

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**Cellulóz alapú rezponzív anyag előállítása funkcionális  
részecskék adszorbeálásával**

NAGY VERONIKA

Nyugat-magyarországi Egyetem



Simonyi Károly Műszaki, Faanyagtudományi és Művészeti Kar

Sopron

2015

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Nyugat-Magyarországi Egyetem

Simonyi Károly Műszaki, Faanyagdumányi és Művészeti Kar  
Cziráki József Faanyagtudomány és Technológiák Doktori Iskola  
Vezető: Prof. Dr. Tolvaj László egyetemi tanár

Doktori program: Rosttechnikai és nanotechnológiai tudományok  
Programvezető: Dr.h.c.Dr. Winkler András és Dr. habil. Csóka Levente  
Tudományág: anyagtudomány és technológiák

Témavezető: Dr. habil. Csóka Levente

## BEVEZETÉS

A vas(II)-triazol *spin crossover* mikrokristályos por és fluoreszcens festék molekulákkal módosított *spin crossover* nanorészecskék cellulóz rostokon történő adszorbeálásával olyan kompozitok készültek, melyek a módosítás eredményeként a hőmérsékletváltozás hatására különleges, a részecskékre jellemző optikai változást mutatnak, így termokróm, fotokróm és termofluoreszcens termékek állíthatók elő.

A hő vagy fény hatására végbemenő változás a vas(II)-triazol alapú egy dimenziós polimerek spin átmentének következményeként jön létre. A külső gerjesztő hatás következtében szerkezeti, optikai és elektronikus változás következik be. A szilárd SCO anyagokra, és a belőlük kialakított kompozitokra jellemző a termál hiszterézis hurok kialakulása, amely a rendszer bistabilitását adja. A kompozit összetevői optikai mikroszkópia, Raman, IR spektroszkópia és DSC analízissel elemezhetőek. Az előállítási körülmények szabályzásával növelhető az adszorbeált részecskék mennyisége, így az SCO vegyületekre jellemző optikai változás hatékonyabban mérhető a kompozitokon. Ezek a körülmények a cellulóz szuszpenzió pH értékének módosítása aszkorbinsav felhasználásával, az ultrahangos kezelés időtartama és a minta szárítási hőmérsékletének meghatározása. A kompozit tulajdonságaira az elektron mikroszkópos, TG és ICP-AES vizsgálatok mutatnak rá.

A felhasznált részecskék méretét az előállítás módja is befolyásolta. A részecskék adszorpciója közvetlenül a szintézis után hatékonyabban valósítható meg, mivel így nem alakulnak ki nagyobb részecske aggregátumok. A kompozitok a felhasznált SCO anyagra jellemző hőmérséklet tartományban melegítés hatására kifehéredtek, hűtés hatására pedig felvették az eredeti színt. A fluoreszcens festékmolekula tartamú minták fluoreszcencia változása követte az előbb leírt optikai változásra jellemző görbét. Az elkészült termék alkalmazható lehet a termometriában, a hamisítás elleni védelemben, vagy egy fajta tinta nélküli nyomtatási eljárásban.

## CÉLKITŰZÉSEK

Az SCO anyagok stabilizálása és felhasználását széles körben kutatják. Stabilizáló és mátrix anyagként nem használtak még cellulóz típusú anyagot, így a jelen kutatás újdonsága abban rejlik, hogy az SCO vegyületeket cellulóz mátrix anyaggal kombináltam. A rendszerben a cellulóz nem befolyásolta az SCO vegyületek optikai tulajdonságait, ugyanakkor megkötötte és stabilizálta azokat. A rendelkezésre álló

anyagok tulajdonságait figyelembe véve, belőlük olyan cellulóz alapú biokompozitok állíthatók elő, mely a vas(II)-triazol vegyület spin átmenetéhez kapcsolódó termokróm, fotokróm és termofluoreszcens tulajdonságokkal rendelkeznek. A mátrix anyag a cellulóz, az aktív összetevők pedig különféle SCO vegyületek. A második fázis szerkezeti változásából adódóan a kompozitok fény abszorpciós tulajdonságai bizonyos környezeti paraméterek függvényei.

A szakirodalmi áttekintésben bemutatott anyagok tulajdonságai és a területen tett fejlesztések megismerése után következőket tűztem ki célul:

- SCO részecskék előállítása és vizsgálata.
- A cellulóz adszorbeáló képességét kihasználva, cellulóz alapú kompozit előállítása mikro és nanoméretű SCO anyagok integrálásával, polielektrolit felhasználása nélkül.
- A kompozit molekuláris szerkezetének vizsgálata spektroszkópai módszerekkel. A kompozitban megkötött SCO részecskék jelenlétének bizonyítása és mennyiségük meghatározása céljából.
- A cellulóz, mint mátrix anyag összeférhetőségének vizsgálata az SCO anyagokkal. Termokróm és termofluoreszcens kompozit előállítása. A cellulóz/SCO kompozitok optikai reflektancia és fluoreszcencia vizsgálata a hőmérsékletváltozás függvényében.
- A kompozit SCO-hoz köthető molekuláris változásainak vizsgálata Raman spektroszkópiával. A kompozit fotokróm tulajdonságának vizsgálata.

## **ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK**

### *SCO részecskék szintézise*

A SCO vegyületek szintézis minden esetben a  $\text{FeA}_x$  hidrát és a választott triazol ligandum 1:3 arányú reakciója. Az így kialakított polimerek szabad levegőn stabilak. A  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  előállításához 1,2,4-triazolt (trz) (Alfa Aesar), a vas(II)-tetrafluoroborat hexahidrát (Sigma Aldrich) használtam. A  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  mikrorészecskék szintéziséhez vas(II)-bromidot és amino-triazolt (Sigma Aldrich). A  $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ -ot homogén közegben 4-heptil-1,2,4-triazol és vas(II)-tozilát felhasználásával állítottam elő. A reakció alkohol/víz 1:1 arányú keverékében zajlott aszkorbinsav jelenlétében, mely megakadályozta az oxidációt. A két oldat összekeverése után a keverék zavarossá vált. A csapadékképződés kb. 30 másodpercen belül indult meg.

A csapadék elválasztását centrifugával végeztem, majd mosással megtisztítottam a keletkezett anyagot. Módosított nanorészecskéket állítottam elő pirén tartalmú fluoreszcens festék molekulák és akridin narancs felhasználásával.

#### *Kompozitok előállítása*

Az anyagában funkcionizált lapok előállítását cellulóz etanolos vagy vizes szuszpenziójának felhasználásával végeztem. A felhasznált rost típus linter szál volt, melyet előzetesen őröltem. A cellulóz alapú kompozit elkészítéséhez a  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  (180 mg) ultrahang segítségével oldószerben (2 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) szétoszlattam, aszkorbinsavat (180 mg) adtam hozzá, a vas komplex oxidációjának elkerülése érdekében. A kolloid oldatot a cellulóz szuszpenzióhoz (200 mg rost 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) adtam. 20 s-ig ultrahangoztam. A cellulóz nanokompozit előállításához  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  nanorészecskék (5 mg 0,5 ml EtOH) kolloid oldatát készítettem el Tesla típusú Duálrezonátor ultrahangos kádban. A nanorészecskéket cellulóz szuszpenzióhoz (100 mg rost 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) adtam.  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  por állagú mikrorészecskéket (10 mg 4ml EtOH-ban) etanolban ultrahangoztam QS4 Ultrasonic Probe Dispersion berendezéssel 3·1 percig (8 kHz). Ezt etanolos cellulóz szuszpenzióhoz (140 mg rost 10 ml EtOH-ban) adtam. 2 min ultrahangos kezeléssel segítettem elő a kolloid oldat és a szuszpenzió elegyedését. A cellulóz/ $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3]\text{OTs}_2$  kompozit két módosulatát készítettem el, fluorofór nélkül és fluorofórral. A nanokompozit előállításához először  $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$  (30 mg 5 ml vízben) kolloid oldatot készítettem ultrahangos kezeléssel különböző mennyiségű aszkorbinsav jelenlétében (7pH, 6,5pH, 6pH, 5,5pH, 5pH). Ezt a kolloid oldatot adtam a linter cellulóz rost vizes szuszpenziójához (0,135 g rost 150 ml víz), majd tovább ultrahangoztam. Az előállított mintákból lapot képeztem, majd a szárítás után a mintákat 50% relatív páratartalom 23°C-on kondicionáltam.

#### *Vizsgálati módszerek*

Az SCO komplexeket tartalmazó cellulóz alapú kompozitok külső gerjesztő tényező hatására, mutatják a komplexekre jellemző optikai és szerkezeti változásokat. Az optikai változások nyomon követése (optikai mikroszkópia, fluoreszcencia mikroszkópia), és az SCO-hoz köthető entalpia változás mérése (differenciál pásztázó kalorimetria) a legjellemzőbb gyakorlatban alkalmazott kvantitatív vizsgálati eljárások, melyekkel jól jellemezhetjük a kompozitok hőmérséklet változás hatására történő változásait. A spin átmenettel együtt kialakuló szerkezeti változást Raman spektroszkópiával vizsgálhatjuk. A kompozit összetételének állandó hőmérsékleten

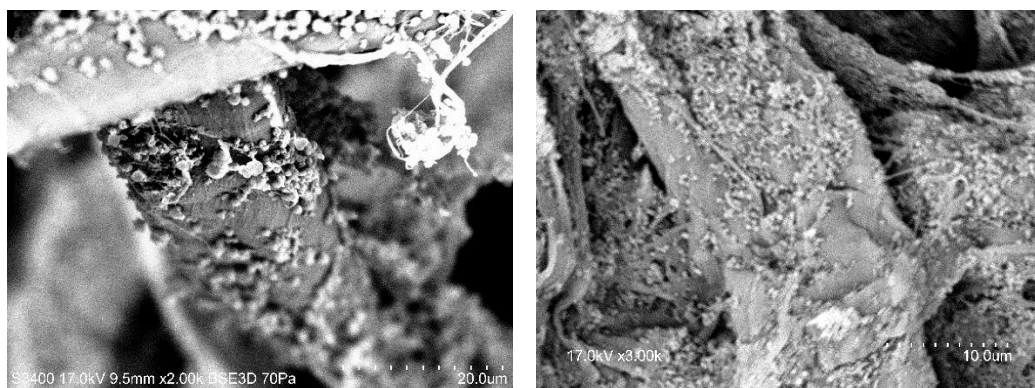
végzett elemzésére alkalmas vizsgálati módszerek az UV/VIS, az infravörös és a Raman spektroszkópia. A rostok felületén megkötött részecskéket pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvételeken vizsgálhatjuk. A preformált részecskék geometriájáról pedig transzmissziós elektronmikroszkópia segítségével kaphatunk információt. Termogravimetriai görbék a kompozitok összetevőinek hő stabilitását és az összetevők egymásra hatását jellemzik. A vizsgálatok eredményeként átfogó képet kaphatunk az előállított kompozitok tulajdonságiról, és az SCO részecskékhez köthető változásiról a külső hatások adott tartományában. A vizsgálati módszerek fejezetben leírt egyes elméleti háttér információk segítik a kutatási eredmények értékelését.

### Összefoglaló

Transzmissziós elektronmikroszkópiával vizsgáltam a  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ , a  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ , és a  $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3]\text{OTs}_2$  részecskéket. A felvételeket összehasonlítva jól látható, hogy nem csak az anyagi összetétel, hanem az előállítási mód is nagy hatást gyakorolt a részecskék méretére. Ez elsősorban a  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  komplexnél figyelhető meg, melynél a  $\text{FeBF}_4$  hexahidrát és a választott triazol ligandum 1:3 arányú reakciója során képződő részecskék 1-5  $\mu\text{m}$  közötti méretűek. Míg a szol-gél módszerrel, ugyan ezeket az összetevőket felhasználva az előállított részecskék mérete az előbbi töredéke volt, 80-130 nm. A  $\text{FeBr}_2$  és a 4-amino-4H-1,2,4-triazol reakciója során képződött csapadék 400 és 1000 nm közötti  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  részecskéket tartalmazott. A  $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3]\text{OTs}_2$  részecskék szintézise célzottan nanoanyag előállítására irányult. A részecskék méretének fenntartását a PEG 3350 és a PEG 400 biztosította. A szintézis eredményeként 300-500 nm közötti részecskék alakultak ki.

A SEM és az ICP-AES vizsgálatok segítségével vizsgáltam az adszorbeálódott részecskék mennyiségét. A cellulóz/ $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  minta tömegének 25%-át az vas(II)-triazol polimer adta. A cellulóz/ $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  kompozit esetén ez az érték 30%. A preformált, nem szárított vas(II)-triazol alapú SCO anyag felhasználása esetén a rostokon adszorbeált részecskék méreteloszlása és elhelyezkedése homogén. Ez jellemző mind a három kompozit típusra. A szárított SCO anyag vizes közegben diszpergálva oxidálódott, így a kompozit nem mutatta a spin átmenetre jellemző optikai változást. Etanolban diszpergálva a  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  stabil maradt, de a részecske aggregátumok tökéletlen újra diszpergálása miatt a kompozit inhomogenitás jelentős volt. Ennek ellenére a hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező szín átmenet vizsgálata eredményes volt, a reflektancia görbe nagy hasonlóságot mutatott a tiszta SCO anyag görbéjével. Az

*in situ* előállítás érdekes eredményt hozott, mivel a kialakult részecskék elsősorban a rostok lumenjében helyezkedtek el. A módszerrel kapcsolatban azonban még további vizsgálatok szükségesek azért, hogy növeljük a kialakult részecskék mennyiségét. A cellulóz/[Fe(hptrz)<sub>3</sub>]OTs<sub>2</sub> kompozitról készült felvételek bizonyítják Gural'skiy és munkatársai állítását, mely szerint a részecske homogén közegű előállítása során a védő polimer változtatásával befolyásolhatjuk a nanorészecskék geometriai tulajdonságait. A cellulóz rostokon adszorbeált PEG 3350 jelenlétében szintetizált részecske aggregátumok 10-30 μm méretűk, míg PEG 400 felhasználásával 50-100 μm nagyságúak.



**A cellulóz/[Fe(hptrz)<sub>3</sub>]OTs<sub>2</sub> és a cellulóz/[Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)]BF<sub>4</sub> kompozit mintákról készült SEM képek.**

Az infravörös spektroszkópiai vizsgálattal meghatároztam a kompozitok transzmittancia spektrumát, melyeket összehasonlítottam a linter cellulóz és a vas(II)-triazol alapú SCO anyagok spektrumával. Az IR spektroszkópiában jelentős szerepet játszott a vizsgált anyag mennyisége. A nanokompozitok vizsgálatakor az SCO anyag mennyisége elhanyagolható volt a cellulózhoz viszonyítva, így a kompozitok spektrumán a cellulózra jellemző sávok voltak dominánsak. A mikrorészecskéket tartalmazó kompozitok spektrumán megfigyelhetőek voltak a [Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)]BF<sub>4</sub> és a [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub> vegyületekre jellemző sávok. A kompozit spektruma eltérést mutatott a kontrol mintákhoz (linter, SCO anyag) képest. Ez különféle kémiai kölcsönhatások (különféle másodlagos kémiai kötések) létrejöttére utalhat. A komplexre jellemző sávok kiszélesedése a kompozit transzmittancia spektrumán intermolekuláris kapcsolatok létrejöttére utalhat a cellulóz és a vas(II) alapú polimer elemei között. A cellulóz hidroxil-csoportjainak vegyérték rezgéseire jellemző sávrendszer intenzitásának csökkenése mutatja, hogy a hidroxil-csoportok részt vettek a részecskék adszorbeálásában.

A kompozit Raman spektrumát vizsgálva az SCO anyagok karakteres sávrendszere egyértelműen kirajzolódott, ezzel szemben a cellulóz spektruma az egymást átfedő sávok összetettsége és a minta szerkezete miatt kevésbé jól definiálható. Ennek

köszönhetően a spin átmenet során végbemenő szerkezeti változás éppúgy vizsgálható a  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  és a  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  por minták esetén, mint a cellulóz/ $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  és a cellulóz/ $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  kompozitok esetén. A cellulóz/ $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  kompozit LS $\leftrightarrow$ HS átmenetét a hőmérséklet növelésével, majd csökkentésével valósítottam meg. A folyamat során változott a fém-ligandum távolság. Ez a szerkezeti változás jól megfigyelhető a Raman spektrumon. HS állapotban kombinációs sávok alakultak ki, mely a kvantumszám változását mutatta. A cellulóz/ $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  kompozit gerjesztését nem csak hővel, hanem lézer fény felhasználásával is végeztem. A  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  SCO anyag  $T_{\text{SCO-e}}$  szobahőmérséklethez közel helyezkedik el. A 3 mW teljesítményű lézer 30 másodperces expozíciója megfelelő gerjesztési forrásnak bizonyult ahhoz, hogy a kompozitban lévő SCO aktív anyag lokálisan HS állapotba menjen át. A  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  por minta gerjesztéséhez 1,2 mW teljesítményre volt szükség. A megfigyelés megalapozhatja egy fordított, újranyomtatható eljárás technológiáját, mely során az adott színű cellulóz alapú „nyomathordozóra” lézernyaláb segítségével érintésmentesen az alapszínnek megfelelő/fehér nyomatot készíthetünk. A nyomat mindaddig olvasható marad, míg a lapot le nem hűtjük a felhasznált SCO anyag LS állapotának megfelelő hőmérsékletre. A Raman színek intenzitása lineárisan arányos a szóró molekulák mennyiségével, ezért a kompozit Raman színeként az SCO anyagra jellemző sávok kisebb intenzitással jelentek meg a kontrol minta spektrumához viszonyítva. Ugyanez az oka annak, hogy a cellulóz/ $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3]\text{OTs}_2$  minták spektruma alacsonyabb intenzitású.

A kompozit előállításának optimalizálásakor a legfontosabb mérő eszköz az UV/VIS spektrofotométer volt. Az 540 nm központú abszorpciós sáv a felhasznált anyagok LS állapotára jellemző. A jellemző fény abszorpciós tulajdonságot a cellulóz jelenléte nem befolyásolta, mivel az telített vegyület, így hiányoznak belőle azok a szerkezeti elemek, melyek a fény elnyelését lehetővé teszik. Azokban az esetekben amikor a felhasznált SCO anyag egy része vagy egésze oxidálódott, a kompozit előállítása során, az abszorpciós sáv intenzitása csökkent, központja magasabb hullámhossz felé tolódott. A különbség szabad szemmel is látható volt az oxidálódott és nem oxidálódott SCO anyagot tartalmazó minták között. Anyagtól függően barnás, szürkés, sárgás árnyalatot kaptam a szárítást követően. Azok a minták, amelyekben az vas(II)-triazol alapú anyag nem oxidálódott, halvány lila vagy lila színűek voltak, az UV/VIS spektroszkópiai vizsgálat során pedig széles sáv jelentkezett 540 nm központtal. A vizsgálat jelentős volt, hiszen az oxidálódott SCO anyag nem mutatott spin átmenetet,

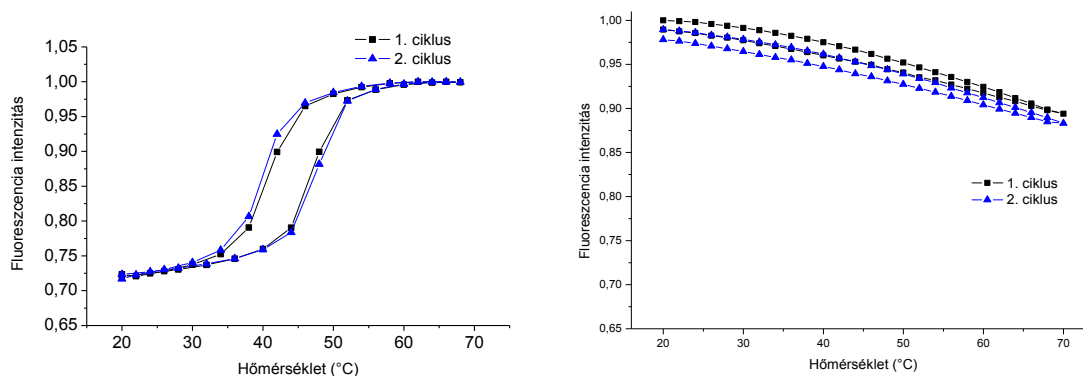


így a további vizsgálatok elvégzése feleslegessé vált ezeken a mintákon. A vizsgálat segített beállítani azt a pH értéket, melynél a  $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3]\text{OTs}_2$  nanorészecskék nem oxidálódtak a vizes cellulóz szuszpenzió jelenlétében. Emellett vizsgáltam a szárítási hőmérséklet hatását, és a minta homogenitását. A  $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3]\text{OTs}_2$  nanorészecskék pH=5 körüli cellulóz szuszpenzióhoz adva, 95 °C-os szárítás során sem oxidálódtak. A  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  tartamú minta esetén pH=3 értéket aszkorbinsavval beállítva, az SCO anyag oxidációja megakadályozható volt. A szárítás azonban csak szobahőmérsékleten, vákuumban végezhető. A  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  tartalmú minta etanolos cellulóz szuszpenzióhoz adva nem oxidálódott. A szárítás vákuumban történt.

A spin átmenet közben történő szerkezeti változást optikai változás követi. Ezt az optikai változást kihasználva állítottam elő termokróm és fotokróm kompozitokat. Az optikai reflektancia változás mérése során kirajzolódó termál hiszterézis hurok a spin átmenet folyamatát jellemzi mind a por, a nanorészecskék, mind pedig a kompozit esetén. Általánosan elmondható, hogy a kompozitok  $T_{1/2\uparrow}$  és  $T_{1/2\downarrow}$  értéke magasabb a komplexnél, ha a spin átmenet a szobahőmérséklettől távol történik. Ezt feltehetően a cellulóz jó hőszigetelő tulajdonsága eredményezi. A kriosztát a mintával érintkező felületet melegíti, a mérést azonban ellenkező felületen végeztem. Ezért a kriosztát által regisztrált hőmérséklet magasabb, ez azonban valószínűleg nem a spin átmenet hőmérsékleti, hanem időbeli csúszását mutatja. Mindennek ellenére a kompozitok termál hiszterézis hurka jól összehasonlítható a kontrol mintákéval. A cellulóz/ $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  kompozit esetén a hiszterézis hurok szélessége 30°C, a kontrol minta esetén pedig 32°C volt. A minta tehát jól megtartotta a bistabil tulajdonságát. A belőle előállított termék ezt a tulajdonságot kihasználva akár memória eszközként is funkcionálhat, hiszen jól elkülöníthető optikai választ ad a hőmérséklet egy bizonyos tartományában. A cellulóz/ $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  kompozit optikai reflektancia görbéje megtartotta a  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  komplexre jellemző hirtelen átmenetet. A hiszterézis hurok szélessége nem változott. A kompozit rendkívül hatékonyan megőrizte a komplexre jellemző tulajdonságokat. A cellulóz/ $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3]\text{OTs}_2$  kompozit színváltozását vizsgálva a SCO vegyületre jellemző keskeny hiszterézis hurok rajzolódott ki, az átmenet hirtelen következett be.

Az optikai reflektancia szélső értékei közti eltérés vizsgálatából látható, hogy a cellulóz/ $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  kompozit színváltozása közel azonos a kontrol mintával. Ebből arra következtettem, hogy az SCO anyag (itt színező anyag) színező képességét közel maximálisan kihasználtam, tehát nincs szükség nagyobb mennyiség

adszorbeálására a rostokon. Ettől eltérő eredményt kaptam a cellulóz/[Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub> kompozitnál. Az optikai reflektancia változás a kompozit esetén jóval kisebb mértékű, mint a [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub> por vizsgálatokor mért változás. Ezt egyrészt az okozhatta, hogy a kompozit T<sub>1/2</sub>↑ értéke 2°C-kal alacsonyabb volt, ezért a minta vizsgálatát alacsonyabb hőmérsékletre kellett volna végezni, így a kiindulási lila szín telítettsége vélhetően nagyobb lett volna. Az alkalmazott kriosztát típus azonban ezt nem tette lehetővé. Másrészt nem értem el a színező anyag maximális színező képességét. Ennek érdekében vagy több [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub> mikrorészecskét kellett volna adszorbeálnom a rostokon. Ez azonban a lap szilárdságának csökkenéséhez vezetett volna. Vagy a por hatékonyabb diszpergálásával a rostok felületének nagyobb arányú fedését kellett volna biztosítani. (Ezt később megvalósítottam, a szintézist követő azonnali adszorpcióval.) A cellulóz/[Fe(hptrz)<sub>3</sub>]OTs<sub>2</sub> kompozit minta vizsgálata hozta a legjelentősebb, 25%-os, optikai reflektancia változást. Ez meglepő eredmény, hiszen a vizsgált minták közül ez tartalmazta a legkisebb mennyiségű vas(II)-triazol alapú polimert. A jelenség azzal magyarázható, hogy a nano méretű részecskék hatékonyabban borították be a rostok felületét. Emellett a felfűtés során a részecskék kifehéredése növelte a minta fehérségét, így növelte a minimum és maximum értékek közti eltérést.



**A fluorofór tartalmú [Fe(hptrz)<sub>3</sub>]OTs<sub>2</sub> nanorészecskéket tartalmazó linter cellulóz minta és az akridin narancssal módosított linter cellulóz minta fluoreszcencia intenzitásának termikus változása fűtési és hűtési módban, két termikus ciklusban**

A vas(II)-triazol alapú polimerek a hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező elektronikus változásuk révén képesek voltak modulálni a közvetlen környezetükben elhelyezkedő fluoreszcens festék molekulák foton kibocsátását. Az így kialakított társított anyag termofluoreszcenciára képes. A fluoreszcens SCO anyagok felhasználásával olyan kompozitokat állítottam elő, melyek felhasználhatók lehetnek a hamisítás elleni védelemben. A fluoreszcencia intenzitás változás által leírt görbe követte a spin átmenetet, így az optikai reflektancia változást. A cellulóz/[Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)]BF<sub>4</sub>+Py-

CH=N-PTS kompozitra erőteljes fotohalványodás volt jellemző, a hiszterézis hurok széles, 38 °C, amely kontrol minta esetén 40°C volt. A cellulóz/[Fe(hptrz)<sub>3</sub>]OTs<sub>2</sub> kompozit vizsgálatakor az anyagra jellemző 6°C hiszterézis hurok szélességet mértem. A görbe lefutása hirtelen változást mutatott. Fontos megjegyezni, hogy az amúgy kismértékű fotohalványodást mutató akridin naracs fluoreszcens festék a kompozitban nem mutatta a jelenséget. Ezzel a kompozit által biztosított környezet feltehetően növeli a molekula élettartamát. A fluoreszcencia intenzitás változás mindkét anyag esetén nagyobb mértékű volt, mint az optikai reflektancia változás. A cellulóz/[Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)]BF<sub>4</sub>+Py-CH=N-PTS kompozitnál és a cellulóz/[Fe(hptrz)<sub>3</sub>]OTs<sub>2</sub> kompozitnál is közel 30%.

## Tézisek

- 1) Megállapítottam, hogy a SCO részecskék szintézisét követő, cellulóz rostokon történő adszorbeálás megakadályozza a nagyobb részecske aggregátumok kialakulását. A cellulóz nem csak megköti, hanem kontrolálja a részecskék növekedését a  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  és a  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  mikrorészecskék esetén. A kialakult szerkezet a részecskék homogén eloszlását eredményezi a rostok felületén. Az részecske méret fenntartás az aggregálódás megakadályozásával a rostok felületének jobb fedéséhez vezet, mely biztosítja, hogy a cellulóz/ $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  kompozit színének telítettség közel megegyezzen a  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  részecskék színével.
- 2) Megállapítottam, hogy a cellulóz/ $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  kompozit 220 °C-ig stabil. A termogravimetriai vizsgálat során tapasztalt tömeg csökkenés a részecskék katalitikus szennyező hatása okozza. A cellulóz/ $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  kompozit esetén ugyanez a jelenség nem figyelhető meg. A bór atom jelenléte gátolja a folyamatot. A cellulóz/ $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  270 °C-ig stabil.
- 3) Megállapítottam, hogy a cellulóz/akridin narancs mintánál, a cellulóz jelenléte a hőmérsékletváltozás következtében nem modulálja a fluoreszcens anyag fluoreszcencia intenzitását. Tehát a cellulóz/SCO/fluorofór rendszerrel tapasztalható modulációt az SCO anyag spin átmenete hozza létre.
- 4) Megállapítottam az optikai reflektancia és fluoreszcencia intenzitás vizsgálatok segítségével, hogy a SCO részecskékre jellemző spin átmenet által kialakított termál hiszterézis görbéket a cellulóz jelenléte nem befolyásolja. A hiszterézis hurok jól megfigyelhető mind a részecskék mind pedig a kompozitok vizsgálatakor, szélességük közel azonos, eltolódásuk maximálisan 2°C.
- 5) Igazoltam a Raman spektrum vizsgálatával, hogy a cellulóz/ $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  kompozit fotokróom tulajdonsággal rendelkezik. A cellulóz alapú rendszerben azonban a részecskék HS állapotba történő gerjesztéséhez nagyobb teljesítményű lézerre van szükség, mint a szabad részecskék gerjesztéséhez.

## Publikációs munkáim

Veronika Nagy, Iurii Suleimanov, Gábor Molnár, Lionel Salmon, Azzedine Bousseksou, Levente Csóka (2015). Cellulose - spin crossover particle composite papers with reverse printing performance: A proof of concept (benyújtva)

Nagy Veronika, Halász Katalin, Carayon Marie-Thèrese, Gural'skiy Il'ya A, Tricard Simon, Molnár Gábor, Bousseksou Azzedine, Salmon Lionel, Csóka Levente (2014). Cellulose fiber nanocomposites displaying spin-crossover properties. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects* **456**: pp. 35-40. Folyóiratcikk/Szakcikk/Tudományos

Veronika Nagy, Katalin Halász, Levente Csóka, Marie-Thèrese Carayon, Gábor Molnár, Azzedine Bousseksou, Lionel Salmon (2014). Responsive Cellulose fiber based Nanocomposite Using Spin Crossover Nanomaterial. *Tavaszi Szél 2014 Konferencia Kiadvány*. Konferencia helye, ideje: Debrecen (Debreceni Egyetem), Magyarország, 2014.03.21-2014.03.23. (Doktoranduszok Országos Szövetsége) pp.1-12 (elfogadva)

Veronika Nagy, Katalin Halász, Levente Csóka, Marie-Thèrese Carayon, Gábor Molnár, Azzedine Bousseksou, Lionel Salmon(2014). Adsorption of spin crossover nanoparticles on cellulose fiber's surfaces. In: Neményi Miklós, Varga László, Facskó Ferenc, Lőrincz Ildikó (szerk.). *I. Innovation in Science - Doctoral Student Conference 2014: eBook of Abstracts*. 207 p. Konferencia helye, ideje: Szeged, Magyarország, 2014.05.02-2014.05.03. (Doktoranduszok Országos Szövetsége, Biológiai és Kémiai Tudományok Osztálya) Magyar Kémikusok Egyesülete, 2014. pp. 55-56. (ISBN:978-963-9970-52-6) Könyvrészlet/Absztrakt/Tudományos

Nagy Veronika(2014). Fém részecskékkel módosított linter cellulóz lapok előállítása és vizsgálata. Nyugat-magyarországi Egyetem, Cziráki József Faanyagtudomány és Technológiák Doktori Iskola, 2014.09.30. Szeminárium

Nagy Veronika, Bozanic Dušan K, Dimitrijevic-Brankovic Suzana, Luyt Adriaan S, Grozdits George, Djokovic Vladimir, Csóka Levente (2013). Viscoelastic properties and antimicrobial activity of cellulose fiber sheets impregnated with Ag nanoparticles. In: Neményi Miklós, Varga László, Facskó Ferenc, Lőrincz Ildikó (szerk.). *"Science for Sustainability" International Scientific Conference for PhD Students*. 414 p. Konferencia helye, ideje: Győr, Magyarország, 2013.03.19-2013.03.20. (Nyugat-Magyarországi Egyetem) Sopron: Nyugat-magyarországi Egyetem Kiadó, 2013. pp. 87-93. (ISBN:978 963 334 103 2) Könyvrészlet/Konferenciaközlemény/Tudományos

L Csoka, D.K. Bozanic, V. Nagy, S. Dimitrijevic-Brankovic, A.S. Luyt, G. Grozdits, V. Djokovic (2012). Viscoelastic properties and antimicrobial activity of cellulose fiber sheets impregnated with Ag nanoparticles. *Carbohydrate Polymers* 90:(2) pp. 1139-1146.

L Csoka, V Nagy, G Grozdits, S Dimitrijevic-Brankovic, DK Bozanic, V Djokovic (2010). Mechanical behavior of recycled cellulose fibers modified by silver nanoparticles. *International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry*, Konferencia helye, ideje: Espoo, Finnország, 2010.09.27-2010.09.29. TAPPI&FPS, Poszter Egyéb/Nem besorolt/Tudományos