

ELTE TTK Kémia Intézet

Fizikai Kémia Tanszék

**INTELLIGENS HABOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA ALKALMAS
MIKROGÉLEK SZINTÉZISE ÉS VIZSGÁLATA**



Készítette:
Behofsits Tímea

Témavezető:
Dr. Varga Imre
egyetemi adjunktus

Budapest
2012.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	3
RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE	4
BEVEZETÉS.....	5
1. IRODALOM	7
1.1.. Intelligens anyagok, intelligens hidrogélek.....	7
1.1.1. Mikrogélek.....	8
1.1.2. p(NIPAAm)-alapú hidrogélek	10
1.1.3. p(NIAAm)-alapú mikrogélek szintézise	11
1.2. Habok.....	12
1.3. Polielektrolit/tenzid elegyek viselkedése levegő/víz határfelületen	17
 2. KÍSÉRLETI RÉSZ	 20
2.1. A kísérletekhez felhasznált anyagok.....	20
2.2. Mikrogélek előállítása	21
2.3. Vizsgálati módszerek	24
2.3.1. Turbidimetria	24
2.3.2. Elektroforetikus mobilitás mérése	25
2.3.3. Szárazanyag-tartalom meghatározása	26
 3. MÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉSÜK	 27
3.1. Az előállított rendszerek stabilitásának vizsgálata	29
ÖSSZEFOGLALÁS	35
SUMMARY	36
IRODALOMJEGYZÉK	37
FÜGGELÉK	40

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném megragadni az alkalmat, hogy köszönetet mondjak mindenkinek, aki szakdolgozatom elkészítéséhez nagyban hozzájárult.

Először is köszönöm témavezetőmnek, *Dr. Varga Imrének*, hogy lehetővé tette BSc szakdolgozatom elkészítését, valamint hogy munkám során támogatást nyújtott, szakmai tanácsokat adott és mindig segítőkészen állt hozzám.

Köszönöm segítséget a tanszéken dolgozó MSc és PhD hallgatóknak, külön kiemelném *Kardos Attilát*, aki munkám során nemcsak szóval, hanem tettekkel is nagy segítségemre volt, és akihez bármikor fordulhattam tanácsért.

Ezen kívül köszönöm még *Sebestény Krisztinának* is, hogy építő jellegű tanácsokkal látott el és segítette a laboratóriumokban való tájékozódásomat.

Végül, de nem utolsósorban szeretném megköszönni barátaim támogatását és családom lelkesítését, valamint, hogy szeretetükkel mindvégig mellettem álltak.

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

NIPAAm, NIPAm	N-izopropil-akrilamid
p(NIPAAm)	poli-N-izopropil-akrilamid
BIS	N,N'-metilén-biszakrilamid
NaDS, SDS	nátrium-dodecilszulfát
AAc	akrilsav
APS	ammónium-perszulfát
LCST	Lower Critical Solution Temperature , alsó kritikus szételegyedési hőmérséklet
VPT	Volume Phase Transition , térfogati fázisátalakulás
12-HSA	12-hidroxi-sztearinsav
NaPSS	nátrium-polisztrén-szulfonát
PDMDAAC	poli-dimetil-diallil-ammónium-klorid
CTAB	cetil-trimetil-ammónium-bromid
NaCl	nátrium-klorid

BEVEZETÉS

Az „intelligens anyag” kifejezés az anyagtudomány egy olyan új területére utal, ami az anyag és közvetlen környezetének kapcsolatát vizsgálja. A kifejezés az 1980—as években jelent meg tudományos munkákban, mára pedig már olyan saját folyóiratokat tudhat magáénak a téma, mint például *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* és *Smart Materials and Structures* [1].

Ezen anyagok megjelenését az anyagtudomány gyors fejlődése tette lehetővé. Míg a szerkezeti anyagok (első generációs szintetikus anyagok) mechanikai tulajdonságai a fontosak, valamint fő jellemzőjük, hogy környezetükkel passzív módon érintkeznek, addig a funkcionális anyagok (második generációs anyagok) jellemzője, hogy alkalmazásuk során valamely fizikai, kémiai illetve biológiai tulajdonságukat használják ki [2]. Intelligens anyagoknak azokat a funkcionális anyagokat nevezzük, melyek környezetük fizika vagy kémiai változásait érzékelik és ezekre, állapotuk megváltoztatásával gyors, nem lineáris, reverzibilis választ képesek adni. A környezetben bekövetkező kis változás igen nagy tulajdonságbeli változást von maga után, ami nem arányos a kiváltó inger nagyságával, hanem annál akár lényegesen nagyobb is lehet. A hatás megszűnte után viszont az eredeti állapotnak kell visszaállni, tehát fontos, hogy a folyamat reverzibilis legyen.

Az intelligens anyagok két nagy csoportja ismert: a kemény és lágy anyagok csoportja [3]. A kemény anyagok ellenállnak a mechanikai hatásoknak, ilyen anyagok a kerámiák, polimerek és a fémek. Utóbbi speciális csoportja az alakmemóriával rendelkező emlékező fémek, melyeket az orvostudományban is alkalmaznak például elzáródott erek újbóli megnyitásakor. Ezzel szemben a lágy anyagok csoportjába a mechanikai hatásokkal szemben kis tehetetlenségű folyadékok, rugalmas műanyagok és nagy folyadéktartalmú gélek tartoznak. Utóbbiak átmenetet képeznek a folyékony és szilárd halmazállapot között. Alaktartó és könnyen deformálható tulajdonságaik miatt a szilárd anyagokra emlékeztetnek, nagy folyadéktartalmuk miatt azonban az oldatokéhoz hasonló viselkedést is mutatnak. Jellemzőjük, hogy duzzadási egyensúlyba kerülhetnek környezetükkel, ezért a környezet valamely paraméterének megváltozása (hőmérséklet, pH stb.) a polimergél térfogatának változását vonja maga után.

Szakdolgozatom főként egy ilyen gélcsalád, a poli(N-izopropil-akrilamid)-alapú gélek, pontosabban mikrogélek bemutatásán, tömbfázisbeli és határfelületi viselkedésének vizsgálatán alapszik. Az általam megkezdett munka végső célja, hogy megvizsgáljuk felhasználhatók-e ezek az anyagok intelligens habok előállítására. Ehhez különböző szerkezetű géleket állítottam elő, majd különböző koncentrációjú CTAB tenzid hozzáadása után vizsgáltam a tömbfázisbeli tulajdonságokat elektroforetikus mobilitásmérések és turbidimetriás mérések segítségével. Távlati céljaink között szerepel az előállított rendszerek haboztatása, az így létrejött habok habzókéességének, stabilitásának, a külső körülmények hatására bekövetkező változásának vizsgálata.

1. IRODALOM

Ezen fejezet első része az intelligens anyagok bemutatására szolgál, különösen a hidrogélekre és intelligens habokra koncentrálni. Közben egy napjainkban divatosá vált polimergél, a poli(N-izopropil-akrilamid) tulajdonságait, hőmérséklet és pH-érzékenységét, tömbfázisbeli tulajdonságait is bemutatom, végül pedig a polielektrolit/tenzid rendszerek oldat levegő határfelületi viselkedéséről esik szó.

1.1. INTELLIGENS HIDROGÉLEK

A hidrogélek olyan keresztkötött polimer térhálók, melyek képesek nagy mennyiségű vizet felvenni, térfogatuk akár 90% vizet is tartalmazhat. Lehetnek fizikai és kémiai gélek.

Fizikai gélek esetén a polimer hálót gyenge másodlagos kötőerők tartják össze. A polimerláncok között hidrofób kölcsönhatás és hidrogén-híd kötés lehet az összetartó erő. Ezzel szemben a kémiai gélekben a polimerláncok között erős kovalens kötések találhatók. Ebben az esetben, tehát fizikai paraméterek változtatására, a térháló nem bomlik fel, így ezek a gélek képesek reverzibilis választ adni a környezet által adott ingerre.

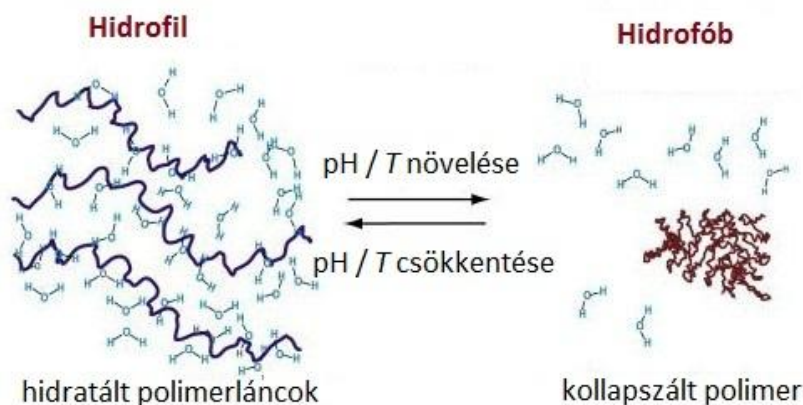
A hidrogélek, akár fizikai, akár kémiai hidrogégelekről beszélünk, lehetnek környezeti hatásokra érzékenyek, vagy érzéketlenek. A környezeti hatásokra érzékeny gélek a környezeti paraméterek függvényében, nem lineárisan változtatják duzzadásukat [1].

A hőmérséklet- és pH-érzékeny hidrogélek a leggyakrabban vizsgált intelligens hidrogélek. A legtöbb polimer oldhatósága növekszik a hőmérséklet emelésével, azonban léteznek olyan anyagok, melyek vízoldhatósága csökken magasabb hőmérsékleten. Ezek az anyagok úgynevezett alsó kritikus szételegyedési hőmérséklettel rendelkeznek (*Lower Critical Solution Temperature; LCST*). Abban az esetben, amikor a hőmérséklet kisebb, mint ez az érték, a víz jó oldószere a polimernek, így korlátlanul elegyednek egymással, azonban ha a hőmérséklet

emelésével elhagyjuk ezt az értéket, fázisszeparáció játszódik le. A legalacsonyabb hőmérséklet érték, melyen a polimer oldat szételegyedése lejátszódik az LCST. Hidrogélek ezen hőmérséklet alatt nem feloldódnak, hanem duzzadnak, felette pedig kollapszust szenvednek [4,5].

A környezetben bekövetkező pH-változás nagy hatással van ionizálható csoportot tartalmazó polimerekre. Az ilyen anyagokra jellemző, hogy bennük valamilyen savas vagy bázikus csoportok találhatók. Előbbi pl. -COOH -csoportot tartalmazó polimer, mely lúgos pH-n duzzad, míg utóbbira a -NH_2 -csoport jellemző, és savas körülmények között képes duzzadni.

A fázisátalakulás a hidrogél látszólagos savi disszociációs állandójának (pK_a) megfelelő pH-érték közelében játszódik le. A hidrogél disszociációja a pK_a -értéknek megfelelő pH-érték körül játszódik le és ezzel párhuzamosan a hidrogél duzzadási állapota is jelentősen változik. Ha az ionizálható komponens disszociációja befejeződött és a közeg ionerőssége állandó, akkor a duzzadás a pH további változtatása esetén sem változik. Ha a pH változását, az ionerősség változása kíséri, akkor az ozmotikus nyomás csökkenése miatt a gél duzzadása csökkenni fog [6,7].



1. ábra A polimer környezeti hatásokra bekövetkező változása

1.1.1. MIKROGÉLEK

A hidrogélek méretétől függően beszélhetünk mikro-és makrogégelekről [8,9,10]. Első esetben a mérettartomány néhány nanométertől néhány mikrométerig terjedhet, míg a makrogélek több nagyságrenddel nagyobbak is lehetnek. A hidrogélek mérete

kritikus, mivel alapvetően ez befolyásolja a külső körülmények változására adott válaszuk sebességét. A kis méret miatt a mikrogélek gyorsabban képesek reagálni a környezeti ingerekre, mint a makrogélek. A gél duzzadásának kinetikája a következő kifejezéssel írható le:

$$\tau \approx \frac{R^2}{D}$$

ahol D : az oldószer diffúziós koefficiense, tipikus polimergél esetén

$D \sim 10^{-7} - 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, a keresztkötések sűrűségétől és a polimer koncentrációjától

függően

R : a gél sugara

τ : a gél duzzadásának ill. kollapszálásának ideje

Látható, hogy a duzzadás időskálája egyenesen arányos a hidrogél sugarának négyzetével. Ebből következik, hogy a milliméteres, illetve ennél nagyobb dimenziójú makrogélek fázisátalakulási folyamata több órát, vagy akár napot is igénybe vehet.

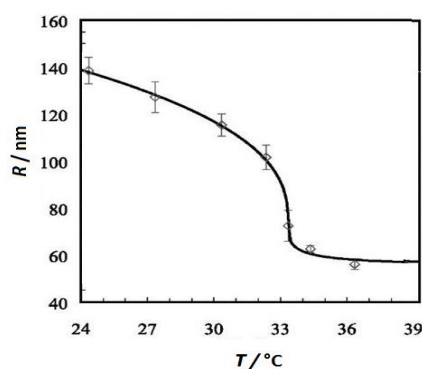
A mikrogéleket kedvező tulajdonságaik miatt számos helyen alkalmazzák [11,12,13,14]. A gyógyászatban gyógyszerhordozó szerként használják, ugyanis nagy biokompatibilitást mutatnak duzzadt állapotban, magas víztartalmuk miatt. A normál gyógyszerhordozókkal összehasonlítva nagyobb kolloid stabilitás érhető el, előállításuk és funkcionizálásuk egyszerűbb, a részecskék mérete pedig kontrollálható.

A külső ingerre reagáló mikrogélek a nem elektronikus tulajdonságváltozásokat elektromos jellé, mechanikai munkává képesek konvertálni, így érzékelő jelátalakítóként is alkalmazhatóak. A hidrogélek által végzett munkát az átalakító ki tudja használni, ezáltal megfigyelhető a változás a hidrogél tulajdonságaiban, mint például a sűrűség, térfogat, merevség.

Egy felület tulajdonságát is képesek vagyunk megváltoztatni, például: hőmérséklet-érzékeny téhetjük hőmérséklet-érzékeny gélrétegek kialakításával [15,16].

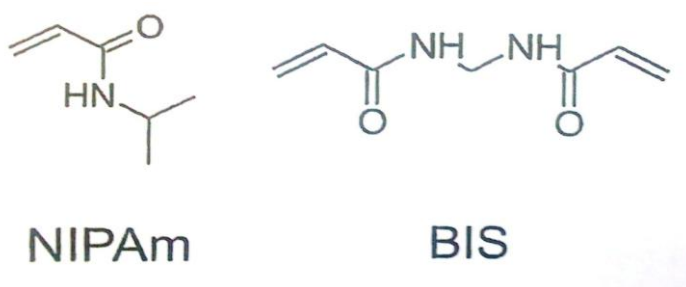
1.1.2. POLI(N-IZOPROPIL-AKRILAMID) ALAPÚ HIDROGÉLEK

A hőmérséklet érzékeny polimerek közül a legtöbbet vizsgált a poli(N-izopropil-akrilamid) (PNiPAAm) [17,18,19,20,21]. A hőmérséklet érzékenység azt jelenti, hogy egy bizonyos hőmérséklet környékén kis hőmérsékletváltoztatás hatására nagymértékű változás következik be a polimer duzzadásában [4].



2. ábra A pNiPAAm polimer méretének változása a kritikus szételegyedési hőmérséklet környékén

A poli(N-izopropil-akrilamid) a leggyakrabban kutatott mikrogélek egyike, mely a következő ábrán látható monomerekből épül fel [22].



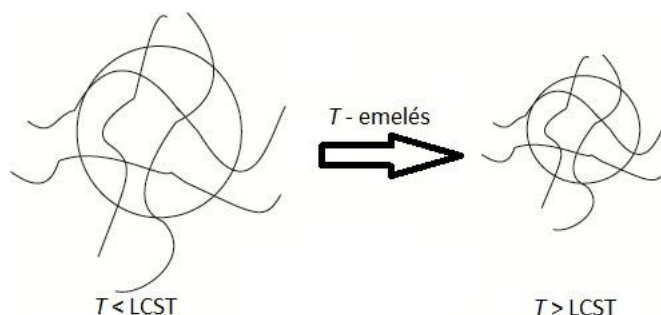
3. ábra Az *N*-izopropil-akrilamid, *N,N'*-biszakrilamid szerkezete

A pNiPAAm polimer esetén az LCST érték 32°C körüli, tehát az ember testhőmérsékletének közelében található.

Ha pNiPAAm felhasználásával gélét állítunk elő, a részecske egészen addig, míg el nem éri az LCST értéket, duzzadni fog, majd miután azt eléri, elveszíti víztartalmának jelentős részét.

A poli-(N-izopropil-akrilamid) gélek tulajdonsága a bennük fellépő kölcsönhatások segítségével magyarázható. A rendszerben kétféle kölcsönhatás van jelen, a víz molekulák és a polimerlánc amid csoportjai között fellépő H-kötés, illetve a polimerláncok hidrofób kölcsönhatása. Az LCST-nél alacsonyabb hőmérsékleten a polimer-és víz molekulák közötti kölcsönhatások meghatározók, aminek következtében a gél duzzad, míg magas hőmérsékleten, az LCST felett, a polimer molekulák közötti kölcsönhatás a domináns. Ekkor a duzzadás mértéke csökken, sőt a polimer kipréseli magából az oldószer molekulákat.

A következő ábra azt szemlélteti, hogy míg alacsony hőmérsékleten duzzadt részecskék vannak jelen a rendszerben, addig ugyanez a részecske az LCST-nél magasabb hőmérsékleten összezsugorodott, oldószermentes kis gömbök formájában található meg.



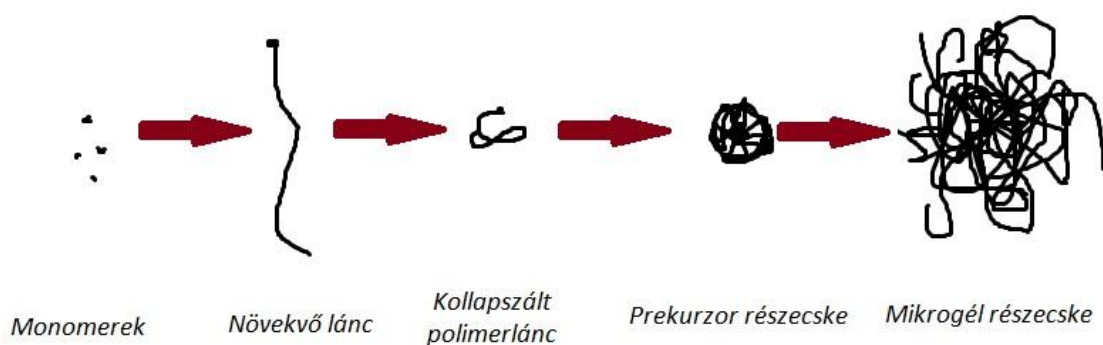
4. ábra A hőmérséklet emelésének hatása a pNIPAm mikrogélekre

1.1.3. POLI(N-IZOPROPIL-AKRILAMID) ALAPÚ MIKROGÉLEK SZINTÉZISE

A p(NIPAAm) alapú mikrogélek előállítása precipitációs eljárással történik, melynek során a vízzoldható monomerekből egy vízzoldhatatlan polimer képződik [25,26,27]. A monomert (N-izopropil-akrilamid, NIPAm) és a keresztkötőt (N,N'-bisz-akrilamid, BIS) vízben oldjuk. A hőmérsékletet az LCST fölé emeljük. A reakció kezdetén a monomerekből polimerláncok keletkeznek, majd ezek növekedése figyelhető meg mindaddig, míg egy kritikus hosszúl a polimerlánc vízzoldhatósága megszűnik, kollapszál. A létrejött kollapszált részecskék nem rendelkeznek kolloid stabilitással, ezért aggregátumok képződnek belőlük. Ezek az aggregátumok addig nőnek, míg az iniciátor molekulából származó töltött csoportok által kialakított felületi töltés nem

képes stabilizálni a keletkezett aggregátumokat. A keletkezett részecskékben tovább folyik a lánc növekedése, míg a reakcióelegyből el nem fogynak a monomerek [28].

A módszer jelentőségét az adja, hogy segítségével monodiszperz pNiPAAm-alapú mikrogél részecskék állíthatók elő, melyek tulajdonságai (méret, kollapszushőmérséklet, duzzadás) a reakció körülményeivel jól szabályozhatók.



5. ábra A mikrogélek keletkezésének egyes fázisai

1.2. HABOK

A habok kiemelkedő jelentőséggel bírnak számos iparilag fontos területen, így például megtalálhatóak kozmetikumokban és élelmiszerekben, ezenkívül számos egyéb alkalmazásuk ismert, például makroszkopikus anyagok előállításakor templátként alkalmazhatók [29,30].

Haboknak a folyadékban szétosztatott gáz durva diszperzióját nevezzük. Két szerkezetét különböztetjük meg, melyek közül az egyikben gömb alakú buborékok találhatók, amiket viszkózus folyadék vastag filmjei választanak el egymástól. Ezeket nevezzük híg haboknak. A híg habokból folyadék kinyomása révén keletkezhet a habok másik típusa, a tömény hab. Ezek jellemzője, hogy elsősorban gázfázisból állnak és vékony folyadékfilmek választják el a gázsejteket. Mivel tiszta folyadékok esetén semmi sem akadályozza meg a folyadékfilmek elvékonyodását és elszakadását ezért belőlük csak gyorsan megszűnő habok képezhetőek. Ahhoz, hogy egy folyadékból

habot lehessen képezni habképző alkalmazására van szükség, ami megakadályozza a buborék cellákat elválasztó folyadék filmek gyors megszűnését.

A habok stabilitása egyrészt attól függ, hogy a folyadékfilmek milyen mértékben vékonyodnak el, másrészt, hogy milyen könnyen szakadnak el véletlenszerű fluktuációk hatására. Kisebb mértékben, de szintén befolyásolják a habok stabilitását a párolgási és gázdifúziós folyamatok. A habstabilitás szempontjából szokás megkülönböztetni metastabil és instabil habokat. Instabil habok olyan habstabilizátorok jelenlétében (pl. gyengén felületaktív alkoholok, zsírsavak) képződhetnek, melyek lelassítják a folyadékfilm elvékonyodását és elszakadását, de nem állítják le ezeket a folyamatokat. Ezzel szemben a metastabil habok olyan stabilizátorok (pl. tenzidek, fehérjék) jelenlétében képződhetnek, melyek egy adott filmvastagságnál leállítják a film további elvékonyodását.

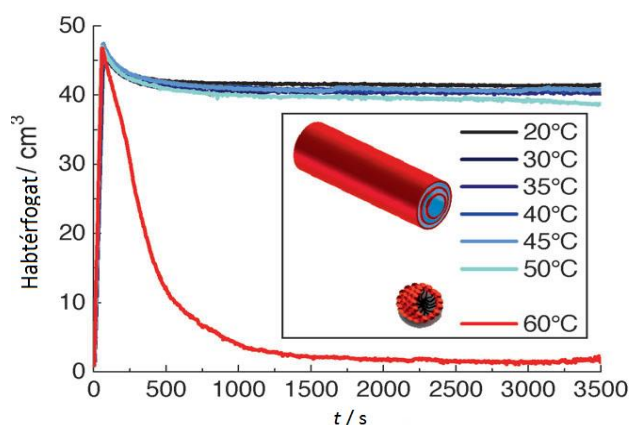
Így például a részben hidrofób szilárd részecskék lehetővé teszik hosszú életű metastabil habok kialakulását, mivel a határfelületeken létrejövő szilárd réteg megakadályozza a film elvékonyodását, így lehetetlenné teszi a hab eldurvulását [32]. A folyadékelvezetés ezekben a habokban nem áll le, ugyanakkor ha több hidrofób részecskét adunk a rendszerhez, azok platók határain történő akkumulálódása miatt az elvezetés szabályozható. A szilárd részecskék diszperziói kis habzóképeséssel rendelkező habokhoz vezetnek, ami annak köszönhető, hogy ezen részecskék adszorpciója lassú.

Az alacsony molekulatömegű tenzidek (pl. CTAB és SDS) nagyobb koncentrációjuk és diffúziós állandójuk miatt sokkal gyorsabban képesek adszorbeálódni a felületre így ezeknek az anyagoknak az oldatai nagy habzóképeséssel rendelkeznek, ugyanakkor segítségükkel olyan habok állíthatók elő, melyek 10-20 perc elteltével már nem stabilak [33]. Fehérjeoldatokból előállított habok az előző két véglet között helyezhetők el, gyakran nagyon kis habzóképeségűek és gyorsan öregednek.

Az eddig összefoglaltak alapján is látszik, hogy olyan rendszert találni, mely nagy habzóképeséssel rendelkezik, viszont öregedése gátolt, nagyon nehéz. Ezek alapján érthető, hogy míg intelligens gélekről, nagyon sok cikk jelent meg, addig intelligens habok előállításával csak néhány publikáció foglalkozik. Az első esetben, amikor ilyen

anyagot állítottak elő latex részecskéket használtak és a hab kialakulása után a pH-t változtatták, ezzel hangolták a habzóképeséget [34]. Később megjelentek hőmérséklet és UV-érzékeny habok is, manapság pedig már mágnesességre érzékeny habokat is előállítottak [35].

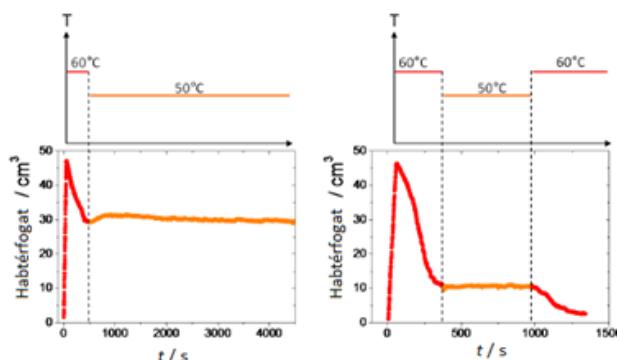
Hőmérsékletérzékeny habok előállítását, egy, a közelmúltban megjelent cikkben szereplő példán mutatom be [36]. Ebben az esetben zsírsavat (12-hidroxi-sztearinsavat) alkalmaztak stabilizáló szerként. Tudjuk, hogy a zsírsav előnyös felületi tulajdonságokkal rendelkezik, képes elasztikus réteg létrehozására levegő/víz határfelületen és segítségével növelhető a hab stabilitása. A rendszerben ellenionként hexanolamint alkalmaztak, amire azért volt szükség mert a hosszú szénláncú zsírsavak oldhatatlanok, ami megakadályozza felületaktív anyagként való alkalmazásukat. Tömbfázisbeli vizsgálatok bizonyítják, hogy 60°C alatti hőmérsékleten multilamellás csövek vannak jelen az oldatban, míg 60°C-on gömbmicellák találhatók meg benne. Habstabilitási mérésekből kiderült, hogy míg 60°C alatt stabil hab képződik, addig 60°C-on a hab instabil, térfogata gyorsan csökken. Habon végzett szórás vizsgálatok kimutatták, hogy 60°C alatt a hablamellák között a tömbfázishoz hasonlóan multilamellás csövek helyezkednek el.



6. ábra A hab stabilitásának változása különböző hőmérsékleteken

A következő ábrákon két példa látható arra nézve, hogyan változik a hab térfogata az idő függvényében, miközben a hőmérsékletet változtatjuk. A mérések 60°C-on kezdődnek, látható, hogy instabil habok esetén a habtérfogat nagyon gyorsan csökken. Ha a hőmérsékletet 60°C alá visszük, megáll a csökkenés a térfogatban, a hab

stabilizálódik és mindaddig stabil is marad, míg a hőmérséklet nem nő ismételt 60°C fölé. Ha ez bekövetkezik, a hab megszűnik.

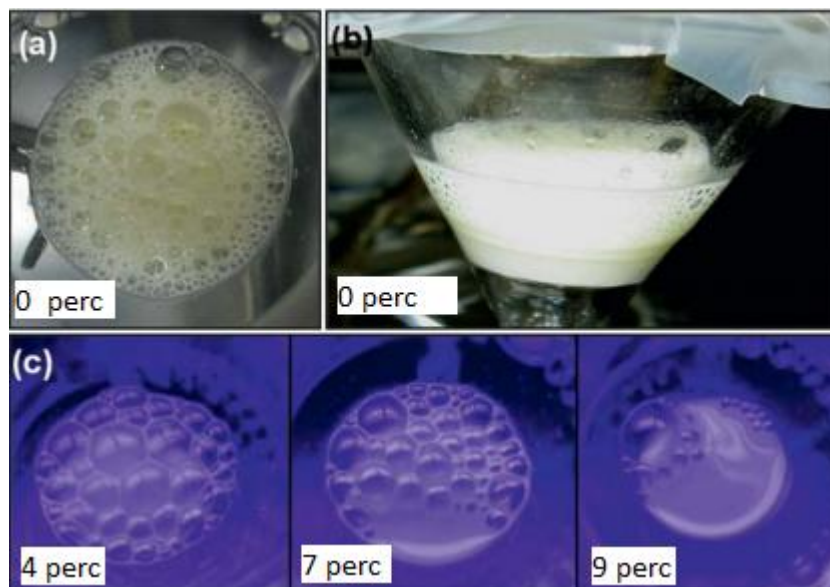


7. ábra A habtfogat változása különböző hőmérsékleteken az idő függvényében

Mint korábban említettem, pH-érzékeny habok is előállíthatók [34,37]. Ezekre jellemző, hogy olyan kolloid részecskékből állnak, melyek érzékenyek a vizes fázis pH-változtatására, melyben diszpergálva vannak. Az irodalomban megjelent poliakrilsav stabilizálta polisztirol latex részecskék képesek habstabilizáló szerepet betölteni, adszorbeálódva levegő/víz határfelületen. A habok olyan pH-n állíthatók elő, illetve stabilizálhatók, melynek értéke az izoelektromos pont környékén vagy alatt van, ahol a részecskék pozitív töltésre tesznek szert. Magas pH-n nem alakul ki hab, mivel a részecskék negatív töltésűek és nem felületaktívak. Ezért, ha a hab kialakulása után növeljük a pH-t, az a hab gyors megszűnéséhez vezet.

UV-fénnyel történő besugárzással szintén lehetőségünk van a habzóképesség, illetve a hab stabilitásának kontrollálására, sőt a hab megszüntetésére is. Az irodalomban nemrégiben egy olyan emulziót írtak le, aminek stabilitása UV-fény segítségével befolyásolható [35]. Az emulzió olajat, tenzidet, valamint fényérzékeny polimert tartalmazott vizes fázisban. Emulziókat azokat a diszperziókat nevezzük, melyekben a folyadékpárok egymással nem, vagy csak korlátozottan elegyednek, bennük a másik cseppjei diszpergálva vannak. Ebben az esetben olyan tenzidet alkalmaztak, mely képes mind az olajcsepp vízben történő stabilizálására (direkt emulzió), mind a vízcseppek olajban történő stabilizálására (inverz emulzió). Ezen rendszereket vizsgálva megállapították, hogy a hab stabilitása hangolható

besugárzással. A hab előállítása után UV-fénnyel sugározták be, és vizsgálva a hab stabilitásának változását a besugárzás idejének függvényében a következő ábrán látható eredményt kapták.



8. ábra Habok fény hatására történő változása (a., és b., a besugárzás előtti állapotot, míg c., az UV-fény hatására bekövetkező változásokat mutatja)

Az ábra alsó sorában látható, hogy a habtérfogat 4 perc UV-besugárzás után jelentősen csökkent, amit az átlagos buborékméret növekedése is mutat. 7 perc elteltével a buborékok olyan monoréteget képeznek, mely nem borítja be teljesen az oldat felületét, 9 perc besugárzás után pedig a hab gyakorlatilag eltűnik. Következésképp megállapították, hogy a fénnel szabályozható a közvetlen emulzióval előállított hab stabilitása [38,39,40]. A folyamatban bekövetkező változások oka még nem teljesen tisztázott. Feltehetően az UV-besugárzás destabilizálta a direkt emulziót. Ez ahhoz vezet, hogy az olajcseppek egyesülnek, egyre nagyobbak lesznek. A felületen létrejön egy olajfázis, ami valószínűleg akadályozza a folyamatos habzást.

A stabil habok előállításának fontos része a polielektrolitok és tenzidek alkalmazása. Mint fent láthattuk, korábban próbáltak pl. zsírsavakat és tenzideket használni habok létrehozására. Mivel stabil habok előállításához stabil, kompakt adszorpciós réteg kialakítása szükséges, az ellentétesen töltött polielektrolit / tenzid rendszerek különösen alkalmasak nagy habzóképeségű stabil habok kialakítására, mert ezekben a rendszerekben az ellentétesen töltött komponensek erős

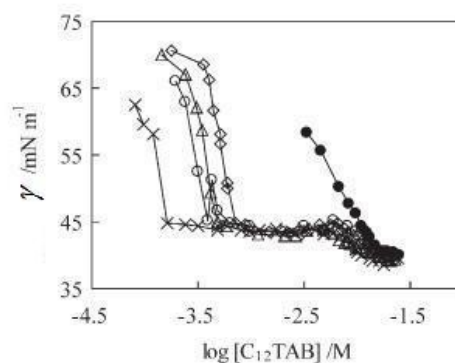
kölcsönhatása miatt, az adszorpciós hajtóerő rendkívül nagy. A keletkező habok stabilitását a kialakuló polielektrolit / tenzid adszorpciós réteg tulajdonságai határozzák meg, amikről a következő fejezetben esik szó [41,42,43, 44, 45].

1.3. POLIELEKTROLIT / TENZID ELEGYEK OLDAT / LEVEGŐ HATÁRFELÜLETI VISELKEDÉSE

A polielektrolit / tenzid rendszerekből képződő habok viselkedésének megértéséhez elengedhetetlen ezeknek a rendszereknek az oldat / levegő határfelületi viselkedésének megértése.

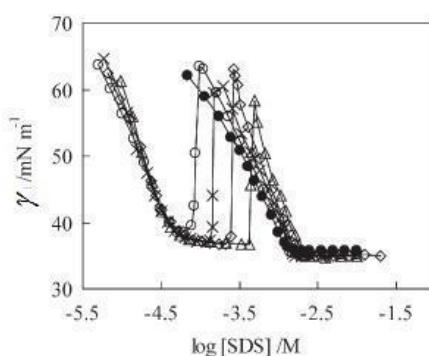
A polielektrolit / tenzid rendszerek oldat/levegő határfelületi tulajdonságának vizsgálatára számos példa található az irodalomban. Az elmúlt évtizedben egy oxfordi kutatócsoport végzett szisztematikus vizsgálatokat a polielektrolit / tenzid rendszerek oldat / levegő határfelületi tulajdonságainak leírására. Vizsgálataik során ezen rendszerek két csoportját különböztették meg [46].

Az 1-es típusú rendszerek viselkedését egy kationos tenzid ($C_{12}TAB$) / anionos polimer (NaPSS) keverékén vizsgálták. Ezeket a rendszereket onnan lehet felismerni, hogy konstans polimerkoncentráció mellett, a tenzidkoncentráció emelkedésével a felületi feszültség meredeken csökken, majd gyakorlatilag konstanssá válik. A felületi feszültség kismértékű változása ezt követően már csak a c_{mc} , a kritikus micellaképződési koncentráció környékén figyelhető meg, amit a 9. ábra szemléltet. Ezekben a rendszerekben azt tapasztalták, hogy a polielektrolit koncentrációjától függ, mekkora tenzid koncentrációnál játszódik le a felületi feszültség meredek csökkenése. A mérések azt mutatták, hogy minél nagyobb a polimer koncentrációja, annál nagyobb tenzidkoncentrációnál következik be ez a felületi feszültségesés. Neutron reflektivitás mérések azt mutatták, hogy a kezdeti szakaszban egy tenzidréttegnek megfelelő vastagságú adszorpciós réteg képződik [47]. Nagyobb tenzidkoncentráció esetén azonban olyan vastag rétegek képződnek, melyek nem írhatók le a homogén monoréteg modell segítségével, csak birétegek, trirétegek, esetleg multirétegek formájában.



9. ábra A felületi feszültség (γ) változása a tenzidkoncentráció logaritmusának függvényében

Azokat a rendszereket, melyek a tenzidkoncentrációtól függetlenül vékony monoréteg formájában adszorbeálódnak a levegő / víz határfelületen, 2-es típusú rendszereknek nevezzük. Egy tipikus képviselője ezeknek a rendszereknek az anionos nátrium dodecil-szulfát tenzid és kationos poli-dimetil-diallil-ammónium-klorid polimer (PDADMAC) NaCl só jelenlétében. Ezeknek a rendszereknek a viselkedését elsősorban felületi feszültség és neutronreflektometria alkalmazásával jellemezték. Utóbbi módszer lehetőséget adott az adszorpciós réteg összetételének meghatározására is. A 8. ábrán a PDADMAC / SDS rendszer felületi feszültség izotermái láthatók különböző polimer koncentrációknál.



10. ábra A felületi feszültség (γ) változása SDS koncentráció logaritmusának függvényében - különböző polielektrolit koncentrációknál

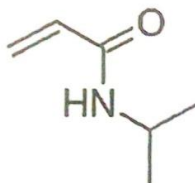
Amint az ábrán is látható ezen típusú rendszerek jellegzetessége, hogy egy csúcs jelenik meg a felületi feszültség izotermán, melynek pozíciója a polielektrolit

koncentrációjának függvénye. A c_{mc} ebben az esetben, a csúcs jobb oldali lábánál található. Ugyanakkor, az ilyen típusú rendszerek esetén a felületi feszültség kis tenzidkoncentrációknál megfigyelhető meredek csökkenése a polimer koncentrációtól független [46]. Másrészt a keletkező adszorpciós réteg a teljes tenzidkoncentráció tartományban leírható, egy vékony, homogén monoréteg formájában [48].

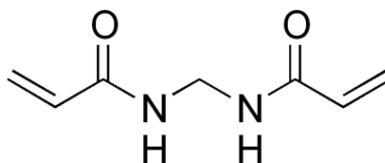
2. KÍSÉRLETI RÉSZ

2.1. A KÍSÉRLETEKHEZ FELHASZNÁLT ANYAGOK

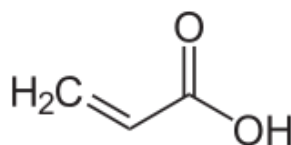
1. **N-izopropil-akrilamid**, rövidített nevén NIPAm, egy hőmérsékletérzékeny polimer monomerje, melynek szerkezeti képlete az alábbi ábrán látható.



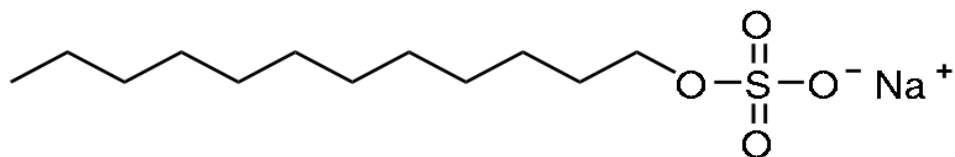
2. **N,N'-metilén-bisz-akrilamid**, melyet keresztkötő szerként alkalmaztam.



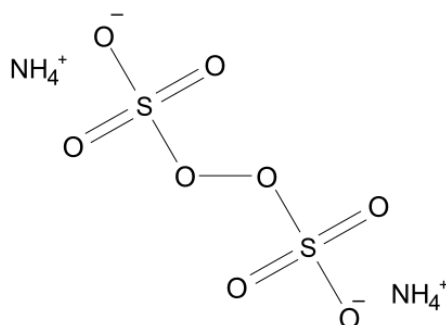
3. **Akrilsav**, egy telítetlen karbonsav, ecetsavra emlékeztető szúrós szagú, színtelen maró hatású folyadék, mely irritálja a bőrt. A műanyaggyártás fontos alapanyaga akrilnitril, az akrilamid és az akrilsav észterek formájában, mert igen hamar polimerizálódik állás közben.



4. **Nátrium dodecil-szulfát**, a tudományos kísérletekben legtöbbször használt anionos tenzid. A kísérleteink során az előállított mikrogélek stabilitását biztosítja.



- 5. Ammónium-persulfát,** vagy más néven ammónium peroxo-diszulfát. A peroxo-dikénsav színtelen kristályok formában megjelenő sója. Vízen jól oldódó, higroszkópos vegyület, valamint erős oxidálószer. A kísérleteink során iniciátorként használjuk.



2.2. MIKROGÉLEK ELŐÁLLÍTÁSA

A mikrogéleket precipitációs polimerizációval állítottam elő. A szintézis kezdetén a reaktor hőmérsékletét 80 °C-ra , a szételegyedési hőmérséklete fölé állítottam be, a keverőt pedig 2-es fokozaton működtettem. Közben, kb. egy órán át N₂ gázt buborékolattam az előzetesen beletöltött MilliQ vízbe oxigénmentesítés céljából. Erre azért van szükség, mert az oxigén gyökfogó, így zavarhatja az előállítást. A következő oldalon található táblázatban leírtaknak megfelelő mennyiségű NIPAm monomert és BIS keresztkötő szert kevés oxigénmentesített vízben feloldottam, majd egy órás N₂ gáz buborékolatása után a reakcióedénybe töltöttem és hozzáadtam 2 cm³ NaDS-t a reakcióelegyhez. A keverőt 4-es állásba kapcsoltam végül gyorsan az elegyhez adtam az iniciátort. Az elegyből kihúztam a N₂ gáz buborékolatásához használt tűt, de csak annyira, hogy a gáz áramlása a reakcióelegy felett megmaradjon. A szintézist ezután meghatározott ideig folytattam.

Több szintézist végeztem, melyek során az előállított mikrogélek közt volt olyan, melyben a keresztkötések sűrűsége 15, azaz minden 15. monomer a keresztkapcsoló, valamint olyan melyben ez az érték 70, illetve 30. Az 1. táblázatban látható, hogy az első két szintetizált anyag ugyanolyan, csupán a szintézis

időtartamában különböznek. Míg az első 2 órán keresztül szintetizálódott, addig a második esetben 8 órán át végeztem a szintézist.

Előállítottam olyan mikrogéleket is, melyek akrilsavat is tartalmaztak. Ebben az esetben az akrilsav adagolása is az iniciátor hozzáadása előtt történt. Az akrilsavtartalom ez esetben 10 mol%.

1. táblázat A kísérletek során felhasznált anyagok mennyisége

p(NiPAAm)-szintézis, melyben a keresztkötések sűrűsége 15		
Anyag	Bemért mennyiség /g	Koncentráció / mM
NIPAM	2,733	121
BIS	0,250	8,1
NaDS	0,194 (10 ml-ben, amiből 2 ml-t használtam)	0,67
APS	0,149 (5 ml-ben, amiből 2 ml-t használtam)	0,9
p(NIPAAm)-szintézis, melyben a keresztkötések sűrűsége 15		
Anyag	Bemért mennyiség /g	Koncentráció / mM
NIPAM	2,768	122
BIS	0,250	8,1
NaDS	0,190 (10 ml-ben, amiből 2 ml-t használtam)	0,66
APS	0,140 (5 ml-ben, amiből 2 ml-t használtam)	0,85
p(NIPAAm)-szintézis, melyben a keresztkötések sűrűsége 70		
Anyag	Bemért mennyiség /g	Koncentráció / mM
NIPAM	2,902	128
BIS	0,056	1,8
NaDS	0,190 (10 ml-ben, amiből 2 ml-t használtam)	0,66
APS	0,140 (5 ml-ben, amiből 2 ml-t használtam)	0,85

2. táblázat A kísérletek során felhasznált anyagok mennyisége (folytatás)

p(NiPAAm-co-10%AAc)-szintézis, melyben a keresztkötések sűrűsége 30		
Anyag	Bemért mennyiség /g	Koncentráció / mM
NIPAM	1,765	78
BIS	0,093	3
NaDS	0,187 (10 ml-ben, amiből 2 ml-t használtam)	0,65
APS	0,199 (5 ml-ben, amiből 2 ml-t használtam)	1,2
AAc	0,199 (9 ml-ben, amiből 6 ml-t használtam)	9

Az általam előállított anyagokon kívül vizsgáltam mag/héj szerkezetű mikrogéleket is, melyeket a tanszéken dolgozó Kardos Attila állított elő. Korábban az ilyen szerkezetű részecskék előállítását úgy végezték, hogy először magát a p(NIPAAm-co-AAc) mikrogéleket állították elő, megtisztították, majd a monomerekkel és NaDS-sel együtt a reakcióelegyhez adagolták. Attila ezzel szemben egy lépésben állította elő ezeket a géleket, mellyel jelentősen leredukálta a szintézis idejét, ugyanis ekkor a p(NIPAAm) mag mikrogél részecskéket nem kellett külön megtisztítani.

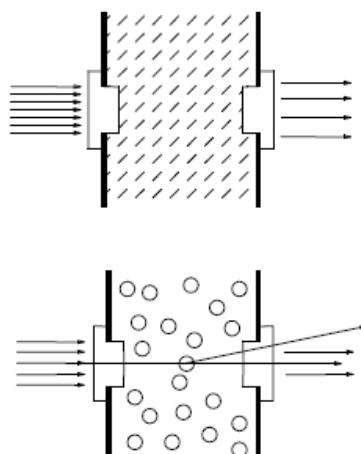
A gélek közül az egyik olyan héjjal rendelkezik, melyben az akrilsavtartalom 100%, míg a másik vizsgált gél héja csak 10% akrilsavat tartalmaz. Az általam előállított mikrogélben az akrilsav-tartalom szintén 10%, ám ez abban különbözik az előbb említettől, hogy az akrilsav a gélben homogénen van elosztatva és nem mag / héj szerkezetű.

A szintézist követően a mikrogélek tisztítását VIVA FLOW típusú 100 kDa pórusméretű poli-etilén-szulfonát szűrőmembrán segítségével végeztem. Ehhez a szintézis elegyet olyan mértékben hígítottam, hogy az ultraszűrés után kapott tömény minták viszkozitása elegendően kicsi maradjon. Az ultraszűrés után kapott minták koncentrációja a 2. táblázatban lett összefoglalva. Az ultraszűréshez 100 cm³ mintát használtam, amit fél literre hígítottam, majd az ultraszűrés során újra 100 cm³-re töményítettem. Az ultraszűrést addig ismételtam, amíg a szűrletben spektrofotometriásan szerves komponensek már nem voltak kimutathatók. Átlagosan ehhez 10-12 ultraszűrésre volt szükség mintánként.

2.3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

2.3.1. TURBIDIMETRIA

A turbiditás az a jelenség, melyben egy fénysugár meghatározott része eltérül, intenzitása csökken egy folyékony közegen való áthaladás után, az abban jelenlévő fel nem oldódott részecskéken történő szóródása miatt. Mivel a fény szóródása a közegen található részecskéken (így az áthaladó nyáláb intenzitásának csökkenése is) elsősorban a részecskék méretétől, valamint a részecske és közeg törésmutató különbségétől (kontraszt) függ, a turbiditásmérések a mikrogélek kollapszusának és aggregációjának gyors és egyszerű jellemzésére használhatók. Méréseimet Perkin Elmer Lambda 2 típusú spektrofotométer segítségével végeztem el, 400 nm hullámhosszon.



11. ábra A felső ábrán az abszorbancia jelensége, míg az alsón a kolloid rendszerben végbemenő folyamat látható, melynek során a kolloid részecskén szóródik a fény.

A kísérlet során 250 ppm-es polimermintákat használtam, melyeket előzőleg, meghatározott koncentrációjú CTAB, kationos tenziddel kevertem össze. A turbiditás méréseket 25°C-on, a keverés után egy perccel és fél órával végeztem el. Egy másik mintát a keverés után 40°C-os vízfürdőbe helyeztem és ezen a hőmérsékleten is megmértem a turbiditást 30 perc termosztálás után.

2.3.2. ELEKTROFORETIKUS MOBILITÁS MÉRÉSE

Az elektroforetikus mobilitás vagy mozgékonyság az egységnyi elektromos térerősségre vonatkoztatott sebességet jelenti:

$$u_{\zeta} = \frac{v_E}{E}$$

ahol u_{ζ} : az elektroforetikus mobilitás, v_E : a sebesség és E : a térerősség

A részecskék mobilitása a Doppler-effektus alapján határozható meg. Ehhez két koherens lézernyaláb szükséges, melyek közül az egyik a referencia nyaláb, melyet a mintatartó cella körül vezetnek el, míg a másik áthalad a részecskéket tartalmazó, mérendő rendszeren. Ez utóbbi a szóródó nyaláb, melynek frekvenciája a referencia fénynyaláb frekvenciájához képest eltolódik. E két fénynyaláb frekvenciájának különbségéből a részecskék sebessége meghatározható.

A tömör, merev és gömb alakú részecskék elektroforetikus mobilitása és elektrokinetikai potenciálja közötti összefüggést az alábbi egyenlet írja le:

$$u_{\zeta} = \frac{\zeta \varepsilon_r \varepsilon_0}{1,5\eta} f(\kappa a)$$

ahol ζ : az elektrokinetikai potenciál, ε_r : a közeg relatív permittivitása, ε_0 : a vákuum permittivitása, η : a közeg viszkozitása, κ : a Debye-Hückel paraméter, a : a részecske sugara, $f(\kappa a)$: pedig egy korrekciós faktor, ami a közeg ionerősségétől és a részecskék méretétől függ. Az egyenlet a Henry-egyenlet, ez azonban csak kis elektrokinetikai potenciálok esetén, és számos egyéb egyszerűsítés mellett érvényes.

A méréseim során a mikrogél részecskék mobilitásának vizsgálata céljából Malvern Zetasizer NanoZ készüléket használtam és a méréseket 25°C-on, valamint 40°C-on végeztem.

2.3.3. SZÁRAZANYAG-TARTALOM MEGHATÁROZÁS

Mivel célom azonos polimerkoncentrációjú rendszerek vizsgálata volt, ezért szükségessé vált az oldatok szárazanyagtartalmának meghatározása. Ez úgy történt, hogy ismert mennyiségű ultraszűrt minta tömegét előzőleg lemerít petricsészebe tettem és az együttes tömeg lemérése után vízfürdőn bepároltam. Ezután az edényt a mintával együtt 105°C-os szárítószekrénybe tettem 1 órára, majd 20 perces exikkátorban történő állás után lemértem a tömegét. Közben figyeltem rá, hogy pusztán kézzel ne érjek az edényhez, ugyanis ez a tömegmérésnél nagy pontatlanságot eredményezett volna. Analitikai mérlegen történő lemérés után tömegállandóságig ismételtam a szárítást.

Az alábbi képlet segítségével kiszámítható a minták szárazanyag-tartalma:

$$\frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100 = \text{szárazanyag - tartalom \%}$$

ahol m_0 a petricsésze tömege, m_1 a petricsésze és a meghatározandó anyag együttes tömege a bepárlás előtt, valamint m_2 a petricsésze és a meghatározandó anyag együttes tömege szárítás után.

Ennek alapján a kapott eredményeket a következő táblázat foglalja össze.

3. táblázat A minták koncentrációja

Minta	Koncentráció (w/w%)
<i>p(NIPAAm) (XL=15, 2 órás szintézis)</i>	0,23
<i>p(NIPAAm) (XL=15, 8 órás szintézis)</i>	0,15
<i>p(NIPAAm) (XL=70)</i>	0,23
<i>p(NIPAAm)-co-10%AAc</i>	0,08
<i>p(NIPAAm)-shell-p(NIPAAm)-10%AAc</i>	0,04
<i>p(NIPAAm)-shell-AAc</i>	0,03

3. MÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKEELÉSÜK

Intelligens habok előállításához olyan stabilizátor szükséges, mely képes megakadályozni a hablamellák elvékonyodását és elszakadását meghatározott körülmények között. Amennyiben a külső körülmények (pl. hőmérséklet, ionerősség, pH) megváltoztatásával a stabilizátorok eltávolíthatók a lamellák felszínéről és ezáltal lehetővé teszik a hab kollapszusát, akkor intelligens habhoz juthatunk.

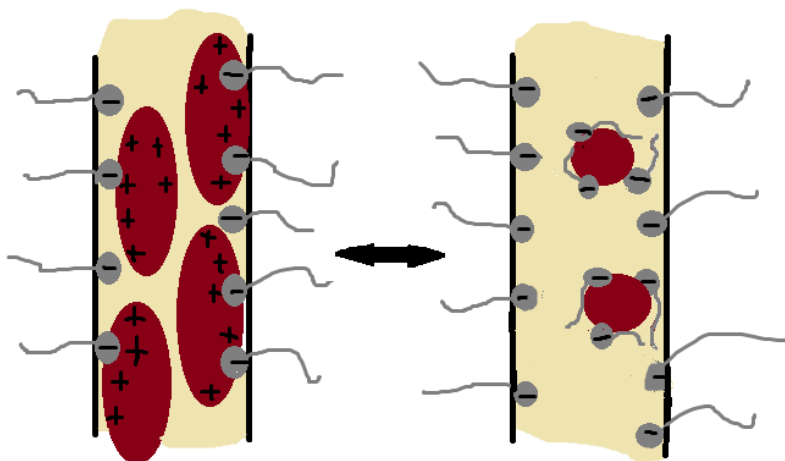
Az irodalom alapján a hidrofób részecskék és a polimerek képesek habok stabilizálására, mert akadályozzák a film elvékonyodását. Ugyanakkor, ahhoz, hogy a rendszer habképző képessége nagy legyen, az is szükséges, hogy a stabilizátor elegendően nagy koncentrációban legyen jelen ahhoz, hogy a hab kollapszusa előtt a felszínre jusson és stabil hablamellákat alakítson ki. Elvileg a pNIPAm mikrogél részecskék ideális jelöltek lehetnek az intelligens habok létrehozására, mivel a hőmérséklet változtatásával a részecskék hidrofíli/hidrofób jellege jelentősen változik. Míg a mikrogél részecskék a kollapszus hőmérséklet alatt duzzadt, így hidrofíli állapotban vannak, addig a kollapszus hőmérséklet felett elvesztik víztartalmukat és hidrofóbabbá válnak. Így elvileg az várható, hogy magas hőmérsékleten stabil hab képződik a pNIPAm mikrogélek jelenlétében, míg a kollapszus hőmérséklet alatt a mikrogél részecskék hidrofíllé válnak, ami a hab instabillá válásához vezet a mikrogél részecskék deszorpciója miatt. Ugyanakkor az irodalomban közölt vizsgálatok, melyek a pNIPAm alapú intelligens habok létrehozására irányultak, sikertelennek bizonyultak.

A pNIPAm géleken végzett nedvesedés vizsgálatok azt mutatták, hogy a kollapszált gél is megőrzi hidrofíli jellegét, ami azt jelenti, hogy a kollapszált mikrogél részecskék nem igazán alkalmasak a hab stabilizálására magasabb hőmérsékleten sem.

A mikrogél részecskék nagy mérete miatt ($M \sim 10^8 - 10^9$ g/mol), egyrészt a részecskék koncentrációja, másrészt a részecskék diffúziós állandója is nagyon kicsi ezekben a rendszerekben. Ez azt eredményezi, hogy a részecskék transzportja a hab lamellák felszínére túl lassú a hab stabilitásának biztosításához.

Ahhoz, hogy mikrogélek segítségével intelligens habokat tudjunk létrehozni a fent felsorolt két probléma megoldása szükséges. Ennek egy lehetősége, ha kihasználjuk a mikrogél/tenzid kölcsönhatást, ezáltal tenzidek és mikrogél részecskék

szinergikus adszorpcióját tudjuk előidézni, illetve a környezeti paraméterek változtatásával megszüntetni egy rendszerben. A tenzid szerepe az, hogy ha elegendően nagy koncentrációban van jelen a rendszerben, akkor gyorsan a hablamellák felszínére juthat, ezzel biztosítva a rendszer nagy habzókéességét. Ugyanakkor a hab stabilitását az adszorpciós rétegben kötődő mikrogél részecskék biztosítanák, megakadályozva a hablamellák elvékonyodását (ld. 12. ábra).



12. ábra A mikrogél részecskék kötődésének hatása a habok stabilitására

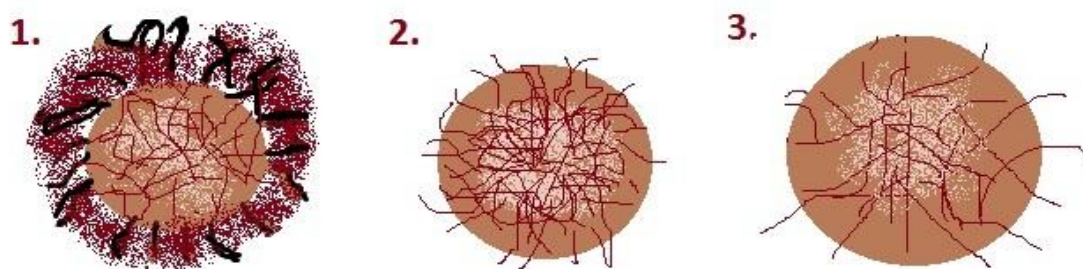
Az ellentétesen töltött polielektrolit / tenzid rendszerek oldat / levegő határfelületi vizsgálata azt mutatta, hogy megfelelő körülmények között a két komponens szinergikus adszorpciója figyelhető meg. Az irodalmi vizsgálatok azt mutatták, hogy a szinergikus adszorpció feltétele, hogy a polimer feleslegében (a sztöchiometrikus komplexek kialakulásához szükséges tenzid-koncentrációnál kevesebb tenzid jelenlétében), kolloid szempontból stabil komplexek keletkezzenek. Amennyiben a polielektrolit / tenzid komplexek elvesztik kolloid stabilitásukat, illetve a keletkező polimer / tenzid komplex áttöltődik, a határréteg elszegényedik a polimerben, ami a felületi elaszticitás és a habzókéesség jelentős csökkenéséhez vezet. Ez azt jelenti, hogy ha sikerül olyan mikrogél részecskéket előállítanunk, melyeknél alacsony hőmérsékleten (vagy pH-n) egy adott tenzidkoncentrációnál, még nem alakul ki a sztöchiometrikus komplex, viszont magas hőmérsékleten (pH-n) már megtörtént ezeknek a komplexeknek a kialakulása, akkor az ilyen rendszerek várhatóan alkalmasak intelligens habok előállítására.

Az általam végzett munka célja az volt, hogy számos különböző típusú pNIPAm mikrogél részecskét állítsak elő annak érdekében, hogy vizsgálni lehessen a részecskék töltésének, illetve belső szerkezetének hatását a mikrogél-tenzid kölcsönhatásra és a mikrogél / tenzid rendszerek habzására. Bár feladatom elsősorban a mikrogél részecskék szintézise és tisztítása volt, a mikrogél-tenzid kölcsönhatás gyors előzetes vizsgálatára turbiditás és elektroforetikus mobilitás méréseket is végeztem.

3.1. AZ ELŐÁLLÍTOTT RENDSZEREK STABILITÁSÁNAK VIZSGÁLATA

Mivel várhatóan a mikrogél részecskék töltése, a töltött csoportok eloszlása, és a részecskék deformálhatósága (átlagos keresztkötés-sűrűsége) egyaránt jelentősen befolyásolja a mikrogél / tenzid kölcsönhatást, mind a tömbfázisban, mind a határfelületen, ezért olyan mikrogél részecskéket állítottam elő, melyekben ezeket a tulajdonságokat szisztematikusan változtattam. Az előállított mikrogél részecskék első csoportjában azok a részecskék tartoztak, melyek töltése csak az iniciátor molekulából származik. Ezen részecskék esetén a részecske átlagos keresztkötés-sűrűségét változtattam annak érdekében, hogy vizsgálni lehessen a részecskék rugalmasságának a hatását a határfelületi tulajdonságokra. Kétféle részecskét állítottam elő: egyrészt nagyon nagymértékben keresztkötött ($X=15$), így kismértékben deformálható részecskéket, másrészt kismértékben keresztkötött ($X=70$), így könnyen deformálható mikrogél részecskéket készítettem. Az előállított mikrogél részecskék másik nagy csoportját azok a mikrogélek alkották, melyekbe NIPAm és BA monomerek mellett, akrilsavat is kopolimerizáltam, a részecske össztöltésének növelése érdekében. Utóbbiak esetében meghatározó volt, hogy a töltés hol helyezkedik el a részecskéken belül. Ebben az esetben három részecsketípust vizsgáltam. Az első részecske típus esetén az akrilsav homogénen oszlik el a mikrogél részecskén belül és a részecskét alkotó monomerek 10%-a akrilsav. A második részecske típus esetén a részecske egy töltetlen pNIPAm magot és egy 10% akrilsav tartalmú keresztkötött, külső héjat tartalmaz. Ennek az a jelentősége, hogy ezeknek a részecskéknek a kollapszusa két lépésben játszódik le a töltetlen magnak és a töltött héjnak köszönhetően. Ennek

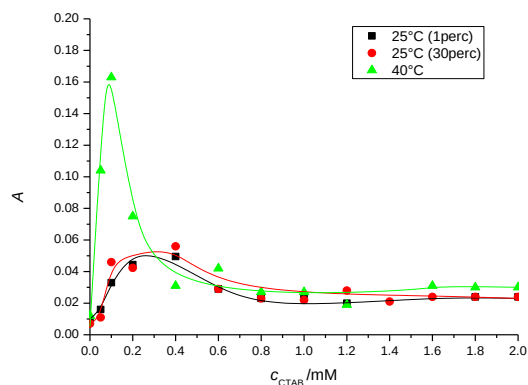
következtében a töltetlen magra jellemző kollapszus hőmérséklet fölött, de a héj kollapszus hőmérsékleténél kisebb hőmérsékleten a mag kollapszusa miatt jelentősen csökken a részecske deformálhatósága. Ugyanakkor a külső héj megőrzi duzzadt, hidrofil jellegét, ami várhatóan segíti a felületi komplexek kialakulását. A harmadik részecske típus szintén töltetlen pNIPAm maggal rendelkezik, viszont ebben az esetben a héj tiszta poliakrilsav láncokból áll. A keresztkötés sűrűsége mindhárom esetben 30, vagyis minden 30. monomer a keresztkötő bisz-akrilamid. Ez alól csak a harmadik részecske típus kivétel, ami keresztkötésmentes poliakrilsav héjjal rendelkezik.



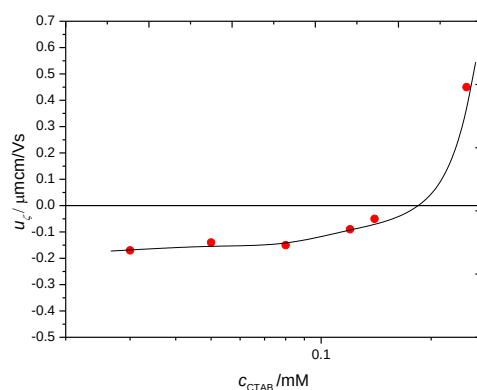
13. ábra A vizsgált mikrogélek felépítése (1. mag/héj szerkezet, 2. és 3. 15-ös ill. 70-es keresztkötés sűrűségű részecske)

Az előállított rendszerek tisztítása után megvizsgáltam a mikrogél / CTAB rendszer fázistulajdonságait a tenzid koncentrációjának a függvényében. A méréseket állandó mikrogél koncentráció (250 ppm) mellett végeztem. A fázistulajdonságok vizsgálatára turbiditás méréseket végeztem. A turbiditásmérés azért alkalmazható kiválóan ezen rendszerek vizsgálatára, mert a fény szóródása a közegben található részecskéken elsősorban a részecskék méretétől, valamint a részecske és közeg törésmutató különbségétől (kontraszt) függ. Így a turbiditás mérések alapján lehetőség nyílik a mikrogélek kollapszusának és aggregációjának egyszerű és gyors kvalitatív jellemzésére. A turbiditás növekedését akár a részecskék zsugorodása (az optikai kontraszt növekedése), akár a részecskék aggregálódása (szórócentrumok méretének növekedése) kiválthatja. Ha a turbiditás időben nem változik, akkor a rendszer stabilnak mondható, viszont ha a rendszerben a részecskék lassú aggregációja játszódik le, akkor az először a turbiditás növekedését idézi elő, majd az aggregátumok kiülepedésének következtében a turbiditás csökkenése figyelhető meg.

A turbiditásméréseket az akrilsavtartalmú mikrogéleket tartalmazó rendszereken végeztem el. A 14. ábrán a homogéneen elosztatott 10% akrilsavat tartalmazó rendszeren végzett vizsgálatok eredményei láthatók 25°C-on és 40°C-on.



14. ábra p(NiPAAm)-co-10% AAc rendszer turbiditásgrafikonja CTAB tenzid koncentrációjának függvényében

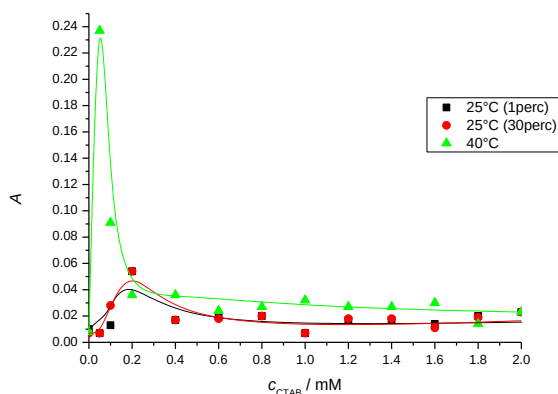


15. ábra p(NiPAAm)-co-10% AAc rendszer mobilitásgrafikonja 25°C-on

A felső ábrán látható, hogy ha a rendszer ionerőssége kicsi, akkor 25°C-on a tenzidkoncentráció függvényében először növekszik a rendszer turbiditása, majd egy maximum elérése után csökken és konstanssá válik. Ennek alapján megállapítható, hogy a tenzid kötődése már a legkisebb vizsgált tenzidkoncentrációnál megkezdődött. A mikrogéllal ellentétesen töltött tenzidmolekulák kötődése következtében a mikrogél töltéssűrűsége csökken, ami a részecske duzzadásának csökkenését, így a részecskék törésmutatójának növekedése révén a rendszer turbiditásának a növekedését idézi elő. A tenzid koncentrációjának növekedésével a turbiditás egy maximumon halad át, ami arra utal, hogy a mikrogél részecskék újra duzzadnak a nagyobb

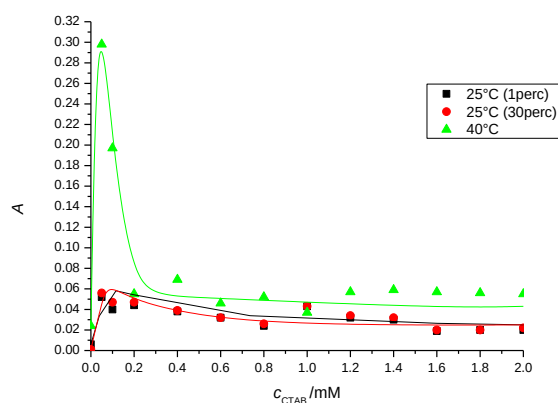
tenzidkoncentráció tartományban. Ez úgy értelmezhető, ha feltételezzük, hogy a turbiditás maximuma a semleges komplexek képződésének felel meg és a tenzidkoncentráció növekedésével a kötés tovább folytatódik a gélrészecske belsejében, ami a térháló feltöltődéséhez és így újra duzzadásához vezet. Ennek ellenőrzésére elektroforetikus mobilitás méréseket végeztem (15. ábra), melyek azt mutatják, hogy a mikrogél / tenzid komplexek áttöltődésére valóban a turbiditás maximum környékén kerül sor. Mivel a mintákra mért turbiditások az idő függvényében nem változnak ez azt jelent, hogy a keletkezett mikrogél / tenzid komplexek stabilak a teljes tenzidkoncentráció tartományban.

A 40°C-on mért turbiditás görbe alakja a 25°C-on mért görbére hasonlít. Ugyanakkor a görbe maximuma jóval kisebb tenzid koncentrációnál figyelhető meg a rendszerben, és a rendszer turbiditása is sokkal nagyobb a maximumban. Ugyanakkor a maximum után kialakuló konstans turbiditás érték megegyezik a 25°C-on mért értékkel. A maximum kisebb tenzidkoncentrációkhoz tolódásának a magyarázata, hogy a kollapszus hőmérséklet felett a tenzid kötés során extra hajtó erőt biztosít a polimer térháló kollapszusát kísérő szabadenergia változás. A turbiditás maximum jelentős növekedését, egyrészt a kialakuló semleges mikrogél / tenzid komplexek kollapszusa magyarázza, másrészt a kollapszált semleges részecskék lassú aggregációja, ami hosszútávon a részecskék kiülepedéséhez vezet. A nagy tenzidkoncentrációnál észlelt kicsi turbiditás értékek a mikrogél részecskék visszaduzzadásával magyarázhatók, ami tenzidnek a mikrogél részecskékben lejátszódó kooperatív (tenzidaggregátumok formájában bekövetkező) kötődésével magyarázható.



16. ábra p(NiPAAm)-shell-(p(NiPAAm)-co-10% AA) rendszer turbiditásgrafikonja a CTAB tenzid koncentrációjának függvényében

10% akrilsav-tartalmú héjjal rendelkező részecskék esetén, a rendszer vizsgálatakor az előzőekhez hasonló turbiditásgörbét kaptunk, mint ahogy azt a 16. ábra is mutatja. Ez arra utal, hogy ennek a rendszernek a viselkedését jellemzően a töltött héj határozza meg.



17. ábra p(NiPAAm)-shell-100% AAc rendszer turbiditásgrafikonja a CTAB tenzid koncentrációjának függvényében

Azokban a rendszerekben, melyekben a mikrogél részecskék 100% akrilsavtartalmú héjjal rendelkeznek, a korábban észlelt turbiditás maximum helyett a turbiditás érték hirtelen növekedése és konstanssá válása észlelhető, 25°C-on. Ugyanakkor néhány nap állás után csapadékképződést lehetett észlelni a 0,4 mM CTAB-t tartalmazó rendszerben. Ez arra vall, hogy az komponensek összekeverésekor a nagy töltéssűrűségű akrilsav-héj kollapszál a tenzid kötődésének következtében, ugyanakkor akár az akrilsav, akár a tenzid kis feleslege stabilizálni tudja a keletkező komplexeket. Állás közben viszont lassú átrendeződés játszódhat le a komplexen belül, ami közel sztöchiometrikus komplexek keletkezése esetén lassú csapadékképződéshez vezet. 40°C-on már igen kis tenzidkoncentráció esetén turbiddá válik rendszer, ami a mag kollapszusával magyarázható. Másrészt a tenzid koncentráció emelkedésével 40°C-on is jelentősen csökken a turbiditás, ami valószínűleg a tenzidnek a semleges pNIPAm magon bekövetkező kooperatív kötődésével magyarázható. Ennek bizonyítására azonban a tenzid kötési izotermájának meghatározása lenne szükséges, amire a rendelkezésemre álló időben nem volt lehetőség.

A mérésekből látható, hogy akad egy olyan tenzidkoncentráció tartomány, ahol 25°C-on még stabil a rendszer, viszont 40°C-on már turbiddá válik. Úgy gondoljuk, hogy ez a koncentrációtartomány alkalmas lehet intelligens (hőmérséklet érzékeny) habok létrehozására.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az utóbbi évtizedben nagy figyelem fordult az intelligens anyagok felé, hiszen egyedülálló tulajdonságaik számos területen lehetővé teszik alkalmazásukat. Az intelligens anyagok egyik fajtája az intelligens habok. Ezek olyan rendszerek, melyeknek a habzóképesége és habstabilitása szabályozható a külső körülmények változtatásával. Munkám célja különböző töltésű, szerkezetű és deformálhatóságú mikrogélek előállítása volt, hogy segítségükkel vizsgálni tudjuk ezeknek a paramétereknek a habstabilitásra kifejtett hatását.

Annak eldöntésére, hogy az intelligens mikrogélek alkalmasak-e stabil habok előállítására, meg kellett vizsgálnunk a gélrészecskék tömbfázisbeli viselkedését ellentétesen töltött tenzidek jelenlétében. E célból különböző szerkezetű, keresztkötöttségű és töltéseloszlású mikrogéleket állítottam elő. A minták tisztítása után megvizsgáltam a mikrogélek és ellentétesen töltött tenzidek tömbfázisbeli kölcsönhatását és a keletkező komplexek stabilitását. Vizsgálataimhoz turbidimetria és elektroforetikus mozgékonyág méréseket használtam. A méréseket különböző hőmérsékleteken, a tenzid koncentrációjának függvényében végeztem.

Az előzetes mérésekből arra következtettünk, hogy feltehetően van egy olyan tenzidkoncentráció tartomány, ami alkalmas lehet intelligens habok előállítására, viszont ennek bizonyításához további vizsgálatokra van szükség, melyekre a közeljövőben kerül sor.

SUMMARY

In the last decades significant research efforts has been made for the development of various soft, responsive materials, which are promising candidates in many fields of application from controlled drug delivery and release systems to oil production. One of the less developed fields of responsive materials is the investigation of smart foams. In these systems the fomability and the stability of the foams could be tuned in the function of external parameters like the pH or the temperature of the system.

The main objective of my work was to produce a pool of charged microgels with different structures that could be used to investigate how the microgel charge density and the internal distribution of charges, as well as the elasticity of the individual microgel particles affect the foamability and foam stability of the microgels in the presence of varying amount of oppositely charged surfactants. To perform a quick qualitative characterization of the mixtures of acrylic acid containing mictrogels and the oppositely charged surfactant (cetyltrimethylammonium-bromide) turbidity measurements were performed in the function of the surfactant concentration both at room temperature and above the LCST of the pNIPAm (at 40°C). These preliminary measurements confirmed that there is a surfactant concentration range where the formation of responsive foams could be expected. Investigations in this direction are currently in progress.

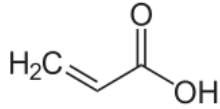
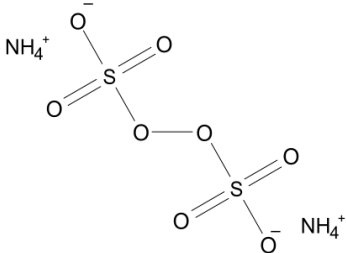
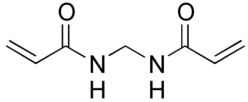
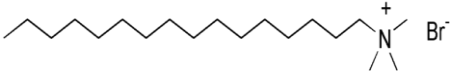
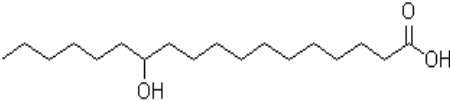
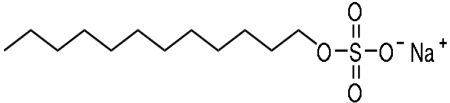
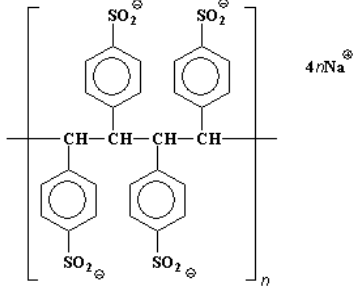
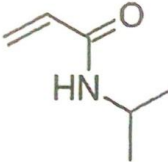
IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Zrínyi Miklós: A 21. század anyagai: az intelligens anyagok, Mindentudás egyeteme, 16. előadás 2003. január 20.
- [2] Dai, L.; Li, W.; Hou, X.; *Coll. and Surf. A: Physchem. and Eng. Asp.*, **1997**, *125*, 27–32.
- [3] Zrínyi M. *Magyar Tudomány* **1999**, *6*, 697.
- [4] Pelton, R. *Adv. Colloid. Interface Sci.* **2000**, *85*, 1-33.
- [5] Zhang, J.; Pelton R. *Colloids Surf.* **1998**
- [6] Zhao B.; Moore S. J. *Langmuir*, **2001**, *17*, 4758–4763.
- [7] Shome A.; Debnath S.; Kumar D. P. *Langmuir*, **2008**, *24*, 4280–4288.
- [8] Debord S. B.; Lyon A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2927-2932.
- [9] Tanaka, T.; Fillmore, D. J. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 1214-1218.
- [10] Saunders, B. R. *Langmuir*, **2004**, *20*, 3925–3932.
- [11] Takey, J. G. et al. *Macromolecules*, **1994**, *27*, 6163-6166.
- [12] Zhou, G.; Veron, L.; Elaissari, A.; Delair, T.; Pichot, C. *Polym. Int.*, **2004**, *53*, 603.
- [13] Huang, X.; Lowe, T. L. *Biomacromolecules*, **2005**, *6*, 2131-2139.
- [14] Martinez-Rubio, M. I.; Ireland, T. G.; Fern, G. R.; Silver, J.; Snowde, M. J. *Langmuir*, **2001**, *17*, 7145–7149.
- [15] Feil, H.; Bae Y. H.; Kim, S. W. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5528–5530.
- [16] Jeong, B.; Kim S. W.; Bae, J. H.; *Elsevier*, **2002**, *54*, 37-51.
- [17] Zhang, J.; Pelton, R. *Langmuir*, **1996**, *12*, 2611.
- [18] Zhang, J.; Pelton, R. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 2137.
- [19] Dong, L. C.; Hoffman A. S. *J. Controlled Release* **1986** *4*, 223.
- [20] Dong, L. C.; Hoffman A. S. *J. Controlled Release* **1990**, *13*, 21.
- [21] H.G. Schild, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 3.
- [22] McPhee, W.; Tam, K.C.; Pelton, R. *J. Coll. Int. Sci.* **1993**, *156*, 24.
- [23] Zhang, J.; Pelton, R. *Langmuir*, **1996**, *12*, 1611-1612.
- [24] Wu, C.; Zhou, S. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 574.
- [25] Jones, C. D.; Lyon, L. A. *Langmuir*, **2003**, *19*, 4544-4547.
- [26] Pelton, R. H.; Chibante, P. *Colloids Surf.* **1986**, *20*, 247.

- [27] Wu, X.; Pelton R. H.; Hamielec, A.E.; Woods, D.R.; McPhee, W. *Colloid Polym. Sci.* **1994**, *272*, 467.
- [28] Bergbreiter, D.E.; Case, L. B.; Liu, Y. S.; Caraway J.W. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 6053–6062.
- [29] Shirtcliffe, N.J.; McHale, G.; Newton, M.I.; Perry, C.C. *Langmuir*, **2003**, *19*, 5626-5631.
- [30] Carn, F.; Saadaoui, H.; Masse, P.; Ravaine, S.; Julian-Lopez, B.; Sanchez, C.; Deleuze, H.; Talham, D.R.; Backov, R. *Langmuir*, **2006**, *23*, 5469-5475.
- [31] Guillermic, R.M.; Salonen, A.; Emile, J.; Saint-Jalmes, A. *Soft Matter*, **2009**, *5*, 4975-4982.
- [32] Alargova, R.G.; Warhadande, D.S.; Paunov, V.N.; Velez, O.D. *Langmuir*, **2004**, *20*, 10371-10374.
- [33] Dickinson, E. *Soft Matter*, **2008**, *4*, 932-942.
- [34] Binks, B.P.; Murakami, R.; Armes, S.P.; Fujii, S.; Schmid, A. *Langmuir*, **2007**, *23*, 8691-8694.
- [35] Salonen, A.; Langevin, D.; Perrin, P. *Soft Matter*, **2010**, *6*, 5308-5311.
- [36] Fameau, A.L.; Sant-Jalmes, A.; Cousin, F.; Houssou, B.H.; Novales, B.; Navailles, L.; Nallet, F.; Gaillard, C.; Boué, F.; Bouliez, J.P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 8264-8269.
- [37] Zhao, B.; Moore, S. J. *Langmuir*, **2001**, *17*, 4758–4763.
- [38] Denkov, N.D. *Langmuir*, **2004**, *20*, 9463-9505.
- [39] Khoukh, S.; Tribet, C.; Perrin, P. *Colloids Surf.*, **2006**, *288*, 121-130.
- [40] Khoukh, S.; Oda, R.; Labrot, T.; Perrin, P.; Tribet, C. *Langmuir*, **2007**, *23*, 94-104.
- [41] Kolaric, B.; Jaeger, W.; Hedicke, G.; von Klitzing, R. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 8152-8157.
- [42] Chakraborty, T.; Chakraborty, I.; Ghosh, S. *Langmuir*, **2006**, *22*, 9905-9913.
- [43] Lynch, I.; Piculell, L. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 864-870.
- [44] Monteux, C.; Williams, C.E.; Meunier, J.; Anthony, O.; Bergeron, V. *Langmuir*, **2004**, *20*, 57-63.
- [45] Stubenrauch, C.; Albouy, P.A.; von Klitzing, R.; Langevin, D. . *Langmuir*, **2000**, *16*, 3206-3213.

- [46] Taylor, D.J.F.; Thomas R.K.; Penfold J. *Adv. Coll. Int. Sci.*, **2007** 132, 69-110. .
- [47] Taylor D.J.F.; Thomas R.K.; Penfold J. *Langmuir* **2002**, 18, 9783–9791.
- [48] Goddard E.D.; Hannan R.B. *JAOCs*, **1994**, 71, 1-16.
- [49] Guillermic et al. 25th ECIS, H104-12:00, Berlin, 2011
- [50] Pelton, R. J. *Coll. Int. Sci.*, **2010**, 348, 676-674.

FÜGGELÉK

Rövidítés	Anyag neve	Szerkezeti képlet
AAc	Akrilsav	
APS	Ammónium-perszulfát	
BIS	N,N'-metilén-bisz-akrilamid	
CTAB	cetil-trimetil-ammónium-bromid	
12-HSA	12-hidroxi-sztearinsav	
NaDS	Nátrium-dodecilszulfát	
NAPSS	nátrium-polisztirén-szulfonát	
NiPAAm	N-izopropil-akrilamid	
PDMDAAC	poli-dimetil-diallil-ammónium-klorid	