

Amfifil polimer kotérhálók: egy újszerű nanoszerkezetű anyagcsoport

SZABÓ Ákos^a, MEZEY Péter^{a,b}, FODOR Csaba^a, DOMJÁN Attila^c, KALI Gergely^{a,d}, STUMPHAUSER Tímea^a, ERDŐDI Gábor^{a,e}, Ralf THOMANN^f, NÉMETH Péter^g, SZANKA István^a, ILLÉS Gergely^{a,h}, HARASZTI Márton^{a,i}, PÁSZTOR Szabolcs^a, BÓTA Attila^j, WACHA András^j, SÜVEGH Károly^k és IVÁN Béla^{a,*}

^aMTA TTK AKI Polimer Kémiai Kutatócsoport, Magyar tudósok körútja 2., H-1117 Budapest, Magyarország

^bjelenleg: BorsodChem Zrt., Pattantyús Ábrahám körút 12., H-2100 Gödöllő, Magyarország

^cMTA TTK SZKI NMR Kutatócsoport, Magyar tudósok körútja 2., H-1117 Budapest, Magyarország

^djelenleg: Universität des Saarlandes, Campus C 4.2, D-66123 Saarbrücken, Németország

^eThe Lubrizol Corporation, Brecksville Road 9911, OH-44141 Cleveland, Amerikai Egyesült Államok

^fAlbert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburger Materialforschungszentrum, Stefan-Meier-Str. 21., D-79104 Freiburg, Németország

^gMTA TTK AKI Plazmakémiai Kutatócsoport, Magyar tudósok körútja 2., H-1117 Budapest, Magyarország

^hjelenleg: Egis Gyógyszergyár Zrt., Keresztúri út 30-38., H-1116 Budapest, Magyarország

ⁱjelenleg: European Commission, B-1049 Brüsszel, Belgium

^jMTA TTK AKI Biológiai Nanokémia Kutatócsoport, Magyar tudósok körútja 2., H-1117 Budapest, Magyarország

^kELTE TTK Analitikai Kémiai Tanszék, Pázmány Péter sétány 1/A., H-1117 Budapest, Magyarország

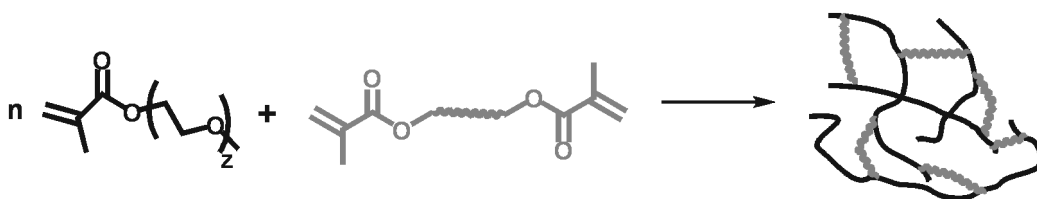
1. Bevezetés

Napjaink technológiai fejlődése számos új, különleges tulajdonságú anyag kifejlesztését igényli, és ez csak intenzív kémiai és anyagtudományi kutatásokkal valósítható meg. Ezeknek a kutatásoknak jelentős hányada különleges szintetikus makromolekuláris anyagi rendszerek előállítására irányul. Ez utóbbi anyagcsaládba tartoznak az amfifil polimer kotérhálók.¹⁻⁴ Ezek olyan háromdimenziós térhálós polimerek, amelyekben különböző filicitású (jellemzően hidrofil és hidrofób) polimer láncok vagy láncszakaszok (szegmensek) vannak kovalensen egymáshoz kapcsolva. Az utóbbi időben számos amfifil kotérhálót előállítottak, és napjainkra már gyakorlati alkalmazások is ismertté

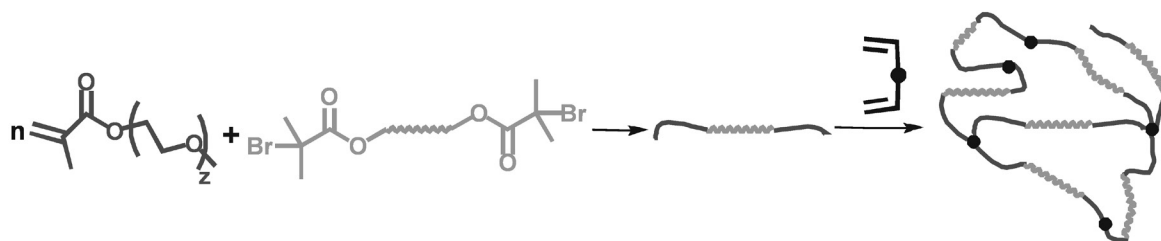
váltak, többek között kontaktlencsékben alkalmaznak ilyen anyagokat.⁵⁻⁷ Közleményünkben ezt a különleges szerkezettel és tulajdonságokkal rendelkező anyagcsoportot mutatjuk be eddigi kutatási eredményeink összegzése révén.

2. Az amfifil kotérhálók előállítási módszerei

Amfifil polimer kotérhálók három fő eljárás segítségével állíthatunk elő: makromonomer módszerrel (1. ábra), szekvenciális élő polimerizációval (2. ábra) és kapcsolt makromonomer módszerrel (3. ábra).

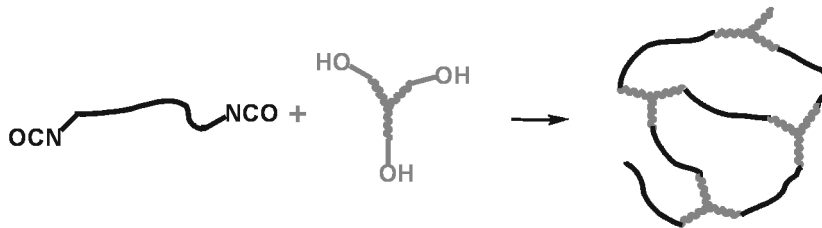


1. Ábra. Amfifil kotérhálók előállítása makromonomer módszerrel.



2. Ábra. Amfifil kotérhálók előállítása szekvenciális polimerizációval.

* Tel.: +36-1-3826-512; e-mail: ivan.bela@ttk.mta.hu



3. Ábra. Amifil kotérhálók előállítása kapcsolt makromonomer módszerrel.

2.1. Makromonomer módszer

Az egyik előállítási lehetőség a makromonomer módszer (1. ábra), amikor az egyik monomerrel kopolimerizálják (leggyakrabban szabad gyökös polimerizációval) a másikfajta polimer láncvégmódosított származékát, ahol a lánc mindkét végén polimerizációra képes funkciós csoportot alakítanak ki. Ez a módszer kitűnően alkalmazható számos térhálósítószer, többek között poliizobutilént (PIB) tartalmazó amifil kotérhálók előállítására. A PIB egy számos előnyös tulajdonságot mutató, kis üvegesedési hőmérséklettel rendelkező hidrofób polimer. Előnyös tulajdonságai közül említésre méltó kémiai inertsege, biokompatibilitása és jó gázzáró képessége. Jól definiált szerkezetű PIB-et kváziélő karbokationos polimerizációval állíthatunk elő, amelyben a láncnövekedésre képes karbokationos láncvég egyensúlyban van az inert láncvéggel, és az egyensúly eltolódása az utóbbi speciesz felé megakadályozza irreverzibilis láncletörő folyamatok (láncátadás vagy lánczáródás) lejátszódását.⁸ Ennek az eljárásnak a segítségével könnyen kialakíthatók láncvégi funkciós csoportok, amelyek további láncvégmódosítási reakciókban többek között gyökösen könnyen kopolimerizálható metakrilát végcsoporttá alakíthatók. Ily módon makromonomer módszerrel számos amifil kotérhálót állítottunk elő PIB térhálósítószerrel, így poli(*N,N*-dimetilaminoetil-metakrilát)-*l*-poliizobutilén⁹ (az „*l*” az angol „linked by” = „térhálósítva a következővel” kifejezés rövidítése), poli(metakrilsav-*l*-poliizobutilén),¹⁰ poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén,^{11,12} poli(2-hidroxiethyl-metakrilát)-*l*-poliizobutilén,¹³ poli(*N*-izopropil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén,¹⁴ poli(*N*-vinilimidazol)-*l*-poliizobutilén¹⁵ és poli(poli(etilén-glikol)-metakrilát)-*l*-poliizobutilén^{16,17} amifil kotérhálókat. A PIB mellett egyéb térhálósítószereket is használtunk, például metakrilát-telekelikus politetrahydrofuránt, amellyel poli(*N*-vinilimidazol)-*l*-politetrahydrofurán amifil kotérhálókat szintetizáltunk.¹⁸⁻²¹

2.2. Szekvenciális polimerizáció

Egy következő előállítási lehetőség a szekvenciális polimerizáció (2. ábra), amikor az egyikfajta polimerrel mint bi- vagy multifunkciós makroiniciátorral végezzük el a másikfajta monomer, és ezzel párhuzamosan vagy ezt követően a bi- vagy multifunkciós térhálósítószer polimerizációját. Ezen módszer alkalmazása során előnyt jelentenek, illetve, amikor a keresztkötőt nem egyszerre polimerizáljuk az összetevő monomerjével, nélkülözhetetlenek az irreverzibilis láncletörő lépéseket kiküszöbölő élő polimerizációs eljárások, amelyekben a láncvégek a monomerek elfogyása után is megőrzik aktivitásukat. Ily módon lehet ún. modell amifil kotérhálókat is előállítani, amikor a térhálópontok közötti láncok szűk eloszlásúak és átlagos hosszuk ismert.²²⁻²⁴

Ezzel a módszerrel készültek többek között poli(poli(etilén-glikol)-metakrilát)-poliizobutilén (PPEGMA-PIB) kotérhálók, ahol először egy poliizobutilén lánc mindkét végére iniciátor-csoportot építettünk ki, majd ezzel elvégeztük különböző PEGMA monomerek élő gyökös polimerizációját, ezt követően pedig etilén-glikol-dimetakrilát polimerizációjával (ahol az előzőleg előállított PPEGMA-*b*-PIB-*b*-PPEGMA triblokk-kopolimer volt a makroiniciátor) kapcsoltuk térhálóvá a láncokat.¹⁷

2.3. Kapcsolt monomer módszer

A harmadik előállítási lehetőség az úgynevezett kapcsolt monomer módszer (3. ábra). Ebben az esetben a kétfajta láncot külön-külön polimerizáljuk, és olyan láncvégi vagy láncmenti funkciós csoportokkal látjuk el, amelyek egymással történő reakciója a kétfajta lánc kovalens összekapcsolódását eredményezi. Ilyen kapcsolási reakciók lehetnek például az izocianát- és hidroxil-csoportok közti reakció, vagy az úgynevezett klick-kémiai (pl. azid-alkin) reakciók. Erre a módszerre példa a háromágú, hidroxil-végű PIB és izocianát-telekelikus lineáris poli(etilén-glikol) (PEG) összekapcsolásával előállított PIB-PEG kotérháló,²⁵ valamint az azid-végű négyágú poli(*n*-butil-akrilát) (PBA), illetve polisztirol (PS) és propargil-telekelikus PEG klick-reakciójában keletkező PBA-PEG és PS-PEG kotérhálók.²⁶

3. Amifil kotérhálók jellemzése

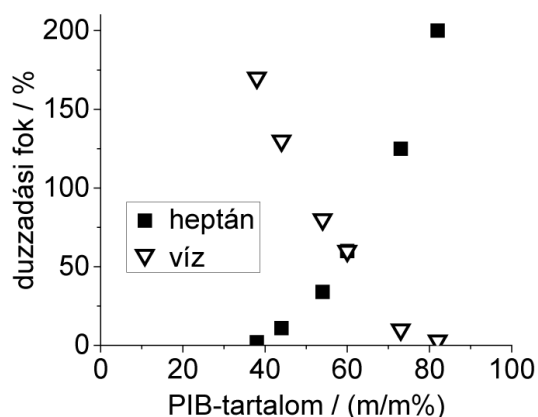
3.1. A kotérhálók összetétele

A térhálók, így az amifil kotérhálók jellemzésénél is az egyik legfontosabb adat a térhálósítási reakció sikerességét jellemző gélhányad, vagyis hogy a reakcióban kapott termék tömegének hányad része oldható ki az összetevők jó oldószerével.

A térháló összetételének meghatározása végett elemárvizsgálatoknak is alávetik az amifil kotérhálókat. Ez a módszer főleg akkor szolgáltat megbízható eredményeket, ha csak az egyik összetevő tartalmaz egy elemárvizsgálattal könnyen kimutatható atomot (pl. nitrogén).^{11,14,18,20}

3.2. Duzzadási vizsgálatok

Az amifil kotérhálók egyik legfontosabb jellemzője, hogy mind poláris, mind apoláris oldószerben duzzadnak. A 4. ábrán makromonomer módszerrel előállított poli(dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén (PDMAAm-*l*-PIB) kotérhálók tömeg szerinti duzzadási fokai láthatók különböző oldószerekben. A várakozásnak megfelelően a hidrofób PIB-tartalom növekedésével a heptánban mért duzzadási fok nő, a vízben mért pedig csökken.¹¹

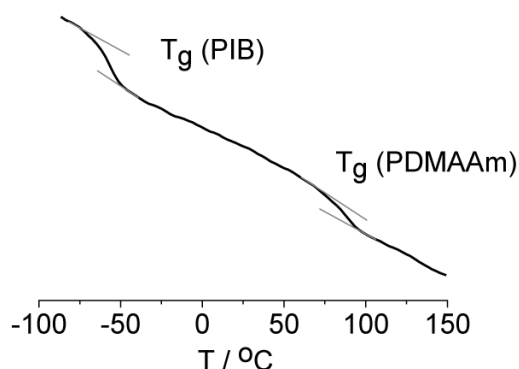


4. Ábra. PDMAAm-*l*-PIB kotérhálók duzzadása különböző oldószerben.¹¹

Az amfifil kotérhálók duzzadási kinetikája eltér a hidrogéleknél leírtaktól. Időfüggő duzzadásvizsgálatokkal, valamint szilárd NMR és pozitronannihilációs mérésekkel anomális, négy elkülöníthető szakasszal rendelkező duzzadási mechanizmust sikerült kimutatni PNVIm-*l*-PTHF kotérhálóknál.¹⁹

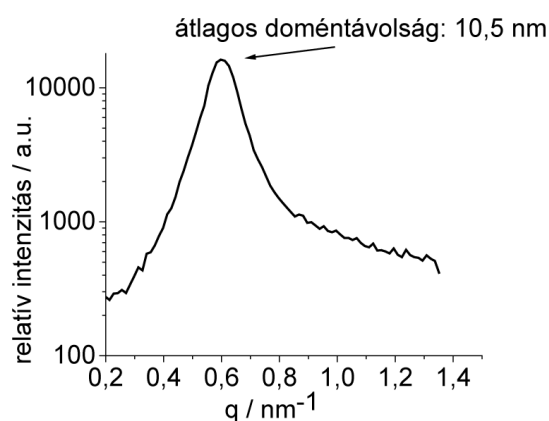
3.3. Az amfifil kotérhálók szerkezete

Az amfifil kotérhálók szerkezete különlegesnek mondható, mivel egymással nem elegyedő polimer láncokból épülnek fel, amelyek azonban, mivel kovalensen vannak egymáshoz kapcsolva, nem tudnak makroszkópikusan elkülönülni, és így nanoméretű fázisszeparációt eredményeznek. Ennek jelenléte többek között pásztázó kalorimetriás vizsgálatokkal (DSC) igazolható, amennyiben a kétfajta szegmens üvegesedési hőmérséklete számottevően eltér egymástól. Ha ugyanis a kalorimetriás görbén két elkülönült, az egyes szegmensekhez rendelhető üvegesedési átmenetet látunk, az a fázisszeparáció jelenlétére utal. Az 5. ábra egy PDMAAm-*l*-PIB kotérháló DSC-görbéjét mutatja, amelyen mind a PIB, mind a PDMAAm fázisokhoz rendelhető üvegesedési átmenet megjelenik, alátámasztva a fáziselkülönült szerkezetet.¹²



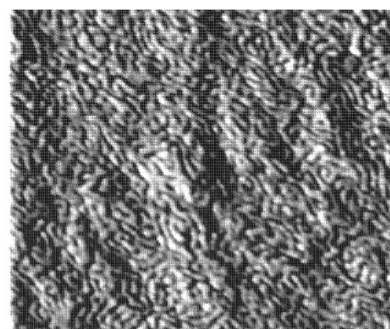
5. Ábra. PDMAAm-*l*-PIB amfifil kotérháló pásztázó kalorimetriás (DSC) görbéje.¹²

Amennyiben a kotérháló egyik összetevője kristályosodásra hajlamos, a DSC görbén az olvadási csúcs is megjelenhet, amelynek integráljából megbecsülhető a kristályos hányad.^{18,21}



6. Ábra. PDMAAm-*l*-PIB kotérháló kisszögű röntgenszórási (SAXS) görbéje.¹² (q a szórási vektor).

A nanoméretű fázisszeparáció vizsgálatára szolgálnak a kisszögű röntgenszórásos (SAXS) mérések is, amelyek a nanoméretű periodicitás jelenlétét és az átlagos doméntávolságot adják meg. A 6. ábrán egy PDMAAm-*l*-PIB kotérháló SAXS-görbéje és a csúcsmaximumból számolt, a 10 nanométeres mérettartományba eső átlagos doméntávolság értéke látható.¹²

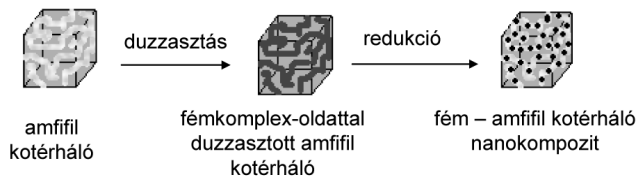


7. Ábra. PDMAAm-*l*-PIB kotérháló atomi erőmikroszkópiás (AFM) képe (500x500 nm).¹²

A morfológia vizsgálatára gyakran atomi erőmikroszkópiás (AFM) méréseket használnak. Egy fázis módú képen például a különböző keménységű polimer szegmensek jelennek meg különböző színnel (7. ábra).¹² Ezekből a képekből a különböző fázisokra jellemző méreteken kívül a morfológiáról is képet kaphatunk. Az amfifil kotérhálók morfológiája a blokk-kopolimereknél tapasztalttól némileg különböző módon változik az összetétellel. A legjelentősebb különbség, hogy az amfifil kotérhálók esetében a blokk-kopolimerekhez képest sokkal szélesebb összetételtartományban stabil a kölcsönösen folytonos morfológia. Ez látható a 7. ábrán is, amelyen a sötétebb részek a lágyabb PIB-, a világosabbak pedig keményebb PDMAAm-tartalmú doméneket jelölnek. Az ilyen morfológia kialakulása során a kotérhálót alkotó összetevők külön-külön is folytonos, összefüggő háromdimenziós fázisokat alkotnak, amelyek a makroszkópikus szétegyedés gátlása miatt egymásba fonódva egy giroid-szerű szerkezetet képeznek.

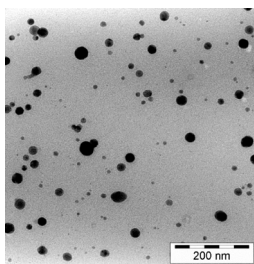
4. Amfifil kotérhálók mint nanotemplátok

Az amfifil kotérhálók egyik felhasználási lehetősége, amely az anyagtudományok számára oly vonzóvá teszi ezt az anyagcsaládot, a nanotemplátként történő alkalmazás. Ennek 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 a képződött nanorészecskék aggregációját (8. ábra).



8. Ábra. Fém nanorészecskék előállítása amfifil kotérhálókkal mint nanotemplátokkal.

Ily módon sikerült PDMAAm-*l*-PIB kotérhálóban ezüst nanorészecskéket előállítani. A transzmissziós elektronmikroszkópiás (TEM) felvételek (9. ábra) igazolják a fém nanorészecskék keletkezését. A kapott polimer-nanorészecske hibrid katalitikus aktivitást mutatott a nitrobenzol nátrium-borohidrides redukciójában mint modellreakcióban.¹² További, nanoreaktornak különösen



9. Ábra. PDMAAm-*l*-PIB amfifil kotérhálóban mint nanotemplátban előállított ezüst nanorészecskék transzmissziós elektronmikroszkópiás (TEM) képe.¹²

alkalmas makromolekuláris rendszerek a PNVIm-*l*-PTHF kotérhálók, amelyek az N-vinylimidazol monomer egységek komplexképző sajátságai miatt jó fémion-megkötő tulajdonságot mutatnak. Ezekben a kotérhálóban ezüst, réz, vas-oxid és palládium nanorészecskéket állítottunk elő.²⁰

5. Összefoglalás

Az amfifil kotérhálók, ezek a háromdimenziós makromolekuláris anyagi rendszerek, amelyekben különböző filicitású polimer láncok vannak kovalensen egymáshoz kapcsolva, ígéretes új típusú nanoszerkezetű anyagok. Elsősorban a bennük fellépő nanoméretű fáziszeváráció révén számos lehetőséget rejtenek magukban, amelyek többek között eddig nem ismert nanohibrid anyagi rendszerek és bioanyagok létrehozását teszik lehetővé.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnénk köszönetet mondani Szauer Juditnak (MTA TTK AKI) a pásztázó kalorimetriás (DSC) mérésekért és Dr. Medzihradzky-Schweiger Hedvignek (Eötvös Loránd Tudományegyetem) az elemanalízis mérésekért. Az anyagi támogatásért köszönetet mondunk az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramoknak (OTKA K75182, K81592, K112094, IN64295 és T046759) és a Kutatási és Technológiai Innovációs Alapnak (KTIA AIK 12-1-2012-0014), valamint az NMR-készülékért a GVOP-3.2.1.-2004.04.0210/3.0 projektnek.

Hivatkozások

1. Patrickios, C. S.; Georgiou, T. K. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2003**, *8*, 76-85.
2. Erdődi, G.; Kennedy, J.P. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 1-18.
3. Mespuille, L.; Hedrick, J. L.; Dubois, P. *Soft Matter* **2009**, *5*, 4878-4892.
4. Weber, M.; Stadler, R. *Polymer* **1988**, *29*, 1064-1070.
5. Kunzler, J.; Ozark, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *65*, 1081-1089.
6. Hirt, T.; Lohmann, D.; Hopken, J.; Liu, Q. PCT Int Pat Appl WO9749740, 1997
7. Ajello, E. M.; Lohmann, D.; Hopken, J.; Domschke, A. PCT Int Pat Appl WO9917917, 1999
8. Kennedy, J. P.; Iván, B. *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*, Hanser Publishers: München, New York, **1992**.
9. Süvegh, K.; Domján, A.; Vankó, Gy.; Iván, B.; Vértes, A. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7770-7775.
10. Haraszi, M.; Tóth, E.; Iván, B. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4952-4958.
11. Mezey, P. Poli (N,N-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén amfifil kotérhálók előállítása, szerkezeti jellemzése és nanohibridjeik, PhD értekezés, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest, 2009.
12. Mezey, P.; Domján, A.; Iván, B.; Németh, P.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2010**, *102*, 500-501.
13. Domján, A.; Erdődi, G.; Wilhelm, M.; Neidhofer, M.; Landfester, K.; Iván, B.; Spiess, H. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9107-9114.
14. Kali, G.; Vavra, Sz.; László, K.; Iván, B. *Macromolecules* **2013**, *46*, 5337-5344.
15. Stumphauer, T.; Fodor, Cs.; Iván, B. publikálás alatt.
16. Iván, B.; Fodor, Cs.; Haraszi, M.; Kali, G.; Pásztor, Sz.; Erdődi, G.; Domján, A.; Szabó, Á.; Szabó, S.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2012**, *107*, 211-212.
17. Szabó, Á.; Iván, B. publikálás alatt.
18. Fodor, Cs.; Kali, G.; Iván, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4496-4502.
19. Domján, A.; Fodor, Cs.; Kovács, Sz.; Marek, T.; Iván, B.; Süvegh, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7557-7565.
20. Fodor, Cs. Poli(N-vinil-imidazol)-*l*-politetrahydrofuran amfifil polimer kotérhálók és gélek, PhD értekezés, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest, 2011.
21. Fodor, Cs.; Domján, A.; Iván, B. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3714-3724.
21. Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S.; Loizou, E.; Thomann, Y.; Tiller, J. C. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2192-2200.
22. Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S.; Loizou, E.; Thomann, Y.; Tiller, J. C. *Langmuir* **2007**, *23*, 10746-10755.

23. Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S. *J. Polym. Sci. Part A - Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4289-4301.
 24. Erdődi, G.; Iván, B. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 959-962.
 25. Illés, G.; Iván B. *publikálás alatt.*

Amphiphilic polymer conetworks: a novel class of nanostructured materials

There has been significant research and development in the field of amphiphilic polymer conetworks in recent years. These are relatively new class of cross-linked polymeric materials with unique structures and properties. Amphiphilic polymer conetworks are three-dimensional cross-linked macromolecular structures in which immiscible hydrophilic and hydrophobic polymer chains are covalently coupled to each other. These structures can be synthesized by three main methods, i.e. the macromonomer method,⁸⁻²¹ sequential polymerization^{17,21-23} and coupling with functional groups.^{24,25} The general scheme of the macromonomer method is shown in Figure 1 which displays the formation of poly(poly(ethylene glycol) methacrylate)-*l*-polyisobutylene amphiphilic by the free radical copolymerization of poly(ethylene glycol) methacrylate with methacrylate-telechelic polyisobutylene as macromolecular cross-linker. Typical examples of conetworks, synthesized by the macromonomer method, are poly(N,N-dimethylacrylamide)-*l*-polyisobutylene (PDMAAm-*l*-PIB, „*l*” means „linked by”) and poly(*N*-vinylimidazole)-*l*-polytetrahydrofuran conetworks. These later type of conetworks are especially important because the imidazole ring plays a fundamental role in the essential biomacromolecules, such as DNA, RNA and proteins, certain vitamins and also in pharmaceutical compounds.

The sequential polymerization technique involves the synthesis of block copolymers with required chemical structure and composition by one of the living polymerization techniques which is followed by subsequent polymerization with a di- or multifunctional monomer. This results in a network structure in which the core formed by the multifunctional monomer provides the cross-linking points. The preparation of amphiphilic conetworks composed of poly(poly(ethylene glycol) methacrylate-*b*-polyisobutylene-*b*-poly(poly(ethylene glycol) methacrylate ABA triblock copolymer, cross-linked with a bifunctional monomer is shown in Figure 2.¹⁷

Coupling of macromolecules bearing suitable functional groups which can react efficiently with each other also offers an excellent possibility to obtain quite well-defined conetwork structures. As an example, Figure 3 displays the coupling of three-arm star hydroxyl-telechelic polyisobutylene with isocyanate-telechelic poly(ethylene glycol) which resulted in a unique amphiphilic conetwork composed of these two biocompatible polymers, that is poly(ethylene glycol) and polyisobutylene chain segments.²⁴

Amphiphilic polymer conetworks possess special swelling properties since they swell both in polar and apolar solvents as shown in Figure 4, and show abnormal swelling kinetics.^{9,19} An

example for the swelling characteristic of amphiphilic conetworks is shown in Figure 4, which displays the equilibrium swelling ratios in water as polar solvent and heptane as apolar solvent as a function of conetwork composition for the poly(N,N-dimethylacrylamide)-*l*-polyisobutylene amphiphilic conetworks.¹¹ This unique swelling behavior demonstrates the amphiphilic property of these new materials, on the one hand. This special property can be utilized especially in the biomaterial field because amphiphilic conetworks with selected components possess outstanding biocompatibility and blood compatibility, on the other hand.² Due to the presence of covalently coupled immiscible polymers, nanosized phase-separation easily occurs in amphiphilic conetworks which have been studied by differential scanning calorimetry (DSC), small-angle X-ray scattering (SAXS) (Figure 6) and atomic force microscopy (AFM). The last one, AFM is an appropriate tool to investigate also the morphology of biphasic polymer structures with elastic and hard (plastic) domains as presented in Figure 7. It has been found that the formation of cocontinuous (bicontinuous) morphology can occur in a quite wide composition range in amphiphilic conetworks in contrast to block copolymers. This provide an unprecedented opportunity to utilize these cross-linked macromolecular assemblies in a variety of unique applications ranging from novel nanostructured materials to high-tech advanced materials, biocompatible products, drug release matrices, environment protection etc.

Amphiphilic polymer conetworks can be applied as nanotemplates (nanoreactors) which means that nanoparticles can be formed by different chemical reactions in their nanosized domains. As shown in Figure 8, this synthesis involves the swelling of the amphiphilic conetworks with the suitable salt solution followed by the reduction with appropriate reducing agent in the amphiphilic hydrogel. An example is the formation of silver nanoparticles in poly(N,N-dimethylacrylamide)-*l*-polyisobutylene conetworks as presented in Figure 9 which indicates the formation of silver nanoparticles in the range of 5-20 nm sizes inside the conetwork. The resulting silver nanoparticles show the surface plasmon resonance effect and have been found to possess excellent catalytic activity in a model reaction. These novel nanocatalysts can be reused many times without significant loss in their catalytic activity. This indicates that such nanohybrids may provide a series of new nanocatalyst systems with high efficiency, and long stability and lifetime for applications in many cycles of a variety of chemical processes. Other amphiphilic conetwork based nanohybrids were also prepared by the use of poly(*N*-vinylimidazole)-*l*-polytetrahydrofuran conetworks. In such conetworks, the strong complexing ability of the imidazole ring toward a large variety of metal ions can be utilized to obtain a broad range of metal or metal oxide containing nanohybrid materials. Poly(*N*-vinylimidazole)-*l*-polytetrahydrofuran based nanohybrids containing silver, copper, palladium and iron oxide nanoparticles have already been successfully prepared and investigated.²⁰ These promising new results offer numerous new research and development possibilities to obtain various novel, unique biomaterials and nanohybrids unknown so far with special structures, properties and high added value.