

Metakrilsav alapú amfilil polimer kotérhálók és gélek előállítás, szerkezeti analízise és duzzadási tulajdonságaik

Doktori értekezés



Kali Gergely Áron

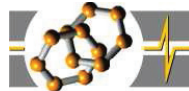
Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar
Kémiai Doktori Iskola
Analitikai, kolloid-és környezetkémia, elektrokémia program

A Doktori Iskola vezetője: Dr. Inzelt György, egyetemi tanár

Programvezető: Dr. Záray Gyula, egyetemi tanár

Témavezető: Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár

Magyar Tudományos Akadémia
Kémiai Kutatóközpont
Anyag- és Környezetkémiai Intézet



Budapest
2009

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Prof. Iván Bélának, a munkámban nyújtott segítségéért és támogatásáért.

Köszönet illeti az MTA KK AKI Polimer Kémiai és Anyagtudományi Osztályának munkatársait, különösképpen Haraszi Mártont és Fodor Csabát segítségükért. Köszönetemet fejezném ki Szauer Juditnak az új védőcsoporttal ellátott metakrilsavval előállított kotérhálók termikus vizsgálataíért és Dr. Szesztay Andrásnének és Tyroller Endrénének a PIB makromonomerek gélpermeációs kromatográfiás analiziséért.

Köszönettel tartozom Dr. Medzihradzky-Schweigelt Hedvignek az elemanalízis vizsgálatokért.

Köszönetet kell mondjak a Ciprusi Egyetemnek (Πανεπιστημιο Κυπρου) az ott végzett munkám támogatásáért. Külön köszönet illeti Costas S. Patrickiost és Theoni K. Georgiout, hogy bevezettek a csoport transzfer polimerizáció rejtelméibe, és segítségükért az ott végzett analízisek elsajátításában (Εκρηριστο πορα πολυ). Köszönet illeti az Európai Bizottság Marie Curie ösztöndíjprogramját (HPMT-CT-2001-00421), mely lehetővé tette a Ciprusi Egyetemen végzett munkámat.

Köszönet Jörg C. Tillernek és Yi Thomannak (Danke Schön) az atomerő mikroszkópiás mérések, Elena Loizunak (Εκρηριστο) a kisszögű neutronszórási mérésekben való közreműködéséért.

Családomat is köszönet illeti, mert mindig mellettem álltak. Édesanyám és Édesapám támogatása nélkül nem érhettem volna el azt, amit elértem. Feleségem, Menyhárt Erika támogatására mindig számíthattam, és mellettem volt minden körülmények között.

Végezetül az anyagi támogatásért mondanék köszönetet az MTA Kémiai Kutatóközpont Anyag és Környezetkémiai Intézetének, valamint az OTKA-nak (OTKA T46759 és IN64295), a konferencia részvételek támogatásáért pedig az Apponyi Albert program, Mecénatúra pályázatának.

Tartalomjegyzék

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE	2
I. BEVEZETÉS	3
II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	5
II.1. POLIMER TÉRHÁLÓK ÉS GÉLEK	5
II.1.1. POLIMER TÉRHÁLÓK	5
II.1.2. GÉLEK ÉS HIDROGÉLEK	5
II.1.2.1. Gélek	5
II.1.2.2. Hidrogélek	6
II.1.2.3. Polielektrolit gélek	6
II.1.2.4. Duzzadási tulajdonságok	7
II.1.3. A POLIELEKTROLIT GÉLEK DUZZADÁSÁNAK FÜGGÉSE A SÓKONCENTRÁCIÓTÓL ÉS AZ OLDÓSZERTŐL	8
II.1.3.1. A polielektrolit gélek duzzadásának só függése	8
II.1.3.1.1. Egyértékű fém sók hatása	8
II.1.3.1.2. Kétértékű fém sók hatása	9
II.1.3.1.3. Háromértékű fém sók hatása	11
II.1.3.2. A polielektrolit gélek duzzadásának függése az oldószer összetételétől	11
II.2. AMFIFIL KOTÉRHÁLÓK	13
II.2.1. LEHETŐSÉGEK AMFIFIL KOTÉRHÁLÓK ELŐÁLLÍTÁSÁRA	14
II.2.1.1. Szintézismódszerek	14
II.2.1.2. <i>Alkalmazott monomerek</i>	16
II.2.1.3. Monomer védőcsoportok	19
II.2.2. AZ AMFIFIL KOTÉRHÁLÓK TULAJDONSÁGAI	20
II.2.3. AZ AMFIFIL KOTÉRHÁLÓK FELHASZNÁLÁSI LEHETŐSÉGEI	22
II.3. MODELL TÉRHÁLÓK ÉS KOTÉRHÁLÓK	24
II.4. POLIMERIZÁCIÓS MÓDSZEREK	24
II.4.1. CSOPORT TRANSZFER POLIMERIZÁCIÓ	25
II.4.2. KVÁZIELŐ KARBOKATIONOS POLIMERIZÁCIÓ	26
III. CÉLKITŰZÉSEK	28
IV. KÍSÉRLETI RÉSZ	30
IV.1. FELHASZNÁLT VEGYÜLETEK, ANYAGOK	30
IV.2. INICIÁTOR, KATALIZÁTOR ÉS MONOMEREK ELŐÁLLÍTÁSA	31
IV.2.1. CSOPORT TRANSZFER POLIMERIZÁCIÓS INICIÁTOR ELŐÁLLÍTÁSA	31
IV.2.2. CSOPORT TRANSZFER POLIMERIZÁCIÓS KATALIZÁTOR ELŐÁLLÍTÁSA	31
IV.2.3. MONO ÉS BIFUNKCIÓS INICIÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSA KVÁZIELŐ KARBOKATIONOS POLIMERIZÁCIÓHOZ	32
IV.2.4. TETRAHIDROPIRANIL CSOPORTTAL VÉDETT METAKRILSÁV MONOMER ELŐÁLLÍTÁSA	33
IV.2.5. ETOXIETIL-METAKRILÁT VÉDETT HIDROFIL MONOMER ELŐÁLLÍTÁSA	34
IV.2.6. 2-BUTIL-1-OKTIL-METAKRILÁT ÉS 3,5,5-TRIMETIL-1-HEXIL-METAKRILÁT MONOMEREK ELŐÁLLÍTÁSA	35
IV.3. MONOFUNKCIÓS ÉS TELEKELIKUS METAKRILÁT VÉGŰ POLIIZOBUTILÉN MAKROMONOMEREK ELŐÁLLÍTÁSA	36
IV.3.1. MONOFUNKCIÓS POLIIZOBUTILÉN-METAKRILÁT MAKROMONOMER SZINTÉZISE	36
IV.3.2. TELEKELIKUS POLIIZOBUTILÉN-DIMETAKRILÁT MAKROMONOMER SZINTÉZISE	37
IV.4. AZ AMFIFIL POLIMER KOTÉRHÁLÓK SZINTÉZISE	38
IV.4.1. KOTÉRHÁLÓK ELŐÁLLÍTÁSA SZEKVENCIÁLIS MONOMER ÉS TÉRHÁLÓSÍTÓSZER ADAGOLÁSSAL	38

IV.4.2. POLIMETAKRILSAV- <i>L</i> -POLIIZOBUTILÉN KOTÉRHÁLÓK ELŐÁLLÍTÁSA MAKROMONMER MÓDSZERREL SZABAD GYÖKÖS KOPOLIMERIZÁCIÓVAL	41
<u>IV.5. ANALÍZIS</u>	42
IV.5.1. ¹ H-NMR	42
IV.5.2. GÉL PERMEÁCIÓS KROMATOGRÁFIA	42
IV.5.3. INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIA	43
IV.5.4. ELEMENALÍZIS.....	43
IV.5.5. DIFFERENCIÁLIS PÁSZTÁZÓ KALORIMETRIA	43
IV.5.6. TERMOGRAVIMETRIÁS ANALÍZIS.....	44
IV.5.7. DINAMIKUS MECHANIKAI ANALÍZIS	44
IV.5.8. ATOMERŐ MIKROSKÓPIA	45
IV.5.9. KISSZÖGŰ NEUTRONSZÓRÁS	45
IV.5.9. DUZZADÁSI VIZSGÁLATOK	46
<u>V. EREDMÉNYEK ÉS TÁRGYALÁSUK</u>	48
V.1. AMFIFIL KOTÉRHÁLÓK ELŐÁLLÍTÁSA SZEKVENCIA LIS MONOMER ÉS TÉRHÁLÓSÍTÓSZER ADAGOLÁSSAL	48
V.1.1. METIL-METAKRILÁT ALAPÚ AMFIFIL MODELL KOTÉRHÁLÓK	48
V.1.1.1. A metil-metakrilát alapú amfifil kotérhálók előállítás a és szerkezeti analízise	48
V.1.1.2. A metil-metakrilát alapú kotérhálók duzzadási viselkedése	52
V.1.2. 2-BUTIL-1-OKTIL-METAKRILÁT ALAPÚ AMFIFIL MODELL KOTÉRHÁLÓK	62
V.1.2.1. A 2-butil-1-oktil-metakrilát alapú amfifil kotérhálók előállítás a és szerkezeti analízise	62
V.1.2.2. A PBOMA tartalmú kotérhálók duzzadási tulajdonságai	66
V.1.3. POLIIZOBUTILÉN-METAKRILÁT AMFIFIL MODELL KOTÉRHÁLÓK	73
V.1.3.1. A polizobutilén-metakrilát alapú amfifil kotérhálók előállítás a és analízise	73
V.1.3.2. A PIBMA tartalmú kotérhálók duzzadási tulajdonságai	75
V.2. POLIMETAKRILSAV-<i>L</i>-POLIIZOBUTILÉN AMFIFIL KOTÉRHÁLÓK DUZZADÁSI TULAJDONSÁGAI	80
V.3. A KÜLÖNBÖZŐ HIDROFIL MONOMEREK ÉS VÉDŐCSOPORTOK ALKALMAZÁSA	86
V.3.1. TRIMETILSZILIL-METAKRILÁT (TMSMA)	86
V.3.2. TETRAHIDROPIRANIL-METAKRILÁT (THPMA)	87
V.3.2. ETOXIETIL-METAKRILÁT (EEMA).....	87
V.3.2.1. A PEEMA- <i>l</i> -PIB kotérhálók hidrolízise	88
V.3.2.2. A PEEMA- <i>l</i> -PIB kotérhálók termolízise	88
<u>VI. ÖSSZEFOGLALÁS</u>	90
<u>VII. SUMMARY</u>	92
<u>VIII. IRODALOMJEGYZÉK</u>	94
<u>IX. FÜGGELÉK</u>	102
IX.1. TÁBLÁZATOK	102
IX.2. ÁBRÁK	108

Rövidítések jegyzéke

AFM	atomerő mikroszkópia
AKTH	amfilfil kotérháló
BOMA	2-butil-1-oktil-metakrilát
DMA	dinamikus mechanikai analízis
DSC	differenciális pásztázó kalorimetria
EEMA	etoxietil-metakrilát
GPC	gél permeációs kromatográfia
GTP	csoport transzfer polimerizáció
MAA	metakrilsav
MA-PIB-MA	poliizobutilén-dimetakrilát
MMA	metil-metakrilát
PBOMA	poli(2-butil-1-oktil-metakrilát)
PIB	poliizobutilén
PIB-MA	poliizobutilén-metakrilát
PMAA	polimetakrilsav
PMMA	poli(metil-metakrilát)
SANS	kisszögű neutronszerzés
SAXS	kisszögű röntgenszerzés
tBuDiCumCl	terc-butildikumul-klorid
TEM	transzmissziós elektronmikroszkópia
TG	termogravimetria
THPMA	tetrahidropiránil-metakrilát
TMEDA	tetrametil-etilén-diamin
TMPCI	trimetil-pentil-klorid
TMSMA	trimetilszilil-metakrilát

I. Bevezetés

Az amfifil kotérhálók (AKTH) egy teljesen új és dinamikus fejlődő részét képezik a kémia tudományágának, ezen belül is a polimer kémiának. Ezek a különleges anyagok egymáshoz kovalensen kapcsolódó hidrofíll és hidrofób polimer láncokból épülnek fel. Talán az egyik, szerkezetükből eredő legérdekesebb tulajdonságuk az amfifil karakterük, ami azt jelenti, hogy képesek kölcsönhatni mind poláros, mind apoláros anyagokkal, illetve duzzadni mind vizes, mind pedig szerves oldószerekben. Mivel ezek az anyagok vízben is duzzadnak, így az a hidrogének egy különleges osztályát képezik. Másik igen különleges tulajdonsága az AKTH-knak a nanofázis szeparáció. A kétféle polimer lánc összeférhetetlenségéből adódóan a két polimer fázis szétegyedne, a makroszkopikus szétválást azonban a kovalens kötések megakadályozzák. Így a fáziseltérülés a nanométeres tartományban következik be. További kiemelkedő tulajdonságaik, mint például az igen jó biokompatibilitásuk és mechanikai erősségük, többféle új felhasználási lehetőséget kínál. Ezek közül természetesen kiemelkednek biokompatibilitásuk alapján a biológiai illetve orvosi biológiai felhasználási lehetőségek. Külön említést érdemelnek a szabályozott hatóanyag leadó rendszerek, implantátumok, immunoizolációs berendezések és kontaktlencse alapanyagok. Folynak azonban kutatások más területeken is, úgymint nanoreaktorokként, pervaporációs membránokként, szárazelemekként vagy mikroorganizmusok felületi lerakódását gátló anyagként (pl. festékek, bevonatok) való alkalmazhatóságuk irányába.

Kutatásaim fő célja különböző szerkezetű amfifil kotérhálók előállítására és a kapott anyagok szerkezeti analízise, valamint duzzadási tulajdonságaik és az AKTH-k szerkezete közötti összefüggések felderítése volt. Ezek során vizsgáltam az AKTH-k duzzadási, mechanikai és morfológiai tulajdonságait is, összehasonlítva egymással a különböző monomerekből felépülő térhálós rendszereket. Különös figyelmet szenteltem az összetétel, illetve a szerkezet hatásának az AKTH-k tulajdonságaira kifejtett hatása felderítésére.

Vizsgálataim során a hidrofíll monomer minden esetben metakrilsv (MAA) volt, míg hidrofób monomerként metil-metakrilátot (MMA), 2-butil-1-oktil-metakrilátot (BOMA) és poliizobutilén-metakrilátot (PIB-MA) illetve poliizobutilén-dimetakrilátot (MA-PIB-MA) használtam. Az előállított kotérhálókat széleskörűen tanulmányoztam. Az alapanyagokat és oldható polimer termékeket gélpermeációs kromatográfiával (GPC) és proton NMR spektroszkópiával analizáltam, míg a térhálós polimereket infravörös spektroszkópiás és differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) vizsgálatoknak, termogravimetriának, és

dinamikus mechanikai analízisnek (DMA) vettem alá. A kotérhálók szerkezetének és morfológiájának a tanulmányozása atomeró mikroszkópiás (AFM) és kisszögű neutronszerzési (SANS) vizsgálatokkal történt. A széleskörű analízisen kívül vizsgáltam ezen térhálók duzzadási viselkedését a pH függvényében, különböző egy-, két- és három-értékű sók oldataiban, valamint változó összetételű oldószerkelegyekben. Ezen kívül célom volt egy új, eddig nem használt védőcsoporttal rendelkező metakrilsav előállítás is és ennek az AKTH-k szintézisében való alkalmazásának tanulmányozása.

Dolgozatomban részletesen tárgyalom az amfilil kotérhálók előállítását, belefoglalva az ehhez felhasznált néhány különlegesnek számító kiindulási anyagát is, ezen anyagok szerkezetének és az AKTH-k morfológiájának az analízisét, valamint a kotérhálók szerkezete és duzzadási tulajdonságaik közötti összefüggések felderítésére tett kísérleteket.

II. Irodalmi áttekintés

II.1. Polimer térhálók és gélek

A polimer térhálók és gélek háromdimenziós polimer struktúrák, melyek lineáris polimer láncokból és azokat összekötő, úgynevezett „keresztkötő” szerkezeti egységekből állnak. Ezek az anyagok képesek a nekik megfelelő oldószerben oldódás nélkül duzzadni, tehát térfogat növekedésen átmenni [1-4].

II.1.1. Polimer térhálók

Azokat az elágazott polimereket, melyek olyan nagyszámú keresztkötést tartalmaznak, hogy a megfelelő lineáris polimer jó oldószerében is oldhatatlanok, térhálós polimereknek vagy *polimer térhálóknak* nevezzük [1]. A polimer térhálókat szokás egy makromolekulának tekinteni. Előállításuk kétféle módon történhet. Az első módszer mono- és multifunkcionális monomerek kopolimerizációja, míg a másik lehetőség meglévő polimerek bi- vagy multifunkciós keresztkötő molekulákkal történő összekapcsolása révén eredményez térhálós polimereket. A térhálók jellemzésére használt egyik fontos paraméter a hálópontok közötti átlagos molekulatömeg (M_c).

Mindenképp meg kell említenem a fizikai térhálók, H-híddal kapcsolt térhálók és az ionomerek igen fontos szerepét is [2], bár dolgozatomban nem térek ki ezekre az anyagokra.

II.1.2. Gélek és hidrogélek

II.1.2.1. Gélek

A polimer gélek két vagy több komponensű rendszerek, melyekben az egyik komponens minden esetben a térhálós polimer, míg a másik komponens a duzzasztószer (folyadék) [3-4]. A gélek igen jellemző tulajdonsága a duzzadásuk, mely meghatározza tulajdonságaikat és alkalmazhatóságukat.

II.1.2.2. Hidrogélek

Amennyiben a megfelelő duzzasztószer a víz, akkor egy speciális csoportról, a hidrogégekről beszélünk [3-41]. A hidrogéleket, illetve ezek közül is a jelenleg elterjedtebb homopolimer, tehát egyféle monomerből felépülő, hidrogéleket évtizedek óta számos területen használják. Hidrogélek monomerei lehetnek vinil monomerek, például hidroxil (pl. hidroxietil-metakrilát), karbonsavas (pl. akrilsav), amin (pl. allil-amin), amid (pl. N-izopropil akrilamid) típusúak és szulfátok (pl. poli(szulfonált polisztirol)), valamint egyéb monomerek, mint például az etilénglikol.

Az élettudományok (biológia, gyógyászat stb.) területén már a kezdetek óta folyamatos és nagyiramú fejlődés tapasztalható ezen különleges anyagok kutatása és felhasználása terén. Homopolimer hidrogélek biológiai és orvosbiológiai alkalmazhatóságáról eddig számos tanulmány jelent meg (lásd pl. [3-9]), úgymint sejt kultúrák táptalaja [3] vagy szövettanészetek alapja [4]. Szintén alkalmaznak hidrogéleket a gyógyászatban gyógyszerek mátrixaként [5], szabályozott hatóanyag kibocsátó hordozóanyagként [6], protein/DNS hordozóként [7], hidrogél alapú sebtapaszként [8] és a megfelelő tulajdonságú polimerből előállítva akár implantátumok összetevője, vagy kontaktlencse [9] is lehet polimer gél [7]. A legnagyobb mennyiségben azonban a szuperabszorbens polimer hidrogélek pelenka vagy egészségügyi betét formájában kerülnek a mindennapi forgalomba. Látható tehát, hogy ezekkel az anyagokkal már nem csak a kórházakban és orvosi rendelőkben találkozhatunk, hanem a mindennapi életben, házipatikánk részeként is rendelkezésünkre állhatnak.

II.1.2.3. Polielektrolit gélek

Abban az esetben, ha egy makromolekula elektromos töltésekkel, vagyis disszociálható, azaz ionos csoportokkal rendelkezik, polielektrolitról beszélünk. Amennyiben ez a makromolekula térhálós szerkezetű polimer, polielektrolit térhálóról, illetve duzzasztott állapotban polielektrolit gélről van szó [10-11]. A polielektrolitok töltéssűrűsége a disszociációs fokuk függvénye. Több különleges tulajdonsággal is rendelkeznek a polielektrolit gélek. Talán legfontosabb tulajdonságuk a környezeti körülmények megváltozására adott erőteljes és polimerspecifikus válasz. Polielektrolit alapú gélek esetében a pH, a duzzasztószer összetétele és az ionkoncentráció, valamint az ionok vegyértéke is jelentősen befolyásolhatja a duzzadási tulajdonságokat [12-24]. Ilyen polielektrolit gélekre jó

példák az akrilsav (AA) és a metakrilsav (MAA) tartalmú [15-24], talán a legtöbbet vizsgált térhálós polielektrolitok, melyek igen jelentős szerepet kaptak a gyógyászatban is.

II.1.2.4. Duzzadási tulajdonságok

Felhasználásuk szempontjából igen fontos ismernünk a hidrogélek duzzadási viselkedését. A polimer hidrogélekben két komponens van jelen, a gél vázát alkotó polimer térháló és a folyékony halmazállapotú duzzasztószer. A hidrogélek duzzadási viselkedését a duzzadási- vagy ozmózis-nyomás (Π_{tot}) jellemzi, mely három tagra, hozzájárulásra bontható:

$$\Pi_{\text{tot}} = \Pi_{\text{el}} + \Pi_{\text{mix}} + \Pi_{\text{ion}} \quad (1)$$

Ezen három összetevő közül az ionos tag (Π_{ion}) polielektrolitok esetében a polimer láncon rögzített ionok és az oldatbeli mobil ionok hozzájárulásából adódik:

$$\Pi_{\text{ion}} = RT \Sigma (c_j^{\text{gel}} - c_j^{\text{sol}}) \quad (2)$$

ahol c_j^{gel} és c_j^{sol} a gélben és a géllal egyensúlyban lévő oldatban mért ionkoncentrációk. A másik kettő tag a keveredési (Π_{mix}) és az elasztikus (Π_{el}) hozzájárulás. A Π_{mix} -et a Flory-Huggins kölcsönhatási paraméter (χ) határozza meg.

$$\Pi_{\text{mix}} = -(RT/v_1)[\ln(1 - \phi) + \phi + \chi\phi^2] \quad (3)$$

ahol ϕ a térfogati tört, v_1 pedig az oldószer moláris térfogata [17].

A térhálós polimer gélek duzzadásának határt szab elasztikus tulajdonságuk, ami elsősorban a térhálósűrűségtől függ. Tekintettel arra, hogy az általam tanulmányozott amfifil kotérhálók két vagy több polimer komponensből állnak, és elasztikus viselkedésük igen összetett (jelenleg semmiféle elméleti leírás nem található erre), ezt a kérdéskört nem érintem a dolgozatomban.

II.1.3. A polielektrolit gélek duzzadásának függése a sókoncentrációtól és az oldószertől

II.1.3.1. A polielektrolit gélek duzzadásának só függése

Abban az esetben, ha a vizes oldat sót is tartalmaz, a hidrogélek duzzadása, ahogy a lineáris polimerek oldatbeli viselkedése is [32-36], nagyban megváltozik [12-31]. Eddig kevés elmélet született az irodalomban ezeknek a térhálós polielektrolitoknak a sóoldatokkal való kölcsönhatására, általánosan elfogadható modell viszont eddig egy sem. Széleskörűen vizsgálták mind az egy-, két- és három-értékű sók hatását is. A legáltalánosabb megállapítás ezzel kapcsolatban az lett, hogy a fém sók hatása a negatív töltésű polielektrolit gélek duzzadására csak a fém-ionok vegyértékétől és koncentrációjától függ. Más szavakkal tehát, minél nagyobb a pozitív töltésű ion vegyértéke (töltése), annál nagyobb változás történik, és annál kisebb sókoncentráció elegendő annak kiváltásához [15]. A só/fém-ion hatása makroszkopikus változást, zsugorodást, vagyis a gél duzzadási fokának a csökkenését okozza.

II.1.3.1.1. Egyértékű fém sók hatása

Az alkálifémek, mint egyértékű ionok nem okoznak nagy változást a polielektrolit gélek duzzadásában. Li^+ , Na^+ , K^+ és Cs^+ esetében a polielektrolit hidrogélek egy folyamatos, de nem túl jelentős térfogatcsökkenésen esnek át [17]. Ezek az alkálifém sók a gél duzzadási nyomására úgy hatnak, hogy az ionos hozzájárulás mértékét változtatják meg (lásd (1) és (2) egyenletek). Az ionos hozzájárulás általában az ellenion hatás révén befolyásolja a gél szerkezetét, úgymint: ionerősség, ionizáció fok stb. Ha a gélek só oldatban duzzadnak, akkor a rövidtávú polimer-oldószert (fém-ion) kölcsönhatások dominálnak a távoli elektrosztatikus tasztításokkal szemben. Ebben az esetben tehát a sókoncentráció emelésével egyre jellemzőbben csak a mobil ionok járulnak hozzá a duzzadási nyomás változásához [16].

II.1.3.1.2. Kétértékű fémek hatása

Kétértékű alkáliföldfémek sói, mint például a CaCl_2 már jelentősebb hatást fejtenek ki a polielektrolit gélek térfogatára. A legtöbbet kutatott poliakrilsav alapú polielektrolit gélek esetében például folyamatos és az alkálifémeknél nagyobb mértékű duzzadási fok csökkenés tapasztalható a sókoncentráció növekedésével. Majd egy adott sókoncentrációnál a polielektrolit hidrogélek hirtelen zsugorodáson, úgynevezett gélkollapszuson mennek át (1. ábra). Ekkor a gélek nem egy esetben a száraz állapotban mért térfogatukat és tömegüket nyerik vissza. Ezen kétértékű fémek (pl. Ca^{2+} , Mg^{2+}) esetén a változás reverzibilis. Ha tehát a géleket újra tiszta vízbe, vagy kisebb koncentrációjú sóoldatba helyezzük, azok ismét duzzadni kezdenek. Ca^{2+} sók mellett ugyanilyen eredményeket találhatunk az irodalomban Sr(II) és Ba(II)-ionokkal végzett vizsgálatok esetében is [16-21]. A térfogatcsökkenést az okozza, hogy a Ca(II)-ionok az egymáshoz közel eső polielektrolit láncokat összekapcsolják, növelve ezzel a virtuális keresztmetszeti sűrűséget, így csökkentve a duzzadás mértékét. Ez azonban nem tekinthető valós keresztmetszeti sűrűség növekedésnek, hiszen a változás reverzibilis. A legelfogadottabb feltételezések szerint tehát a Ca(II)-ionok nem keresztmetszeti sűrűségeket, hanem csak erős kölcsönhatást létesítenek a láncon lévő töltött csoportok között [16-22].

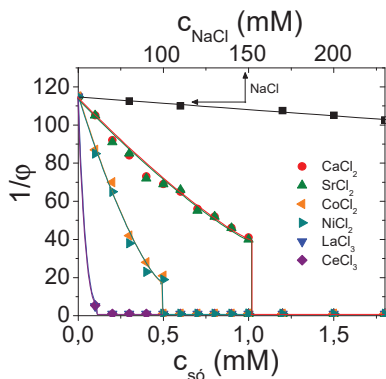
Fontos még megjegyezni, hogy poliakrilsav gél esetén nem figyeltek meg specifikus kölcsönhatást különböző fém-ionokkal [19]. Az eddig ismert eredmények alapján tehát elmondható, hogy ezek a változások csak és kizárólag a fémek vegyértékétől függenek, és nincsenek kapcsolatban a só minőségével alkáliföldfémek esetében [12,18,19]. Egy igen fontos észrevételt kell azonban tenni az irodalomban található eredményekkel kapcsolatban. Poliakrilsav gél – alkáliföldfém só rendszerek esetében többen, többféleképpen igazolták a gélkollapszust, polimetakrilsav esetében azonban ezt tudomásom szerint csupán egyszer említi az irodalom [22], pontos adatokat ekkor sem közölve. A lineáris polimetakrilsav kizósására több tanulmány született [12], a homopolimer térhálóok duzzadási viselkedését Ca(II) tartalmú vizes oldatban azonban tudomásom szerint eddig nem vizsgálták részletesen, feltehetően - saját tapasztalataim alapján - mérés-technikai nehézségek miatt.

A kétértékű átmenetifémek sóinak jelenlétében a polielektrolit gélek jellemzően máshogy viselkednek, mint a szintén kétértékű alkáliföldfémek sói hatására [23,24]. Esetükben a jelenség, ami komplexképződés a polisavak és az átmenetifém között, már nem egyszerűen csak elektrosztatikus jelenség. Az átmenetifémek sói esetében is található azonban analógia az alkáliföldfémek sóival. Kis és állandó Cu(II) koncentráció esetén például a

polielektrolit gélek duzzadási foka az ionos csoportok gélbeni mennyiségének növelésével nő [24]. Nagy és szintén állandó Cu(II) koncentráció esetén azonban ez már nem lesz igaz. A duzzadási fok a polianion töltésének (disszociációfokának) növekedésével csökken adott Cu(II)-ion koncentrációnál. Cu(II)-ionok esetében is megfigyelhető hirtelen gélkollapszus. A sókoncentráció növelésével csak duzzadt majd összeomlott állapot figyelhető meg, köztes sohasem. Az összezsugorodott gélek kék színűek, amit a híg, szintelen oldatból való réz-ion kicsapódás okoz. A térfogatváltozás reverzibilis, azaz tiszta vízbe, vagy kisebb koncentrációjú sóoldatba helyezve az összeomlott térhálókat a polielektrolit gél újra duzzad [24]. Igen fontos és különleges viselkedést figyelhetünk meg, ha a géleket nagyon nagy sókoncentrációnál vizsgáljuk. Ebben az esetben ugyanis azok addig duzzadnak, míg meg nem közelítik a fém só nem tartalmazó polielektrolit gélek duzzadási fokát [24].

A fenti észrevételek magyarázata lehet, hogy megfelelően nagy komplex stabilitásnál a Cu(II) – polianion komplexek létrejötte új keresztkötések keletkezését eredményezi. Ez vezet a gélkollapszushoz. Komplex a poliakrilsv esetében akkor jön létre, ha egy adott kis térfogatban egy réz-ion és két ionizált savi csoport is található. Ennek valószínűsége a töltéssűrűséggel (disszociációs fokkal) nő. Nagyobb réz-ion koncentrációnál a gél ismét duzzadni kezd. Ekkor már a gél Cu(II)-re túltelítetté válik, és a Cu(II) koncentrációja elég nagy lesz ahhoz, hogy jelentős mennyiségű Bjerrum-típusú ionasszociátumokat hozzon létre. A pozitív töltésű réz-karboxilát párok túlsúlyba kerülnek, és az elektrosztatikus taszításuk eredményeképp a gél újra duzzadni fog [24].

Más kétértékű sók, mint Ni(II), Co(II) és Zn(II) esetén is megfigyelhető kismértékű tendencia a komplexképzésre poliakrilsv-poliakrilamid térhálók esetében, de egyes mérések szerint nem történik fázisátmenet szerű gélzsugorodás, a változás végig folyamatos marad. A kötések viszont erősebbek, mint az alkáliföldfémek esetén [23,24]. A komplexképzéskor a jellemző specieszek MA^+ típusúak (ahol M a fém, A a disszociált savi csoport), tehát egy egyszerűen pozitív töltésű ionasszociátum jön létre, így nem képződnek újabb keresztkötések, és a gélek nem omlanak össze. Egy másik esetben [19] viszont azt találták, hogy már viszonylag kis Ni(II) és Co(II) koncentrációnál megtörténik a gélkollapszus poliakrilsv esetében, mint ahogy az 1. ábra mutatja.



1. ábra: Nátrium-poliakrilát gélek duzzadási foka különböző sók jelenlétében [19]

II.1.3.1.3. Háromértékű fém sók hatása

Háromértékű fém sók, mint a La(III) vagy a Ce(III), még a kétértékű sóknál is drasztikusabban hatnak a térhálók duzzadására. Ezek a sók már igen kis koncentrációnál előidéznek a géllágyulást poliakrilsav és polimetakrilsav esetében is, és a változás ekkor már irreverzibilis, a térhálók nem duzzaszthatók újra [19].

Nagyon jól összehasonlítható a 1. ábrán a NaCl, az alkáliföldfémek, valamint az átmenetifémek koncentrációjának növekedése esetén észlelhető változás a nátrium-poliakrilát gél duzzadására. Az ábrából lezűrhető, hogy a fém-ionokat tartalmazó poliakrilsav gélek relatív „stabilitási” sorrendje a következő: La^{3+} , $\text{Ce}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} [19].

II.1.3.2. A polielektrolit gélek duzzadásának függése az oldószer összetételétől

Az irodalomban azonban nem csak sók hatására kiváltott géllágyulással találkozhatunk. Több hidrogél esetében is leírták a duzzadás, illetve a duzzadási fok függését az oldószer összetételétől [37-41]. Ezekben az esetekben két oldószer változó összetételű elegyében duzzasztották a homopolimer hidrogéleket. Az egyik minden esetben jó oldószer volt (hidrogéleknél ez természetesen víz), míg a másik, a rossz duzzasztószer valamilyen

szerves oldószer volt. Minden esetben, ahogy az oldószer rossz komponensének mennyisége növekedett a gélek duzzadási foka csökkent. Egy adott oldószer összetétel után ez a csökkenés már nem volt folytonos, hanem hirtelen gélkollapszus lép fel.

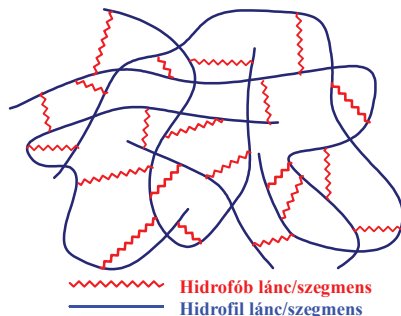
A gélkollapszus (legyen az só vagy oldószerhatás) nagyban befolyásolja a homopolimer hidrogélek felhasználhatóságát. Természetesen egyes esetekben ezen gélkollapszus kiváltása a kívánatos, mivel ez akár munkavégzésre is alkalmas lehet (pl. műizmok kutatása) [37,42]. Több esetben azonban pont ez a hirtelen zsugorodás teszi lehetetlenné a gél felhasználását.

II.2. Amfifil kotérhálók

Az amfifil kotérhálók (AKTH) olyan térhálós polimerek, melyekben hidrofíil és hidrofób polimer szegmenssek kapcsolódnak egymáshoz kovalens kötésekkkel. Ebből ered az ilyen anyagok azon különleges tulajdonsága, hogy mind poláros, mind pedig apoláros oldószerekben duzzadnak. Mivel az AKTH-k képesek vízben is duzzadni, ezért a hidrogélek egy igen különleges csoportjának tekinthetjük azokat. Az amfifil kotérhálók általános szerkezete a 2. ábrán látható. Eleddig két összefoglaló tanulmány készült ezekről az új típusú anyagokról. Ezek közül a korábbi Patrickios és Georgiou [43] nevéhez kapcsolódik, míg az újabb tanulmányt Kennedy és Erdődi [44] készítették.

Az AKTH-k jelentősége különleges tulajdonságaikban keresendő. Mivel hidrofíil és hidrofób polimerekből állnak, mind poláros, mind apoláros oldószerekben duzzadnak. Mivel a különböző „filicitású” polimerláncok kovalensen kapcsolódnak a kotérhálókbán a lineáris megfelelőik elegyeiben bekövetkező makroszkopikus szételegyedéssel, az AKTH-kban az erős kovalens kapcsolat miatt ez nem következik be. Így a szételegyedés, fázisválas a nanométeres tartományban történik meg. Ezeken, tehát a duzzadási és különleges morfológiai tulajdonságaikon kívül, ezek az anyagok mechanikai tulajdonságaikban is felülmúlják a homopolimer hidrogéleket. Biokompatibilitásuk szintén említést érdemel. Ezen különleges tulajdonságaik miatt használhatóak az AKTH-k biológiai rendszerekben, nanoreaktorokként, pervaporációs membránokként, szárazelemekként vagy mikroorganizmusok letapadását gátló anyagként.

A szintézisüket azonban igen megnehezítheti, hogy a hidrofíil és hidrofób monomereknek és polimereknek sok esetben nincsen közös oldószertük. A szintézis során ezek az anyagok szételegyednek, és így az alábbi 2. ábrán látható szerkezet nem jön létre.



2. ábra: Az amphil kotérháló általános szerkezete

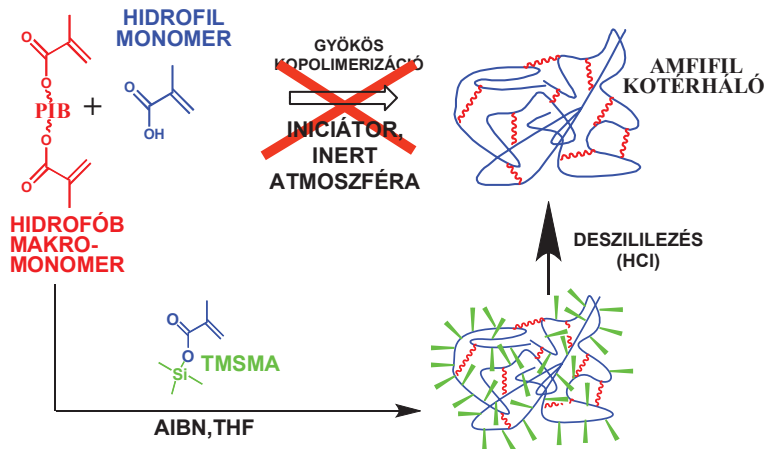
II.2.1. Lehetőségek amphil kotérhálók előállítására

II.2.1.1. Szintézismódszerek

Az irodalomban számos publikáció foglalkozik az AKTH-k különböző előállítási lehetőségeivel, szintézismódszereivel. Bár ezek a módszerek nagyban eltérnek, mégis általánosan kijelenthető néhány alapkövetelmény az AKTH-k szintézisével és az alkalmazott monomerekkel szemben. Az első fontos alapkövetelmény, hogy a két komponensnek (hidrofób és hidrofil) kopolimerizálhatónak kell lennie. Szintén egyértelmű követelmény, hogy a szintézis közben fáziszeperáció nem léphet fel, hiszen ez a két eltérő filicitású összetevő makroszkopikus szétegyedéséhez, azok elválásához vezetne. További feltétele az AKTH-k szintézisének, hogy a képződő polimer láncok elég hosszúak legyenek, annak érdekében, hogy több (legalább kettő) keresztötést tartalmazzanak, és így térháló képződjön.

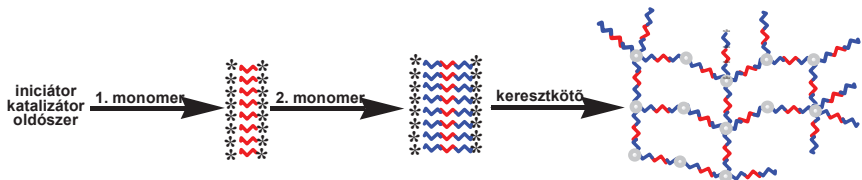
Az AKTH-k előállítására leggyakrabban alkalmazott eljárás a makromonomer módszer, melyet Kennedy [45-71], Iván [72-82] és csoportjaik írtak le. Ennek a módszernek a lényege vázlatosan a 3. ábrán látható. Ebben az esetben egy szűk molekulatömeg-eloszlású, mindkét végén reagálni képes csoportot tartalmazó makromolekula, úgynevezett makromonomer, és egy kisebb molekulatömegű monomer kopolimerizációjával nyernek térhálós polimereket, azaz AKTH-kat. A beépült makromonomer térhálósító szerként viselkedik, és így összekapcsolja a kis molekulatömegű monomerből felépülő láncokat. Ezen

amfifil kotérhálók elnevezésében minden esetben található egy „l” betű (pl.: polimetakrilsav-*l*-poliizobutilén (PMAA-*l*-PIB)) mely a „linked by” rövidítése, és arra utal, hogy a másodikként említett polimer (a feltüntetett esetben a PIB) a keresztkötő.



3. ábra: A polimetakrilsav-*l*-poliizobutilén amfifil kotérháló szintézise makromonomer módszerrel

Másik fontos módszer AKTH-k előállítására az élő polimerizációs technikával végrehajtott szekvenciális monomer és térhálósítószer adagolás. Ennek a módszernek a sémája a 4. ábrán látható. Ezt a módszert Patrickios és munkatársai [83-95] alkalmazzák sikerrel. A módszer lényege, hogy először szekvenciális monomer adagolással egy blokk-kopolimert állítanak elő mindkét végén reaktív csoportokkal. A második lépésben pedig ezt a telekelikus blokk-kopolimert térhálósítják.



4. ábra: Amfil koterhálók szintézise szekvenciális monomer és térhálósítószer adagolással, általános séma

Végül a harmadik lehetőség amfil koterhálók szintézisére a lánc-lánc kapcsolás. Ebben az esetben a hidrofil és hidrofób polimer láncokat külön szintetizálják, funkcionalizálják majd összekapcsolják.

II.2.1.2. Alkalmazott monomerek

Különleges tulajdonságaik és felhasználhatóságuk miatt különleges figyelem övezi az AKTH-kat. Ez a kitüntető figyelem arra serkenti a tudományterületen dolgozókat, hogy minél szélesebb komponenstartományt próbáljanak kombinálni annak érdekében, hogy az előállított új anyagok szerkezet-tulajdonság összefüggéseit megismerjék. Ebben a fejezetben, a teljesség igénye nélkül, bemutatok néhány fontosabb hidrofil (1. táblázat) és hidrofób (2. táblázat) polimert és néhány különlegességet is.

1. táblázat: Az amfifil kotérhálóokban előforduló néhány fontosabb hidrofил polimer.

hidrofил polimer	megjegyzések	referencia
Poli(etilén-glikol)	hidrofил, biológiai felhasználhatóság	56,58,60,96-115
Poli(N,N'-dimetil-akrilamid)	nitrogén tartalmú monomerek, különleges tulajdonságok sora (alsó kritikus szételegyedési hőmérséklet, komplexképző sajátságok stb.)	46,50,52-57,68,69,71,116
Poli(dimetilamino-etil-metakrilát)		47,48,50,53,73,83,84,110,117-119
poliakrilamid		120
Poli(N-izopropil akrilamid)		121
poli(N-vinil-kaprolaktám)		122
Poli(N-vinil-imidazol)		123
poli(2-hidroxi-etil-metakrilát)	Bio- és vérkompatibilis	46,52,79,80,107,109,124-129
egyéb hidrofил poliakrilátok és polimetakrilátok	variálhatóság, hangolható tulajdonságok	46,52,79,80,97,109,126,130-132
poliakrilsav, polimetakrilsav	erős hidrofилicitás	75,82,133-138

2. táblázat: Az amfifil kotérhálók előállítására használt néhány fontosabb hidrofób összetevő

hidrofób összetevő	megjegyzések	referencia
poli(metil-metakrilát)	általánosan, széles körben alkalmazott polimer, üveges (pl. plexiüveg)	83,84,107-109,118,122,139-146
poliizobutilén	biokompatibilis, gázzáró, rugalmas	46,54-57,60,61,69,80,147-150
politetrahidrofurán	rugalmas	120-12,136,137,141,146,151-156
polidimetilsziloxán	biokompatibilis, oxigénáteresztő, rugalmas	56,58,60,76,103,104,111,112,138,157-160
Poli(akrilát/metakrilát)	variálhatóság, hangolható tulajdonságok	83,84,97,110,128,130,131,133,134,152,161-163
polisztirol és származékai	széles körben alkalmazott	111,112,126
Poli(etilén-glikol) kopolimerjei	biokompatibilitás	135,164-167

II.2.1.3. Monomer védőcsoportok

Mivel az amffil kotérhálók hidrophil és hidrophob szegmenseket is tartalmaznak, ezért előállításuk során sokszor probléma léphet fel. A közös oldószert hiánya, illetve a monomerek szintézis közben bekövetkező szételegyedése/szeparációja meggátolja ugyanis az AKTH-k szintézisét. Ennek a problémának a kiküszöbölésére alkalmazható módszer a hidrophil/hidrophob monomerek apoláros/poláros csoporttal való védelme. A védőcsoportot a szintézis után a kotérhálóban kell eltávolítani a képződött polimer láncról.

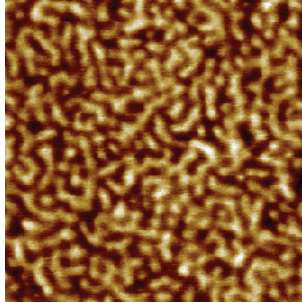
Makromonomer módszerrel, szabadgyökös polimerizációval előállított metakrilsav alapú kotérhálók esetén például, ha a hidrophob szegmensen nem található megfelelő közös oldószert, az egyik alkalmazható megoldás a trimetilszilil-metakrilát (TMSMA). Ez a monomer kereskedelmi forgalomban kapható, valamint kellőképpen stabil, és könnyen kezelhető ahhoz, hogy a viszonylag hosszú és magas hőmérsékletű szabadgyökös polimerizációs körülményeket a védőcsoport elvesztése és így a monomerek szételegyedése nélkül átvészelje. A védőcsoport eltávolítása a kapott kotérhálóban savas hidrolízissel történik [75,82]. Vannak azonban olyan esetek, amikor ez a monomer nem alkalmazható. Csoport transzfer polimerizáció (GTP) esetén (lásd I.4.1. fejezet) a polimerizáció során, az iniciátorról induló, trimetilszilil csoport átvitele történik, amiben zavaró körülmény lehet a szintén trimetilszilil védőcsoport. Ebben az esetben az alkalmazott monomer a tetrahidropiránil-metakrilát (THPMA). Ez a monomer nem kapható kereskedelmi forgalomban, hanem laboratóriumi körülmények között szintetizálható metakrilsav 3,4-dihidro-2H-piránnal való észterezésével. A savkatalizált reakcióban a jelenleg alkalmazott katalizátor a kénsav [168], bár az eredeti előállításban még poli(4-vinilpiridin hidroklorid)-ot alkalmaztak [169]. A védőcsoport eltávolítása ebben az esetben is leginkább savas hidrolízissel történik, a termikus bontás tökéletlensége, anhidridképződés miatt [84,168-171]. A THPMA a TMSMA-hoz képest lényegesen instabilabb, már kis hőmérsékleten is spontán polimerizál gyökösen, valamint könnyen elveszíti védőcsoportját. Termikus instabilitása miatt nem alkalmazható a hosszú és viszonylag nagyobb hőmérsékleten zajló szabadgyökös polimerizációban.

Végezetül még egy fajta védőcsoportot említenék meg. Ez az etoxietil védőcsoport, mely mind MAA, mind pedig akrilsav védelmére is alkalmas [172-175]. A DuPrez és munkatársai [173,175] által kidolgozott eljárásban a savas monomert etil-vinil éterrel reagáltatják foszforsav katalizátor jelenlétében. Az így kapott monomerből nyert polimer

termikus kezelés során veszítheti el védőcsoportját. Ezt a monomer eddig nem alkalmazták még AKTH-k szintézisére, de mivel az etoxietil-metakrilát (EEMA) és etoxietil-akrilát (EEA) stabilabb a THPMA-nál, valamint nem tartalmaznak szilil csoportot, így esetlegesen alternatív helyettesítói lehetnek az eddig alkalmazott védett monomereknek. Az etoxietil védőcsoport eltávolítására az irodalom főként hőkezelést javasol [173-175], mely viszont vízkilépéssel jár. Ruckenstein és csoportja [172] által kidolgozott gyengéd savas védőcsoport eltávolítás hidrogének esetében alkalmasabb lehet erre a célra. Érdekes tehát erre a problémára jelentősebb figyelmet fordítani, és egy megfelelő deprotekción eljárásat keresni.

II.2.2. Az amfifil kotérhálók tulajdonságai

Az amfifil kotérhálók fizikai-kémiai tulajdonságaikban fellelhetők a blokk-kopolimerek, valamint a polimer térhálók jellemzői is [107]. A hidrofíl és hidrofób láncok összeférhetlenségéből adódóan az AKTH-kban fázis-szeperáció lép fel [72,78,80,139,176,177]. Mivel azonban ezekben az anyagokban az összeférhetetlen hidrofíl és hidrofób szegmensek kovalensen kapcsolódnak, így azok makroszkopikusan nem válhatnak el egymástól. Ennek köszönhetően a fázisszeperáció a nanométeres tartományban következik be. Transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) [80,78], kisszögű röntgenszórásos (SAXS) [80,176], kisszögű neutronszórásos (SANS) [78], atomerő mikroszkópiás (AFM) [80,180] valamint szilárdtest NMR [176] vizsgálatokkal bizonyították ezt a nanoméret tartományba eső fázisszeperációt. AFM, TEM és SAXS vizsgálatokkal megállapították, hogy több esetben az AKTH-kban, bár szűk tartományban, kevert vagy más morfológiájú fázisok is jelen vannak, de egy széles összetétel tartományban mindkét komponens folytonos, összefüggő, néhány nanométer átlagos doménméretű fázist alkot [46,49,78,80,139,176-179]. Ezeket kölcsönösen folytonos, más néven kofolytonos fázisoknak nevezzük. Egy ilyen kölcsönösen folytonos amfifil kotérháló AFM képét az 5. ábra mutatja be. A fázis szeperáció bizonyítható differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) vizsgálatokkal is [82]. Ez esetben a kotérhálók két külön üvegesedési hőmérsékletet (T_g) mutatnak közel az adott homopolimerek T_g értékeihez, ezzel támasztva alá, hogy nem egy kevert, hanem két külön fázisról van szó [180].



5 ábra: Egy kölcsönösen folytonos morfológiával rendelkező PHEMA-*l*-PIB AKTH AFM felvétele [180]

Az amfifil kotérhálók felületi tulajdonságait dinamikus kontaktszög mérésével vizsgálva igen nagy kontaktszög-hiszterézist találtak, azaz a kotérhálók a folyadékba merítéskor alig nedvesedtek, de kiemeléskor már igen jelentős nedvesedés volt tapasztalható a felületükön. Ez a felületen és annak közelében elhelyezkedő láncok gyors, csupán néhány perces átrendeződésével magyarázható [45,49,103,104,178,179,181-183]. Az amfifil kotérhálók tehát felületi energiájuk csökkentése érdekében képesek a közegehez igen gyorsan alkalmazkodni felületük szerkezetének megfelelő változtatásával. Valószínűsíthető, hogy ez képezi kiemelkedően jó biokompatibilitásuk alapját.

Az amfifil kotérhálók mechanikai tulajdonságai messze felülmúlják a homopolimer hidrogélek ilyen mutatóit. Mindez egyértelműen a hidrofób szegmensnek hatása, mivel ezek elaszticitása valamint erőssége nagyban befolyásolja a kotérhálók mechanikai sajátságait [16,47,49,78,108,153,178,179,184-186]. Az amfifil kotérhálók szakítószilárdsága duzzadás hatására a bennük lévő eltérő filicitású, tehát nemszolvatált komponens hatására a homopolimer hidrogéleknél kevésbé csökken. Apoláros oldószerben történő duzzadásakor ez a változás, tehát a szakítószilárdság csökkenése, még kisebb mértékű, mint poláros oldószer esetén, mivel kisebb a szerkezeti változás a hidrofób láncok szolvatációjakor [46]. A kotérhálók mechanikai tulajdonságai az előállítás körülményeitől is függenek, pl. a molekulatömeg-csozlás szélességétől vagy az előállítás során használt közegetől (vízes ill. szerves oldószer).

Az amfifil kotérhálók egyik legkülönlegesebb tulajdonsága a duzzadási viselkedésük, azaz a duzzadásuk poláros és apoláros oldószerben és kölcsönhatásuk azokkal. Az amfifil

kotérhálók duzzadási kapacitása hidrophil oldószerekben általában a gél hidrophilitásával, azaz a hidrophil komponens mennyiségével arányos és függ a minőségétől is. A duzzadási fok a hidrophilitácson kívül még a szegmensek molekulatömegétől és a térhálósodási foktól is függ, mert ezek határozzák meg a szegmensek mobilitását, illetve a nyúlási képességét [48,51,72,73,83,178,187,188]. Ezt alátámasztja az a megfigyelés, hogy a blokk-kopolimer alapú amfifil kotérhálók (4. ábra) [83-95] kisebb mértékben képesek duzzadni, mint a statisztikus kopolimer szerkezetű amfifil kotérhálók (3. ábra) [45-82]. Ennek oka a hidrofób blokkok összecsomósodása, ez ugyanis csökkenti a térhálósodási pontok közötti effektív távolságot, így a maximális duzzadási fokot is [73,83,188].

Az utóbbi időben egyre nagyobb figyelem övezi az olyan anyagokat, melyek a környezet egy (vagy több) jellemzőjének megváltozására gyors és reverzibilis változással reagálnak. Ezek, a szakirodalom által „intelligens”-nek (intelligent, smart) nevezett anyagok között, mint az a II.1. fejezetben látható, sok a hidrogél, polielektrolit gél. A térhálós polimereknek ez a különleges csoportja, vagyis az amfifil kotérhálók a legtöbb esetben szintén mutatják ezt az intelligens viselkedést [45,47,51,72,75,77,79,81,83,90-94,109,110,119,140,159,161,188-196].

II.2.3. Az amfifil kotérhálók felhasználási lehetőségei

A fentebb említett különleges tulajdonságok egy sor felhasználási lehetőséget kínálnak. A teljesség igénye nélkül, csak a legígéretesebbnek tűnő alkalmazási lehetőségek bemutatására szorítkozom. Biokompatibilitásuk, alkalmazkodó képességük és mechanikai tulajdonságaik alapján egyértelműen adódik biológiai és orvosbiológiai szerepük. Az élő szervezetbe ültethetőségüket, mind *in vivo* (nyúlba és patkányba ültetve), mind *in vitro* tesztelték [49,50,151,178,181]. Az *in vivo* kísérletek folyamán a patkányokba ültetett amfifil kotérhálók szövettani és mikrobiológiai hatását vizsgálták. Ezen vizsgálatok az amfifil kotérhálók kiemelkedően jó szövetbarát tulajdonságát bizonyították [49,50,68,151,162,178,181,196]. *In vitro* kísérletekben a trombogénitást, fehérjemegkötést valamint a monocitakerakódást mérték [49,50,178,181,183,197-201]. Ezen kísérletek eredményei alapján lehetőség nyílik az AKTH-k alkalmazására szintetikus érpótló anyagként [49], csont- és porc pótló, illetve növesztő mátrixként [99-102]. A fent említett tulajdonságok tükrében az AKTH-k felhasználhatóak lerakódás vagy letapadás gátló, illetve szabályozó anyagként is [182,202,203].

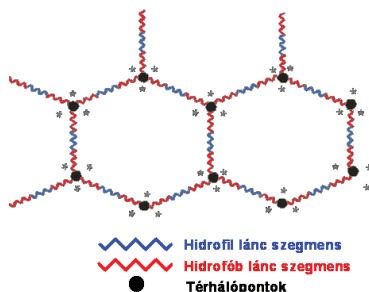
Cukorbeteg patkányokba amfifil kotérhálóval bevont, és ily módon immunoizolált hasnyálmirigy sejteket ültettek be. Amennyiben a kotérháló pórusmérete olyan tartományba esik, amely a kisebb molekulákat (inzulin, glükóz, messengerek) még átengedi, de az immunoglobulinok számára átjárhatatlan, a beültetés igen sikeres volt [53,55,59-61,64,68,70,83,147,200,204-207]. Szintén a biológiai felhasználhatóság témakörébe tartoznak az enzim aktivitást erősítő, hordozó AKTH-k [208,209] és ezüst nanorészecskéket tartalmazó AKTH-k, mivel az ezüst, ezen belül főleg a nanoezüst esetében, igen erős baktérium ellenes hatása ismert [138,182,202,203]. Külön meg kell említeni, hogy a polidimetilsziloxán (PDMS) alapú AKTH-eknek már van széleskörű felhasználása kontaktlencseként [210,211]. Ezekben az új típusú kontaktlencsékben a PDMS nemcsak keresztkötként funkcionál, hanem oxigénáteresztő képessége révén biztosítja az oxigénnek a szem felületére történő jutását is.

A késleltetett, illetve szabályozott hatóanyag kibocsátás jelentősége megkérdőjelezhetetlen, és az AKTH-k esetében rengeteg lehetőség adódik a hatóanyag kibocsátás felhasználására. Mint azt fentebb már említettem, egyes kotérhálóknál gyors és határozott választ vált ki a környezet egyes jellemzőinek, összetevőinek megváltozása [45,47,51,72,75,77,79,81-83,90-95,109,110,119,140,161,188-195,212]. Ez a hatás-válasz kölcsönhatás a homopolimer hidrogéleknél is ismert, de azokkal szemben az AKTH-k esetében mind a mechanikai erősség, mind az amfifil karakter nagy előnyt jelent. Míg a korábban alkalmazott hidrogélek esetében az apoláros hatóanyag bevitele nehézségekbe ütközött, az AKTH-k már egyszerűen képesek ezeknek az anyagoknak a felvételére is. Mivel akár mindkét filicitású molekulát egyszerre és külön-külön is képesek ezek az anyagok megkötni, így nagyszerűen alkalmazhatók szabályozott gyógyszerkibocsátásra [51,71,72,116,119,124,125,132,135,178,179,187,189,213-216].

Az AKTH-k természetesen nem csak biológiai és orvosi célokra alkalmasak, hanem a felhasználhatóságuk igen széles tartományban mozog. Többek között alkalmazhatóak (bio)katalizátor-[217-220], szenzor-[160,221] illetve enzim-hordozó anyagként [154,222-226], nanoreaktorként, [47,80], enantiomerek elválasztására [159] pervaporációs [107,141,142,227], nagy oxigén áteresztő képességű, illetve oldószert áteresztő membránokként [28,29], valamint letapadásgátló anyagokként [181,230] is.

II.3. Modell térhálók és kotérhálók

A random módon, gyökös polimerizációval előállított térhálók esetében a térhálópontok közötti láncok hosszának az eloszlása nem, vagy kevésbé tervezhető. Amennyiben a hálópontok közötti láncok hosszának az AKTH-k tulajdonságaira kifejtett hatásáról mélyebb információval szeretnénk rendelkezni, olyan térhálókat kell előállítani, melyekben a két térhálópont közötti polimer láncok molekulatömege (MW), molekulatömeg-eloszlása (MWD) illetve szerkezete is ismert. Az ilyen térhálókat modell térhálóknak nevezzük [231,232], sematikus ábrázolásuk a 6. ábrán látható. A modell térhálók szintézise során először lineáris polimer láncokat szintetizálnak, majd a kapott láncokat térhálósítják. Ahhoz, hogy a láncok minden fent felsorolt tulajdonsága (MW, MWD, szerkezet) pontosan ismert legyen, ezeket a térhálókat szinte kizárólag csak élő polimerizációs módszerekkel lehet előállítani. Ha a prekursor, azaz előzetesen előállított láncok nem homopolimerek, hanem kopolimerek, akkor modell kotérhálóról beszélünk.



6. ábra: Amfilifil modell kotérháló szerkezete

II.4. Polimerizációs módszerek

Az addíciós mechanizmussal zajló polimerizációs reakciók, mint ismeretes négy alapvető reakcióból épülnek fel, úgymint iniciálás, láncnövekedés, láncátadás és lánczáródás. Mivel ezek a folyamatok egyidőben bekövetkező párhuzamos reakciók, az átlagos molekulatömeg, molekulatömeg-eloszlás valamint a polimer lánc szerkezetének, különösen pedig a láncvégi szerkezetnek a szabályozására igen kevés lehetőség adódik.

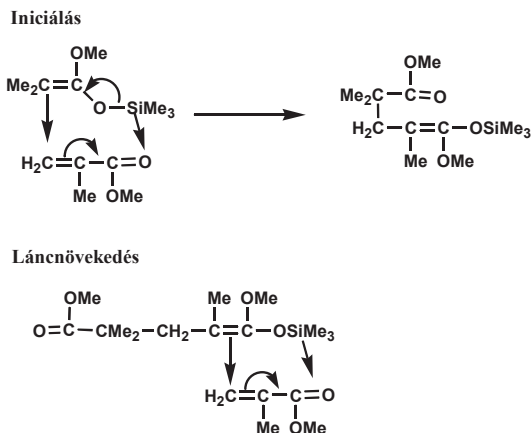
Az olyan polimerizációs reakciókat, amelyekben csak iniciálás és láncnövekedés történik, és nem játszódik le lánczáródás és láncátadás, ideális élő polimerizációnak nevezzük [233]. Azaz az ideális élő polimerizáció nagy előnye, hogy nincs láncletörő lépés. Ez azonban csak igen kisszámú esetben alkalmazható módszer. Sokkal szélesebb körben alkalmazott polimerizációs eljárás a kváziélő polimerizáció, mely többféle mechanizmussal is megvalósítható, mégis rendelkezik az ideális élő polimerizációs eljárás minden előnyével. A kváziélő polimerizáció jellemzője, hogy már nem csak növekedésre képes, azaz monomerral reagálni képes láncok vannak a rendszerben, hanem itt növekedésre nem képes láncok is jelen vannak, dinamikus egyensúlyban a növekvő láncokkal [72]. Ilyen esetekben tehát reverzibilis lánczáró lépések is lejátszódnak, ezzel tartva alacsonyban a reaktív speciesz pillanatnyi koncentrációját.

Mint azt a korábbi fejezetben tárgyaltam, modell kotérhálók előállítására csak ilyen, az előzőekben említett élő polimerizációs módszerekkel lehetséges. Eddig az irodalomban erre csoport transzfer polimerizációt (GTP) [83-95,118,234], reverzibilis addíciós-fragmentációs csoport transzfer gyökös polimerizációt (RAFT) [110] és anionos polimerizációt [135,151,161-167,184] alkalmaztak. A következőkben két élő polimerizációs módszert mutatok be. Azért erre a kettőre szorítokozom, mivel doktori munkám során ezt a két élő polimerizációs eljárást alkalmaztam.

II.4.1. Csoport transzfer polimerizáció

A csoport transzfer polimerizáció (GTP = Group Transfer Polymerization) egy, a DuPont cég kutatói által az 1980-as években kidolgozott eljárás akrilát és metakrilát monomerek élő polimerizációjára. A GTP megfelelő módszer blokk-kopolimerek és egyéb különleges makromolekuláris szerkezetek előállítására, szobahőmérsékleten [235,236]. A módszer lényege, hogy a trimetilszilil csoport folyamatosan vándorol, kiindulva az iniciátorról mindig a következő belépő monomerre, illetve a lánc végére (7. ábra). A polimerizáció végrehajtásához katalizátorra is szükség van. A GTP katalizátorai két csoportba sorolhatók: anionos és Lewis-savas katalizátorok. Anionos katalizátorok például a fluoridok, azidok, cianidok, valamint a karboxilátok, fenolátok, szulfínátok, foszfinátok, nitrítok és cianátok. Ezek a katalizátorok tetraalkil-ammónium vagy tris(dimetil-amino)sulfóniumsók formájában kerülnek felhasználásra. Az anionos katalizátorok a szilíciummal létesített koordinatív kötés révén katalizálnak. Megjegyzendő, hogy anionos katalizátor nem használható protonáló oldószer vagy monomer esetén. A Lewis-savas katalizátorok lehetnek például: ZnX_2 ,

dialkylalumínium-halogenidek és tetraalkil-aluminoxánok. A Lewis savas katalizátorok a monomerhez koordinálódva katalizálnak. Anionos katalizátorból kevés, míg Lewis savas katalizátorból nagy mennyiség szükséges a polimerizáció fenntartásához.

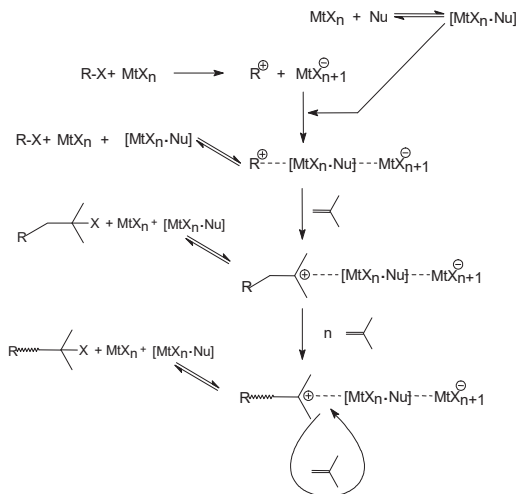


7. ábra: A csoport transzfer polimerizáció (GTP) mechanizmusa metil-metakrilát monomerrel

II.4.2. Kváziélő karbokationos polimerizáció

A karbokation erős reaktivitása miatt a hagyományos karbokationos polimerizációs rendszerekben mindig lejártszódik valamilyen lánctörő lépés, és ezért nem hozható létre ideális élő polimerizáció. Kváziélő karbokationos polimerizáció azonban létrejöhetha, ha a karbokation reaktivitását valamilyen módon csökkentjük [137]. A kváziélő karbokationos polimerizáció általános mechanizmusa izobutilén, mint monomer esetében a 8. ábrán látható. Ez valamilyen nukleofil adalék hozzáadásával érhető el (pl. dimetil-szulfoxid vagy a munkám során alkalmazott tetrametil-etilén-diamin stb.). A nukleofil adalék (ami Lewis-bázis) a Lewis-sav típusú koiniciátorral komplexet képezve kölesönhat a karbéniumionnal, és csökkenti annak reaktivitását. Ez a csökkentett reaktivitású speciesz már képes

mellékreakciók nélkül részt venni a polimerizációban. A 8. ábrán látható mechanizmus sémában az R-X az iniciátort jelöli, MtX_n a koiniciátort míg Nu a nukleofil adalékot. Az ábrán jól látható a bal oldali, reagálásra nem képes és a jobb oldali, reaktív specieszek egyensúlya.



8. ábra: A kváziélő karbokationos polimerizáció mechanizmusa izobutilén monomerrel

A kváziélő karbokationos polimerizáció nagy előnye a szűk molekulatömeg-eloszlás és tervezhető átlagos molekulatömeg mellett az, hogy élő láncvégek maradnak a rendszerben. Ezek a láncvégek reaktívak, így különböző funkciós csoportok építhetők a polimer lánc végére. Az általam alkalmazott végcsoportmódosítási lépéseket a IV.3 fejezetben mutatom be.

III. Célkitűzések

Kutatásaim fő célja polimetakrilsav (PMAA) tartalmú amfifil kotérhálók és géljeik előállítására, duzzadási viselkedésük felderítésére és szerkezeti analízisükre irányult. Ezen belül szekvenciális élő polimerizációval modell kotérhálók, míg a II. fejezetben ismertetett makromonomer módszerrel random szerkezetű kotérhálók szintézisét, majd ezt követően géljeik viselkedését tanulmányoztam a szerkezeti paraméterek függvényében.

Három amfifil modell kotérhálók sorozat szintézisét terveztem széles összetétel tartományban és különböző szerkezetekkel. Az alkalmazandó polimerizációs módszer minden esetben csoport transzfer polimerizáció (GTP) volt, amely alkalmas arra, hogy jól definiált szerkezetű, előre meghatározott molekulatömegű és szűk molekulatömeg-eloszlású polimereket és azokból modell kotérhálókat állítsunk elő. A hidrofил monomer minden esetben metakrilsav (MAA) volt, de mivel ez a savas monomer nem alkalmazható GTP esetén így védett formában, tetrahidropiranyl-metakrilátként polimerizáltam. A polimerizáció után a tetrahidropiranyl védőcsoport savas hidrolízissel távolítható el. A hidrofób monomereként a modell kotérhálók esetében metil-metakrilátot, 2-butil-1-oktil-metakrilátot és poliizobutilén-metakrilátot alkalmaztam. Az előállított lineáris prekursor láncokat gél permeációs kromatográfiával (GPC) és $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiával analizáltam. Az ismert szerkezetű és összetételű láncok összekapcsolásához etilén-glikol-dimetakrilát keresztkötőt alkalmaztam. Az el nem reagált monomerek, nem térhálósodott polimerek, majd a védőcsoport eltávolítása után FT-IR vizsgálatokat végeztem a térhálóképződés és a védőcsoport teljes eltávolításának bizonyítására. A termikus és mechanikai tulajdonságokat differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) vizsgálatokkal és dinamikus mechanikai analízissel (DMA) térképeztem fel. Morfológiai vizsgálatokat is végeztem atomerő mikroszkópiás (AFM) és kisszögű neutron-szórás (SANS) módszerekkel. A térhálók duzzadását vízben és apoláros oldószerben, valamint biológiailag releváns sók vizes oldatában tanulmányoztam.

Egy amfifil kotérháló sorozat előállítását is terveztem makromonomer módszerrel, mely nem tekinthető modell kotérhálónak, hiszen a térhálópontok közötti szegmenseloszlás széles. Ezen random szerkezetű kotérhálók esetében a hidrofил monomer szintén MAA, a hidrofób szegmens pedig poliizobutilén (PIB) volt. Mivel a MAA-nak és a PIB-nek nincs közös oldószere, az MAA-t trimetilszilil-metakrilát, illetve etoxietil-metakrilát formájában polimerizáltam, és a védőcsoportot a térhálóképződés után savas hidrolízissel távolítottam el. A kotérhálók duzzadási tulajdonságait különböző két, illetve háromértékű sók vizes

oldataiban vizsgáltam annak felderítésére, hogy a térhálók szerkezete milyen hatással van a polimetakrilsav polielektrolit gélek duzzadási viselkedésére.

IV. Kísérleti rész

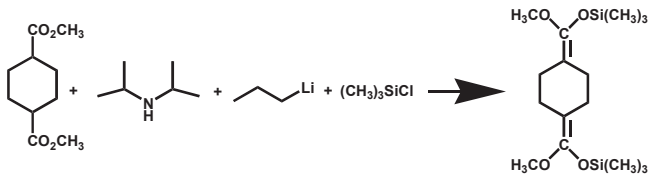
IV.1. Felhasznált vegyületek, anyagok

A metakrilsavat (MAA, 98 %, Aldrich), etilén-glikol-dimetakrilátot, (EGDMA, 98 %, Aldrich), etilhexil-metakrilátot (EHMA, 98 %, Aldrich), trimetilszilil-metakrilátot (TMSMA; 98 %, Aldrich) neutrális Al_2O_3 oszlopon engedtem át, CaH_2 felett kevertetem és használat előtt frissen vákuumdesztilláltam. A 3,4-dihidro-2H-piránt (DHP, 97 %, Aldrich), trietilamint (Et_3N , 99 %, Merck), 2-3,5,5-trimetil-hexil-alkoholt (TMHA, 85 %, Aldrich), butil-oktanolt (BuOA , 95 %, Aldrich), és a metakrilóil-kloridot (97 %, MgCl , Aldrich) és etil-vinil-étert (99 %, Aldrich) használat előtt vákuumdesztilláltam. Az azo-bisz-izobutironitril (AIBN; 98+ %, Fluka) használat előtt metanolból átkristályosítottam. Az *n*-hexánt (96 %, Scharlau) H_2SO_4 felett tároltam, Al_2O_3 oszlopon engedtem át, majd CaH_2 -ről frissen desztilláltam. A diklórmetánt (DCM, 99,5 %, Spektrum 3D) CaH_2 felett refluxoltattam és használat előtt desztilláltam. Az izobutilént (IB, 99,8 %, Messer Griesheim) Aldrich Drierite gáz szárító oszlopon keresztül kondenzáltattam. A THF (99,8 %, Labscan) oldószert fém Na fölött refluxoltattam egy hétig, majd használat előtt frissen desztilláltam. A LaCl_3 -t (99,9 %, Aldrich) és a CuSO_4 -et (puriss, Aldrich) használat előtt kiizzítottam. A többi anyagot, tehát a HCl -t (99,8 %, Messer Griesheim), tetrabutil-ammonium-hidroxidot (40 % vizes oldat, Aldrich), benzooesavat (99,5 %, Aldrich), dimetil-1,4-ciklohexándikarboxilátot (DCDC, 97 %, Aldrich), diizopropil-amint (99,95 %, Aldrich), *n*-butil-lítiumot (2,5 M hexános oldat, Aldrich), 2,4,4-trimetil-1-pentént (99 %, Aldrich), TiCl_4 -et (99,9 %, Aldrich), 1,1,4,4-tetrametil-etilén-diamint (TMEDA, 99,5 %, Aldrich), boránt (BH_3 , 1.0 M THF-es oldat, Aldrich), 9-borabiciklo[3.3.1]nonánt (9-BBN; 0.5 M THF-es oldat, Aldrich), $\text{H}_2\text{O}_{2,t}$ (35 % vizes oldat, Aldrich), CaH_2 -t (90-95 %, Aldrich), 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil-hidrátot (DPPH, 95 %, Aldrich), bázisos alumínium-oxidot (Aldrich), KOH -ot (98 %, Merck), H_2SO_4 -et (96 %, Merck), allil-trimetilszilánt (ATMS, 97 %, Fluka), CH_3MgBr -t (3,0 M dietil-éterben, Aldrich), 5-*terc*-butilftálsavat (98 %, Aldrich), CaCl_2 -ot (reagent, Scharlau), NaCl -t (≥ 99 %, Aldrich), NH_4Cl -ot (puriss, Reanal), foszforsavat (85 %, Reanal) és metanol (99,8 %, Chemolab) felhasználás előtt nem tisztítottam.

IV.2. Iniciátor, katalizátor és monomerek előállítása

IV.2.1. Csoport transzfer polimerizációs iniciátor előállítása

A csoport transzfer polimerizáció (GTP) kivitelezéséhez szükséges előállításának egyenletét mutatja a 9. ábra. Egy háromnyakú lombikba N_2 atmoszféra alatt összemértem fém Na-on abszolútizált THF oldószert (45 ml) és diizopropil-amint (10,2 ml, 7,4 g, 72,9 mmol). A rendszert $0\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hűtöttem, és állandó kevertetés mellett butil-lítium hexános oldatát (29 ml, 72,5 mmol) csepegtettem hozzá, majd 2 óra folyamatos kevertetés után az oldatot $-78\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hűtöttem, és hozzácsepegtettem dimetil-1,4-ciklohexándikarboxilátot (7,5 ml, 9,3 g, 41,6 mmol). Újabb 2 óra kevertetés után trimetilszilil-kloridot (11,5 ml, 9,9 g, 91,9 mmol) adtam hozzá, majd ismét 2 órán át kevertettem, miközben a reakcióelegyet lassan hagytam szobahőmérsékletre melegedni. Az oldószert rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottam és a visszamaradó olajos terméket vákuumdesztilláltam ($90\text{ }^\circ\text{C}$). A kapott anyagot felhasználásig N_2 alatt hűtőszekrényben tároltam [238]. A kitermelés 63 % volt. A termék analízisét $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiával végeztem, melynek eredménye a függelék F1 ábráján látható.

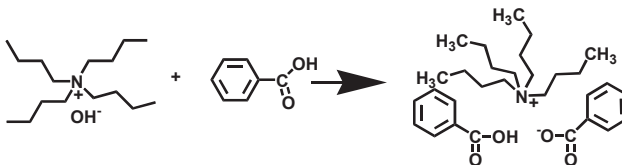


9. ábra: A bifunkciós GTP iniciátor szintézise

IV.2.2. Csoport transzfer polimerizációs katalizátor előállítása

A tetrabutyl-ammonium-bibenzoát (TBABB) GTP katalizátort a 10. ábrán látható reakcióúton, benzoésav és tetrabutyl-ammonium-hidroxid (TBAOH) reakciójával állítottam elő [239]. A benzoésavat (5 g, 41 mmol) lassan a 40 %-os vizes TBAOH (1,5 equivalens, 62 mmol)

oldathoz adagoltam, és addig kevertem, míg az homogén nem lett. Az elegyet háromszor extraháltam diklórmetánnal, majd az egyesített extraktumokat MgSO₄-en egy napot szárítottam. Az oldatot leszűrtem a szárítószerről, az oldószert rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottam, és a visszamaradt szilárd fázist meleg THF-ben oldottam. A kristályosodás megindításához kevés dietil-étert adtam ehhez az oldathoz, és egy éjszakára hagytam ülepedni. A szilárd terméket szűrtem, éterrel mostam, és vákuumban szobahőmérsékleten szárítottam. A katalizátort felhasználásig vákuum alatt tartottam.



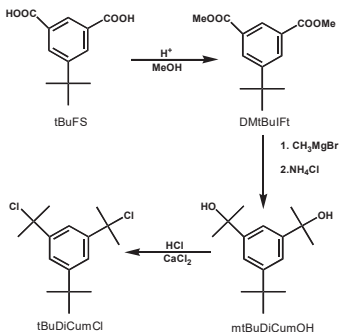
10. ábra: A GTP katalizátor szintézise

IV.2.3. Mono és bifunkciós iniciátorok előállítása kvázielő karbokationos polimerizációhoz

A hidrofób poliizobutilén-metakrilát makromonomer szintéziséhez először a monofunkciós iniciátort, 2-klór-2,4,4-trimetilpentánt (TMPCl) állítottam elő. A szintézis során a 2,4,4-trimetil-1-pentén (40,0 g, 0,36 mol) hidroklorozását végeztem el CH₂Cl₂ oldószerben HCl gáz átbuborékolásával. Az iniciátort ezután vákuumdesztillációval tisztítottam (28°C), és felhasználásig N₂ alatt hűtőben tároltam [240]. A kitermelés 54 % volt.

A mindkét végén reagálni képes, illetve funkcionálizálható poliizobutilén-dimetakrilát makromonomer szintéziséhez szükségem volt egy bifunkciós iniciátorra. Ezt az iniciátort, a *tert*-butildikumil-kloridot (tBuDiCumCl) a 11. ábrán bemutatott reakció szerint állítottam elő [204]. Az első lépés az 5-*tert*-butilftálsav (tBuFS, 100 g, 0,45 mol) észterezése volt, amit egy Grignard (MeMgBr, 350 ml, 1,05 mol) reakció követett, *tert*-butildikumil-alkoholt (tBuDiCumOH) eredményezve. Végezetül a tBuDiCumOH-ot HCl gázzal CH₂Cl₂-ben, CaCl₂ jelenlétében hidrokloroztam. Szűrés és a diklór-metán rotációs bepárlón történt eltávolítása után a terméket átkristályosítással tisztítottam és felhasználásig 0 °C-on, N₂ alatt tároltam

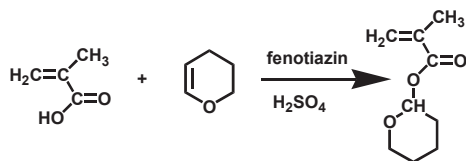
[241]. A kiindulási tBuFS-ra vonatkoztatott kitermelés 54 %. Az iniciátor $^1\text{H-NMR}$ spektrumát a függelék F2 ábráján mutatom be.



11. ábra: A bifunkciós karbokationos iniciátor szintézisének menete

IV.2.4. Tetrahidropiránil csoporttal védett metakrilsav monomer előállítása

A tetrahidropiránil csoporttal védett monomert a 12. ábrán látható egyenlet szerint, 55 °C-on, metakrilsav (116 ml, 117,7 g, 1,37 mol) 100 %-os 3,4-dihidro-2H-pirán (250 ml, 232,5 g, 2,76 mol) felesleggel fenotiazin jelenlétében (1 g, 0,5 mmol) való katalitikus észterezésével állítottam elő. A savkatalizált reakcióban az alkalmazott katalizátor Hertler által javasolt módosítás alapján kénsav volt. Megjegyzendő, hogy korábbi szintézisek során poli(4-vinilpiridin-hidroklorid)ot alkalmaztak [168,169].

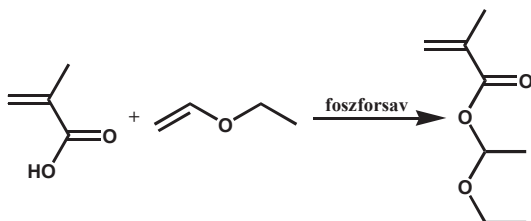


12. ábra: A tetrahidropiránil csoporttal védett metakrilsav szintézise

Az előállított védett monomert háromszor átengedtem bázisos alumínium-oxid oszlopon a savi szennyezések eltávolításához, majd 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil-hidrát (DPPH) gyökös inhibitor jelenlétében egy napot kevertettem CaH₂ fölött. A monomert felhasználásig + 5 °C-on, sötétben, száraz N₂ atmoszférában tároltam, és használat előtt frissen desztilláltam (60 °C). A reakció során elért kiterelés 88 %. A THPMA ¹H-NMR spektrumát a függelék F3 ábrája tartalmazza.

IV.2.5. Etoxietyl-metakrilát védett hidrofil monomer előállítása

Az etoxietyl-metakrilát (EEMA) monomert a 13. ábrán látható egyenlet szerint, metakrilsvav és etil-vinil-éter foszforsav katalizált reakciójával állítottam elő. A foszforsavat (0,2 g, 0,002 mol) feloldottam etil-vinil-éterben (114,9 ml, 1,2 mol), majd 0 °C-on, jeges hűtés közben, N₂ atmoszférában lassan az oldathoz csepegtettem a metakrilsvavat (85,2 ml, 1,0 mol). A reakció szobahőmérsékleten, 48 órán keresztül játszódott le. Ezt követően oldathoz Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃-t adtam a foszforsav katalizátor megkötésére, majd szűrtem. A maradék etil-vinil-étert rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottam, a képződött monomert használat előtt kétszer vákuumdesztilláltam (45 °C). A kiterelés 87 % volt. A termék analízisét ¹H-NMR spektroszkópiával végeztem, melynek eredménye a függelék F4 ábráján látható.



13. ábra: Az etoxietyl csoporttal védett metakrilsvav szintézise

IV.2.6. 2-Butil-1-oktil-metakrilát és 3,5,5-trimetil-1-hexil-metakrilát monomerek előállítása

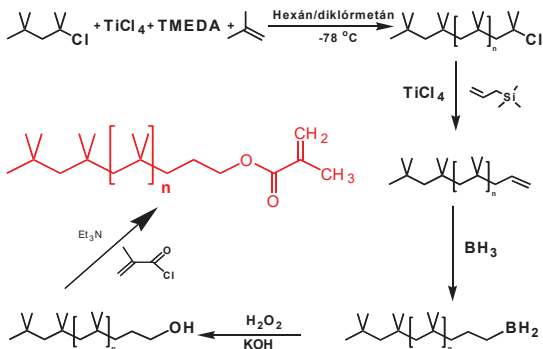
A két előállított monomer, 2-butil-1-oktil-metakrilát (BOMA) és 3,5,5-trietil-1-hexil-metakrilát (TMHMA) metakrilóil-klorid (MACl, 12,5 ml, 13,8 g, 0,128 mol) és az adott alkohol (3,5,5-trimetil-hexil-alkohol (17,6 ml, 14,5 g, 0,101 mol) a TMHMA, valamint butil-oktanol (23 ml, 19,2 g, 0,103 mol) a BOMA esetén) észterezési reakciójával készült. A szintézis 0 °C-on, száraz nitrogén atmoszférában, THF oldószerben és trietilamin (Et₃N, 48 ml, 36,6 g, 0,36 mol) jelenlétében zajlott állandó kevertetés mellett. A képződött oldhatatlan Et₃N·HCl sót szűréssel távolítottam el. A monomerek tisztítása a fenti (IV.2.4. fejezet) részben leírtak szerint zajlott. A kitermelés a TMHMA esetében 47 %, míg a BOMA esetében 49 % volt. A TMHMA és a BOMA monomer ¹H-NMR spektrumát a függelék F5 és F6 ábráján mutatom be.

IV.3. Monofunkciós és telekelikus metakrilát végű poliizobutilén makromonomerek előállítása

IV.3.1. Monofunkciós poliizobutilén-metakrilát makromonomer szintézise

Poliizobutilén-metakrilát előállításához TMPCI monofunkciós iniciátort használtam. A teljes reakciót, tehát a polimerizációt és végcsoportmódosítási lépéseket a 13. ábra szemlélteti. Az izobutilén kvázielő karbokationos polimerizációjában, a koiniciátor TiCl_4 volt, nukleofil adalékként pedig tetrametil-etilén-diamint (TMEDA) alkalmaztam. A kvázielő karbokationos polimerizáció $-78\text{ }^\circ\text{C}$ -on, száraz N_2 atmoszférában játszódott le, az oldószer 60:40 v/v *n*-hexán:diklórmetán elegy volt. A polimerizációhoz háromnyakú gömblombikba összeméstem az oldószert (2900 ml), iniciátort (21.2 g, 0.14 mol) és a TMEDA nukleofil adalékot (21.5 mL, 16.6 g, 0.14 mol), és $-78\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hűtöttem szárazjég/aceton eleggyel. Az izobutilént $-78\text{ }^\circ\text{C}$ -on cseppfolyósítottam. Ezután az iniciátort tartalmazó oldathoz hozzáadtam a TiCl_4 koiniciátort (62.7 mL, 108.3 g, 0.57 mol), majd az izobutilén számított mennyiségét (37.0 mL, 26.7 g, 0.48 mol), ezzel indítva el a reakciót. A polimerizáció lejártszódása után allil-trimetilszilánt (45.4 mL, 32.6, 0.28 mol) fecskendeztem az oldathoz, ezzel állítva le a reakciót, allil végcsoporttal rendelkező PIB keletkezése közben [241,243]. Ezt követően hideg metanol adtam a rendszerhez. Ezután a PIB-allil makromolekulát tartalmazó hexános fázist elválasztottam a DCM + MeOH-s fázistól, és az oldatot egyszer ammóniás metanollal (a TiCl_4 maradékának eltávolítása miatt), majd kétszer vízzel extraháltam. A tisztított hexános oldatot átengedtem semleges Al_2O_3 /szilika gél kromatográfiás oszlopon, és az oldószert rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottam. Következő lépésben a PIB-allil molekulából THF-es oldatot készítettem és háromszoros felesleg boránnal (293 mL, 1 M THF-es oldat) való reakcióval [241,243] szobahőmérsékleten egy éjszakás reakcióban a 13. ábrán látható módon borán végű PIB keletkezett.. Ezt követte az oxidálás lépése. A bórozott láncvégű PIB oldatához $0\text{ }^\circ\text{C}$ -on először háromszoros felesleg KOH (0.94 mol, 52.5 g, 210 mL) metanolos oldatot, majd vizes 30 % w/w H_2O_2 -t (0.35 mol, 12.0 g, 36 mL) adagoltam, és egy éjszakát szobahőmérsékleten keverttem. A keletkezett hidroxil végű PIB-et (PIB-OH) bepároltam, metanolban háromszor átcaptam, vízzel kiráztam, majd MgSO_4 -en szárítottam. A leszűrt oldatot Al_2O_3 /szilika gél kromatográfiás oszlopon átengedtem, rotációs vákuumbepárlóval az oldószert elpárologtattam. Utolsó lépésben a PIB-OH-t diklórmetánban oldottam, az oldathoz

desztillált (szobahőmérséklet) Et₃N-t (39.0 mL, 12.9 g, 0.27 mol) adtam. Ezután frissen vákuumdesztillált (30 °C) metakrilil-kloridot (M₂Cl, 16.0 mL, 17.1 g, 0.16 mol) csepegtettem lassan a rendszerhez, a hőmérsékletet 0 °C alatt tartva. A reakcióelegyet ezután szobahőmérsékletre engedtem felmelegedni, és sötétben, egy éjszakán át kevertetem. A tisztítás folyamán visszahűtöttem az oldatot 0 °C-ra, és hideg metanolt adtam hozzá. Újabb 2 óra kevertetés után szűrtem, az oldószert rotációs vákuumbepárlóval szobahőmérsékleten eltávolítottam. A polimert MeOH-ban kétszer átcsaptam, vízzel háromszor kirántam, majd MgSO₄-en argon alatt szárítottam. Szárítás után az anyagot leszűrtem, majd Al₂O₃/szilikagél kromatográfiás oszlopon engedtem át. Az oldószert rotációs bepárlóval eltávolítottam, a tiszta metakrilát végű PIB-et (PIBMA) felhasználásig sötétben, N₂ atmoszférában, 0 °C alatt tároltam. A kitermelés az izobutilénre nézve 62 %.



13. ábra: A poliizobutilén-metakrilát makromonomer szintézise

IV.3.2. Telekelikus poliizobutilén-dimetakrilát makromonomer szintézise

Ebben az esetben *t*BuDiCumCl bifunkciós iniciátort (1,7 g, 0,01 mol) használtam az izobutilén (39,4 ml, 28,3 g, 0,51 mol) kváziélő karbokationos polimerizációjához. A reakció megegyezik a IV.3.1. fejezetben leírt monofunkciós PIBMA makromonomer szintézisével. A

polimerizáció során az oldószer 60:40 v/v *n*-hexán : diklórmétán elegy volt, koiniciátorként TiCl_4 (17,1 ml, 29,6 g, 0,16 mol) alkalmaztam, nukleofil adalék pedig TMEDA (1,8 ml, 1,4 g, 0,01 mol) volt. A kvázielő karbokationos polimerizáció ebben az esetben is -78°C -on, száraz N_2 atmoszférában játszódott le. A polimerizáció végén a rendszerhez allil-trimetil-szilánt (9,5 ml, 6,9 g, 0,06 mol) adtam, bifunkciós allil végcsoporttal rendelkező PIB-et nyerve. A polimert tisztítottam, 9-borabiciklo-nonánnal (THF-es oldat, 120 ml, 0,06 mol) hidroboráltam, majd KOH (22,5 g, 0,4 mol) és H_2O_2 (30 %, 50 ml) oldatokkal oxidáltam [241,243]. Végül Et_3N (5,8 ml, 4,2 g, 0,042) jelenlétében, THF oldószerben $\text{MgCl}_2\cdot\text{Et}_2$ (5,3 ml, 5,6 g, 0,054 mol) metakriláltam. A tisztítási eljárás után, a bifunkciós metakrilát végű PIB-et (MA-PIB-MA) felhasználásig sötétben, 0°C alatt tároltam. A vég-kitermelés 58 % volt. A makromonomer $^1\text{H-NMR}$ spektruma a függelék F7, míg a GPC kromatogramja a függelék F11 ábráján látható.

IV.4. Az amfifil polimer kotérhálók szintézise

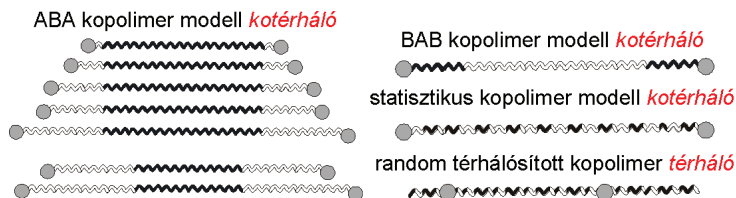
IV.4.1. Kotérhálók előállítása szekvenciális monomer és térhálósítószer adagolással

Három amfifil kotérháló (AKTH) sorozatot állítottam elő élő csoport transzfer polimerizációval (GTP). A reakciókat 250 mL-es gömblombikban, szobahőmérsékleten és száraz N_2 atmoszférában hajtottam végre. A reakció során végbemenő hőmérsékletváltozást és ezzel a reakció előrehaladtát, digitális hőmérővel követtem nyomon. A mindhárom sorozat esetében alkalmazott módszert egy kiválasztott reakció alapján (MMA sorozat, 9. térháló, $\text{MAA}_{10}\text{-}b\text{-MMA}_{20}\text{-}b\text{-MAA}_{10}$) szemléltetem.

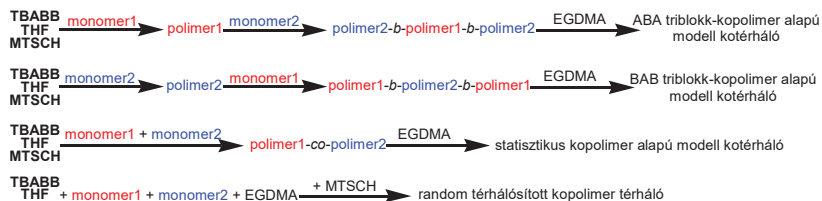
A katalizátort tartalmazó (~ 10 mg, $20\ \mu\text{mol}$), nitrogén atmoszférájú, gumiszeptummal ellátott gömblombikba üvegfeccskendővel bemelegítve a frissen desztillált THF-et (24 mL), az MTSCB bifunkciós iniciátort (0,33 mL, 0,40 g, 1,15 mmol), majd a metil-metakrilát (MMA) monomert (2,50 mL, 2,34 g, 23,4 mmol). Az exoterm polimerizációs reakció során, az oldat hőmérséklete 5 perc alatt 22°C -ról 31°C -ra növekedett. Mintavétel után, feccskendővel hozzáadagoltam a második, védett hidrofil monomert (THPMA, 3,90 mL, 3,9 g, 23,0 mmol) és az ismételt növekvő hőmérséklet ($23\text{-}35^\circ\text{C}$) alapján követtem a reakciót. A blokkopolimer oldatából mintát vettem, majd etilén-glikol-dimetakrilát (EGDMA, 1,75 mL, 1,84 g,

9,28 mmol) térfalósítószeret fecskendeztem a kopolimer oldathoz. A térfalóképződés közben a hőmérséklet 23-ról 33 °C-ra emelkedett.

Az egy sorozaton belüli különböző összetételű térfalókhöz a monomerek arányát, a különböző szerkezetekhez a monomerek adagolásának sorrendjét változtattam. A térfalópontok közötti láncszerkezetek az 14. ábrán láthatók, míg a különböző szerkezeteket eredményező adagolási sorrendeket a 15. ábrán mutatom be.



14. ábra: A térfalópont közötti láncok szerkezete



15. ábra: A különböző szerkezetek előállításához alkalmazott adagolási sorrendek

ABA kopolimer alapú amfifil modell kotérhálóknak esetén először az „A” monomert polimerizáltam, majd teljes konverzió után, a mindkét végén reaktív homopolimer láncok oldatához adagoltam a „B” monomert. Ez a reakció mindkét láncvégén reagálni képes ABA blokk-kopolimeret eredményezett. Ezután a térfalósítószer hozzáadásával kialakultak az ABA kopolimer alapú modell kotérhálóknak. A térfalópontok közötti lánc szerkezete a 14. ábra bal oldalán, míg a leírt adagolási séma a 15. ábrán látható.

BAB kopolimer alapú amfifil modell kotérhálók előállításához megcseréltem a két monomer sorrendjét. Először a „B” monomert polimerizáltam, majd mikor már nem volt ebből a monomerből a rendszerben, a mindkét végén reaktív „poliB” homopolimer láncok oldatához adagoltam a „A” monomert. Az így kapott BAB kopolimereket EGDMA-val térhálósítottam, így alakítva ki a BAB kopolimer alapú modell kotérhálókat. A térhálópontok közötti lánc szerkezete az 14. ábra jobb oldalának tetején, míg a leírt adagolási séma az 15. ábrán látható.

Statistikus kopolimer alapú modell kotérhálókhoz mindkét monomert egyszerre polimerizáltam, és a reakció teljes lejárásáig után a statisztikus kopolimereket térhálósítottam. A térhálópontok közötti lánc szerkezete az 14. ábra jobb oszlopának közepén, míg a leírt adagolási séma az 15. ábrán látható.

Végül a random térhálósított kopolimer térhálók esetén a katalizátor THF-es oldatához egyidejűleg adagoltam mindkét monomert és a térhálósítószer is. Az iniciátort csak második lépésben adtam a rendszerhez. Ebben az esetben tehát a polimer láncok növekedése és a térhálósítás lépése egyszerre zajlott. A random térhálósított kopolimer térhálók esetén nem beszélhetünk modell térhálókról, hiszen a térhálópontok közötti láncok hosszeszterelése feltételezhetően széles. A térhálópontok közötti láncok szerkezete az 14. ábra jobb oszlopának alján, míg a leírt adagolási séma az 15. ábrán látható.

A kész térhálókat eltávolítottam polimerizációs lombikból, és két hétre THF-be helyeztem. Ezt megismételtem még egyszer, és a két THF-es fázist egyesítettem, majd az oldószerrel rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottam. A visszamaradt monomer és nem térhálósodott polimer elegyet vákuumszáritószerelvényben szobahőmérsékleten egy éjszakát száritottam. Az oldható részt az így nyert elegy tömegének és a kotérháló elméleti tömegének a hányadosából számítottam. A kotérháló elméleti tömege az összes bemért monomerből, térhálósító szerből és az iniciátorból adódott.

Végezetül az extrakció után a térhálókból kis darabot eltávolítottam a későbbi FT-IR analízishez, a maradék térhálókat 100 mL THF és 2 M HCl vizes oldatának elegyibe helyeztem. A sav mennyiségét úgy határoztam meg, hogy a THPMA-hoz képest 100% feleslegben legyen. A géleket három hétig ebben az elegyben hagytam hidrolizálni, majd újabb két hétig desztillált víz/THF elegybe helyeztem a maradék HCl és 3,4-dihidro-2H-pirán (DHP) eltávolítása céljából. A THF/víz elegyet naponta cseréltem. A hidrolizált MAA tartalmú térhálókból egy darabot száritottam, és a korábban eltávolított THPMA tartalmú darabbal összehasonlító FT-IR vizsgálatokat végeztem a hidrolízis eredményességének ellenőrzése céljából.

IV.4.2. Polimetakrilsav-*l*-poliizobutilén kotérhálóok előállítása makromonomer módszerrel szabad gyökös kopolimerizációval

A makromonomer módszerrel előállított térhálóok esetén a monomer trimetilszilil-metakrilát (TMSMA), illetve etoxietil-metakrilát (EEMA) volt, míg térhálósítószerként MA-PIB-MA makromonomert alkalmaztam. A kotérhálóok összetételét az alábbi elgondolás alapján számítottam: mivel minden esetben a kotérhálót alkotó láncok hosszát közel azonos értéken kívántam tartani, így a polimetakrilsav szegmensek hosszának, azaz molekulatömegének is azonosnak kell lenniük. Ezt a számátlag polimerizációfok (DP_n) szabja meg. Ezt kell tehát állandó értéken tartani. Mivel gyökös polimerizáció esetén

$$DP_n \sim k \cdot (c_{\text{monomer}}/c_{\text{iniciátor}})^{1/2} \quad (4)$$

ahol c_{monomer} az összmonomer, míg $c_{\text{iniciátor}}$ az iniciátor koncentráció, k pedig az elemi polimerizációs folyamatok sebességi együtthatóit magába foglaló állandó. Bevezetve a DP_n-el kifejezett tényezőt DP_n' = DP_n/ k , mely így tehát csak a lánchosszal arányos, ezeket felhasználva kaphatjuk az összes c_{monomer} összetétel ismeretében $c_{\text{iniciátor}}$ -t. A számított bemérési mennyiségeket a függelék tartalmazza az F4 és F6 táblázatokban.

A térhálósítás előtt a védett metakrilsavat frissen desztilláltam (TMSMA: 35–40 °C, EEMA: 45 °C), majd ezt és a makromonomert abszolútizált (abs.) THF-be összemértem. Az oldatot N₂ átbuborékolattással oxigénmentesítettem, majd az azo-bisz-izobutironitril (AIBN) iniciátor abs. THF-es törzsoldatát adagoltam az elegyekhez. Az oldaton ismét N₂ gázt buborékolattam át az oxigén kiűzése és homogenizálás céljából. Atmoszféra-ben (N₂ atmoszféra alatt) a mintákat teflon formába mértem, majd 72 órán át, 60 °C-on tartottam a légmentesen lezárt edényeket. Ezt követően kivettem a géleket és a THF-et lassan elpárologtattam róluk. Az elreagálatlan MA-PIB-MA makromonomer és a védett metakrilsav eltávolítása kétszer 24 órás hexános áztatással történt. Az így kapott tiszta kotérhálóok polimetakrilsav szegmenseit a trimetilszilil védőcsoport eltávolításával nyertem vissza. Ennek során a kotérhálókat kétszer 24 órát áztattam HCl 5 %-os metanolos oldatában, majd kétszer 24 órát 5 % HCl – 1:1 víz:metanol elegyben. A kotérhálókat ezután 72 órán keresztül desztillált vízben áztattam, majd vákuumszáritószekrényben száritottam.

IV.5. Analízis

IV.5.1. ¹H-NMR

A VI.2.,VI.3. fejezetekben leírt reakciók során a kiindulási anyagokat, a végtermékeket és az oldható frakciókat ¹H-NMR spektroszkópiával analizáltam. A mérések Ultrashield mágnessel ellátott, 300 MHz Avance Bruker NMR spektrométerrel történtek, tetrametilszilán (TMS) belső standardot tartalmazó CDCl₃ oldószerben.

IV.5.2. Gél permeációs kromatográfia

Gél permeációs kromatográfiával (GPC) meghatározható a térhálósítás előtt álló lineáris homopolimer és kopolimer prekursor láncok, valamint az oldható frakció polimerjeinek átlagos molekulatömeg értékei és molekulatömeg-eloszlása (MWD).

A GPC analízis során a polimer oldatát egy töltetes oszlopon engedjük át. Az oszloptöltet szemcséi üregesek, így a különböző hidrodinamikai térfogattal, azaz molekulatömeg értékkel rendelkező polimerek nem egyszerre jutnak át az oszlopon. A nagy molekulatömegű polimerek gyorsan áthaladnak, hisz a szemcsék üregeiből kizáródnak, míg a kisebb molekulatömegű polimerek több időt töltenek az oszlopon. Más szavakkal a különböző méretű makromolekulák diffúziója eltérő, így egymástól jól elválaszthatóak. A polimerek elválasztásának ezen módszerét megfelelő detektorok alkalmazásával lehet felhasználni az MWD és az átlag molekulatömegek meghatározására. Ez lehet például az esetben is alkalmazott viszkoziméter, törésmutató különbség (refraktív index) vagy fényszóródás mérésen alapuló rendszer. A GPC mérések során a minták molekulatömegének illetve MWD értékeinek meghatározásához kalibráció szükséges, így ez relatív módszer.

A GTP-vel előállított homo- és kopolimerek molekulatömegének és molekulatömeg-eloszlásának meghatározására a GPC méréseket ERC-7515A refraktív index detektorral és egy PL kevert "D" oszloprendszerrel felszerelt Polymer Laboratories kromatográfia véggeztem. Az eulens minden esetben frissen desztillált, peroxidmentes THF, az átfolyási sebességet Waters 515 isokratikus pumpával 1 ml/perce állítottam. A kalibrációs görbét nyolc, a Polymer Laboratories által készített, szűk molekulatömeg-eloszlású, lineáris

poli(metil-metakrilát) standard (630, 2600, 4250, 13000, 28900, 50000, 128000, és 260000 g mol⁻¹) alkalmazásával készítettem.

A poliizobutilén alapú makromonomerek GPC Waters típusú készüléket használtam Ultrastyrigel oszloprendszerrel (10⁴, 10³, 10², 50 nm pórusméret), differenciál-viszkoziméter és differenciál-refraktométer detektorokkal, az eulens frissen desztillált, peroxidmentes THF, az átfolyási sebesség 1,5 ml/perc volt. Az MWD ismert molekulatömegű, szűk eloszlású polisztirol standardok alkalmazásával nyert univerzális kalibrációs görbe alapján került meghatározásra.

IV.5.3. Infravörös spektroszkópia

A kotérhálókról hidrolízis előtt és után Fourier transzformációs infravörös (FT-IR) spektrumokat vettem fel. Ezzel a módszerrel meghatározható a savas hidrolízis sikeresége a védőcsoporttal rendelkező és a védőcsoport eltávolítás utáni minták FT-IR spektrumainak összehasonlításával. A térhálóképződés teljessége is meghatározható a módszerrel, a kettős kötések jelének megjelenésével vagy hiányával. Az IR spektrumokat Shimadzu FT IR-NIR Prestige-21 spektrométerrel vettem fel.

IV.5.4. Elemanalízis

A makromonomer módszerrel előállított kotérhálószorozat összetételét elemanalízis vizsgálattal határoztam meg. A mérések Heraeus CHN-O-RAPID készüléken készültek. A minták CuO katalizátor jelenlétében, tiszta oxigénben lettek elégetve.

IV.5.5. Differenciális pásztázó kalorimetria

A differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC, Differential Scanning Calorimetry) vizsgálatok során, a mintákban hő hatására jelentkező, fázis vagy kémiai átalakulást, illetve az ezzel járó hőváltozást mérjük. Pontosabban azt a hőmennyiséget, mely ahhoz kell, hogy az átalakuláson átmenő minta hőmérséklete egyenlő maradjon egy adott referenciamintáéval. DSC mérésekkel meghatározható a polimerek üvegesedési átmeneteihez (T_g) tartozó

hőmérséklet. A T_g az a küszöbhőmérséklet, mely alatt a makromolekulák üvegesek, ridegek, fölötte viszont rugalmasak.

A modell kotérhálókban lévő szegmensek üvegesedési hőmérsékletének meghatározásához, Q100TA Instruments kaloriméterrel, differenciális pásztázó kalorimetriás vizsgálatokat végeztem. A hőmérséklet határokat -150 és 150 °C közé állítottam, a fűtési sebesség 10 °C/perc volt. Minden mintát kétszer fűtöttem, és a második ciklust vettem figyelembe.

A makromonomer módszerrel készült kotérhálók üvegesedési hőmérsékletének meghatározása METTLER 4000TA készülékkel történt nitrogén atmoszféra alatt. A fűtési sebesség 10 °C/perc volt, a hőmérséklettartomány -100 °C-tól 150 °C között változott.

IV.5.6. Termogravimetriás analízis

Termogravimetriás analízis (TGA) során a mintákban hő hatására fellépő tömegváltozást mérjük. A kotérhálók TGA analízise Mettler TG50 berendezéssel történt. A fűtési sebesség 10 °C/perc volt, a hőmérséklettartomány szobahőmérséklet és 500 °C között változott.

IV.5.7. Dinamikus mechanikai analízis

A dinamikus mechanikai analízis (DMA) olyan módszer, mely az anyag, esetünkben térháló, viselkedését vizsgálja a változó erő függvényében. A DMA a térhálós polimerek analízisének igen fontos eszköze, mellyel vizsgálhatók a térhálók jellemző és lényeges tulajdonságai, mint például a rugalmassági modulusz és a csillapítás képességéhez kapcsolódó veszteségi tényező ($\tan \delta$). [244]

A méréseket hidrolizált, nem ionizált mintákon, Tritec2000 Triton Technologies DMA készülékkel végeztem, kompressziós módban, 1 Hz-es frekvenciával. A körülmények 25 °C és pH~8-as vizes közeg voltak.

IV.5.8. Atomerő mikroszkópia

Az atomerő-mikroszkópiai (Atomic Force Microscopy, AFM) vizsgálatok során, egy kar végén lévő, pár nanométeres hegyű tű végigpásztázza a vizsgálandó felszínt. A tű méréskor bekövetkező elmozdulását a karra eső, illetve arról visszaverődő lézersugár elmozdulásával mérik, detektálják. Ebből az elmozdulásból kaphatunk, akár atomi felbontásban is, megfelelő képet a felszínről.

A száraz térhálók frissen hasított kb. 100 nm-es felületei szobahőmérsékleten, Diatome féle gyémánt késsel és Leica féle ULTRACUT UCT Microtommal lettek előállítva. Az AFM képek a felületekről Digital Instruments Nanoscope III scanning probe mikroszkóppal lettek felvéve, Si tű használatával (hegy átmérő 5 nm), 200 kHz-es alap rezonancia frekvenciával. A mérések fázis módban készültek, ami a különbséget ábrázolja a kemény (világos) és a lágy (sötét) fázis között.

IV.5.9. Kiszögű neutronszórás

A kiszögű neutronszórás (SANS) olyan analitikai módszer, amely a vizsgált minta nano- és mikroszerkezeti jellemzőinek vizsgálatára szolgál. A SANS alkalmazása során a mintát neutronsugárzásnak vetik alá és a szóróképesre kifejtett eltérést, azaz az adott mintában lévő anyagi részek és a környezet szóróképeségének különbségét detektálják. A neutronok, szemben például a széles körben alkalmazott röntgensugárzással, az atommagokkal hatnak kölcsön, azokon szóródnak. A módszer során alkalmazott termikus neutronok alacsony energiája lehetővé teszi azok roncsolásmentes áthaladását a térhálókon.

A SANS vizsgálatok a Center for Neutron Research of the National Institute of Standards and Technology (NIST), 30 m NG7 készülékén készültek. A besugárzási hullám $\lambda = 6 \text{ \AA}$ volt. Három minta-detektor távolság 1,00, 4,00 és 15,30 m alkalmazása mellett, a 0.003 \AA^{-1} - 0.60 \AA^{-1} q -tartomány [$q = 4\pi/\lambda \sin(\theta/2)$] lett lefedve. A minták 1 mm széles quartz mintatartókban kerültek mérésre. A mért értékek átlaga az üres mintatartóra mért háttérrel korrigálva lett. A mérések D_2O -ban duzzasztott mintákkal készültek. A szórócentrumok közötti távolságot a szórt intenzitás maximumából (q_{max}), a $2\pi/q_{max}$ képlettel számoltam.

IV.5.9. Duzzadási vizsgálatok

A térhálós polimerek egyik legjellemzőbb tulajdonsága a duzzadásuk. A polielektrolit alapú amfifil kotérhálók különlegessége, hogy mind poláros mind apoláros oldószerekben képesek duzzadni, illetve oldatból ionokat megkötni. Ezek a duzzadási, ionmegkötési folyamatok térfogatváltozással, illetve tömegváltozással járnak. Esetemben pontos térfogatmérési lehetőség hiányában a gravimetriás duzzadási fok meghatározást választottam.

A duzzadás jellemzése és a duzzadási fok meghatározása a következő megfontolások alapján folyt. A száraz térhálók tömegét lemértem (m_{sz}), majd a térhálókat a kívánt oldószerbe helyeztem. A pH függő duzzadás vizsgálatánál a duzzasztó oldatban többször pH mérést végeztem, addig míg a pH már nem változott. A só- és oldószerhatás vizsgálat esetében a minták tömegét naponta ellenőrizve addig mértem, míg az már szignifikánsan nem változott. Az ekkor mért tömegek az egyensúlyi duzzadáshoz tartozó tömegek (m_d). Ebből és a száraz tömegből az alábbi képlettel számoltam a duzzadási fokot (R)

$$R = ((m_d - m_{sz})/m_{sz}) \quad (5)$$

A pH függő duzzadási vizsgálatokhoz a tisztított, hidrolizált és duzzadt kotérhálóból kis, körülbelül 1-2 cm³ térfogatot vágtam le. Ezeket 3 napig vákuumban és szobahőmérsékleten szárítottam, majd tömegüket meghatároztam. Tizenkét darab térhálót mintatartó üvegben, megfelelő vizes oldatban duzzasztottam. Kilenc térhálót előre meghatározott lúgos oldatba helyeztem. A lúg 0,5 M NaOH volt, mennyiségének számítását pedig az alábbiakban bemutatottak szerint végeztem: a térhálók meghatározott száraz tömegéből, az elméleti összetételből és az oldható frakció összetételéből (savtartalmából) meghatározható egy adott kotérháló darab MAA tartalma. Feltételezve, hogy ebben a darabban nincs ionizált savi csoport, egy egyszerű osztással (n_{NaOH}/n_{MAA}) kiszámítható hogy adott ionizációs fok eléréséhez mennyi lúgot kell a térhálóhoz adni. Az oldatokat úgy készítettem el, hogy 15 – 100 % között legyen az ionizációs fok és a pH ne essen kívül a 8-12 tartományon. Egy minta semlegesen vízben duzzadt (lúg és sav hozzáadása nélkül, ioncserélt vízben duzzasztva) aminek pH-ja 5 és 6 közé esett. Végül két mintát kis mennyiségű, 0,5 M HCl-el savanyított vízbe helyeztem. A duzzadási fokok, tehát a duzzadt kotérhálók tömegei ötször lettek meghatározva és a 95 % konfidencia intervallumban lettek ábrázolva. A vizes duzzadási fok meghatározás után a kotérhálókat három napig vákuum szárítószekrényben

szárítottam. A száraz kotérhálókat THF-be helyeztem, és újabb 2 hétig hagytam duzzadni. A különböző ionizációs fokú, THF-ben duzzasztott minták egyensúlyi duzzadási fokát az előzőekben leírtak szerint mértem és számoltam. A kotérhálókból lévő PMAA szegmensnek pK értékeit különböző disszociációs foknál kapott egyensúlyi duzzadási fokoknak a pH-tól való függése alapján határoztam meg.

Végezetül az általam előállított amfifil kotérháló sorozatokat egy, két és háromértékű fém sók és sókeverék oldataiban vizsgáltam. A duzzadási vizsgálatok elvégzéséhez a kotérhálókat nagy feleslegű NaOH oldatokba helyeztem, hogy a PMAA szegmens teljesen ionizált állapotban legyenek. Ezután minden kotérhálót ioncserélt vízbe vagy alap sóoldatba tettem át és megkezdtém a só adagolását. Minden esetben kb. két hetet vártam az egyensúlyi beálltáig. Az egyensúlyi duzzadáshoz tartozó tömeget gravimetriásan határoztam meg, és a duzzadási fokot az (5) egyenlet alapján számítottam.

V. Eredmények és tárgyalásuk

V.1. Amfifil kotérhálók előállítása szekvenciális monomer és térhálósítószer adagolással

Mint azt a III., a kutatásaim célkitűzéseit taglaló fejezetben leírtam, három különböző monomerrel, metil-metakriláttal (MMA), 2-butil-1-oktil-metakriláttal (BOMA) és polizobutilén-metakriláttal (PIB-MA) állítottam elő polimetakrilsav blokkokat tartalmazó modell kotérhálókat. Ezek élő csoport transzfer polimerizációval (GTP) előállított blokk-kopolimerek etilén-glikol-dimetakriláttal történő térhálósításával készültek a IV.4.1. fejezetben leírtak szerint. A továbbiakban sorra veszem az MMA, BOMA és PIB-MA tartalmú kotérhálók előállítása, analízise és duzzadási vizsgálatai során kapott eredményeket.

V.1.1. Metil-metakrilát alapú amfifil modell kotérhálók

V.1.1.1. A metil-metakrilát alapú amfifil kotérhálók előállítása és szerkezeti analízise

A térhálók előállítása során először a kiindulási homo- és kopolimer prekurzorok szintézisét és vizsgálatát végeztem el. Mint az F1 táblázatban látható (a függelékben) a GPC-vel mért számátlag molekulatömegek minden esetben kissé nagyobbak voltak mint az elméletileg számolt M_n értékek. Ez feltételezhetően az iniciátor részleges deaktiválódásának eredménye. A polimerek polidiszperzitás értékei pár kivételtől eltekintve 1,2 alattiak voltak, vagyis szűk molekulatömeg-eloszlású blokk-kopolimerek képződtek. A blokk-kopolimerek GPC kromatogrammjai (F12) mind monomodálisak voltak, ami arra utal, hogy az oldatban nem maradt elreagálatlan homopolimer lánc. (A továbbiakban a táblázatok és ábrák sorszámozása esetén az „f” betűt azt jelöli, hogy az így számozottak a függelékben található.)

A prekurzor láncok összetételének meghatározásához $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiát alkalmaztam (F8 ábra). Az összetételt a THPMA észter acetál proton (5,9 ppm) és a MMA három metoxi proton (3,6 ppm) jelének integrál arányából számoltam. A $^1\text{H-NMR}$ értékekből számolt összetételek kielégítően illeszkedtek az elméleti összetételekhez (F1 táblázat).

A THF-fel extrahált oldható frakció, ahogy a 3. táblázatban látható, az MMA alapú kotérhálók esetében 4 - 40 % közé esik. Ezen sorozat esetén az oldható frakció gazdagabb a blokk-kopolimerek középső polimer szegmensében, ami azt mutatja, hogy ez a részleges deaktiválódás következik be a második monomer hozzáadásakor, tehát a kopolimerizáció kezdetén. Ezt az idézheti elő, hogy GTP rendszerekben, a kopolimerizáció kezdetén „backbiting” reakció játszódhat le, lezárva ezzel a növekedésre képes láncot [245].

3. Táblázat: Az MMA alapú kotérhálósorozat oldható részének molekulatömeg (M_w), polidiszperzitás (M_w/M_n) és összetétel értékei.

térh. no.	elméleti összetétel	extraktum (w/w %)	GPC eredmény		% mol THPMA		
			M_n	M_w/M_n	¹ H NMR		
					prek.	prek.	extrakt.
1	T _{1,25} -b-M ₃₂ -b-T _{1,25}	15	3600	1,33	7	-	0
2	T _{2,5} -b-M ₃₂ -b-T _{2,5}	18	3930	1,31	14	-	0
3	T ₅ -b-M ₃₂ -b-T ₅	25	4610	1,27	24	16	0
4	T ₁₀ -b-M ₃₂ -b-T ₁₀	38	6910	1,39	39	26	14
5	T ₁₅ -b-M ₃₂ -b-T ₁₅	40	8590	1,32	48	31	24
6	M ₁₆ -b-T ₂₀ -b-M ₁₆	24	11500	1,08	39	24	66
7	T _{20-co} -M ₃₂	30	6700	1,38	39	31	25
8	random	4	8000	1,21	39	-	0
9	T ₁₀ -b-M ₂₀ -b-T ₁₀	23	5300	1,30	50	43	25
10	T ₁₀ -b-M ₁₀ -b-T ₁₀	19	5200	1,31	67	-	49

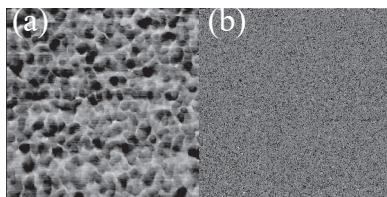
A kotérhálók védett PMAA szegmenseinek hidrolízise után FT-IR vizsgálatoknak vettem alá a mintákat (F15 ábra). A hidrolízis teljes lejátszódását a 2940-2860 cm⁻¹ jelentkező nyújtási dublett megjelenése bizonyítja, ami a PMAA szegmensek -OH csoportjaihoz rendelhető. Ezek a csúcsok a THPMA tartalmú minták spektrumában nem mutatkoztak. Az FT-IR spektrum bizonyítékkal szolgál a keresztkötők teljes beépülésére is, az 1637 cm⁻¹-nél mutatkozó vinil csoport jelének teljes hiánya miatt.

A kotérhálók termikus tulajdonságainak feltérképezésére, T_g értékeik meghatározására differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) vizsgálatokat végeztem. Ismert tény, hogy a metakrilsvav üvegesedési hőmérséklete a bomlási hőmérséklete felett van [246], így ezt az értéket nem tudtam detektálni. Az irodalmi adatok alapján a várt legmagasabb üvegesedési

hőmérséklet ezen kotérhálósorozat, azaz a MMA tartalmú modell kotérháló esetében adódna. Sajnos azonban a mérések során nem tudtam egyértelmű üvegesedési hőmérséklet detektálni, a kapott jelek laposak és analízisre használatlanok voltak. Ennek oka lehet egyrészt, hogy egy bizonyos lánc hosszúság alatt az üvegesedési hőmérsékletek nem detektálhatóak, és az általam előállított kotérhálókból a PMMA hidrofób láncok nem érik el ezt a küszöb hosszúságot. Másrészt pedig a kotérhálókból az EGDMA keresztkötő „magok” feltehetően elegyednek a PMMA láncokkal, és ennek a T_g-je is a polimerek bomlási hőmérséklete fölött van.

A hidrolizált kotérhálókhoz 25 °C-on és pH~8-as vizes közegben DMA vizsgálatokat kíséreltem meg elvégezni. A vártak megfelelően a PMMA alapú kotérháló üvegesek és törékenyek voltak, így mérések nehézségekbe ütköztek, mivel a kotérháló mérés közben eltörték.

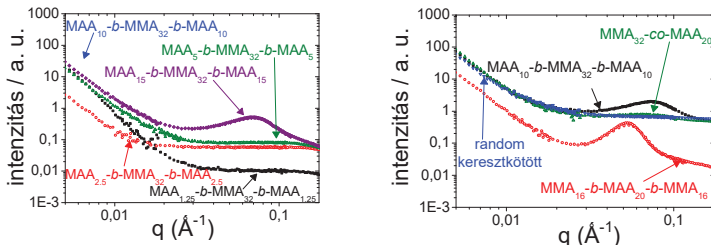
A MMA alapú kotérhálóról fázis módban készült AFM felvételeket az 16. ábra mutatja. Az ábra (a) részén a triblokk-kopolimer alapú modell kotérháló AFM képe, míg az ábra (b) részén az ugyanolyan összetételű, statisztikus kopolimer alapú amfilfil modell kotérhálóról készült AFM felvétel látható. A fázis módban készült AFM képeken a sötétebb szín jelöli a keményebb, míg világos szín a kevésbé kemény fázisokat. Az MAA₁₀-*b*-MMA₃₂-*b*-MAA₁₀ alapú modell kotérháló esetében a képen gömb alakú doméneket láthatunk, körülbelül 40 nm-es méretben, szűk méreteloszlással. Ezzel szemben a MAA₂₀-*co*-MMA₃₂ statisztikus kopolimer alapú kotérháló esetében kisebb megnyúlt domének láthatók, 4 és 20 nm (átlag = 10 nm) közötti, széles méreteloszlással. Feltételezhető, hogy az AFM felvételeken látható a sötét szín az igen kemény PMAA fázisokhoz, míg a világosabb szín a kevert poli(etilén-glikol-dimetakrilát) (PEGDMA) – poli(metil-metakrilát) fázisokhoz rendelhető. Tehát mind a két esetben beszélhetünk a nanométeres tartományban elkülönült fázisokról, ahol az egyik fázis a kevert PEGDMA – PMMA, míg a másik fázis PMAA.



16. ábra: A (a) triblokk és (b) a statisztikus kopolimer alapú modell kotérhálók fázis módban készült AFM felvételei (mindkét esetben a képméret $500 \times 500 \text{ nm}^2$)

A D_2O -ban duzzasztott MMA alapú modell kotérhálók kisszögű neutronszerzési (SANS) görbéi a q^{-1} függvényében (ahol q a szórásvektor) a 17. ábrán láthatók. Az ábra (a) részén az ABA triblokk-kopolimer alapú modell kotérhálók SANS profilja, míg az ábra (b) részén a különböző szerkezetű térhálók SANS profiljai figyelhetők meg. Az összetétel hatását vizsgálva az (a) grafikonon jól látható, hogy kis MAA tartalomnál a minták SANS profilja még nem mutat szórási maximumot, de nagyobb MAA tartalmú minták esetén szórási maximumok jelennek meg, melyek intenzitása a kotérhálók MAA tartalmának, azaz a térhálópontok közötti lánc hosszúság növelésével nő. A kis MAA tartalmú minták esetében a szórási maximumok hiánya adódhat abból, hogy fázis szeparáció nem lép fel, de valószínűbb az a magyarázat, hogy ezek a térhálók túl hidrofóbak a D_2O -ban való duzzadáshoz, tehát nem kerül elég „kontrasztanyag” a térhálókba. A szórási centrumok számított átlagos távolsága közel azonos, 9-10 nm.

A 17. ábra (b) grafikonján három azonos összetételű, de különböző szerkezetű AKTH szórási görbéje látható. A triblokk-kopolimer alapú modell kotérhálók esetében (mind az ABA és a BAB) jelentkeznek a fázis szeparált szerkezetet jelző szórási maximumok. A statisztikus kopolimer modell térháló esetében ez a maximum csak igen kis intenzitású, ami arra utal, hogy ebben az esetben a szórócentrumok csak az EGDMA keresztkötő csomópontok. A random térhálósított kopolimer térháló esetében szórási maximum nem látható, ebben az esetben fázis szeparáció nem lép fel, ami feltehetően annak következménye, hogy az EGDMA keresztkötő véletlenszerűen oszlik el a lánc mentén.



17. ábra: A (a) triblokk-kopolimer alapú kotérhálók és a (b) különböző szerkezetű térhálók SANS görbéi

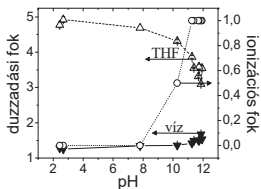
V.1.1.2. A metil-metakrilát alapú kotérhálók duzzadási viselkedése

A metakrilsav alapú amfifil kotérhálókat pH függő duzzadási vizsgálatoknak vettem alá. Mivel a térhálós polielektrolitokról köztudott, hogy a duzzadási fokok a polielektrolitok ionizációjával, ionizációs fokával nő, így esetemben, tehát anionos polielektrolit (polisav) tartalmú AKTH-k esetén várható, hogy a duzzadási fok vízben a pH növekedésével nőni fog.

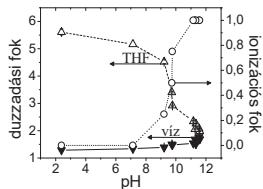
Az egyensúlyi duzzadási fokokat és az ionizációs fokokat a pH függvényében minden térháló esetében a 18. ábrán mutatom be. Az egyensúlyi duzzadási fokok változása két különböző oldószerben (vízben és THF-ben), a sorozat össze mintája esetében egymással pontosan ellentétes tendenciát mutat. Vízben $\text{pH} > 7,5$ értékek esetében a minták duzzadási foka a pH növelésével nő. Ennek oka a savi csoportok ionizációja (hatás a Π_{ion} -ra; lásd II.1.2.4. fejezet) és a nátrium-metakrilát (Na^+MA^-) vízzel való kompatibilitása (hatás a Π_{mix} -re). A polielektrolit láncokon lévő ionizált savi MA^- csoportok közötti taszítás, valamint a Na^+ -karboxilát ionpárok jelenléte nagyban hozzájárul a duzzadási fok növekedéséhez [133,247,248]. Az egyensúlyi duzzadási fokok pH 9 és 11 között érik el a maximumot, amit néhány esetben vagy egy plató, vagy egy kis csökkenés követ. Ennek a jelenségnek az oka a viszonylag nagy ionerősség, amit az oldatban jelen lévő, nagy mennyiségű NaOH okoz [133]. A pH – ionizációs fok görbéket is ábrázoltam ezeken a grafikonokon. Ezeket a görbéket viszonylag jól követik a duzzadási fok – pH görbék. Ez alapján elmondható, hogy a duzzadási fok változása a polielektrolit alapú AKTH-k esetében elsősorban a polisav ionizációjától függ.

A THF oldószerben duzzasztott, eltérő ionizációs fokú minták pont az ellenkező tendenciát mutatják. Ebben az oldószerben az egyensúlyi duzzadási fok a pH emelkedésével, tehát a MAA csoportok ionizációjának növekedésével csökken. Ennek oka, hogy a nátrium-metakrilát (Na^+MA^-) nem kompatibilis a THF-fel ahogy ezt sok más szerves oldószer esetében már leírták [37-41].

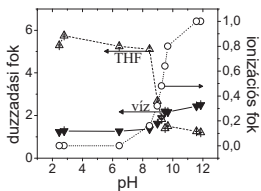
MAA_{1,25}-*b*-MMA₃₂-*b*-MAA_{1,25}-*térháló*



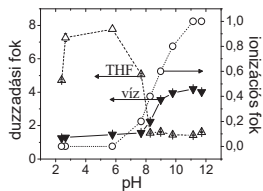
MAA_{2,5}-*b*-MMA₃₂-*b*-MAA_{2,5}-*térháló*



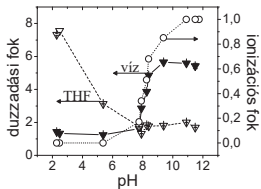
MAA₅-*b*-MMA₃₂-*b*-MAA₅-*térháló*



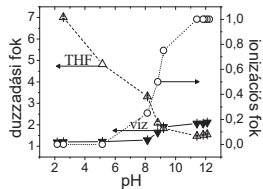
MAA₁₀-*b*-MMA₃₂-*b*-MAA₁₀-*térháló*

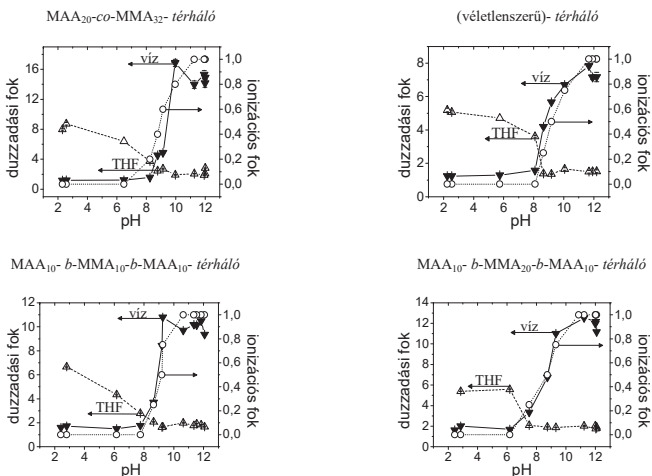


MAA₁₅-*b*-MMA₃₂-*b*-MAA₁₅-*térháló*



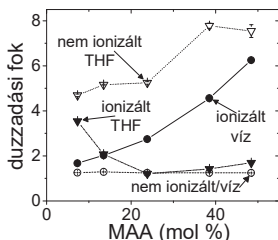
MMA₁₆-*b*-MAA₂₀-*b*-MMA₁₆-*térháló*





18. ábra: Az egyensúlyi duzzadási fokok a pH függvényében

Megvizsgáltam az összetétel hatását is a duzzadásra különböző oldószerekben és az eredményeket a 19. ábrán mutatom be. A nem ionizált PMAA szegmenseket tartalmazó kotérhálók duzzadási foka nem függ az összetételtől, mivel sem a hidrofób szegmens, sem a nem ionizált MAA szegmens nem tekinthető vízzel igazán kompatibilisnek, viszont mind a két szegmens kompatibilis a THF-fel. Ezek a kotérhálók tehát vízben nem duzzadnak, míg THF-ben teljesen duzzadt állapotban vannak. Bár ezen kotérhálók esetében látható, hogy THF oldószerben a duzzadási fok az MAA tartalom növekedésével nő, de ennek oka nem összetétel-függés, hanem az, hogy az MAA szegmens beépülésével a hálópontok közötti láncok hossza megnő, így a duzzadási fok is növekszik.



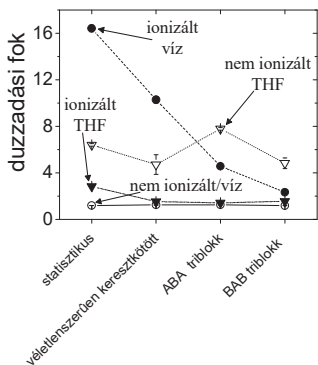
19. ábra: Az MMA alapú kotérhálók duzzadási fok függése az összetételtől (az MAA % a térhálósítás előtti blokk-kopolimerre vonatkozik)

Abban az esetben, ha a kotérhálóban található MAA szegmensek teljesen ionizálva vannak (az ionizációs fok 100 %), a duzzadás összetételfüggése THF-ben és vízben is már más képet mutat. Kis MAA tartalomnál a térhálók még valamennyire duzzadnak a szerves oldószerben, hiszen itt a hidrofíl szegmensek még igen rövidek. Az MAA tartalom növekedésével a PMAA láncok összeomlott (kicsapódott) állapotba kerülnek, hiszen az ionizált PMAA nem kompatibilis THF-fel. Nagy MAA tartalomnál ismét látható kis duzzadási fok növekedés. Ennek oka valószínűleg a hosszú láncok jelenléte. A teljesen ionizált PMAA szegmenseket tartalmazó kotérhálók duzzadási foka vízben az MAA tartalommal, azaz a hidrofíl szegmensek hosszának növekedésével nő.

Végezetül megvizsgáltam a térhálópontok közötti láncok szerkezetének hatását a duzzadásra THF-ben és vízben, ionizált és nem ionizált állapotban. Az mérések eredményei a 20. ábrán láthatóak. Mint azt az összetétel hatásánál jeleztem, a nem ionizált PMAA-t tartalmazó kotérhálók a különböző oldószerekkel teljesen, vagy alig kompatibilisek. Ugyanerre az okra vezethető vissza, hogy a PMAA láncokat ilyen állapotban tartalmazó kotérhálók nem mutatnak jelentős függést a szerkezettől sem. Vízben a térhálók összezsugorodott állapotban vannak, míg THF-ben mindegyik fázis duzzad. Minden esetben kis negatív irányú duzzadási fok eltérést mutat a random térhálósított kopolimer térháló. Ennek oka a rövidebb láncok jelenlétében keresendő. Mivel ebben az esetben a keresztkötések nem a két láncvégen, hanem a lánc mentén statisztikusan helyezkednek el, így rövidebb láncok vannak jelen a rendszerben, ami kisebb duzzadást eredményez.

A teljesen ionizált PMAA szegmenseket tartalmazó kotérhálók esetében, hasonlóan az összetétel hatásához, a szerkezetfüggés is komplexebb lesz. THF-ben a fentebb leírt

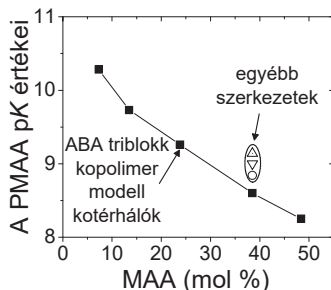
kompatibilitási okok miatt a térhálók alig duzzadt, illetve összeomlott állapotban vannak. Az ionizált minták vízben való duzzadása azonban már igen érdekes képet fest. Általánosan elmondható, hogy a statisztikus kopolimer modell kotérhálók jobban duzzadnak, mint a triblokk-kopolimer alapú modell kotérhálók. A két triblokk-kopolimer alapú kotérháló duzzadási viselkedése között is mutatkozik eltérés. Feltételezhető, hogy ezek a különbségek a fáziszeperációnak illetve hiányának az eredményei. Mint azt a SANS mérések is igazolták statisztikus kopolimer alapú amffil modell kotérhálók nem fáziszeperált szerkezetűek. A hidrofil és a hidrofób monomeregységek statisztikusan elszórva helyezkednek el a lánc mentén, így vízben nem érvényesül a hidrofób szegmensek inkompatibilitása, a térhálókot duzzadt állapotban tartják a vízzel nagyfokú kompatibilitást mutató MA^+Na^+ szegmensek. A blokk-kopolimer alapú amffil modell kotérhálók esetében azonban a hidrofób szegmensek polimer blokkok formájában vannak a térhálóban. Ekkor, ha vízzel, vagy egyéb számukra rossz oldószerrel kerülnek kölcsönhatásba, ezek a blokkok egyáltalán nem duzzadnak. A különbség a kétfajta triblokk-kopolimer alapú kotérháló között az, hogy nagyobb duzzadási fokot mutat az a kotérháló, amelyikben a hidrofil blokkok vannak a prekursor láncok végein. Abban az esetben, ha a láncvégeken hidrofób polimer blokkok vannak, kapcsolódva a szintén hidrofób EGDMA keresztkötőkből álló maghoz, a duzzadási fok kisebb lesz. A random térhálósított kopolimer térhálók esetében is kisebb a duzzadási fok, mint a statisztikus kopolimer modell kotérhálóknál. Ennek oka természetesen nem a különböző fázisviselkedésben keresendő, hanem, mint azt korábban is leírtam, a rövidebb polimer láncok jelenlétében. Ezek, a hálópontok közötti rövidebb láncok nagyban csökkentik a maximális duzzadási fokot.



20. ábra: Az MMA tartalmú kotérhálók duzzadásának szerkezetfüggése

A kotérhálók PMAA szegmenseinek a pH – ionizációs fok görbékből kapott látszólagos pK értékei a 21. ábrán láthatóak. Az így számolt értékek jól egyeznek a pH - duzzadási fok görbék inflexióis pontjai alapján meghatározott pK értékekkel. Látható, hogy minden esetben a számított pK értékek a PMAA homopolimer térháló pK értéke fölött vannak (pK = 6,8) [105]. Ezen kotérhálósorozat esetében a számolt pK értékek a hidofil tartalom növekedésével csökkennek. Másképpen mondva, a kotérhálók hidrofobicitásának csökkenésével a PMAA szegmensek erősebb savként kezdenek viselkedni. A hidrofób tartalom csökkenése növeli a kotérhálók hidrofilitását, dielektromos állandóját, és így az ionizáció könnyebbé válik, ami csökkenti a pK értékét [133]. Az irodalomban más MAA [82] tartalmú, illetve DMAEMA [84] tartalmú kotérhálók esetében is hasonló összefüggést találtak. Természetesen mivel az utóbbi monomer (DMAEMA) nem savas, hanem gyengén bázisos, így ezeknél a kotérhálóknál a függés megfordul, és a DMAEMA tartalom növekedésével a pK értékek növekednek, közelítve a tiszta PDMAEMA térháló pK értékeit. Meg kell jegyezni, hogy sem az általam bemutatott kotérháló sorozat, sem az irodalomban található kotérhálók nem érik el a tiszta hidofil komponens pK értékeit.

A szerkezet egyik kotérhálósorozat esetében sincs jelentős hatással a kotérhálók PMAA szegmenseinek pK értékeire. Az azonos összetételű, de különböző szerkezetű kotérhálók közel azonos pK értékeket mutatnak.



21. ábra: Az MMA tartalmú kotérhálók PMAA szegmenseinek pK értékei (jelölések: Δ statisztikus kopolimer térháló, ∇ BAB blokk-kopolimer alapú modell kotérháló, \circ véletlenszerűen keresztkötött térháló)

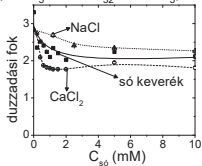
Az irodalomban több, homopolimer hidrogélek sóoldatokban való duzzadási viselkedéséről szóló tanulmány található, azonban sok amfifil kotérhálók duzzadására kifejtett hatásával eddig nem igazán foglalkoztak. AKTH-k biológiai felhasználása, esetleges szervezetbe ültethetősége szempontjából viszont igen fontos ennek a tanulmányozása, hiszen például az emberi szervezet viszonylag nagy koncentrációban tartalmaz biológiailag releváns sókat. Munkám során két ilyen biológiai rendszerben jellemzően nagy mennyiségben előforduló fém-ion, a Ca^{2+} és Na^+ sóinak a hatását vizsgáltam az általam előállított amfifil modell kotérhálókon. A vizsgálatokat változó koncentrációjú NaCl és CaCl_2 oldatban, valamint egy olyan különleges elegyben végeztem, aminek állandó 40 mM NaCl tartalma mellett a CaCl_2 tartalma folyamatosan változott.

Mint azt az irodalmi áttekintés II.1.3. fejezetében tárgyaltam, a homopolimer hidrogélek duzzadási fokát a rendszerbe vitt NaCl só kismértékben csökkenti. Ez a csökkenés folyamatos, fázisátmenetet a térhálók nem mutatnak. Megvizsgáltam az amfifil kotérhálók esetében ennek a sónak a hatását, az irodalomban használt 0 – 250 mM NaCl koncentráció tartományban és a homopolimer hidrogélekhez igen hasonló viselkedést találtam. Az általam szintetizált AKTH-k duzzadási foka is tehát csak kismértékű, folyamatos csökkenést mutatott a NaCl koncentrációjának növekedésével. Ez tehát azt tükrözi, hogy az AKTH-k esetében is csak a duzzadási nyomás ionos komponensének értékét változtatta meg a hozzáadott alkálifémsója. Megjegyzendő még, hogy az AKTH-k teljesen ionizált állapotban voltak, az ionizációt 0,5 M NaOH oldattal végeztem. Az eredményeket a 22. ábrán mutatom be.

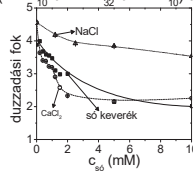
Kétértékű alkáliföldfém-sók és sókeverékek már jelentősebb hatással voltak a homopolimer hidrogélek duzzadására. Egy adott koncentrációnál a gélek hirtelen összeomlanak, fázisátmenetet szenvednek [15-22]. Ez a küszöbkoncentráció az irodalomban akrilsavas térhálókra 1 mM. Mivel ez a viselkedés, tehát a gélkollapszus ezen térhálók biológiai használhatóságát nagyban meggátolhatják, érdemes olyan rendszert keresni, ami a polielektrolit hidrogélekéhez hasonló viselkedéssel rendelkezik, azok illetően hátrányai nélkül. Ennek a problémának a megoldására sok tekintetben alkalmas megoldásnak kínálóznak az amfifil kotérhálók. Azonban kétértékű fém-sók oldataiban eddig duzzadási viselkedésük feltérképezetlen maradt. Kutatómunkámnak ebben a szakaszában, az általam előállított amfifil kotérháló sorozatok duzzadási viselkedését kétértékű fém-só (Ca(II)-ion) és NaCl + CaCl₂ sókeverék oldatában vizsgáltam. Az eredmények a 22. ábrán láthatóak. A grafikonokon jól megfigyelhető, hogy a kotérhálók az egyértékű fém-sók oldataiban mutatottakhoz hasonlóan, kis CaCl₂ sókoncentrációnál egy folyamatos duzzadási fok csökkenésen mennek át. Eltérés azonban a homopolimer hidrogéleknél tapasztaltakhoz képest, hogy a gélkollapszus ezeknek a kotérhálóknak az esetében kétértékű CaCl₂ fém-só oldataiban nem történik meg.

Még egy mérésort végeztem, amelyben a NaOH-val ionizált mintákat már nem tiszta, ioncserélt vízbe, hanem 40 mM NaCl oldatba helyeztem, és ehhez kezdtem meg a CaCl₂ só adagolását. A kapott eredményeket szintén a 22. ábrán mutatom be. A PMMA alapú kotérhálók, hasonlóan a tiszta kétértékű fém-só oldatában tapasztaltakhoz, nem szenvednek el hirtelen gélzsugorodást, a duzzadási fok csökkenése folyamatos marad még igen nagy sókoncentrációnál is. A jelenlévő hidrofób polimer szegmensék tehát meggátolják a gélkollapszus bekövetkezését.

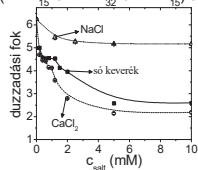
(MAA₅-b-MMA₃₂-b-MAA₅)-térháló



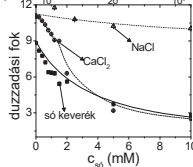
(MAA₁₅-b-MMA₃₂-b-MAA₁₀)-térháló



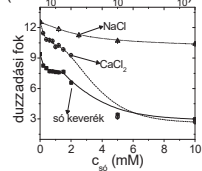
(MAA₁₅-b-MMA₃₂-b-MAA₁₅)-térháló



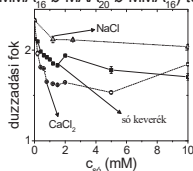
(MAA₁₀-b-MMA₂₀-b-MAA₁₀)-térháló



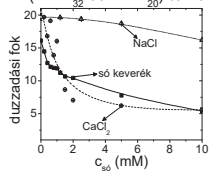
(MAA₁₀-b-MMA₁₀-b-MAA₁₀)-térháló



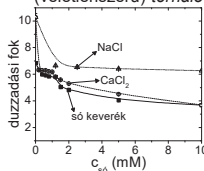
(MMA₁₆-b-MAA₂₀-b-MMA₁₆)-térháló



(MMA₃₂-co-MAA₂₀)-térháló



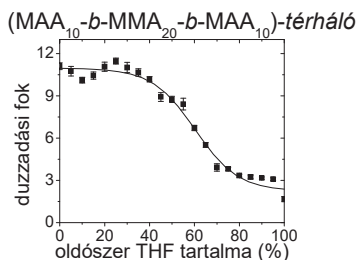
(véletlenszerű)-térháló



22. ábra: Az MMA tartalmú kotérhálók duzzadásának függése a sókoncentrációtól

Több tanulmány is foglalkozik a homopolimer hidrogélek jó és rossz oldószer elegyének összetétel változása révén kiváltott géllkollapszusával. Míután az amfilil kotérhálók két különböző típusú oldószerben képesek duzzadni, így jogosan merült fel a kérdés, ki lehet-e váltani az AKTH-kon ilyen módszerrel hirtelen zsugorodást.

A PMMA blokk-kopolimer alapú kotérhálók közül kiválasztott mintákat NaOH oldatba helyeztem, hogy PMAA szegmenseit ionizáljam. Erre azért volt szükség, mert így elérhető hogy a víz jó, míg a THF rossz oldószer legyen a térhálóknak (lásd. pH függő duzzadási rész). Az oldatösszetételt úgy változtattam, hogy a víz, illetve ezzel szemben a THF tartalom a teljesen tiszta oldószerek tartományában, azaz 0 és 100 % között egyenletesen változzon. A 23. ábrán látható eredmények alapján megállapítható, hogy PMMA alapú kotérhálók esetén egy folyamatos duzzadási fok csökkenés tapasztalható a THF tartalom növekedésével, viszont géllkollapszus nem játszódik le. A hidrofíln PMAA és a hidrofób PMMA együttes jelenléte miatt sem a poláros, sem az apoláros oldószer sem lesz rossz oldószer a térhálónak.



23. ábra: Az oldószer-összetétel hatása egy PMMA alapú triblokk-kopolimer modell AKTH duzzadási fokára

Összegzésül megállapítható, hogy a PMMA és PMAA szegmensekből álló blokk-kopolimerekből felépülő amfifil kotérhálók ionizációs foktól függő duzzadással rendelkeznek pK értékeik az összetétellel változnak, növekvő MAA tartalommal csökkennek. Minden esetben a PMAA homopolimer hidrogél irodalomban közölt pK értéke (6,8) [105] fölött maradnak. Különleges duzzadási tulajdonságuk, hogy szemben az irodalomban homopolimer hidrogélek esetében közöltekkel nem omlanak össze sem kétértékű CaCl₂ só oldatában sem poláros/apoláros oldószerkegyben.

V.1.2. 2-Butil-1-oktil-metakrilát alapú amfil modellel készített kotérháló

V.1.2.1. A 2-butil-1-oktil-metakrilát alapú amfil kotérháló előállításának és szerkezeti analízise

A 2-butil-1-oktil-metakrilát hidrofób monomert a következő megfontolás alapján választottam: három lineáris polimer sorozatot állítottam elő különböző hidrofób monomerekből. Az első esetben a kereskedelmi forgalomban kapható 2-ethylhexil-metakrilátot, másik két esetben az általam előállított 3,5,5-trimetil-1-hexil-metakrilátot (TMHMA) és 2-butil-1-oktil-metakrilátot (BOMA) polimerizáltam, majd differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) vizsgálatoknak vettem alá azokat. A DSC által meghatározott üvegesedési hőmérséklet (T_g) értékek a következők voltak: poli(2-ethylhexil-metakrilát) és a poli(3,5,5-trimetil-1-hexil-metakrilát) esetében $0\text{ }^\circ\text{C}$, míg poli(2-butil-1-oktil-metakrilát) (PBOMA) esetében $T_g -50\text{ }^\circ\text{C}$ (A PBOMA DSC kromatogramja az F20 ábrán látható). Ezek alapján a leg rugalmasabb lánc a BOMA polimerizációjakor képződik, így ezt a monomert választottam további felhasználásra. Megjegyzendő még, hogy a PBOMA T_g értéke kisebb, mint a BOMA monomerrel izomer lauril-metakrilát polimerjének T_g értéke ($-48 - -43\text{ }^\circ\text{C}$) [249,250]. Érdekességként megemlíteném, hogy a monomer előállításához használt butil-oktanol előállítása halolajból [251] és mézből [252] történik.

A 2-butil-1-oktil-metakrilátot (BOMA) és metakrilsavat tartalmazó kotérháló előállítását teljesen azonos módon történt, mint az előző fejezetben leírt MMA alapú kotérhálóké. Az első lépés ebben az esetben is az előre tervezett hosszúságú blokk-kopolimerek előállítása volt csoport transzfer polimerizációval (GTP) majd azt követte a térhálósítás etilén-glikol-dimetakriláttal (EGDMA), a kísérleti részben leírtak szerint (IV.4.1. fejezet).

A prekursor láncok, azaz az EGDMA hozzáadása előtt kapott polimerek analíziséhez mintákat vettem a polimerizációs rendszerekből, majd ezeket GPC-vel (F13 ábra) és $^1\text{H-NMR}$ (F9 ábra) spektroszkópiával analizáltam. Mint azt az F2. Táblázatban látható adatok mutatják a PBOMA sorozat esetében mért számátlag molekulasúlyok is nagyobbak voltak, mint az elméletileg számolt értékek. Ez, hasonlóan a többi modell kotérháléhoz, az iniciátor részleges deaktiválódásának eredménye lehet. A polimerek polidiszperzitás értékei viszonylag kicsik,

pár kivételtől eltekintve 1,20 körüliek. A kopolimerek GPC kromatogramjai mind monomodálisak voltak, vagyis az oldatban nem maradt elreagálatlan homopolimer lánc.

¹H-NMR spektroszkópiás eredményekből számolt összetételek a BOMA alapú kotérhálók esetében is kielégítően megközelítették az elméletileg tervezett értékeket. Ezen sorozat esetében a THPMA észter acétal protonja (5,9 ppm) és a BOMA két észteres metilén protonja (4,0 ppm) integrált jelének arányából számoltam az összetételt.

A térhálósítás után kapott oldható frakció a BOMA alapú kotérhálók esetében szintén 7 – 40 % volt. Ez a frakció ebben az esetben is az elméletinél nagyobb mennyiségben tartalmazta a középső polimer szegmenst, tehát a részleges deaktiválódás itt is jellemzőbb a második monomer hozzáadásakor, a kopolimerizáció kezdetekor (4. táblázat).

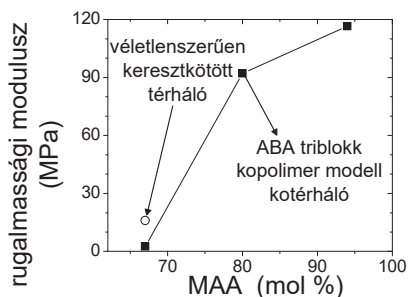
4. táblázat: A BOMA alapú kotérhálósorozat oldható részének molekulatömeg (M_w), polidiszperzitás (M_w/M_n) és összetétel értékei.

térh. No.	elméleti összetétel	extraktum (w/w %)	GPC eredmény		% mol THPMA		
			M _n	M _w /M _n	¹ H NMR		
					elméleti prek.	prek.	extrakt.
1	T ₁₀ -b-B _{1,25} -b-T ₁₀	25	5970	1,26	94	95	64
2	T ₁₀ -b-B _{2,5} -b-T ₁₀	20	6690	1,27	89	83	44
3	T ₁₀ -b-B ₅ -b-T ₁₀	23	9250	1,31	80	81	33
4	B ₅ -b-T ₂₀ -b-B ₅	39	6280	1,92	67	67	53
5	T ₁₀ -b-B ₁₀ -b-T ₁₀	19	25360	1,01	67	74	39
6	T ₂₀ -co-B ₁₀	24	16840	1,21	67	83	61
7	random	7	---	----	67	--	30

A kotérhálókat hidrolízis után ebben az esetben is FT-IR vizsgálatoknak vettem alá (F16 ábra). A hidrolízis teljes lejátszódását a 2940-2860 cm⁻¹ jelentkező, a hidrolízis előtti minták esetében teljesen hiányzó, nyújtási dublett megjelenése ezen térhálók esetében is bizonyítja. Az FT-IR spektrumokból a vinil csoportok jele hiányzik, bizonyítva a térhálóképződés teljes végbemenetelét.

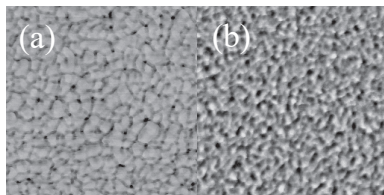
A BOMA alapú kotérhálók esetében is megkísérleltem a DSC vizsgálatokat, de ez ebben az esetben sem vezetett eredményre az MMA sorozat esetében már leírt okok miatt. Dinamikus mechanikai analízist (DMA) is végeztem 2-butil-1-oktil-metakrilát tartalmú pH ~ 8 vizes közegben duzzasztott kotérháló sorozaton (F22 ábra). Mint azt a 24. ábra mutatja, a rugalmassági modulusz 2,5 és 110 MPa közöttinek adódott. A modulusz a MAA tartalommal

nő, mivel ezzel párhuzamosan csökken a kotérhálók rugalmas, PBOMA tartalma. A random térhálósított kopolimer térhálók rugalmassági modulusza nagyobb, mint a triblokk-kopolimer alapú, azonos összetételű modell kotérháló ilyen értéke. Ennek oka a térhálópontok közötti láncok viszonylag kisebb hossza. A random térhálósított kopolimer térhálók esetében az EGDMA térhálósítószer véletlenszerűen épül be a láncba, rövidebb átlagos térhálópont távolságot eredményezve, valamint a rugalmas BOMA szegmensek sem alkotnak összefüggő láncot, hanem statisztikusan helyezkednek el a lánc mentén [253]. Ezzel szemben a modell kotérhálók esetében a térhálópontok a láncok végein vannak, állandó láncvég-távolságot eredményezve.



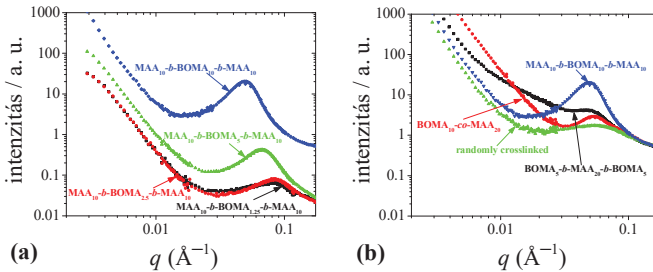
24. ábra: A rugalmassági modulusz függése a MAA tartalomtól, BOMA alapú kotérhálókból (az MAA % a térhálósítás előtti blokk-kopolimerre vonatkozik)

A BOMA alapú kotérhálókról fázis módban készült AFM felvételeket a 25. ábra mutatja. Az ábra (a) részén a MAA_{10} - b - $BOMA_{10}$ - b - MAA_{10} alapú modell kotérháló AFM képe, míg az ábra (b) részén a MAA_{20} - co - $BOMA_{10}$ alapú amfilil modell kotérhálóról készült AFM felvétel látható. Ebben az esetben is a fekete szín jelöli a kemény PMAA fázisokat, míg a világosabb szín a kevésbé kemény PBOMA – poli(etilén-glikol-dimetakrilát) fázisokat. A triblokk-kopolimer alapú modell kotérháló esetében a PMAA domének viszonylag szűk eloszlással, átlagosan kb. 10 nm-es méretben, a hidrofób fázisban láthatóak. Ebben az esetben tisztán látszik hogy a két hidrofób összetevő, a PBOMA és a keresztköttő magokat alkotó poli(etilén-glikol-dimetakrilát) egymással elegyedve egy fázist alkot. A statisztikus kopolimer alapú modell kotérhálók esetében már elnyújtott és széles méreteloszlással rendelkező doméneket találunk 10 nm-es átlagos doménmérettel.



25. ábra: A (a) triblokk és (b) a statisztikus kopolimer alapú modell kotérhálók fázis módban készült AFM felvételei (mindkét esetben a képméret $500 \times 500 \text{ nm}^2$)

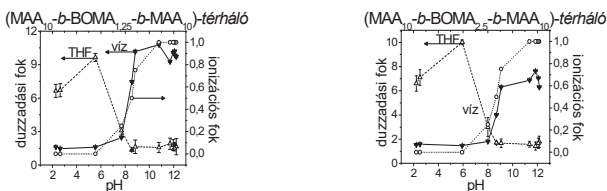
A D_2O -ban duzzasztott BOMA alapú kotérhálók kisszögű neutronszerzési (SANS) profiljai a 26. ábrán láthatók. Az ábra (a) részén az ABA triblokk-kopolimer alapú modell kotérhálók, míg az ábra (b) részén a különböző szerkezetű térhálók SANS görbéit tüntettem fel. Az ábra (a) oldalán jól látható, hogy mindegyik kotérháló rendelkezik szórási maximummal, jelezve ezzel a fázisválasztást. Ahogy a kotérháló BOMA tartalma nő, tehát a térhálópontok közti távolság növekszik, a szórási maximumok helye kisebb q értékek felé tolódik el. A kisebb q értékek felé eltolódott szórási maximumok a szórócentrumok távolságának növekedését jelentik. Ahogy a térhálópont közötti láncok molekulatömege 6190 -ról 15330 g mol^{-1} értékre növekszik, a szórási centrumok távolsága is változik, mégpedig $7,6 \text{ nm}$ -ről $12,8 \text{ nm}$ -re. Az MMA-MAA kotérhálókkal szemben, ahogy az ábra (b) részén látható, minden szerkezet esetében található szórási maximum. Ebben az esetben is azzal a feltételezéssel kell élnünk, hogy a triblokk-kopolimer alapú modell kotérhálók szórási maximuma a fázisválasztás jele. A kisebb rendezettségű kotérhálók esetében a szórási maximumok ugyanannál a q értéknél mutatkoznak, mint az ugyanolyan összetételű blokk-kopolimer alapú modell kotérhálók azonos értékei, azaz a szórási maximumok távolsága egyenlő. Ezekben az esetekben a szórási maximumok jelenléte azzal magyarázható, hogy a BOMA monomer a THPMA monomernél lassabban reagál, így mivel egyszerre lettek a rendszerhez adva, gradiens típusú polimer jön létre, közepén MAA-ban, mindkét vége felé pedig BOMA-ban gazdagabb részekkel.

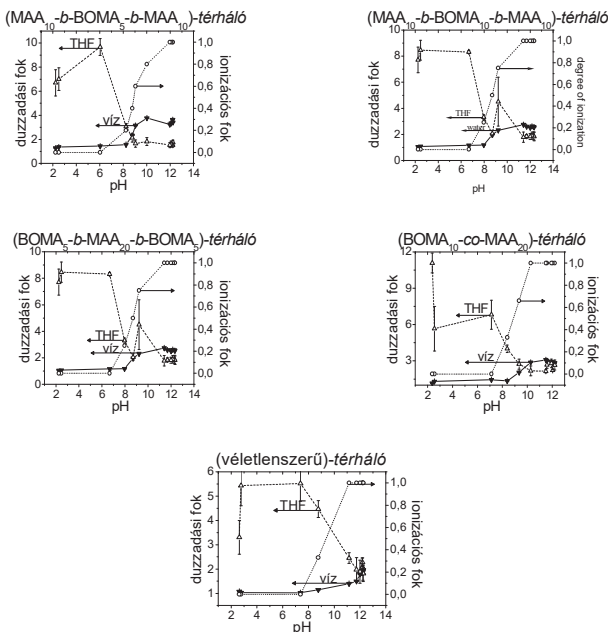


26. ábra: A (a) triblokk-kopolimer alapú kotérháló és a (b) különböző szerkezetű térháló SANS görbéi

V.1.2.2. A PBOMA tartalmú kotérháló duzzadási tulajdonságai

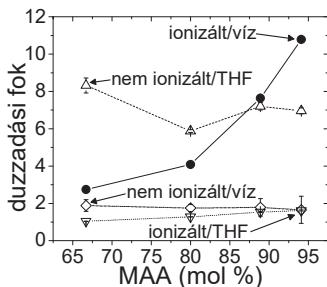
A PBOMA alapú amfifil kotérhálókat is pH függő duzzadási vizsgálatoknak vettem alá. A mért pH függő duzzadási eredményeket a 27. ábrán mutatom be. Az egyensúlyi duzzadási fok változása a két különböző oldószerben (vízben és THF-ben), ezen sorozat esetében is, a sorozat összes mintájánál egymással pontosan ellentétes tendenciát mutat. Vízben pH 7,5 fölött a minták duzzadási foka a pH növelésével nő, míg THF oldószerben az egyensúlyi duzzadási fok a pH emelkedésével, tehát a MAA csoportok ionizációjának növekedésével csökken. Ezen viselkedés oka, mint azt a PMMA kotérháló esetében is láthattuk, a savi csoportok ionizációja és a nátrium-metakrilát (Na^+MA^-) vízzel való kompatibilitása és THF-el való inkompatibilitása. A pH – ionizációs fok görbékét is ábrázoltam ezeken a grafikonokon. Ezeket a görbéket viszonylag jól követik a pH - duzzadási fok görbék. A jelenség alapján a PBOMA alapú kotérhálókra is kijelenthető, hogy a duzzadási fok változásában jelentős szerepe van a polielektrolit lánc ionjai hidratációjának.





27. ábra: A PBOMA alapú kotérhálók pH függő duzzadása

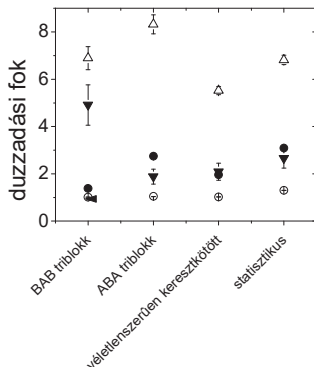
A PBOMA alapú kotérhálók esetében is megvizsgáltam az összetétel hatását a duzzadásra különböző oldószerekben. Az eredmények, melyek nagyban hasonlítanak a PMMA sorozat esetében tapasztaltakhoz, a 28. ábrán láthatóak. Az MAA (mol %) a blokkopolimerek összetételére és nem a keresztkötések létrejötte utáni kotérhálókra vonatkozik. A nem ionizált PMAA szegmenseket tartalmazó kotérhálók duzzadási foka nem függ az összetételtől egyik oldószerben sem, mivel egyik szegmens sem tekinthető vízzel kompatibilisnek, viszont mind a két szegmens duzzad THF-ben. Abban az esetben, ha a kotérhálóban található polisav szegmensek teljesen ionizált állapotban vannak, THF oldószerben továbbra sem látható összetételfüggés, a láncok PMAA szegmensei összeomlott állapotban tartják a térhálókat. Az ionizált PMAA szegmenseket tartalmazó kotérhálók duzzadási foka vízben a MAA tartalommal, azaz a hidrofíl szegmensek hosszának növekedésével nő, mivel az ionizált PMAA vízzel kompatibilis.



28. ábra: A PBOMA alapú kotérhálók duzzadási fokának függése az összetételtől (az MAA % a térhálósítás előtti blokk-kopolimerre vonatkozik)

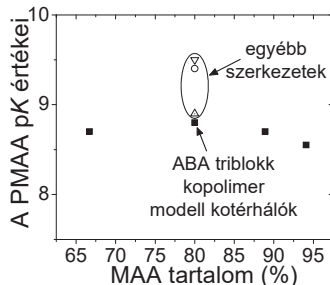
A térhálópontok közötti láncok szerkezetének hatását a duzzadásra két oldószerben, THF-ben és vízben, két ionizációs foknál, 0 és 100 %, vizsgáltam. Az mérések eredményei a 29. ábrán láthatóak. Mint azt a PMMA tartalmú kotérhálóknál is láthattuk, 0 % ionizációs fokú minták nem mutatnak szerkezetfüggést, mivel a kétféle szegmens mindegyike azonos kompatibilitást mutat a két oldószerrel.

A teljesen ionizált PMAA szegmenseket tartalmazó kotérhálók esetében, szemben a PMMA alapú kotérhálókkal, látható némi szerkezeti hatás, hiszen a teljesen ionizált BOMA₅-b-MAA₂₀-b-BOMA₅ alapú modell kotérháló duzzad THF-ben. Ennek oka lehet, hogy ez esetben a hidrofób BOMA szegmens van a prekursor láncok végein, és ezek kapcsolódnak a szintén hidrofób EGDMA keresztettközhöz, így jelentősebb duzzadás érhető el, mint a többi esetben. Az ionizált minták vízben való duzzadása ismét a PMMA kotérhálóknál látott tendenciát követi. Ez esetben is a statisztikus kopolimer modell kotérhálók duzzadnak a leginkább, és a két triblokk-kopolimer alapú kotérháló kevésbé az eltérő fázisviselkedés miatt, alátámasztva a szerkezetvizsgálati módszerek (AFM, SANS) eredményeit. A random térhálósított kopolimer térhálók esetében a duzzadási fok kisebb statisztikus kopolimer modell kotérhálóknál. Ennek oka a hálópontok közötti rövidebb polimer láncok jelenléte.



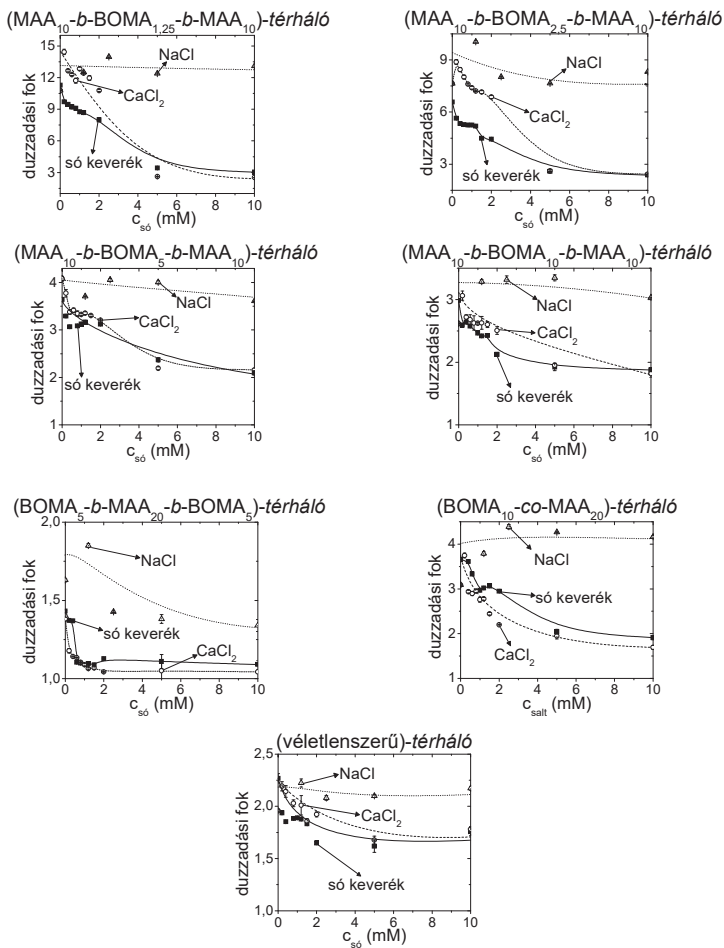
29. ábra: A PBOMA tartalmú kotérhálók (MAA_{20} és $BOMA_{10}$ arány) duzzadásának szerkezetfüggése (a ● jelöli az ionizált gélt vízben, ▼ pedig ugyan ezt a gélt THF oldószerben. A ○ a nem ionizált gélt vízben és a △ ugyancsak a gélt THF-ben)

Amint azt a 30. ábra mutatja, a BOMA alapú kotérháló sorozat esetében a PMAA szegmensek pK értékei 8,5 – 8,8 között találhatóak, azaz nem mutatnak jelentős összetételfüggést, szemben a PMMA (és mint később látni fogjuk a PIBMA) tartalmú sorozattal. Ennek az oka feltételezhetően az, hogy ennél a sorozatnál a MAA tartalom igen kis tartományban változik (~70 ~ 90 mol %), és ebben a szűk tartományban nem találunk szignifikáns eltérést. A szerkezet a PBOMA kotérhálósorozat esetében sincs jelentős hatással a kotérhálók PMAA szegmenseinek pK értékeire. Az azonos összetételű, de különböző szerkezetű kotérhálók közel azonos pK értékeket mutatnak. A kapott látszólagos pK értékek azonban jelentősen nagyobbak a PMAA homopolimer térháló pK értékénél (6,8) [93]. Ez arra utal, hogy a hidrofób környezet jelentős mértékben befolyásolja a PMAA ionizálhatóságát a kotérhálókbán.



30. ábra: A BOMA alapú kotérhálók PMAA szegmensének pK értékei (jelölések: Δ statisztikus kopolimer térháló, ∇ BAB blokk-kopolimer alapú modell kotérháló, \circ véletlenszerűen keresztított térháló)

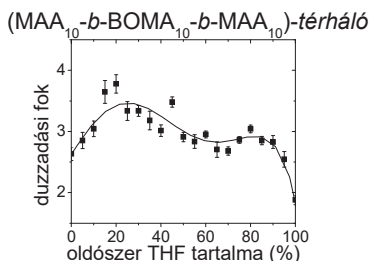
A PBOMA alapú amfifil kotérhálósorozaton is végeztem sóhatás vizsgálatot. Az AKTH-k ebben az esetben is teljesen ionizált állapotban voltak, az ionizációt 0,5 M NaOH oldattal végeztem. A mért duzzadási fok értékeket grafikusán a 31. ábrán mutatom be. Egyértékű fém só oldatában 0 – 250 mM NaCl koncentráció tartományban vizsgáltam az AKTH-k duzzadási tulajdonságait, és a homopolimer hidrogélekhez igen hasonló viselkedést találtam. Ezen AKTH sorozat tagjai is csak kismértékű, folyamatos csökkenést mutattak a NaCl koncentrációjának növekedésével. A 31. ábrán jól látható az is, hogy kis kétértékű sókoncentrációknál a kotérhálók a homopolimer hidrogélekhez hasonlóan, egy folyamatos, közepes mértékű duzzadási fok csökkenést mutatnak. Nagyobb sókoncentrációknál azonban ismét eltérés tapasztalható a homopolimer hidrogélek duzzadási viselkedésétől. A PBOMA alapú AKTH sorozat, hasonlóan a PMMA alapú kotérhálókhoz, nem megy át géllkollapszuson kétértékű fém sók még igen magas koncentrációjú oldataiban sem. Megvizsgáltam a kotérhálók viselkedését 40 mM, koncentrációjú NaCl alapoldatban, növekvő CaCl_2 koncentrációval. Az eredmények ebben az esetben is megegyeznek az előző AKTH sorozat esetében tapasztaltakkal, tehát ez a kotérhálósorozat sem megy át sókeverékek esetében hirtelen géllkollapszuson.



31. ábra: A PBOMA tartalmú kotérhálók duzzadásának függése a sókoncentrációtól

A PBOMA tartalmú AKTH-k esetében is elvégeztem az oldószer-összetételnek a duzzadási fokra kifejtett hatásának a vizsgálatát. Egy kiválasztott PBOMA alapú blokk-kopolimer kotérhálót (MAA₁₀-b-BOMA₁₀-b-MAA₁₀) NaOH oldatba helyeztem, hogy PMAA

szegmenseit ionizáljam. Az oldatösszetételt ismét úgy változtattam, hogy a víz, illetve ezzel szemben a THF tartalom a teljesen tiszta oldószerek tartományában, azaz 0 és 100 % között egyenletesen változzon. A 32. ábrán látható eredmények azt mutatják, hogy a PBOMA alapú kotérhálók esetében a duzzadási fokban nem csak hirtelen csökkenés (gélkollapszus) nincs, hanem egyirányú változás sem. Más szavakkal tehát sem csökkenés, sem növekedés nem tapasztalható. A duzzadási fok 20 % THF tartalomig növekszik, majd csökken és 67 % THF tartalomnál minimumot mutat. Ezután újabb duzzadási fok maximum észlelhető 82 % THF tartalomnál. Az egyensúlyi duzzadási foknak ezt a furcsa változását a THF tartalom függvényében, különösen pedig a második maximumot 82 % THF tartalomnál, jelenlegi ismereteim alapján nem sikerült értelmezni. Ez további kutatásokat igényel.



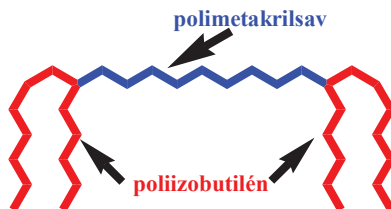
32. ábra: Az oldószer-összetétel hatása két triblokk-kopolimer alapú modell AKTH-k duzzadási fokára

Az ebben az alfejezetben tárgyalt eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy a PBOMA és PMAA szegmensekből felépülő kotérhálók pH függő duzzadási viselkedést mutatnak. Az ebből meghatározott pK értékek jóval nagyobbak (8,5 – 8,8) a PMAA homopolimer térhálóakra meghatározott 6,8 értéknél. Ez az eltérés a hidrofób környezetnek, vagyis a PBOMA-nak és az EGDMA-ból álló magoknak a PMAA ionizálhatóságára kifejtett jelentős hatását mutatja. Ellentétben a homopolimer polielektrolitokra közölt irodalmi eredményekkel [16-22], a PBOMA-t tartalmazó kotérhálók esetén sem tapasztalható gélkollapszus CaCl₂ hatására. Ez ismételtén az amfifil kotérhálók speciális viselkedésére utal. A duzzadási foknak a víz/THF oldószerelegy összetételétől való furcsa függésének szintén ezen kotérhálók speciális jellegére utal, és ez a jelenség további kutatások tárgya lehet.

V.1.3. Poliizobutilén-metakrilát amfifil modell kotérhálók

V.1.3.1. A poliizobutilén-metakrilát alapú amfifil kotérhálók előállítása és analízise

Mint ahogy az irodalmi összefoglalóban (II.4.2. alfejezet) tárgyaltam, a kváziélő karbokationos polimerizációval számos jól definiált szerkezetű polimer állítható elő [197]. Ezek közül is kiemelkednek a láncvégi funkció csoportot tartalmazó poliizobutilének. A poliizobutilén makromonomerek, vagyis a polimerizálható végesoporttal rendelkező polimerek különös jelentőségűek, ugyanis számos új, eddig nem ismert makromolekuláris rendszer kiindulási anyagai lehetnek. A kísérleti részben (IV.3.2. alfejezet) leírt eljárással előállított poliizobutilén-metakrilát (PIB-MA) alkalmazásával egy teljesen új különleges szerkezetű polimetakrilsav alapú amfifil kotérháló sorozatot kísértem meg előállítani csoport transzfer polimerizációval. Az eljárás megegyezett a korábbi fejezetekben tárgyalt PMMA és PBOMA tartalmú kotérhálókéval, de a kismolekulájú monomerektől eltérően a PIB-MA egy polimakromer láncot, poli(poliizobutilén-metakrilát) szegmenst tartalmazó blokk-kopolimert eredményezett, mint a kotérhálók összetevője az alábbi szerkezeti elrendeződés szerint.



33 ábra: A poli(poliizobutilén-metakrilát)-*b*-polimetakrilsav-*b*-poli(poliizobutilén-metakrilát) blokk-kopolimerek általános sémája

A PIBMA-val kapott blokk-kopolimer prekursorok esetében mért számátlag molekulatömegek is nagyobbak voltak, mint az elméletileg számolt M_n értékek (F3 táblázat). Ez ebben az esetben is az iniciátor részleges deaktiválódásának eredménye. A blokk-kopolimerek polidiszperzitása nagyobbak adódott, mint az előző két esetben (MMA és BOMA alapú kotérhálók). Ennek az az oka, hogy a PIBMA makromonomerek beépülése a láncba lassabb/gátoltabb, mint a kisebb THPMA monomeré, valamint a nagy

molekulatömegű PIB-ek beépülése a láncba már kis eltérésnél (1 makromonomer egység) is nagy molekulatömeg-eloszlás kiszélesedést eredményez. A kopolimerek GPC kromatogramjai mind monomodálisak voltak, ami arra utal, hogy a rendszerben nem maradt elreagálatlan homopolimer lánc.

A prekursor láncok $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiával meghatározott összetétele, hasonlóan az előző két esethez, a legtöbb esetben megközelítőleg azonos volt az elméletileg várttal (F3 táblázat). Az összetételt ebben az esetben a THPMA észter acetál proton (5,9 ppm) és a PIBMA két oximetilén proton (3,8 ppm) jelének arányából számoltam.

Az EGDMA hozzáadása után kapott PIBMA tartalmú kotérhálóknál az oldható frakció már nagyobb értékeket is elért, mint a korábban bemutatott MMA és BOMA tartalmú kotérhálók esetében (5. táblázat). Ezt egyrészt a fenti prekursor láncok esetében leírtak, azaz a PIBMA makromonomerek beépülésének nehézségei okozhatják. Az oldható frakció jelenléte másrészt az iniciátor, a PIBMA makromonomer és a képződött lineáris polimer láncok részleges deaktiválásával magyarázható. Az eltérések a korábban bemutatott két sorozattól pedig a különféle monomerek EGDMA térhálósító szerhez viszonyított eltérő reaktivitásával magyarázhatóak. A PIBMA sorozat esetén az oldható frakció szintén gazdagabb a középső, homopolimer szegmensben, tehát a részleges deaktiválódás itt is a kopolimerizáció kezdetén következik be.

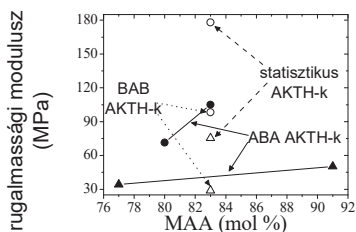
5. Táblázat: A PIBMA alapú kotérhálósorozat oldható részének molekulatömeg (M_w), polidiszperzitás (M_w/M_n) és összetétel értékei.

térh No.	elméleti összetétel	THPMA %			ektraktum (w/w %)	GPC eredmény	
		elméleti	prek.	extrakt.		M_n	M_w/M_n
1	PIB ₁ - <i>b</i> -THPMA ₂₀ - <i>b</i> -PIB ₁	91	70	-	32	2620	1,53
2	PIB _{1,5} - <i>b</i> -THPMA ₂₀ - <i>b</i> -PIB _{1,5}	87	73	-	42	3940	1,57
3	PIB ₂ - <i>b</i> -THPMA ₂₀ - <i>b</i> -PIB ₂	83	80	76	49	3580	1,87
4	THPMA ₁₀ - <i>b</i> -PIB ₄ - <i>b</i> -THPMA ₁₀	83	83	51	54	7790	1,17
5	THPMA ₂₀ - <i>co</i> -PIB ₄	83	81	60	35	8600	1,02
6	random	83	-	58	10	7220	1,08
7	PIB _{2,5} - <i>b</i> -THPMA ₂₀ - <i>b</i> -PIB _{2,5}	80	75	57	51	5510	1,30
8	PIB _{1,5} - <i>b</i> -THPMA ₁₀ - <i>b</i> -PIB _{1,5}	77	66	80	36	3650	1,37

A kotérhálókat, a PMAA szegmensok hidrolízise után FT-IR vizsgálatoknak vettem alá. A hidrolízis teljes lejárásáig és a keresztkötők teljes beépülését ebben az esetben is

alátámasztották az eredmények (F16 ábra), azaz kettőskötések jele eltűnt. Az OH- csoportok nyúlási dublettje már a kiindulási, hidrolízis előtti térhálók esetében is megtalálható, a THPMA spontán védőcsoport elvesztése miatt. Ezen OH- nyúlási dublettek jelintenzitása azonban a hidrolízis után jelentősen megnövekedett.

A PIB tartalmú kotérhálósorozat mechanikai tulajdonságait DMA-val vizes közeg mellett hexánban is megvizsgáltam (F23 ábra). A triblokk-kopolimer alapú modell amfifil kotérhálók esetében, a rugalmassági modulusz értéke 30 és 50 MPa között változott (34. ábra). A vártnak megfelelően a rugalmassági modulusz értéke a MAA tartalommal nőtt. A statisztikus kopolimer alapú modell kotérhálók vizes közegben hasonló rugalmassági modulusz értéket mutattak, mint a triblokk-kopolimerek. Mint a 33. ábrán látható, hexánban a rugalmassági modulusz értéke minden esetben nagyobbak adódott mint vizes közegben (70 és 170 MPa között). Ennek oka a hexánban nem duzzadó PMAA és PEGDMA erősítő hatása.

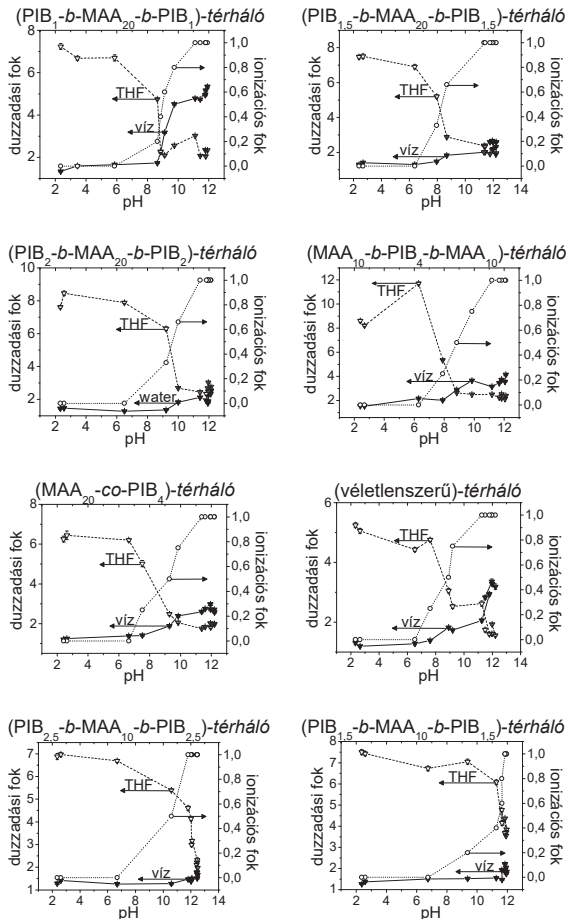


34. ábra: A rugalmassági modulusz függése a MAA tartalomtól PIB alapú kotérhálókban (A háromszögek a vizes közegben mért értékeket, a körök a hexánban mért értékeket jelölik. A teli jelek az ABA triblokk kopolimer alapú térhálókhöz tartoznak, míg az üres jelek a többi szerkezethez.)

V.1.3.2. A PIBMA tartalmú kotérhálók duzzadási tulajdonságai

A pH függő duzzadási vizsgálatokat a PIBMA alapú kotérhálósorozat esetében is elvégeztem, az eredmények a 35. ábrán láthatók. A tapasztaltak megegyeznek az előző két kotérhálósorozat esetében tapasztaltakkal, tehát a duzzadási fok vízben a pH növekedésével nő, míg THF-ben a pH növekedésével csökken. Ennek oka, a korábbiakkal összhangban, az ionizált savi csoportok vízzel való teljes és THF-el való igen gyenge kompatibilitásában keresendő. A pH – ionizációs fok görbéket is feltüntettem a grafikonokon, melyek jól követik

a duzzadási fok pH függését. Ez esetben is elmondható, hogy a duzzadási fok változásában jelentős szerepe van a PMAA láncok ionizáltsága mértékének.

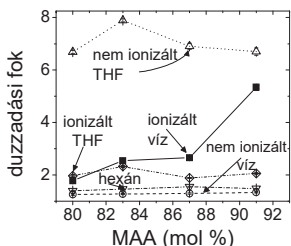


35. ábra: A PIBMA alapú kotérhálók pH függő duzzadása

Vizsgálva az összetétel hatását a duzzadásra, a korábban bemutatott két sorozathoz hasonló eredményeket kaptam (36. ábra). A nem ionizált PMAA szegmenseket tartalmazó

kotérhálók duzzadási foka, a kompatibilitási viszonyok miatt, nem függ az összetételtől. Ezen kotérhálók duzzadását megvizsgálva *n*-hexánban is, azt találtam, hogy a hexánnal egyáltalán nem kompatibilis ionizált PMAA szegmensek nagyban lecsökkentik a duzzadási fokot.

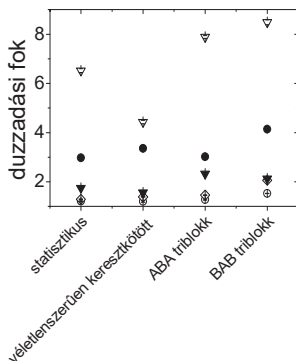
Abban az esetben, ha a térhálókbán található PMAA szegmensek 100 %-a ionizált állapotban van THF oldószerben a kotérhálók nem duzzadnak, összeomlanak. A teljesen ionizált PMAA szegmenseket tartalmazó kotérhálók duzzadási foka vízben a PMAA tartalommal nő, mivel a poli(nátrium-metakrilát) vízzel kompatibilis.



36. ábra: A PIBMA alapú kotérhálók duzzadási fokának függése az összetételtől

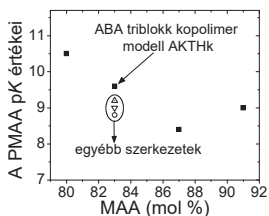
A PIBMA sorozat esetében is megvizsgáltam a térhálópontok közötti láncok szerkezetének hatását a duzzadásra. Az eredményeket a 37. ábrán ábrázolom. Mint azt az előző két sorozat esetében is megfigyelhető volt, a nem ionizált PMAA szegmensek esetén THF-ben a sorozat minden tagja jól duzzad, míg nagyfokú inkompatibilitás miatt vízben a térhálók nem duzzadnak. A PIBMA sorozat esetében *n*-hexánban is elvégeztem a duzzadási fok szerkezetfüggésének vizsgálatát, alig duzzadnak a térhálókbán helyet foglaló hexánban egyáltalán nem duzzadó, így szilárd vázat jelentő PMAA és PEGDMA komponensek. A teljesen ionizált PMAA szegmenseket tartalmazó kotérhálók esetében THF-ben a fentebb leírt kompatibilitási okok miatt a kotérhálók alig duzzadnak. Az ionizált PMAA szegmenseket tartalmazó minták vízben hasonlóan viselkednek az előző két kotérhálósorozat esetében tapasztaltakkal. Általában itt is elmondható, hogy a statisztikus kopolimer modell kotérhálók jobban duzzadnak, mint a triblokk-kopolimer alapú modell kotérhálók. Ezek a különbségek ebben az esetben is a különböző fázisviselkedésnek az eredményei. A triblokk-kopolimer alapú kotérhálók tehát a fellépő fáziszevárációnak köszönhetően, kevésbé duzzadnak. A statisztikus kopolimer alapú kotérhálók esetében ez a fáziszeváráció nem

jelentkezik. A random térhálósított kopolimer térháló is kisebb duzzadási fokot mutatott, mint a statisztikus kopolimer modell kotérháló. Ennek oka ebben az esetben is a hálópontok közötti rövidebb polimer láncok jelenléte.



37. ábra: Az PIBMA tartalmú kotérhálók duzzadásának szerkezetfüggése (A ● jelöli az ionizált gélt vízben, ▼ pedig ugyan ezt a gélt THF oldószerben. Az üres jelek a nem ionizált géleket jelölik (○) vízben, (◊)THF-ben és (◊) hexánban.)

A kotérhálók PMAA szegmenseinek a pH - ionizációs fok görbékből meghatározott pK értékei a 38. ábrán láthatóak. A számított pK értékek, ezen kotérhálók esetében is a PMAA homopolimer térháló pK értékénél (6,8) [105] nagyobbak. A PIBMA tartalmú kotérhálósorozat esetében a számolt pK értékek a hidofil tartalom növekedésével csökkennek. A hidrofób PIBMA tartalom csökkenése növeli a kotérhálók hidrofilitását, dielektromos állandóját és így az ionizáció könnyebbé válik, ez pedig csökkenti a pK értékét [133]. A szerkezet ebben az esetben sincs jelentős hatással a kotérhálók PMAA szegmenseinek pK értékeire. Az azonos összetételű, de különböző szerkezetű kotérhálók közel azonos pK értékeket mutatnak. Megjegyzendő még hogy a pK értékek a PIBMA tartalmú kotérháló sorozat esetében sem érik el a tiszta hidofil komponens pK értékeit.



38. ábra: A PIBMA tartalmú kotérhálók PMAA szegmenseinek pK értékei (jelölések: Δ véletlenszerűen keresztükötött térháló, ∇ statisztikus kopolimer térháló, \circ BAB blokk-kopolimer alapú modell kotérháló)

Egy különleges szerkezetű, poliizobutilén-metakrilát (PIBMA) makromonomer alapú PMAA szegmenseket tartalmazó amfifil kotérhálókat sikerült előállítani. Ezek duzzadási tulajdonságaira vonatkozóan összegzésül megállapítható, hogy követik a kismolekulájú monomerekkel (MMA és BOMA) kapott kotérhálók duzzadási viselkedését. Meglepőnek tekinthető azonban, hogy hexánban, ami a PIB igen jó oldószere, csak kismértékű duzzadást tapasztaltam. Ennek magyarázatául a PMAA és PEGDMA komponensek duzzadást akadályozó szilárd váza szolgálhat, ami megakadályozza a kotérhálók tágulását és ezzel a folyadékfelvételt, vagyis a duzzadást. A PIBMA alapú kotérhálókból is a PMAA pK értékei nagyobbak adódtak mint a tiszta homopolimer, ami alapjául szolgálhat hasonló szerkezetű anyagok esetén a pK értékek szélesebb tartományban való szabályozására.

V.2. Polimetakrilsav-*l*-poliizobutilén amfifil kotérhálók duzzadási tulajdonságai

A kvázielő karbokationos polimerizáció a kísérleti részben (IV.3.2. alfejezet) leírtak szerint 5-*terc*-butil-1,3-dikumil-klorid bifunkciós iniciátor alkalmazása esetén telekelikus, azaz mindkét végén funkcionizált poliizobutilént eredményez. Ugyancsak a kísérleti részben leírtaknak megfelelő láncvégi reakciókkal metakrilát-telekelikus poliizobutilént (MA-PIB-MA) állítottam elő. Polimetakrilsav-*l*-poliizobutilén (PMAA-*l*-PIB) amfifil kotérhálókhoz úgy jutottam, hogy trimetilszilil-metakrilátot kopolimerizáltam MA-PIB-MA-val, majd a kapott térhálóban savas hidrolízissel távolítottam el a védőcsoportot (IV.4.2. alfejezet).

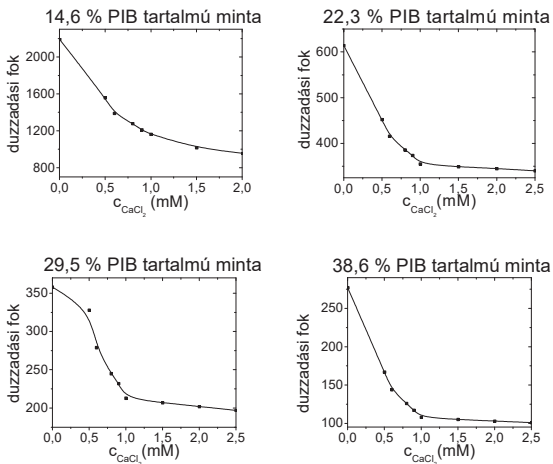
A térhálószításhoz használt MA-PIB-MA makromonomert a szintézis után ¹H-NMR spektroszkópiával és GPC kromatográfiával analizáltam. A ¹H-NMR spektrum (F7 ábra) igazolta az észterezés kvantitatív voltát (funkcionalitás = 2), míg a GPC-vel meghatározott MWD (F11 ábra) azt mutatja, hogy a kvázielő karbokationos polimerizáció a tervezetthez közeli molekulatömegű és igen szűk eloszlású poliizobutilént eredményezett ($M_n = 5700$, $M_w/M_n = 1,01$).

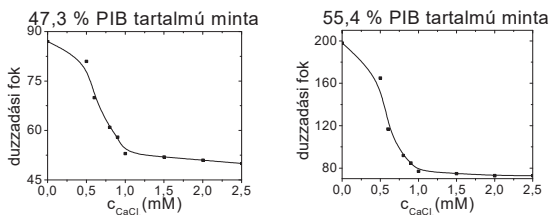
A térhálóképződés lejátszódása, az oldható frakció extrakciója és a védőcsoport eltávolítása után a kapott kotérhálók összetételének meghatározása elemanalízissel történt. Az eredmények (F5 táblázat) azt mutatják, hogy a kotérhálók szintézise sikeres volt és olyan mintasorozathoz jutottam, amely 15-55 % (m/m) között tartalmaz PIB-et. A kotérhálók összetételének a bemért poliizobutilén tartalomtól való kismértékű eltérés oka a bemérés és az elemanalízis mérés hibájából ered.

A makromonomer módszerrel készült PMAA-*l*-PIB kotérhálók esetében is végeztem sóhatás vizsgálatot. Korábbi eredmények [254] azt mutatták, hogy ezek a kotérhálók egyértékű fém sók oldataiban a sókoncentráció növekedésével kismértékű duzzadási fok csökkenést mutatnak. Megvizsgáltam tehát a kotérhálókat olyan oldatban, amely 40 mM NaCl tartalom mellett folyamatosan növekvő koncentrációban tartalmazott CaCl₂-t (0,0 – 2 mM). Kis sókoncentrációnál (0,0 – 0,9 mM CaCl₂) a kotérhálók jól követik a homopolimer hidrogélek viselkedését. Nagyobb Ca²⁺ sókoncentrációnál azonban a kétféle anyag viselkedése már teljesen eltér egymástól. Míg a homopolimer hidrogélek 1 mM CaCl₂ koncentrációnál géllkollapszust, összeomlást szenvednek [16-22], addig az AKTH-k egyik esetben sem mennek át hirtelen gélzsugorodáson. Az eredmények a 39. ábrán láthatóak. Ez a

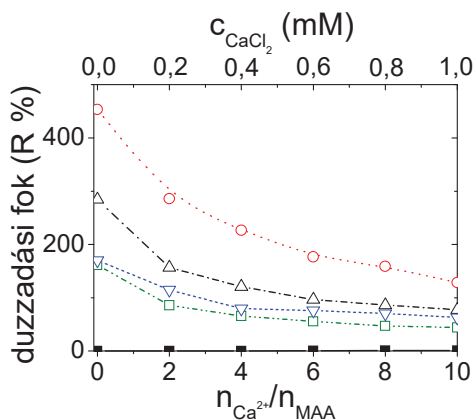
jelenség azért is igen érdekes, hiszen ezen nem változtat sem a hidrofób szegmens kémiai minősége, sem a kotérhálók összetétele, de még szerkezetük sem.

Egy másik problémára is felhívhatják a figyelmet ezek az eredmények. Az irodalomban található adatok alapján nem tudható ugyanis, hogy valóban a só koncentrációjának vagy pedig esetlegesen a só MAA-hoz viszonyított mennyiségének van hatása a polielektrolit gélek duzzadásában bekövetkező változásokra. Más szavakkal, lehet, hogy az irodalomban közölt [16-22] 1 mM sókoncentráció valóban küszöbérték, azonban az is előfordulhat, hogy nagy mennyiségű oldattérfogatban történtek a duzzadásmérések, és ekkor a Ca^{2+} mennyisége már nagyságrendekkel meghaladta a kisméretű mintában lévő polielektrolit savi csoportjainak mennyiségét, és ez váltotta ki a gélkollapszust. Az általam előállított AKTH-k esetében így végeztem pár kiegészítő vizsgálatot. Ezek során a méréseket úgy folytattam, hogy a kétértékű fém só a savi csoportokhoz képest 10 szerez feleslegben legyen. A 40. ábrán jól látható hogy gélkollapszus még ezekben az esetekben sem történik meg, a só mennyiségének növelése még ilyen nagy CaCl_2 koncentráció tartományban is csak folyamatos csökkenést okoz.





39. ábra: A sókeverék hatása a PMAA-*l*-PIB AKTH sorozat duzzadási fokára

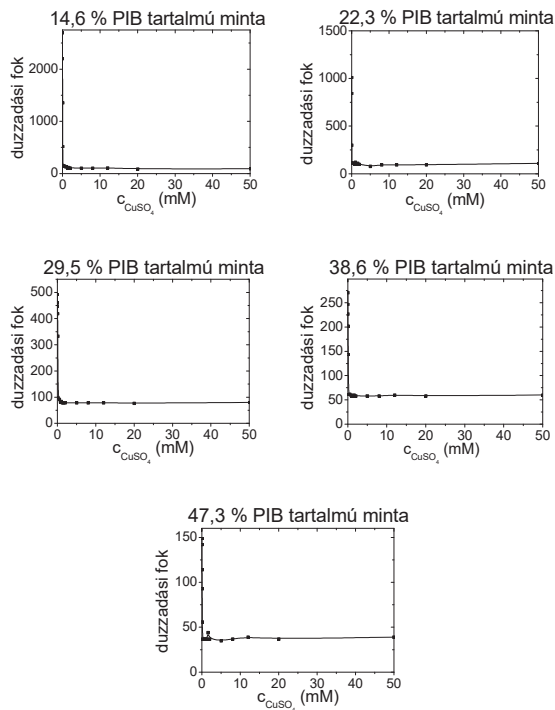


40. ábra: A $CaCl_2$ só savi csoportokhoz viszonyított arányának a hatása a 22,3 (○), 38,6 (Δ), 47,3 (▽) és 55,4 (◻) PMAA-*l*-PIB AKTH sorozat duzzadási fokára

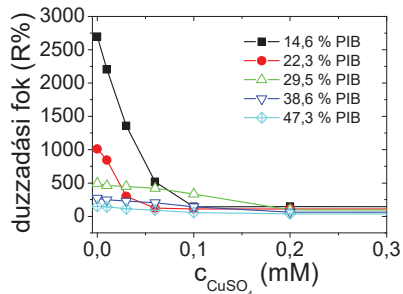
Az eredmények alapján elmondható, hogy az amfifil kotérhálók az irodalomban közölt homopolimer hidrogélektől eltérően viselkednek. Az irodalomban alkalmazottnál lényegesen nagyobb sókoncentrációnál sem szenvednek géllkollapszust. Ezek az észlelések biológiai alkalmazhatóságuk tekintetében jelentős előnyt jelentenek.

Megvizsgáltam a rézsó koncentrációjának hatását is a PMAA-*l*-PIB sorozat duzzadási tulajdonságaira. Az eredményeket a 41. ábrán mutatom be. Az irodalmi adatokból [24] látható, hogy a homopolimer polielektrolit hidrogélek, rézsó oldatokban géllkollapszuson mennek át, majd az eltérő komplexek kialakulása miatt újra duzzadnak. A PMAA-*l*-PIB amfifil kotérhálósorozat esetében azonban teljesen más viselkedést tapasztaltam. A gélek

duzzadási foka viszonylag kis sókoncentrációnál drasztikusan csökkent, majd egy adott értéken maradt. Bár nagyfokú duzzadási fok csökkenés történt, azonban még 20 mM-os Cu^{2+} koncentrációnál sem lépett fel géllkollapszus. A legkisebb duzzadási fok értékek is 37 és 94 % között voltak. A PMAA-/PIB sorozat duzzadási viselkedését kis CuSO_4 koncentrációnál a 42. ábra szemlélteti.

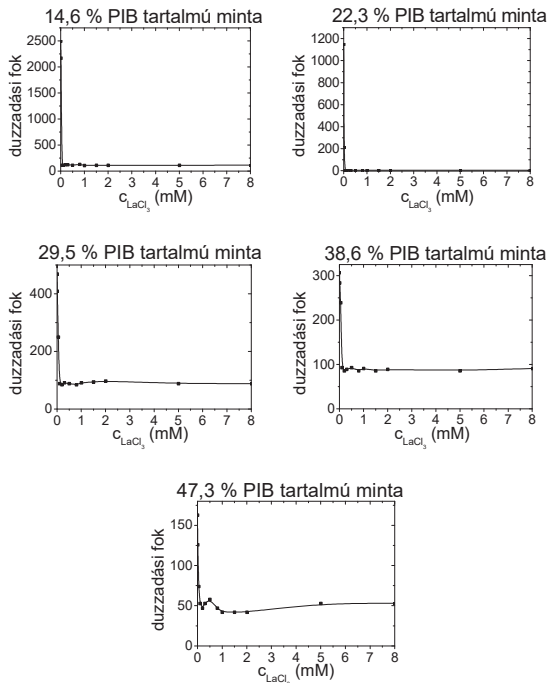


41. ábra: A CuSO_4 só hatása a PMAA-/PIB AKTH sorozat duzzadási fokára

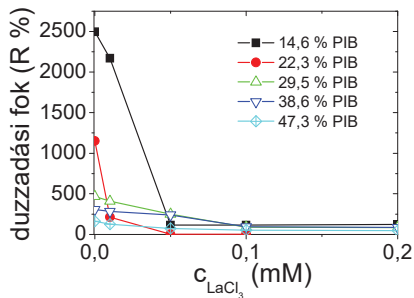


42. ábra: A CuSO_4 só hatása a PMAA-*l*-PIB AKTH sorozat duzzadási fokára a kis koncentrációk tartományában

Végezetül háromértékű fémsó, LaCl_3 oldatában is megvizsgáltam a kotérhálók duzzadását, hiszen az irodalom [19] szerint ezek a sók váltják ki a legdrasztikusabb változást. Poliakrilsav esetén [19] már igen kis sókoncentrációnál (0,2 mM) megtörténik a géllkollapszus, így első méréseimet eddig a koncentrációhatárig végeztem, azonban összeomlást, hirtelen gélzsugorodást nem tapasztaltam. További méréseket végeztem egészen 5 mM sókoncentrációig, és bár a duzzadási fok nagyon lecsökkent, de hirtelen géllkollapszus nem játszódott le. A legkisebb mért duzzadási fokok 53 és 112 % között voltak. A kis sókoncentráció esetében mért duzzadási fokokat a 44. ábrán mutatom be.



43. ábra: A LaCl_3 só hatása a PMAA-*g*-PIB AKTH sorozat duzzadási fokára a sókoncentráció függvényében



44. ábra: A LaCl_3 só hatása a PMAA-*g*-PIB AKTH sorozat duzzadási fokára a sókoncentráció tartományban

V.3. A különböző hidrofíl monomerek és védőcsoportok alkalmazása

Az amfifil kotérhálók előállításának egyik legfontosabb szabálya, hogy az összetevők külön fázisokban történő elkülönülése ne következzen be a szintézis körülményei között. Ez több esetben is problémát okoz, hiszen a hidrofíl és hidrofób monomereknek és polimereknek sok esetben nincs közös oldószere, így kerülőúthoz kell folyamodnunk. Ez általában a hidrofíl monomerek időlegesen hidrofóbbá tételét jelenti. A következőkben bemutatom az általam használt hidrofíl monomer, a metakrilsav védőcsoportjait, amelyeket amfifil kotérhálók szintézise során alkalmaztam.

V.3.1. Trimetilszilil-metakrilát (TMSMA)

A TMSMA egy kereskedelmi forgalomban kapható, viszonylag könnyen kezelhető monomer, melyet savas hidrolízissel alakíthatunk metakrilsavvá. Ezt a monomert szabadgyökös polimerizációban alkalmaztam, mivel viszonylagos termikus stabilitása miatt a szintézis során nem veszíti el védőcsoportját. A szabadgyökös kopolimerizációt 70 °C-on hajtottam végre és a reakció 3 napig tartott (lásd kísérleti részben, IV.4.2. alfejezet). A TMSMA monomer csoport transzfer polimerizáció során nem alkalmazható, mivel trimetilszilil védőcsoportja megzavarja a polimerizáció során az iniciátorról származó trimetilszilil csoport átvitelét az aktuális monomerre, láncvégre.

V.3.2. Tetrahidropiránil-metakrilát (THPMA)

A THPMA egy kereskedelmi forgalomban nem kapható monomer. Mint azt a IV.2.4. alfejezetben tárgyaltam, ezt a monomert MAA 100 %-os 3,4-dihidro-2H-pirán felesleggel való katalitikus észterezésével állítottam elő. A szintézis során nyert THPMA-t azonban csak gyökös inhibitor (pl. DPPH) jelenlétében +5 °C alatt, sötétben, száraz N₂ atmoszférában lehetett tárolni, mivel igen könnyen, már szobahőmérsékleten spontán polimerizált. Másik hátránya még ennek a monomernek, hogy már kis hő hatásra képes elveszíteni védőcsoportját és MAA keletkezik, ami fázisseparatorációhoz vezethet az amfifil kotérhálók gyökös polimerizációjával zajló szintézise körülményei között. Ezen okból kifolyólag a THPMA nem alkalmas a hosszú és közepesen nagy hőmérsékleten zajló szabadgyökös polimerizációra. Ezt a monomert csak a szobahőmérsékletű, gyorsan lejátszódó csoport transzfer polimerizáció során alkalmaztam.

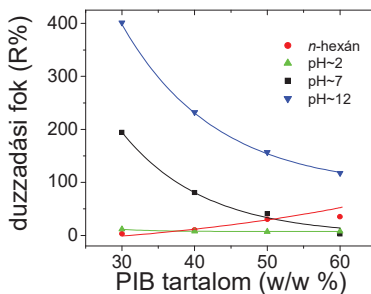
V.3.2. Etoxietyl-metakrilát (EEMA)

Az etoxietyl védőcsoporttal hidrofobizált hidrophil savas monomereket tudomásom szerint eddig nem alkalmazták kotérhálók szintézisében. A monomer előállítás egyszerűen a savas monomer és etil-vinil-éter foszforsav katalizált, 0 °C-os reakciójával történik (IV.2.5. alfejezet). A monomer lényegesen stabilabbnak bizonyult a THPMA-nál, így alkalmazható volt szabad gyökös polimerizációra. A kotérhálókat a IV.4.2. alfejezetben leírtak szerint, szabadgyökös kopolimerizációval, makromonomer módszerrel állítottam elő. A fentebb leírt THF-es extrakció után, elemanalízis vizsgálatokat végeztem a minták összetételének meghatározására. Az eredmények a függelékben, táblázatosan összefoglalva találhatóak (F7. táblázat). Az elemanalízis vizsgálatok bizonyították, hogy ezzel a védett monomerrel is széles összetétel tartományban lehet AKTH-kat előállítani. A mért összetétel adatok jelentősen eltérnek a bemérési mennyiségektől. Ennek oka a V.2. fejezetben leírtak mellett, hogy a mérések a még védőcsoporttal rendelkező mintákról készültek, és azok szárítás közben valószínűleg vesztek etoxietyl védőcsoportot. A hidrophil polimer védőcsoportjainak eltávolítására két lehetőség is adódott: hidrolízis és termolízis. Ezeket mutatom be a továbbiakban röviden.

V.3.2.1. A PEEMA-*l*-PIB kotérhálók hidrolízise

Elsődlegesen, a termikus bontás esetleges tökéletlensége miatt, az előállított PEEMA-*l*-PIB kotérhálók savas hidrolízisére koncentráltam. A kotérhálókat először HCl 5 %-os metanolos (MeOH) oldatába helyeztem (2 nap), majd HCl 5 %-os MeOH : víz (1 : 1) elegybe (2 nap). Ezek után HCl 5 %-os vizes oldatába (3 nap) és végül 3 napra tiszta desztillált vízbe. A védőcsoport eltávolítását FT-IR, DSC és duzzadási vizsgálatokkal bizonyítottam. A kiindulási kotérhálók FT-IR spektrumain (F18. ábra) jól láthatóak az etoxietil- védőcsoport jellemző jelei (acetál: $1036\text{-}1357\text{ cm}^{-1}$), míg a hidrolízis után ezek eltűnnek, és a polisav –OH csoportjaihoz rendelhető nyúlási dublett jelentkezik ($2940\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$).

A PEEMA-*l*-PIB kotérhálók hidrolízisével kapott PMAA-*l*-PIB kotérhálók duzzadási vizsgálatai szintén bizonyítékkal szolgálnak a hidrolízis lejárásódására. A kotérhálók duzzadási foka vízben a hidrofil tartalom növekedésével nő (45. ábra). Ezzel szemben *n*-hexánban, mely szelektíven csak a PIB-fázis duzzasztószere, a hidrofil tartalom növekedésével csökken a duzzadási fok. Elmondható tehát, hogy az etoxietil védőcsoport eltávolítása során hidrofil polimetakrilsav keletkezett, és a kotérhálók amfifil tulajdonságokkal rendelkeznek.



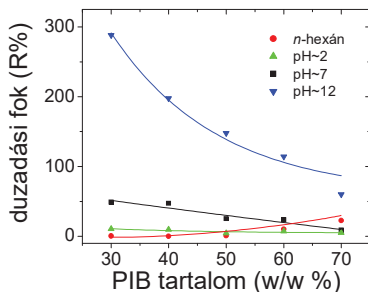
45. ábra: A PEEMA-*l*-PIB hidrolízisével kapott PMAA-*l*-PIB minták duzzadása hexánban és különböző pH-jú vizes oldatokban

V.3.2.2. A PEEMA-*l*-PIB kotérhálók termolízise

Korábbi irodalmi adatok [173,175] alapján feltételezhető, hogy a védőcsoport a gyengéd termikus bontásra jól reagál. Ezzel szemben, méréseim során azt tapasztaltam, hogy

a PEEMA-*l*-PIB kotérhálók termolízise során anhidridképződés is lejátszódott. Termikus gravimetriás analízis (TG) során azt találtam, hogy a védőcsoportok 100 °C körül kezdenek eltávozni, majd 200 °C-nál nagyobb tömegvesztés tapasztalható (F19. ábra). Ezen mérések alapján a termikus eltávolítás során a mintákat 130 °C-on tartottam 48 órán keresztül. Az FT-IR spektroszkópiás analízis azt mutatta (F18. ábra), hogy a hőkezelésnek kitett minták, bár rendelkeznek a polisav –OH csoportjaihoz rendelhető nyúlási dublettel, de új, az anhidridképződésre utaló jelek (810 – 1180, 1250-1450, 1630-1780 cm^{-1}) is megjelennek a spektrumban.

Duzzasztási vizsgálatok igazolták a termolízissel kapott kotérhálókból jelentkező hidrofíll csoportok jelenlétét, tehát a termikus védőcsoport eltávolítás sikeres volt. Ahogy az a korábbi mérések alapján várható volt, a minták vízben a hidrofíll tartalommal egyre jobban duzzadnak, míg *n*-hexán oldószerben ez a tendencia megfordul és a duzzadási fok a PIB tartalom emelkedésével növekszik (46. ábra). Megjegyzendő azonban, hogy szemben a hidrolízisnek alávetett mintákkal, ezek a kotérhálók vízben kevésbé duzzadtak, ami közvetett bizonyítékkal szolgál az anhidridképződésre.



46. ábra: A PEEMA-*l*-PIB termolízisével kapott PMAA-*l*-PIB minták duzzadása (a duzzasztószer: *n*-hexán, illetve különböző pH-jú vizes oldatok)

VI. Összefoglalás

Három metakrilsav (MAA) alapú különböző hidrofób komponest tartalmazó amfifil kotérhálósorozatot (AKTH) készítettem szekvenciális monomer és térhálósítószer adagolással kvaziélő csoport transzfer polimerizációs körülményeket alkalmazva. Ennek során tetrahidropiranyl-metakrilátot, mint védőcsoporttal rendelkező metakrilsavat polimerizáltam, és a védőcsoportot a térhálósítás után távolítottam el. A hidrofób monomereket a változó flexibilitásuk és különböző erősségű hidrofobitásuk alapján választottam ki. A szintézis során így különböző tulajdonságú, poli(metil-metakrilát), poli(2-buti-1-oktil-metakrilát) és poliiizobutilén-metakrilát alapú AKTH-kat nyertem. Variáltam a kotérhálók összetételét és négy különböző szerkezetet is előállítottam, úgymint ABA és BAB triblokk-kopolimer alapú amfifil modell kotérhálók, statisztikus kopolimer alapú modell kotérhálók és random térhálósított kopolimer térhálók. Megfelelő tisztítási lépések és a szintézist alátámasztó analízisek után vizsgáltam termikus és mechanikai tulajdonságaikat valamint fázissszevárált szerkezetüket. Az eredmények alapján elmondható, hogy mechanikai tulajdonságaik a hidrofób komponens flexibilitásával javulnak. Bizonyítékot találtam nanofázis szeparált morfológiájukra, mely azonban csak adott szerkezetű, triblokk-kopolimer alapú kotérhálók esetében lép fel. Vizsgáltam pH függő duzzadásukat vízben és THF-ben. Az eredmények a vártak megfelelően ionizációs fok függő duzzadást mutatnak. A szerkezet és összetétel is hatással van a kotérhálók pH függő duzzadására, és a kotérhálók PMAA szegmensének pK értékeire.

Két modell kotérháló sorozat és egy random, szabadgyökös kopolimerizációval készült, PMAA-*l*-PIB sorozat duzzadását vizsgáltam különböző sók oldataiban, és az eredményeket összehasonlítottam az irodalomban savas karakterű homopolimer hidrogélek esetében tapasztaltakkal. Az eredményeim azt mutatták, hogy szemben a homopolimer polielektrolit gélekkel, az általam előállított kotérhálók esetében kétértékű fém sók oldataiban csak közepes mértékű és folyamatos térfogatcsökkenés történik, és gélkollapszus nem játszódik le. Ugyanezt az eredményt kaptam, amikor megvizsgáltam ezeket a kotérhálókat változó összetételű oldószerkegyekben is. A makromonomer módszerrel készült PMAA-*l*-PIB kotérhálókat Cu²⁺ és La³⁺ sók oldataiban is vizsgáltam. Az irodalmi adatok alapján várható gélkollapszus ezekben az esetekben is elmaradt. Nagy duzzadási fok csökkenés ugyan tapasztalható, de a gélek nem omlanak össze. A polimetakrilsav-*l*-poliizobutilén

kotérhálóban tehát minden esetben a hidrofób láncok jelenléte nagyban befolyásolja a duzzadási tulajdonságokat, megakadályozza a gélek összeomlását.

Új, széleskörűen alkalmazható védőcsoporttal rendelkező metakrilsav monomer előállítását, AKTH szintézishez való felhasználhatóságát is vizsgáltam. Azt tapasztaltam, hogy az etoxietil védőcsoporttal hidrofobizált metakrilsav a többi monomerhez hasonlóan, jól alkalmazható AKTH-k szintézisére. Széleskörű vizsgálataim bizonyították, hogy hasonlóan a többi védett monomerhez, a savas hidrolízis alkalmasabb a védőcsoport eltávolítására, mint a termolízis.

Elmondható tehát, hogy sikerült olyan amfifil kotérhálósorozatokat előállítani, amelyek esetében az előállítási paraméterek megválasztásával beállíthatók a kívánt duzzadási paraméterek, azaz hogy milyen pH-n és mennyire duzzadjon a gél, illetve milyen pK értékkel rendelkezzen a polisav komponens. Az általam előállított metakrilsav alapú AKTH-k további jelentős előnye, hogy ezek az anyagok nem omlanak össze, nem szenvednek térfogati fázisátmenetet több olyan esetben, amikor a homopolimer hidrogélek gélkollapszuson mennek át. Ez nemcsak alapvető új tudományos eredménynek számít, hanem mindenképpen előnyt jelent az AKTH-k biológiai felhasználhatósága szempontjából, a homopolimer hidrogélekkel szemben.

VII. Summary

Three series of methacrylic acid (MAA) based amphiphilic model conetwork with different hydrophobic components were synthesized by quasiliving group transfer polymerization with sequential monomer and cross-linker addition. A protected methacrylic acid, tetrahydropyranyl methacrylate was polymerized in these syntheses, and then protecting group was removed after cross-linking. The hydrophobic components were chosen by their different flexibility and hydrophobicity. The three different hydrophobic polymers were poly(methyl methacrylate), poly(2-butyl-1-octyl methacrylate) and poly(polyisobutylene-methacrylate). The prepared conetwork series covered a wide range of compositions and architecture. In particular, the MAA content was varied and three different conetwork architectures were constructed: ABA triblock copolymer-based, statistical copolymer-based, and randomly cross-linked. After the extraction processes, the successful syntheses were confirmed by FT-IR analysis. Mechanical and structural investigations were carried out to reveal the differences between the various conetwork series and to prove the nanophase separated structures. Mechanical tests indicate that better mechanical properties are obtained with increasing flexibility of the hydrophobic polymer chain. The nanophase separated structures were confirmed only for the triblock copolymer based amphiphilic conetworks, but not for the less ordered structures. The degrees of swelling (DS) of all the conetwork series were measured in water and in THF over the whole range of ionization of the MAA units. The DSs in water increased with the degree of ionization and the content of the hydrophilic MAA units in the conetworks, while the degrees of swelling in THF increased with the degree of polymerization of the chains between the cross-links and by reducing the degree of ionization of the MAA units.

The swelling behavior of two model conetwork series and a random, free-radically copolymerized PMAA-*l*-PIB series were investigated in different salt solutions. The results were compared to similar investigations from the literature in the case of homopolymer hydrogels. My results show that these conetworks do not undergo any gel collapse in the solution of two- or three-valence cations. The same results were observed in the case of different solvent compositions. These findings indicate that the presence of the hydrophobic polymer chains can dramatically change the swelling behavior in these amphiphilic conetworks.

I have also investigated the possibility of the application of new protected methacrylic acid monomers in order to find alternative starting materials for different polymerization methods.

The experimental results show that 1-ethoxyethyl methacrylate can be used to synthesize amphiphilic conetworks in a wide composition range.

In the course of my research work, a structurally broad series of methacrylic acid based conetworks have been prepared, analyzed and investigated, especially for their swelling behavior. The gained new results indicate that such conetworks with predetermined architectures. In these conetworks the structure, the swelling behavior and the pK are plannable and controllable by the order and the amount of the composing monomers. In contrast to homopolymer polyelectrolyte gels, these conetworks do not undergo phase transition like gel collapse in salt solution or in polar/nonpolar solvent mixtures. These results make these conetworks are suitable for applications in biological systems and other areas, where homopolymer hydrogels are inefficient.

VIII. Irodalomjegyzék

1. G. Odian „*Principles of Polymerization*”, John Wiley & Sons, Inc., New York **1991**
2. Djabourov, M. *Polym. Int.*, **1991**, 25, 135.
3. Jen. A. C.; Wake, M. C.; Mikos. A. G. *Biotechn. Bioeng.*, **1996**, 4, 357.
4. (a) Wichterle, O.; Lim, D. *Nature* **1960**, 185, 117, (b) Nisbet, D. R.; Crompton, K. E.; Horne, M. K.; Finkelstein, D. I.; Forsythe, J. S. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, **2008**, 1, 251.
5. Hamidi, M.; Azadi, A.; Rafiei, P. *Adv. Drug. Del. Rev.*, **2008**, 60, 1638.
6. Tai-Li, T.; Shang-Tao, T.; Yu-Chuan, H.; Jing-Ran, W.; Jenn-Jong, Y.; Hsian-Jenn, W. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **2005**, 16, 95.
7. (a) Binderman, I., Biocompatible metallic stents with hydroxy methacrylate coating, World Patent, WO 00/02599 (2000), (b) Lee, K. Y.; Mooney, D. J. *Chem. Rev.*; **2001**; **101**; **1869**.
8. (a) Lee, K. Y.; Mooney, D. J. *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1869. (b) Cui, Z.; Lee, B. H.; Vernon, B. L. *Biomacromolecules*, **2007**, 8, 1280. (hatóanyagleadás, implant, szövetpótlás)
9. (a) Vanderbilt, D. P. Canadian Patent, CA 2058350 C (1992); (b) Vanderbilt, D. P. United State Patent US5326506 (1994); (c) Vanderbilt, D. P. United State Patent US 5217491 (1993); (d) Polzhofer, K.; Fromme, R.; Haase, L.; Herter, K.; Kolosche B. United State Patent US 2002/0180927 A1 (2002); (e) Davis, D.P.;Brouillette, K. Canadian Patent, CA 2 337 173 (2000); (f) Chen, Richard, Y.,S. World Patent, WO 9218548 (1992)
10. Nagy, M.; *Magyar Kémiai Folyóirat*, **1992**, 98, 18., Nagy, M.; *Magyar Kémiai Folyóirat* **1993**, 99, 8.
11. Katchalsky, A.; Zwick, M. *J. Polym. Sci.*, **1955**, 16, 221
12. Pennington, L. D.; Williams, M. B. *Ind. Eng. Chem.*, **1959**, 51, 759.
13. Mongar, J. L.; Wassermann, A. *J. Chem. Soc.*, **1952**, 500.
14. Gregor, H. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 642.
15. Gray, F. M. *Polymer Electrolytes*, The Royal Society of Chemistry **1997**
16. Horkay, F., Burchard, W., Geissler, E., Hecht, A. M. *Macromolecules*, **1993**, 26, 1296.
17. Horkay, F., Tasaki, I., Bassler, J. P. *Biomacromolecules*, **2000**, 1, 84.
18. Horkay, F., Bassler, J. P., Hecht, A.-M., Geissler, E. *Macromolecules*, **2000**, 33, 8329.
19. Horkay, F., Tasaki, I., Bassler, J. P. *Biomacromolecules*, **2001**, 2, 195.
20. Yin, D. W.; Horkay, F.; Douglas, J. F.; Pablo, J. J. *J. Chem. Phys.*, **2008**, 129.
21. Horkay, F.; Bassler, J. P. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **2008**, 46, 2803.
22. Tasaki, I. *Macromol. Symp.*, **2005**, 227, 97.
23. Anspach, Marinsky *J. Phys. Chem.*, **1975**, 980.
24. Ricka, J., Tanaka, T. *Macromolecules*, **1985**, 18, 83.
25. Ohmine, I.; Tanaka, T.; *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 5725.
26. Tanaka, T. *Phys. Rev. Lett.*, **1978**, 40, 820.
27. Gustafson, R. L.; Lirio, J. A. *J. Phys. Chem.*, **1965**, 69, 2849.
28. (a) Gregor, H. P.; Lüttinger, L. B.; Loeb-I, E. M. *J. Chem. Phys.* **1955**, 97, 34, (b) Gregor, H. P.; Lüttinger, L. B.; Loeb-I, E. M. **1955**, 97, 366.
29. Katchalsky, A.; Michaeli, I.; *J. Polym. Sci.*, **1965**, 15, 69.
30. Budtova, T.; Navard, P.; *Macromolecules*, **1998**, 31, 8845.
31. Tasaki, I.; Bryne, P. M. *Biopolymers*, **1994**, 34, 209.
32. Ikegami, A.; Imai, N. *J. Polym. Sci.*, **1962**, 56, 133.
33. (a) Huber, K. *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 9825, (b) Ikeda. Y.; Beer, M.; Schmidt, M.; Hubert, K. *Macromolecules*, **1998**, 31, 728.

34. Michaeli, I. *J. Poly. Sci.*, **1960**, *48*, 291.
35. Tsuk, A. G.; Ferington, T. E. *Anal. Chem.*, **1968**, *40*, 2066.
36. Allain, C.; Salomé, L. *Macromolecules*, **1990**, *23*, 81.
37. Tanaka, T. *Sci. Am.* **1981**, *244*(1), 124.
38. Ilavsky, M. *Macromolecules* **1982**, *15*, 782.
39. Nicoli, D.; Young, C.; Tanaka, T.; Pollak, A.; Whitesides, G. *Macromolecules* **1983**, *16*, 887.
40. Philippova, O. E.; Sitnikova, N. L.; Demidovich, G. B.; Khokhlov, A. R. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4642.
41. Kawaguchi, D.; Satoh, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7828.
42. Ryan / Hinkley, J. A.; Morgret, L. D.; Gehrke, S. H. *Polymer*, **2004**, *45*, 8837.
43. Patrickios, C. S.; Georgiou, T.K. *Curr. Op. Coll. Int. Sci.*, **2003**, *8*, 76.
44. Erdödi, G.; Kennedy, J. P. *Prog. Polym. Sci.*, **2006**, *31* (1), 1.
45. Keszler, B.; Kennedy, J.P. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **1994**, *32*, 3153.
46. Park, D.; Keszler, B.; Galiatsatos, V.; Kennedy, J.P. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, *66*, 901.
47. Allen, A.J.; Kennedy, J.P. *Design. Monom. Polym.*, **1990**, *2*(1), 29.
48. Chen, D.; Kennedy, J.P.; Allen, A. J. *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1988**, *A25*(4), 389.
49. Kennedy, J.P. *Macromol. Symp.*, **1994**, *85*, 79.
50. Blezer, R.; Lindhout, T.; Keszler, B.; Kennedy, J.P. *Polym. Bull.*, **1995**, *34*, 101.
51. Keszler, B.; Kennedy, J.P.; Mackey, P.W.; *J. Contr. Rel.*, **1993**, *25*, 115.
52. Park, D.; Keszler, B.; Galiatsatos, V.; Kennedy, J.P.; Ratner, B.D. *Macromolecules*, **1995**, *28*(8), 2595.
53. Shamlou, S.; Kennedy, J. P.; Levy, R. P. *J. Biomed. Mater. Res.*, **1997**, *35*, 157.
54. Keszler, B.; Fenyvesi, G.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.*, **2000**, *43*, 511.
55. Kennedy, J. P.; Fenyvesi, G.; Levy, R. P.; Rosenthal, K. S. *Macromol. Symp.*, **2001**, *172*, 56.
56. Kurian, P.; Kennedy, J. P. *J Polym Sci: Part A: Polym. Chem.*, **2002**, *40*, 1209.
57. Isayeva, I. S.; Yankovski, S. A.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.*, **2002**, *48*, 475.
58. Kurian, P.; Kennedy, J. P. *J Polym Sci: Part A: Polym. Chem.*, **2002**, *40*, 3093.
59. Isayeva, I. S.; Kasibhatla, B. T.; Rosenthal, K. S.; Kennedy, J. P. *Biomaterials*, **2003**, *24*(20), 3483.
60. Kurian, P.; Kennedy, J. P. *Polym. Prepr.*, **2002**, *43*(2), 631.
61. Isayeva, I. S.; Gent, A. N.; Kennedy, J. P. *Polym. Prepr.*, **2002**, *43*(2), 616.
62. Kennedy, J. P.; Kurian, P. *PCT Int. Appl. WO 2002002674 A1* 10 Jan **2002**, 38 pp
63. Kurian, P.; Zschoche, S.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38*(17), 3200.
64. Kennedy, J. P.; Fenyvesi, G.; Na, S.; Keszler, B.; Rosenthal, K. S. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **2000**, *41*(1), 710.
65. Kennedy, J. P.; Sherman, M. A. *U.S. US 6005051 A* 21 Dec **1999**, 10 pp 111
66. Sherman, M. A.; Kennedy, J. P. *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **1997**, *77*, 521.
67. Kennedy, J. P.; Richard, G. C. *Macromolecules*, **1993**, *26*(4), 567.
68. Kennedy, J.P.; Fenyvesi, G.; Na, S.; Keszler, B.; Rosenthal, K.S. *Design. Monom. Polym.*, **2000**, *3*(1), 113.
69. Isayeva, I. S.; Gent, A. N.; Kennedy, J. P. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, **2002**, *40*, 2075.
70. Kennedy, J. P.; Rosenthal, K. S.; Kashibhatla, B. *Designed. Monom. Polym.*, **2004**, *7*(6), 485.
71. Iván, B.; Kennedy, J. P.; Mackey, P. W. *ACS Symp. Ser.*, **1991**, *469*, 194.
72. Erdödi, G.; Janecska, Á.; Iván, B. *Wiley Polymer Networks Group Review Series*, **1999**, *2*(6), 73.

73. Stüvegh, K.; Domján, A.; Vankó, Gy.; Iván, B.; Vértes, A. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 7770.
74. Erdődi, G.; Iván, B. *Polym. Prepr.*, **2004**, *45*(2), 686.
75. Haraszti, M.; Iván, B. *Polym. Prepr.*, **2004**, *45*(2), 259.
76. Szabo L., S.; Iván, B.; Scherble, J.; Muelhaupt, R. *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **2004**, *91*, 486.
77. Iván, B.; Haraszti, M.; Erdődi, G. *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **2004**, *90*, 43.
78. Iván, B.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Johannsen, I.; Kops, J. *Macromolecules*, **2001**, *34*(6), 1579.
79. Iván, B.; Feldthusen, J.; Müller, A. H. E. *Macromol Symp*, **1996**, *102*, 81.
80. Scherble, J.; Thomann, R.; Iván, B. Mülhaupt, R. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **2001**, *39*, 1429.
81. Iván, B.; Haraszti, M.; Erdődi, G.; Scherble, J.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Macromol. Symp.*, **2005**, *227*, 265.
82. Haraszti, M.; Tóth, E.; Iván, B. *Chem. Mater*, **2006**, *18*, 4952.
83. Simmons, M. R.; Yamasaki, E. N.; Patrickios, C. S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3176.
84. Triftaridou, A. I.; Hadjijannakou, S. C.; Vamvakaki, M.; Patrickios, C. S. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 2506.
85. Georgiou, T. K.; Patrickios, C. S. *Macromolecules*, **2006**, *39* (4), 1560.
86. Themistou, E.; Patrickios, C. S.; *Macromolecules*, **2006**, *39* (1), 73.
87. Kafouris, D.; Themistou, E.; Patrickios, C. S. *Chem. Mat.*, **2006**, *18* (1), 85.
88. Hadjiantoniou, N.; Triftaridou, A. I.; Georgiou, T. K.; Patrickios, C. S. *Macromol. Symp.*, **2005**, *227* (Biological and Synthetic Polymer Networks and Gels), 135.
89. Themistou, E.; Patrickios, C. S. *Macromolecules*, **2004**, *37*(18), 6734.
90. Loizou, E.; Triftaridou, A. I.; Georgiou, T. K.; Vamvakaki, M.; Patrickios, C. S. *Biomacromolecules*, **2003**, *4*(5), 1150.
91. Yamasaki, E. N.; Patrickios, C. S. *Eur. Polym. J.*, **2003**, *39*(3), 609.
92. Vamvakaki, M.; Hadjijannakou, S. C.; Loizidou, E.; Patrickios, C. S.; Armes, S. P.; Billingham, N. C. *Chem. Mat.*, **2001**, *13*(12), 4738.
93. Georgiou, T. K.; Themistou, E.; Triftaridou, A. I.; Hadjijannakou, Stella C.; Vamvakaki, M.; Patrickios, C. S. *Polym. Prepr.*, **2002**, *43*(1), 344.
94. Patrickios, C. S.; Vamvakaki, M. *Polym. Prepr.*, **2001**, *42*(1), 657.
95. Georgiou, T. K.; Patrickios, C.S.; Groh, W. P.; Iván, B. *Macromolecules*, **2007**, *40*, 2335.
96. Podual, K.; Doyle III, F.J.; Peppas, N.A.; *Polymer*, **2000**, *41*, 3975.
97. Guan, Y.; Jiang, W.; Zhang, W.; Wan, G.; Peng, Y. *J Appl Polym. Sci*, **2002**, *85*, 351.
98. Delerba, M.; Ebdon, J.R.; Rimmer, S. *Macromol. Rapid Comm.*, **1997**, *18*, 23.
99. He, S.; Yaszemski, M. J.; Yasko, A. W.; Engel, P. S.; Mikos, A. G. *Biomaterials*, **2000**, *21*, 2389.
100. Jo, S.; Shin, H.; Mikos, A. G. *Biomacromolecules*, **2002**, *3*, 374.
101. Tanahashi, K.; Jo, S.; Mikos, A. G.; *Biomacromolecules*, **2002**, *3*, 1030.
102. Behraves, E.; Timmer, M. D.; Lemoine, J. J.; Liebschner, A. K.; Mikos, A.G. *Biomacromolecules*, **2002**, *3*, 1263, 70.
103. Isayeva, I. S.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2004**, *42*(17), 4337.
104. Isayeva, I. S.; Kennedy, J. P. *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **2003**, *89*, 645.
105. Gitsov, I.; Zhu, C. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 8418.
106. Gitsov, I.; Lys, T.; Zhu, C. *ACS Symposium Series*, **2003**, *833*, 218.
107. Du Prez, F.E.; Christova, D.; Goethals, E.J.: In *Wiley Polymer Networks Group Review Series*, **1999**, *2*, 255.
108. Carrot, G.; Schmitt, B.; Lutz, P.; *Polym. Bull.*, **1998**, *40*, 181.

109. Christova, D.; Velichkova, R.; Loos, W.; Goethals, E. J.; Du Prez, F. *Polymer*, **2003**, 44(8), 2255.
110. Krasia; T.; Patrickios, C. S. *Macromolecules*, **2006**, 39, 2467.
111. Gan, D.; Mueller, A.; Wooley, K. L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2003**, 41(22), 3531.
112. Johnson, J. A.; Gudipati, C. S.; Wooley, K. L. *Polym. Prepr.*, **2003**, 44(2), 238
113. Buathong, S.; Peruch, F.; Isel, F.; Lutz, P. J. *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **2004**, 91, 328.
114. Lutz, P. J. *Macromol. Symp.*, **2001**, 164 (Reactive Polymers), 277.
115. Hentze, H.-P.; Kramer, E.; Berton, B.; Forster, S.; Antonietti, M.; Dreja, M. *Macromolecules*, **1999**, 32, 5803.
116. Iván, B.; Kennedy, J. P.; Mackey, P. W. *Polym. Prepr.*, **1990**, 31(2), 215.
117. Pantchev, I.; Velichkova, R.; Lakov, L.; Peshev, O.; Goethals, E.; *Polymer*, **1998**, 39, 7089.
118. Vamvakaki, M.; Patrickios, C. S. *Chem Mater*, **2002**, 14, 1630.
119. Chen, D.; Kennedy, J. P.; Kory, M. M.; Ely, D. L. *J. Biomed. Mater. Res.*, **1989**, 23(11), 1327.
120. Guan, Y.; Zhang, W.; Wan, G.; Peng, Y. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, **2000**, 38, 3812.
121. Guan, Y.; Ding, X.; Zhang, W.; Wan, G.; Peng, Y.; *Macromol Chem Phys*, **2002**, 203, 900.
122. Goethals, E. J.; Dubreuil, M.; Wang, Y.; *Macromol Symp*, **2000**, 153, 200.
123. Fodor, Cs.; Kali, G.; Perényi, Z. K.; Domján, A.; Iván, B. *kéziratban*.
124. Iván, B.; Kennedy, J. P.; Mackey, P. W. *ACS Symp. Ser.*, **1991**, 469, 203.
125. Barakat, I.; Dubois, P.; Grandfils, C.; Jerome, R. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, **1999**, 37, 2401.
126. Reyntjens, W. G.; Jonckheere, L. E.; Goethals, E. J. *Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, 23(4), 282.
127. Goethals, E. J.; Reyntjens, W., Zhang, X.; Verdonck, B.; Loontjens, T. *Macromol Symp* **2000**;157, 93.
128. Reyntjens, W.; Jonckheere, L.; Goethals, E. J.; Du Prez, F. *Macromol. Symp*, **2001**, 164, 293.
129. Reyntjens, G. W.; Jonckheere, L. E.; Goethals, E. J. *Macromol Rapid Commun*, **2002**, 23, 282.
130. Haigh, R.; Rimmer, S.; Fullwood, N. J. *Biomaterials*, **2000**, 21, 735.
131. Velichkova, R.S.; Christova, D.C. *Prog. Polym. Sci.*, **1995**, 20, 819.
132. Iván, B.; Kennedy, J. P.; Mackey, P. W. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1990**, 31(2), 217.
133. Philippova, O. E.; Hourdet, D.; Audebert, R.; Khokhlov, A. R. *Macromolecules*, **1997**, 30, 8278.
134. Miyasaki, T.; Kaneko, T.; Gong, J. P.; Osada, Y.; Demura, M.; Suzuki, M. *Langmuir*, **2002**, 18, 965.
135. Bromberg, L.; Temchenko, M.; Hatton, T. A. *Langmuir*, **2002**, 18, 4944.
136. Guan, Y.; Jiang, W.; Zhang, W.; Wan, G.; Peng, Y. *J. Polym. Sci.*, **2001**, 39, 1784.
137. Guan, Y., Jiang, W., Zhang, W., Wan, G., Peng, Y. *J Appl Polym Sci*, **2002**, 85, 351.
138. Tiller, J. C.; Bruns, N.; Eigner, S.; Fauler, A.; Scherble, J. *Polym. Prepr.*, **2006**, 47, 1202.
139. Adriaensens, P.; Storme, L. Carleer, R.; Gelan, J.; Du Prez, F. E. *Macromolecules*, **2002**, 35, 3965.
140. Tan, P.; Walraedt, S. R.; Geeraert, J. M. M.; Goethals, E.J. *Macromol. Eng.*, 12, 163.

141. Du Prez, F. E.; Goethals, E. J.; Schue, R.; Qariouh, H.; Schue, F. *Polym. Int.*, **1998**, *46*(2), 117.
142. Du Prez, F. E.; Goethals, E. J. *NATO Sci. Ser., Ser. E*, **1999**, 359, 75.
143. Christova, D.; Velichkova, R.; Goethals, E. J.; Du Prez, F. E. *Polymer*, **2002**, *43*, 4585.
144. Sahli, N.; Belbachir, M.; Lutz, P. J. *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, *206*(13), 1257.
145. Alexandre, E.; Cinqualbre, J.; Jaeck, D.; Richert, L.; Isel, F.; Lutz, P. J. *Macromol. Symp.*, **2004**, *210* (Reactive Polymers 2003), 475.
146. Lequieui, W.; Van De Velde, P.; Du Prez, F. E. *Polymer*, **2004**, *45*(23), 7943.
147. Kennedy, J. P.; Keszlér, B.; Fenyvesi, G. *PCT Int. Appl. WO 2001032730 A1* 10 May **2001**, 59 pp
148. Erdödi, G.; Iván, B. *Chem. Mat.*, **2004**, *16*(6), 959.
149. Isayeva, I. S.; Yankovski, S. A.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.*, **2002**, *48*(6), 475.
150. Kyu, T.; Kennedy, J. P.; Richard, G. C. *Macromolecules*, **1993**, *26*(4), 572.
151. Gadkari, A.; Kennedy, J.P.; Kory, M.M.; Ely, D.L. *Polym. Bull.*, **1989**, *22*, 25.
152. Goethals, E. J.; Dubreuil, M. F.; Tanghe, L. *Macromol Symp*, **2000**, *161*, 135.
153. Kim, J.-Y.; Song, S.-H.; Lee, J.-W.; Suh, K.-D.; *J Appl Polym Sci*, **2001**, *79*, 621.
154. Jonckheere, L.; Goethals, E. J.; Du Prez, F. E. *e-Polymers*, **2003**, Paper No. 64.
155. Tanghe, L. M.; Goethals, E. J.; Du Prez, F. *Polym. Int.*, **2003**, *52*(2), 191.
156. Kim, J.-Y.; Song, S.-H.; Kim, D.-S.; Suh, K.-D. *J Appl Polym Sci*, **2000**, *76*, 2115.
157. Szabó, L. S.; Iván, B. *Polym. Prepr.*, **2001**, *42*(1), 137.
158. Sherman, M. A.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1998**, *36*(11), 1891.
159. Tobis, J.; Tiller, J. C. *Polym. Prepr.*, **2006**, *47*, 1208.
160. Hanko, M.; Bruns, N.; Rentmeister, S. Tiller, J. C.; Heinze, J. *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, 6376.
161. Reyntjens, W. G.; Jonckheere, L.; Goethals, E. J. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **2003**, *A40*(1), 1.
162. Rimmer, S.; German, M. J.; Maughan, J.; Sun, Y.; Fullwood, N.; Ebdon, J.; MacNeil, S. *Biomaterials*, **2005**, *26*(15), 2219.
163. Sun, Y.; Rimmer, S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*(23), 8621.
164. Hillmyer, M.A.; Lipic, P. M.; Hadjuk, D. A.; Almdal, K.; Bates, F. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2749.
165. Lipic, P. M.; Bates, F. S.; Hillmyer, M. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8963.
166. Mijovic, J.; Shen, M.; Sy, J. W.; Mondragon, I. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 5235.
167. Guo, Q.; Thomann, R.; Gronski, W.; Thurn-Albrecht, T. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 3133.
168. Hertler, W. R. U.S. Patent 5,072,029, **1991**.
169. Kearns, J. E.; McLean, C. D.; Solomon, D. H. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1974**, *A8*, 673.
170. Lowe, A. B.; Billingham, N. C.; Armes, S. P. *Chem. Commun.* **1997**, 1035.
171. Lowe, A. B.; Billingham, N. C.; Armes, S. P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5991.
172. Zhang, H.M.; Ruckenstein, E. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 7575.
173. (a) Van Camp, W., Germonpré, V.; Mespouille, L.; Dubois, P.; Goethals, E. J.; Du Prez, F. E. *Soft. Matter.*, **2007**, *67*, 1168. (b) Dervaux, B.; Van Camp, W., Van Renterghem, L.; Du Prez, F. E. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2008**, *46*, 1649.
174. (a) Hill, D. J. T.; Odonell, J. H.; Pomery, P. J.; Whitakker, M. R. *Polym. Gels New.*, **1995**, *3*, 85. (b) Hill, D. J. T.; Whitakker, A. K.; Wong, K. W. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 5285.
175. Van Camp, W.; Du Prez, F. E.; Stefan, A. F. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6673-6675

176. Domján, A.; Erdödi, G.; Wilhelm, M.; Neidhöfer, M.; Iván, B.; Spiess, H. W. *Macromolecules*, **2003**, 36, 9107.
177. Iván, B.; Kennedy, J.P.; Mackey, P.W. *Polymeric Drugs and Drug Delivery Systems*, Eds. Am. Chem. Soc., **1991**, 18-19, 194.
178. Kennedy, J. P. *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, **1994**, A31(11), 1771.
179. Keszler, B.; Kennedy, J.P. *Műanyag és Gumi*, **1995**, 3, 79.
180. Scherble, J.; Thomann, R.; Iván, B.; Erdödi, G.; Domján, A.; Müllhaupt, R. *manuscript*
181. Keszler, B.; Kennedy, J.P.; Ziats, N.P.; Brunstedt, M.R.; Stack, S.; Yun, J-K.; Anderson, J.M. *Polym. Bull.*, **1992**, 29, 681.
182. Gudipati, C. S.; Finlay, J. A.; Callow, J. A.; Callow, M. E.; Wooley, K. L. *Langmuir*, **2005**, 21(7), 3044.
183. Kurian, P.; Kasibhatla, B.; Daum, J.; Burns, C. A.; Moosa, M.; Rosenthal, K. S.; Kennedy, J. P. *Biomaterials*, **2003**, 24(20), 3493.
184. Kosonen, H.; Ruokolainen, J.; Nyholm, P.; Ikkala, O. *Polymer*, **2001**, 42, 9481.
185. Katime, I.; de Apodaca, E. D.; Mendizábal, E.; Puig, J.E. *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, **2000**, A37(4), 307.
186. Schimmel, K.-H.; Heinrich, G.; *Coll. Polym. Sci.*, **1991**, 269, 1003.
187. Yu, H.; Grainger, D.W. *J. Contr. Rel.*, **1995**, 34, 117.
188. Vazquez, B.; Gurruchaga, M.; Goñi, I.; San Román, J. *Polym. Int.*, **1997**, 43, 182.
189. Zhang, J.; Peppas, N. A. *Macromolecules*, **2000**, 33, 102.
190. Zrínyi, M. *Magyar Tudomány*, **1999**, 6, 682.
191. Kim, J.-Y.; Song, S.-H.; Kim, D.-S.; Suh, K-D. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 76, 2115.
192. Ishii, T.; Kuroda, S.-I.; Kubota, H. *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, **2000**, A37(7), 807.
193. Zhu, C.; Hard, C.; Lin, C.; Gitsov, I. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2005**, 43(18), 4017.
194. Heijl, J. M. D.; Du Prez, F. E. *Polymer*, **2004**, 45(20), 6771.
195. Loos, W.; Verbrugghe, S.; Goethals, E. J.; Du Prez, F. E.; Bakeeva, I. V.; Zubov, V. P. *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, 204(1), 98.
196. Alexandre, E.; Schmitt, B.; Boudjema, K.; Merrill, E. W.; Lutz, P. *J. Macromol. Biosci.*, **2004**, 4(7), 639.
197. Haigh, R.; Fullwood, N. J.; Rimmer, S. *Biomaterials*, **2002**, 23, 3509.
198. Maughan, J. M.; Dawson, R. A.; Ebdon, J. R.; Fullwood, N. J.; MacNeil, S.; Rimmer, S. *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **2001**, 85, 397.
199. Kennedy, J. P.; Askew, M. J.; Richard, G. C. *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.*, **1993**, 4(5), 445.
200. Kennedy, J. P. *Macromol. Symp.*, **2001**, 175, 127.
201. Rimmer, S.; Halgh, R.; Maughan, J.; Tattersall, P.; Fullwood, N.; MacNeil, S.; Dawson, R.; Ebdon, J. *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **2001**, 85, 63.
202. Gudipati, C. S.; Greenlief, C. M.; Johnson, J. A.; Prayongpan, P.; Wooley, K. L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2004**, 42(24), 6193.
203. Brown, G. O.; Cheng, C.; Gudipati, C. S.; Johnson, J. A.; Powell, K. T.; Wooley, K. L. *Polym. Prepr.*, **2004**, 45(2), 138.
204. Kennedy, J. P.; Isayeva, I. S. *U.S. Pat. Appl. Publ. US 2003232925 A1* 18 Dec **2003**, 25 pp
205. Kennedy, J. P.; Shamlou, S.; Levy, R. P. *U.S. US 6200589 B1* 13 Mar **2001**, 15 pp
206. Sherman, M. A.; Kennedy, J. P.; Ely, D. L.; Smith, D. J. *Biomater. Sci Polym. Ed.*, **1999**, 10(3), 259.
207. Shamlou, S.; Kennedy, J. P.; Levy, R. P. *Journal of Biomedical Materials Research*, **1997**, 35(2), 157.
208. Bruns, N.; Bannwarth, W.; Tiller, J. C.; *Biotech. Bioeng.*, **2008**, 101, 19.

209. Bruns, N.; Tiller, J. C. *Polym. Prep.*, **2006**, 47, 205.
210. (a) Künzler, J.; Ozark, R. J. *Appl. Polym. Sci.* 1997, 65, 1081. (b) Lai, Y. C.; Friends, G. D. *J. Biomed. Mater. Res.* **1997**, 35, 349.
211. www.aclens.com
212. Tiller, J. C.; Sprich, C.; Hartmann, L. *Contr. Drug Rel.*, **2005**, 103, 355.
213. Brown, G. O.; Bergquist, C.; Ferm, P.; Wooley, K. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(32), 11238.
214. Grainger, D.W.; Yu, H. J. *Contr. Rel.*, **1994**, 28(1-3), 319.
215. Iván, B.; Kennedy, J. P.; Mackey, P. W. *U.S. US 5073381 A* 17 Dec **1991**, 24 pp.
216. Brown, G. O.; Wooley, K. L. *Polym. Prepr.*, **2004**, 45(2), 141.
217. Savin, G.; Bruns, N.; Thomann, Y.; Tiller, J. C.; *Macromolecules*, **2005**, 38, 7536.
218. Landisch, R. S.; Bruns, N.; Tiller, J. C. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **2007**, 97, 607.
219. Landisch, R. S.; Tiller, J. C. *Polym. Prep.*, **2006**, 47, 873.
220. Hensle, E. M.; Tobis, J.; Tiller, J. C.; Bannwarth, W. *J. Fluor. Chem.*, **2008**, 129, 968.
221. Hanko, M.; Bruns, N.; Tiller, J. C.; Heinze, J. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, 386, 1273.
222. Bruns, N.; Tiller, J. C. *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **2004**, 91, 742.
223. Tiller, J. C.; Savin, G.; Bruns, N.; Scherble, J. *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **2004**, 91, 950.
224. Bruns, N.; Tiller, J. C. *Ger. Offen. DE 10343794 A1* 14 Apr **2005**, 8 pp.
225. Bruns, N.; Tiller, J. C. *Nano Letters*, **2005**, 5, 45.
226. Bruns, N.; Tiller, J. C. *Macromolecules*, **2006**, 39, 4386.
227. Lequieu, W.; Du Prez, F. E. *Polymer*, **2004**, 45(3), 749.
228. Erdödi, G.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 3491.
229. Bruns, N.; Scherble, J.; Hartmann, R.; Thomann, R.; Iván, B.; Mülhaupt, R.; Tiller, J. C. *Macromolecules*, **2005**, 38, 2431.
230. Xu, J.; Bohsack, D. A.; Mackay, M. E.; Wooley, K. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 29, 506.
231. Hild, G.; Lamps, J. P. *Polymer*, **1998**, 39, 2637.
232. Hild, G.; Lamps, J.P.: *Polymer*, **1995**, 36, 4841.
233. (a) Szwarc, M. *Nature*, **1956**, 178, 1168. (b) van Beylen, M.; Smid, J.; Szwarc, M. *J. Phys. Chem.*, **1966**, 70, 157.
234. Georgiades, S. N.; Vamvakaki, M.; Patrickios, C. S. *Macromolecules*, **2002**, 35, 4903.
235. Webster, O. W. *Science* **1991**, 251, 887.
236. Webster, O. W.; Hertler, W. R.; Sogah, D. Y.; Farnham, W. B.; RajanBabu, T. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5706.
237. Kennedy, J. P.; Iván, B. "Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice", Hanser Publishers, München, New York 1992.
238. Steinbrecht, K.; Bandermann, F. *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 2183.
239. Dicker, I. B.; Cohen, G. M.; Farnham, W. B.; Hertler, W. R.; Laganis, E. D.; Sogah, D. Y. *Macromolecules* **1990**, 23, 4034.
240. Kaszas, G.; Gyor, M.; Kennedy, J. P.; Tudos, F. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1982**, A18 (9), 1397.
241. Iván, B.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, 28, 89.
242. Iván, B.; Groh, P. W.; Fónagy, T.; Tóth, K. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2001**, 84, 841.
243. Iván, B.; Kennedy, J. P.; Chang, V. S. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1980**, 18, 3177.
244. Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: *A Polimertechnika alapjai, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2000*
245. Tomasi, S.; Weiss, H.; Ziegler, T. *Organometallics*, **2007**, 26, 2157.
246. I.N. Razinskaya, N.E. Kharintonova, B.P. Shtarkman; *Vysokomolekul. Soedin*, **1969**, B11, 892

247. Georgiou T. K.; Vamvakaki, M.; Patrickios, C. S. *Polymer* **2004**, *45*, 7341.
248. Philippova, O. E.; Hourdet, D.; Audebert, R.; Khokhlov, A.R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8278.
249. Floudas, G.; Placke, P.; Štěpánek, P.; Brown, W.; Fytas, G.; Ngail, K. L. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6799.
250. Williams, G.; Watts, D. C. *Trans. Faraday Soc.* **1971**, *67*, 2793.
251. Hartvigsen, K.; Lund, P.; Hansen, L. F.; Holmer, G. *J. Agric. Food. Chem.*, **2000**, *48*, 4858.
252. Matos, L. M. C.; Morieira, R. F. A.; Trugo, L. C.; DeMaria, C. A. B. *Ital. J. Food. Sci.*, **2002**, *14*, 267.
253. Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford University Press: New York, 2003; pp 258.
254. Haraszti, M. PhD Theses, **2006**.

IX. Függelék

IX.1. Táblázatok

A modell kotérhálók adatai

F1 Táblázat: az MMA tartalmú kotérhálósorozat prekursor láncainak molekulatömeg (M_w), polidiszperzitás (M_w/M_n) és összetétel értékei

Sor- szám	Elméleti összetétel	elméleti M_n	GPC eredmények		% mol THPMA tartalom	
			M_n	M_w/M_n	elméleti	$^1\text{H NMR}$
1	M_{32}	3400	5340	1,19	0	0
	$T_{1,25}\text{-}b\text{-}M_{32}\text{-}b\text{-}T_{1,25}$	3825	5870	1,22	7	N.D.*
2	M_{32}	3400	4340	1,20	0	0
	$T_{2,5}\text{-}b\text{-}M_{32}\text{-}b\text{-}T_{2,5}$	4250	5130	1,22	14	N.D.*
3	M_{32}	3400	4370	1,21	0	0
	$T_5\text{-}b\text{-}M_{32}\text{-}b\text{-}T_5$	5100	5820	1,25	24	16
4	M_{32}	3400	5020	1,21	0	0
	$T_{10}\text{-}b\text{-}M_{32}\text{-}b\text{-}T_{10}$	6800	8700	1,31	39	26
5	M_{32}	3400	4970	1,19	0	0
	$T_{15}\text{-}b\text{-}M_{32}\text{-}b\text{-}T_{15}$	8500	9870	1,32	48	31
6	T_{20}	3594	4360	1,22	100	100
	$M_{16}\text{-}b\text{-}T_{20}\text{-}b\text{-}M_{16}$	6800	9820	1,34	39	24
7	$T_{20}\text{-}co\text{-}M_{32}$	6800	9130	1,27	39	31
8	random	6800	N.D.*	N.D.*	39	N.D.*
9	M_{20}	2197	2760	1,20	0	0
	$T_{10}\text{-}b\text{-}M_{20}\text{-}b\text{-}T_{10}$	5599	5660	1,28	50	43
10	M_{10}	1195	1480	1,24	0	0
	$T_{10}\text{-}b\text{-}M_{10}\text{-}b\text{-}T_{10}$	4598	5720	1,24	67	N.D.*

F2 Táblázat: a BOMA tartalmó kotérhálószorozat prekursor láncainak molekulatömeg (M_w), polidiszperzitás (M_w/M_n) és összetétel értékei

Sor- szám	Elméleti összetétel	elméleti M_n	GPC eredmények		% mol THPMA tartalom	
			M_n	M_w/M_n		
					elméleti	1H NMR
1	$B_{1,25}$	338	962	1,25	100	100
	$T_{10-b-B_{1,25-b-T_{10}}}$	3740	6190	1,13	94	95
2	$B_{2,5}$	676	1570	1,24	100	100
	$T_{10-b-B_{2,5-b-T_{10}}}$	4080	7180	1,14	89	83
3	B_5	1353	3440	1,13	100	100
	$T_{10-b-B_5-b-T_{10}}$	4750	10030	1,18	80	81
4	T_{20}	3400	5960	1,13	100	100
	$B_5-b-T_{20-b-B_5}$	6100	6680	1,23	67	67
5	B_{10}	2704	5900	1,09	100	100
	$T_{10-b-B_{10-b-T_{10}}}$	6100	15330	1,25	67	74
6	$T_{20-co-B_{10}}$	6100	16520	1,15	67	83
7	random	6100	N.D.*	N.D.*	67	N.D.*

F3 Táblázat: a PIB-MA tartalmó kotérhálószorozat prekursor láncainak molekulatömeg (M_w), polidiszperzitás (M_w/M_n) és összetétel értékei

Sor- szám	Elméleti összetétel	elméleti M_n	GPC eredmények		% mol THPMA tartalom	
			M_n	M_w/M_n		
					elméleti	1H NMR
1	T_{20}	3400	2710	1,39	100	100
	$P_1-b-T_{20-b-P_1}$	4410	3900	1,43	91	70
2	T_{20}	3400	4080	1,25	100	100
	$P_{1,5-b-T_{20-b-P_{1,5}}}$	4920	5660	1,38	87	73
3	T_{20}	3400	4200	1,28	100	100
	$P_2-b-T_{20-b-P_2}$	5420	5660	1,31	83	80
4	P_4	1570	2070	1,87	0	0

	T _{10-b} -P _{4-b} -T ₁₀	5420	7240	1,25	83	83
5	P _{4-co} -T ₂₀	5420	8480	1,32	83	81
	random	5420	N.D.*	N.D.*	83	N.D.*
6	T ₂₀	3400	3440	1,27	100	100
7	P _{2,5-b} -T _{20-b} -P _{2,5}	5930	5770	1,33	80	75

A T, M, B és P a THPMA, MMA, BOMA és PIBMA további rövidítései.

N.D.* jelentése: meghatározása nem lehetséges, vagy nem sikerült

A makromonomer módszerrel készült kotérhálók adatai

F4 Táblázat: a makromonomer módszerrel készült amfifil kotérhálósorozat (TMSMA védett monomerrel) előállításához használt bemérések

Minta jele	MA-PIB-MA		MAA		TMSMA		
	M (g)	n (mol)	m (g)	n (mol)	m (g)	n (mol)	V (cm ³)
20	0,2	3,49*10 ⁻⁵	0,8	9,29*10 ⁻³	1,42	9,29*10 ⁻³	1,6
30	0,3	5,24*10 ⁻⁵	0,7	8,13*10 ⁻⁴	1,25	8,13*10 ⁻⁴	1,4
40	0,4	6,98*10 ⁻⁵	0,6	6,97*10 ⁻⁴	1,07	6,97*10 ⁻⁴	1,2
50	0,5	9,73*10 ⁻⁵	0,5	5,81*10 ⁻⁴	0,89	5,81*10 ⁻⁴	1,0
60	0,6	1,05*10 ⁻⁴	0,4	4,65*10 ⁻⁴	0,71	4,65*10 ⁻⁴	0,8
70	0,7	1,22*10 ⁻⁴	0,3	3,48*10 ⁻⁴	0,53	3,48*10 ⁻⁴	0,6

Minta jele	c_{monomer}	AIBN				THF
	c (mol/dm ³)	c (mol/dm ³)	m (g)	n (mol)	V (cm ³)	V (cm ³)
20	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$3,69 \cdot 10^{-6}$	5,16	$5,42 \cdot 10^{-5}$	5,16	1,24
30	$9,63 \cdot 10^{-4}$	$2,85 \cdot 10^{-6}$	3,99	$3,22 \cdot 10^{-5}$	3,99	2,61
40	$8,30 \cdot 10^{-4}$	$2,12 \cdot 10^{-6}$	2,94	$1,75 \cdot 10^{-5}$	2,94	3,86
50	$6,94 \cdot 10^{-4}$	$1,48 \cdot 10^{-6}$	2,07	$8,67 \cdot 10^{-6}$	2,07	4,93
60	$5,59 \cdot 10^{-4}$	$9,60 \cdot 10^{-7}$	1,35	$3,67 \cdot 10^{-6}$	1,35	5,58
70	$4,24 \cdot 10^{-4}$	$5,49 \cdot 10^{-7}$	0,78	$1,22 \cdot 10^{-6}$	0,78	6,62

F5 Táblázat: a makromonomer módszerrel készült amfifil kotérhálószorozat (TMSMA védett monomerrel) elemanalízis eredményei.

Minta	C	H	% PIB
20	0,6018	0,8940	14,6
30	0,6247	0,9605	22,3
40	0,6464	0,1050	29,5
50	0,6735	0,1076	38,6
60	0,6995	0,1133	47,3
70	0,7239	0,1251	55,4

F6 Táblázat: a makromonomer módszerrel készült amfifil kotérhálósorozat (EEMA védett monomerrel) előállításához használt bemérések

Minta jele	MA-PIB-MA		MAA		EEMA		
	M (g)	n (mol)	m (g)	n (mol)	m (g)	n (mol)	V (cm ³)
20	0,2	3,49*10 ⁻⁵	0,8	9,29*10 ⁻³	1,46	9,29*10 ⁻³	1,6
30	0,3	5,24*10 ⁻⁵	0,7	8,13*10 ⁻⁴	1,28	8,13*10 ⁻⁴	1,4
40	0,4	6,98*10 ⁻⁵	0,6	6,97*10 ⁻⁴	1,10	6,97*10 ⁻⁴	1,2
50	0,5	9,73*10 ⁻⁵	0,5	5,81*10 ⁻⁴	0,91	5,81*10 ⁻⁴	1,0
60	0,6	1,05*10 ⁻⁴	0,4	4,65*10 ⁻⁴	0,73	4,65*10 ⁻⁴	0,8
70	0,7	1,22*10 ⁻⁴	0,3	3,48*10 ⁻⁴	0,55	3,48*10 ⁻⁴	0,6

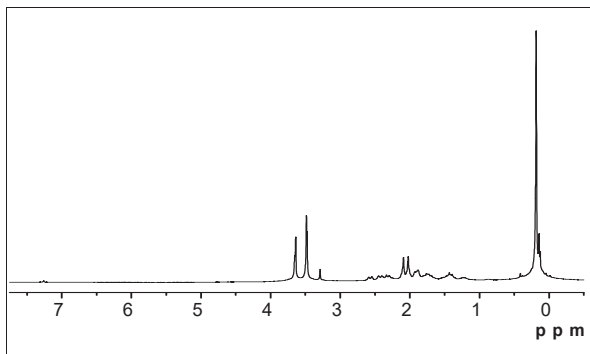
Minta jele	c _{monomer}	AIBN				THF
	c (mol/dm ³)	c (mol/dm ³)	m (g)	n (mol)	V (cm ³)	V (cm ³)
20	9,32*10 ⁻⁴	2,67*10 ⁻⁶	4,39*10 ⁻³	2,67*10 ⁻⁵	4,39	3,95
30	8,18*10 ⁻⁴	2,06*10 ⁻⁶	3,38*10 ⁻³	2,06*10 ⁻⁵	3,38	5,17
40	7,03*10 ⁻⁴	1,52*10 ⁻⁶	2,50*10 ⁻³	1,52*10 ⁻⁵	2,50	6,26
50	5,89*10 ⁻⁴	1,07*10 ⁻⁶	1,75*10 ⁻³	1,07*10 ⁻⁵	1,75	7,21
60	4,75*10 ⁻⁴	6,94*10 ⁻⁷	1,14*10 ⁻³	6,94*10 ⁻⁶	1,14	8,03
70	3,61*10 ⁻⁴	4,00*10 ⁻⁷	6,57*10 ⁻³	4,00*10 ⁻⁶	0,65	8,72

F7 Táblázat: a makromonomer módszerrel készült amfifil kotérhálósorozat (EEMA védett monomerrel) elemáanalízis eredményei.

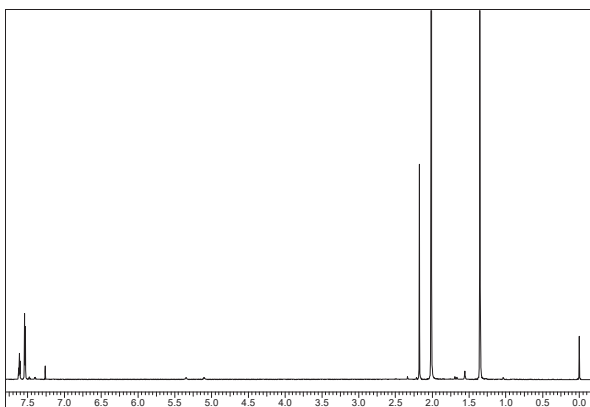
Minta	C	H	% PIB
20	56,46	8,39	4
30	61,42	9,15	33
40	65,31	9,60	57
50	67,55	10,03	70
60	72,17	1,64	97

IX.2. Ábrák

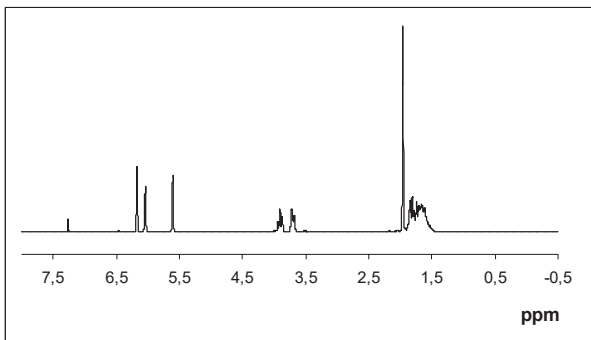
$^1\text{H-NMR}$ eredmények



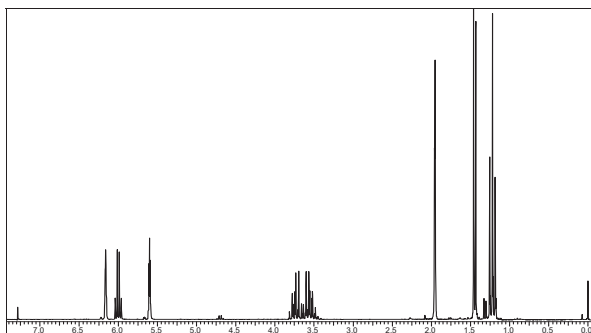
F1 ábra: Az MTSCH Bifunkciós GTP iniciátor $^1\text{H-NMR}$ spektruma



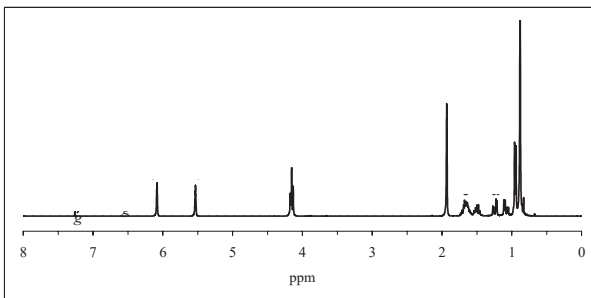
F2 ábra: A tBuDiCumCl bifunkciós karbokationos iniciátor $^1\text{H-NMR}$ spektruma



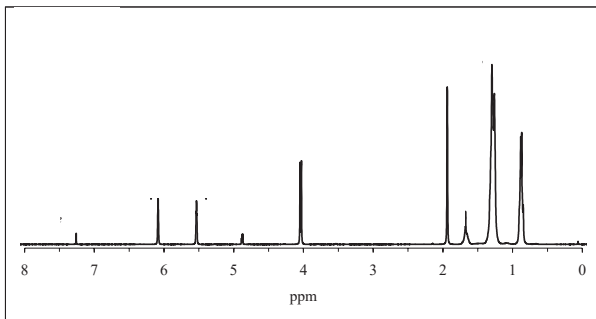
F3 ábra: A THPMA monomer ^1H -NMR spektruma



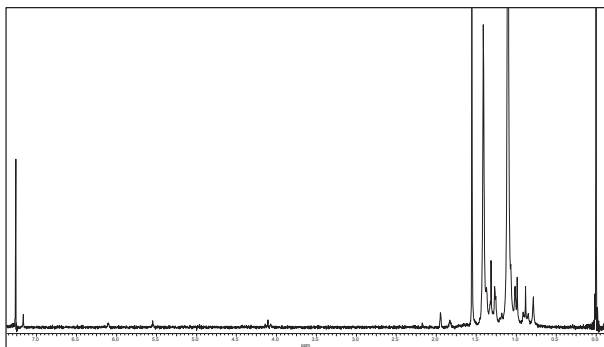
F4 ábra: Az EEMA monomer ^1H -NMR spektruma



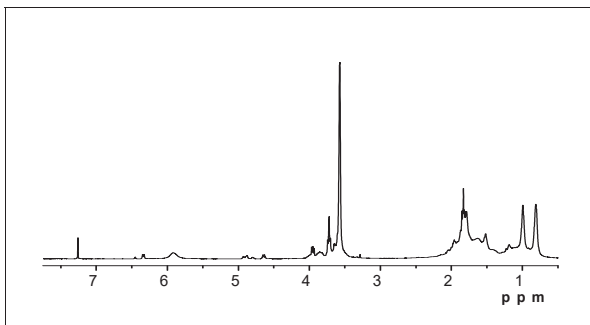
F5 ábra: A TMHMA monomer ^1H -NMR spektruma



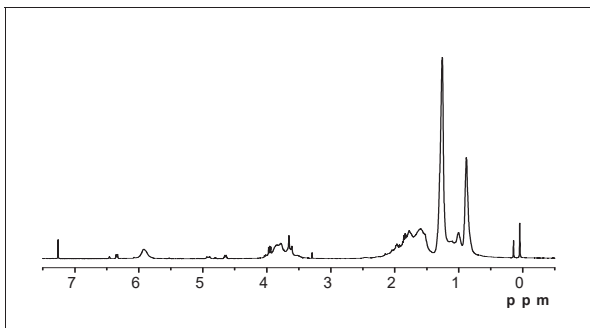
F6 ábra: A BOMA monomer $^1\text{H-NMR}$ spektruma



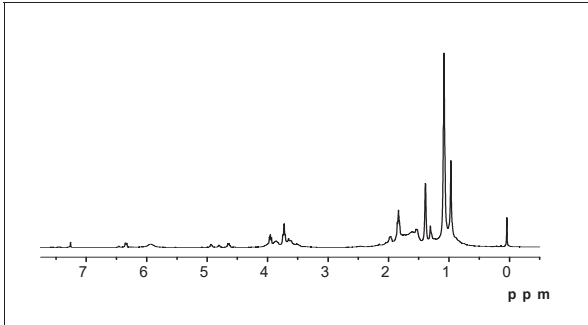
F7 ábra: A MA-PIB-MA makromonomer $^1\text{H-NMR}$ spektruma



F8 ábra: A THPMA₁₀-*b*-MMA₃₂-*b*-THPMA₁₀ blokk-kopolimer prekursor ¹H-NMR spektruma

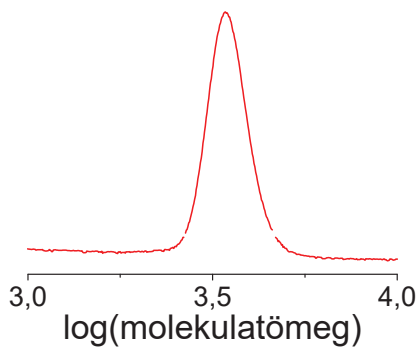


F9 ábra: A THPMA₁₀-*b*-BOMA₁₀-*b*-THPMA₁₀ blokk-kopolimer prekursor ¹H-NMR spektruma

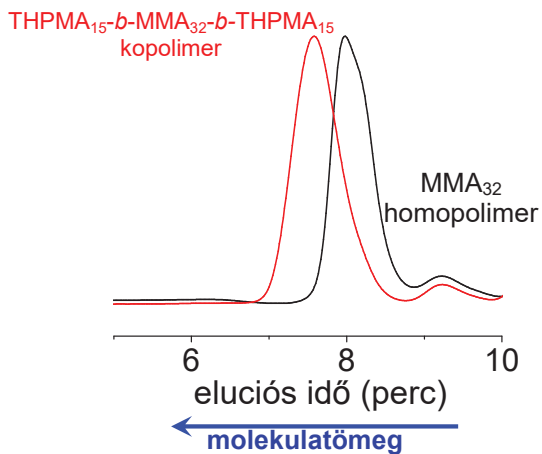


F10 ábra: A $\text{PIB}_{1.5}\text{-}b\text{-THPMA}_{10}\text{-}b\text{-PIB}_{1.5}$ blokk-kopolimer prekursor $^1\text{H-NMR}$ spektruma

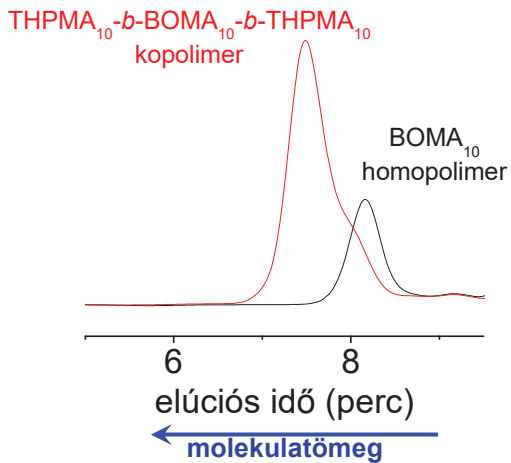
GPC eredmények



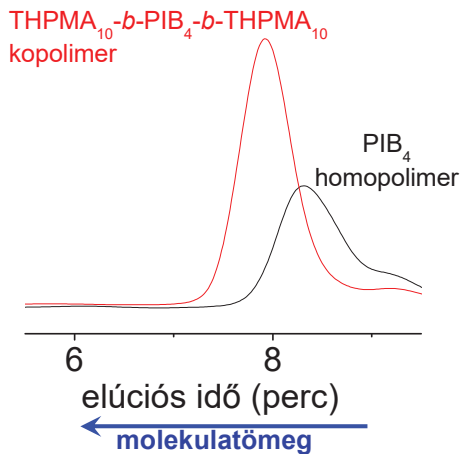
F11 ábra: A MA-PIB-MA makromonomer molekulatömeg-eloszlás görbéje



F12 ábra: Egy MMA alapú kotérháló homo- és blokk-kopolimer prekursorainak molekulatömeg-eloszlás görbéi

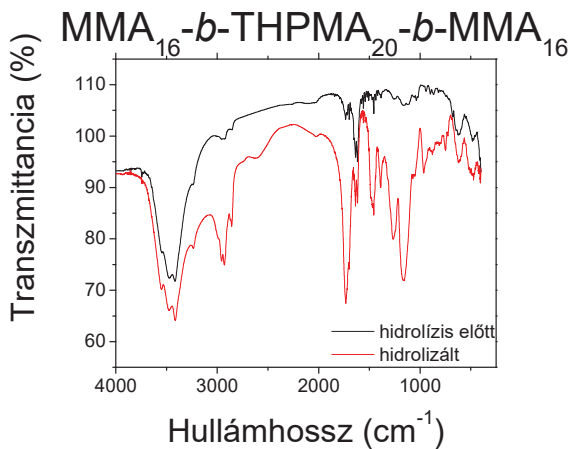


F13 ábra: Egy BOMA alapú kotérháló homo- és blokk-kopolimer prekursorainak molekulatömeg-csozlás görbéi

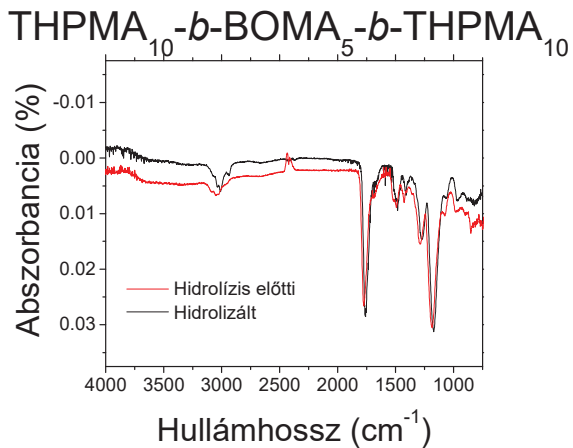


F14 ábra: Egy PIBMA alapú kotérháló homo- és blokk-kopolimer prekursorainak molekulatömeg-csozlás görbéi

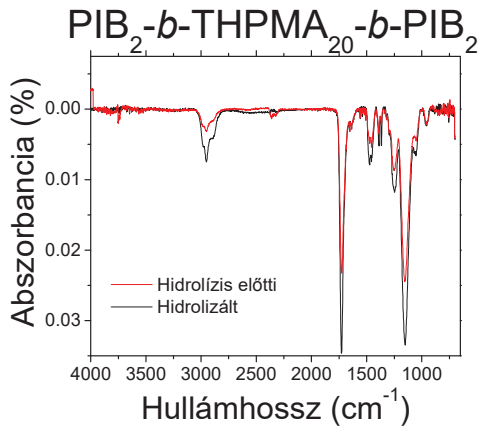
FT-IR eredmények



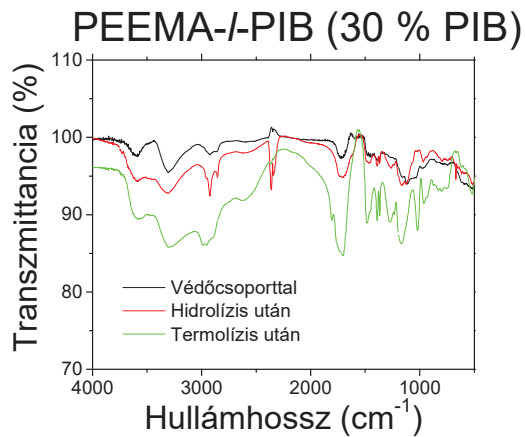
F15 ábra: Egy MMA alapú kotérháló FT-IR spektrumai a tetrahidropiránil védőcsoport hidrolízise előtt és után



F16 ábra: Egy BOMA alapú kotérháló FT-IR spektruma a tetrahidropiranyl védőcsoport hidrolízise előtt és után

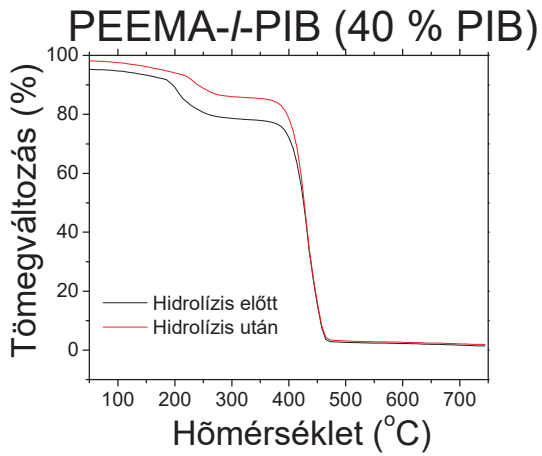


F17 ábra: Egy PIB-MA alapú kotérháló FT-IR spektruma a tetrahidropiranyl védőcsoport hidrolízise előtt és után



F18 ábra: Egy etoxietil védőcsoporttal előállított polimetakrilsav-*l*-poliizobutilén alapú kotérháló FT-IR spektrumai a védőcsoporttal, valamint hidrolízise illetve termolízis után

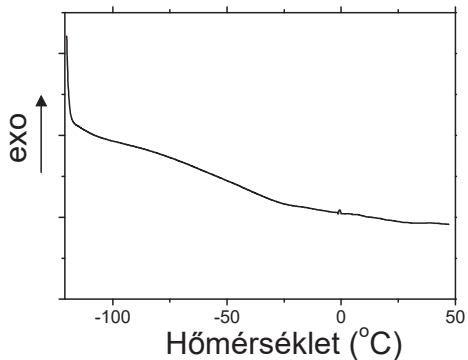
TGA eredmények



F19 ábra: Egy etoxietil védőcsoporttal előállított polimetakrilsav-*l*-poliizobutilén alapú kotérháló termogravimetriás analízisének eredményei

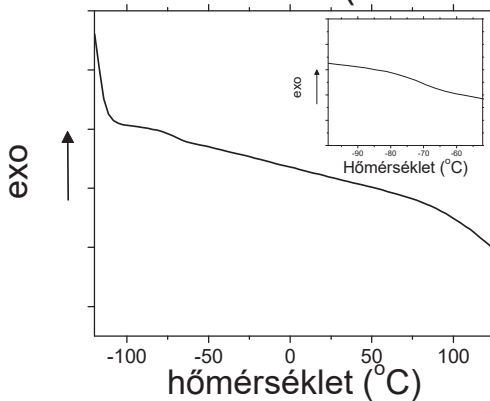
DSC eredmények

PBOMA homopolimer



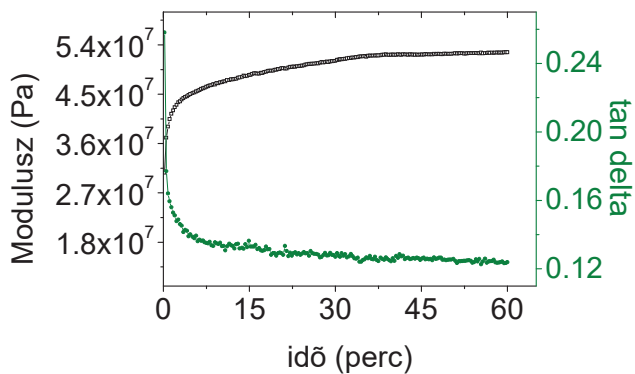
F20 ábra: A poli(2-butil-1-oktil-metakrilát) differenciális pásztázó kalorimetriás görbéi

PEEMA-*l*-PIB (40 % PIB)

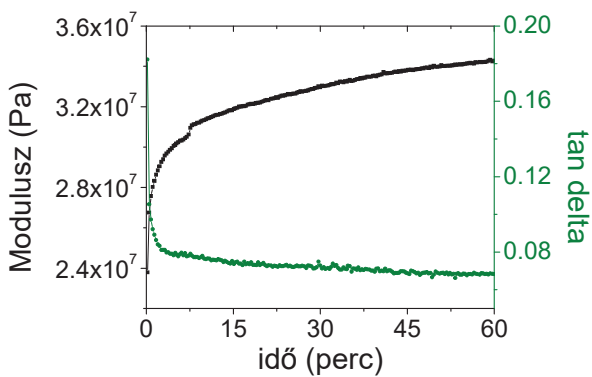


F21 ábra: Egy etoxietil védőcsoporttal előállított polimetakrilsav-*l*-poliizobutilén alapú kotérháló differenciális pásztázó kalorimetriás görbéje

DMA eredmények



F22 ábra: A BOMA₅-*b*-THPMA₂₀-*b*-BOMA₅ kotérháló DMA görbéje



F23 ábra: A THPMA₁₀-*b*-PIB₄-*b*-THPMA₁₀ kotérháló DMA görbéje