. Hiramane, P. Pan, T. Hikima, M. Maeda, *Langmuir*, **2016**, 32, 1148-1154
49. H. Schild, D. Tirrell, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 4352-4356
50. F. Winnik, *Polymer* **1990**, 31, 2125-2134
51. G. Dalkas, K. Pagonis, G. Bokias, *Polymer*, **2006**, 47, 243-248
52. M. Kano, E. Kokufuta, *Langmuir*, **2009**, 25, 8649-8655
53. S. Sun, P. Wu, *Macromolecules*, **2010**, 43, 9501-9510
54. K. Wei, L. Wang, L. Li, S. Zheng, *Polym. Chem.*, **2015**, 6, 256-269
55. M. Khimani, S. Yusa, A. Nagae, R. Enomoto, V. Aswal, E. Kesselman, D. Danino, P. Bahadur, *E. Polym. J.*, **2015**, 69, 96-109
56. L. Hou, P. Wu, *Soft Matter*, **2015**, 11, 2771-2776
57. L. Wang, T. Wu, Z. Zhang, Y. You, *Macromolecules*, **2016**, 49, 362-366
58. X. Qiu, T. Koga, F. Winnik, *Sci. Chin. Chem.*, **2013**, 56, 56-64
59. K. Kobayashi, S. Yamada, K. Nagaoka, *Polym. J.* **2009**, 41, 416-424
60. Y. Kawaguchi, Y. Kojima, M. Osa, T. Yoshizaki, *Polymer J.*, **2008**, 40, 5, 455-459
61. K. Skrabania, J. Kristen, A. Laschewsky, Ö. Akdemir, A. Hoth, J. Lutz, *Langmuir*, **2007**, 23, 84-93
62. A. Housni, R. Narain, *Europ. Polym. J.* **2007**, 43, 4344-4354
63. Y. Xia, N. Burke, H. Stover, *Macromolecules*, **2006**, 39, 2275-2283
64. C. Boutris, E. Chatzi, E. C. Kiparissides, *Polymer*, **1997**, 38, 2567-2570
65. T. Baltes, F. Garret-Flaudy, R. Freitag, *J. Polym. Sci A.*, **1999**, 37, 2977-2989
66. Q. Dong, M. Qian, C. Luo, *J. Polym. Res.*, **2016**, 33, DOI: 10.1007/s10965-016-0923-7
67. Z. Feng, Y. Zhu, C. Ni, *Int. J. Polym. Anal. Char.*, **2012**, 17, 61-71
68. A. Narayanan, S. Chandel, N. Ghosh, P. De, *Anal. Chem.*, **2015**, 87, 9120-9125
69. Y. Katsumoto, N. Kubosaki, N. L. Makinen, D. Varadharajan, H. Tenhu, S. Hietala, *Macromolecules*, **2016**, 49, 986-993
70. A. Simula, V. Nikolaou, A. Anastasaki, F. Alsubaie, G. Nurumbetov, P. Wilson, K. Kempea, D. Haddleton, *Polym. Chem.*, **2015**, 6, 2226-2233
71. M. Constantin, M. Cristea, P. Ascenzi, G. Fundueanu, *Express Polym. Lett.*, **2011**, 5, 839-848
72. Leong, M. Hasan, D. Phillips, Y. Saaka, R. O'Reilly, M. Gibson, *Polym. Chem.*, **2012**, 3, 794-799

73. Phillips, M. Wilde, F. Greco, M. Gibson, *Biomacromolecules*, **2015**, 16, 3256-3264
74. Y. Takei, T. Aoki, K. Sanui, N. Ogata, T. Okano, Y. Sakurait, *Bioconj. Chem.*, **1993**, 4, 42-46
75. Z. Ding, G. Chen, A. Hoffman, *Bioconj. Chem.*, **1996**, 7, 121-125
76. R. Gomes de Azevedo, L. Rebelo, A. Ramos, J. Szydlowski, H. Sousa, J. Klein, *Fluid. Phase. Eg.*, **2001**, 185, 189-198
77. X. Ye, Y. Ding, J. Li, *J. Phys. Sci. B Polym. Phys.* **2010**, 48, 1388-1393
78. G. Ru, Y. Feng, *J. Phys. Sci. B Polym. Phys.* **2011**, 49, 749-755
79. D. Bergberiter, H. Fu, *J. Phys. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, 46, 186-193
80. F. Meersman, J. Wang, Y. Wu, K. Heremans, *Macromolecules* **2005**, 38, 8923-8928
81. F. Zheng, Z. Tong, *Polymer*, **1997**, 38, 5539-5544
82. H. Lai, P. Wu, *Polymer* **2010**, 51, 1404-1412
83. J. Lapworth, P. Hatton, S. Rimmer, *RCS. Adv.* **2013**, 3, 18107-18114
84. Y. Jia, X. Zhu, *Langmuir* **2014**, 30, 11770-11775
85. M. Füllbrandt, R. Klitzing, A. Schönhals, *Soft Matter* **2012**, 8, 12116-12123
86. M. Philipp, R. Alexandrova, U. Müller, M. Ostermeyer, R. Sanctuary, P. Müller-Buschbaum, J. Krüger, *Soft Matter* **2014**, 10, 7297-7305
87. R. Pamies, K. Zhu, A. Kjoniksen, B. Nystrom, *Polym. Bull.*, **2009**, 62, 487-502
88. E. Tiktopulo, V. Uversky, V. Lushchik, S. Klenin, V. Bychkova, O. Ptitsyn, *Macromolecules* **1995**, 28, 7519-7524
89. F. Afroze, E. Nies, H. Berghmans, *J. Mol. Struct.* **2000**, 554, 55-68
90. Y. Yan, L. Huang, Q. Zhang, H. Zhou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132, 41669-41677
91. K. Otake, H. Inomata, M. Konno, S. Saito, *Macromolecules*, **1990**, 23, 283-289
92. F. Winnik, *Macromolecules* **1990**, 23, 233-242
93. A. Gorelov, A. Chesne, K. Dawson, *Physica A.* **1997**, 240, 443-452
94. M. Philipp, U. Müller, R. Aleksandrova, R. Sanctuary, P. Müller-Buschbaum, J. Krüger, *Soft Matter* **2012**, 8, 11387-11395
95. J. Dybal, M. Trchová, P. Schmidt, *Vibr. Spectr.* **2009**, 51, 44-51
96. X. Zheng, Z. Tong, X. Xie, F. Teng, *Polym. J.*, **1998**, 30, 284-288
97. Y. Yang, F. Zeng, Z. Tong, X. Liu, S. Wu, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2001**, 39, 901-907

98. L. Rebelo, Z. Visak, H. Sousa, J. Szydowski, R. Gomes de Azevedo, A. Ramos, V. Najdanovic-Visak, M. Nunes da Ponte, J. Klein, *Macromolecules*, **2002**, 35, 1887-1895
99. Y. Zhang, S. Furyk, D. Bergbreiter, P. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 14505-14510
100. C. Wu, X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 4092-4094
101. K. Kubota, S. Fujishige, I. Ando, *Polym. J.*, **1990**, 22, 15-20
102. S. Fujishige, K. Kubota, I. Ando, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 3311-3313
103. Y. Hu, Y. Xiaohu, C. Rongshi, *J. Phys. Sci. A Polym. Chem.*, **2000**, 38, 1188-1192
104. M. Shibayama, Y. Suetoh, S. Nomura, *Macromolecules*, **1996**, 29, 6966-6968
105. X. Wang, X. Qiu, C. Wu, *Macromolecules*, **1998**, 31, 2972-2976
106. Y. Xia, X. Yin, N. Burke, H. Stöver, *Macromolecules*, **2005**, 38, 5937-5943
107. T. Munk, S. Baldursdottir, S. Hietala, T. Rades, M. Nuopponen, K. Kalliomäki, H. Tenhu, J. Rantanen, C. Strachan, *Polymer*, **2013**, 54, 6947-6953
108. M. Philipp, U. Müller, R. Rioboo, R. Sanctuary, P. Müller-Buschbaum, J. Krüger, *Soft Matter*, **2013**, 9, 9887-9896
109. A. Meier-Koll, V. Pipich, P. Busch, C. Papadakis, P. Muller-Buschbaum, *Langmuir*, **2012**, 28, 8791-8798
110. H. Inomata, Y. Yagi, K. Otake, M. Konno, S. Saito, *Macromolecules*, **1989**, 22, 3494-3495
111. R. Plimmer, D. Hill, A. Whittaker, *Macromolecules* **2006**, 39, 8379-8388
112. C. Hashimoto, A. Nagamoto, T. Maruyama, N. Kariyama, Y. Iriasa, A. Ikehata, Y. Ozaki, *Macromolecules* **2013**, 46, 1041-1053
113. K. Nishi, T. Hiroi, K. Hashimoto, K. Fujii, Y. Han, T. Kim, Y. Katsumoto, M. Shibayama, *Macromolecules* **2013**, 46, 6625-6633
114. H. Schild, *Progr. Polym. Sci.* **1992**, 17, 163-249
115. D. Phillips, M. Gibson, *Chem. Comm.* **2012**, 48, 1054-1056
116. G. Ru, Y. Feng, *J. Phys. Sci. B Polym. Phys.* **2011**, 49, 749-755
117. Y. Maeda, T. Higuchi, I. Ikeda, *Langmuir*, **2000**, 16, 7503-7509
118. S. Lin, K. Chen, L. Run-Chu, *Polymer*, **1999**, 40, 2619-2624
119. B. Sun, Y. Lin, P. Wu, H. Siesler, *Macromolecules*, **2008**, 41, 1512-1520
120. F. Zheng, X. Zeng, Z. Tong, *Polymer*, **1998**, 39, 1249-1251

121. M. Philipp, U. Müller, R. Aleksandrova, R. Sanctuary, P. Müller-Buschbaum, J. Krüger, *Soft Matter*, **2013**, 9, 5034-5041
122. M. Marchetti, S. Prager, E. Cussler, *Macromolecules*, **1990**, 23, 3445-3450
123. H. Cheng, L. Shen, C. Wu, *Macromolecules* **2006**, 39, 2325-2329
124. X. Ding, G. Zhang, *Macromolecules* **2006**, 39, 9654-9657
125. K. Jain, R. Vedarajan, M. Watanabe, M. Ishikiriya, N. Matsumi, N. Tunable *Polym. Chem.* **2015**, 6, 6819-6825
126. A. Constantinou, T. Georgiou, *Polym. Chem.* **2016**, 7, 2045-2056
127. L. Makinen, D. Varadharajan, H. Tenhu, S. Hietala, *Macromolecules* **2016**, 49, 986-993
128. L. Blackman, D. Wright, M. Robin, M. Gibson, R. O'Reilly, *ACS Macro. Lett.* **2015**, 4, 1210-1214
129. C. Kuo, T. Don, S. Hsu, C. Lee, W. Chiu, C. Houng, *Polym. Chem.*, **2016**, 54, 1109-1118
130. C. Kuo, Y. Wang, C. Lee, W. Chiu, *Polym. Chem.*, **2014**, 52, 561-571
131. E. Karjalainen, V. Aseyev, H. Tenhu, *Polym. Chem.*, **2015**, 6, 3074-3082
132. E. Djokpe', W. Vogt, *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, 202, 750-757
133. Y. Ciu, Y. Xu, J. Zhang, Q. Duan, *J. Polym. Res.*, **2016**, 23, DOI 10.1007/s10965-016-0915-7
134. T. Kawaguchi, K. Kobayashi, M. Osa, T. Yoshizaki, *J. Phys. Chem.*, **2009**, 113, 5440-5447
135. Z. Song, K. Wang, C. Gao, S. Wang, W. Zhang, *Macromolecules*, **2016**, 49, 162-171
136. B. Ebeling, S. Eggers, M. Hendrich, A. Nitschke, P. Vana, *Macromolecules*, **2014**, 47, 1462-1469
137. D. Phillips, M. Wilde, F. Greco, M. Gibson, *Biomacromolecules*, **2015**, 16, 3256-3264
138. T. Congdon, P. Shawa, M. Gibson, *Polym. Chem.*, **2015**, 6, 4749-4757
139. T. Swift, J. Lapworth, K. Swindells, L. Swanson, S. Rimmer, *RCS. Adv.* **2016**, 6, 71345-71350
140. Y. Cao, N. Zhao, K. Wu, X. Zhu, *Langmuir* **2009**, 25, 1699-1704
141. J. Scarpa, O. Mueller, I. Klotz, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6024-6030
142. B. Ray, Y. Okamoto, M. Kamigaito, M. Sawamoto, K. Senko, S. Kanaoka, S. Aoshima, *Polym. J.*, **2005**, 37, 234-237

143. Zs. Osváth, B. Iván, *Macromol. Chem. Phys.*, **2016**, DOI: 10.1002/macp.201600470
144. N. Szeleong, M. Hasan, D. Phillips, Y. Saaka, R. O'Reilly, M. Gibson, *Polym. Chem.*, **2012**, 3, 794-799
145. L. Taylor, L. Cerankowski, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1975**, 13, 2251-2258
146. H. Liu, X. Zhu, *Polymer*, **1999**, 40, 6985-6990
147. W. Xue, M. Huglin, T. Jones, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 195-198
148. J. Lowe, B. Chowdhry, J. Parsonage, M. Snowden, *Polymer*, **1998**, 39, 1207-1212
149. P. Hazot, J. Chapel, C. Pichot, A. Elaissari, T. Delair, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2002**, 40, 1808-1817
150. Y. Cao, X. Zhu, J. Luo, H. Liu, *Macromolecules*, **2007**, 40, 6481-6488
151. J. Xu, X. Jiang, S. Liu, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2008**, 46, 60-69
152. D. Lessard, M. Ousalem, X. Zhu, A. Eisenberg, P. Carreau, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **2003**, 41, 1627-1637
153. D. Lessard, M. Ousalem, X. Zhu, *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1870-1874
154. S. Liu, M. Liu, *Appl. Polym. Sci.* **2003**, 90, 3563-3568
155. L. Gan, W. Cai, K. Tam, *Eur. Polym. J.* **2001**, 37, 1773-1778
156. W. Cai, L. Gan, K. Tam, *Colloid. Polym.* **2001**, 279, 793-799
157. D. Xie, X. Ding, G. Zhang, N. Zhao, K. Wu, Y. Cao, X. Zhu, *Macromolecules*, **2009**, 42, 2715-2720
158. H. Inomata, S. Goto, S. Saito, *Macromolecules*, **1990**, 23, 283-289
159. H. Inomata, S. Goto, S. Saito, *Macromolecules*, **1990**, 23, 4887-4888
160. G. Yuan, X. Yin, L. Sun, M. Cui, Z. Yuan, C. Wang, M. Yin, L. Wang, *Appl. Mat. Interf.* **2012**, 4, 950-952
161. M. Netopilik, M. Bohdanecky, V. Chytry, K. Ulbrich, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, 107-111
162. S. Fujishige, K. Kubota, I. Ando, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3311-3313
163. I. Idziak, D. Avoce, D. Lessard, D. Gravel, X. Zhu, *Macromolecules*, **1999**, 32, 1260-1263
164. K. Etika, F. Jochum, P. Theato, J. Grunlan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13598-13599
165. P. Roth, P. Theato, *Chem. Mater*, **2008**, 20, 1614-1621

166. T. Aoki, M. Muramatsu, T. Torii, K. Sanui, N. Ogata, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 3118-3119
167. Y. Seto, T. Aoki, S. Kunugi, *Coll. Polym. Sci.* **2005**, *283*, 1137-1142
168. M. Mertoglu, S. Garnier, A. Laschewsky, K. Skrabania, J. Storsberg, *Polymer*, **2005**, *46*, 7726-7740
169. K. Hushino, M. Taniguchi, T. Kitao, S. Morohashi, T. Sasakura, *Biotechnol. Bioeng.* **1998**, *60*, 568-579
170. Farkas Ferenc: *Műanyagok és a környezet*, Akadémiai kiadó, Budapest, **2000**
171. V. Legaré, P. Cassagnau, *Progr. Polym. Sci.*, **2014**, 1473-1497
172. K. Sinkó, *Materials*, **2010**, 704-740
173. E. Matijevic, *Langmuir*, **1986**, *2*, 12,
174. C. Brinker, S. Mukherjee, *Journal of Materials Science*, **1981**, *16*, 1980
175. S. Sakka, K. Kamiya, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1980**, *42*, 403
176. L. Hench, J. West, *Chem. Rev.*, **1990**, 33-72
177. A. Pomogailo, *Colloid. J.*, **2005**, 658-677
178. E. Dingsoyr, A. Christy, *Prog. Colloid. Polym. Sci.*, **2000**, 67-73
179. T. Manoruas and M. Vamvakaki, *Polym. Chem.*, 2016,
DOI: 10.1039/C6PY01455K (in press)
180. V. Malgras, Y. Kamachi, T. Nakato, Y. Yamauchi, N. Miyamoto, *Nanosci. Nanotechn. Lett.*, 2016, **8**, 355-359
181. A. Constantinou, T. Georgiou, *Eur. Polym. J.* 2016, **78**, 366-375
182. X. Zhou, X. Fan, C. He, *Macromolecules*, 2016, **49**, 4236-4244
183. H. Zou, H. Schlaad, *Polym. Chem.*, 2015, **53**, 1260-1267
184. A. Macon, S. Greasley, R. Becer, J. Jones, *Macromol. Rap. Commun.*, 2015, **36**, 2060-2064
185. E. Ugazio, L. Gastaldi, V. Brunella, D. Scalarone, S. Jadhav, S. Bosso, D. Zonari, G. Berlier, I. Miletto, S. Sapino, *Int. J. Pharm.*, 2016, **511**, 446-454
186. Z. Cao, B. Du, T. Chen, H. Li, J. Xu, Z. Fan, *Langmuir*, 2008, **24**, 5543-5551
187. C. Feng, X. Pang, Y. He, Y. Chen, G. Zhang, Z. Lin, *Polym. Chem.*, 2015, **29**, 5190-5197
188. J. Liu, R. Pelton, A. Hrymak, *J. Coll. Inter. Sci.*, 2000, **227**, 408-411.
189. H. Wei, C. Cheng, C. Chang, W. Chen, S. Cheng, X. Zhang, R. Zhuo, *Langmuir*, 2008, **24**, 4564-4570

190. C. Chang, H. Wei, J. Feng, Z. Wang, X. Wu, D. Wu, S. Cheng, X. Zhang, R. Zhuo, *Macromolecules*, 2009, **42**, 4838-4844
191. C. Chang, H. Wei, Q. Li, B. Yang, N. Chen, J. Zhou, X. Zhang, R. Zhuo, *Polym. Chem.*, 2011, **2**, 923-930
192. H. Wei, R. Ravarian, S. Dehn, S. Perrier, F. Dehghani, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2011, **49**, 1809-1820
193. V. Brunella, S. Jadhav, I. Miletto, G. Berlier, E. Ugazio, S. Sapino, D. Scalarone, *React. Func. Polym.*, 2016, **98**, 31-37
194. B. Du, A. Mei, P. Tao, B. Zhao, Z. Cao, J. Nie, J. Xu, Z. Fan, *J. Phys. Chem.*, 2009, **113**, 10090-10096
195. Z. Cao, T. Chen, X. Guo, X. Zhou, J. Nie, J. Xu, Z. Fan, B. Du, *Chin. J. Polym. Sci.*, 2011, **4**, 439-449
196. A. Alarm, M. Takafuji, H. Ihara, *J. Coll. Inter. Sci.*, 2013, **405**, 109-117
197. L. Yang, F. Pan, X. Zhao, M. Yaseen, F. Padia, P. Coffey, A. Freund, L. Yang, T. Liu, X. Ma, J. Lu, *Langmuir*, 2010, **26**, 17304-17314
198. Z. Cao, B. Du, T. Chen, J. Nie, J. Xu, Z. Fan, *Langmuir*, **2008**, 24, 12771-12778
199. J. Park, Y. Lee, S. Oh, *Macromol. Chem. Phys.*, **2007**, 208, 2419-2427
200. Y. Wang, D. Chen, *J. Coll. Inter. Sci.*, **2012**, 372, 245-251
201. W. Huang, W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 111, 2025-2034
202. S. Huang, J. Shen, N. Li, M. Ye, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 9, DOI: 10.1002/app.41530
203. W. Lee, W. Huang, *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**, 111, 2025,
204. W. Lee, W. Huang, *Polymer Composites*, **2010**, 31, 887
205. W. Lee, W. Huang, Tsai, H. *Polymer Composites*, **2010**, 31, 1712
206. Z. Li, J. Shen, H. Ma, X. Lu, M. Shi, N. Li, M. Ye, *Soft Mat.*, **2012**, 8, 3139-3145
207. K. Cai, F. Jiang, Z. Luo, X. Chen, *Adv. Eng. Mat.*, **2010**, 12, B565-570
208. S. Ziesmer, N. Stock, *Colloid. Polym. Sci.*, **2008**, 286, 831-836
209. J. Cai, J. Guo, M. Ji, W. Yang, C. Wang, S. Fu, *Colloid. Polym. Sci.*, **2007**, 285, 1607-1615
210. M. Rahman, Y. Nahar, W. Ullah, A. Elaissari, H. Ahmad, *J. Polym. Res.*, **2015**, 22, DOI: 10.1007/s10965-015-0673-y

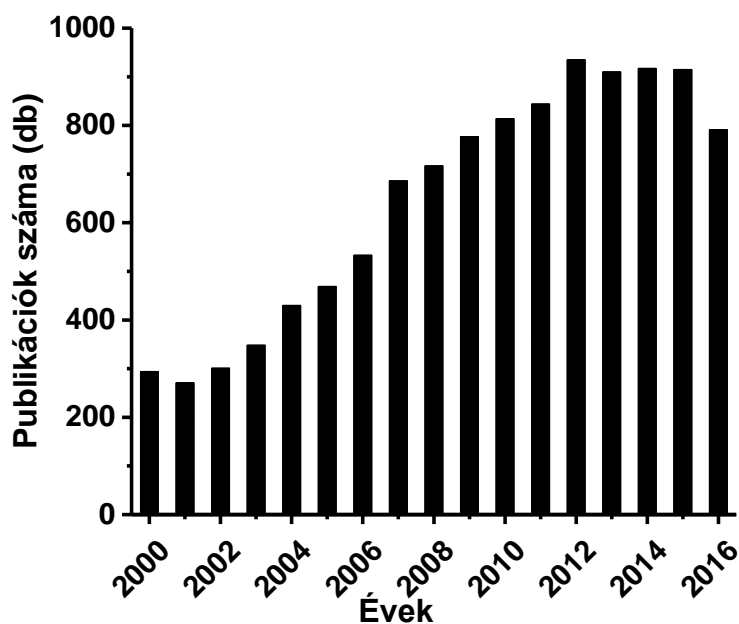
211. L. Chen, Z. Peng, Z. Zeng, Y. She, J. Wei, Y. Chen, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2014**, 52, 2202-2216
212. T. Bohanon, G. Elender, W. Knoll, P. Köberle, J. Lee, A. Offenhausser, H. Ringsdorf, E. Sackmann, J. Simon, G. Tovar, F. Winnik, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.* **1996**, 8, 19-39
213. T. Saitoh, A. Sekino, M. Hiraide, *Anal. Chim. Act.* **2005**, 536, 179-182
214. C. Park, Y. Lee, C. Oh, S. Oh, *J. Indust. Eng. Chem.* **2010**, 16, 32-38
215. W. Huang, H. Tsai, W. Lee, *Polym. Comp.* **2010**, 10, 1712-1721
216. L. Chen, L. Li, W. Liu, Y. Yang, X. Liu, *J. Mat. Res.* **2014**, 10, 1153-1161
217. J. Cejaková, J. Hanus, F. Stepánek, *J. Coll. Inter. Sci.* **2010**, 346, 352-360
218. C. Guo, B. Wang, J. Shan, *Chin. J. Chem.* **2015**, 2, 225-234
219. F. Chu, F. Polzer, N. Severin, Y. Lu, A. Ott, J. Rabe, M. Ballauff, *Coll. Polym. Sci.* **2014**, 292, 1785-1793
220. Z. Xing, C. Wang, J. Yan, L. Zhang, L. Li, L. Zha, *Coll. Polym. Sci.* **2010**, 288, 1723-1729
221. C. Coutinho, S. Mudhivarthi, A. Kumar, V. Gupta, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 255, 3090-3096
222. M. Karg, I. Santos, L. Liz-Marzán, T. Hellweg, *Chem. Phys. Chem.* **2006**, 7, 2298-2301
223. G. Liu, C. Zhu, J. Xu, Y. Xin, T. Yang, J. Li, L. Shi, Z. Guo, W. Liu, *Coll. Surf. B: Bioint.* **2013**, 111, 7-14
224. B. Peng, Y. Chen, *Macromol. Rap. Commun.* **2013**, 34, 1169-1173
225. Z. Li, T. Chen, J. Nie, J. Xu, Z. Fan, B. Du, *Mat. Chem. Phys.* **2013**, 138, 650-657
226. J. Ramos, R. Alvarez, J. Forcada, *Soft. Mat.* **2013**, 9, 8415-8419
227. Z. Cao, B. Du, T. Chen, J. Nie, J. Xu, Z. Fan, *Langmuir*, **2008**, 24, 127771-12778
228. T. Chen, Z. Cao, X. Gou, J. Nie, J. Xu, Z. Fan, B. Du, *Polymer*, **2011**, 52, 172-179
229. C. Chang, H. Wei, J. Feng, Z. Wang, X. Wu, D. Wu, S. Cheng, X. Zhang, R. Zhuo, *Macromolecules*, **2009**, 42, 4838-4844
230. C. Chang, H. Wei, Q. Li, B. Yang, N. Chen, J. Zhou, X. Zhang, R. Zhou, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 923-930
231. B. Peng, Y. Liu, Y. Shi, Z. Li, Y. Chen, *Soft. Mat.* **2012**, 8, 12002-12008

232. L. Klouda, A. Mikos, *Europ. J. Pharm. Biopharm.*, **2008**, 68, 34-45
233. X. Huang, T. Lowe, *Biomacromolecules*, **2005**, 6, 2131-2139
234. S. Ashraf, H. Park, H. Park, S. Lee, *Macromol. Res.*, **2016**, 24, 297-304
235. L. Klouda, *Europ. J. Pharm. Biopharm.*, **2015**, 97, 338-349
236. Y. Qiu, K. Park, *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, **2012**, 64, 49-60
237. M. Motornov, Y. Roiter, I. Tokarev, S. Minko, *Progr. Polym. Sci.*, **2010**, 35, 174-211
238. D. Schmaljohann, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2006**, 58, 1655-1670
239. G. Li, X. Yang, B. Wang, J. Wang, X. Yang, *Polymer*, **2008**, 49, 3436-3443
240. G. Fundueanu, M. Constantin, P. Ascenzi, *Biomaterials*, **2008**, 29, 2767-2775
241. D. Johns, C. Lorimer, G. Andrews, C. McCoy, S. Gorman, *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, 62, 990-999
242. H. Tokuyama, Y. Kato, *Coll. Surf. Sci. B: Biointerfaces*, **2008**, 67, 92-98
243. J. Varghese, Y. Ismail, C. Lee, K. Shin, M. Shin, S. Kim, I. So, S. Kim, *Sens. Actuat. B: Chem.*, **2008**, 135, 336-341
244. W. Liu, B. Zhang, W. Lu, X. Li, D. Zhu, K. Yao, Q. Whang, C. Zhao, C. Wang, *Biomaterials*, **2004**, 25, 3005-3012
245. J. Hu, H. Li, G. Williams, H. Yang, L. Tao, L. Zhu, *J. Pharm. Sci.*, **2016**, 105, 1104-1112
246. X. Zhang, D. Wu, C. Chu, *Biomaterials*, **2004**, 25, 4719-4730
247. H. Yang, W. Kao, *Pharm. Res.*, **2006**, 23, 205-214
248. S. Ohya, T. Matsuda, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **2005**, 16, 809-827
249. T. Stover, Y. S. Kim, T. L. Lowe, M. Kester, *Biomaterials*, **2008**, 29, 359-369
250. Y. Liu, Y. H. Shao, J. Lü, *Biomaterials*, **2006**, 27, 4016-4024
251. L. Janovák, J. Varga, L. Kemény, *Colloid Polym Sci.*, **2008**, 286, 1575-1585
252. X. Yin, A. S. Hoffmann, P. S. Stayton, *Biomacromolecules*, **2006**, 7, 1381-1385
253. Y. Danyuo, S. Dozie-Nwachukwu, J. Obayemi, C. Ani, O. Odusanya, Y. Oni, N. Anuku, K. Malatesta, W. Soboyejo, *Mat. Sci. Eng. C*, **2016**, 59, 19-29
254. A. Álvarez-Bautista, E. Mendizábal, C. Duarte, I. Katime, *Mol. Gen. Med.*, **2015**, 9, 1-5
255. J. Kost, J. Wolfrum, R. Langer, *J. Biomed. Mater. Res.*, **1987**, 21, 1367-1373
256. V. Paoli, S. H. Lacerda, L. Spinu, B. Ingber, z. Rosenzweig, N. Rosenzweig, *Langmuir*, **2006**, 22, 5894-5899
257. N. Satarkar, J. Hilt, *J. Controlled Release*, **2008**, 130, 246-251

258. G. Kim, Y. Li, Y. Chu, S. Cheng, R. Zhou, X. Zhang, *Europ. Polym. J.*, **2008**, 44, 2761-2767
259. O. Yassine, E. Li, A. Alfadhel, A. Zaher, M. Kavaldzhiev, S. Thoroddsen, J. Kosel, *Int. J. Polym. Sci.*, **2016**, DOI: 10.1155/2016/1219469
260. M. Zrínyi, G. Filipcsei, J. Gács, Cs. Simon, A. Szilágyi, Termikus hatásra fényáteresztést változtató tejüveg, Lajstromszám: P0401071, Magyar Szabadalom (2004)
261. M. Zrínyi, A. Szilágyi, G. Filipcsei, J. Fehér, J. Szalma, G. Móczár, *Polymers for Advanced Technologies*, **2001**, 12, 501
262. A. Szilágyi, T. Gyenes, G. Filipcsei, M. Zrínyi, *Macromolecul. Symp.*, **2005**, 227, 357-366
263. M. Islam, A. Ahiabu, X. Li, M. Serpe, *Sensors*, **2014**, 14, 8984-8995
264. D. Han, Q. Zhang, M. Serpe, *Nanoscale*, **2015**, 7, 2784-2789
265. S. Maji, B. Cesur, Z. Zhang, B. Geest, R. Hoogenboom, *Polym. Chem.*, **2016**, 7, 1705-1710
266. H. Kanazawa, K. Yamamoto, Y. Kashiwase, Y. Mathushima, N. Takai, A. Kikuchi, 267. Y. Sakurai, T. Okano, *J. Pharm. Biomedical Anal.*, **1997**, 15, 1545-1550
268. R. Dai, X. Zahng, N. Hu, Y. Liu, Y. Deng, *Electrophoresis*, **2009**, 30, 616-617
269. Y. Ma, H. Liu, a. Wei, J. Qin, S. Zhang, W. Zahng, L. Bai, *J. Chromatogr. Sci.*, **2016**, doi: 10.1093/chromsci/bmw129
270. J. Virtanen, H. Tenhu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2001**, 39, 3716-3725
271. V. Torma, H. Peterlik, U. Bauer, W. Rupp, N. Hüsing, S. Bernstorff, M. Steinhart, G. Goerigk, U. Schubert, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 3146-3153
272. R. Korsmeyer, R. Gurny, E. Doelker, P. Buri, N. Peppas, *Int. J. Pharm.* **1983**, 15, 25-35
273. Zs. Osváth, T. Tóth, B. Iván, *Polymer*, **2017**, 108, 395-399
274. M. Gasztych, J. Valh, V. Kokol, A. Szumny, A. Gola, W. Musial, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2016**, 79, 466
275. Z. Yang, X. Liu, X. Xu, S. Chen, X. Zhu, Y. Du, F. Li, *Mater. Chem. Phys.* **2016**, 179, 65
276. F. Zhang, W. Wu, X. Zhang, X. Meng, G. Tong, Y. Deng, *Cellulose* **2016**, 23, 415
277. X. Li, D. Zhi, J. Hu, S. Xu, H. Liu, Y. Hu, *Drug. Deliv.* **2013**, 20, 69

278. W. Lee, W. Yuan, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 84, 2523

X. Függelék



F1. ábra: PNIPAAm-mal kapcsolatos publikációk száma 2000-2016 között, a Web of Knowledge alapján

F1. táblázat: A PNIPAAm homopolimer vízben mért CST értékeinek összefoglalása különböző mérési módszerek és paraméterek függvényében

(n.m. = nincs megadva)

CST (min.) (°C)	CST (max.) (°C)	Koncentráció (wt%)	Mérési módszerek, Körülmények	Megjegyzések	Referenciák
32,5	48	1-5	dielektromos spektroszkópia, 0,1-0,5 °C/min		122
28	32	0,2	DLS, 1 °C/min, 632 nm	CST nő az M_n -el	100
33,5	n.m.	0,05-0,02	DLS, 488 nm	várakozás mérés előtt	101
35	n.m.	3	DLS, He-Ne (534 nm)		98
32,5	35	1-17	DLS, He-Ne (534 nm)	CST függ a koncentrációtól	99
31,8	34	0,5; 7,1; 12	DLS, He-Ne (534 nm), 2 °C/h	CST csökken az M_n -el és a koncentrációval	96
33,3	n.m.	2,16	DLS, He-Ne (534 nm), 2 °C/h	CST független a sóhatástól	97
31	33	10-60	DSC		39
32,4	n.m.	0,04	DSC		108
32	34	1-65	DSC, 1; 3; 10 °C/min	fűtési sebesség és koncentráció CST hatás,	25

				ciklusszám nincs hatással a CST-re	
33	35	kb.0-32	DSC, 0,083 °C/min		18
31	32,3	0,1	DSC, 0,08; 0,5; 1; 1,5 °C/min	felfűtés hatás	106
32,3	34	0,1	DSC, 1 °C/min és 0,08-1,5 °C/min	CST függ az M _n -től és a felfűtéstől	41
34,2	n.m.	0,08	DSC, 1; 0,5; 0,125; 0,064 °C/min	CST független az M _n -től	104
32,3	n.m.	7	DSC, 10 °C/min		102
33	n.m.	40	DSC, 15 °C/min		107
32	n.m.	40	DSC, 3 °C/min		105
33	n.m.	2	DSC, 5 °C/min		103
34,9	n.m.	2,0	IR	CST sóhatásfüggés	77
33	n.m.	16,7	IR		109
35	n.m.	16,7	IR		110
36	n.m.	n.m.	IR		111
32,5	n.m.	20	IR		112
32	n.m.	1,0	IR	PNIPAAm és PDEAAm összehasonlítása	113
33	n.m.	n.m.	IR		114
32	n.m.	n.m.	IR		115
31	n.m.	nagyon híg	LLS, n.m.		38
34,5	n.m.	3,0	LS (acustik, Hz)		95
33,4	n.m.	10,0	LS (Hz), 532 nm, 2 °C/h		94
26,5	34	0,8	LS, 1°C/min	CST független az M _n -től és függ a koncentrációtól	89
31,8	32,5	4,4; 5,9; 7,3	LS, 488 nm		91
31,5	n.m.	12,3	LS, 488 nm	CST független az M _n -től	92
25,5	32,5	1,0	LS, n.m.	CST függ a sóhatástól	90
32	n.m.	0,0025	LS, n.m.	2 óra várakozás mérés előtt	93
30	33,2	n.m.	NMR	CST független az M _n -től, végcsoportthatás	79
34	n.m.	0,01	NMR		119
32	n.m.	n.m.	NMR, 500 Hz		120
33,2	n.m.	10,0	refraktometria, 589 nm		121
33	n.m.	n.m.	SAXS		117
32,5	n.m.	0,005-1	turbidimetria, 1 °C/min, 400-800 nm	CST független a koncentrációtól	88
32	45	0,05-5	turbiditás, 2 °C/min, 654 nm	CST függ a konc.-tól. és csökken az M _n -el	87
36,3	n.m.	0,1	Vis, 500 nm, DSC 0,1 °C/min	50% transzmittancia	84

34	n.m.	0,2	Vis, 0,5 °C/min	50% transzmittancia	85
33,2	37,5	0,1-1	UV-Vis, 380 nm	CST függ a konc-tól és független az M _n -től	62
32	n.m.	n.m.	Vis, 400 nm, 2 °C/min		70
32,5	n.m.	0,005-1	Vis, 480 nm, 0,2- 1 °C/h		50
32,6	40,1	0,01-10	Vis, 500 nm		68
32	n.m.	1	Vis, 500 nm	CST független az M _n -től	75
33,2	33,8	0,25	Vis, 500 nm	CST független az M _n -től és a -COOH végcsoporttól	76
29	43	1,0	Vis, 500 nm 0,2 °C/min, DSC 1 °C/min	CST csökken az M _n -el, végcsoportthatás	80
32,2	35,7	0,04	Vis, 500 nm, 0,5 °C/min	CST független az M _n -től	49
32	n.m.	10	Vis, 500 nm, 0,5 °C/min		53
32	n.m.	3,0	Vis, 500 nm, 0,5 °C/min		57
30	33	0,05	Vis, 500 nm, 0,5 °C/min	50% és 90% transzmittancia	58
31,9	70,4	1,0	Vis, 500 nm, 0,2 °C/min	CST csökken az M _n -el, végcsoport hatás 50%; 90% transzmittancia	63
30	n.m.	1,0	Vis, 500 nm, 0,5 °C/min, 50%LCST	CST csökken az M _n -el, sóhatás	65
36	61	2,0	Vis, 500 nm, 1 °C/min	50% transzmittancia, Ru komplex, nem homopolimer	32
31,1	n.m.	1	Vis, 500 nm, 1 °C/min	CST függ a takticitástól	74
30,5	n.m.	0,033 - 1	Vis, 500 nm, 1 °C/min	CST független az M _n -től és a koncentrációtól	37
31	n.m.	1	Vis, 500 nm, 1 °C/min	CST független az M _n -től és a koncentrációtól	81
32	45	9	Vis, 500 nm, 0,003-5 °C/h	fűtési sebesség hatás, 60% transzmittanciáig mérték	64
34	n.m.	1,0	Vis, 500 nm, 0,5 °C/min		51
30	n.m.	0,002	Vis, 500 nm, 90%LCST		52
32	n.m.	0,02	Vis, 550 nm		54
24	32	0,2	Vis, 550 nm		86
31	n.m.	n.m.	Vis, 563 nm, 0,5 °C/min	50% transzmittancia, végcsoportthatás	40
33	n.m.	n.m.	Vis, 600 nm, 15 °C/min		82
24	33	0,1-8	Vis, 650 nm	50% transzmittancia	69
30,5	32,5	0,5-10	Vis, 650 nm, 1,5 °C/h	90% transzmittancia	59
30,5	32,5	0,5-10	Vis, 650 nm, 1,5 °C/h	90% transzmittancia	60
30	n.m.	5,0	Vis, 650 nm, 0,5 °C/min	50% transzmittancia, végcsoportthatás, keverék	66

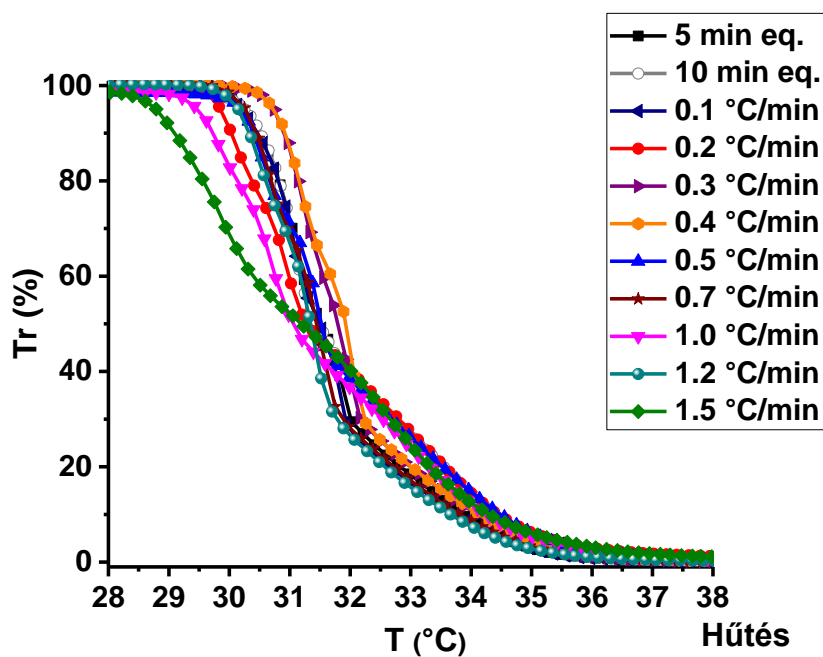
				oldószerek	
41,5	n.m.	0,1	Vis, 650 nm, 1 °C/min		71
35	n.m.	0,1	Vis, 670 nm, 1 °C/min	50% transzmittancia	61
35	n.m.	0,1	Vis, 700 nm, 1 °C/min	savas végcsoport	55
32	62,3	0,1-0,5	Vis, abszorbancia	CST függ az M _n -től és a koncentrációtól	83
34	n.m.	0,02	Vis, n.a.		56
31,6	32,8	1,0	Vis, n.m.	CST nő az M _n -el	67
32	n.m.	0,1-1	Vis, n.m.	CST független a koncentrációtól	32
35	38	0,3	Vis, n.m. 1 °C/min	CST nő az with M _n -el és a koncentrációval	137
31,8	32,5	1,0	Vis, n.m., 0,1 -5 °C/min	fűtési sebesség és sóhatás	36
33	39	0,1-17	viszkozitás	CST függ a viszkozitástól	78
32,3	n.m.	0,065	viszkozitás		117
33	n.m.	1,22	viszkozitás		118
31	n.m.	2,0	vizuális vizsg.		26
31,1	58,7	4,6-24,1	vizuális vizsg. 0,5 °C/min		45
30,2	30,8	1,0	vizuális vizsg.	CST független az M _n -től és a koncentrációtól	46
28,5	31,2	1-70	vizuális vizsg. 0,5 °C/min	CST függ a koncentrációtól	47
30,5	33	0,58-70	vizuális vizsg.	CST függ az M _n -től és a koncentrációtól	48

F2. táblázat: A PNIPAAm homopolimer vízben UV-Vis spektroszkópiával mért Tr-T és A-T görbéi kiértékelési módszereinek összefoglalása

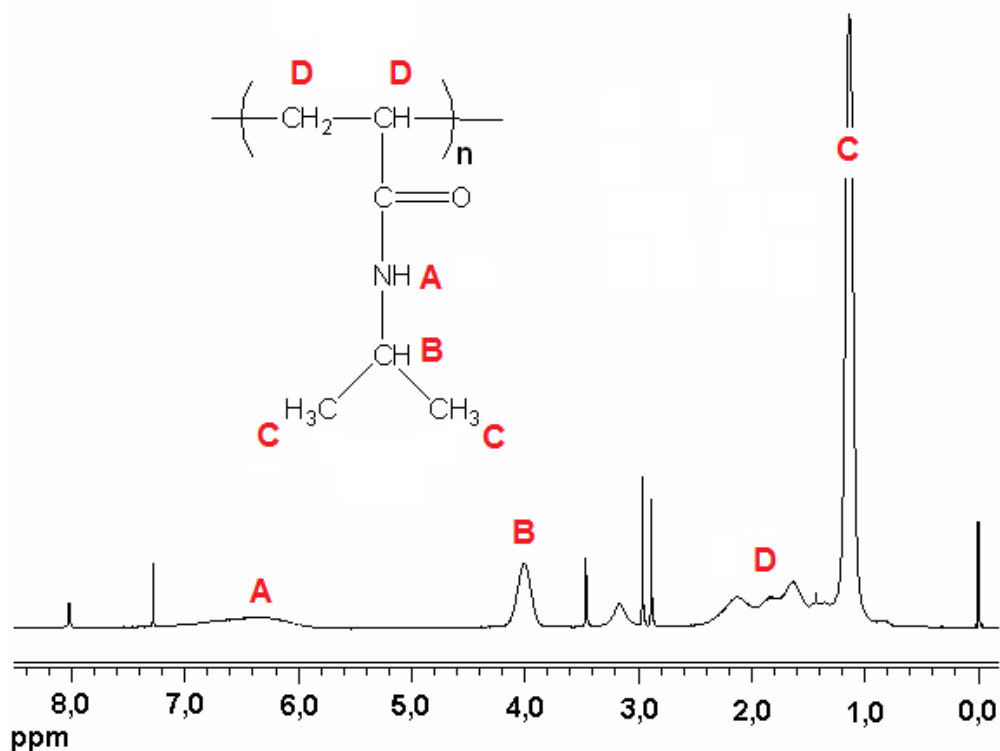
Módszer	Kísérleti körülmények			Megjegyzések	Referenciák
	Koncentráció (wt%)	Fűtési sebesség (°C/min)	Hullámhossz (nm)		
Kezdő transzmittancia csökkenés	0,04	0,5	500		49
	0,005-1	0,2 or 1	480		50
	0,5-7,1	0,033	n.m.		96
	0,01-0,9	1	n.m.		89
	2,16	n.m.	n.m.		97
	0,3-5,5	n.m.	534		98
	0,001	5	n.m.		51
	0,002	n.m.	500		52
	1	0,2	654		87
	10	0,5	500		53
	0,02	n.m.	550		54
	0,5	1	700		55

	0,02	0,4; 2 min waiting	500		56
	0,3	0,5	500		57
	3	n.m.	480		129
	0,2	5	480		130
	1	1	600		131
	0,05-1	0,5 or 1	670		132
90% transzmittancia	0,05	0,2	500	lásd. 50%	58
	4,91	0,025	650		59
	0,5-10	0,025	650		60
	0,3	1	670		61
	0,1-1	0,5	380		62
	1	0,2	500	lásd. 50%	63
	0,5	0,02-5	500		64
	0,2	0,1	n.m.		133
	4,91	0,025	650		134
50% transzmittancia	0,05	0,2	500	lásd. 90%	58
	1	0,2	500	lásd. 90%	63
	n.a.	n.m.	563		40
	1	0,5	500	lásd. infl.	65
	0,5	0,5	650		66
	n.a.	n.m.	563		40
	0,2	1	n.m.		32
	1	n.m.	n.m.		67
	0,1	n.m.	500		68
	0,1-8	0,2	650		69
Inflexiós pont	1	0,5	500	lásd. 50%	65
	1	1	650	lásd. n50%	128
50% normált transzmittancia	0,1	1	500		32
	0,2	1	500		135
	1	1	650	lásd. infl.	128
	0,2-2	1	500		136
10% transzmittancia	0,5	2	400		70
Kezdő abszorbania növekedés	0,1	1	650		71
0,5-ös abszorbania	0,25-10	0,02	450		72
0,5-ös normált abszorbania	0,3	1	n.m.		73
	0,1-0,5	1	550		83
	0,56	1	650		138
	1	2	650		126
1 %-ra normalizált abszorbania	0,1	1	500		139
	0,1	1	500		140

Vizuális megfigyelés	1	n.m.	n.m.		141
	2	n.m.	n.m.		26
	4,6-24	0,5	n.m.		45
	1	n.m.	n.m.		46
	1-70	0,5	n.m.		47
	0,58-70	n.m.	n.m.		48
Nincs megadva	0,05	1	500		142
	1	1	500		74



F2. ábra: Különböző koncentrációjú PNIPAAm oldat transzmittancia-hőmérséklet görbéi hűtés közben (hűtési sebesség: 0,2 °C/min 5 perces várakozási idővel, hullámhossz: 488 nm, ciklusszám: 2)



F3. ábra: A PNIPAAm homopolimer szerkezetének azonosítása $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiával

F3. táblázat: PNIPAAm polimer szintéziséhez felhasznált anyagok, és pontos bemérésük

Minta név	Összetétel	NIPAAm (g)	AIBN (g)	Kitermelés (%)
PNIPAAm	PNIPAAm	2,0014	0,0291	79,1

F4. táblázat: P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimerek szintéziséhez felhasznált anyagok, és pontos bemérésük

Minta név	Összetétel	NIPAAm (g)	TMSPMA (ml)	Monomer arány	AIBN (g)	Kitermelés (%)
PNIPAAm	PNIPAAm	5,0026	-	-	0,1438	74,3
11.1_CO	P(NIPAAm- <i>ko</i> -TMSPMA)	1,9667	0,840	5:1	0,0574	68,2
7.3_CO	P(NIPAAm- <i>ko</i> -TMSPMA)	1,9884	0,420	10:1	0,0576	72,6
5.3_CO	P(NIPAAm- <i>ko</i> -TMSPMA)	0,7064	0,100	15:1	0,0207	73,3
3.7_CO	P(NIPAAm- <i>ko</i> -TMSPMA)	1,9969	0,168	25:1	0,0579	80,9
2.0_CO	P(NIPAAm- <i>ko</i> -TMSPMA)	1,9908	0,084	50:1	0,0577	82,3
1.2_CO	P(NIPAAm- <i>ko</i> -TMSPMA)	2,0013	0,042	100:1	0,0580	78,9

F5. táblázat: P(NIPAAm-ko-TMSPMA) tartalmú hibrid gélek szintéziséhez felhasznált anyagok és pontos bemérésük

Minta név	Összetétel	P(NIPAAm-ko-TMSPMA) (g)	TEOS (ml)	Etanol (ml)	Víz (ml)	Gélhányad (%)
11.1_G	P(NIPAAm-ko-TMSPMA)	0,1978	-	2	1	89,7
7.3_G	P(NIPAAm-ko-TMSPMA)	0,1998	-	2	1	91,1
5.3_G	P(NIPAAm-ko-TMSPMA)	0,2001	-	2	1	93,4
3.7_G	P(NIPAAm-ko-TMSPMA)	0,1995	-	2	1	91,3
2.0_G	P(NIPAAm-ko-TMSPMA)	0,2012	-	2	1	93,7
1.2_G	P(NIPAAm-ko-TMSPMA)	0,2007	-	2	1	88,9
11.1_G_TEOS	P(NIPAAm-ko-TMSPMA), TEOS	0,1980	0,1999	2	1	79,8
7.3_G_TEOS	P(NIPAAm-ko-TMSPMA), TEOS	0,1988	0,2000	2	1	83,7
5.3_G_TEOS	P(NIPAAm-ko-TMSPMA), TEOS	0,1983	0,1986	2	1	85,9
3.7_G_TEOS	P(NIPAAm-ko-TMSPMA), TEOS	0,1996	0,1985	2	1	82,6
2.0_G_TEOS	P(NIPAAm-ko-TMSPMA), TEOS	0,1981	0,1999	2	1	87,4
1.2_G_TEOS	P(NIPAAm-ko-TMSPMA), TEOS	0,2003	0,1991	2	1	84,6

F6. táblázat: A PNIPAAm vizes oldatának T_{CP} és T_{CL} értékei, valamint a hiszterézis nagysága (X_H) különböző fűtési-hűtési sebességeket alkalmazva (koncentráció: 0,1 wt%, hullámhossz: 488 nm, ciklusszám: 2)

Fűtési sebesség (°C/min)	T_{CP} (infl.) fűtés (°C)	T_{CL} (infl.) hűtés (°C)	X_H (°C)
10 min eq.	34,3	31,0	3,3
5 min eq.	34,3	31,6	2,7
0,1	34,4	31,1	3,3
0,2	34,5	31,0	3,5
0,3	34,6	31,1	3,5
0,4	34,7	32,1	2,6
0,5	34,7	31,8	2,9
0,7	34,9	31,5	3,4
1,0	35,3	30,7	4,6
1,2	35,4	31,3	4,1
1,5	35,8	30,0	5,8

F7. táblázat: A PNIPAAm vizes oldatának T_{CP} és T_{CL} értékei, valamint a hiszterézis nagysága (X_H) különböző koncentrációkban (fűtési-hűtési sebesség: $0,2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 5 min. várakozási idővel, hullámhossz: 488 nm)

c (wt%)	ciklus (n)	T_{CP} (infl.) fűtés ($^\circ\text{C}$)	T_{CL} (infl.) hűtés ($^\circ\text{C}$)	X_H ($^\circ\text{C}$)
0,01	2	36,3	31	5,3
0,02	2	35,7	31,1	4,6
0,03	2	35,1	31,2	3,9
0,04	2	34,9	31,2	3,7
0,05	2	34,5	30,2	4,3
0,075	2	34,2	31	3,2
0,10	2	34,3	31,1	3,3
0,25	2	33,6	30,9	2,7
0,50	2	32,9	30	2,9
0,75	2	32,7	30,1	2,6
1,00	2	32,2	30,2	2
3,00	1	31,4	30,3	1,1
5,00	1	30,8	30	0,8
10,00	1	30,6	27,7	2,9
15,00	1	30,4	24,5	5,9
19,50	1	30,5	23,5	7

F8. táblázat: A PNIPAAm vizes oldatának T_{CP} és T_{CL} értékei, valamint a hiszterézis nagysága (X_H) különböző hullámhosszokon (koncentráció: 0,1 wt%, fűtési-hűtési sebesség: $0,2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 5 min. várakozási idővel, ciklusszám: 2)

λ (nm)	T_{CP} (infl.) fűtés ($^\circ\text{C}$)	T_{CL} (infl.) hűtés ($^\circ\text{C}$)	X_H ($^\circ\text{C}$)
400	34,1	31,1	3,0
488	34,3	31,1	3,3
500	34,3	31,1	3,2
600	34,5	31,1	3,4
700	34,8	31,1	3,7
800	34,9	31,1	3,8

F9. táblázat: A PNIPAAm vizes oldatának T_{CP} és T_{CL} értékei, valamint a hiszterézis nagysága (X_H) különböző ciklusokban (koncentráció: 0,1 wt%, fűtési-hűtési sebesség: 0,2 °C/min 5 min. várakozási idővel, hullámhossz: 488 nm)

ciklus (n)	T_{CP} (infl.) fűtés (°C)	T_{CL} (infl.) hűtés (°C)	X_H (°C)
1	34,3	31,1	3,2
2	34,3	31,0	3,3
3	34,2	31,1	3,2
4	34,2	31,0	3,2
5	34,2	31,0	3,2
6	34,2	31,0	3,2
7	34,1	31,0	3,1

F10. táblázat: A PNIPAAm vizes és nehézvizes oldatának T_{CP} és T_{CL} értékei, valamint a hiszterézis nagysága (X_H) (koncentráció: 0,1 wt%, fűtési-hűtési sebesség: 0,2 °C/min 5 min. várakozási idővel, hullámhossz: 488 nm, ciklusszám: 1)

T_{CP} (infl.) fűtés (°C)	T_{CL} (infl.) hűtés (°C)	X_H (°C)	Oldószer
34,3	31,1	3,2	H ₂ O
35,1	31,0	4,1	D ₂ O

F11. táblázat: Az 1.2_CO P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimer vizes oldatának T_{CP} és T_{CL} értékei, valamint a hiszterézis nagysága (X_H) különböző koncentrációkban

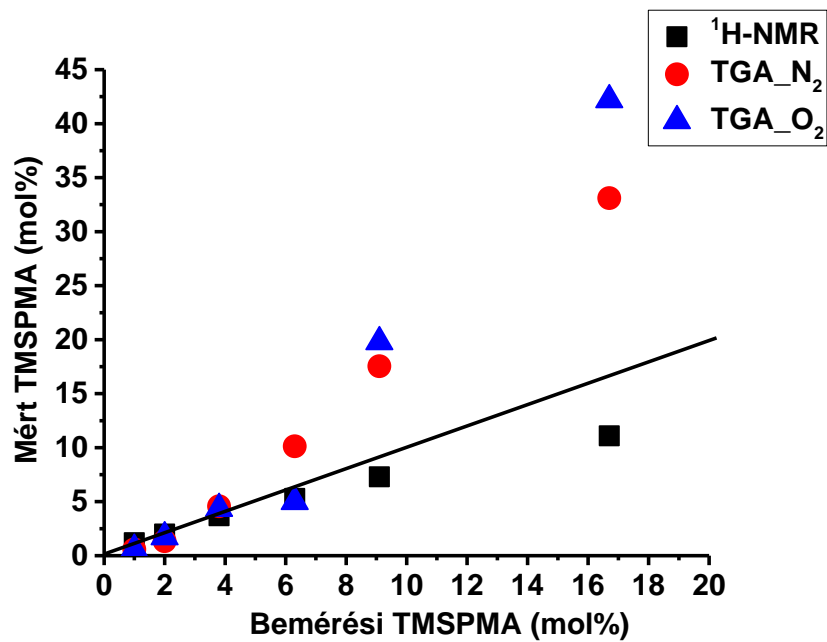
Minta név	c (wt%)	λ (nm)	Fűtési sebesség (°C/min)	ciklus (n)	T_{CP} (infl.) fűtés (°C)	T_{CL} (infl.) hűtés (°C)	X_H (°C)
1.2_CO	0,05	488	5 min eq.	1	33,5	32,2	1,3
1.2_CO	0,10	488	5 min eq.	1	33,2	31,8	1,4
1.2_CO	0,50	488	5 min eq.	1	33,2	31,9	1,3
1.2_CO	1,00	488	5 min eq.	1	32,2	30,9	1,3
1.2_CO	2,00	488	5 min eq.	1	31,6	30,4	1,2

F12. táblázat: Az 1.2_CO P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimer vizes oldatának T_{CP} és T_{CL} értékei, valamint a hiszterézis nagysága (X_H) értékei különböző hullámhosszokon

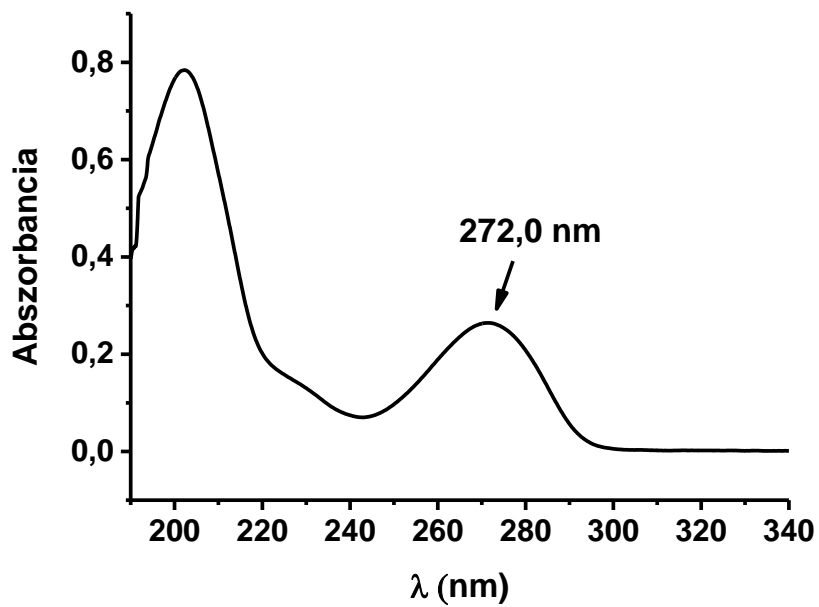
Minta név	c (wt%)	λ (nm)	Fűtési sebesség (°C/min)	ciklus (n)	T_{CP} (infl.) fűtés (°C)	T_{CL} (infl.) hűtés (°C)	X_H (°C)
1.2_CO	0,1	400	5 min eq.	1	32,9	31,8	1,1
1.2_CO	0,1	488	5 min eq.	1	33,2	31,8	1,4
1.2_CO	0,1	500	5 min eq.	1	33,2	31,9	1,3
1.2_CO	0,1	600	5 min eq.	1	33,2	32,0	1,2
1.2_CO	0,1	700	5 min eq.	1	33,4	32,0	1,4
1.2_CO	0,1	800	5 min eq.	1	33,4	32,0	1,4

F13. táblázat: A P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) kopolimerek vizes oldatának T_{CP} és T_{CL} értékei, valamint a hiszterézis nagysága (X_H)

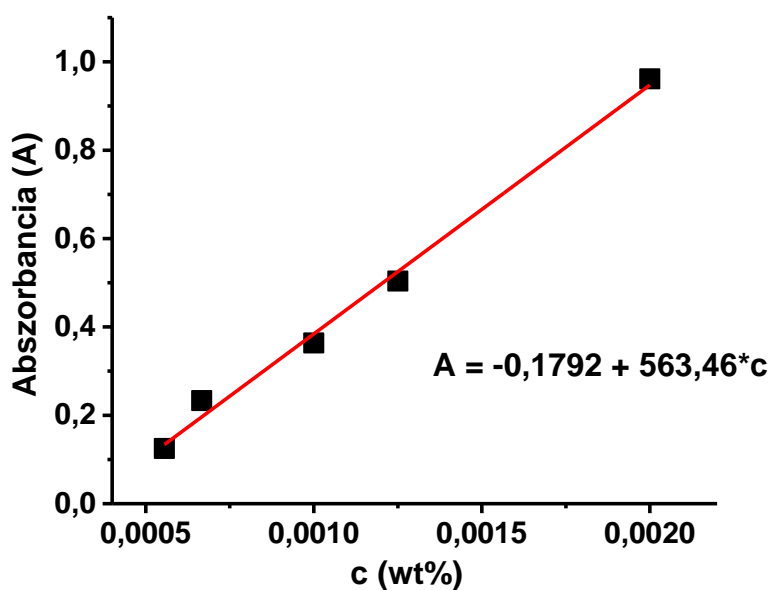
Minta név	c (wt%)	λ (nm)	Fűtési sebesség (°C/min)	ciklus (n)	T_{CP} (infl.) fűtés (°C)	T_{CL} (infl.) hűtés (°C)	X_H (°C)
PNIPAAm	0,1	488	5 min eq.	1	34.3	31.1	3.4
11.1_CO	0,1	488	5 min eq.	1	23.4	18.1	5.3
7.3_CO	0,1	488	5 min eq.	1	26.7	26.3	0.4
5.3_CO	0,1	488	5 min eq.	1	28.1	26.8	1.3
3.7_CO	0,1	488	5 min eq.	1	31.3	31.7	-0.4
2.0_CO	0,1	488	5 min eq.	1	33.0	31.9	1.1
1.2_CO	0,1	488	5 min eq.	1	33.2	31.8	1.4



F4. ábra: Az ¹H-NMR-ből és a TGA vizsgálatokból számított TMSPMA mol%-os aránya



F5. ábra: A teofillin UV spektruma



F6. ábra: A teofillin UV-Vis spektroszkópiával mért kalibráló egyenese

F14. táblázat: A P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) hibrid gélek UV mérésekből számított teofillin leadó képessége különböző időknél

Idő (min)	Leadott teofillin mennyiség ($\mu\text{g/g}$)							
	20 °C				40 °C			
	5.3_G	5.3_G_ TEOS	3.7_G	3.7_G_ TEOS	5.3_G	5.3_G_ TEOS	3.7_G	3.7_G_ TEOS
2	42	20	97	43	40	14	72	29
5	54	37	150	52	62	26	119	51
10	87	54	188	63	81	32	141	58
15	106	63	210	72	97	39	160	60
20	114	77	236	83	104	43	172	75
25	125	89	252	98	120	55	182	82
30	135	97	275	110	128	63	198	98
40	142	105	305	123	142	72	229	114
50	153	120	320	134	150	76	257	128
60	166	136	335	152	172	80	270	133
120	238	195	408	221	224	101	332	184
185	288	232	434	262	265	125	354	211
240	301	249	440	281	275	143	366	224
300	311	266	446	296	287	155	375	236
360	315	272	449	302	291	159	379	240

F15. táblázat: A P(NIPAAm-*ko*-TMSPMA) hibrid gélek UV mérésekből számított teofillin felvevő (20 °C-on) és leadó képessége (40 °C-on)

Teofillin mennyiség	20 °C				40 °C			
	5.3_G	5.3_G_ TEOS	3.7_G	3.7_G_ TEOS	5.3_G	5.3_G_ TEOS	3.7_G	3.7_G_ TEOS
Felvett (egyensúlyi) (µg/g)	384	312	493	351	384	312	493	351
Leadott (egyensúlyi) (µg/g)	315	272	449	302	291	159	379	240
Leadási százalék (%)	82	87	91	86	76	51	77	68

a doktori értekezés nyilvánosságra hozatalához

I. A doktori értekezés adatai

A szerző neve: **Osváth Zsófia**

MTMT-azonosító: **10029695**

A doktori értekezés címe és alcíme:

Poli(N-izopropil-akrilamid), 3-(trimetoxiszilil)propil-metakrilát) alapú kopolimerjei és hibrid géljei szintézise és termoreszponzív sajátságai

DOI-azonosító:³⁹ **10.15476/ELTE.2016.185**

A doktori iskola neve: Kémia Doktori Iskola

A doktori iskolán belüli doktori program neve: **Szintetikus kémia, szerves és biomolekuláris kémia**

A témavezető neve és tudományos fokozata: **Iván Béla, DSc**

A témavezető munkahelye: **MTA TTK, AKI és ELTE TTK SzKT**

II. Nyilatkozatok

A doktori értekezés szerzőjeként⁴⁰

a) hozzájárulok, hogy a doktori fokozat megszerzését követően a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban. Felhatalmazom a Természettudományi Kar Dékáni Hivatalának Doktori, Habilitációs és Nemzetközi Ügyek Csoportja ügyintézőjét, hogy az értekezést és a téziseket feltöltse az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba, és ennek során kitöltse a feltöltéshez szükséges nyilatkozatokat.

b) kérem, hogy a mellékelt kérelemben részletezett szabadalmi, illetőleg oltalmi bejelentés közzétételéig a doktori értekezést ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;⁴¹

c) kérem, hogy a nemzetbiztonsági okból minősített adatot tartalmazó doktori értekezést a minősítés (*dátum*)-ig tartó időtartama alatt ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;⁴²

d) kérem, hogy a mű kiadására vonatkozó mellékelt kiadó szerződésre tekintettel a doktori értekezést a könyv megjelenéséig ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban, és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban csak a könyv bibliográfiai adatait tegyék közzé. Ha a könyv a fokozatszerzést követően egy évig nem jelenik meg, hozzájárulok, hogy a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban.⁴³

2. A doktori értekezés szerzőjeként kijelentem, hogy

a) az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba feltöltendő doktori értekezés és a tézisek saját eredeti, önálló szellemi munkám és legjobb tudomásom szerint nem sértem vele senki szerzői jogait;

b) a doktori értekezés és a tézisek nyomtatott változatai és az elektronikus adathordozón benyújtott tartalmak (szöveg és ábrák) mindenben megegyeznek.

3. A doktori értekezés szerzőjeként hozzájárulok a doktori értekezés és a tézisek szövegének plágiumkereső adatbázisba helyezéséhez és plágiumellenőrző vizsgálatok lefuttatásához.

Kelt: Budapest, 2016. december 7.

.....
Osváth Zsófia

³⁸ Beiktatta az Egyetemi Doktori Szabályzat módosításáról szóló CXXXIX/2014. (VI. 30.) Szen. sz. határozat.

Hatályos: 2014. VII.1. napjától.

³⁹ A kari hivatal ügyintézője tölti ki.

⁴⁰ A megfelelő szöveg aláhúzendő.

⁴¹ A doktori értekezés benyújtásával egyidejűleg be kell adni a tudományági doktori tanácshoz a szabadalmi, illetőleg oltalmi bejelentést tanúsító okiratot és a nyilvánosságra hozatal elhalasztása iránti kérelmet.

⁴² A doktori értekezés benyújtásával egyidejűleg be kell nyújtani a minősített adatra vonatkozó közokiratot.

⁴³ A doktori értekezés benyújtásával egyidejűleg be kell nyújtani a mű kiadásáról szóló kiadói szerződést.