ZÁRÓJELENTÉS

a K-81592 azonosítószámú,

AMFIFIL POLIMER KOTÉRHÁLÓK, MINT ÚJ NANOHIBRID ANYAGOK

TEMPLÁTJAI ÉS KOMPONENSEI

című OTKA pályázat kutatási eredményeiről

Témavezető: Iván Béla

Polimer Kémiai Kutatócsoport

MTA Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet 1117 Budapest, Magyar tudósok krt. 2.

1. Bevezetés

A kovalens kötéssel összekapcsolt, hidrofil és hidrofób polimer láncokból álló amfifil kotérhálók és géljeik iránt jelentősen megnőtt az érdeklődés világszerte az utóbbi években (lásd pl. az 1-27 referenciákat). Ennek elsősorban az az oka, hogy az egymással nem elegyedő, eltérő filicitású makromolekulákból felépülő kotérhálókban nincs meg a lehetőség a makroszkópikus fázisszétválásra, így ezek az anyagok különleges nanofázisú szerkezettel, és ebből eredően speciális tulajdonságokkal, valamint alkalmazási lehetőségekkel rendelkeznek. Tekintettel arra, hogy ezek viszonylag új anyagok, az amfifil kotérhálók képződésének egyes részletei, különösen pedig a szerkezet-tulajdonság összefüggések még közel sincsenek teljesen feltárva.



1. ábra: Az amfifil kotérhálók (AKTH) sematikus szerkezete

Az amfifil kotérhálók egy sematikus ábrázolását mutatja az 1. ábra, amelyben az egyik lánc a másik lánc keresztkötőjeként funkcionál. Az amfifil polimer kotérhálók (AKTH) tehát olyan térhálós polimerek, amelyekben egymással nem elegyedő (inkompatibilis) hidrofil és hidrofób polimer láncok vannak kovalens kötésekkel összekötve (1. ábra). Az amfifil kotérhálók nevében a "*ko*" előtag (hasonlóan például a *kopolimer* kiejezéshez) utal rá, hogy ezek a makromolekuláris anyagok különböző kémiai szerkezetű polimerekből épülnek fel.

Az amfifil polimer kotérhálók szerkezetének egyik fontos következménye, hogy egyedülálló módon úgy poláris, mint apoláris oldószerekben is duzzaszthatóak, továbbá

mind poláris, mind pedig apoláris anyagokkal képesek kölcsönhatásba lépni, mint ahogy azt korábbi kutatásaink során igazoltuk [28-31]. Mivel vízben is duzzadnak, ezért különleges szerkezetű hidrogéleknek is tekinthetők. Az amfifil kotérhálók, az összetételtől és a polimer szegmensek méretétől függő mértékben fázisszeparálódott szerkezettel rendelkeznek, és az eddigi vizsgálatok szerint 2-50 nanométeres átlagos domén mérettel rendelkeznek [29,32-38]. Korábbi vizsgálataink során azt találtuk, hogy szemben az igen intenzíven vizsgált blokk-kopolimerekkel, az eddig tanulmányozott amfifil kotérhálók széles összetétel tarományban kölcsönösen folytonos (kofolytonos) nanoszerkezetű morfológiával rendelkeznek [29,34]. Ez egészen új lehetőségeket kínál teljesen új felépítésű szervetlen-szerves anyagokból álló nanohibrid anyagok létrehozására. Ezek elvileg úgy alakíthatók ki, hogy az egyik, például a hidrofil fázist megfelelő prekurzor anyag vizes oldatával duzzasztva, majd ebben a nanofázisban mintegy nanoreaktorként alkalmazva azt – elvégezve a kívánt reakciót, szervetlen (fém, oxid stb.) nanorészecskék hozhatók létre. A fentieknek megfelelően szisztematikus kutatásokat kezdtünk és folytattunk a kotérhálók szintézisének, szerkezet-tulajdonság összefüggéseinek és nanoreaktorként történő alkalmazásának a területén.

A továbbiakban a pályázati időszakban elért új kutatási eredményeinket foglaljuk össze. Ezekből az eredményekből ezalatt már több publikáció megjelent [39-49] a tématerület legrangosabb nemzetközi folyóirataiban, újabb kéziratok pedig előkészületben vannak, elsősorban további kiegészítő vizsgálatok elvégzésének szükségessége miatt ezen az igen ígéretes, teljesen új tudományos eredményekhez vezető kutatási területen. Eredményeinket az elmúlt időben számos nemzetközi és hazai tudományos konferencián mutattuk be, nem egy esetben meghívott előadóként. Ehelyütt szeretnénk megjegyezni, hogy egyik közleményünkről a *Science Letter* (January 4th, 2013, page 354) "hot topics" megjelöléssel adott hírt [50].

2. Nanohibridek képzésére alkalmas amfifil kotérhálók szintézise, szerkezetük és alapvető tulajdonságaik

Ahhoz, hogy kutatásokat végezzünk amfifil kotérhálókon alapuló újszerű nanohibrid anyagok létrehozása céljából, ismernünk kell a kotérhálók szintézis körülményeinek a

hatását a képződő kotérhálók szerkezetére és tulajdonságaira. Amfifil polimer kotérhálók három fő eljárással állíthatók elő: makromonomer módszerrel, szekvenciális élő polimerizációval és multifunkciós polimerek összekapcsolásával. Abban az esetben, ha telekelikus di- vagy multifunkciós makromonomert, azaz polimerizációra képes funkciós csoportot tartalmazó polimert alkalmazunk kismolekulájú monomerek polimerizációja során térhálósítószerként, makromonomer módszerről beszélünk. Ez a 2. ábrán a poli(N-vinil-imidazol)-/-poli(tetrahidrofurán) (PVIm-/-PTHF) példájával bemutatott, szinte kizárólag gyökös kopolimerizációval végzett folyamat elvi egyszerűségénél fogva a legegyszerűbb módszernek tűnik, azonban csak abban az esetben alkalmazható amfifil kotérhálók előállítására, ha megfelelő a makromonomer és a kismolekulájú monomer egymáshoz viszonyított kopolimerizációs reaktivitása, valamint nem történik fáziselkülönülés a kopolimerizáció során. (A kotérhálók elnevezésében az "l' az angol "linked by" rövidítése, és azt jelenti, hogy a második polimer, azaz a PTHF köti össze térhálóvá az elsőként feltüntetett polimert, a PVIm-t.) Ezek vonatkozásában két alapvetően új eredményünk is született a pályázati időszakban folytatott kutatásaink során: (1) a makromonomer molekulatömegének várttal ellentétes hatása a képződő kotérháló összetételére [39] és (2) a polimetakrilsav-/-poliizobutilén (PMAA-/-PIB) egy új előállítási módja a fáziselkülönülés elkerülésére a kopolimerizáció során [45].



2. ábra: Amfifil kotérhálók előállítása makromonomer módszerrel a poli(N-vinil-imidazol) *I*-poli(tetrahidrofurán) (PVIm-*I*-PTHF) példáján bemutatva

A PVIm-I-PTHF kotérhálók különböző átlagos molekulatömegű metakriláttelekelikus PTHF-fel történő előállítása során azt találtuk, hogy a nagyobb molekulatömegű PTHF nagyobb mértékben épül be a kotérhálóba, mint a kisebb molekulatömeggel rendelkező PTHF makromonomerek (3. ábra) [39]. Ez ellentmond az irodalomban makromonomerek kopolimerizációjával kapcsolatosan közölt а ismereteknek, ugyanis általánosan elfogadott, hogy a makromonomerek látszólagos kopolimerizációs reaktivitási állandója, azaz reaktivitása csökken a molekulatömeg növekedésével [51-58]. Az irodalomban közöltek részletesebb vizsgálata azt mutatja, hogy a közölt eredmények egymással jól elegyedő komponensekre vonatkoznak, szemben a kotérháló szintézisek esetével. Ez azt jelenti, hogy mivel a növekvő lánc végére beépülő makromonomer hidrodinamikai térfogata nő a molekulatömeggel, egyfajta kizárásos (megoszlási) hatás miatt csökken a kismolekulájú monomer beépülésének relatív sebessége, azaz kopolimerizációs reaktivitása (4. ábra). Ennek pedig a makromonomer molekulatömeggel növekvő beépülése lesz a következménye [39].



3. ábra: A PTHFDMA makromonomer beépülési aránya a PVIm-/-PTHF kotérhálók előállítása során a bemérési összetétel és a PTHFDMA molekulatömegének a függvényében (a P2k, P7k, P10k megjelölésben a számok a PTHFDMA átlagos molekulatömegét jelüli kDa-ban).



4. ábra: A növekvő láncvég szerkezete makromonomerek kis molekulájú monomerekkel zajló kopolimerizációja során

A PMAA-*I*-PIB kotérhálók többféle összetett nanoszerkezetű anyag szempontjából is fontos nanotemplátként jöhetnek szóba. Előállításuk azonban közvetlenül nem lehetséges, mivel nemcsak a kotérhálót alkotó polimereknek, hanem a metakrilsavnak (MAA) és a PIB-nek sem ismert közös oldószere. Ezért az MA-t olyan védőcsoporttal kell ellátni, amely a kotérháló szintézist követően könnyen eltávolítható, és ilyen módon PMAA-I-PIB kotérhálók nyerhetők. Sikeresen kíséreltük meg egy az irodalomban közöltekhez [29,30,36-38] képest stabilabb védőcsoporttal ellátott monomer, az etoxietil-metakrilát alkalmazásával PMAA-*I*-PIB kotérhálókat előállítani a 5. ábrán látható reakcióséma szerint [45].



5. ábra: A polimetakrilsav-*I*-poliizobutilén (PMAA-*I*-PIB) amfifil kotérhálók előállítása etoxietil védőcsoporttal rendelkező metakrilsav és metakrilát-telekelikus PIB kopolimerizációjával és azt követő védőcsoporteltávolítással [45].

Alapvetően új eredményeket értünk el az amfifil kotérhálók, valamint egyes prekurzoraik termikus viselkedése, nanoszerkezetű morfológiája és duzzadási tulajdonságainak felderítése vonatkozásában [40-49]. DSC vizsgálatok arra az eredményre vezettek, hogy az általunk előállított kotérhálók korábbi hasonló vizsgálatainkkal [40,44] összhangban két jól elkülönülő üvegesedési hőmérséklettel (T_g) rendelkeznek. Ezt mutatja a PVIm-*I*-PTHF kotérhálók esetében a 6. ábra. Ezen két fontos, korábban részleteiben nem vizsgált jelenség is megfigyelhető. Az látható, hogy az üveges PVIm fázis T_g-je csökken a PTHF tartalom növekedésével, valamint a szemikristályos PTHF kristályos hányada erősen csökkenő tendenciát mutat a PTHF tartalom csökkenésével. Ez utóbbi jelenséget tapasztaltuk korábban a poli(etilén-glikol)-PIB kotérhálók esetében is [28].



6. ábra: A PTHFDMA2k makromonomerrel (a) és PTHFDMA10k makromonomerrel (b) készült PVIm-*I*-PTHF amfifil kotérháló sorozatok, valamint a tiszta komponensek (makromonomer és PVIm homopolimer) DSC görbéi.

A PVIm-/-PTHF mintákban alkalmazott keresztkötő szerepét betöltő PTHF makromonomer szegmensek mikrokristályokat alkothatnak, mivel a PTHF egy szemikristályos polimer, vagyis amorf PTHF fázisok mellett krsitályos PTHF tartományok (domének) is találhatóak ebben az anyagban. A DSC görbéken fellelhető endoterm csúcsok az ilyen kristályos részek elsőrendű fázisátmenetét, olvadását jelzik. Az ilyen anyagokban a részlegesen kristályos polimerek esetében nem lehet egy éles olvadáspontot (T_m) kijelölni, mivel az olvadáspontot számos paraméter befolyásolja, mint például a kristályos fázisok rendezettsége és mérete. A polimerek esetében inkább olvadási tartományról beszélünk, az olvadáspontnak (T_m) pedig az endoterm csúcs szélsőértékét tekintik. Mint a 6 és 7. ábrák mutatják, a PTHF tartalom csökkenésével a PTHF kristályok olvadáspontja, valamint a kristályos hányad mennyisége is csökken. Ezt tüntettük fel a 7. ábrán, amely mutatja a PTHF olvadáspontját (T_m) és kristályos hányadát (X_c) a PTHF tartalom függvényében. Jól látható, hogy a P2k kotérháló sorozat esetében a kotérhálók T_m-je a tiszta PTHF homopolimer T_m-jéhez képest 24,9 °C-ról 17 °C-ra csökken, majd a 25 m/m% és 38 m/m% PTHF-et tartalmazó kotérhálók esetén

kristályos hányad nem is képződik. A P10k mintasorozat esetében is jelentős T_m csökkenés figyelhető meg a PTHF tartalom csökkenésével 28,9 °C-ról 19 °C-ra. Megfigyelhető az is, hogy ez a változás kisebb mértékű a nagyobb átlag molekulatömegű PTHF esetében [44]. Tekintettel arra, hogy polimerek esetében a kristályos hányad igen jelentős mértékben befolyásolja azok fizikai tulajdonságait és ezáltal alkalmazhatóságukat, ezek az új eredmények igen jelentősek lehetnek ezek vonatkozásában.



7. ábra: A politetrahidrofurán olvadáspontja (T_m) és kristályos hányada (X_c) a PVIm-*I*-PTHF kotérhálókban a PTHF tartalom függvényében a P2k (a) és a P10k (b) mintasorozat esetében.

A DSC mérések egy további, teljesen váratlan új eredményhez is vezettek. Ismeretes, hogy a homopolimerek üvegesedési hőmérséklete (T_g) a Fox-Flory összefüggés szerint változik az átlag molekulatömeggel [59]:

$$T_g = T_{g,\infty} - \frac{K}{M_n}$$

ahol $T_{g,\infty}$ a végtelen nagy molekulatömegű polimer üvegesedési hőmérséklete, K állandó, M_n pedig a polimer számátlag molekulatömege. Meglepetésünkre, ha a PVIm fázis üvegesedési hőmérsékletét a keresztkötések közötti, az összetételből és a PTHFDMA molekulatömegéből meghatározott átlagos molekulatömege (M_c) reciprokának a függvényében ábrázoljuk, egyenest kapunk (8. ábra). Ez azt jelenti, hogy a PVIm láncok a keresztkötések között úgy viselkednek a kotérhálókban, mintha homopolimer láncok lennének, azaz a PTHF keresztkötő úgy viselkedik, mintegy "olló". Ezt az új, eddig tudomásunk szerint senki által le nem írt jelenséget "olló effektus"-nak neveztük el [44], ami jelentősnek mondható szakmai érdeklődést és visszhangot váltott ki. Tekintettel arra, hogy mind maga ez az új jelenség, mind pedig az üvegesedési hőmérséklet változása az összetétellel és az M_c-vel igen fontos nemcsak alapkutatási, hanem alkalmazási szempontokból is, tervezzük ennek az általunk felismert és elnevezett eddig nem ismert jelenségnek a további tanulmányozását.



8. ábra: A poli(N-vinil-imidazol) fázis üvegesedési hőmérséklete (T_g) a keresztkötések közötti átlagos molekulatömeg (M_c) reciprokának függvényében (Fox-Flory ábrázolás).

A polimerek egyik igen fontos tulajdonsága azok termikus stabilitása, ami meghatározó jelentőséggel bír szerves polimer szerkezetek részvételével képzett szerves-szervetlen hibrid anyagok előállítása és alkalmazása vonatkozásában is. A PVIm-*I*-PTHF kotérhálók termogravimetriás (TGA) vizsgálatainak eredményeit a 9. ábrán foglaltuk össze. A kotérhálók termogramjai mellett az őket alkotó homopolimerek (makromonomer és PVIm homopolimer) TGA és DTG görbéi is láthatóak a 9. ábrán. A tiszta komponensek bomlási hőmérsékletei jól elkülöníthetőek egymástól. A keresztkötő PTHF teljes degradációja egylépcsős folyamat, mely 455 °C-on fejeződik be, 100%-os tömegveszteséggel. A PVIm homopolimer degradációja szintén egy lépcsőben megy

végbe. A PVIm-*I*-PTHF kotérhálók termikus bomlása azonban nem a várt kétlépcsős folyamat szerint, hanem az őket alkotó komponensek, azaz a PVIm, valamint a PTHF bomlásgörbéi között helyezkednek el gyakorlatilag egylépcsős bomlást mutatva [47]. A hőbomlásokhoz tartozó hőmérséklet értékek befolyásolhatóak az összetétellel. A kevés keresztkötőt tartalmazó minták esetében a hőstabilitás nagyobb, mint a több PTHF-et tartalmazó minták esetében. A 9. ábráról az is kiderül, hogy szemben a PTHF homopolimerrel, amely 300 °C körül kezd el bomlani, a PVIm-*I*-PTHF kotérhálók 330 °C körül i hőmérséklet értékig igen stabil anyagoknak tekinthetőek.

Az itt bemutatott eredmények igen fontos megfigyelésnek számítanak, ugyanis hasonló polimer kotérhálók esetén erre nem találhatunk utalást az irodalomban. A PVIm jelenléte egyrészt jelentősen megnöveli a PTHF stabilitását, amit a kezdeti bomlás és a DTG minimum nagyobb hőmérsékletek felé történt eltolódása jelez (9. ábra). Másrészről pedig a DTG görbéken kisebb hőmérsékleteken – a kisebb PTHF tartalmú minták esetén – a várt kétlépcsős bomlás helyett csak egy kis váll jelenik meg. Ugyanakkor a PVIm bomlását külön lépcső a DTG görbéken nem jelzi. Mindezekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a PVIm-*I*-PTHF kotérhálók nemcsak a PTHF-nél termikusan stabilabb anyagok, hanem termikus bomlásukat tekintve közel egységes anyagoknak is tekinthetők, amely jelentős tényező lehet magas hőmérsékletű alkalmazások esetén.

A PVIm termogravimetriás analízise során kapott eredményeink alapján [46] sikerült egy olyan, a kotérháló komponenseinek molekuláris közelségét számba vevő komplex, azaz a PVIm és a PTHF egymás bomlását befolyásoló mechanizmust javasolni, ami egyértelműen magyarázza a két polimer egymásra hatását a termikus bomlás során. Ezt mutatja a 10. ábra. Ennek lényeges eleme, hogy a PTHF láncok homolitikus szakadása során képződő gyökök egyrészt képesek elindítania PVIm gyökös bomlását, csökkentve annak bomlási hőmérsékletét. Az ennek folyományaként elinduló láncreakcióban képződő gyökök rekombinációja pedig lassítani képes a PTHF további bomlását. Mindennek az lesz a következménye, hogy a PVIm-*I*-PTHF kotérhálók az összetevők bomlása közötti tartományban bomlanak el. Megjegyzendő, hogy minden valószínűség szerint nem elenyésző a szerepe a térháló pontokban elhelyezkedő metakrilát csoportok esetében magas hőmérsékleten lejátszódó észter

elimináció sem. Ennek következtében ugyanis allil-végű PTHF láncok képződnek, amely termikus bomlás szempontjából jelentősen stabilabb, mint a hidroxil láncvég. Ez utóbbi ugyanis könnyen vezethet depolimerizációhoz, azaz tetrahidrofurán monomer képződéséhez, amint azt PTHF homopolimer esetében pirolízis gázkromatográfiatömegspektrometriai (GC-MS) analízissel ki is mutattuk [47]. Sikerült tehát nagy termikus stabilitással rendelkező PVIm-*I*-PTHF kotérhálókat előállítani, amely tulajdonságuk a további kutatások szempontjából igen nagy jelentőségű. Másrészt pedig szisztematikus kutatásokkal kiderítettük a nemvárt termikus bomlás mechanizmusát, amit tudomásunk szerint elsőként közöltünk az irodalomban [46,47].



9. ábra: A PTHFDMA2k (a) és a PTHFDMA10k (b) makromonomerrel készült PVIm-/-PTHF amfifil kotérháló sorozat, valamint a tiszta komponensek (makromonomer és PVIm homopolimer) termogravimetriás, valamint derivatív termogravimetriás görbéi.



10. ábra: A PVIm-/-PTHF kotérhálók termikus bomlásának a mechanizmusa

A DSC vizsgálatok eredményei alapján már következtethettünk arra, hogy a PVIm-/-PTHF kotérhálók fázisszeparált szerkezettel rendelkeznek. Ezek tömbfázisú morfológiájának analízisére alkalmas módszer az atomerő mikroszkópos (AFM) vizsgálat, mely fontos szerkezeti információkat szolgáltat két- és többkomponensű polimerekről. A PVIm-/-PTHF kotérháló mintasorozatokról készült AFM felvételek a 11. és a 12. ábrákon láthatóak. Ezeken jól kivehető, hogy ezekben a kotérháló mintákban az egymástól elkülönülő fázisok egymáshoz viszonyított elrendeződése, azaz morfológiája, illetve a kialakult fázisok doménméretei az összetételtől függnek. Kis keresztkötő tartalomnál a PTHF makromonomer gömbszerű (spherical) fázisokat alkot (11.(a) ábra; P2k-25 minta), mely szétoszlatva van jelen az összefüggő PVIm hidrofil mátrixban. Növekvő keresztkötő tartalommal ezek a gömbölyű fázisok egy része megmarad, nagy részüknél azonban ezen fázisok elnyúlása (elongated) figyelhető meg (11.(b) ábra; P2k-38 minta). Közel 50-50 m/m%-os összetételtől a PVIm és a PTHF fázisok kölcsönösen folytonos fázisszerkezet szerint helyezkednek el (kofolytonos, az angol "cocontinous" szóból ered). Ilyen esetben a fázisok önállóan egymásba ágyazódóan folytonosnak tekinthetőek, melyek tehát egymáson átfűződve hozzák létre az ilyen szerkezetet. Az olyan kotérháló mintákban, melyekben magas a keresztkötő

polimer aránya, azaz nagy a keresztkötési sűrűség, a fázisok egymással összemosódnak, kompatibilizáló fázisátmenetek jönnek létre. Ilyen esetben a felvétel kevert fázisokra jellemző képet szolgáltat (11.(f) ábra és 12.(f) ábrák).



11. ábra: Eltérő keresztkötő tartalommal rendelkező P2k AKTH mintasorozatról készült 500x500 nm-es AFM felvételek, P2k-25 (25 m/m% PTHF) (a), P2k-38 (38 m/m% PTHF) (b), P2k-47 (47 m/m% PTHF) (c), P2k-59 (59 m/m% PTHF) (d), P2k-74 (74 m/m% PTHF) (e), P2k-89 (89 m/m% PTHF) (f). A lágy hidrofób PTHF fázis sötét, a keményebb PVIm fázis világosabb színű.

Az AFM felvételek manuális módszerrel, illetve számítógépes programmal (iTEM) értékelhetőek ki. A felvételek alapján a kotérhálókat alkotó komponensek átlagos fázisméretét, valamint átlagos fázistávolságát határoztuk meg. A fázisok átlagos méretének, valamint a fázisok egymástól való átlagos távolságának meghatározására minden egyes AFM felvételen nagyszámú mérést hajtottunk végre, majd ezeknek az adatoknak a hisztogramjaiból meghatáriztuk az átlagos fázis méreteket és domén távolságokat, amelyek az összetétel függvényében a 13. ábrán láthatóak. Ezeken a grafikonokon jól látható, hogy a PTHF fázisok átlagos mérete és közepes fázistávolsága a növekvő keresztkötő tartalommal csökken. A növekvő keresztkötési sűrűséggel csökken a hidrofil PVIm fázisok közepes szegmenshossza (M_c), így behatároltabb a polimer lánc mozgékonysága, mely kihatással van fázis méretére.



12. ábra: Eltérő keresztkötő tartalommal rendelkező P10k PVIm-/-PTHF mintasorozatról készült 1000x1000 nm-es AFM felvételek, P10k-46 (46 m/m% PTHF) (a), P10k-61 (61 m/m% PTHF) (b), P10k-62 (62 m/m% PTHF) (c), P10k-77 (77 m/m% PTHF) (d), P10k-86 (86 m/m% PTHF) (e), P10k-91 (91 m/m% PTHF) (f). A lágy hidrofób PTHF fázis sötét, a keményebb PVIm fázis világosabb színű.

Az AFM vizsgálatok tehát igen jól alátámasztják a DSC vizsgálatokból levont azon következtetést, miszerint a PVIm-*I*-PTHF kotérhálókban a PVIm és a PTHF elkülönült doménekben helyezkednek el. Az AFM mérések azt is kimutatták, hogy ezek a kotérhálók a nanométeres tartományban fázisszeparált szerkezettel rendelkeznek. Az AFM képekből meghatározott fázisméretek a keresztkötő PTHF molekulatömegétől, valamint a minta összetételtől függően az 5 és 30 nm közé esnek (13. ábra). Ezek az értékek a keresztkötési sűrűség növekedésével csökkennek. A további kutatások szempontjából is igen fontos az az eredmény, mely szerint az amfifil kotérhálók – szemben a blokk-kopolimerekkel – széles összetétel tartományban kölcsönösen folytonos (kofolytonos) nanofázisú morfológiával rendelkeznek. Mint azt a 14. ábrán láthatjuk, a poli(N,N-dimetil-akrilamid)-*I*-poliizobutilén (PDMAAm-*I*-PIB) kotérhálók AFM felvételei igen hasonló, kölcsönösen folytonos nanofázis szerkezetű anyagok. Mindezek alapján megállapíthatjuk tehát, hogy az általunk előállított új kotérhálók a nanofázis szeparált szerkezettel rendelkező térhálós polimerek egy teljesen új csoportját alkotják. Ennek a különleges nanoszerkezetű anyagcsaládnak az egyedi tulajdonságai egyrészt további, eddig egyáltalán nem vizsgált területekre irányuló alapkutatásokat indukálnak, másrészt pedig felvetik többféle alkalmazás lehetőségét is.



13. ábra: A P2k (a) és a P10k (b) PVIm-*I*-PTHF mintasorozatok AFM felvételeiből meghatározott a PTHF fázisok átlagos mérete és doméntávolsága a PTHF tartalom függvényében.



14. ábra: A poli(N,N-dimetil-akrilamid)-*I*-poliizobutilén (PDMAAm-*I*-PIB) kotérhálók AFM felvételei különböző PIB tartalmú kotérhálók esetén (az AFM felvételek alatti mintajelölésben a számok a PIB tartalmat jelölik).

Részletesen tanulmányoztuk az előállított kotérhálók duzzadási tuéajdonságait mind hidrofil (víz, alkoholok), mind pedig hidrofób (pl. heptán, hexán, CCl₄, THF) oldószerekben. Mint azt a 15. ábrán jól láthatjuk, a PVIm-I-PTHF kotérhálók mind hidrofil (víz, metanol), mind pedig apoláros oldószerekben (THF, CCl₄) képesek duzzadni [40]. Ez az eredmény egyrészt igazolja ezen kotérhálók amfifil jellegét. Másrészt pedig a jelentős duzzadási képesség az összetétel egy széles köztes tartományában az AFM mérések eredményeivel jó összhangban szintén igazolja a kotérhálók kölcsönösen folytonos fázisokból felépülő különleges szerkezetét. Ezt illusztrálja a 16. ábra.



15. ábra: A P2k (a) és a P10k (b) kotérhálók különböző oldószerekben mért egyensúlyi duzzadási fok (R_{eq}%) értékei a PTHF tartalom függvényében.



16. ábra: Az amfifil kotérhálók kofolytonos szerkezetének sematikus ábrája.

3. Nanohibridek amfifil kotérhálókon alapuló előállítása

Az amfifil kotérhálók egyik felhasználási lehetősége, amely oly vonzóvá teszi ezt az anyagcsaládot, a nanotemplátként és hatóanyagok hordozójaként történő alkalmazásuk. Ennek az a lényege, hogy a kölcsönösen folytonos morfológiájú kotérhálóban szelektíven az egyik, reaktorként viselkedő fázisban alakítunk ki egy újabb szilárd anyagot, míg a másik polimer fázis inert "falként" biztosítja a nanométeres mérettartományba eső karakterisztikus méretet és képes meggátolni az aggregációt (16. és 17. ábra). Különösen jelentős kihívásnak tűnik olyan nanohibridek létrehozása, amelyekben a szervetlen komponenst fém vagy fémoxid nanorészecskék alkotják, tekintettel azoknak a tömbszerű fémekéhez és fémoxidokhoz viszonyított rendkívül nagy kémai ativitására, reaktívitására.



17. ábra: Fém nanorészecskék előállítása amfifil kotérhálókkal mint nanotemplátokkal.

Ily módon sikerült különféle kotérhálókban, pl. PDMAAm-/-PIB és PVIm-/-PTHF, ezüst nanorészecskéket előállítani. A transzmissziós elektronmikroszkópiás (TEM) vizsgálatokkal igazoltuk a fém nanorészecskék keletkezését (18. ábra). A kapott polimer-nanorészecske hibridek katalitikus aktivitást mutattak a 4-nitrofenol nátrium-borohidrides redukciójában mint modellreakcióban. Ezt mutatja a 19. ábra, ami egyben arra is utal, hogy ezek a különleges nanohibridek többszörösen felhasználhatók katalizátorként a katalitikus aktivitásuk lényeges csökkenése nélkül. Meg kell jegyeznünk, hogy nanoreaktornak különösen alkalmas makromolekuláris rendszerek a PVIm-/-PTHF kotérhálók, amelyek az N-vinil-imidazol monomer

egységek komplexképző sajátságai miatt jó fémion-megkötő tulajdonságot mutatnak. Ezekben az új kotérhálókban sikerült eddig ezüst, réz, vas-oxid és palládium nanorészecskéket előállítani.



18. ábra: A PDMAAm-*I*-PIB amfifil kotérhálóban mint nanotemplátban előállított ezüst nanorészecskék transzmissziós elektronmikroszkópiás (TEM) képe



19. ábra: A 4-nitrofenol katalitikus redukciójának követése UV-látható spektroszkópiával ezüst nanorészecskéket tartalmazó PDMAAm-/-PIB kotérháló nanohibrid jelenlétében (a nanohibrid katalizátor ötödik alkalommal került felhasználásra).

Összefoglalás

A különleges szerkezetű amfifil kotérhálók kutatása terén többféle, egymással összefüggő teljesen új eredményt értünk el. Kidolgoztuk korábban nem létező kotérhálók szintézisét. Felismertük az úgynevezett "olló effektus"-t, amely szerint a kotérhálókban az üvegesedési hőmérséklet és a keresztkötések közötti átlagos molekulatömeg követi a homopolimerekre érvényes Fox-Flory összefüggést. Egy eddig nem ismert bomlási mechanizmussal magyaráztuk a poli(N-vinil-imidazol)-*l*poli(tetrahidrofurán) (PVIm-*l*-PTHF) kotérhálók nem várt termikus bomlási folyamatát. Atomerő mikroszkópos vizsgálatokkal felderítettük többféle amfifil kotérháló nanofázisú szerkezetét, és megállapítottuk, hogy ezek az anyagok széles összetétel tartományban kölcsönösen folytonos (kofolytonos) nanofázisú szerkezettel rendelkeznek. Duzzadási vizsgálatokkal igazoltuk az amfifil jellegét a vizsgált kotérhálóknak. A nanofázisú szerkezet alapján kidolgoztuk fém nanorészecskéket tartalmazó nanohibrid anyagok előállítását. Ezüst nanorészecskéket tartalmazó kotérhálókat nanokatalizátorként alkalmazava azt találtuk, hogy redukciós reakciókban aktív, többször felhasználható katalizátoroknak bizonyultak.

Eredményeinket a szakterület vezető folyóirataiban publikáltuk, melyek közül több máris jelentősnek mondható visszhangot váltott ki.

Irodalomjegyzék

1. Xu, J.; Qiu, M.; Ma, B.; He, C. ACS Applied Materials & Interfaces 2014, 6, 15283-15290.

2. Chatterjee, U.; Jewrajka, S. K. J. Mater. Chem. A 2014, 2, 8396-8406.

3. Zhou, C.; Deng, L.; Yao, F.; Xu, L.; Zhou, J.; Fu, G. D. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014, *53*, 19239-19248.

4. Wei, K.; Li, L.; Zheng, S.; Wang, G.; Liang, Q. Soft Matter 2014, 10, 383-394.

5. Zhou, C.; Qian, S.; Zhang, A.; Xu, L.; Zhu, J.; Cheng, Z.; Kang, E.; Yao, F.; Fu, G. *RSC Advances* 2014, *4*, 8144-8156.

6. Achilleos, M.; Demetriou, M.; Marinica, O.; Vekas, L.; Krasia-Christoforou, T. *Polymer Chemistry* 2014, *5*, 4365-4374.

7. Caracciolo, P. C.; Pita, C. S.; Abraham, G. A.; Mendez, J. A.; Molera, J. G. *Polymer Journal* 2013, *45*, 331-338.

8. Shi, L.; Xie, P.; Li, Z.; Wu, Y.; Deng, J. *Macromol. Chem. Phys.* 2013, *214*, 1375-1383.

9. Longo, G. S.; de la Cruz, M. O.; Szleifer, I. ACS Nano 2013, 7, 2693-2704.

10. Gong, J.; Zhang, A.; Bai, H.; Zhang, Q.; Du, C.; Li, L.; Hong, Y.; Li, J. *Nanoscale* 2013, *5*, 1195-1204.

11. Ghasdian, N.; Church, E.; Cottam, A. P.; Hornsby, K.; Leung, M.; Georgiou, T. K. RSC Advances 2013, *3*, 19070-19080.

12. Fan, X.; Wang, M.; Yuan, D.; He, C. Langmuir 2013, 29, 14307-14313.

13. Vinh T.; Blakey, I.; Whittaker, A. K. *Biomacromolecules* 2012, *13*, 4012-4021.

14. Kamata, H.; Chung, U.; Shibayama, M.; Sakai, T. Soft Matter 2012, 8, 6876-6879.

15. Imbesi, P. M.; Raymond, J. E.; Tucker, B. S.; Wooley, K. L. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 19462-19473.

16. Dech, S.; Wruk, V.; Fik, C. P.; Tiller, J. C. Polymer 2012, 53, 701-707.

17. Aranaz, I.; Carrasco, S.; Tardajos, M. G.; Elvira, C.; Reinecke, H.; Lopez, D.; Gallardo, A. *Polymer Chemistry* 2011, *2*, 709-713.

18. Bartels, J. W.; Imbesi, P. M.; Finlay, J. A.; Fidge, C.; Ma, J.; Seppala, J. E.; Nystrom, A. M.; Mackay, M. E.; Callow, J. A.; Callow, M. E.; Wooley, K. L. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2011, *3*, 2118-2129.

19. Dech, S.; Cramer, T.; Ladisch, R.; Bruns, N.; Tiller, J. C. *Biomacromolecules* 2011, *12*, 1594-1601.

20. Meskath, S.; Urban, G.; Heinze, J. Sensors and Actuators B-Chemical 2011, 151, 327-332.

21. Wang, Y.; Finlay, J.; Betts, D. E.; Merkel, T. J.; Luft, J. C.; Callow, M. E.; Callow, J. A.; DeSimone, J. M. *Langmuir* 2011, *27*, 10365-10369.

22. Wang, Y.; Pitet, L.; Finlay, J. A.; Brewer, L. H.; Cone, G.; Betts, D. E.; Callow, M. E.; Callow, J. A.; Wendt, D. E.; Hillmyer, M. A.; DeSimone, J. M. *Biofouling* 2011, *27*, 1139-1150.

23. Kang, J.; Erdodi, G.; Kennedy, J. P.; Chou, H.; Lu, L.; Grundfest-Broniatowski, S. *Macromolecular Bioscience* 2010, *10*, 369-377.

24. Lin, C.; Gitsov, I. Macromolecules 2010, 43, 3256-3267.

25. Pafiti, K. S.; Loizou, E.; Patrickios, C. S.; Porcar, L. *Macromolecules* 2010, *43*, 5195-5204.

26. Tobis, J.; Thomann, Y.; Tiller, J. C. Polymer 2010, 51, 35-45.

27. Zhao, W.; Fang, M.; He, J.; Chen, J.; Tang, W.; Yang, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2010, *48*, 4141-4149.

28. Erdődi, G.; Iván, B. Chem. Mater. 2004, 16, 959-962.

29. Iván, B.; Haraszti, M.; Erdődi, G.; Scherble, J.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Macromol. Symp.* 2005, 227, 265-273.

30. Haraszti, M.; Tóth, E.; Iván, B. Chem. Mater. 2006, 18, 4952-4958.

31. Georgiou, K.; Groh, P. W.; Iván, B.; Patrickios, C. S. *Macromolecules* 2007, *40*, 2335-2343.

32. Scherble, J.; Thomann, R.; Iván, B.; Mülhaupt, R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2001, *39*, 1429-1436.

33. Iván, B. ; Almdal, K. ; Mortensen, K. ; Johannsen, I.; Kops, J. *Macromolecules* 2001, *34*, 1579-1585.

34. Domján, A.; Erdődi, G.; Wilhelm, M.; Neidhöfer, M.; Landfester, K.; Iván, B.; Spiess, H. W. *Macromolecules*, 2003, *36*, 9107-9114.

35. Bruns, N.; Scherble, J.; Hartmann, L.; Thomann, R.; Iván, B.; Mülhaupt, R.; Tiller, J-C. *Macromolecules* 2005, *38*, 2431-2438.

36. Kali, G., Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S.; Loizou, E.; Thomann, Y.; Tiller, J. C. *Macromolecules* 2007, *40*, 2192-2200.

37. Kali, G., Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S.; Loizou, E.; Thomann, Y.; Tiller, J. C. *Langmuir*, 2007, 23, 10746-10755.

38. Kali, G., Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2009, *47*, 4289-4301.

39. Fodor, Cs.; Iván, B. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2011, 49, 4729-4734

40. Fodor, Cs.; Kali, G.; Iván, B. Macromolecules 2011, 44, 4496-4502.

41. Domján, A.; Fodor, Cs.; Kovács, S.; Marek, T.; Iván, B.; Süvegh, K. *Macromolecules* 2012, *45*, 7557-7565.

42. Domjan, A.; Mezey, P.; Varga, J. *Macromolecules* 2012, *45*, 1037-1040.

43. Kali, G.; Vavra, S.; László, K.; Iván, B. Macromolecules 2013, 46, 5337-5344.

44. Fodor, Cs.; Domjan, A.; Iván, B. Polymer Chemistry 2013, 4, 3714-3724.

45. Kali, G.; Iván, B. Macromol. Chem. Phys. 2015, 216, 605-613.

46. Fodor, Cs., Bozi, J.; Blazsó, M.; Iván, B. Macromolecules 2012, 45, 8953-8960.

47. Fodor, Cs.; Bozi, J.; Blazsó, M.; Iván, B. RSC Advances 2015, 5, 17413-17423.

48. Szabó, Á.; Wacha, A.; Thomann, R.; Szarka, Gy.; Bóta, A.; Iván, B. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* 2015, *5*2, 252-259.

49. Szabó, A.; Szarka, Gy.; Iván, B. Macromol. Rapid Commun. 2015, 36, 238-248.

50. Science Letter 2013, 4 January, p. 354.

51. Al-Deyab, S. S.; El-Newehy, M. H.; Al-Hazmi, A. M. Molecules 2010, 15, 4750-4756.

52. Krivotorova, T.; Vareikis, A.; Gromadzki, D.; Netopilik, M.; Makuska, R. *Eur. Polym. J.* 2010, 46, 546-556.

53. Bendaikha, H.; Clisson, G.; Khoukh, A.; Francios, J.; Kada, S. O. *e-Polymers* 2009, 002, 1-17.

54. Shimano, Y.; Sato, K.; Fukui, D.; Onodera, Y.; Kimura, Y. *Polym. J.* 1999, 31, 296-302.

55. Wang, Y.; Huang, J. *Macromolecules* 1998, 31, 4057-4060.

56. Xiao, H.; Pelton, R.; Hamielec, A. Polymer 1996, 37, 1201-1209.

57. Teramachi, S.; Sato, S.; Shimura, H.; Watanabe, S. *Marcomolecules* 1995, 28, 6183-6187.

58. Radke, W.; Müller, A. H. E. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1992, 54/55, 583-594.

59. T. G. Fox, P. J. Flory J. Appl. Phys. 1950, 21, 581-591.