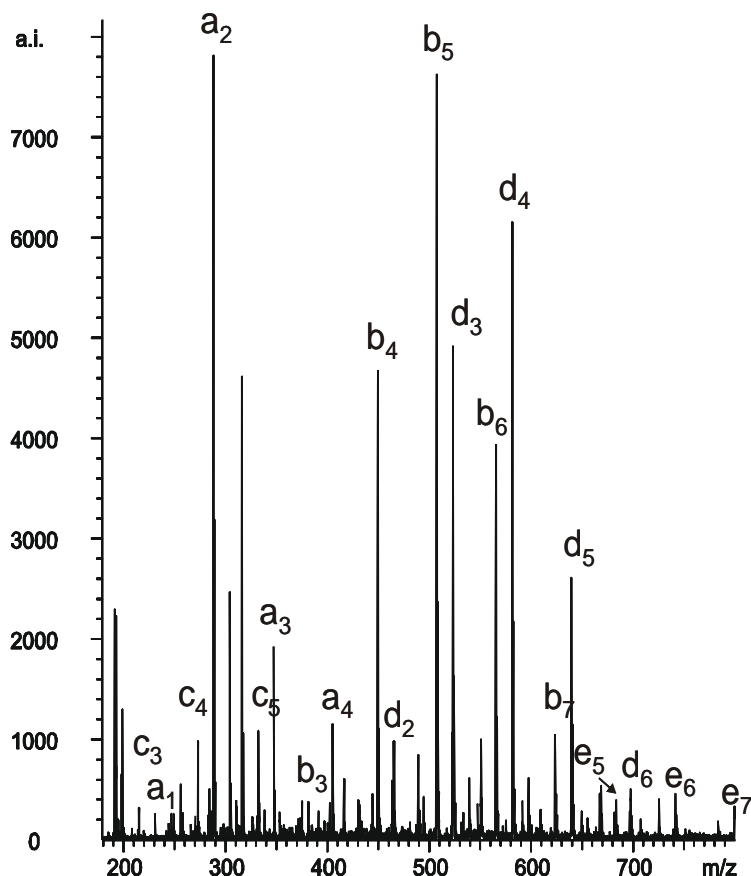


I. Propilén-karbonát terc-butil-fenol-A/KHCO₃ rendszerrel iniciált oligomerizációja

Részletesen vizsgáltuk a propilén-karbonát oligomerizációs reakcióját p-terc-butil-fenol ~~Az iniciálást megvalósítottuk különböző polaritású csoportokkal~~ jelenlétében. A kapott reakcióelegy összetételét tömegspektrometriás módszerekkel (MALDI-TOF, ESI-TOF) (1. ábra) és HPLC-vel határoztuk meg.



15. ábra 1. ábra Az oligomerizációs reakció termékének MALDI-TOF tömegspektruma. Kísérleti körülmények: 0,25 mol propilén-karbonát, 0,0625 mol p-tercbutil-fenol, $1,8 \times 10^{-3}$ mol KHCO₃, t=24 óra, hőmérséklet 160 °C.

A tömegspektrumok alapján 5 különböző oligomersorozatot azonosítottunk (a – e sorozat). Az azonosított oligomersorozatok szerkezeti képleteit az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat A tömegspektrumok alapján azonosított **a – e** oligomer sorozatokhoz tartozó oligomerek szerkezeti képletei.

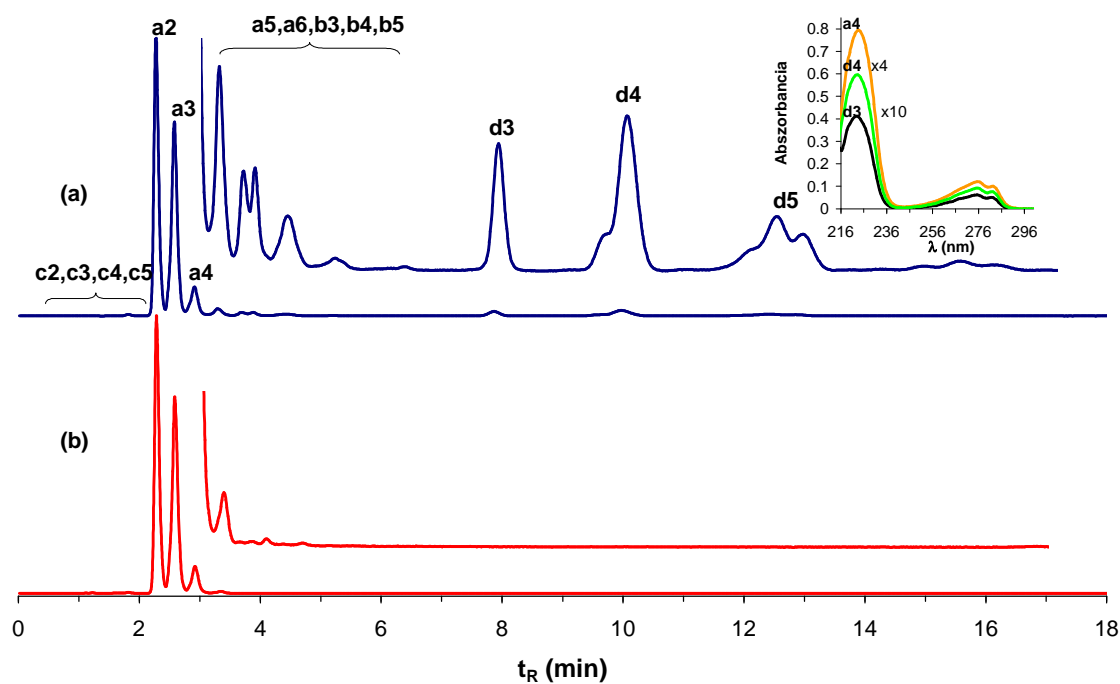
Sorozat	Szerkezet
a	$\text{R-O} \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right)_n \text{H}$
b	$\text{R-O} \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right)_p \text{C} \left(\text{O} \right) \text{O} \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right)_q \text{H}$ <p>és/vagy</p> $\text{R-O} \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right)_n \text{C} \left(\text{O} \right) \text{O-H}$
c	$\text{H-O} \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right)_n \text{H}$
d	$\text{R-O} \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right)_p \text{C} \left(\text{O} \right) \left(\text{O} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right)_q \text{O-R}$
e	$\text{R-O} \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right)_r \text{C} \left(\text{O} \right) \left(\text{O} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right)_s \text{O} \text{C} \left(\text{O} \right) \left(\text{O} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right)_t \text{O-R}$
	$\text{R} = \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \text{---} \text{CH}_3$

Ahol R- :(CH ₃) ₃ C-	p-terebutil-fenol
CH ₃ -	p-krezol
H-	fenol
Cl-	p-klór-fenol

Az **a** sorozat heterotelekelikus poliéter, amely csak az iniciátor maradékot és propilén-oxid egységeket tartalmaz. A **b** sorozat egy olyan oligomer sorozatnak felel meg, amelyben az **a** sorozathoz képest egy propilén-karbonát egység is beépült a láncba. Az **a** és a **b** sorozat tehát analóg a biszfenol-A-propilén-karbonát reakcióban kapott oligomerek megfelelő sorozatával. A **c** sorozat esetében a végcsoport tömege 18 Da, vagyis az oligomer mindkét végcsoportja hidroxil csoport. A **d** sorozat az **a** és a **b** sorozat oligomerjeinek kondenzációs reakciója során képződött. Hasonlóan, az **e** sorozat 2 **b** oligomer sorozat közötti kondenzációs reakció eredménye.

A kapott reakcióelegy hidrolízisét követően, a mintáról felvett tömegspektrumban a karbonátegységet tartalmazó oligomer sorozatok hiánya volt tapasztalható (**b**, **d** és **e**), ami megerősítette a karbonát kötések jelenlétét a **b**, **d** és **e** sorozatokban.

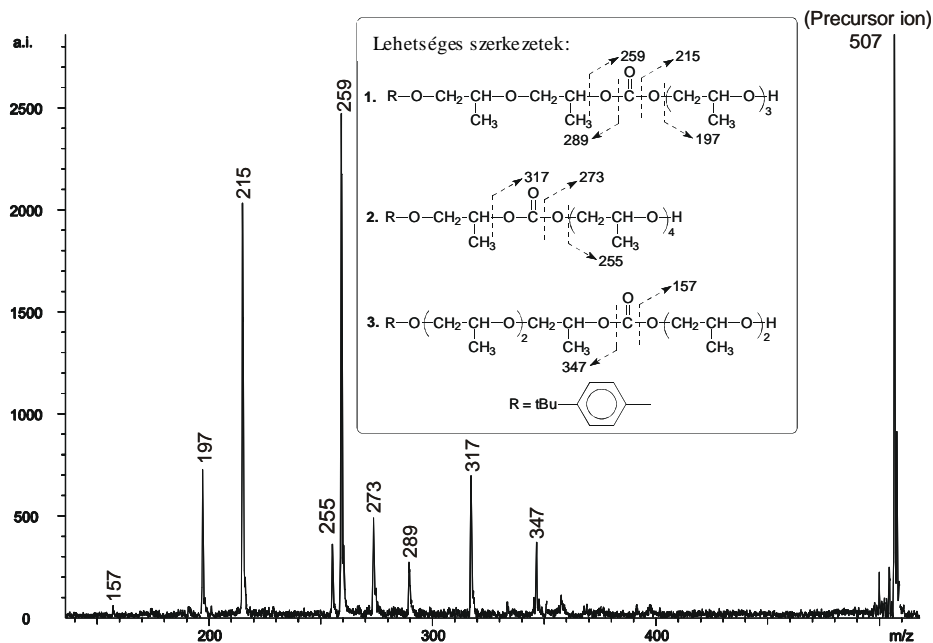
A fenolát és a hidroxil-láncvég kimutatására HPLC kromatográfias vizsgálatokat végeztünk, UV és off-line MALDI-TOF MS detektálással (2. ábra).



15.ábra. **2. ábra** p-*tert*-butil-fenol, propilén-karbonát, KHCO_3 rendszer HPLC kromatogramja, (a)₅ kiindulási oligomer, (b)₅ hidrolízis termék. A betűjelek megfelelnek az 1. táblázatban bemutatott oligomer sorozatoknak, az indexben lévő számok a propilén-oxid egységek számát jelölik. Kísérleti körülmények: 0,25 mol propilén-karbonát, 0,0625 mol *tert*butil-fenol, $1,8 \times 10^{-3}$ mol KHCO_3 , reakcióidő 24 óra, hőmérséklet 160 °C.

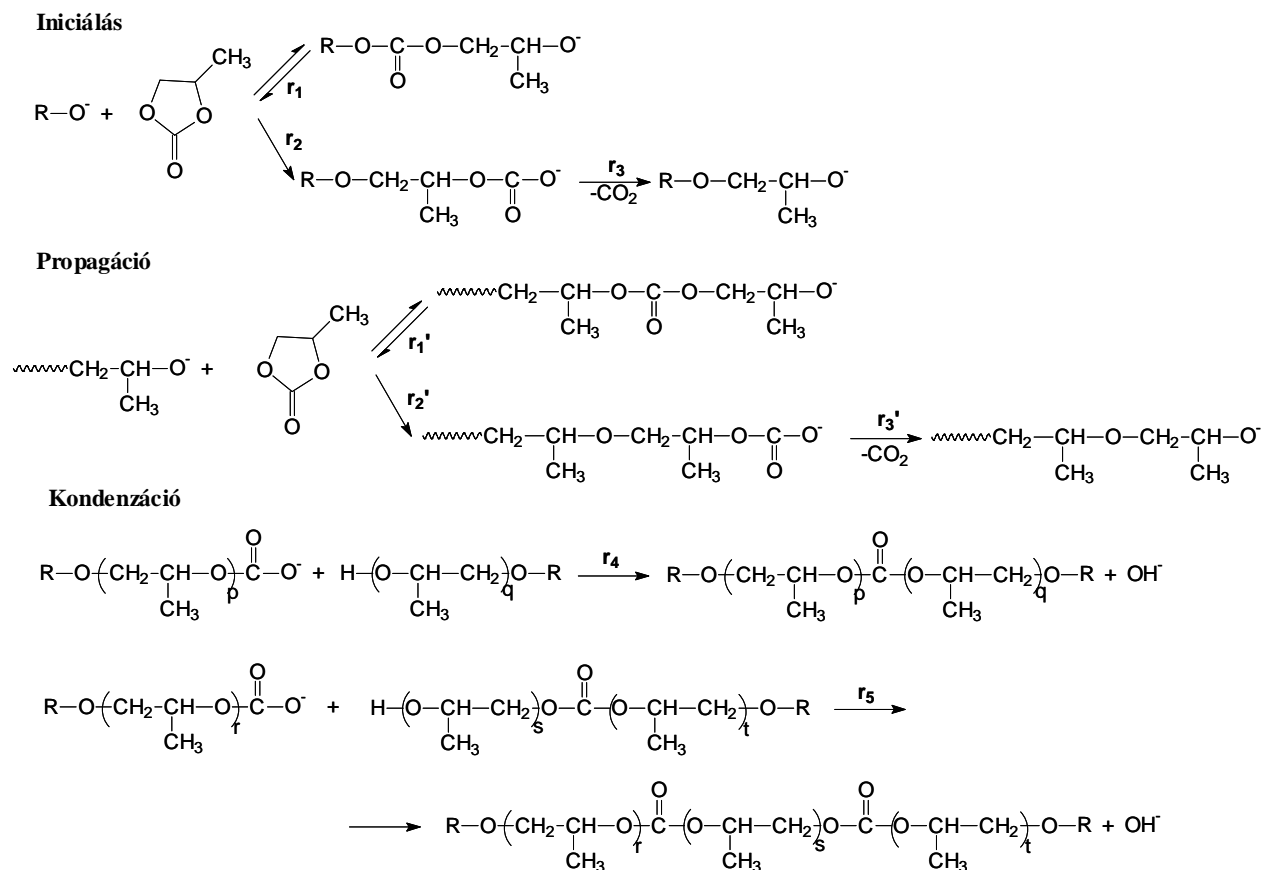
Az egyes sorozatok vizsgálatához különböző frakciókat szedve az effluensből MALDI-TOF tömegspektrometriával (off-line) azonosítottuk az egyes sorozatokhoz tartozó oligomereket. A 2.a. és a 2.b ábrákat összehasonlítva látható, hogy lúgos hidrolízis után a karbonátegységet tartalmazó **b** és **d** sorozat oligomerjeihez tartozó UV-jelek nem találhatók meg a kromatogrammban. A betétábrán az **a**₄, **d**₃ és **d**₄ oligomerhez tartozó UV-jel alapján megállapíthatjuk, hogy valamennyi oligomerben a *tert*butil-fenol csoport fordul elő.

PSD MALDI-TOF MS/MS módszer alkalmazásával megállapítottuk, hogy a **b** sorozat tagjaiban a karbonátkötés hol helyezkedik el a láncban (3. ábra).



19.ábra 3. ábra A *p*-*tert*-butil-fenol, propilén-karbonát, KHCO₃ rendszer [b₄+Na]⁺ addukt ionjának PSD MALDI-TOF tömegspektruma. Kísérleti körülmények: 0,25 mol propilén-karbonát, 0,0625 mol *tert*-butil-fenol, 1,8 x 10⁻³ mol KHCO₃, reakcióidő 24 óra, hőmérséklet 160 °C

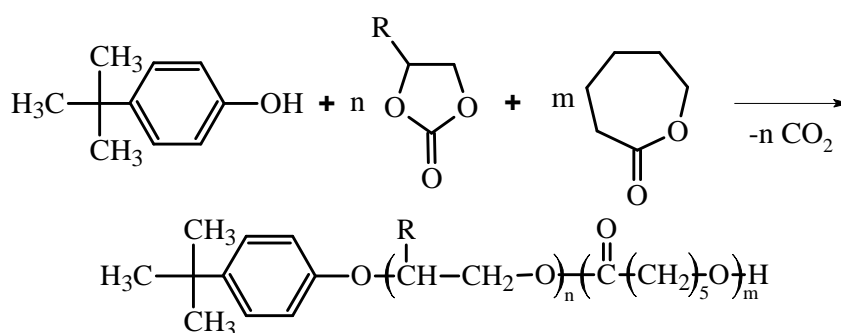
Kísérleti eredményeink alapján a propilén-karbonát *p*-*tert*-butil-fenollal iniciált oligomerizációs reakciójára az 1. képletábrán bemutatott mechanizmust javasoltuk.



1. képletábra A propilén-karbonát oligomerizációs reakciójának javasolt mechanizmusa
II. Etilén-oxid, propilén-oxid és kaprolakton egységeket tartalmazó biner kopolimerek előállítása és karakterizálása

Részletesen tanulmányoztuk a *p-terc*butil-fenol által iniciált kopolimerizációt propilén-karbonát (PC)/etilén-karbonát (EC), propilén-karbonát/ ϵ -kaprolakton (CL) és etilén-karbonát/ ϵ -kaprolakton monomer párok esetén. A felsorolt monomerek-párok lehetőséget biztosítanak arra, hogy mind polaritásban (EO/PO, EO/CL), mind flexibilitásban (PO/CL) változatos kopolimereket állítsunk elő.

A gyűrűs karbonátok és az ϵ -kaprolakton feltételezett reakcióegyenletét a 2. képletábra mutatja.



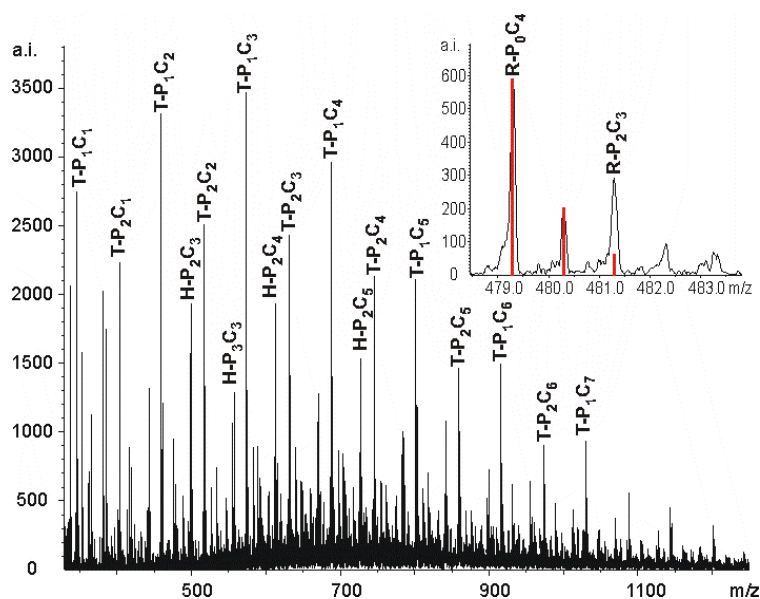
2. képletábra Az ϵ -kaprolakton és a gyűrűs karbonátok reakciója.

A biner kopolimerek ESI-TOF tömegspektrumai azt mutatták, hogy a kopolimerizáció a felsorolt esetekben végbement, az egyes monomeregységekre jellemző tömegkülönbségek (58 Da propilén-oxid (PO), 44 Da etilén-oxid (EO) és 114 Da kaprolakton (CL) egység) figyelhetők meg a tömegspektrumokban.

2. táblázat A heterotelekelikus (T), hidroxi-telekelikus (H) és gyűrűs (R) oligomersorozatok szerkezete.

Jelölés	Szerkezet
T	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\left(\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2-\text{O}\right)_n-\left(\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{O}\right)_m\text{H}$
H	$\text{HO}-\left(\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2-\text{O}\right)_n-\left(\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{O}\right)_m\text{H}$
R	$\left(\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2-\text{O}\right)_n-\left(\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{O}\right)_m$

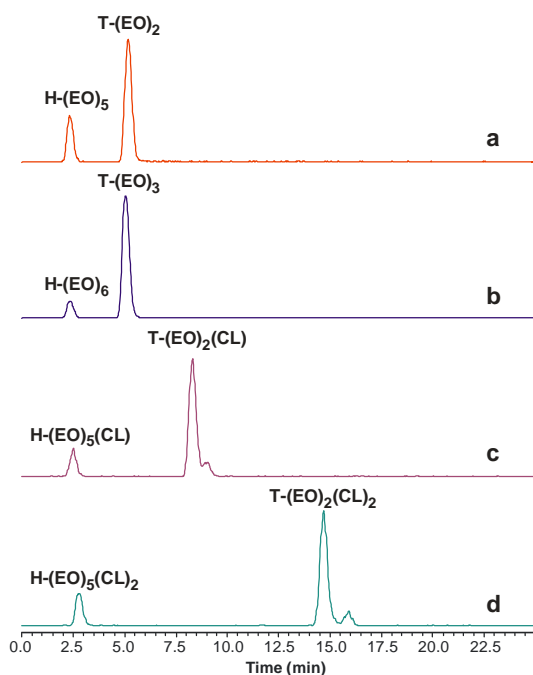
Az 4. ábra a PO-CL kopolimer ESI-TOF tömegspektrumát mutatja be. A PO-CL kopolimerek esetén megfigyelhető a 114 Da-os tömegnövekedés (1 CL egység), valamint 116 Da-os tömegnövekedés is (2 PO egység).



25. ábra 4. ábra A PO-CL kopolimer ESI-TOF tömegspektruma.

A T-sorozat olyan kopolimer lánc, amely a komonomeregységek mellett az iniciátormaradékot is tartalmazza. A H-sorozat, dihidroxi-telekelikus kooligomer sorozat. Az R-sorozat tagjai a 1. táblázatban bemutatott gyűrűs szerkezetek.

Az EO-CL összetelű kooligomerek esetén is azonosítottunk olyan kooligomereket, melyek a T-, H-, és az R-sorozathoz tartoznak. Azonban ebben az esetben számos olyan különböző összetelű kooligomer fordul elő, melyek nominális tömegei megegyeznek. Például a T-sorozathoz tartozó $n=2$, $m=1$ és a H-sorozat $n=5$, $m=1$ összetelű kooligomerjeinek (Na^+ -ionnal kationizált) nominális tömege egyaránt 375. Az egyes sorozatok egyértelmű azonosításához folyadékkromatográfiával kombinált UV/MS kettős detektálást alkalmaztunk. Az EO-CL kooligomerek különböző tömegű ionkromatogramjait az 5. ábra mutatja be.

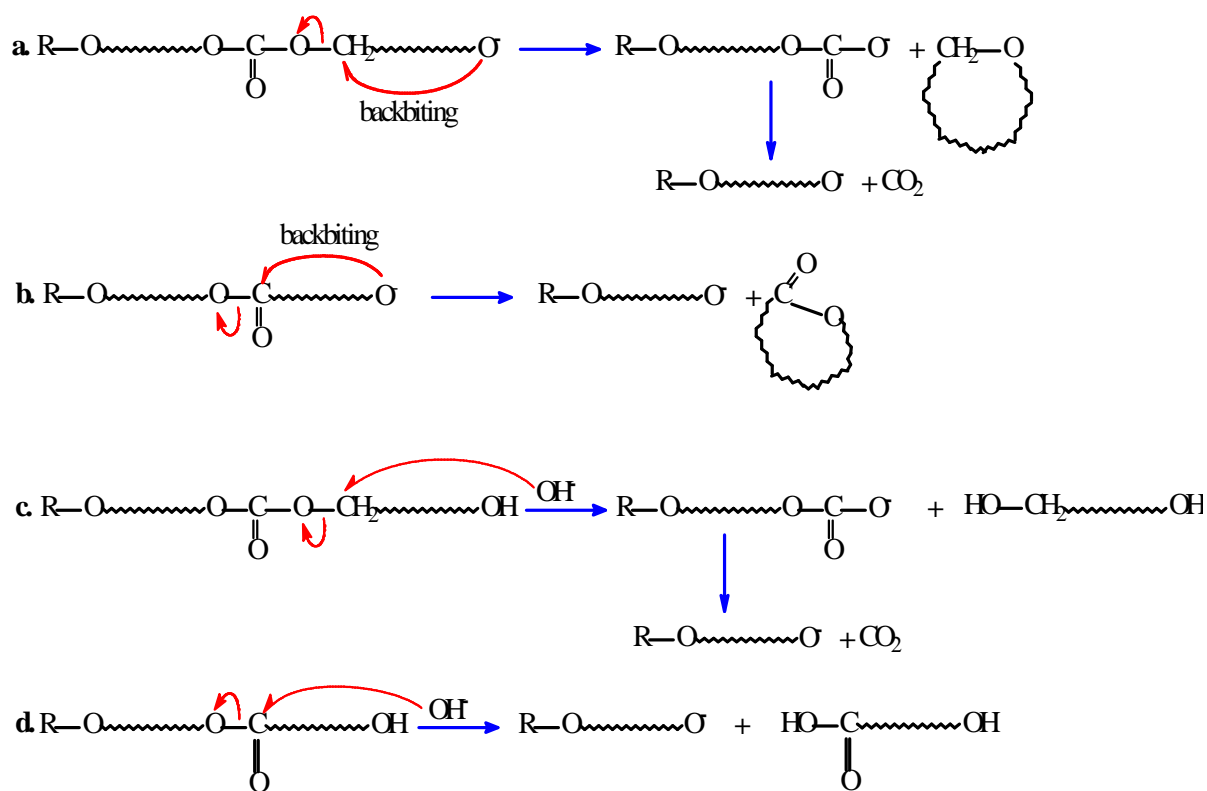


5. ábra Az EO-CL kopolimer 261 Da (a), 305 Da (b), 375 Da (c) és 489 Da (d) tömegű (Na^+ -ionnal kationizált) ionkromatogramjai.

Az 5. ábrán látható, hogy azonos tömeghez 2 (pl. a és b), vagy 3 (c és d) kromatográfiai csúcs tartozik. A H és a T-sorozat bizonyos azonos a nominális tömege, így UV-detektálás szempontjából legjelentősebb eltérés e két sorozat tagjai között az aromás iniciátormaradék jelenléte. Az elválasztáshoz alkalmazott fordított fázisú rendszerben rövidebb retenciós idő várható az aromás egységet nem tartalmazó kooligomerek esetében. Valóban, a 2,5 perc körüli retenciós időkhöz tartozó csúcsok esetében nincs UV-jel, vagyis ezek a kooligomerek a H-sorozathoz tartoznak. A nagyobb retenciós időkhöz tartozó csúcsok esetén UV-elnyelés tapasztalható (T-sorozat). Ugyanakkor az is megfigyelhető, hogy a nagyobb tömegű kooligomerek esetében (T-(EO)₂-(CL) ill. T-(EO)₂-(CL)₂) hosszabb retenciós időnél már több csúcsot kapunk, ami a szekvenális-eloszlásnak tulajdonítható. Ebben az esetben az összetétel és a végcsoport azonos, eltérés csak a komonomeregységek kapcsolódási sorrendjében van.

28. ábra Az EO-PO kopolimerek LC-MS vizsgálata is H-, T- és R-kooligomer sorozatok jelenlétét mutatta.

Az eredmények alapján a H- és az R-sorozat képződésének feltételezett mechanizmusát 3. képletábra mutatja be.



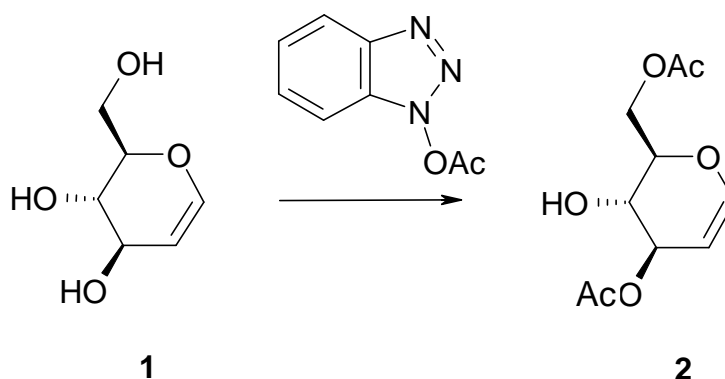
3. képletábra A H- és az R-sorozat képződésének feltételezett mechanizmusa.

Az **a** reakciót esetében az alkoxid láncvég nukleofil támadása az alkilén szénatomon ciklikus kooligomert és karbonát láncvéget eredményez, majd ez utóbbiból dekarboxileződés után alkoxid csoport alakul ki.

A **b** reakcióban a nukleofil támadás az észtercsoport karbonil szénatomján játszódik le, így ciklikus kooligomer és alkoxid-ion keletkezik. A hidroxil végcsoportot tartalmazó kooligomerek kialakulása (H-sorozat) a karbonát és észterkötések hidrolízisével értelmeztük (**c, d**).

III. Új poliszacharidok szintézise glükál-származékok polikondenzációjával

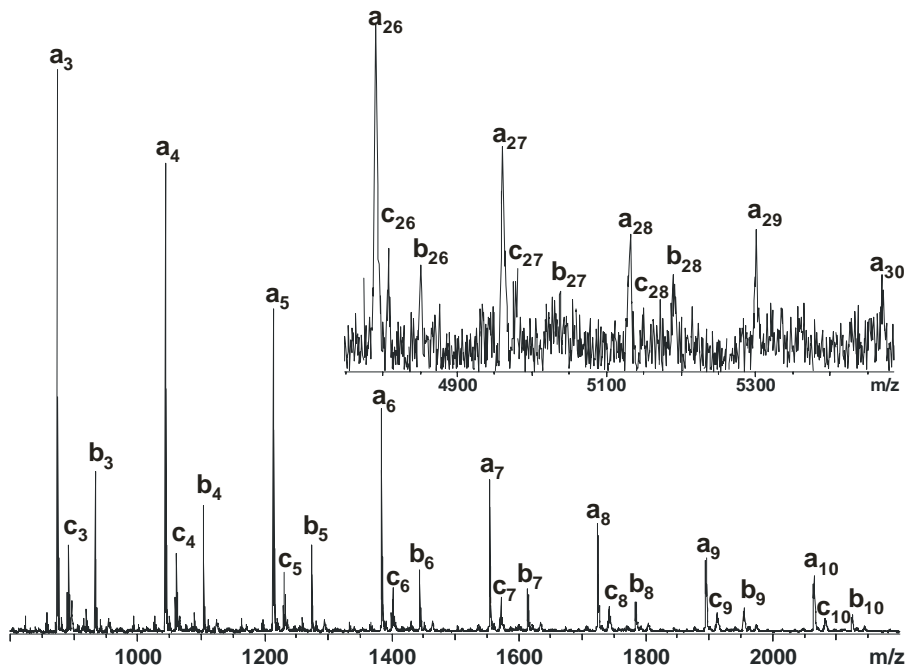
Munkánk során humán nyál-amiláz inhibitor tulajdonságú, új típusú polimer vegyületet állítottunk elő Ferrier átrendeződés segítségével. Kiindulási vegyületként 3,6-di-*O*-acetil-D-glükált (**2**) használtunk, melyet D-glükálból (**1**) állítottunk elő parciális acetilezéssel 1-acetoxi-benzotriazollal (4. képletábra). A Ferrier-reakcióban így maga a 3,6-di-*O*-acetil-D-glükál a szükséges *O*-nukleofil, mert a 4-es helyzetben szabad OH-csoporttal rendelkezik.



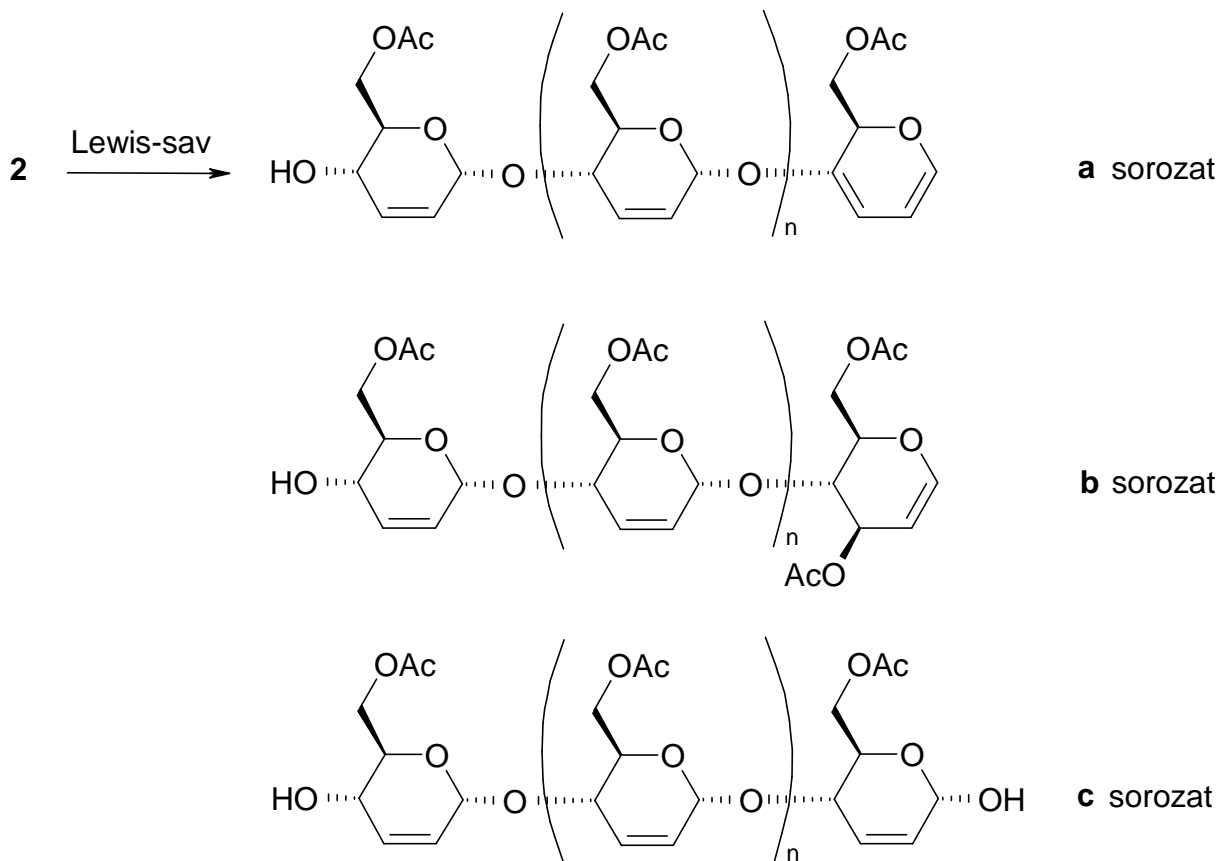
4. képletábra 3,6-di-*O*-acetil-D-glükál előállítása

A Ferrier-reakciók leggyakrabban használt katalizátora a $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Elsőként mi is ezzel a Lewis-savval próbáltuk meg végrehajtani a polimerizációt, de nem jártunk sikerrel. Ezen kívül több, Ferrier reakcióban már sikerrel használt katalizátort kipróbáltunk. Az első jó eredményt a ZnX típusú zeolittal kaptuk. A MALDI-TOF tömegspektrum alapján a polimerizáció végbement. A leghatásosabb Lewis-sav katalizátornak a ZnCl_2 bizonyult. Hasonlóan jó eredményt tudunk elérni ZnCl_2 használatával, mint a ZnX zeolit esetén, de a reakcióidőt 10 napról sikerült 24 órára csökkenteni.

A cink-klorid által katalizált reakcióban képződött polimerről készült MALDI-TOF tömegspektrum (6. ábra) három különböző csúcssorozatot mutat (**a**, **b** és **c**) (5. képletábra). Mindhárom sorozat csúcsai azonos tömeg egységgel (170Da) térnek el egymástól, ami a várt glükán egység tömegével egyezik meg. A tömegspektrumban mindhárom sorozat oligomerjei $m/z \sim 5000$ -ig (kb. 30 ismétlődő egységből álló vegyületig) azonosíthatóak.



6. ábra A keletkezett termék MALDI-TOF tömegspektruma.



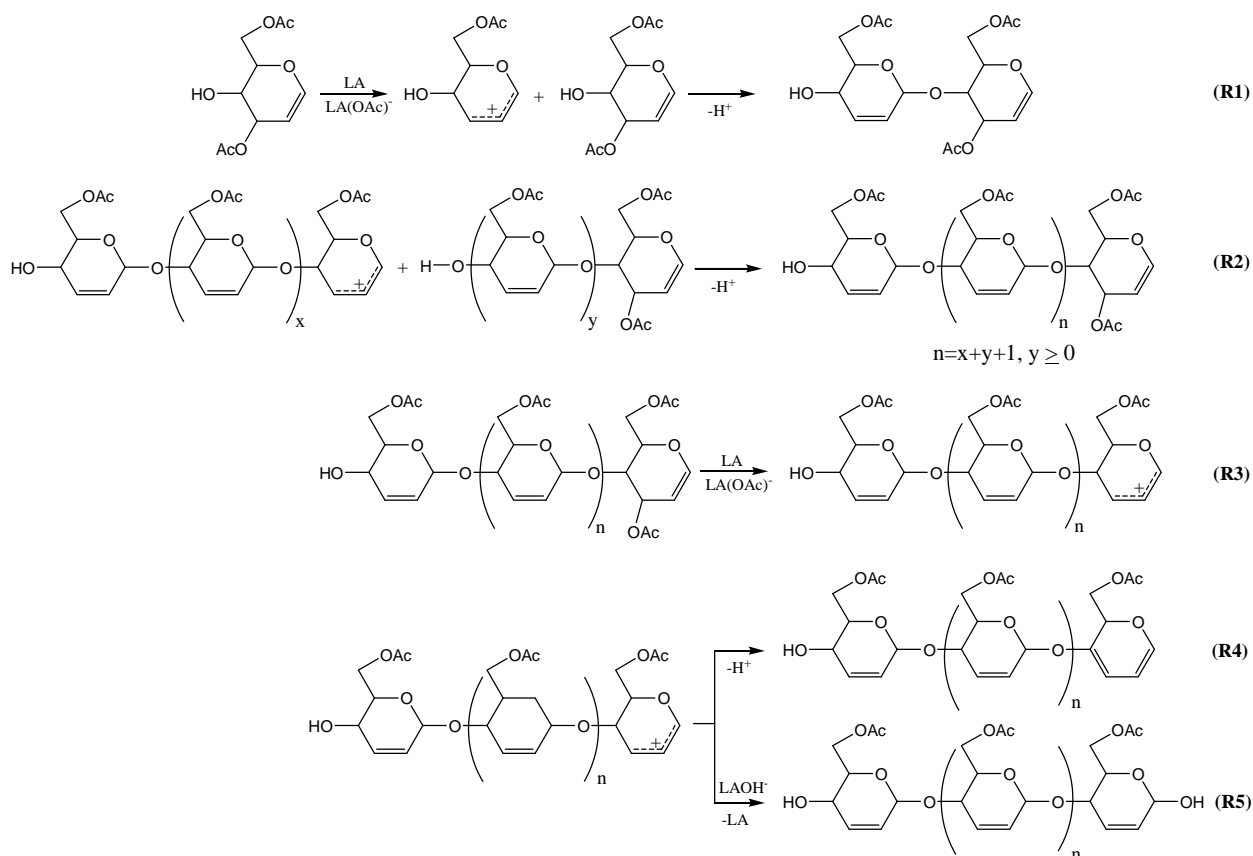
5. képletábra A MALDI-TOF tömegspektrum alapján azonosított 3 fő oligomersorozat szerkezete.

Az **a** és a **c** sorozat a **b** sorozatból származtatható. Az **a** jelű sorozat tagjai a **b** megfelelő tagjaiból egy ecetsavvesztéssel keletkeznek, míg a **c** jelű sorozat formális keténvesztéssel jön létre. Amikor a MALDI módszernél kíméletesebb ESI ionizációt használtuk, akkor is jelen volt a spektrumban mindhárom sorozat. Ez azt bizonyította, hogy nem MALDI-körülmények között keletkezett az **a** és a **c** sorozat, hanem eredetileg is jelen van a reakciótermékben.

A termékelegyen legnagyobb mennyiségben az **a** polimertípus van jelen. Ezen sorozatból sikerült izolálni a diszacharidot és a triszacharidot. A diszacharid NMR spektrumai alapján megállapítható, hogy az interglikozidos kötések α helyzetűek (ezt bizonyítja az $^1J_{\text{CA1, HA1}} = 168$ Hz csatolási állandó). A polikondenzációs reakció javasolt mechanizmusát a 6. képletábrán mutatjuk be.

A MALDI MS alapján meghatározott számszerinti átlag molekulatömeg ($M_n = 1050$ g/mol) jó egyezést mutat a méretkiszorításos kromatográfiával megállapítottal ($M_n = 800$ g/mol).

A polimer vizsgálatához DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) típusú NMR méréseket is végeztünk. A CDCl_3 -ban felvett spektrumokban 30 kDa tömegű polimer is észlelhető volt (MALDI-MS mérésekkel ez az érték 5 kDa volt), azonban ha meghígítottuk az oldatot, vagy oldószerként DMSO-d_6 -ot használtunk, eltűntek a nagyobb molekulatömegű egységek. Ez azzal magyarázható, hogy kloroformban az oligomerek aggregálódnak. Az aggregáció mértéke csökkenthető az oldat hígításával, vagy olyan oldószert használva, amely nem kedvez, feltehetően a hidrogén-híddal összekapcsolódó aggregátumok keletkezésének.



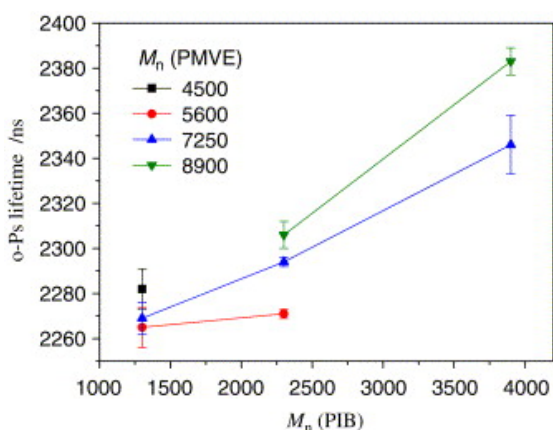
6. képletábra A polikondenzációs reakció javasolt mechanizmusa

A deacetilezett polimersorozatok (**a**, **b** és **c** deacetilezésének termékei) tekinthetők 2,3-dideoxi-2,3-didehidrokeményítőknak és -glikogéneknek, ezért megvizsgáltuk inhibítortulajdonságukat humán nyál-amiláz enzimre. Bebizonyosodott, hogy a deacetilezett polimerkeverék kompetitív inhibitora a humán nyál-amiláznak.

IV. Poliizobutilén-poli(metil-vinil-éter) blokk-kopolimerek vizsgálata pozitron annihilációs módszerrel

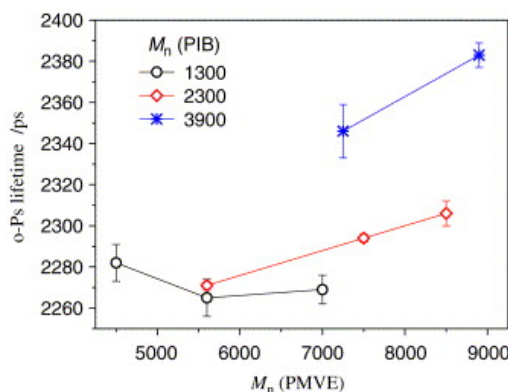
Munkánk során különböző szegmenshosszúságú poliizobutilén-poli(metil-viniléter) (PIB-pMVE) amfifilikus blokk kopolimereket állítottunk elő és tanulmányoztuk ezekben a szabad helyek (üregek) méretét és elhelyezkedését pozitron annihilációs spektroszkópiával. A PIB blokkok mérete 23-70 monomeregység ($M_n=1300-3900$ Da), a pMVE blokkoké 78-153 monomeregység ($M_n=4500-8900$ Da) között változott. A kopolimerek polidiszperzitása 1,09-1,14 tartományban változott.

Az o-Ps atomok élettartama ezáltal az üregek mérete lineárisan változott a PIB blokkok méretével (7. ábra).



7. ábra Az o-Ps atomok élettartama különböző PIB szegmenshosszú PIB-pMVE kopolimerekben

Hasonló a trend figyelhető meg a pMVE blokkok méretének függvényében is (8. ábra).



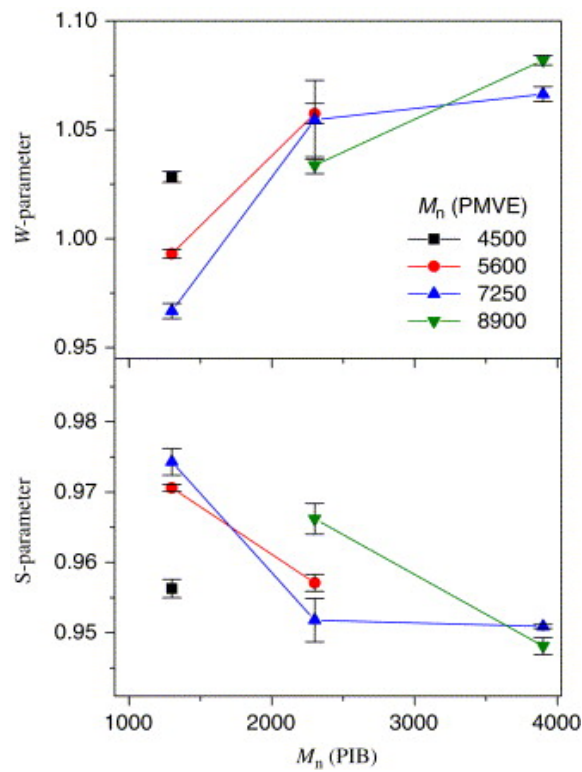
8. ábra Az o-Ps atomok élettartama különböző PIB szegmenshosszú PIB-pMVE kopolimerekben

Az egyetlen kiugró pontot a legrövidebb pMVE szegmens esetén figyelhetjük meg. Ezt annak tulajdonítottuk, hogy a polimerizációfok (41) túl kicsi a random módon összezsavarodott szerkezet kialakulásához. Bár a PIB polimerizációfoka (23) jóval kisebb mégsem figyelhető meg ez a jelenség. Az egyenesek meredeksége nemcsak a változó blokktól, hanem az állandótól is függ. Az élettartamok és az üregek mérete között egyenes

arányosság van; minél nagyobb az élettartam, annál nagyobb az üreges rész térfogata. Az ábrákon megfigyelhető, hogy a hosszabb PIB blokkok nagyobb mértékben befolyásolják a pMVE blokkok szabad térfogatát.

Egy monomeregység hatása a szabad térfogatra sokkal kisebb, mint várnánk. A legmeredekebb egyenes is csak 2,65 ps/monomeregység növekedést mutat, ami valóban kicsi az elmélet alapján várt 1200ps/Å értékhez képest.

A doppler szélesedési paraméterek csak kis mértékben változtak (9. ábra). Megfigyelhető, hogy a paraméterek kismértékben változnak a szegmensméret növekedésével.



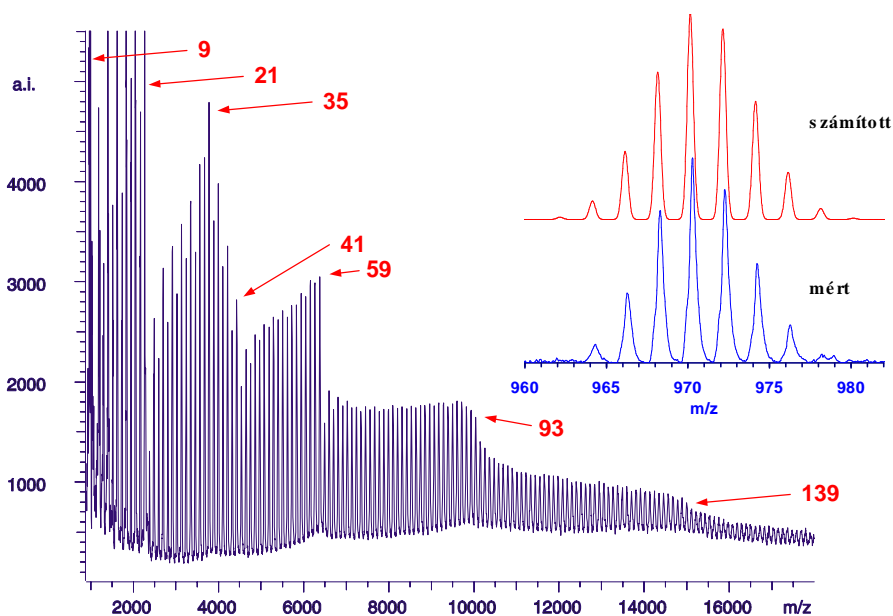
9. ábra Doppler szélesedési paraméterek a különböző PIB-pMVE kopolimerek esetében.

V. Ezüst-klaszterek és vegyes arany-ezüst klaszterek képződése

V.1. Ag-klaszterek képződése

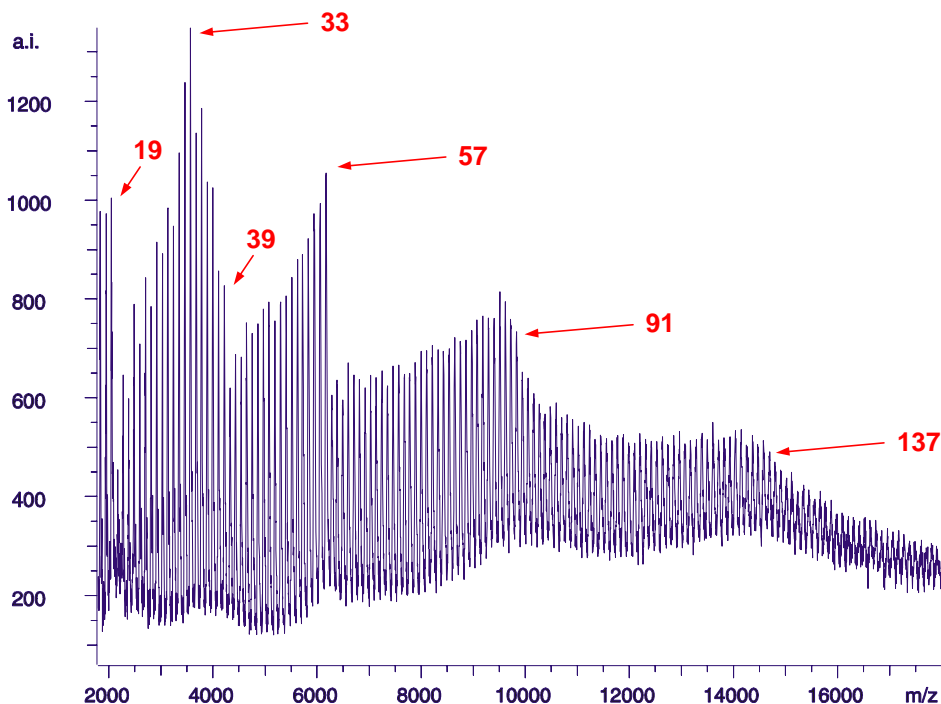
Az apoláros poliizobutilén, valamint ezek kopolimerjeinek kationizációjára irányuló ezüstsók jelenlétében végzett MALDI vizsgálataink során ezüst-klaszterek képződését mutattuk ki. Az ezüst-klaszterek jelenléte kedvezőtlen, mivel megnehezíti a tömegspektrumok kiértékelését, a polimerek végcsoportjainak azonosítását.

Kísérleteink során különböző mátrix-anyagokat vizsgáltunk meg. A legintenzívebb klaszter képződést a HABA mátrix esetében tapasztaltunk. Az 10. ábra a pozitív töltésű (Ag_n^+), míg a 10. ábra a negatív töltésű (Ag_n^-) klaszter-ionok MALDI-TOF tömegspektrumát mutatja be.



10. ábra Pozitív töltésű ezüst-klaszterek MALDI-TOF MS spektruma. Kísérleti körülmények: HABA (20 mg/ml), CF_3COOAg (20 mg/ml), HABA/ $CF_3COOAg=5/1$ (v/v). (A feltüntetett számok a 'mágikus' számokat jelölik. A betétábra az Ag_9^+ klaszter ion kísérleti és számított izotópeloszlását mutatja be.)

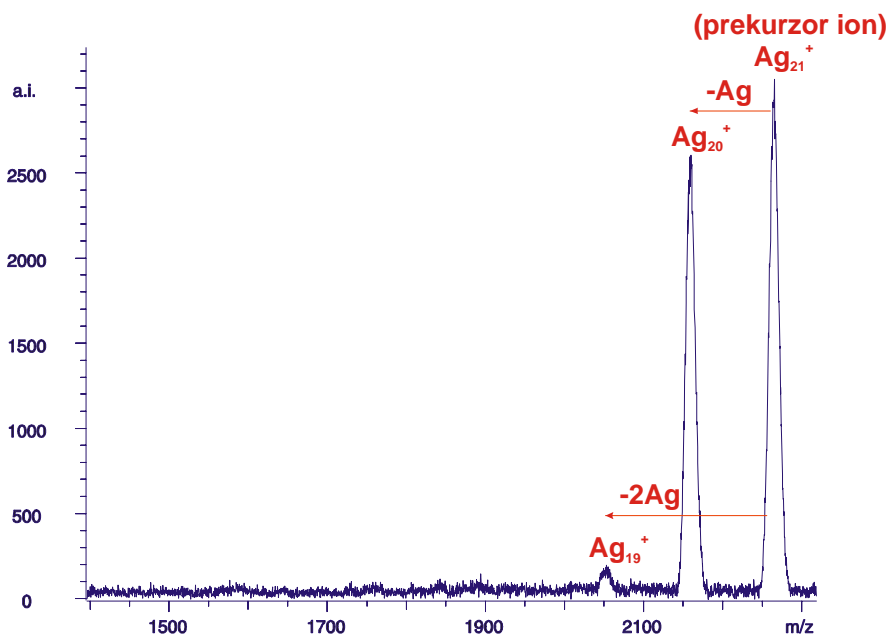
A 10. ábrán bemutatott tömegspektrumban a következő sajátságok figyelhetők meg. (1) Az ionintenzitás váltakozása a páros és páratlan klasztereknek megfelelő tömegeknél (a páros számú klaszter ionintenzitása kisebb, mint a két szomszédos páratlan számúé). (2) Az ionintenzitás jelentős csökkenése bizonyos páratlan számú, „mágikus” klaszterszámoknál (9, 21, 35, 41, 59, 93, 139). Negatív töltésű Ag_n^- klaszterek jelenlétét is sikerült kimutatni (11. ábra). A pozitív töltésű klaszterekre megállapított sajátságok itt is érvényesek, azonban a „mágikus” klaszterszámok kettővel kisebb értékeknél jelentkeznek (19, 33, 39, 57, 91, 137). Mindkét esetben (pozitív és negatív töltésű klaszterek) közel 200 db ezüst atomot tartalmazó klasztereket sikerült kimutatni. A megfigyelt sajátságokat a „jellium” elmélettel értelmeztük.



11. ábra Negatív töltésű ezüst-klaszterek MALDI-TOF MS spektruma. Kísérleti körülmények: HABA (20 mg/ml), CF_3COOAg (20mg/ml), HABA/ CF_3COOAg =5/1.

A különböző méretű és töltésű klaszterek fragmentációját “post-source decay” (PSD) módszerrel tanulmányoztuk. A 12. ábra az Ag_{21}^+ klaszterion PSD MALDI-TOF MS/MS spektrumát mutatja be. A 12. ábrán látható, hogy az Ag_{21}^+ klaszter ionból egy, illetve két Ag-atom vesztéssel Ag_{20}^+ és Ag_{19}^+ ionok képződnek.

Tanulmányoztuk az Ag_n^+ és Ag_n^- klaszterionok ($n=3-25$) fragmentációját a klaszterszám függvényében. Tapasztalataim alapján a páros számú klaszterek kizárólag egy Ag atom, míg a páratlan számúak egy és két Ag atom-vesztéssel fragmentálódnak.

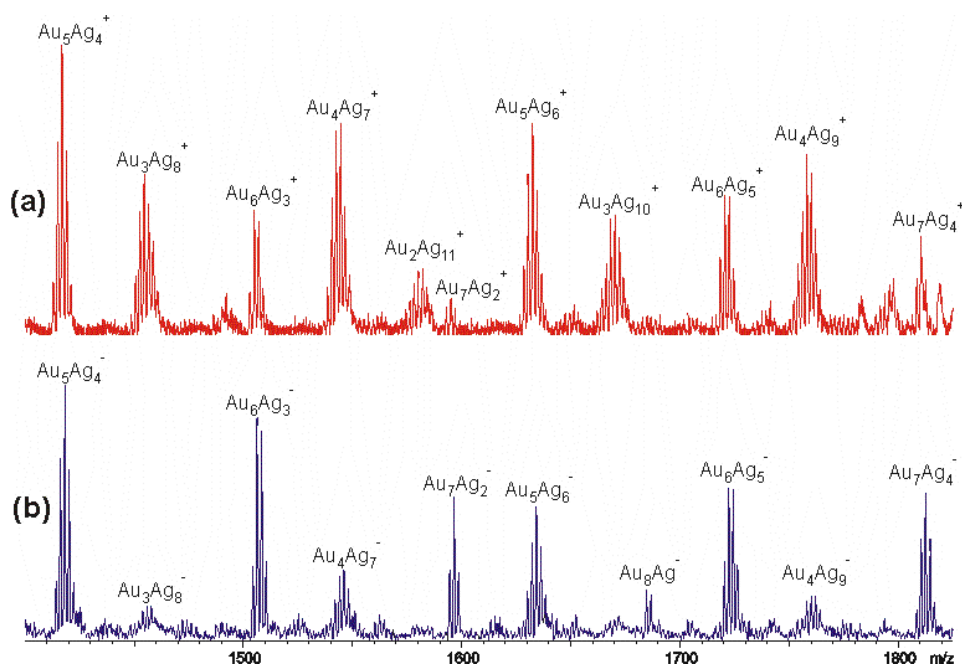


12. ábra Az Ag_{21}^+ -klaszterion PSD MALDI-TOF MS/MS spektruma.

V.2. Arany-ezüst biner klaszterek képződése

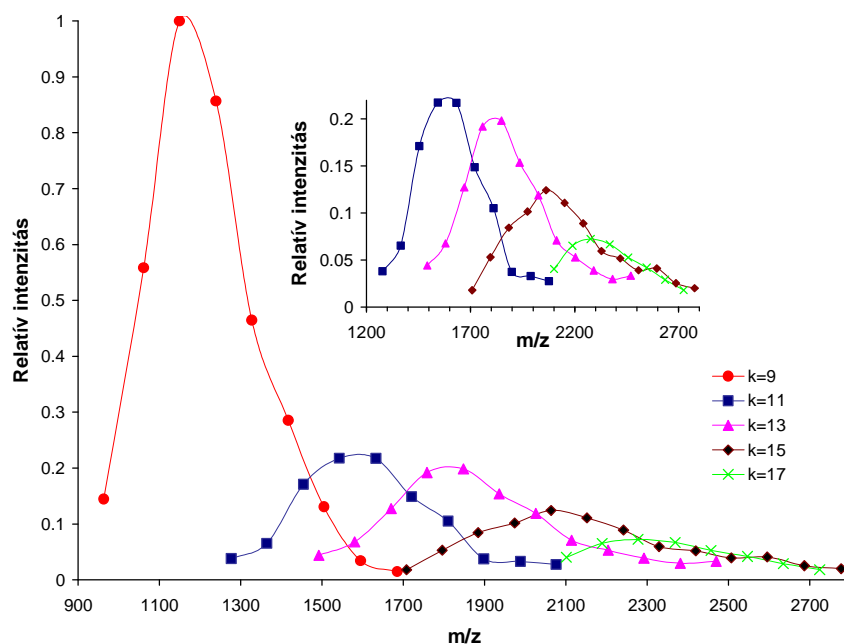
Tapasztalataink alapján MALDI-körülmények között az Ag^+ -ionokhoz hasonlóan, az Au^+ , illetve az Au^{3+} -ionok is alkalmasak kettőskötésű molekulákkal addukt ionok képzésére. Bár az arany-sók felhasználása MALDI-analitikai célokra kevésbé gyakori, mint az ezüstsóké, néhány esetben előnyös lehet ezen sók felhasználása kettőskötésű és aromás rendszerek vizsgálatára. Részletesen megvizsgáltuk az arany-klasztrok képződését HABA/ HAuCl_4 keverékből. MALDI-körülmények között intenzív Au-klaszter képződést tapasztaltunk. A pozitív töltésű Au-klasztrok esetében is megfigyelhető volt a páros és a páratlanszámú Au-klasztrok intenzitás-változása, valamint jelentős intenzitáscsökkenést tapasztaltunk $n=9, 19, 21, 35, 53$ és 93 Au-atomot tartalmazó Au-klasztrok esetében.

További vizsgálataim célja volt, hogy tanulmányozzuk az Au-Ag vegyes klasztrok képződését. Különböző összetételű HABA/ CF_3COOAg / HAuCl_4 keveréket állítottunk elő, és vizsgáltuk ezen keverékből képződő vegyes klasztrok képződését. A 13. ábra a HABA/ CF_3COOAg / HAuCl_4 keverékről felvett MALDI-TOF tömegspektrum egy részletét mutatja be.



13. ábra A HABA/ CF_3COOAg / HAuCl_4 keverék MALDI-TOF tömegspektruma pozitív (a) és negatív (b) módban. Kísérleti körülmények: HABA/ CF_3COOAg / HAuCl_4 (15/2/1 v/v), HABA (20 mg/ml), CF_3COOAg (39 mg/ml), HAuCl_4 (20 mg/ml).

Tekintettel a változatos összetételű és intenzitású vegyes-klasztrokra, a MALDI-TOF tömegspektrumban megjelenő valamennyi klasztert csoportokra osztottuk. Az 14. ábra a MALDI-TOF tömegspektrumban megjelenő klaszterszám alapján csoportosított klasztrokat mutatja be.



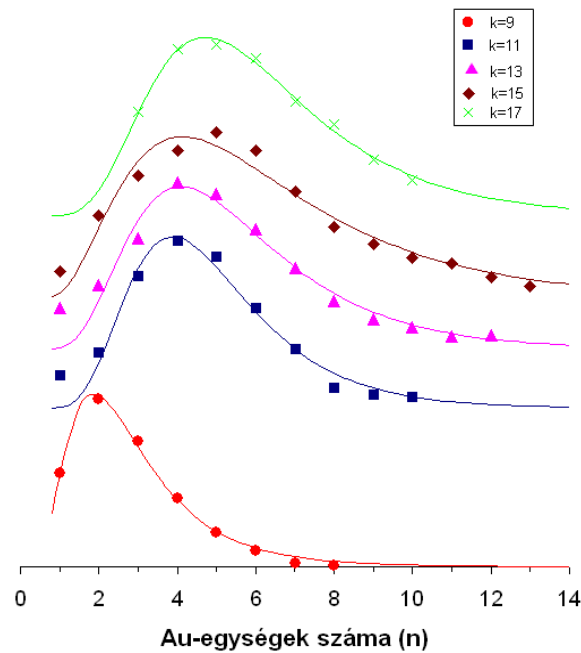
14. ábra Az $Au_nAg_m^+$ klaszterek relatív intenzitásának változása az n és a $k = n+m$ klaszterszám függvényében.

Az egyes csoportokban az összklaszterszám állandó ($k=9, 11, 13, 15, 17$ stb.) és egy csoporton belül a növekvő m/z értékek irányába az Au-atomok száma növekszik. Az intenzitás-eloszlások leírására lognormál-eloszlást alkalmaztuk (15. ábra).

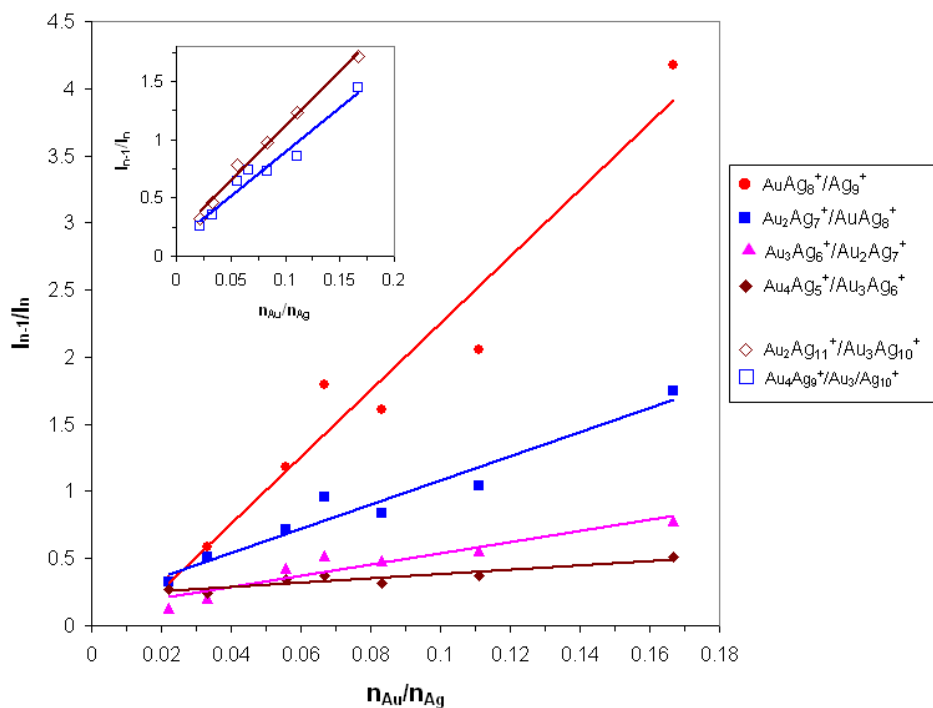
$$I(n, k) = \frac{1}{n\sigma_k \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln n - \mu_k)^2}{2\sigma_k^2}\right] \quad (1)$$

ahol $I(n, k)$ az n számú Au atomot tartalmazó k számú Au+Ag egységből álló klaszter normalizált intenzitása, μ_k és σ_k a k egységet tartalmazó klaszter-eloszlás átlaga és varianciája.

A tapasztalataink alapján a képződött klaszterek összetétele és intenzitása jelentősen változott a szilárdfázis aranyó/ezüstsó mólarány (n_{Au}/n_{Ag}) függvényében. A 16. ábrán $Au_nAg_{k-m}^+/Au_{n-1}Ag_{k-m+1}^+$ ($k=9$ és 13) intenzitás-változását tüntettük fel az n_{Au}/n_{Ag} függvényében.



15. ábra Az $Au_nAg_{k-n}^+$ klaszterek ($k=9, 11, 13, 15, 17$) normalizált intenzitás változásai az Au-egységek számának függvényében. A folytonos vonalak a lognormál-eloszlással a kísérleti pontokra illesztett görbéket jelölik.



16. ábra Az $Au_nAg_{k-n}^+$ és a $Au_{n-1}Ag_{k-n+1}^+$ klaszterek intenzitás-arányának változása a bevitt CF_3COOAg és $HAuCl_4$ (n_{Au}/n_{Ag}) molarányának függvényében. Kísérleti körülmények: 5/1 (v/v) HABA (20 mg/ml) és CF_3COOAg (39 mg/ml) + $HAuCl_4$ (20 mg/ml)

A 16. ábrán jól látható, hogy a megfelelő intenzitás hányadosok lineárisan változnak az n_{Au}/n_{Ag} értékeivel. Így egy egyszerű módszer áll rendelkezésre, amellyel a képződő vegyes klaszterek összetételét a szilárdfázis arany/ezüst mólarányával könnyen szabályozhatjuk. Az itt bemutatott módszer tehát alkalmas arra, hogy Au-Ag vegyes klasztereket változatos összetételben állítsunk elő, és a megfelelő klasztert kiválasztva (pl. ionszelektorral), felületre helyezve, annak különböző tulajdonságait, pl. mint potenciális katalizátorok tanulmányozzuk.

VI. Poliuretán bázisú kompozitok előállítása és vizsgálata

Az általunk előállított és vizsgált kompozitok alapanyaga a poliuretán elasztomer, amelyet különböző polioloiból, politejából, poliglikoloiból és toluilén-diizocianátból készítettünk. Erősítő szálként különböző bevonatú szénszálakat alkalmaztunk, a próbatestek teljes hosszában végigfutó hosszúságban. A poliuretán elasztomer az ágyazó anyag (mátrix), mely anyagot a szakirodalom is sok új lehetőséget magában rejtő anyagnak tart, mely közismerten nagy rugalmasságú, jó kopásállóságú, jó a hidegtűrő képessége, ellenáll a hidrolízisnek és élettanilag semleges. A beágyazott anyag a szénszál, mely nagy szakítószilárdságú, nagy rugalmassági modulusú, kis sűrűségű, jó hőállóságú és kiemelkedő a vibráció tompító képessége.

Célunk olyan új anyag előállítása volt, mely egyesíti a két összetevő anyag kedvező mechanikai tulajdonságait.

A kísérletsorozatokat több szakaszban végeztük, mivel többféle poliuretán mátrixot alkalmaztunk, többféle szénszállal, változtatva a szálak tömegszázalékos mennyiségét, illetve a szálak elrendezését a kompozitban. A kompozit próbatesteket egyenként öntöttük ki, az öntőformában a szál pászmákat a próbatest teljes hosszában a húzás irányával párhuzamosan elhelyezve.

Az első szakaszban ipari polioloiból és toluilén-diizocianátból 100:25 arányban történő összekeveréssel állítottuk elő a poliuretán mátrixot. 0,5 %-os poliészter bevonatú szénszálakat ágyaztunk be a próbatestekbe egyre növekvő tömegszázalékos mennyiségben 0,1 %-tól 3 %-os értékig, 5-5 darabot készítve minden típusból. Majd minden próbatestet elszakítottunk az INSTRON 4302 típusú anyagvizsgáló géppel.

A második szakaszban 0,5 %-os poliészter bevonatú, 1,5 %-os epoxi bevonatú, illetve bevonat nélküli szénszálakat ágyaztunk be, szintén 0,1%-tól 3 % tömegszázalékos mennyiségig növelve a szénszálakat a kompozit próbatestekben.

A harmadik szakaszban a szénszálak mátrixban való elhelyezkedésének hatását vizsgáltuk a szilárdsági értékekre vonatkozóan. Először a szénszálakat vékony pászmába sodorva helyeztük el a mátrixban. A pászmák számát növelve növeltük a szénszál mennyiségét a próbatestekben. Majd az előzőekben vizsgált mennyiségű szénszálakat a próbatest teljes szélességében egyenletesen szétterítve készítettük el a kompozit próbatesteket.

A negyedik szakaszban egy új fajta poliuretán elasztomer szénszállal történő erősítését próbáltuk meg. A tanszéken folyó más irányú kutatási tevékenység eredményeként előállítottak biodegradábilis poliuretán típusú multiblokk elasztomert, PLA-TDI-PEG, illetve PLA-TDI-PPG összetételűt, melyekbe szintén ágyaztunk szénszálakat kétféle mennyiségben.

Minden próbatestet szakítóvizsgálattal minősítettünk.

A szénszál mennyiségének hatása a vizsgált kompozitok mechanikai tulajdonságaira

A szakítóvizsgálati eredmények azt mutatták, hogy a poliuretán elasztomert jól lehet erősíteni szénszállal, ezt az úgynevezett keverési egyenlettel számított szilárdsági értékekkel

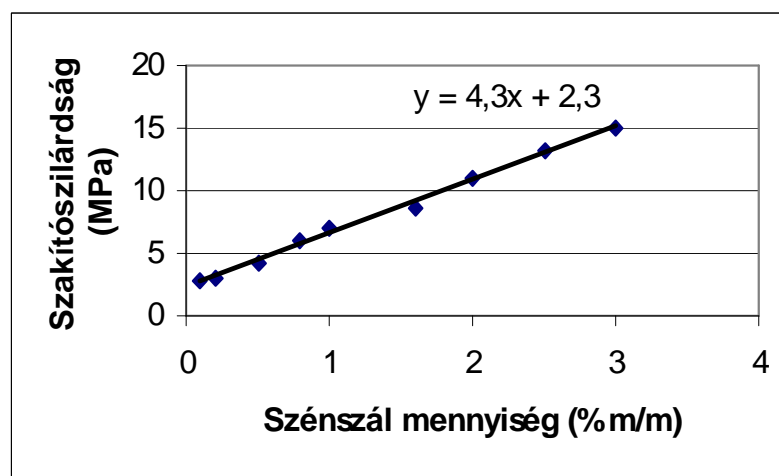
való összehasonlítás is meggyőzően bizonyította. A keverési szabállyal kiszámított szakító szilárdsági értékeknél a mért értékek minden esetben nagyobbak, melyet az 1. táblázat mutat. A számított értékek a (1) keverési egyenlettel számítottuk ki:

$$m_{\text{elasztomer}} \cdot \sigma_{\text{elasztomer}} + m_{\text{szénszál}} \cdot \sigma_{\text{szénszál}} = (m_{\text{elasztomer}} + m_{\text{szénszál}}) \cdot \sigma_{\text{kompozit}},$$

ahol: m a tömeg, σ a szakítószilárdság.

Az alap poliuretán elasztomer szálerősítés nélküli szakítószilárdsága 0,9 MPa, Young modulusa 1,5 MPa.

A mért szakítószilárdság- és Young-modulusz értékek változását a szénszál mennyiségének függvényében a 17. ábra mutatja be..

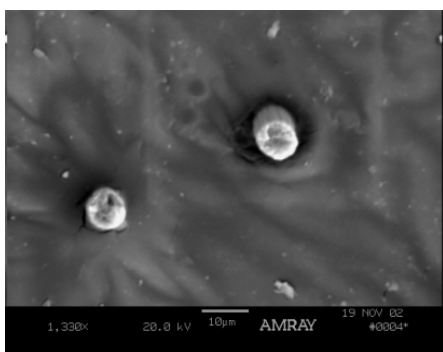


17.ábra A kompozit szakítószilárdságának függése a szénszál mennyiségétől

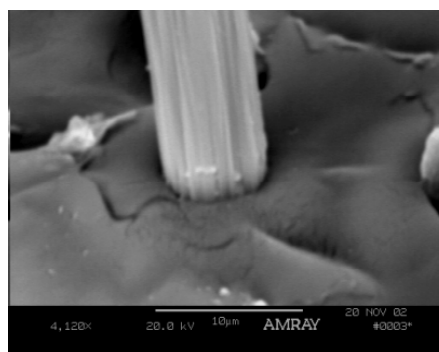
Látható, hogy a szénszál kis mértékű tömegszázalékos arányának növelésével a kompozit szakítószilárdsági értékei és a Young-modulus értékek is nagymértékben nőnek.

Különböző bevonatú szénszálak hatása a vizsgált kompozitok mechanikai tulajdonságaira

A különböző bevonatú szénszálakkal előállított kompozit próbatestek szakítószilárdsági eredményeit összehasonlítva azt tapasztaltuk, hogy a különböző bevonatú szénszálak különböző mértékben erősítenek. Az epoxi bevonatú szénszálaknál jobban erősít a poliészter bevonatú, míg a bevonat nélküli szénszálak erősítése az előző kettő erősítési értékeit is felülmúlja, valószínűleg a szál felületi egyenetlensége miatt itt a legjobb a mátrix tapadása a szénszál felületéhez, melyet a 18. és a 19. ábra mutat. A 18. ábrán az elszakított kompozit felületét látjuk, az elszakadt szénszálakkal. A 19. ábrán pedig jól látható a bevonat nélküli szénszál hosszanti irányú egyenetlensége.

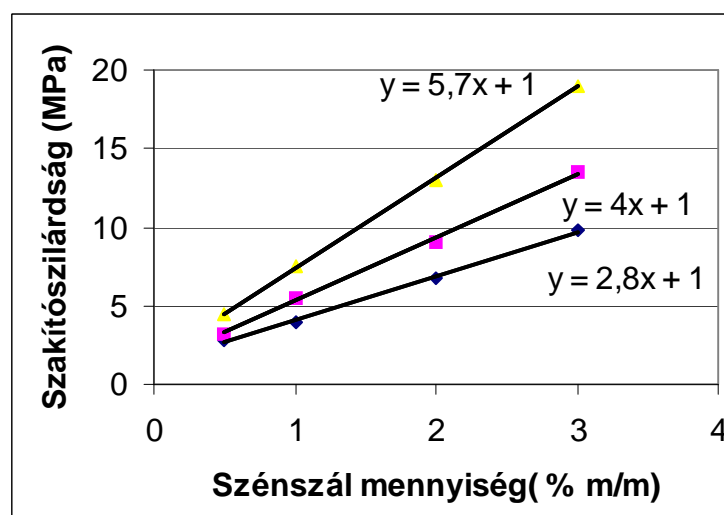


18. ábra Az elszakított kompozit elektronmikroszkópos képe



19. ábra A bevonat nélküli szénszál elektronmikroszkópos képe

A mért eredményeket a 20. ábrán foglaltuk össze. Láthatjuk, hogy a bevonat nélküli szénszálás kompozit szakítószilárdság-értéke kétszer nagyobb, mint az epoxi bevonatú szénszállal erősített kompozité.



20. ábra A szénszálás kompozitok szakítószilárdságának függése a szénszál mennyiségétől
 1. kompozit epoxi bevonatú szénszállal (◆)
 2. kompozit poliészter bevonatú szénszállal (■)
 3. kompozit gyanta nélküli szénszállal (▲)

A szénszál elrendezésének hatása a vizsgált kompozitok mechanikai tulajdonságaira

A szálelrendezés hatását vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy az egyenletesen szétterített szálelrendezésű kompozitok szakítószilárdsági eredményei jóval nagyobbak (2,5-szeresek) a pászmákban sodort elhelyezésű kompozitok szakítószilárdsági értékeinél. Ennek oka az, hogy a próbatestek készítésekor a folyékony elasztomer a szétterített szálak közé jobban behatol, ezáltal jobb kötődést biztosít az erősítő szálakkal.