

Poli(*N*-izopropil-akrilamid-akrilsav) kopolimer mikrogél részecskék jellemzése

BORSOS Attila* és GILÁNYI Tibor

ELTE TTK, Fizikai Kémiai Tanszék, Pázmány Péter sétány 1/A. 1117, Budapest, Magyarország

1. Bevezetés és irodalmi áttekintés

Az 1970-es évek végén fedezték fel, hogy léteznek olyan polimergélek, melyek a környezet valamely paraméterének megváltozására ugrásszerű és nagymértékű térfogatváltozással képesek reagálni.¹ Ezeket az anyagokat, amelyek reverzibilis módon alkalmazkodnak a megváltozott környezeti paraméterekhez, intelligens (más néven „reszponzív” vagy „smart”) anyagoknak nevezik. A polimergél térfogatváltozását eredményező környezeti paraméterek lehetnek fizikai (a hőmérséklet, az elektromos- és a mágneses tér, a nyomás, a fény) és kémiai (az ionösszetétel és a közeg pH-ja) eredetűek.²⁻⁶ A sokféle környezeti hatással előidézhető térfogatváltozás ígéretes felhasználásukat teszi lehetővé az iparban,⁷ gyógyszeriparban⁸ és a gyógyászati⁹ szakterületeken egyaránt. Az orvosi alkalmazások azóta kerültek a kutatások középpontjába, mióta felismerték az intelligens anyagok biokompatibilitását. Alkalmask szabályozott hatóanyagleadásra, biológiai szövetek pótlására, valamint orvosbiológiai jelek szenzorainak is.

A poli(*N*-izopropil-akrilamid) (a továbbiakban p(NIPAM)) az egyik legtöbbet kutatott hőmérsékletérzékeny gél, amely 32 - 34°C közötti hőmérsékleten (alsó kritikus szételegyedési hőmérséklet) kollapszust szenved.^{10,11} Az *N*-izopropil-akrilamid (NIPAM) amfifil természetű az oka annak, hogy vízzel való elegyedése korlátozott.¹² A polimer alkilánca apoláris jellegű, az amid- és a karbonil-csoportok polárisak, melyek H-híd kötésekkel létesítenek a vízmolekulákkal. A gél duzzadási/zsugorodási folyamat révén kerül egyensúlyba a környezetével, melynek mértékét a polimer elaszticitása szabja meg.

A térhálóba ionos (disszociálható) komonomer is beépíthető,¹³ mely lehetővé teszi a gél tulajdonságainak széles skálán történő szabályozását. A töltéssel rendelkező szegmensek között elektrosztatikus taszítás lép fel, ami a gélen belüli nyomás növekedését, a gél duzzadását és a kritikus hőmérséklet növekedését eredményezi.¹⁴ A térhálóban lévő töltések száma (pl. akrilsav kopolimer esetében) a pH-val változtatható. Számos kutatási eredmény azt jósolja, hogy a töltéssel rendelkező komonomerek számának növekedésével a fázisszeparáció folytonossá válik.¹⁵ A közeg elektrolittartalma a fázisszeparáció hőmérsékletét változtatja meg.¹⁶ A töltéssel rendelkező csoportok között fellépő elektrosztatikus taszítás és a mikrogél méretnövekedése elektrolit oldat hozzáadásával csökken, mert az elektrolit árnyékoló hatást fejt ki a töltések kölcsönhatására a gél belsejében.

Snowden és kutatócsoportja a töltéssel rendelkező komonomerek hatását tanulmányozta.¹⁷ Arra a megállapításra jutottak, hogy a poli(*N*-izopropil-akrilamid-akrilsav) (a

továbbiakban p(NIPAM-*co*-AAc)) kopolimer viselkedése szignifikáns eltérést mutat a homopolimer p(NIPAM)-hoz képest, ugyanis a kopolimer érzékeny a hőmérséklet változása mellett a pH és az elektrolitkoncentráció változására is. Az említett paraméterek változtatásával 34°C feletti fázisátalakulási hőmérséklet is beállítható.

Kratz és kutatócsoportja azt vizsgálta, hogy a komonomerek aránya milyen hatással van a p(NIPAM-*co*-AAc) mikrogél duzzadási viselkedésére.¹⁸ A töltéssel rendelkező csoportok jelenléte miatt nagyobb duzzadási képesség jellemzi a p(NIPAM-*co*-AAc) kopolimert a töltéssel nem rendelkező p(NIPAM)-hoz képest. Töltéssűrűségüktől függően második zsugorodási lépcsőt is megfigyeltek a kopolimer esetében, amit azzal magyaráztak, hogy bizonyos hőmérséklettartományban a hidrofób kölcsönhatás válik dominánssá a karboxil-csoportok között fellépő elektrosztatikus taszítással szemben.

A kopolimer polielektrolit gél szerkezete és a töltések eloszlása fontos szerepet játszik a duzzadási tulajdonságok meghatározásában. Egyes kutatások szerint az akrilsav komonomerek véletlenszerű eloszlásban lehetnek a p(NIPAM-*co*-AAc) gélvázon.¹⁹ Mások szerint a töltéssel rendelkező csoportok inhomogén eloszlása az oka a sajátos duzzadási/zsugorodási viselkedésnek.²⁰

A pH érzékeny gélek alkalmasak arra, hogy a kémiai energiát mechanikai munkává alakítsák. Ezek a mikrogél részecskékből álló szintetikus rendszerek képesek oszcilláló térfogatváltozás előidézésére.⁶ Ilyen például a NIPAM-ból és a polimer láncban kötött ruténium komplexből álló kopolimer, melynek duzzadt vagy zsugorodott állapota a ruténium komplex oxidációs állapotától függ.

Varga és munkatársai a p(NIPAM-*co*-AAc) mikrogél részecskék hidrodinamikai átmérő – hőmérséklet függvényét vizsgálva azt tapasztalták, hogy alacsony pH-n a hőmérséklet növekedésével a kezdeti csökkenést követően a mikrogél részecskék hidrodinamikai átmérője ismét növekedni kezd. A jelenség értelmezhető a részecskék kolloid stabilitásának változásával, ugyanis a részecskéken belüli szegmenssűrűség-eloszlás egy nagyságrenddel nagyobb kollapszált állapotban, mint duzzadt állapotban, amely elegendően nagy diszperziós vonzó kölcsönhatást biztosít a részecskék között és azok aggregációját eredményezi. Ezzel ellentétes hatású a részecskék között fellépő elektrosztatikus taszítás. Alacsony pH-n a karboxil-csoportok protonált formában vannak, ezért az elektrosztatikus taszítás nem elég nagy ahhoz, hogy megvédje a részecskéket az aggregációtól.

*Tel.: (1) 372-2500/1302; fax: (1) 372-2592; e-mail: attilaborsos@gmail.com

A néhánytól a néhány száz nanométerig terjedő mérettartományba eső részecskék rendszerét napjainkban nanoszerkezetű anyagoknak nevezik. Az ebbe a mérettartományba eső mikrogél részecskék gyakorlati alkalmazása a makrogélekkel szemben előnyösebb, mert gyorsabban válaszolnak a környezeti hatások megváltozására. Vizsgálataink célja monodiszperz (vagy szűk méreteloszlású) poli(*N*-izopropil-akrilamid-akrilsav) kopolimer mikrogél részecskék emulziós polimerizációval történő előállítására és a szintetizált részecske individuális tulajdonságainak (töltés, hidrodinamikai méret valamint azoknak a pH, a hőmérséklet és az ionerősség függvényében történő változása) meghatározása, valamint a részecskerendszer általános jellemzése. Vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy a pH megváltoztatását követően a részecskékben nem várt lassú relaxációs folyamat játszódik le, mely okának felderítése további vizsgálatokat igényelt. A mikrogél jellemzésére dinamikus és sztatikus fényszóródás-, elektroforetikus mozgékony- és potenciometrikus méréseket végeztünk.

2. Kísérleti rész

2.1. A poli(*N*-izopropil-akrilamid-akrilsav) kopolimer mikrogél előállítása

A mikrogél kopolimer előállításához NIPAM monomert, akrilsavat (AAc), *N,N'*-metilén-biszakrilamidot (BIS), nátrium-dodecilszulfátot (NaDS) és ammónium-perszulfátot (APS) alkalmaztunk, melyeket a Sigma-Aldrich®-től szereztünk be és további tisztítás nélkül használtuk fel. A p(NIPAM-*co*-AAc) kopolimer korlátozott akrilsav-tartalommal állítható elő, ugyanis a szintézis legfeljebb 30 mól% akrilsav tartalomig kontrollálható.²¹ Vizsgálatainkhoz Wu és kutatócsoportja által kidolgozott eljárást használtuk a 10 mól% komonomer tartalmú mikrogél emulziós polimerizációs eljárással történő előállításához.²²

190 ml desztillált vízben feloldottunk 2,61 g NIPAM monomert, 57 mg BIS keresztkapcsolószert, 38 mg NaDS anionos tenzidet és fél órán keresztül oxigénmentesítettük nitrogén gáznak az oldaton történő folyamatos átbuborékolásával. A reakcióedény hőmérsékletét 80 °C-on tartottuk és a feloldódott kiindulási anyagokat intenzíven kevertettük. Harminc perc elteltével hozzáadtuk a 0,187 g AAc komonomert (8 ml desztillált vízben oldva) valamint 2 ml vízben oldott 56 mg APS-ot és a szintézist négy órán keresztül folytattuk 80 °C-on.

A szintézis eredményeként kapott opálos folyadékot dializáló csövekbe töltöttük és desztillált vízbe helyeztük, amit naponta kétszer cserélve hat héten keresztül dializáltunk.

2.2. Potenciometrikus mérések

A részecskék teljes akrilsav (karboxil-csoport) tartalmát potenciometrikus pH-titrálással határoztuk meg NaOH oldat felhasználásával. Ehhez Radelkis NOP-0808P típusú kombinált üvegelektrodót, a kalibráláshoz pH = 4,0 és pH = 10,0 puffereket, a pH állításhoz pedig 1 N HCl- és 1 N NaOH oldatokat használtunk.

2.3. Az elektroforetikus mozgékony- és meghatározása

A mikrogél részecskék mobilitás - pH függvényének meghatározására Malvern Zetasizer NanoZ típusú Lézer Doppler elektroforézis készüléket használtunk. A méréseket minden esetben 25,0 ± 0,1 °C-on végeztük, a standard hiba 10 % körülinek adódott. Az általunk alkalmazott M3-PALS technika ötvözi a Doppler-effektust a PALS (*P*hase *A*nalysis *L*ight *S*cattering) technikával.²³ A mérések előtt a készüléket minden esetben ellenőriztük Malvern Zeta Potential Transfer Standard oldat felhasználásával.

2.4. Dinamikus és sztatikus fényszóródásmérés

A fényszóródásmérésekhez Brookhaven fényszóródásmérő berendezést használtunk, mely BI-200SM típusú goniméterből és BI-9000AT típusú, 218 csatornás digitális korrelátorból áll. A használt fényforrás Omichrome 543AP Ar-ion lézer, amely $\lambda_0 = 488$ nm-es hullámhosszon üzemel és vertikálisan polarizált fényt bocsát ki. A jelanalizátort „real-time”, ún. multi-tau módban használtuk, melyben az időtengely logaritmikus osztású a mérésnek megfelelő időintervallumban. A méréseket 100 µm-es résszélességnél végeztük. Mivel a mérések érzékenyek a mintában jelen lévő szennyeződésekre, ezért a mintákat 0,8 µm pórusméretű szűrőn megszürtük.

A dinamikus fényszóródásmérések során az intenzitás-intenzitás autokorrelációs függvényt határoztuk meg, melyből a térerő autokorrelációs függvényt (*g*) számoltuk. A függvény Laplace-inverziójával a relaxációs idők ($1/\Gamma$) spektruma és a részecskeméret-eloszlás is meghatározható:

$$g(q, \tau) = \int_0^{\infty} G(q, \Gamma) \exp(-\Gamma \tau) d\Gamma,$$

ahol $\Gamma = Dq^2$ és τ az autokorrelációs idő. $q = (4\pi n/\lambda_0) \sin(\vartheta/2)$ a szórási vektor, melyben n a közeg törésmutatója, λ_0 a beeső fény sugar hullámhossza (vákuumban) és ϑ a szórási szög. A mérések értékelésében a kumuláns módszert (cumulant expansion) használtuk, melyben a $\langle \Gamma(q) \rangle$ és

$$p = \int (\Gamma - \langle \Gamma(q) \rangle)^2 G(\Gamma) d\Gamma$$

(vagyis az első és a második kumuláns) meghatározható $G(q, \Gamma)$ ismerete nélkül. Az első kumuláns a relaxációs idő eloszlásának átlagát, a második kumuláns pedig a szélességét adja, mely kapcsolatban van a részecskék polidiszperzitásával.

Ha a szórt fény intenzitásának fluktuációja a részecskék translációs mozgásából származik, akkor a kollektív diffúziós állandó ($D_m(q)$) az alábbi képlet szerint határozható meg:

$$D_m(q) = \langle \Gamma(q) \rangle / q^2 = D_0 (1 + kc + \dots),$$

melyben c a részecskék koncentrációja az oldatban. Gömb alakú részecskék esetén a Stokes-Einstein egyenlet alapján a részecskék hidrodinamikai átmérője (d):

$$D_0 = \frac{kT}{3\pi\eta d},$$

ahol k a Boltzmann-állandó, T a hőmérséklet, η a közeg viszkozitása. Egyes esetekben, véges koncentrációban mért D_m értékekből számoltuk a d -t, melyet $d_{\text{látszólagos}}$ -sal jelöltünk.

A sztatikus fényszóródásmérés segítségével a mikrogél részecskék inerciasugarát (ρ), relatív molekulatömegét (M) és második viriálegyütthatóját (A_2) határoztuk meg:

$$R_9 = KcMP_9S_9,$$

melyben R_9 a redukált intenzitás, $K = [2\pi n(dn/dc)]^2 \lambda_0^{-4} N_A^{-1}$ optikai állandó, ahol (dn/dc) a törésmutató inkrementum és N_A az Avogadro-szám. A részecskék méretétől és alakjától függő részecskeszóró függvény a

$$P_9^{-1} = 1 + \frac{q^2}{3} \rho^2 + \dots$$

és a részecskék közötti kölcsönhatást leíró struktúra-faktor az

$$S_9 = \frac{1}{1 + 2MA_2c + \dots}$$

alakban írható fel.

A kopolimer különböző koncentrációjú oldatainak sztatikus fényszórását a szórás szög függvényében a 20° - 150° -os szögtartományban 10° -onként végeztük el.

A molekulásúly kiszámításához szükséges törésmutató inkrementumot Brice-Phoenix típusú differenciál refraktométerrel határoztuk meg. A készülék kalibrálásához különböző koncentrációjú NaCl oldatokat használtunk.

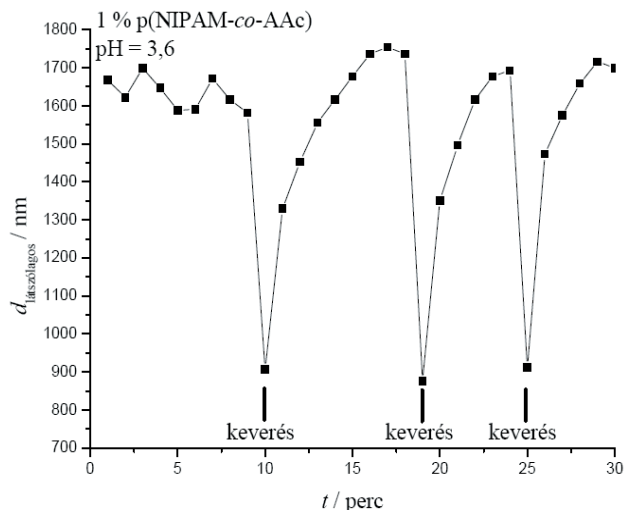
3. Eredmények és értékelés

3.1. A mikrogél részecskerendszer és az egyedi részecskék jellemzése

A mikrogél térhálóban kötött töltések miatt a részecskék között jelentős elektrosztatikus taszítás lép fel, mely erősen kölcsönható részecskerendszer kialakulását eredményezi. A részecskék közötti kölcsönhatás mértéke a részecskék felületi töltésének, a közeg ionerősségének és a géllkoncentrációnak a függvénye. A részecskék között ható elektrosztatikus taszítás miatt a dinamikus fényszórással meghatározott kollektív diffúzióállandó még nagyon híg minták esetében is függ a részecskék koncentrációjától, ezért a véges koncentrációnál mért kollektív diffúzióállandóból számolt részecskeméretet, mint látszólagos hidrodinamikai átmérőt ($d_{\text{látszólagos}}$) tüntettük fel.

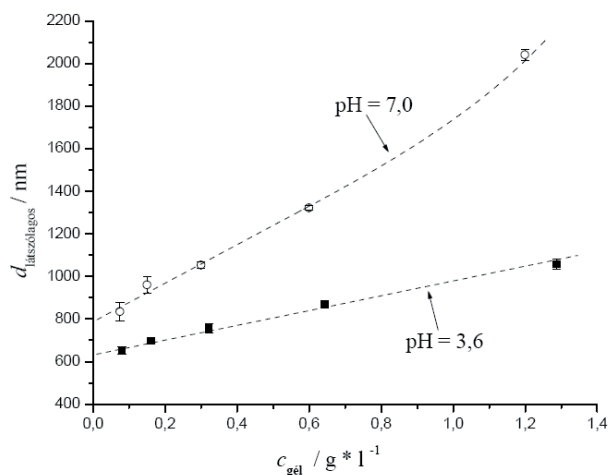
A mikrogél latex szerkezetképződésével kapcsolatos effektust az 1. ábra mutatja, melyen a látszólagos részecskeméretet ábrázoltuk az idő függvényében. A mintát időnként megkevertük majd nyugalomban hagytuk. A keverés után (az ábrán a minimumok) a részecskék látszólagos mérete kisebb, majd az idő előrehaladtával tart egy határértékhez, amely lényegesen nagyobb a közvetlenül

keverés után mértnél. Idővel a részecskék között rendezettség alakul ki, mely mechanikai hatásra rendezetlenné válik, nyugalomban hagyva a rendszert viszont újra kialakul. A rendezett rendszerben mérhető kollektív diffúzióállandó kisebb, az abból számolt részecskeméret pedig nagyobb, mint a szétrombolt rendszer esetében.



1. Ábra. A keverés hatása a részecskék látszólagos méretére.

A p(NIPAM-co-AAc) részecskéket tartalmazó minta savbázis titrálása során a rendszer nagy viszkozitást és irizálást mutatott a semleges körüli pH-tartományban. Ez a jelenség különösen a koncentráltabb (1 %-os) oldat esetében volt markáns. Ennek magyarázata, hogy a mikrogél részecskék töltését a hozzáadott lúggal folyamatosan növeljük, amely az ekvivalenciapontban maximális (de az ionerősség még kicsi), ami nagy elektrosztatikus taszítást eredményez a részecskék között és monodiszperz rendszer esetében folyadékkristályos szerkezet képződéséhez vezet.



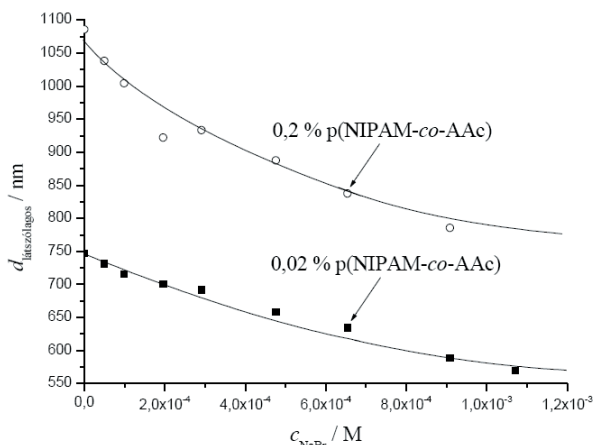
2. Ábra. A látszólagos részecskeméret koncentrációfüggése.

Az individuális részecskék méretének meghatározásához a D_m diffúzióállandót $c = 0$ -ra kell extrapolálni. Mivel a méret változását számos paraméter függvényében vizsgáltuk, a mérések számának csökkentése céljából megvizsgáltuk, hogy kivitelezhető-e a mérés olyan kis géllkoncentrációban, melynél a diffúzió-állandó

koncentrációfüggése elhanyagolható. A $d_{\text{látszólagos}} - c_{\text{gél}}$ függvényt (pH = 3,6-nél és pH = 7,0-nél) a 2. ábrán tüntettük fel. A mért látszólagos hidrodinamikai átmérő mindkét pH-n csökken a gélkoncentráció csökkenésével. Nagyobb pH-n a méretcsökkenés jelentősebb mértékű, mert a részecskéken több töltés van és emiatt nagyobb köztük az elektrosztatikus kölcsönhatás (azaz szabad diffúziójukban nagyobb mértékben korlátozzák egymást) mint alacsonyabb pH-jú közegben.

Megállapítható, hogy a méréseket 0,02 %-os vagy annál hígabb mintákon kell végezni, ahol a részecskék közötti elektrosztatikus taszítás hatása már elhanyagolható, a mért hidrodinamikai átmérő értékek 10 %-on belüli eltérést mutatnak a $c = 0$ -ra extrapolált értéktől.

A töltéssel rendelkező részecskék között fellépő kölcsönhatásokat nagymértékben befolyásolja a közeghez adagolt só mennyisége. Az elektrolitnak kettős hatása van, egyrészt csökkenti a részecskék körül kialakuló diffúz elektromos kettősréteg vastagságát, másrészt csökkenti a mikrogél részecskék belsejében lévő töltéssel rendelkező szegmensek között fellépő elektrosztatikus taszítást, ami a hidrodinamikai átmérő értékek csökkenésében nyilvánul meg. Ezt támasztja alá a 3. ábra, melyen a nátrium-bromid hatását tüntettük fel két különböző mikrogél koncentrációnál.



3. Ábra. Az ionerősség hatása a látszólagos hidrodinamikai átmérőre.

Az ionerősségnek a polielektrolit gélre kifejtett hatását egyes kutatók az ozmózisnyomás csökkenésével magyarázzák,²⁴ mások viszont a töltéssel rendelkező polimerláncok közötti taszítás árnyékolása miatti rugalmassági modulusz változással értelmezik, azonban az ionerősség változásával valószínűleg mindkettő változik.

A p(NIPAM-co-AAc) rendszer jellemzésében fontos szerepet játszik a fényszóródásmérés, amely lehetővé teszi M , ρ , A_2 (sztatikus fényszórás) meghatározásán kívül a hidrodinamikai részecskeméret és méreteloszlás (dinamikus fényszórás) meghatározását is. Az elektrosztatikus kölcsönhatások csökkentése céljából a méréseket 0,1 M-os NaCl oldatban végeztük. A részecskesúly kiszámításához szükséges törésmutató inkrementum (dn/dc) = 0,203 cm³/g-nak adódott. A mikrogél részecske tömegére $1,68 \times 10^8$ g/mol, inerciasugarára $1,23 \times 10^{-7}$ cm, a második viriálegyütthatójára pedig $1,59 \times 10^{-7}$ mol \times cm³ \times g⁻² értéket kaptunk.

Homogén sűrűségű, gömb alakú részecske esetében a gömbök átmérője és az inerciasugár közötti összefüggés:

$$d^* = \sqrt{\rho^2 \frac{20}{3}},$$

ahol d^* a gömbök átmérője, mely 317 nm-nek adódott.

A szintén 0,1 M-os NaCl oldatot tartalmazó közegben mért dinamikus fényszóródásmérésből számolt hidrodinamikai átmérő 412 ± 20 nm. A részecskeméret-eloszlást jellemző második kumuláns értéke 0,02, ami azt jelenti, hogy az előállított kopolimer részecskék gyakorlatilag azonos méretűek, a részecskerendszer monodiszperz. További bizonyíték a monodiszperzításra, hogy a rendszer megfelelő körülmények között folyadékkristályos szerkezetet képez, ami csak nagyon szűk méreteloszlású részecskék esetében lehetséges.

Az inerciasugárból számolt részecskeméret jelentősen kisebb a hidrodinamikai átmérőnél, ami arra utal, hogy a részecskén belüli szegmenssűrűség-eloszlás nem homogén. A p(NIPAM)²⁵ és a p(NIPAM-co-AAc) mikrogél részecskék átmérő értékeit az 1. táblázatban tüntettük fel.

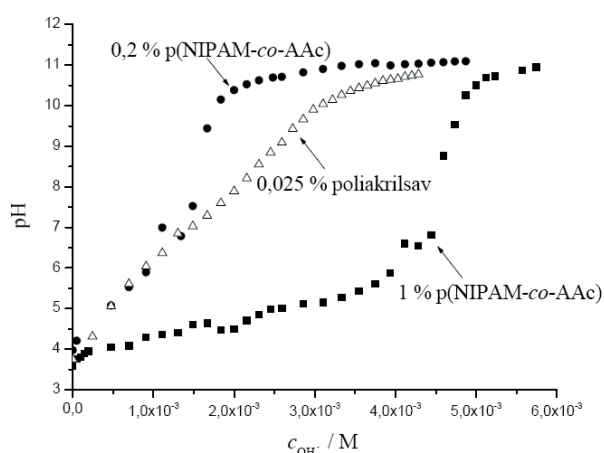
1. Táblázat. Az inerciasugárból számolt részecskeméret (d^*) és a hidrodinamikai átmérő (d) összehasonlítása a p(NIPAM) és a p(NIPAM-co-AAc) mikrogél részecskék esetén.

	d^* / nm	d / nm	d / d^*
p(NIPAM)	190	241	1,27
p(NIPAM-co-AAc)	317	412	1,30

A töltéssel nem rendelkező p(NIPAM) mikrogélre radiálisan csökkenő szegmenssűrűség-eloszlás (Gauss-eloszlás) jellemző.²⁶ A d/d^* hányados mindkét mikrogél esetében közel azonos, ami arra utal, hogy a p(NIPAM-co-AAc) kopolimer szegmenssűrűség-eloszlása is a p(NIPAM) mikrogélhez hasonló eloszlással jellemezhető, vagyis a részecskék anyagsűrűsége a mikrogél gömbök középpontjától a felületük felé csökken.

A karboxil-csoportok a mikrogél részecskék tulajdonságait jelentősen befolyásolják, melyek részecskén belüli eloszlásának meghatározására nincs kísérleti módszer, azonban az akrilsav pK értékéből következtetéseket vonhatunk le a disszociábilis csoportok egymáshoz viszonyított elhelyezkedéséről a polimerláncban. Ha ugyanis a karboxil-csoportok viszonylag távol helyezkednek el egymástól, akkor nem befolyásolják egymás disszociációját, a pK értékük állandó és egyértékű savként viselkednek. Abban az esetben viszont, ha a disszociált csoportok közel vannak egymáshoz, akkor a pK érték a disszociációfokkal változik. Ez az eset valószínűleg meg poliakrilsav vagy poliakrilsavat tartalmazó blokkos kopolimer esetében. A disszociált állapotban lévő karboxil-csoportok töltéseit részben a gél belsejében, részben pedig a mikrogél részecskék körül kialakuló diffúz elektromos rétegben kompenzálják az ellenionok. A mikrogél részecskék összes töltése sav-bázis titrálási görbéből határozható meg, a felületi rétegben lévő töltések mennyisége (melyek a részecske körül kialakuló diffúz elektromos kettősrétegben kompenzálódnak) pedig az elektroforetikus mozgékonyással jellemezhető.

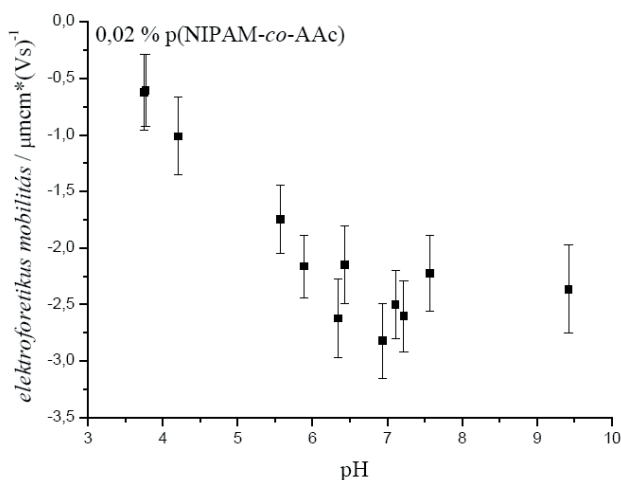
A mikrogél részecskék összes töltésének meghatározását két különböző gélkonzentrációjú oldatban végeztük el, a titrálási görbét a 4. ábrán tüntettük fel. Az ekvivalenciapont alapján számolt összes karboxil-csoport mennyisége 0,87 mmol/g száraz gél, mely a kísérleti hibán belül jó egyezést mutat a szintézis alapján várható 10 mól% akrilsav tartalommal, feltételezve, hogy az összes NIPAM és AAc monomer beépült a mikrogél térhálóba. Összehasonlításként a 4. ábrán szerepel a poliakrilsav titrálási görbéje is. Mivel a poliakrilsav lánc minden második metilén csoportján található egy-egy karboxil-csoport - melyek befolyásolják egymás disszociációját -, ezért a poliakrilsav növekvő disszociáltságú állapotában egyre gyengébb savként viselkedik, vagyis disszociáció-állandója változik a disszociációfokkal. Következésképpen a titrálási görbéje nem mutat éles inflexiót.



4. Ábra. A mikrogél részecskék összes karboxil-csoportjának meghatározása sav-bázis titrálással.

Ezzel szemben a kopolimer mikrogél titrálási görbéje az egyértékű savakhoz hasonlóan éles inflexióval rendelkezik, mely arra utal, hogy a karboxil-csoportok egymástól távol helyezkednek el.

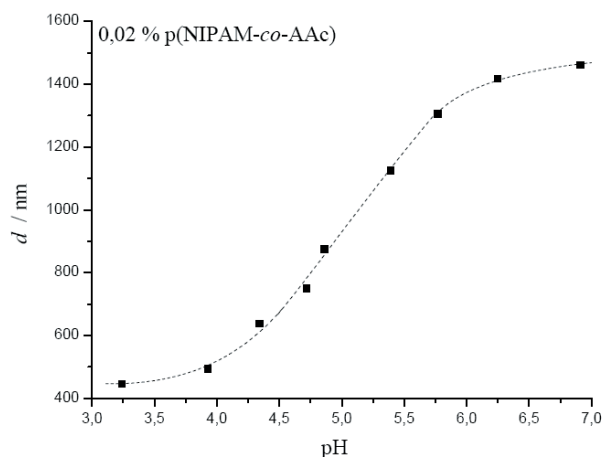
A mikrogél részecskék elektroforetikus mobilitásának pH-függését az 5. ábrán tüntettük fel.



5. Ábra. A részecskék elektroforetikus mozgékonyaságának változása a pH függvényében.

Nagyobb pH-n több karboxil-csoport van disszociált formában, mely a felületi töltések számának növekedését és egyre negatívabb mobilitást eredményez. A mobilitás értékek addig csökkennek, amíg az összes karboxil-csoport disszociált formába nem kerül. A mobilitás pH ~ 7,0 fölött (összhangban a titrálási görbével) konstanssá válik.

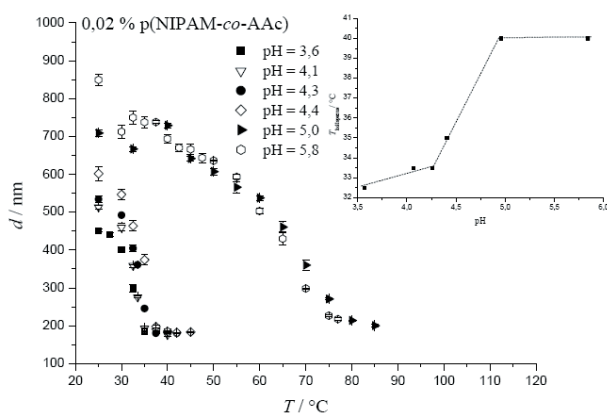
A 6. ábrán látható a kopolimer mikrogél részecskék méretének változása a pH függvényében, mely maximum görbe szerint változik. A pH növekedésével a disszociált karboxil-csoportok száma növekszik, ami a részecskék duzzadását okozza. A pH = 7,0 körüli maximális mérettel magyarázható, hogy a mikrogél töltése ekkor a legnagyobb.



6. Ábra. A p(NIPAM-co-AAc) részecskék hidrodinamikai átmérőjének pH függése.

A különböző pH-jú mintákban lévő részecskék hidrodinamikai átmérőjét egy hónapos állását követően újra megmértük, annak ellenőrzése céljából, hogy a rendszer egyensúlyban van-e. Ekkor azt a meglepő eredményt kaptuk, hogy a hidrodinamikai átmérő pH-függése jelentős mértékben csökkent. A jelenség okának felderítésére irányuló vizsgálatokat a 3.2-es részben tárgyaljuk.

A p(NIPAM-co-AAc) kopolimer részecskék fázisválasztási viselkedését befolyásolják a térhálóban kötött negatív töltések. A 7. ábrán látható, hogy kis pH-n a gélkollapszus a 32 - 34 °C körüli szűk hőmérséklettartományban következik be, hasonlóan a töltéssel nem rendelkező p(NIPAM)-hoz.



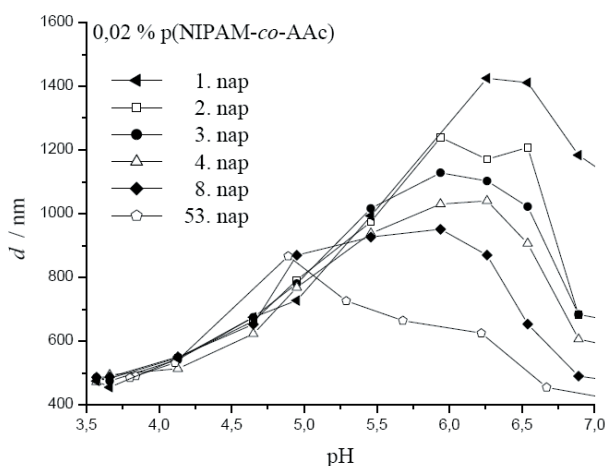
7. Ábra. A részecskék hidrodinamikai átmérőjének hőmérsékletfüggése különböző pH-kon.

Minél több disszociált karboxil-csoport van a mikrogélben, annál nagyobb a 25 °C-on mért hidrodinamikai átmérő érték és annál elnyújtottabb az a hőmérséklettartomány, melyben a gél kollapszusa lejátszódik. A semlegeshez közeli pH-tartományban a fázisátmenet két lépcsőben játszódik le. A kollapszust követően a részecskék hidrodinamikai átmérője azonos értékhez tart, függetlenül a közeg pH-jától. A beillesztett kisebbik ábrán a kollapszushőmérsékletet tüntettük fel a pH függvényében. A fáziszeperáció hőmérsékletét a d vs. T függvény inflexiójaként definiáltuk és a nagyobb pH-k esetében mért két kollapszushőmérséklet közül az elsőt tüntettük fel. A kis pH-tartományban a kollapszushőmérséklet alig változik a pH-val, majd egy szűk hőmérséklettartományban hirtelen nagyobb értékre növekszik. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a géllkollapszus a pH változtatásával is előidézhető. Ha például 40 °C-on, semleges körüli értékről (amikor a gél duzzadt állapotban van) csökkentjük a pH-t, akkor pH = 4,5 - 5,0 közötti tartományban hirtelen bekövetkezik a részecskék kollapszusa. A kollapszushőmérséklet pH-függésének és a két lépcsős kollapszusnak az értelmezése további vizsgálatokat igényel.

3.2. A p(NIPAM-co-AAc) mikrogél részecskékben lejátszódó relaxációs folyamat

Az irodalomban nem találtunk utalást arra vonatkozóan, hogy a p(NIPAM-co-AAc) kopolimer részecskék mérete a pH-változtatást követően időben elhúzódó relaxációs viselkedést mutatna.

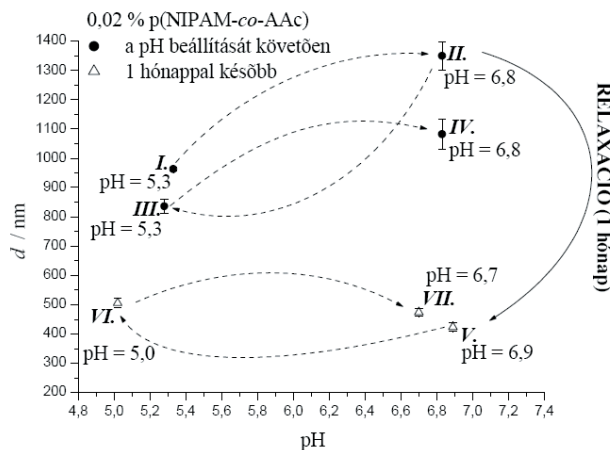
A hidrodinamikai méret - pH függvény időbeli változásának észlelését követően újra elkészítettük az oldatokat és meghatároztuk a részecskék hidrodinamikai átmérőjének pH-függését az idő függvényében, melynek eredményét a 8. ábrán mutatjuk be.



8. Ábra. A d - pH függvény időfüggése.

A részecskeátmérő maximuma az idő függvényében folyamatosan csökken és maximumhelye pH = 6 - 6,5-ről pH = 5 körüli értékre tolódik el. A méret csökkenése az első napokban gyorsabb, az idő előrehaladtával azonban a sebessége csökken. A 3,5 - 5,0 közötti pH-tartományban a részecskék hidrodinamikai mérete a mérési hibán belül az idő függvényében nem változik.

A relaxációs folyamat felderítésének céljából további vizsgálatokat végeztünk egy olyan oldat tanulmányozásával, melynél az időfüggés jelentős mértékű volt (semleges pH-tartomány). A nanorészecskéket tartalmazó latex pH-ját ciklikusan változtattuk annak megállapítására, hogy a részecskék méretének pH-változása után bekövetkező méretcsökkenés reverzibilis folyamat-e. A vizsgálatok eredményét a 9. ábrán szemléltetjük.



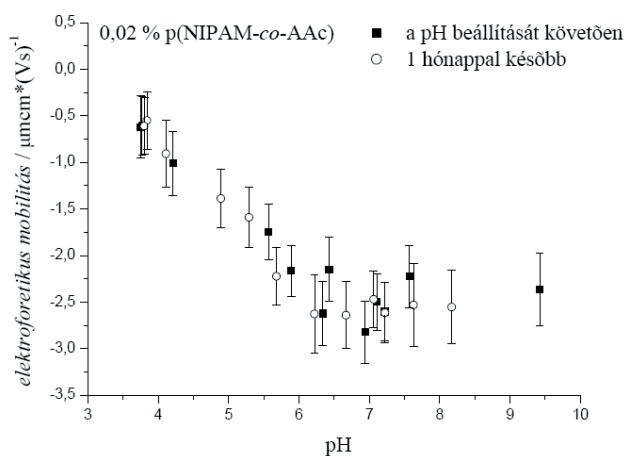
9. Ábra. A pH ciklikus változtatása.

Egy 5,3-as frissen beállított pH-jú minta volt a kiindulási állapot (*I. állapot*), amit NaOH oldat hozzáadásával pH = 6,8-ra állítottuk (*II.*), majd meghatároztuk a részecskék hidrodinamikai átmérőjét. Ezt követően a mintát HCl oldattal visszasavanyítottuk a kiindulási pH-ra (*III.*), ioncserével eltávolítottuk a keletkező NaCl-ot és újra mértük a mikrogél részecskék méretét. Az újbóli lúgosítást követően kisebb átmérő értéket mértünk (*IV.*) ugyan, mint a *II.* állapotban, de a pH növelésére a mikrogél részecskék ismét nagymértékű duzzadással válaszoltak.

A *II.* állapotú minta egy részletét jól záró üvegben egy hónapig tároltuk, mely idő alatt lejátszódott benne a relaxációs folyamat, a részecskék zsugorodtak és a minta az *V.* állapotba került. Ezután visszaállítottuk az eredeti 5 körüli pH értéket (a keletkezett sót ebben az esetben is kevertágyas ioncseréléssel távolítottuk el) és mértük a részecskék méretét (*VI.*). A *VI.* állapotban lévő minta meglúgosítását követően (*VII.*) a mikrogél részecskék mérete kis értéken maradt, vagyis a relaxált mintában lévő részecskék nem válaszolnak duzzadással a pH növekedésére, úgy viselkednek, mintha elvesztették volna a töltésüket.

Annak megállapítására, hogy a töltéssel rendelkező csoportok képesek-e a mikrogél részecskéktől szeparálódni, kicsapási reakciót végeztünk kationos tenzid felhasználásával. Méréseinkhez azt a tényt használtuk fel, hogy a semleges p(NIPAM) nem lép kölcsönhatásba a kationos tenziddel, de a poliakrilsavas kopolimer kicsapható vele az oldatból, ezért egy 6 -os pH-jú, egy hónapig tárolt mintához annyi tenzidet adtunk, hogy a polielektrolit kicsapódjon, majd a szupernatáns oldatot dinamikus fényszóródással vizsgáltuk. A mért intenzitás értékek a tiszta víz értékének feleltek meg, vagyis a szupernatáns oldat nem tartalmaz semleges p(NIPAM) részecskéket.

A 10. ábrán a friss és az egy hónapos minták elektroforetikus mozgékonyágát hasonlítjuk össze. A relaxációs folyamatnak nincs hatása a részecskék mozgékonyágára, a mérési pontok a szóráson belül ugyanarra a görbére esnek.



10. Ábra. Az elektroforetikus mozgékonyág – pH függvény időbeli változása.

3.3. A p(NIPAM-co-AAc) mikrogél részecskékben lejátszódó relaxációs folyamat értelmezése

A hónapos időskálán lejátszódó változás a mikrogél részecskék belsejében lévő töltések átrendeződésére utal. Egyes mérések azonban arra utalnak, hogy a polielektrolit gél elveszíti a töltését. A vizsgálatokból levonható következtetéseket az alábbiakban foglaljuk össze.

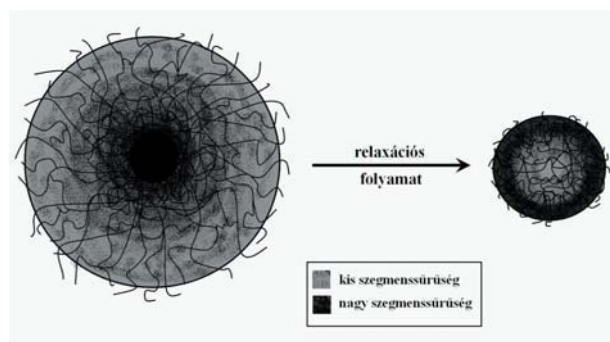
A mikrogél titrálási görbéje jelentősen eltér a poliakrilsav titrálási görbétől, amely arra utal, hogy az akrilsav csoportok nem blokkszerűen, hanem egymástól viszonylag távol helyezkednek el a polimerláncban. A kationos tenziddel végzett kicsapási reakció arra utal, hogy a minta nem szeparálódott egy semleges mikrogél és polielektrolit oldat komponensre. Utóbbi esetben ugyanis a p(NIPAM) a szupernatáns oldatban maradt volna. Kétféle eset vehető számításba. Ha a töltések mobilizálható formában kötöttek a polimer térhálóban, akkor az ülepedés utáni fényszóródásmérés a víznél nagyobb intenzitást mutatna – most már töltéssel nem rendelkező – p(NIPAM) részecskék jelenléte miatt. Ha viszont az akrilsav monomerek kovalensen vannak kötve a térhálóban, akkor az ülepedés során a részecskék a töltésekkel együtt szeparálódnak a koaguláció következtében. Utóbbi esetben a vízéhez hasonló szórt fény intenzitás mérhető a felülúszóban. A mérési eredmények azt igazolják, hogy az akrilsav komonomer kovalensen kötött a mikrogél térhálóban.

A pH ciklikus változtatására irányuló kísérlet azt mutatja, hogy az egy hónapos mintában lévő mikrogél részecskék méretcsökkenése jelentős. A relaxációs folyamat időben lassuló sebességgel megy végbe. A részecskék mérete egy hónapos állás után, a savanyítási-lúgosítási ciklust követően is kis értéken marad, mely alátámasztja a relaxációs folyamat irreverzibilitását.

Az elektroforetikus mobilitás mérés azt mutatja, hogy a mikrogél részecskék elektrokinetikai potenciálja nem

változik az idő függvényében, tehát az időfüggés oka a részecskék belsejében lejátszódó változásban keresendő.

Ha egy gömb alakú test többlettöltésre tesz szert, akkor elektromos tér épül ki a test belsejében, mely a töltések gömbfelszín felé való rendeződését segíti elő, ezáltal megszüntetve a gömb belsejében uralkodó télerősséget. A mozgásukban nem gátolt töltések tehát a gömbfelszín felé vándorolnak, ezáltal megvalósítva az elektrosztatikus egyensúly feltételét. Abban az esetben viszont, ha a töltések a gömb belsejében, immobilizálható formában vannak jelen (például egy mikrogél részecske térhálójában kötve), akkor a töltések elmozdulása miatt a gél szerkezet is átrendeződik. A mikrogél felépítő elágazásokat, csomópontokat tartalmazó térháló csavarodott, statisztikus gombolyaghoz hasonló állapotban van ezért képes arra, hogy a töltések elektrosztatikus taszítása miatt megváltoztassa a szerkezetét (a polimerlánc megnyúlik), aminek következtében a rendszer alacsonyabb entrópiájú állapotba kerül. Az átrendeződést két, egymással ellentétes folyamat határozza meg, nevezetesen a töltések igyekeznek egymástól a lehető legtávolabb kerülni, aminek azonban a hálóláncok véges megnyúlása szab határt (konfigurációs entrópiaváltozás) s végül a rendszer egyensúlyi állapotba kerül. A töltések a mikrogél belsejéből annak felszínre felé diffundálnak a polimerláncsal együtt. A relaxációs folyamatnak ezt az egyik lehetséges magyarázatát a 11. ábrán szemléltettük.



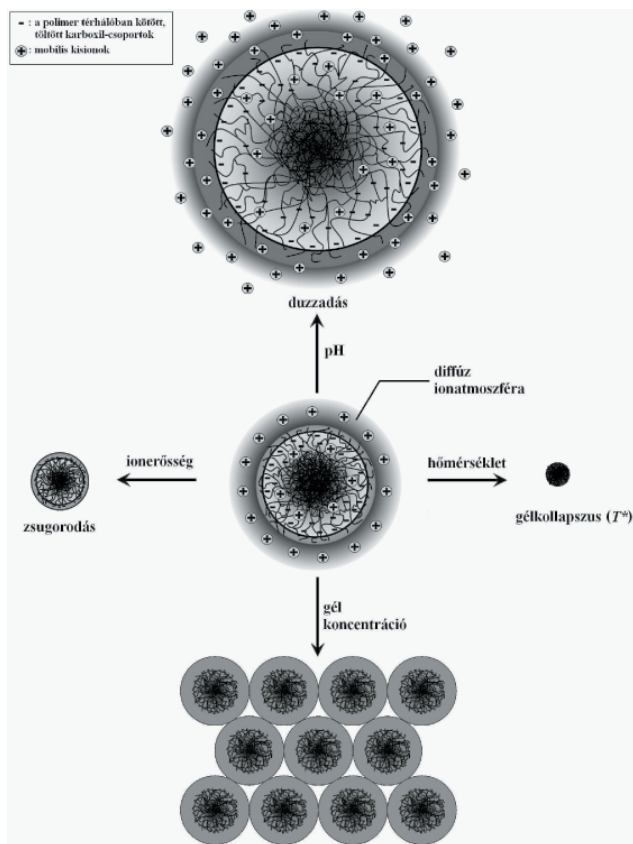
11. Ábra. A gélrészecske szerkezetváltozásának sémája.

Az eredetileg radiálisan csökkenő szegmenssűrűség radiálisan növekvőre alakul, ami előnyösebb az elektrosztatikus kölcsönhatások szempontjából. A relaxáció lejátszódása után a mikrogél részecskék töltésben szegény maggal és töltésekben gazdag héjjal jellemezhetők.

4. Összefoglalás

Eredményeink jobb áttekinthetősége érdekében a 12. ábrán mutatjuk be a mikrogél részecskék szerkezeti jellemzőit és azoknak a különböző paraméterektől való függését. A mikrogél részecskék gömb alakúak, melyek belsejét a polimer térháló és az oldószer (víz) tölti ki. A gélvázon kötött karboxil-csoportok (az ábrán „-” szimbólum) a közeg pH-jától függő mértékben, disszociált állapotban vannak. Mivel a gélrészecske belseje a kationok számára átjárható, ezért a disszociált karboxil-csoportok töltését részben a gél belsejében kompenzálják ki a pozitív ellenionok (az ábrán „+” szimbólum). A felületi rétegben lévő töltések

a részecskék körül kialakuló diffúz elektromos rétegben kompenzálódnak ki a makroszkóposan neutrális rendszer követelményének megfelelően.



12. Ábra. A mikrogél részecske és részecskerendszer tulajdonságainak függése a különböző állapotot meghatározó paraméterektől.

A mikrogél részecskék hidrodinamikai átmérőjét (d) és tulajdonságait számos paraméter határozza meg, úgymint a részecskék relatív részecsketömege (M), a hőmérséklet (T), az elektrolit koncentráció (I) és a karboxil-csoportok disszociációfoka (α), amelyet viszont a közeg pH-ja határoz meg, tehát $d(I, \alpha(\text{pH}))$.

Az **ionerősség** hatása kettős, mert növekvő értéke a részecskék hidrodinamikai átmérőjének illetve a mikrogél gömbök körüli elektromos kettősréteg vastagságának a csökkenését eredményezi. Ha a kettősréteg vastagsága csökken, akkor konstans távolság mellett a részecskék között ható elektrosztatikus kölcsönhatás is kisebb. Mivel az elektrolit számára a részecske átjárható, ezért annak belsejében is árnyékoló hatást fejt ki, csökkentve a töltéssel rendelkező szegmensek közötti elektrosztatikus taszítást.

A **pH** változásával a részecskék duzzadási viselkedése befolyásolható. Növekvő pH-val a disszociált karboxil-csoportok száma és a töltéssel rendelkező szegmensek között ható elektrosztatikus taszítás növekedése miatt a részecskék belsejében uralkodó nyomás, ezáltal a hidrodinamikai átmérőjük is növekszik.

A **hőmérséklet** változása a szegmens-szegmens és oldószer-szegmens kölcsönhatások egymáshoz viszonyított dominanciáját befolyásolja. Növekvő hőmérséklettel

(T^* értékét meghaladva) a p(NIPAM-co-AAc) mikrogél részecskék kollapszust szenvednek, hidrodinamikai átmérőjük minimális lesz, aminek a szegmensek által kizárt térfogat szab határt.

A mikrogél **koncentrációjának** növekedésével a részecskerendszer gáz/kondenzált fázisállapot-változáson mehet keresztül, ami monodiszperz részecskék esetében folyadékkristályos szerkezet képződését eredményezi. Fontos felhívni a figyelmet arra, hogy ez a tulajdonság nem az egyedi részecskékre, hanem a részecskerendszerre vonatkozik.

A dinamikus fényszóródással meghatározott részecskeméret és a sztatikus fényszóródással meghatározott inerciasugárból homogén gömbre számolt méret jelentősen eltér egymástól, ami arra utal, hogy a részecskéken belüli szegmenssűrűség-eloszlás nem homogén. A poliakrilsavval ellentétben, a polimer térhálóban kötött karboxil-csoportok egyértékű savként viselkednek, mert a töltéssel rendelkező csoportok a térhálóban távol helyezkednek el egymástól. A részecskék hidrodinamikai átmérője növekszik a disszociált karboxil-csoportok számának növekedésével. A részecskék kollapszushőmérséklete a $-\text{COOH}$ csoportok kis disszociáltságú állapotában nem függ a pH-tól, azonban a töltéssel rendelkező csoportok számának növekedésével a fázisátmenet hirtelen nagyobb értékre növekszik egy szűk pH-tartományban. A mikrogél részecskék relaxációs tulajdonsága a semleges körüli pH-n a legjelentősebb, melynek során a részecskék hidrodinamikai átmérője hónapos időskálán csökken. A folyamat lehetséges magyarázata a mikrogél térháló belső szerkezeti átrendeződése, melynek eredményeként töltésekben szegény maggal és töltésekben gazdag héjjal jellemezhető szerkezet alakul ki.

Köszönetnyilvánítás

Munkánkat az NKTH-OTKA K 68027 támogatta.

Hivatkozások

1. Tanaka, T *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *40*, 820-823.
2. Hirokawa, Y.; Tanaka, T *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6379-6380.
3. Kato, E *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 3792-3797.
4. Suzuki, A.; Tanaka, T *Nature* **1990**, *346*, 345-347.
5. Sershen, S. R.; Westcott, S. L.; Halas, N. J.; West, J. L *J. Biomed. Mater. Res.* **2000**, *51*, 293-298.
6. Varga, I.; Szalai, I.; Mészáros, R.; Gilányi, T *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20297-20301.
7. Osada, Y *Adv. Polym. Sci.* **1987**, *82*, 1-46.
8. Hoffman, A. S *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2002**, *43*, 3-12.
9. Compañ, V.; Andrio, A.; López-Alemán, A.; Riancho, E.; Refojo, M. F *Biomaterials* **2002**, *23*, 2767-2772.
10. Pelton, R *Adv. Colloid Interf.* **2000**, *85*, 1-33.
11. Kawasaki, H.; Sasaki, S.; Maeda, H *Langmuir* **1998**, *14*, 773-776.
12. Dhara, D.; Chatterji, P. R *Polymer* **2000**, *41*, 6133-6143.
13. Shibayama, M.; Fujikawa, Y.; Nomura, S *Macromolecules* **1996**, *29*, 6535-6540.
14. Shibayama, M.; Mizutani, S. Y.; Nomura, S *Macromolecules* **1996**, *29*, 2019-2024.
15. Beltran, S.; Baker, J. P.; Hooper, H. H.; Blanch, H. W.; Prausnitz, J. M *Macromolecules* **1991**, *24*, 549-551.

16. Kawasaki, H.; Sasaki, S.; Maeda, H *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4184-4187.
17. Snowden, M. J.; Chowdhry, B. Z.; Vincent, B.; Morris, G. E *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92(24)*, 5013-5016.
18. Kratz, K.; Hellweg, H.; Eimer, W *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2000**, *170*, 137-149.
19. Kokufuta, E.; Wang, B. L.; Yoshida, R.; Khokhlov, A. R.; Hirata, M *Macromolecules* **1998**, *31*, 6878-6884.
20. Morris, G. E.; Vincent, B.; Snowden, M. J *J. Colloid Interf. Sci.* **1997**, *190*, 198-205.
21. Ito, S.; Ogawa, K.; Suzuki, H.; Wang, B.; Yoshida, R.; Kokufuta, E *Langmuir* **1999**, *15*, 4289-4294.
22. Wu, C.; Zhou, S. Q.; Auyeung, S. C. F.; Jiang, S. H *Angew. Makromol. Chem.* **1996**, *240*, 123-136.
23. Mezei, A.; Meszaros, R. *Langmuir* **2006**, *22*, 7148-7151.
24. Dubrovskii, S. A.; Rakova, G. V.; Lagutina, M. A.; Kazanskii, K. S *Polymer* **2001**, *42*, 8075-8083.
25. Gilányi, T.; Varga, I.; Mészáros, R.; Filipcsei, G.; Zrínyi, M *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 1973-1977.
26. Varga, I.; Gilányi, T.; Mészáros, R.; Filipcsei, G.; Zrínyi, M *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105(38)*, 9071-9076.

Characterization of the poly(*N*-isopropylacryamide-*co*- acrylic acid) copolymer microgel particles

Poly(*N*-isopropylacryamide-*co*-acrylic acid) copolymer microgel particles were synthesized by emulsion polymerization method. The aim of our work was to characterize the individual particles and the microgel system by means of static- and dynamic light scattering, electrophoretic mobility and potentiometric measurements.

The prepared microgel particles show narrow size distribution hence the microgel system can form liquid crystalline structure. By comparing the radius of gyration with the hydrodynamic diameter of the particles it was concluded that the distribution of the polymer segments is not homogeneous within the particles. In contrast with the polyacrylic acid molecules the acrylic acid in the copolymer behaves as monovalent acid which suggests that the carboxyl

groups are far from each other in the copolymer chain. The hydrodynamic diameter of the microgel particles increases with increasing dissociation of the carboxyl groups. At low dissociation degrees the collapse temperature of the copolymer does not depend on the pH but with increasing dissociation the collapse temperature increases to a higher value in a narrow pH-range.

Around neutral pH range a relaxation process was observed when the hydrodynamic diameter of the particles was found to be decreasing for a month. The relaxation process can be explained by internal structural change of the microgel particles which may lead to a molecular architecture with a less charged core and a shell rich in dissociated carboxyl groups.