

**Intelligens hidrogél/ rétegszilikát és hidrogél/ arany nanohibrid rendszerek  
szintézise és tulajdonságai**

**Janovák László**

okl. környezetkutató

Témavezetők:

Dr. Dékány Imre  
egyetemi tanár, akadémikus

Dr. Kemény Lajos  
tanszékvezető egyetemi tanár

Kémia Doktori Iskola

## 1. Bevezetés, az értekezés célkitűzései

A hidrogélek a polimerek azon speciális csoportjába tartoznak, melyek hidrofilitásuknak köszönhetően nagyfokú duzzadásra képesek vizes környezetben. A hidrogéleket számos tulajdonságuk alkalmassá teszi egészségügyi felhasználásra és arra, hogy élő szövettel kerüljenek kapcsolatba. Nagy mennyiségű vizet képesek abszorbeálni és magukban tartani. A duzzadt hidrogélek puha, rugalmas anyaga nem irritálja a környező szöveteket és sejteket, ezenkívül a gélek a legkülönbözőbb alakban és méretben is előállíthatók. Többek között ezen tulajdonságaik teszik alkalmassá őket egészségügyi felhasználásra, valamint arra, hogy a bőrgyógyászatban alkalmazzák őket, mint bőr- expanderek, ill. plasztikai hibák, vagy hiányosságok kitöltésére. Az egészségügyi felhasználásuk során (mint pl.: bioanyagok, szabályozott gyógyszer leadás, elektroforetikus gélek) további követelmény a hidrogélekkel szemben, hogy oldódás nélkül duzzadjanak vizes fázisban és biokompatibilisek legyenek.

Lényeges tulajdonsága ezen anyagoknak az is, hogy külső fizikai-kémiai-mechanikai ingerekre szerkezetváltozással reagálnak (deformáció, duzzadás, funkciós csoportok disszociációja). Ezt a külső stimulusra válaszoló anyagok előállításában kamatoztatják. Ha ezen gélek pl. elektromosan vezető fém-részecskéket is tartalmaznak, a környezeti hatás által kiváltott válasz a fém- nanorészecskét tartalmazó kompozit elektromos vezetésének, ill. optikai tulajdonságának megváltozásában is megmutatkozhat. Ugyanis a gélben lévő részecskék a duzzadásfoktól függően közelebb, vagy távolabb kerülnek egymástól. Ezen tulajdonságaikat előnyösen alkalmazhatjuk pl. a szenzorikában. A perkolációs elmélet szerint ekkor a kompozit vezetése nagyban függ a fém- nanorészecskék méretétől, diszpergáltságától, valamint a köztük lévő távolságtól.

Hidrogéleket általában poláris monomer- komponensekből kiindulva szintetizálhatunk. A kiindulási anyagaikat tekintve megkülönböztetünk természetes és mesterséges hidrogéleket, ill. a kettő kombinációját. A térhálós szerkezetet összetartó erők szerint kétfajta gél különböztetünk meg: az első esetben a térhálót fizikai (ionos, hidrogén- kötés, asszociációs), még a második esetben kémiai (kovalens) erők tartják össze.

A polimerek fizikai-kémiai tulajdonságai jelentősen befolyásolhatók különböző szerves töltőanyagok hozzáadásával. Ezek közül a legnagyobb gyakorlati jelentősége a réteges szerkezetű lamellás anyagoknak –elsősorban az agyagásványoknak- van, mivel a természetben nagy mennyiségben hozzáférhetők, ill. mesterségesen is előállíthatók. Számos agyagásvány jellemző tulajdonsága, hogy nagy ioncserélő képességgel rendelkeznek. Ha az

ioncserét valamilyen kationos tenziddel (pl. különböző szénlánc-hosszúságú alkil-ammónium ionnal) hajtjuk végre, ún. organofilizált (hidrofób) agyagásványt kapunk.

Ha a kiindulási hidrofil rétegszilikátot hidrofóbizáljuk, -a kialakuló hidrofób felületnek köszönhetően- a kapott töltőanyag már viszonylag hidrofób polimer- mátrixal is kompatibilitást mutat. A hidrogél alapú nanokompozitok esetében a szerves töltőanyag alapvetően megszabja a hidrogél tulajdonságait: segítségével növelhető a duzzadás, a mechanikai tulajdonságok javíthatók, és a minták hőállósága növelhető.

Munkám egyik célja olyan kopolimer- és kompozit- hidrogélek kifejlesztése és minősítése volt, melyeket beültetve a bőrszövet alá, az ozmotikus erőknek köszönhetően duzzadnak, ezáltal saját növekedésre készítetik a bőrt. Olyan polimer- kompozit gélt kívántunk előállítani, mely 36,5 °C hőmérsékleten, fiziológias körülmények között maximális duzzadást ér el. Együttműködve az SZTE Bőrgyógyászati és Allergológiai Klinikával, a minták felhasználását lehetséges bőr-expanderként állatkísérletekben vizsgáltuk meg.

A szabályozható duzzadásfokkal rendelkező gélek előállítása érdekében változtattam a kiindulási monomerek (különböző akril- vegyületek) egymáshoz viszonyított molarányát úgy, hogy mindhárom monomert szisztematikusan kombináltam egymással. Ezenkívül azt is meghatároztam, hogy a változtatott monomer/térhálósító (M/C) arány, valamint kompozitok esetén a töltőanyag (Na-montmorillonit, ill. különböző szénlánc- hosszúságú alkil-aminnal hidrofóbizált Na-montmorillonit) minősége és mennyisége hogyan befolyásolja a minták duzzadását.

Munkám következő célja az volt, hogy fotopolimerizációs eljárással is megoldjam a gélek szintézisét. A fotopolimerizációval előállított gél filmekbe arany- nanorészecskéket diszpergáltam nagy töménységben. Mivel a filmek optikai és elektromos vezetési tulajdonságai változnak a gélek duzzadásfokával, előnyösen alkalmazhatók szenzorok alapanyagaként.

## **2. Alkalmazott kísérleti anyagok és módszerek**

Munkám során a különböző polimerek, kopolimerek és kompozitok szintézisének monomerként N-izopropil-akrilamidot (NIPAAm;  $H_2C=CHCONHCH(CH_3)_2$ ), akrilamidot (AAm;  $CH_2=CHCONH_2$ ) és akrilsavat (AAc;  $CH_2=CHCOOH$ ), még térhálósítóként N,N-metilén-bisakrilamidot (BisAAm;  $(H_2C=CHCONH_2)_2CH_2$ ) használtam. Iniciátorként a hő-

indukált polimerizáció során kálium-peroxi-diszulfátot (KPS;  $K_2S_2O_8$ ), még akcelerátorként N,N,N',N'-tetrametil-etilén-diamint (TEMED;  $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$ ) alkalmaztam. A fotopolimerizációs reakciók során az iniciátor Irgacure 651 ( $C_6H_5COC(OCH_3)_2C_6H_5$ ) volt, mely fény hatására a polimerizációs folyamatot inicializáló metil- gyököket képez.

A kompozitok töltőanyagaként használt agyagásvány (EXM 838-as jelzésű Na-montmorillonit,) organofilizálása során tenzidként butil- amint ( $CH_3(CH_2)_3NH_2$ ), oktil- amint ( $CH_3(CH_2)_7NH_2$ ), dodecil- amint ( $CH_3(CH_2)_{11}NH_2$ ), hexadecil- amint ( $CH_3(CH_2)_{15}NH_2$ ) és oktadecil- amint ( $CH_3(CH_2)_{17}NH_2$ ) használtam.

Az elektromosan vezető Au-nanorészecskék szintézise során fém- prekurzorként Au(III) klorid-trihidrátot ( $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ), még redukálószerként trinátrium-citrát-dihidrátot ( $HOC(COONa)(CH_2COONa)_2 \cdot 2H_2O$ ) használtam.

A kapott polimer- minták összetételének vizsgálata IR-, ill. Raman- spektroszkópiával történt. Az IR- mérések egy diffúz reflexiós feltétellel ellátott Biorad FTS-60A FT-IR spektrométerrel, még a Raman- mérések egy Biorad FT-Raman spektrométerrel készültek a Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszékén.

A polimerizációs reakciók során elért hozamok mérése gravimetriásan történt. A kísérlet során változtattam az alkalmazott akcelerátor és iniciátorok mennyiségét, valamint a polimerizációs időket.

A töltőanyagként használt montmorillonit és organofilizált montmorillonitok, valamint a kompozitok röntgendiffrakciós vizsgálata Philips röntgendiffraktométerrel (PW 1830 generátor, PW 1820 goniométer,  $CuK_\alpha$  sugárzás:  $\lambda = 0,1542$  nm, 40-50 kV, 30-40 mA) történt.

A gélek duzzadásfokát gravimetriásan határoztam meg. A duzzadások mértékét mind desztillált vízben, mind fiziológiás sóoldatban megadtam, a duzzadások hőmérséklet-függésének vizsgálata 25-40 °C tartományban történt.

A termoanalitikai méréseket Mettler Toledo TGA/SDTA 851<sup>e</sup>, ill. Mettler-Toledo 822<sup>e</sup> típusú készülékkel végeztem. A DSC- mérések során a mintákban lévő különböző erővel kötött víz deszorpciójával járó entalpia- változásokat ( $\Delta H_m$ ), ill. a hozzájuk tartozó hőmérsékleteket mértem, még a TG- mérések során a mintákban lévő különböző erővel kötött víz mennyiségét és a minták hőstabilitását határoztam meg.

A duzzadt gélek mechanikai tulajdonságainak jellemzésére oszcillációs- reológiai méréseket végeztem. A minták reológiai viselkedését különböző hőmérsékleten vizsgáltam. A mérések Rheotest RS 150 (HAAKE), ill. Physica MCR 301 (Anton Paar) oszcillációs reométerekkel

történtek, PP20, 20 mm átmérőjű, lap-lap elrendezésű mérőfejet használva. A minták mechanikai tulajdonságainak (rugalmasságának) jellemzésére az ún. tárolási modulusz ( $G'$ ) értékeket használtam.

A polimerek, kopolimerek, valamint a töltőanyagok töltésállapotának jellemzése zéta-potenciál, valamint áramlási potenciál méréseket alkalmaztam. A zéta-potenciál meghatározását Nano-Zetasizer dinamikus fényszórásmérő készülék (Malvern, UK) kapilláris cellájában végeztem el, még az áramlási potenciál mérése Mütek PCD 02-es töltés meghatározó készülékkel történt.

Az arany- tartalmú kompozit filmek UV/VIS- abszorpciós spektrofotometriás jellemzése Ocean Optics USB2000 típusú diódasoros, optikai szálas spektrofotométerrel történt 400-850 nm-es tartományban. A vezetőképesség- méréseket egy Keithly 2400 típusú multiméter készülékkel végeztem. A transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) mérések kivitelezésére egy Philips CM-10 típusú elektronmikroszkópot használtam, 100 kV-os gyorsítófeszültséget alkalmazva.

### **3. Az értekezés tézisei**

#### **T1. A hidrogélek szintézise és az optimális reakciókörülmények megválasztása**

##### *1.1 A polimerizációs körülmények optimalizálása hőpolimerizáció esetén*

A gélek szintézise során ugyanazon mintákat előállítottam hő-, ill. fotopolimerizációs úton is. A gravimetriás hozammérések alapján megállapítottam, hogy a hőpolimerizáció során iniciátorként alkalmazott kálium-peroxi-diszulfát (KPS) és akcelerátorként alkalmazott N,N,N',N'-tetrametil-etilén-diamin (TEMED) optimális mennyisége  $7,5 \cdot 10^{-4}$ , ill.  $6,65 \cdot 10^{-3}$  mol% a monomer(ek) mennyiségére vonatkoztatva. A polimerizációs időket tekintve, a NIPAAm, ill. az AAm tartalmú minták esetében 30 percben állapítható meg az optimális polimerizációs idő, még az AAc alapú géleknél ez az érték 120 perc.

##### *1.2 A polimerizációs körülmények optimalizálása fotopolimerizáció esetén*

Bemutattam, hogy fotopolimerizáció esetén az optimális iniciátor (Irgacure 651) mennyisége 0,01 mol% a monomer(ek) mennyiségére vonatkoztatva, még az optimális besugárzási idő minden gél esetében 30 perc.

### *1.3 A kétfajta eljárás maximális hozamainak összehasonlítása*

Összehasonlítottam a kétfajta polimerizációs eljárással előállított gélekre kapott maximális hozamokat és megállapítottam, hogy a mért értékekben nincs jelentős eltérés egyik gél esetében sem, azaz a kísérleti paraméterek optimalizálásával kb. ugyanolyan hatékonysággal lehet előállítani a géleket mindkét módon. A legnagyobb hatásfokkal (kb. 96%-os hozammal) mindkét esetben az AAm polimerizálódott.

### *1.4 A hő-, ill. fotopolimerizációs eljárással kapott minták duzzadási tulajdonságainak meghatározása*

A hő-, ill. fotopolimerizációs eljárás során kapott minták duzzadási tulajdonságait is összevettem. A legtöbb gél esetében nem volt jelentős eltérés a mért értékekben. A NIPAAm- alapú minták esetében azonban a fotopolimerizációval előállított minták kb. 40%-al jobban duzzadtak, mint a hőpolimerizáció során nyert minták. Ezt azzal magyaráztam, hogy a hőpolimerizációt a NIPAAm alsó-kritikus szételegyedési hőmérséklete (LCST) felett végzettem (mely polimer, ill. gél fázisban a kollapszuspontra felel meg), így olyan géleket kaptam, melyek hidrofób heterogenitású helyeket tartalmaztak. Más szóval, hőpolimerizációt alkalmazva növelhető a NIPAAm-alapú gélek hidrofóbitása.

## **T2. A hidrogélek hidrofil/ hidrofób tulajdonságainak szabályozása**

### *2.1 A polimer és kopolimer gélek egyensúlyi duzzadása vizes közegben*

A desztillált vizes duzzadási vizsgálatok során részletesen megvizsgáltam és összehasonlítottam a három kiindulási monomerből szintetizált polimerek [poli(NIPAAm), poli(AAm) és poli(AAc)], valamint a kopolimerek [poli(NIPAAm-co-AAm), poli(NIPAAm-co-AAc) és poli(AAm-co-AAc)] egyensúlyi duzzadási értékeit. A mért értékek –összetételtől függően- kb. 8 és 230 g/g között változtak. Az eredmények birtokában olyan gélek állíthatók elő, melyeknek duzzadása pontosan szabályozható a monomer- összetétellel.

### *2.2 A poli(NIPAAm-co-AAm) összetételű gélek tulajdonságai*

A poli(NIPAAm-co-AAm) kopolimer gélek esetében bemutattam, hogy szobahőmérsékleten a hidrofil monomer mólarányának növelésével kb. 60%-al növekednek a mért duzzadási, 15%-al a deszorpciós- entalpia ( $\Delta H_m$ ), valamint 250 %-al a gélek rugalmasságát kifejező tárolási modulusz ( $G'$ ) értékek is. Azaz az AAm arányának növelésével nő a kopolimer

duzzadása és rugalmassága is, mely a térhálóban helyet foglaló hidrophil amid- csoportok és a vízmolekulák között kialakuló erős hidrogén- hidas kölcsönhatásoknak köszönhető.

### *2.3. A poli(NIPAAm-co-AAc) összetételű gélek tulajdonságai*

A NIPAAm-AAc alapú géleknél az AAc arányának növelése nagyobb duzzadásokat eredményez, azonban az 1:1 arányú kopolimer több mint háromszor nagyobb tárolási modulusszal bír, mint a tiszta polimerek. Ennek magyarázata a NIPAAm O=C-NH és az AAc karboxil csoportjai között kialakuló asszociációs kölcsönhatás. Ezt a feltételezett kölcsönhatást alátámasztották a DSC mérések eredményei is: a poli(NIPAAm-co-AAc) deszorpciós entalpiája több mint 10 kJ/mol- al meghaladja az ugyanilyen arányú poli(NIPAAm-co-AAm) gél deszorpciós entalpiáját.

### *2.4 A poli(AAm-co-AAc) összetételű gélek tulajdonságai*

A poli(AAm-co-AAc) gélek esetében a kopolimer adta a legnagyobb duzzadási (111,3 g/g), deszorpciós entalpia (129,05 kJ/mol), valamint tárolási modulusz (2500 Pa) értéket, tehát az 1:1 arányú kopolimer esetében olyan mintákat kapunk, melyek nagyfokú duzzadásra képesek és közben a mechanikai tulajdonságaik is megfelelőek. Az eredményeket a gélek karboxil, valamint amid csoportjai és a vízmolekulák között kialakuló hidrogén- hidas kölcsönhatásokkal magyaráztam.

### *2.5 A kopolimerek duzzadásának hőmérséklet- függése*

A duzzadási vizsgálatokkal azt is bemutattam, hogy a NIPAAm alapú kopolimerek [poli(NIPAAm-co-AAm) és poli(NIPAAm-co-AAc)] esetében a NIPAAm termoszenzitív hatása 70 mol% NIPAAm tartalom felett mutatkozik meg. Ez alatt a kopolimerek duzzadása folyamatosan nő a hőmérséklet emelkedésével, e felett viszont a gélek már kollapszálnak a NIPAAm LCST hőmérsékletén (~ 32 °C). Ezzel szemben a poli(AAm) és poli(AAc) duzzadása folyamatosan nő a hőmérséklet emelkedésével és a hőmérséklet hatására bekövetkező duzzadás- növekedés a poli(AAm-co-AAc) esetében volt a legjelentősebb. Azaz minél inkább hidrophil a gél, a növekvő hőmérséklet annál nagyobb duzzadást eredményez.

A hőmérséklet hatására bekövetkező duzzadásfok- változást reológiai mérésekkel is nyomon követtem. Azt tapasztaltam, hogy a hidrophil poli(AAm) és poli(NIPAAm-co-AAm) gélek rugalmassága 50, ill. 30%- al csökkent a változtatott hőmérséklet tartományban (25-40 °C). Ezzel szemben a poli(NIPAAm) gél tárolási modulusz értéke több mint huszonhatszerezére nőtt a gél kollapszuspontján (~32 °C).

### **T3. Az eltérő térháló- sűrűség hatása a gélek duzzadási és szerkezeti tulajdonságaira**

#### *3.1 A térhálósodási fok befolyása a poli(NIPAAm) duzzadási és szerkezeti tulajdonságaira*

Duzzadási, valamint reológiai- mérésekkel számszerűsítettem, hogyan változik az eltérő térháló- sűrűséggel rendelkező gélek duzzadásfoka, valamint rugalmassága.

Bemutattam, hogy a duzzadási értékeket tekintve, a keresztkötések számának csökkentése a NIPAAm alapú gélek esetében okozta a legkisebb változást, hiszen a vizsgált M/C tartomány (=50- 1500) két végpontján a duzzadás- eltérés mindössze 40% volt. Ennek oka, hogy mivel ennél a gélnél –a szerkezetből adódóan- a hidrofób térrészek aránya nagyobb, a vízmolekulák és a polimer- térháló között eleve gyengébb kölcsönhatások uralkodnak. Ezt a feltételezést DSC-, valamint reológiai mérésekkel bizonyítottam: a térháló- sűrűség változtatása mindkét esetben a poli(NIPAAm) alapú gélek esetében okozta a legkisebb változást a vizsgált M/C tartományban. Az első esetben az eltérés mindössze 5% volt, még a második esetben a mért tárolási modulusz értékek tizedükre csökkentek.

#### *3.2 A térhálósodási fok befolyása a poli(AAm) duzzadási és szerkezeti tulajdonságaira*

A duzzadási, termoanalitikai, valamint reológiai mérések eredményei bebizonyították, hogy a poli(AAm) gélek esetében a polimer vázban lévő vízmolekulák erősen kötődtek az amid csoportokhoz. A növekvő M/C arány egyértelműen a duzzadás növekedését eredményezte: M/C=50- nél a gél 1 g- ja 23,7 g víz felvételére képes, még az M/C= 1500- as érténél ez a szám már 91,58 g víz/g száraz gél, mely majdnem négyszeres térfogat- növekedést jelent. Ezzel szemben a vizsgált tartomány alatt a G' értékek harmadukra (767 Pa-ról 229,6 Pa- ra) csökkentek, még a  $\Delta H_m$  értékek csak 16%- al változtak.

#### *3.3 A térhálósodási fok befolyása a poli(AAc) duzzadási és szerkezeti tulajdonságaira*

Bemutattam, hogy a három vizsgált polimer közül a térhálósűrűség csökkentésének hatása az AAc alapú polimer esetében a legnagyobb. A vizsgált tartományban a duzzadásfok majdnem tízszeresére nőtt (24,6 g víz/g száraz gél- ről 223,1 g víz/g száraz gél- re), ill. ezzel párhuzamosan 20%- al csökkent a deszorpciós entalpia értéke, valamint a G' értéke is hatvanad részére csökkent. Ennek oka, hogy arányiban a poli(AAc) esetében a legnagyobb a szabad víz mennyisége a hidrofil részek közelében elhelyezkedő kötött vízéhez képest.



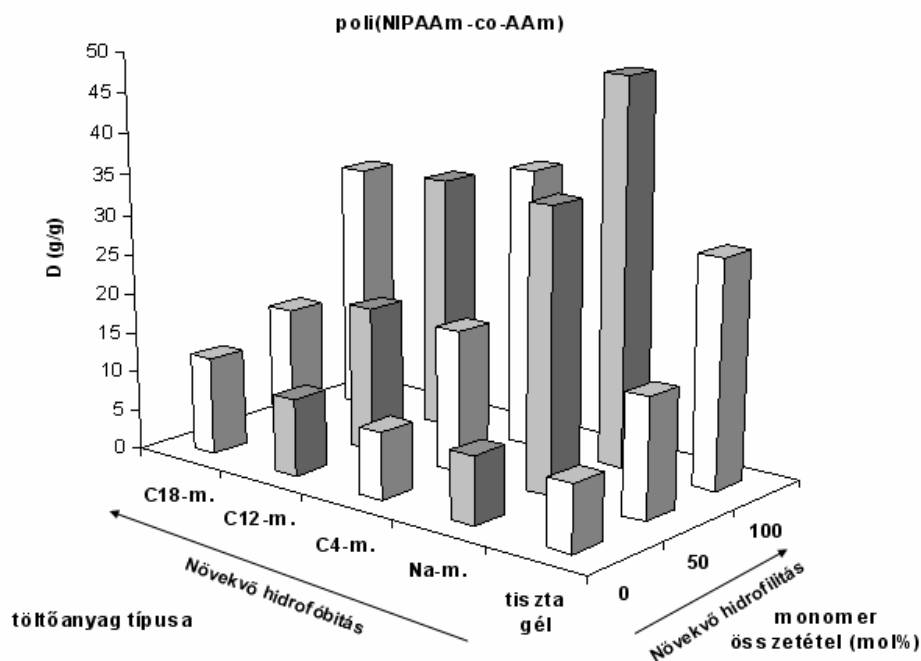
### 3.4 Kapcsolat a gélek víztartalma és a hidrofil/ hidrofób tulajdonságuk között

A fenti eredmények birtokában megállapítottam, hogy az M/C arány növelésével arányban nő a szabad víz mennyisége a hidrofil részek közelében elhelyezkedő kötött vízéhez képest. Minél inkább hidrofil a gél, a keresztkötések számának csökkentése annál inkább növeli a duzzadás fokát, ill. a víztartalom eltávolításához egyre kevesebb energia befektetése szükséges. A DSC- mérések szerint a poli(AAc) esetében csökkent leginkább (20%- al) a mért deszorpciós- entalpia érték, valamint a mért tárolási- modulusz értékek is hatvanad részükre csökkentek. Így összességében csökken a térháló szerkezeti rendezettsége és a behatoló vízmolekuláknak egyre több helyük lesz a gél laza térhálójában.

## T4. A rétegszilikátokat tartalmazó hidrogél kompozitokra vonatkozó tézisek

### 4.1. A töltőanyagok hatása a gélek duzzadási és mechanikai tulajdonságaira

A hidrogél kompozitok duzzadási tulajdonságainak vizsgálata során bemutattam, hogy a töltőanyag tartalom alacsony koncentráció (1-5 m/m%) mellett 60-75 %- al növeli a minták duzzadását (**1. ábra**), valamint 100-400 %- al a rugalmasságát a töltőanyagot nem tartalmazó gélekhez képest. Az eltérő hidrofilitású töltőanyag- tartalmú kompozitok esetében megállapítottam, hogy a hidrofil (Na-, ill. C<sub>4</sub>- montmorillonit) töltőanyagok inkább a hidrofil



**1. ábra.** Az 1 m/m% töltőanyag tartalmú kompozitok, ill. a tiszta poli(NIPAAm-co-AAm) gélek duzzadási értékei a töltőanyag-, ill. a gél hidrofilitásának függvényében

poli(AAm) és poli(AAc) gélek duzzadását növelik (**1. ábra**), ui. a hidrofil felületű töltőanyagok további – a vízmolekulák számára hozzáférhető- helyeket jelentenek a polimer-mátrixban. A hidrofób (C<sub>12</sub>- és C<sub>18</sub>- mont.) töltőanyagok viszont a hidrofób poli(NIPAAm) duzzadását növelik a hidrofób kölcsönhatások következtében kialakuló lazább szerkezetnek köszönhetően.

#### *4.2. A poli(NIPAAm) alapú hidrogél kompozitok szerkezete*

A duzzadási, termoanalitikai, valamint reológiai mérések eredményéből arra következtettem, hogy a poli(NIPAAm) gélek esetében a hosszabb szénláncú (C<sub>12</sub>, ill. C<sub>18</sub>- mont.) töltőanyagok a hidrofób szénláncokon keresztül kerülnek kölcsönhatásba a polimer váz hidrofób jellegű részeivel. Így a hosszabb felületi szénláncot tartalmazó montmorillonitok esetén, sztérikusan több hely marad arra, hogy a vízmolekulák behatoljanak a hidrofil csoportokhoz. Ennek eredménye, hogy a hidrofób töltőanyagok 34-67%- al növelik a kiindulási poli(NIPAAm) gél duzzadását, viszont a tárolási modulusz értékek nem változnak jelentősen. Ezzel szemben a rövidebb szénláncú C<sub>4</sub>- mont., ill. Na-mont. esetében hidrofil- hidrofil kölcsönhatások alakulnak ki az agyagásvány lamellái és a poli(NIPAAm) váz hidrofil csoportjai között. Ennél fogva a kompozit hidrogél duzzadása mindössze 6-8%- al haladja meg a kiindulási polimer duzzadását, miközben a mért tárolási modulusz értékek több mint hússzorosukra növekednek. Ezt a feltételezést alátámasztják a TG- mérés eredményei is, miszerint a poli(NIPAAm) alapú minta hőstabilitása a töltőanyag koncentrációjának növekedésével növekszik.

#### *4.3. A poli(AAm) alapú hidrogél kompozitok szerkezete*

A poli(AAm) alapú gélek esetében az eredmények arra utalnak, hogy a rövidebb szénláncú töltőanyagok behelyezése a gélekbe újabb hozzáférhető hidrofil helyeket jelent a behatoló vízmolekulák számára. Így 23- 70%- al növekszik a hidrofil C<sub>4</sub>-, ill. Na- mont. tartalmú kompozitok duzzadása. Ezen felül viszont a gél, ill. a lamellák funkció csoportjai között erős hidrogén- hidas kölcsönhatások alakulnak ki, így a hidrofil töltőanyagok a kiindulási gélek rugalmasságát is növelik. Ha növeljük a töltőanyagok hidrofóbitását, csökken a kompozitok duzzadása, ill. rugalmassága is, ui. ekkor nincs lehetőség a hidrogén- hidas kölcsönhatások kialakulására a polimer szegmensei és a lamellák között.

#### *4.4. A poli(AAc) alapú hidrogél kompozitok szerkezete*

Bemutattam, hogy ha a negatív töltésű Na- montmorillonitot, ill. C<sub>4</sub>- montmorillonitot helyezzük a szintén negatív töltésű poli(AAc)- ba, akkor a töltéssel rendelkező hidrofil

funkciós csoportok taszításából eredő lazább szerkezetnek köszönhetően nő a gélek víztartalma, azonban csökken a kompozitok rugalmassága. Ezzel szemben a nagyobb hidrofóbitású töltőanyagok esetén csökken a kompozitok duzzadása, viszont nő a gélek rugalmassága, mivel a felületi szénláncot tartalmazó töltőanyagok esetén nem alakul ki elektrosztatikus taszítás a gél és a töltőanyag lamellái között.

## **T5. A hidrogélek desztillált vízben és fiziológiás sóoldatban mért duzzadásának összehasonlítása**

### *5.1 A gélek fiziológiás körülmények között mért duzzadása*

A minták egészségügyi felhasználásának érdekében meghatároztam a gélek, ill. kompozitok fiziológiás körülmények közötti egyensúlyi duzzadását is. Bemutattam, hogy a fiziológiás sóoldatban mért értékek közül a poli(AAm) alapú gélek duzzadása közelíti meg a leginkább a desztillált vizes értékeket, itt az eltérés mindössze 35 % a két közegben mért duzzadási értékekben. Ezzel szemben a poli(AAc) esetében a minták hétszer jobban duzzadtak desztillált vízben, mint a sóoldatban, aminek oka a fiziológiás sóoldat töltés- árnyékoló hatása.

### *5.2 A kompozitok desztillált vízben és fiziológiás sóoldatban mért duzzadásának összehasonlítása*

Megállapítottam, hogy a kompozitok fiziológiás körülmények között mért duzzadási értékei jó egyezést mutatnak a desztillált vízben mért értékekkel, azaz a kompozitok jelen esetben is 60-80 %- al nagyobb duzzadást értek el alacsony (1-5 m/m%) töltőanyag tartalomnál, mint a tiszta gélek. Magasabb töltőanyag koncentrációknál (10-25 m/m%) már csökkenek a mért duzzadási értékek, ui. ekkor már jóval kompaktabb szerkezetű kompozitokat kapunk.

### *5.3 A kompozit hidrogélek duzzadásának kinetikája*

A fiziológiás körülmények közötti duzzadási kinetikákat tekintve bemutattam, hogy a gélek, töltőanyag tartalomtól függetlenül, 50- 75 óra alatt érik el az adott körülményeknek (36,5 °C, fiziológiás sóoldat) megfelelő egyensúlyi duzzadási értékeket, azaz a töltőanyagok nem befolyásolják a duzzadás sebességét. Ennek oka, hogy a duzzadás mértékét és sebességét elsősorban a polimer- mátrix hidrofilitása szabja meg.

## **T6. Arany/ hidrogél nanohibrid rendszerek ultravékony filmekben**

### *6.1 Arany- nanorészecske tartalmú, hidrogél alapú filmek szintézise*

Munkám befejező részeként fotopolimerizáció alkalmazásával olyan Au-nanorészecske tartalmú térhálós poli(AAm), ill. poli(NIPAAm) alapú filmeket szintetizáltam interdigitális mikroelektróda felületén, melyek előnyösen alkalmazhatók szenzorként. A szintézisek során a kompozitok Au tartalma állandó volt és a részecskék közötti polimer- mátrix mennyiségét változtattam. TEM- mérésekkel bemutattam, hogy az egyre növekvő Au tartalomnak köszönhetően nő a filmekben az Au részecskék térkitöltésének aránya, amit a vékonyrétegek UV/VIS- abszorpciós spektrumainak ( $\lambda = \sim 532$  nm-nél mért) intenzitás- növekedése is jelzett.

### *6.2 A duzzadás hatása az arany/ hidrogél nanohibrid filmek optikai tulajdonságaira*

A kétfajta monomerből szintetizált filmek duzzadását spektrofotometriásan is nyomon követtem: az Au- részecskékre jellemző plazmon rezonancia csúcs mindkét kompozit esetében az alacsonyabb hullámhosszak felé tolódott, jelezvén a részecskék távolodását a polimer- mátrixban. A poli(AAm) alapú filmre mért abszorpciós spektrum maximuma egy perc duzzadási idő alatt nagyobb mértékben ( $\lambda_{\max} = 547,6$  nm-ről 533,9 nm-re) változott, mint a poli(NIPAAm) alapú filmé ( $\lambda_{\max} = 540,8$  nm-ről 535,3 nm-re).

### *6.3 A hőmérséklet változtatásának hatása a filmek UV/VIS spektrumaira*

Bemutattam, hogy az Au- tartalmú poli(NIPAAm) hőmérséklet hatására bekövetkező zsugorodása, ill. a poli(AAm) duzzadása, spektrofotometriásan is követhető. A poli(NIPAAm) esetében a -részecskék közeledésének (aggregációs hatás) köszönhetően- ún. „vörös eltolódást” ( $\Delta\lambda_{\max} = 18,1$  nm), még a poli(AAm) esetben -részecskék távolodásának köszönhetően- „kék eltolódást” ( $\Delta\lambda_{\max} = 16,6$  nm) mértem a vizsgált hőmérséklet (25-40 °C) tartományban.

### *6.4 Az arany/ hidrogél nanohibrid filmek elektromos vezetésére vonatkozó eredmények*

Bemutattam, hogy a filmek desztillált vízben mért elektromos vezetése növelhető az Au tartalom növelésével, valamint a minták növekvő hőmérsékleten vett vezetési értékeiből megállapítottam, hogy a kompozitoknak megfelelően magas, 99 m/m% Au koncentrációval kell rendelkezniük ahhoz, hogy a gél- mátrix duzzadása, ill. zsugorodása során változzanak a mért elektromos vezetési értékek. Bemutattam, hogy a poli(NIPAAm) alapú minták esetén a kompozit vezetése –a kollapszusnak köszönhetően- kb. 2 °C alatt több mint tízszeresére

változott a NIPAAm-ra jellemző kollapszuspont ( $\sim 32\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) közelében, 0,5 V feszültség alkalmazása esetén. A mért elektromos- vezetési érték  $32,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ - on  $1,8\text{ }\mu\text{A}$ , még  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on már  $23,4\text{ }\mu\text{A}$  volt. A poli(AAm) alapú kompozit vezetése viszont a duzzadó térhálónak köszönhetően folyamatosan csökkent a hőmérséklet emelkedésével ( $\sim 0,1\text{ }\mu\text{A}/^{\circ}\text{C}$ ).

## 7. A gélek egészségügyi felhasználása bőr- expanderként

### 7.1 Az állatkísérletek eredményei

Állatkísérletekkel reprezentáltuk, hogy a polimerek, ill. a nanokompozitok a bőr alá beültetve kémiai stabilitásukat mindvégig megtartották, a mechanikai és formastabilitásuk következtében a bőr arányos tágulását biztosították. Az ezt követő szövettani vizsgálatok nem mutattak elváltozást az egészséges bőrhöz képest.

### 7.2 A hidrogél nanokompozitok gyakorlati hasznosítása

Összevetve az általam szintetizált polimer és kompozit gélek duzzadását, más -kereskedelmi forgalomban kapható- bőr- expanderek duzzadásával megállapítható, hogy az egyes minták térfogat- növekedése a szakirodalomban ismert hasonló anyagoknál lényegesen nagyobb, azaz fiziológiás körülmények között elérte az eredeti térfogat 35-40-szeresét. Ennek oka a delaminált, változtatható felületi energiájú töltőanyagok behelyezése a gélekbe, melyeknek köszönhetően kétszer akkora duzzadást, ill. nagyobb rugalmasságot értünk el, mint más bőr-expanderek. Így a minták szintézisére, ill. azok felhasználására bőr- expanderként magyar, ill. nemzetközi szabadalmi bejelentést nyújtottunk be.

## Tudományos közlemények

### Az értekezés témájában megjelent tudományos dolgozatok

**1. L. Janovák, J. Varga, L. Kemény, I. Dékány**

*Swelling properties of copolymer hydrogels in the presence of montmorillonite and alkylammonium montmorillonite*

Applied Clay Science 43 (2009) 260–270

**IF<sub>2007</sub>: 1,861**

**2. L. Janovák, J. Varga, L. Kemény, I. Dékány**

*Investigation of the structure and swelling of poly(N-isopropyl-acrylamide-acrylamide) and poly(N-isopropyl-acrylamide-acrylic acid) based copolymer and composite hydrogels*

Colloid and Polymer Science 286 (2008)1575–1585

**IF<sub>2007</sub>: 1,62**

- 3. L. Janovák, J. Varga, L. Kemény, I. Dékány**  
*The effect of surface modification of layer silicates on the thermoanalytical properties of poly(NIPAAm-co-AAm) based composite hydrogels*  
 Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, közlésre elfogadva **IF<sub>2007</sub>: 1,483**
- 4. Janovák L, Király Z, Dékány I**  
*Duzzadó hidrogél kopolimerek és kompozitok előállítása*  
 Műanyag és gumi 44 (2007) 94-97 **IF<sub>2007</sub>: -**
- 5. L. Janovák, J. Varga, L. Kemény, I. Dékány**  
*Composition dependent changes in the swelling and mechanical properties of nanocomposite hydrogels*  
 Nanopage, DOI: 10.1556/Nano.2008.00002, közlésre elfogadva **IF<sub>2007</sub>: -**
- 6. J. Varga, L. Janovák, E. Varga, G. Erős, I. Dékány, L. Kemény,**  
*Application of acrylamide, acrylic acid and N-isopropyl acrylamide hydrogels as osmotically active tissue expanders*  
 Skin Pharmacology and Physiology, közlésre benyújtva **IF<sub>2007</sub>: 1,76**
- 7. László Janovák, Imre Dékány**  
*Optical properties and electric conductivity of gold nanoparticle-containing, hydrogel-based thin layer composite films obtained by photopolymerization*  
 Applied Surface Science, közlésre benyújtva **IF<sub>2007</sub>: 1,406**

**ΣIF: 4,964**

### Szabadalmi bejelentés

- 1. Kemény Lajos, Dékány Imre, Varga János, Janovák László**  
*N-izopropil-akrilamid, akrilamid és akrilsav polimerizációjával szintetizált hidrogélek rétegszilikátokkal készült nanokompozitjai, eljárás ezek előállítására és alkalmazásuk ozmotikusan aktív hidrogél szövettágító expanderekben bőr nyérésére*  
 Magyar Szabadalom, bejelentés ideje: 2007. május, Ügyiratszám: P0700384

- 2. L. Kemény, I. Dékány, J. Varga, L. Janovák**  
*Layer silicate nanocomposites of polymer hydrogels and their use in tissue expanders*  
 International Publication Number: WO 2008/146065 A1

### Konferenciaszereplések (előadások, poszterek)

- 1. L. Janovák, J. Varga, L. Kemény, I. Dékány**  
*Dermatological application of thermo- and pH-sensitive hydrogels*  
 20th Conference of the European Colloid and Interface Society and 18th European Chemistry at Interfaces Conference, Budapest, 2006. szeptember 17-22., p. 300 (poszter)

- 2. Janovák László**, Varga János, Dékány Imre, Kemény Lajos  
*Hő- és pH érzékeny hidrogélek alkalmazása szövettágításra*  
Szeged, Ipari Kapcsolatok Napja, 2007. november 23. (poszter)
- 3. Varga J., Erős G., Varga E., Janovák L., Dékány I., Kemény L.**  
*Új típusú expander kifejlesztése*  
Magyar Dermatológiai Kongresszus, Debreceni Bőrgyógyász Továbbképző Napok,  
Debrecen, 2007. június 28-30 (előadás)
- 4. Janovák László**, Varga János, Dékány Imre, Kemény Lajos  
*Változó hidrofilitású hidrogél polimer- nanokompozitok szintézise és tulajdonságaik*  
VIII. Téli Iskola, Balatonfüred, 2008. február 7. (előadás)
- 5. D. Sebők, L. Janovák, E. Pál, I. Dékány**  
*Adsorption and reflection properties of functional hybrid nanofilms*  
22nd Conference of the European Colloid and Interface Society, Cracow, Poland, 2008  
August 31-September 5., p. 606 (poszter)
- 6. Varga J., Erős G., Varga E., Janovák L., Dékány I., Kemény L.**  
*New possibilities of skin expansion*  
Német-Magyar Bőrgyógyász Kozmetológiai Kongresszus, Budapest, 2008. június 19-21., p.6  
(előadás)
- 7. Janovák László**  
*Intelligens hidrogél/ rétegszilikát és hidrogél/ arany nanohibrid rendszerek szintézise és tulajdonságai*  
MTA- SZAB Anyagtudományi Munkabizottsági előadás, Szeged 2009. február 20. (előadás)