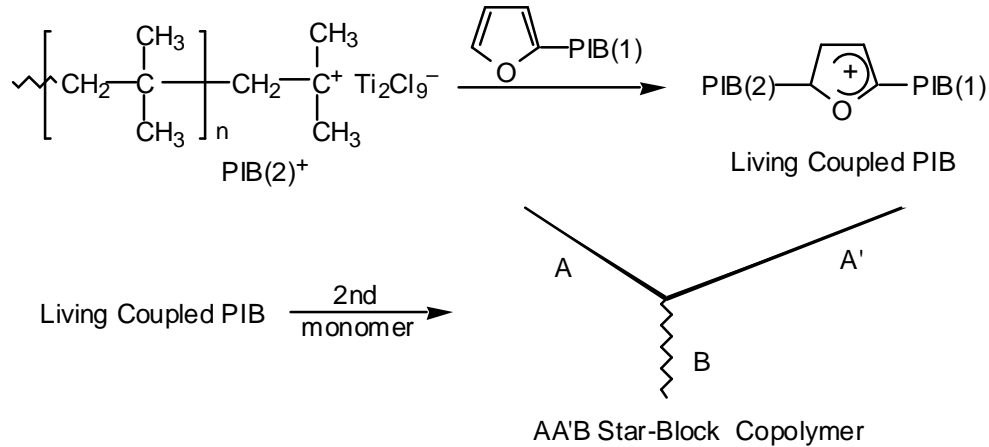


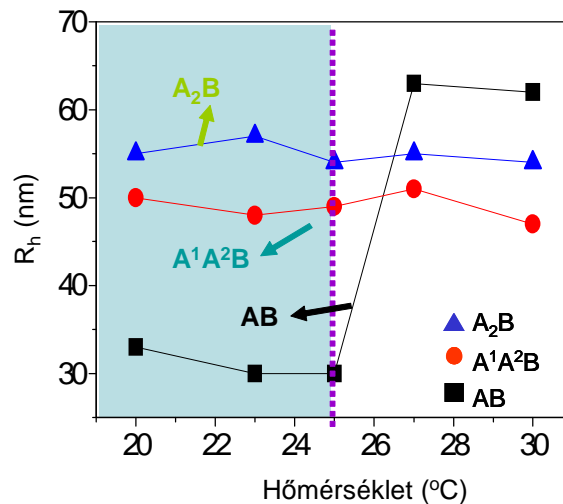
I. Amfifilikus blokk-kopolimerek spontán asszociációja vizes közegben

Közel azonos molekulatömegű és szegmenshosszúságú AB, A₂B, A¹A²B, A₂B₂ és A₃B₃ (AB)₃ típusú (A=poliizobutilén, B=poli(metil-vinil-éter)) amfifilikus blokk-kopolimereket állítottunk elő az 1. ábrán bemutatott szintézis módszerrel.



1. ábra

Megvizsgáltuk az architektúra hatását a vizes oldatban képződött micellák aggregációs számára (N_{agg}), hidrodinamikai sugarára (R_h), és cmc értékére. Sztatikus és dinamikus fényszórás mérésekből az AB, A₂B₂, A₃B₃, és (AB)₃ blokk-kopolimerek esetében vizes oldatban vezikulák képződését valószínűsítettük. Részletesen vizsgáltuk az R_h és N_{agg} változását a hőmérséklet függvényében (2. ábra).



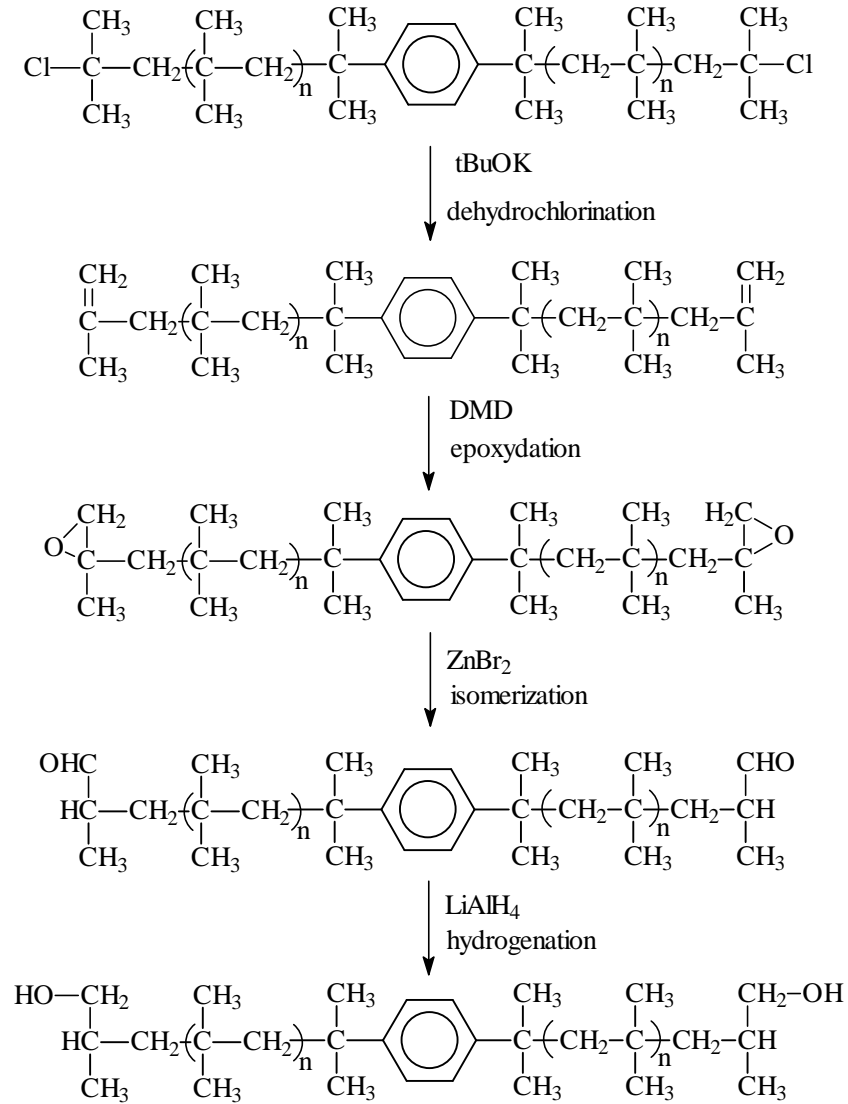
2. ábra

A 2. ábra alapján megállapítottuk, hogy a csillag alakú blokk-kopolimerekből képződött micellák aggregációs száma és hidrodinamikai sugara a hőmérséklettől független, míg a lineáris AB blokk-kopolimerből képződött micellák esetében jelentős növekedés tapasztalható 25 °C-on.

II. Telekelikus polimerek szintézise

II.1. Dihidroxil-telekelikus poliizobutilén előállítása

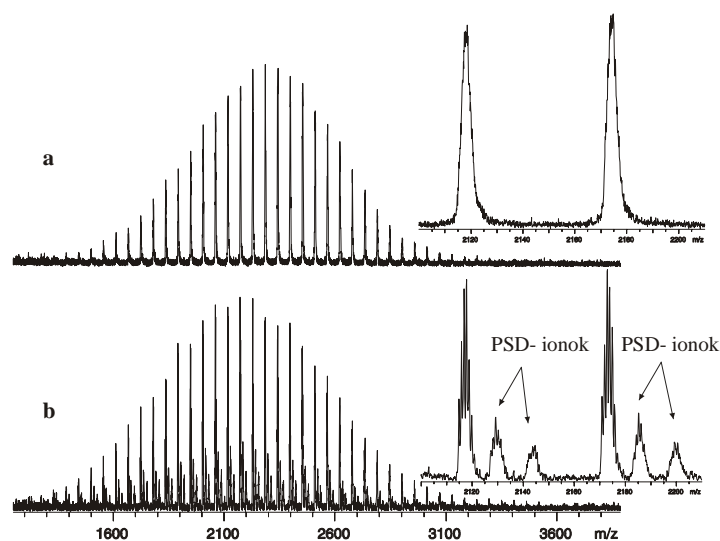
Dimetil-dioxirán felhasználásával diepoxi-telekelikus poliizobutilént szintetizáltunk (3. ábra):



3. ábra

Részletesen vizsgáltuk a reakció kinetikáját és bebizonyítottuk, hogy a láncvégek reaktivitása azonos és független a lánchossztól. A kapott diepoxi poliizobutilén izomerizációs, majd redukciós lépés után dihidroxil-telekelikus poliizobutilént állítottunk elő, így a dihidroxil-telekelikus poliizobutilén borohidridmentes új szintézisét valósítottuk meg. A kapott termékek szerkezetét különböző szerkezetvizsgáló módszerekkel bizonyítottuk.

A polimerek szerkezetét NMR, MALDI-TOF MS és PSD MALDI-TOF MS/MS módszerekkel bizonyítottuk. Részletesen vizsgáltuk ezen polimerek MALDI körülmények között bekövetkező fragmentációs viselkedését és új megközelítésben értelmeztük a tömegspektrómetrben lejátszódó fragmentációs folyamatokat (6. ábra).

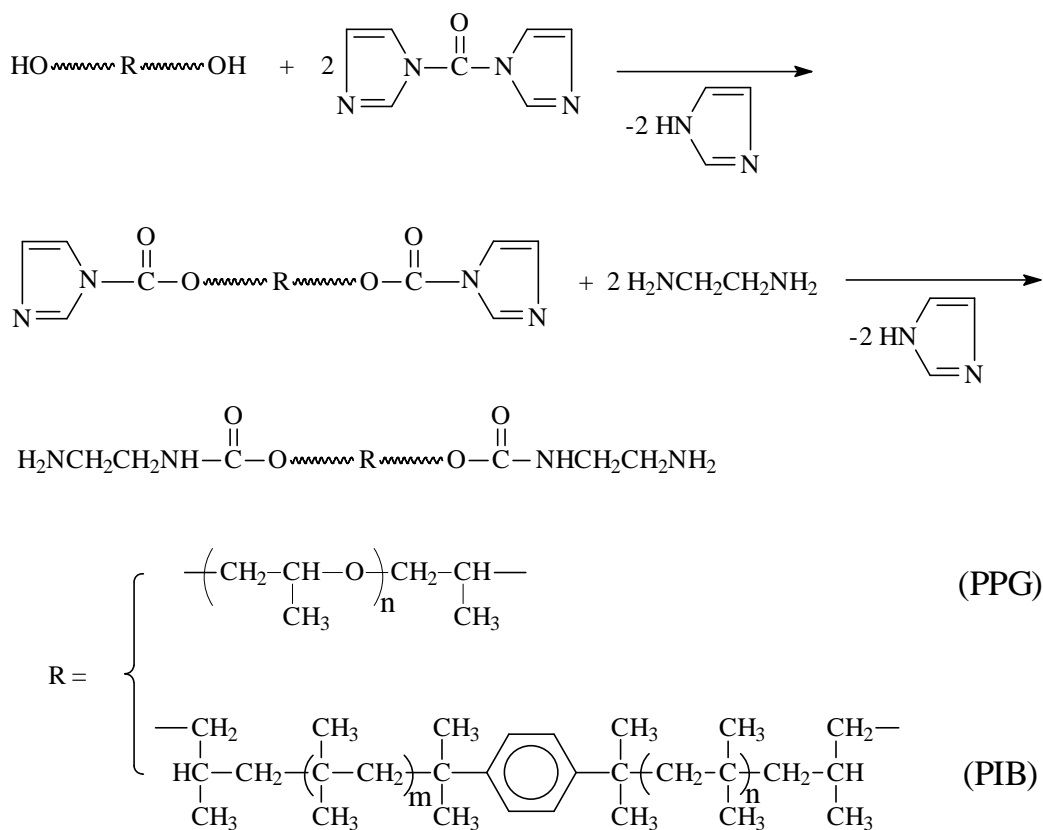


6. ábra

A bis(imidazol-1-karboxilát) észter funkcionizált PIB MALDI-TOF MS spektruma lineáris (a) és reflektoron módban (b) felvéve.

II.4. Amino-telekelikus poli(propilén-glikol) (PPG) és poliizobutilén (PIB) szintézise

Új típusú aminotelekelikus poli(propilén-glikol) (PPG) és poliizobutilént (PIB) állítottunk elő a 7. ábrán bemutatott szintézis-módszerrel.



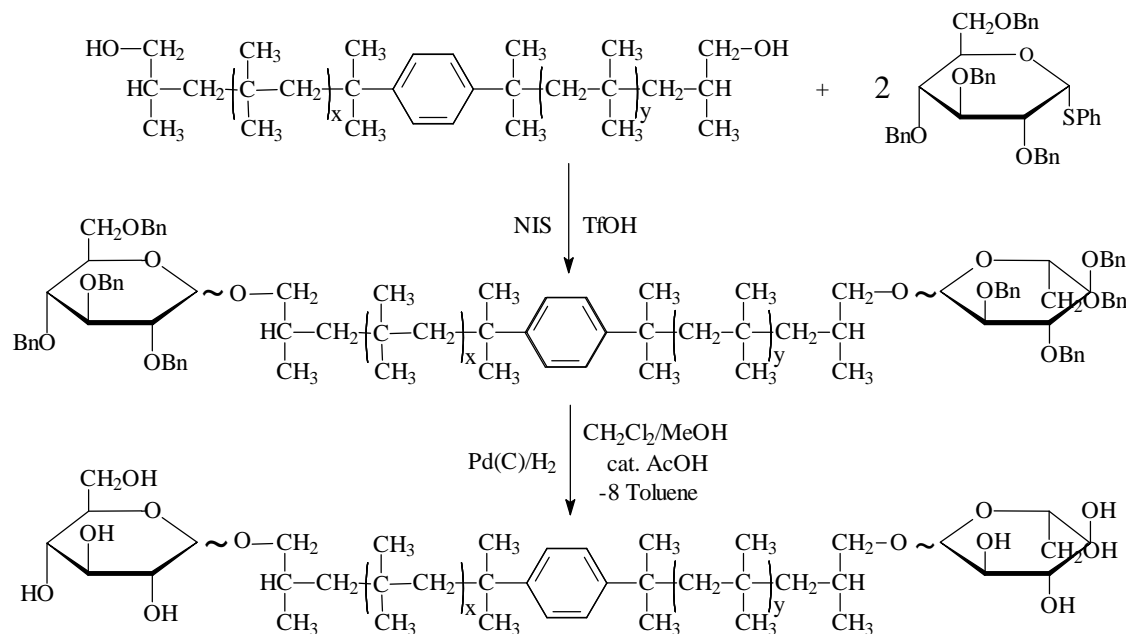
7. ábra

Az előállított polimereket MALDI-TOF MS, PSD MALDI-TOF MS/MS, ^1H , ^{13}C NMR és HSQC módszerekkel igazoltuk. Megállapítottuk, hogy az általunk alkalmazott módszer alkalmas nagyobb molekulatömegű PPG és PIB polimerek amino funkcionálására is.

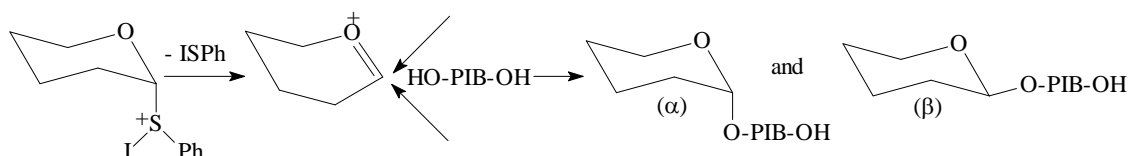
II.5. Amfifilikus tulajdonságú glükóz-funkcionalizált telekelikus poliizobutilént előállítása

Új, amfifilikus tulajdonságú tulajdonságú glükóz-funkcionalizált telekelikus poliizobutilént szintetizáltunk. A képződött polimer szerkezetét ^1H -, ^{13}C -NMR és MALDI-TOF MS módszerekkel igazoltuk.

a. Synthesis



b. Mechanism

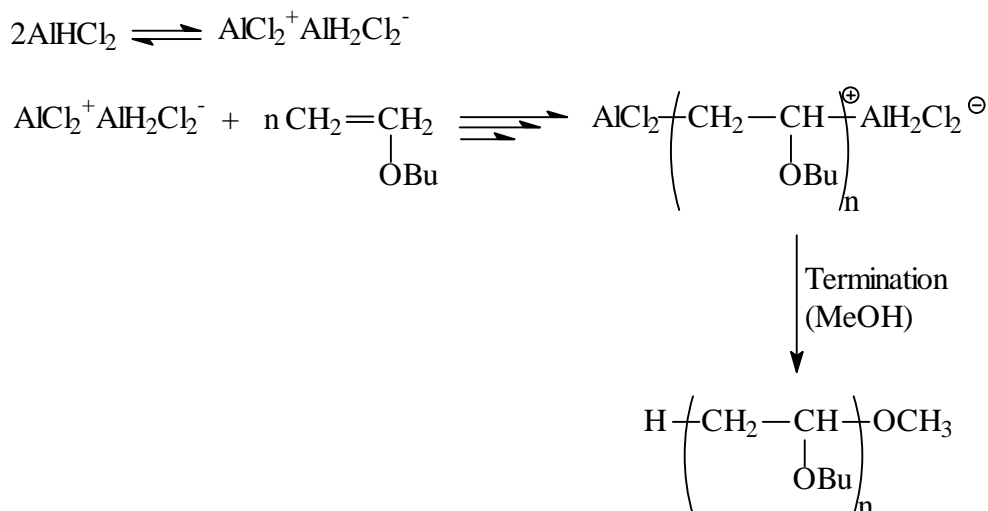


8. ábra

Részletesen vizsgáltuk az előállított polimer tetrahydrofuranban és vizes oldatban bekövetkező mikrofázis szeparációját. Dinamikus fényszórás mérésekkel, tetrahydrofuranban, 177 nm átmérő micellák jelenlétét mutattuk ki. Micellák képződését figyeltük meg kloroformban is DOSY-NMR mérések segítségével.

II. 6. Az *n*-butil-vinil-éter sztereoreguláris polimerizációja

Megvalósítottuk a *n*-butil-vinil-éter sztereoreguláris polimerizációját alán (LiAlH₄/AlCl₃) iniciáló rendszer alkalmazásával. A képződött polimerek szerkezetét ¹H- és ¹³C-NMR, valamint MALDI-TOF MS módszerekkel bizonyítottuk és feltártuk a reakció mechanizmusát (9. ábra).



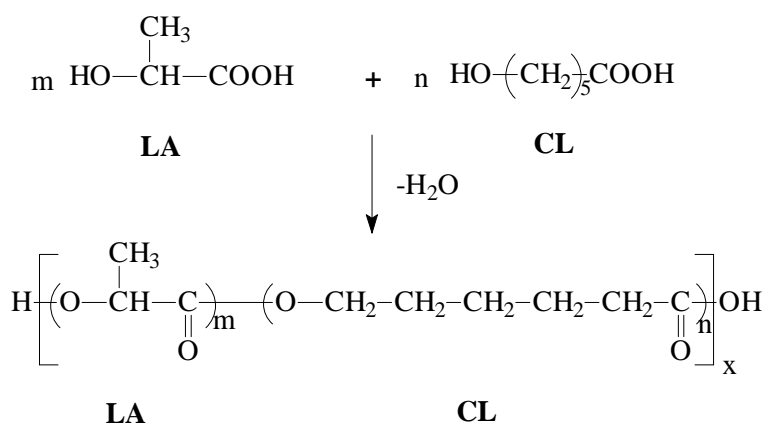
9. ábra

Részletesen tanulmányoztuk a képződött polimerek sztereoregularitását a hőmérséklet és az oldószer polaritásának függvényében. A polimer minták izotaktikus polimerhányadát kvantitatív ^{13}C -NMR jellemző metilén szénatomok jeleinek integrálértékeiből számítottuk ki. A maximális izotaktikus hányadot $-40\text{ }^\circ\text{C}$ -on hexán/dietil-éter (1: 1 v/v) oldószerkeletben érték el. Ekkor a polimer izotaktikus hányada 75% volt.

III. Poliuretán típusú kopolimerek előállítása

III.1. Poli(tejsav-kaprolakton) random kopolimerek szintézise

Kísérleteink során a tejsav (LA) és az ϵ -kaprolakton (CL) monomerek reakcióját tanulmányoztuk, részletesen vizsgáltuk a szintézis körülményeit és a termékek lehetséges hasznosíthatóságát. A vizsgált reakció egyenletét a 10. ábrán szemléltetjük.



10. ábra

A P(LA-CL) random kopolimer képződésének egyenlete

III.1.1. A monomerek mikrohullámú aktiválással kiváltott reakciója

A termikus módszer esetén alkalmazott reakcióidő lényegesen csökkenthető mikrohullámú aktiválás alkalmazásával. A fenti technika segítségével elvégezve a monomerek reakcióját az alábbi megállapításokat tehetjük (1. táblázat).

1. táblázat

A vizsgált paraméterek hatása az LA-CL mikrohullámú aktiválással végzett reakcióra

(Állandó paraméterek: LA:CL arány = 50:50 ; a készülék teljesítménye P=800W
Rövidítések: ep. = előpolimerizálás ; tp. = tovább polimerizálás ; kat. = katalizátor)

Minta	Idő (perc)	Katalizátor (g)	Egyéb körülmények	Kitermelés (%)	M _n (g/mol)	PWD M _w /M _n
1.	5	-	-	86	560	1,20
2.	10	-	-	88	730	1,40
3.	15	-	-	88	860	1,40
4.	10	0,02	-	89	1000	1,20
5.	30	-	+ 2 ml víz	86	1900	1,20
6.	6	0,06	-	90	2100	1,10
7.	10+5	-/0,06	LA+CL ep. / kat. tp.	89	2000	1,10
8.	30+3	-/0,06	LA+CL+víz / kat. tp.	89	2500	1,40
9.	10+10+3	-/-/0,06	LA ep. / +CL / kat. tp.	86	2800	1,30
10.	10+2	-/0,06	LA ep. / CL+kat. tp.	89	5300	1,30

A reakcióidő illetve a katalizátor mennyiségének növelésével a polimerek molekulatömege nőtt, de nem számottevő mértékben. Ezért a reakció gyorsítása, illetve könnyítése érdekében előpolimerizáltuk az egyik monomert. Megállapítottuk, hogy a tejsav előpolimerizálásával a kopolimerek átlagos molekulatömege nő.

A mikrohullámú kísérletek során a reakcióidő csökkenthető, így elkerülhetjük a termék elszíneződését. Azonban a szabályozhatatlan hőmérséklet miatt csak egy bizonyos ideig végezhetjük a reakciót, – csak egy bizonyos molekulatömegig – mert ezután a termék elszíneződik, barnul, ami minőségi romlást okoz. A paraméterek optimalizálásával kb. 5000 g/mol átlagos molekulatömegű és világos színű kopolimer állítható elő és 15 óra helyett 12 perc alatt végbement a polimerizáció.

A termikus módszernél is megvizsgáltuk az előpolimerizáció befolyásoló hatását és azt tapasztaltuk, hogy a CL előpolimerizációjával bárhog is változtattuk a reakció paramétereit, nem tudtunk nagy molekulatömegű polimert előállítani. A tejsav monomer előpolimerizálásával rövidebb idő alatt, vákuum és katalizátor alkalmazása mellett előállított polimerek átlagos molekulatömege a várttól eltérően csak 3000-4000 g/mol volt.

Kísérleteinkben a vizsgált polikaprolaktont gyűrűfelnnyílasos polimerizációval, katalizátor alkalmazása mellett megfelelő molekulatömegű, a további reakciók vizsgálatakor előnyösen alkalmazható polimereket (oligomereket) nyertünk.

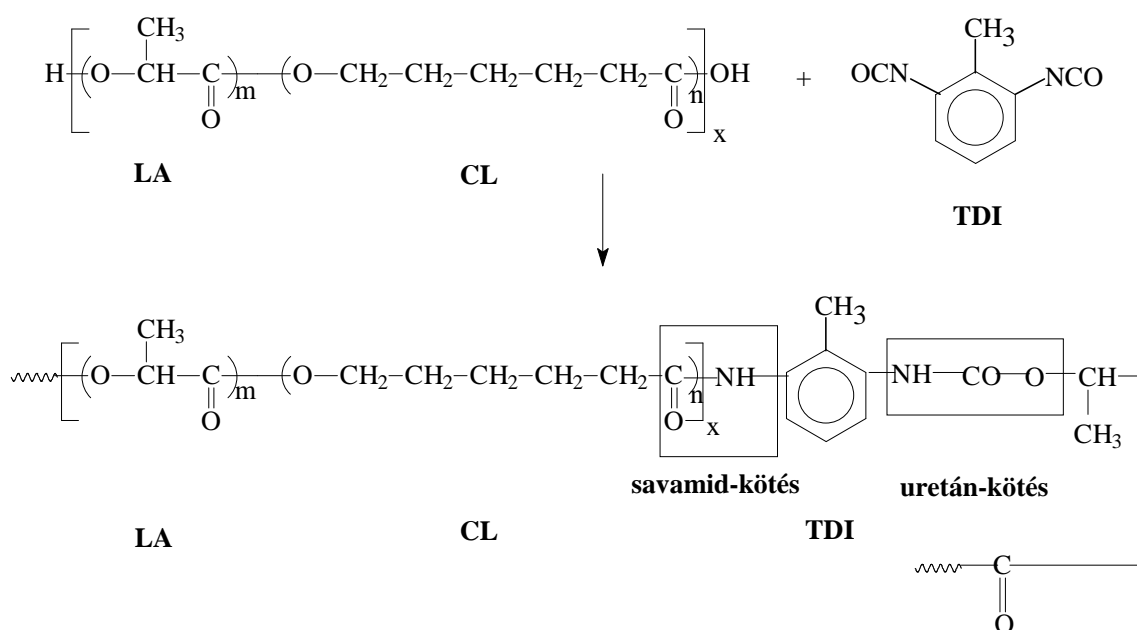
A reakció kivitelezésekor a termikus módszer mellett mikrohullámú gerjesztéssel is próbáltuk a reakció idejét csökkenteni, s így a módszert egyszerűbbé tenni. Megállapítottuk, hogy a termék mikrohullámú technikával gyorsabban nyerhető, de a termék minősége romlik a szabályozhatatlan hőmérséklet miatt.

III.3. Tejsav-kaprolakton alapú, uretán típusú kopolimerek szintézise

III.3.1. Poli-(tejsav-kaprolakton) random kopolimerek reakciója diizocianáttal

Az előző fejezetekben leírt poli(tejsav-kaprolakton) random kopolimereket TDI-vel, mint diizocianáttal reagáltattuk, s így uretán típusú vegyületeket szintetizáltunk, hogy a korábbiakhoz képest jobb tulajdonságú kopolimereket állítsunk elő és a polikaprolakton spontán polimerizációját megakadályozzuk (reaktív végcsoportok megszüntetése).

A fenti kopolimerek aktív hidrogéneket tartalmazó vegyületek, melyekkel a diizocianát rendkívül jól reagál, és a reakcióban uretán- és savamid-kötéseket tartalmazó polimerek keletkeznek. A vizsgált reakció egyenletét a 13. ábrán szemléltetjük.



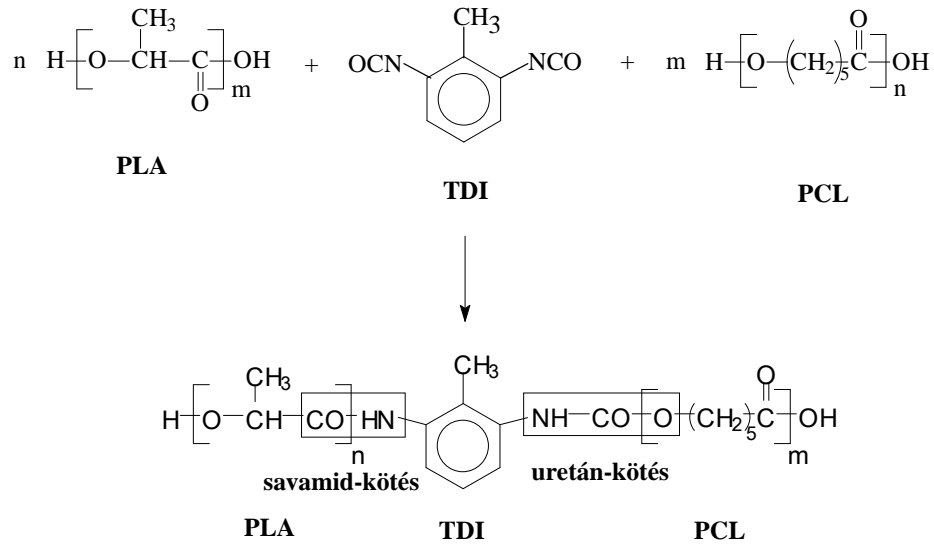
13. ábra

Poli(tejsav-kaprolakton) random kopolimerek reakciója TDI-vel

A vizsgált reakció tanulmányozásakor megállapítottuk, hogy a kapott termékek szerkezetét és átlagos molekulatömegét a reakció körülményei jelentősen befolyásolják, ezért szisztematikus kísérleteket végeztünk nagy molekulatömegű, és tervezett szerkezetű uretán típusú polimerek előállítására. Kísérleteink során kb. 20000-40000 g/mol átlagos molekulatömegű anyagokat kaptunk

III.3.2. Politejsav-TDI kopolimerek reakciója polikaprolaktonnal

Kísérleteinkben nemcsak a monomerek reakciójával előállított kopolimereket reagáltatuk TDI-vel, hanem végeztünk olyan kísérleteket is, melyekben kezdetben a politejsavat diizocianát főlésségével reagáltattuk, majd második lépésben különböző arányban, különböző molekulatömegű polikaprolaktont adtunk a reakcióelegyhez. A vizsgált reakció egyenletét az 14. ábrán szemléltetjük.



14. ábra
Politejsav-TDI kopolimerek reakciója polikaprolaktonnal

A reakció tanulmányozásakor szintén számos paraméter hatását vizsgáltuk, melyek meghatározzák a kapott polimerek tulajdonságait és molekulatömegét. A vizsgált paraméterek befolyásoló hatását a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat
Politejsav-TDI kopolimerek PCL-el végzett reakciója

(Állandó paraméterek: kiindulási politejsav: P(D,L)LA, P(D,L-L)LA, P(L)LA, hőmérséklet: 110 °C, reakcióidő: 3+2 óra, katalizátor: 60 mg)

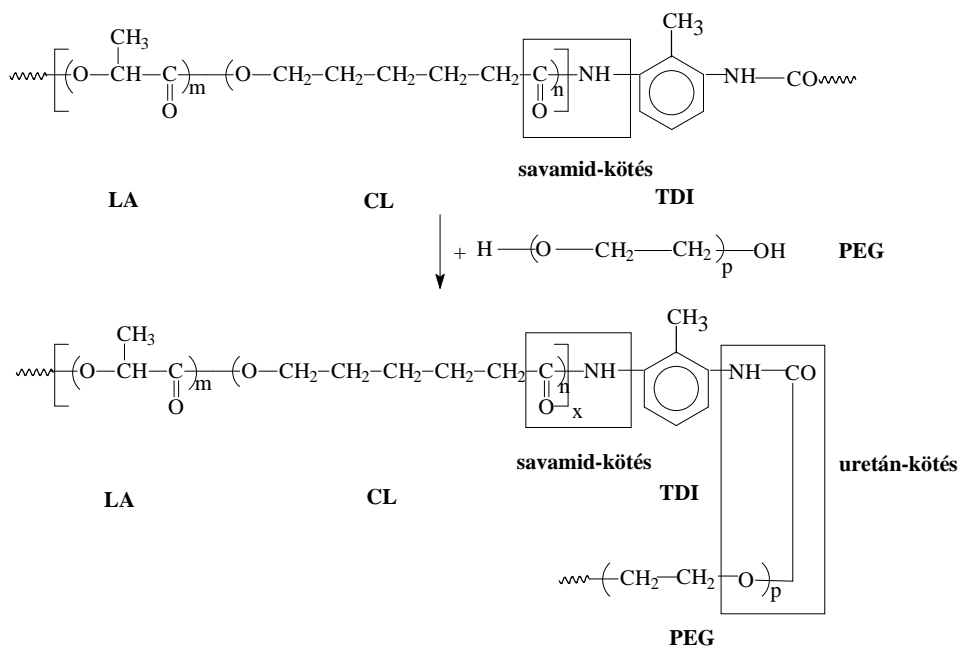
Minta	Összetétel	A komponensek aránya	Kitermelés (%)	M _n (g/mol)	PWD M _w /M _n
1.	P(D,L)LA-TDI-PCL(1000)	1:3:1	91	6700	1,80
2.	P(D,L)LA-TDI-PCL(1000)	1:6:1	94	9100	1,60
3.	P(L)LA-TDI-PCL(1000)	1:3:1	92	7100	1,90
4.	P(L)LA-TDI-PCL(1000)	1:6:1	93	12300	2,40
5.	P(D,L-L)LA-TDI-PCL(1300)	1:3:1	92	9000	2,30
6.	P(D,L-L)LA-TDI-PCL(1300)	1:6:1	95	13700	2,60
7.	P(D,L)LA-TDI-PCL(1300)	1:3:0,5	95	5600	2,40
8.	P(D,L)LA-TDI-PCL(7300)	1:3:0,5	95	9000	2,50
9.	P(D,L)LA-TDI-PCL(9200)	1:3:0,5	91	13000	2,30
10.	P(D,L)LA-TDI-PCL(1300)	1:3:0,5	92	5600	1,90
11.	P(D,L)LA-TDI-PCL(1300)	1:6:0,5	93	9200	2,40
12.	P(D,L)LA-TDI-PCL(7500)	1:3:0,088	94	9200	2,50
13.	P(D,L)LA-TDI-PCL(7500)	1:6:0,088	93	11100	2,60

A fenti módszerrel előállított anyagok molekulatömege nem túl nagy. Ennek azaz oka, hogy a nagyobb molekulatömegű anyagok nehezebben reagálnak egymással. A fenti anyagok sárga színűek, molekulatömegtől függően hajlékony, vagy rideg fóliák, melyek azonban kb. fél éven belül öregedni, töredezni kezdenek. Az előállított anyagok lágyuláspontja: 180-200 °C.

III.3.3. A tejsav-kaprolakton alapú multiblokk kopolimerek szintézise

Poli(tejsav-kaprolakton)-TDI kopolimerek reakciója polietilén-glikolokkal:

Az előző alfejezetben előállított uretán típusú kopolimereket polietilén-glikollal (PEG), mint láncnövelővel és hajlékonyságot növelő komponenssel alakítottuk tovább, hogy kedvezőbb tulajdonságú, és fóliaszerű anyagokat szintetizáljunk. A vizsgált reakció egyenletét a 15. ábrán szemléltetjük.



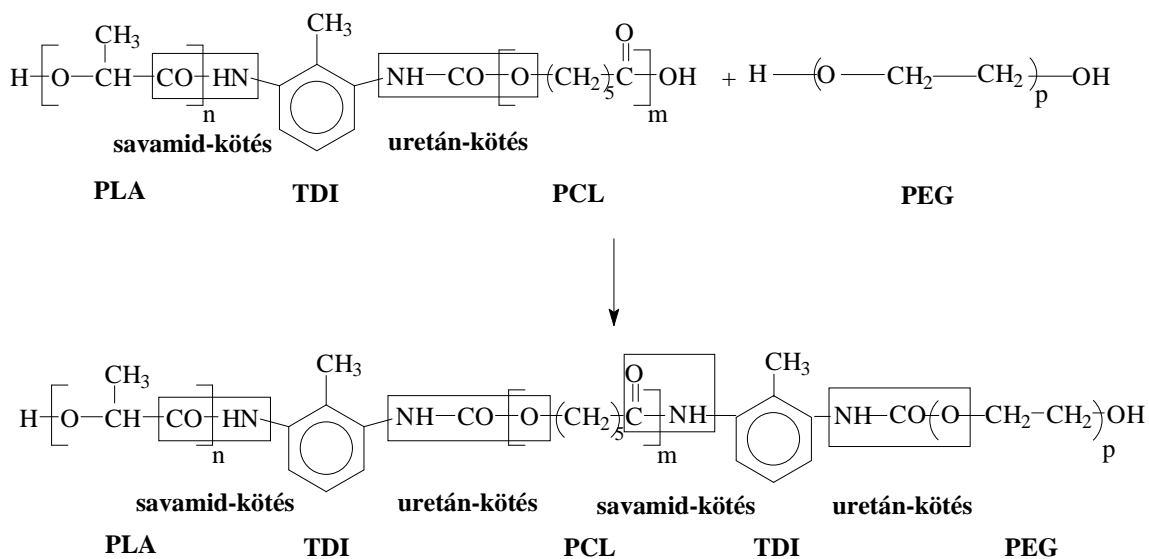
15. ábra
P(LA-CL)-TDI kopolimerek reakciója polietilén-glikolokkal

A reakcióidő hatását tekintve kimutattuk, hogy az nem befolyásolja a keletkező kopolimer molekulatömegét és tulajdonságait. A katalizátor befolyásoló hatását vizsgálva pedig arra a következtetésre jutottunk, hogy katalizátort alkalmaznunk kell, de a katalizátor felesleg alkalmazása nem növeli jelentősen a kopolimer molekulatömegét.

A fenti anyagok fehér színűek, vagy átlátszóak, molekulatömegtől függően lágyak vagy fóliaszerűek. Lágyuláspontjuk: 40-45 °C.

Politejsav-TDI-polikaprolakton kopolimerek reakciója polietilén-glikolokkal:

A PLA-TDI-PCL kopolimereket is reagáltattuk polietilén-glikollal. Kapcsoló ágens a feleslegben alkalmazott TDI volt. A vizsgált reakció egyenletét a 16. ábrán mutatjuk be.



16. ábra
PLA-TDI-PCL kopolimerek reakciója polietilén-glikolokkal

A korábbi vizsgálatoknak megfelelően optimáltuk a reakciót. A multiblokk kopolimerek előállításakor a korábbi tapasztalatokat felhasználva választottuk a komponensek arányát, illetve a reakcióidőt.

III.3.4. A tejsav-kaprolakton alapú, uretán típusú blokkopolimerek húzási jellemzőinek és Shore A keménységének meghatározása

PLA-TDI-PCL-PEG:

Az előállított fóliaszerű anyagok húzási jellemzőit is meghatároztuk. A reakciókörülmények ebben az esetben is befolyásolják a kapott anyagok húzási jellemzőit és Shore A keménységét. A paraméterektől függően kiváló szakítószilárdságú és rugalmas anyagok állíthatók elő, melyek Shore A keménysége nagy. Az előállított legjobb tulajdonságú fóliák húzási jellemzőit a 3. táblázatban ipari fóliák húzási jellemzőivel vetettük össze.

3. táblázat

PLA-TDI-PCL és PLA-TDI-PCL-PEG kopolimerek húzási jellemzőinek összehasonlítása ipari fóliákkal

(* Polietilén esetén csak Shore D keménység határozható meg, ^a különböző módon adalékolt polivinil-klorid típusok, ^b különböző polietilén típusok, melyek keménységükben, feldolgozhatóságukban és adalékanyagaikban térnek el, **reakcióidő: 3+3+3 óra, beadagolás: 1. PEG, 2. PCL)

Minta	Shore keménység	Szakítószilárdság (MPa)	Szakadási nyúlás (%)	Rugalmassági modulus (MPa)
Polivinil-klorid I. ^a	87	10,6	485	5
Polivinil-klorid II. ^a	85	8,8	297	9
Polivinil-klorid III. ^a	84	5,2	385	4
Kissűrűségű polietilén I. ^b	*	8,8	530	132
Kissűrűségű polietilén II. ^b	*	8,7	473	149
Kissűrűségű polietilén III. ^b	*	6,9	408	136
Ipari PUR elasztomer	55	0,8	166	1
P(D,L)LA-TDI-PCL(1000) 1:6:1	93	6,5	28	220
PLA:TDI:PCL:PEG = 1:6:0,25:0,5**	89	14,6	160	219
PLA:TDI:PCL:PEG =1:6:0,25:0,5	93	22,7	153	344

Megállapítottuk, hogy az általunk előállított anyagok Shore A keménysége mindegyik standard mintánál nagyobb, szakítószilárdságban jóval felülmúlják a standard minták értékeit, és jóval rugalmasabbak azoknál.