

SZAKDOLGOZAT

„Napraforgó olajat tartalmazó poliuretánok előállítása és karakterizálása”

Faitli Zoltán

Vegyésszmérnök BSc szak

IV. évfolyam



Témavezető:

Illyésné Dr. Czifrák Katalin

egyetemi docens

Debreceni Egyetem, TTK Alkalmazott Kémiai Tanszék

2025

Köszönetnyilvánítás

Elsősorban szeretném kifejezni köszönetemet Illyésné Dr. Czifrák Katalin egyetemi docensnek, aki szakmai tudásával, útmutatásával és folyamatos támogatásával végig segítette a munkámat. Mindig nyitottan és segítőkészen válaszolt kérdéseimre, irányítása pedig nagyban hozzájárult ahhoz, hogy eligazodjak a témához kapcsolódó összetett információk között. Nélküle a dolgozatom elkészítése nem ment volna ilyen zökkenőmentesen és eredményesen.

Hálával tartozom a Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszék munkatársainak is, amiért lehetőséget biztosítottak arra, hogy a tanszék laboratóriumaiban végezhessem kísérleteimet és méréseimet. Az ő segítségük nélkül ez a dolgozat nem jöhetett volna létre.

Végezetül szeretném megköszönni a családomnak és a barátaimnak a rengeteg támogatást, ami nélkül nem tartanék most itt. Az ő biztatásuk kulcsfontosságú volt számomra abban, hogy sikeresen végig járjam ezt az utat.

Tartalomjegyzék:

1.BEVEZETÉS.....	1
1.1 Témaválasztás indoklása.....	1
1.2 A munka általános célkitűzése	2
2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK.....	3
2.1 Poliuretánok bemutatása	3
2.1.1. Poliuretánok felépítése.....	3
2.2 Használt komponensek bemutatása.....	6
2.2.1. Napraforgóolaj	7
2.2.2. Napraforgóolaj epoxidálása	8
2.2.3. Poliolok	9
2.2.4. Izocianát.....	9
2.2.5. PTHF.....	10
2.2.6. HDI.....	10
2.2.7. Sn(Okt) ₂	11
3. ALKALMAZOTT KÍSÉRLETI MÓDSZEREK ÉS EREDMÉNYEK	12
3.1 Minták előállításának menete.....	12
3.2 Minták tulajdonságainak vizsgálata	13
3.2.1. Sűrűségmérés	14
3.2.2. A térhálós szerkezet vizsgálata	18
3.2.3. Húzóvizsgálat	24
4. ÖSSZEFOGLALÁS	29
5. SUMMARY	30
6. HIVATKOZÁSOK:	32

1. BEVEZETÉS

1.1 Témaválasztás indoklása

A fenntarthatóság és a környezettudatosság napjaink ipari fejlődésének központi kérdésévé vált. Az egyre növekvő népesség, a fokozódó ipari termelés, valamint a fosszilis erőforrások korlátozott mennyisége arra ösztönzik a kutatókat és a gyártókat, hogy megújuló nyersanyagokra alapozott technológiákat dolgozzanak ki. A kőolaj alapú polimerek, bár kiváló mechanikai és kémiai tulajdonságaik révén számos alkalmazási területen nélkülözhetetlenek, komoly környezeti terhelést jelentenek mind előállításuk, mind hulladékként történő kezelésük során. Ennek következtében egyre nagyobb hangsúlyt kapnak a biológiai eredetű polimerek, illetve azok a hibrid anyagok, amelyek részben megújuló forrásból származó komponenseket tartalmaznak. [1][2]

A poliuretánok az egyik legsokoldalúbb polimer csoportot alkotják, mivel tulajdonságaik széles skálán hangolhatók a kiindulási komponensek – az izocianátok és a poliolkok – megfelelő megválasztásával. Alkalmazásuk rendkívül széles körű: habok, bevonatok, ragasztók, rugalmas és kemény anyagok formájában egyaránt megtalálhatók az ipar számos területén. A hagyományos poliuretánok alapját jellemzően kőolajszármazékokból előállított poliolkok képezik, azonban az utóbbi évek kutatásai rámutattak, hogy növényi olajokból szintetizált poliolkok alkalmas alternatívát jelenthetnek ezen vegyületek részleges vagy teljes kiváltására. [1][2][10]

A növényi olajok, mint például a szója-, repce-, ricinus- vagy napraforgóolaj, természetes triglicerideket tartalmaznak, amelyekben a zsírsavláncok kettős kötéseik kémiaiailag módosíthatók, így reaktív funkciós csoportokat (például hidroxil csoportokat) hozhatunk létre. Az így előállított bioalapú poliolkok lehetővé teszik a poliuretánok részleges biológiai eredetűvé tételét, miközben a termék fizikai és mechanikai tulajdonságai továbbra is az adott alkalmazási igényekhez igazíthatók. [1][2]

A napraforgóolaj különösen ígéretes alapanyag, mivel hazánkban nagy mennyiségben, fenntartható módon termeszthető, és kémiai összetétele – főként linolsav- és olajsavtartalma – kedvező a poliolkokká alakításhoz szükséges kémiai módosításokhoz. A napraforgóolajból származó poliolkok felhasználása nemcsak a környezeti terhelést csökkenti, hanem elősegíti a mezőgazdasági termékek magasabb hozzáadott értékű hasznosítását is. [1][2]

1.2 A munka általános célkitűzése

A szakdolgozat célja napraforgóolajat tartalmazó poliuretánok előállítása és a kapott anyagok fizikai-mechanikai tulajdonságainak vizsgálata. A sűrűségmérés, duzzasztásos vizsgálat és húzóvizsgálat segítségével a minták szerkezeti tömörségére, térhálósodásának mértékére és mechanikai szilárdságára következtettem. A kutatás célja annak feltárása, hogy a napraforgóolaj alapú poliolkok milyen hatással vannak a poliuretánok szerkezetére és viselkedésére, valamint mennyiben helyettesíthetik a hagyományos, kőolaj eredetű poliolkokat.

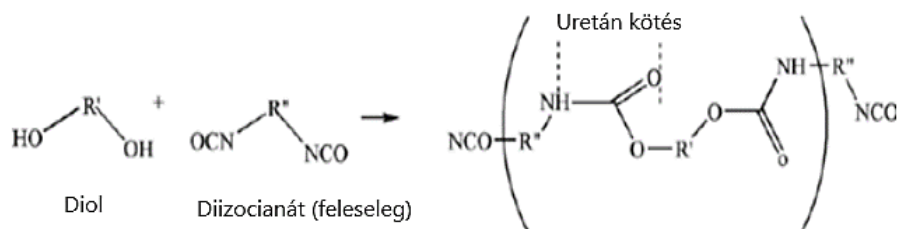
2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

2.1 Poliuretánok bemutatása

A poliuretánok (PU-k) olyan sokoldalú polimerek, amelyek kiváló mechanikai tulajdonságokkal, rugalmassággal, kopás- és vegyi ellenállással rendelkeznek. Alkalmazásuk rendkívül széles: habok, bevonatok, ragasztók, tömítő anyagok, elasztomerek és tömör szerkezeti elemek is készülnek belőlük. A habosított poliuretánokat például építőiparban hőszigetelőként, bútoriparban párnázásban, míg rugalmas PU-kat autóiipari és textilipari alkatrészekhez használják. A poliuretánok előnye továbbá, hogy szabályozható szerkezetük révén testre szabható fizikai jellemzőkkel bírnak, miközben viszonylag egyszerűen gyárthatók ipari környezetben. Egy másik fontos előnyük a széles sűrűség tartomány, amely lehetővé teszi ultrakönnyű és rendkívül tömör anyagok előállítását is. Emellett kiváló ragasztóképességgel rendelkeznek, ami miatt a faiparban és kompozit anyagok gyártásában is jelentős szerepük van. A poliuretán rendszerek a feldolgozási paraméterek változtatásával különösen jól adaptálhatók az adott iparági igényekhez. [3][10][11]

2.1.1. Poliuretánok felépítése

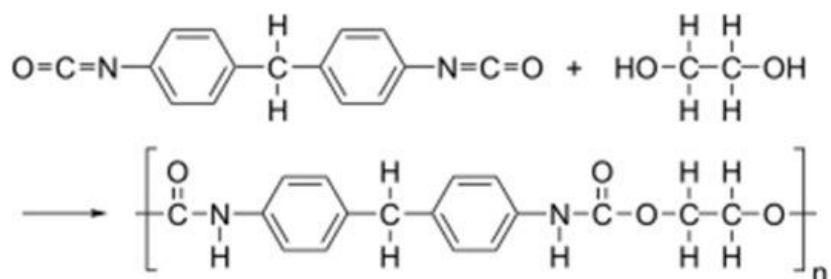
A poliuretánok kémiai alapját a poliolkok és a diizocianátok reakciója képezi, amely során az $-OH$ csoport és az $-NCO$ csoport egyesül, és karbamát (uretán) kötés ($-NH-C(=O)-O-$) keletkezik (1. ábra).



1. ábra: Uretán kötés kialakítása [5]

Ezt a kötést ismétlődően építik be a polimer láncba vagy hálózatba (2. ábra), attól függően, hogy lineáris vagy térhálós szerkezet jön létre. A poliuretánok fizikai és mechanikai viselkedését nagymértékben befolyásolja a keresztkötések sűrűsége: alacsony keresztkötés

rugalmas, elasztikus anyagot eredményez, míg magas keresztkötés merev, szilárd szerkezetet alakít ki. Továbbá a polimerlánc hossza, a poliól típusa és az izocianát jellege közvetlenül befolyásolja a hő- és kémiai stabilitást, az oldhatóságot és a rugalmasságot is. További kémiai jellemzőjük, hogy a poliuretánok poláros és nem poláros szegmensekből állhatnak, ami befolyásolja az anyag mechanikai viselkedését és a térhálósodás mértékét. Az uretán kötések stabilitása és a polimer láncok mozgékonyága együttesen határozza meg a poliuretánok rugalmasságát és szilárdságát, így ezek az anyagok jól tervezhetők különböző alkalmazásokra, a rugalmas haboktól a merev szerkezetekig. [3][4][10][11]

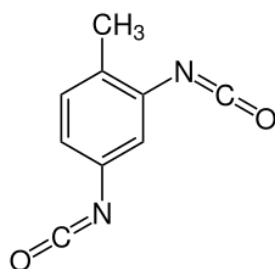


2.ábra: Ismétlődő uretán kötés [3]

A poliuretánokat többféleképpen csoportosíthatjuk, például keménység alapján (rugalmas és kemény habok), szerkezetük szerint (lineáris, elágazó, térhálós), illetve a felhasznált monomerek típusa alapján. A legfontosabb diizocianát komponensek közé tartozik a toluilén-diizocianát (TDI), amelyet gyakran alkalmaznak rugalmas habok előállításához; továbbá a metilén-difenil-diizocianát (MDI), amely merev habokban, ragasztókban és szerkezeti poliuretán rendszerekben használatos. Más jelentős izocianát a hexametilén-1,6-diizocianát (HDI), amely alifás természetű, és gyakran alkalmazzák bevonatoknál, ahol UV-állóság és alacsony migráció az elvárás. Emellett fontos még az izoforon-diizocianát (IPDI), amely alifás szerkezete miatt kiváló időjárásálló bevonatok alapanyaga. A poliuretánokat továbbá osztályozhatjuk a poliól típusa szerint is (poliéter-, poliészter-, illetve bioalapú poliolo), amelyek jelentősen befolyásolják az anyag hidrolízisállóságát és öregedési tulajdonságait. A modern ipar egyre inkább a környezetbarát, részben biogén poliolo irányába mozdul, ami új csoportosítási és fejlesztési lehetőségeket is teremt. [3][6]

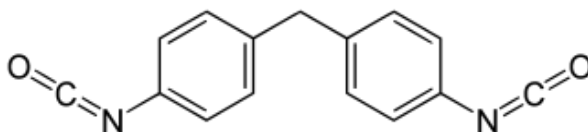
TDI (Toluilén-diizocianát)

A toluilén-diizocianát (TDI) (3. ábra) aromás diizocianát, amelyet elsősorban rugalmas poliuretánhabok előállításához használnak kiváló reaktivitása és jó feldolgozhatósága miatt. Két fő izomer formája (2,4- és 2,6-TDI) jellemző, amelyek keveréke színtelen, illékony folyadék, és izocianát csoportjai könnyen reagálnak polioloikkal uretánkötés kialakítására. [7]



3.ábra: Toluilén-2,4-diizocianát [7]

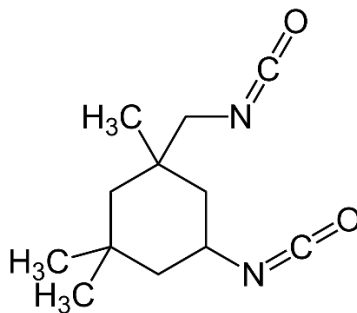
MDI (Metilén-difenil-diizocianát)



4.ábra: 4,4'-difenil-metilén-diizocianát [8]

A metilén-difenil-diizocianát (MDI) (4. ábra) aromás diizocianát, amelyet széles körben alkalmaznak poliuretán habok, ragasztók, bevonatok és elasztomerek gyártásában. Főként merev poliuretánhabok előállítására használják, mivel reakcióképessége mérsékeltebb, mint a TDI-é, viszont az így kapott anyagok nagyobb sűrűségűek és jobb mechanikai, valamint hőstabilitási tulajdonságokkal rendelkeznek. Az MDI több izomer formában fordul elő, köztük a 4,4'-MDI, 2,4'-MDI és 2,2'-MDI, amelyek aránya befolyásolja a termék reakciósebességét és feldolgozhatóságát. Fizikai tulajdonságait tekintve szilárd, sárgás kristályos anyag, amely 40 °C körül olvad, és izocianát csoportjai könnyen reagálnak polioloikkal uretánkötések képzésére. [8]

IPDI (Izoforon-diizocianát)



5.ábra: Izoforon-diizocianát [9]

Az izoforon-diizocianát (IPDI) (5. ábra) egy cikloalifás szerkezetű diizocianát, amelyet elsősorban nagy időjárás- és UV-állóságot igénylő poliuretán rendszerekben alkalmaznak. Jellegzetessége, hogy lassabban reagál, mint az aromás izocianátok (például TDI vagy MDI), ezért jól szabályozható feldolgozást tesz lehetővé. IPDI-alapú poliuretánok kiváló színtartóssággal, jó mechanikai stabilitással és nagy vegyi ellenállással rendelkeznek, így bevonatokban, festékekben, ragasztókban és rugalmas elastomerekben gyakori alapanyag. [9]

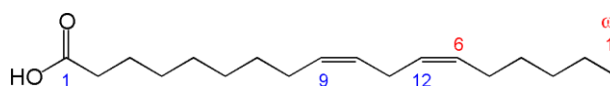
2.2 Használt komponensek bemutatása

A poliuretánok előállítása során az alkalmazott alapanyagok és reagensek megválasztása döntően befolyásolja a kapott termék tulajdonságait. A napraforgóolaj, a politetrahydrofurán (PTHF), a hexametilén-diizocianát (HDI), valamint a különböző katalizátorok és oldószerek együttesen alakítják a poliuretán szerkezetét, ezáltal meghatározva annak kémiai, termikus és mechanikai jellemzőit. Az alábbiakban ezen komponensek részletes bemutatására kerül sor.

2.2.1. Napraforgóolaj

A napraforgó (*Helianthus annuus*) az egyik legfontosabb olajnövény, amelyet világszerte, így Magyarországon is nagy területen termesztnek. A napraforgó jelentősége nemcsak mezőgazdasági, hanem gazdasági és ipari szempontból is kiemelkedő, hiszen olajának kedvező élettani tulajdonságai miatt élelmiszeripari és gyógyszeripari alapanyagként, valamint műszaki célokra is széles körben alkalmazzák. [12]

A napraforgóolajat a növény magjából sajtolással – hideg vagy meleg eljárással – nyerik ki. A mag zsírtartalma 35–60 % között változik, és az olaj legnagyobb része a magbélben található. A napraforgóolaj egyik legfontosabb jellemzője a zsírsavösszetétele: a fő komponensek közé tartozik a palmitinsav ($C_{16}H_{32}O_2$, 3–5 %), a sztearinsav ($C_{18}H_{36}O_2$, 1–2 %), az olajsav ($C_{18}H_{34}O_2$, 20–50%) és a linolsav ($C_{18}H_{32}O_2$, 50–70 %) (6. ábra). [12][13]



6.ábra: Linolsav szerkezete [17]

A zsírsavak szerkezetét tekintve a palmitinsav és a sztearinsav telített monokarbonsavak, amelyek stabilitásuk révén növelik az olaj oxidációs ellenállását. Az olajsav egyszeresen, míg a linolsav kétszeresen telítetlen zsírsav, amelyek rugalmasabb szerkezetet és kedvező feldolgozási tulajdonságokat biztosítanak. A linolsav az egyik legfontosabb esszenciális zsírsav, az omega-6 család tagja, és számos biológiai folyamatban játszik szerepet. A zsírsavak molekuláiban található karboxilcsoport ($-COOH$) révén ezek az anyagok könnyen reagálnak funkciós csoportokat tartalmazó vegyületekkel, például alkoholokkal vagy epoxidált olajokkal, így kiváló alapanyagul szolgálnak poliolkok szintéziséhez. [14][15][16][17]

A napraforgóolaj magas olajsav- és linolsav-tartalma miatt különösen alkalmas kémiai átalakításokra, például epoxidációs és gyűrűnyitási reakciókra, amelyek során bioalapú poliolkok állíthatók elő. Ezek a poliolkok fenntartható alternatívát kínálnak a kőolaj-eredetű alapanyagokkal szemben, és egyre nagyobb szerepet kapnak a környezetbarát poliuretánok gyártásában. A napraforgóolaj tehát nem csupán élelmiszeripari szempontból fontos, hanem a zöld kémia és a megújuló alapanyagok területén is kiemelkedő jelentőséggel bír. [2][12]

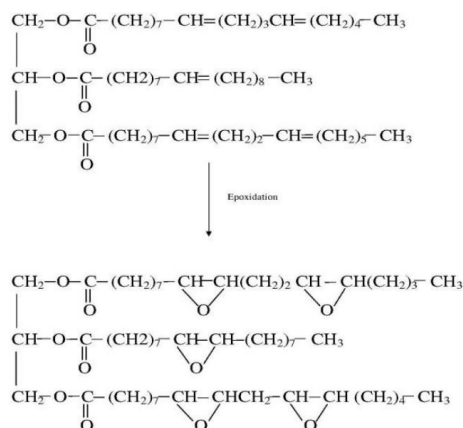
2.2.2. Napraforgóolaj epoxidálása

A napraforgóolaj epoxidálása a növényi olajok kémiai módosításának egyik legelterjedtebb módszere, amelynek célja a kettős kötések oxigénhidakkal történő átalakítása epoxi- (oxirán) gyűrűkké (7. ábra). A folyamat kiindulópontja, hogy a napraforgóolaj nagy arányban tartalmaz telítetlen zsírsavakat – elsősorban olajsavat és linolsavat –, amelyek kettős kötései reakcióképes felületet biztosítanak az epoxidáláshoz. A leggyakrabban alkalmazott eljárás a peroxidsavas epoxidálás, amely során a zsírsavak kettős kötései egy szerves peroxidsavval (például per-ecetsavval vagy per-hangyasavval) reagálnak. Ezeket a peroxidsavakat tipikusan ecetsav/hidrogén-peroxid rendszer in situ módon állítják elő savas katalizátor, például kénsav jelenlétében.[18][19]



7. ábra: Epoxidálás folyamata általánosan [21]

A reakció során a kettőskötés oxigénbeépüléssel háromtagú epoxigyűrűvé alakul, miközben mellékreakciók – például gyűrűnyílás vagy túloxidáció – megfelelő hőmérséklet- és pH-szabályozással minimalizálhatók. Az epoxidált napraforgóolaj (ESFO) értékes intermediér számos polimeripari alkalmazásban: felhasználható környezetbarát lágyítóként PVC-ben, illetve bioalapú poliolkok prekursora is lehet poliuretánok szintézisében. Az epoxidgyűrűk további kémiai reakciók – például alkoholos gyűrűnyitás – kiindulási pontjai, így az epoxidálás fontos lépés a növényi olajok funkcionálisításában és a fenntartható polimeranyagok előállításában.[19][20]



8. ábra: Napraforgóolaj epoxidálása [20]

2.2.3. Poliolkok

A poliolkok olyan többértékű alkoholok (9. ábra), amelyek molekulájában két vagy több hidroxilcsoport ($-OH$) található, és ezek a funkciós csoportok határozzák meg reakcióképességüket. A polimeripar egyik legfontosabb alapanyagai, különösen természetesen a poliuretánok előállításában. [22]

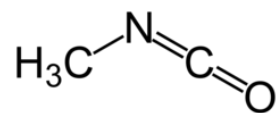


9. ábra: Pentaeritritol szerkezete [23]

A poliolkok többféle eredetűek lehetnek: léteznek petrokémiai alapú poliolkok (például polietilén-glikol, polipropilén-glikol), valamint bioalapú poliolkok, amelyeket növényi olajok – például szója-, repce- vagy napraforgóolaj – kémiai módosításával állítanak elő. A különböző poliolkok viszkozitása, molekulatömege és funkciós csoportszáma jelentősen befolyásolja a poliuretánok mechanikai tulajdonságait: a magasabb funkciós csoportszámú poliolkok merevebb, térhálós szerkezetű anyagokat eredményeznek, míg az alacsonyabb értékűek rugalmasabb, lágy habokat hoznak létre. A poliolkok szerepe ezért kulcsfontosságú a végtermék tulajdonságainak finomhangolásában és a fenntartható polimerfejlesztésben is. [22][11]

2.2.4. Izocianát

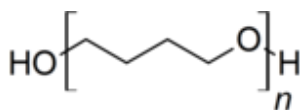
Az izocianátok olyan szerves vegyületek, amelyek molekulájában legalább egy izocianát csoport ($-N=C=O$) található (10. ábra). Ezek rendkívül reakcióképesek, és a poliuretánok előállításában kulcsfontosságúak, mivel a poliolkok hidroxil csoportjaival reagálva uretánkötéseket hoznak létre, meghatározva a polimer láncszerkezetét és mechanikai tulajdonságait. Az izocianátok lehetnek aromásak, mint például a toluol-diizocianát (TDI) és a metilén-difenil-diizocianát (MDI), amelyek gyors reakciót és kemény szerkezetet biztosítanak, vagy alifásak, mint az izoforon-diizocianát (IPDI), amelyek jobb időjárás- és UV-állóságot nyújtanak. Az izocianátok toxicitása és irritáló hatása miatt a feldolgozásuk különleges biztonsági intézkedéseket igényel. Az ipari alkalmazások során az izocianátok szerepe nélkülözhetetlen, nemcsak poliuretánok, hanem bevonatok, ragasztók és elasztomerek előállításában is. [24]



10. ábra: Metil-izocianát szerkezete [25]

2.2.5. PTHF

A politetrahidrofurán (PTHF), más néven poli(tetrametilén-éter)glikol (11. ábra) (PTMEG vagy PTMG), lineáris szerkezetű, közepes molekulatömegű polieter-diol, amelyet elsősorban tetrahidrofurán (THF) kationos gyűrűfelfnyílásos polimerizációjával állítanak elő. Molekulaszerkezetének alapja az ismétlődő $-(CH_2)_4-O-$ egység, a láncvégen pedig hidroxil csoportok találhatók, amelyek magas reaktivitást biztosítanak diizocianátokkal szemben. Emiatt a PTHF az egyik legfontosabb puha szegmensű poliol a rugalmas poliuretán elastomerek és termoplasztikus poliuretánok (TPU) gyártásában. A belőle készült anyagok nagy szakítószilárdsággal, kiváló kopásállósággal és jó alacsony hőmérsékleti rugalmassággal rendelkeznek. [26][27]



11. ábra: Politetrahidrofurán szerkezete [27]

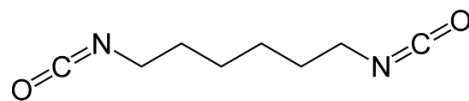
A PTHF jó kompatibilitást mutat számos polimerrel és adalékanyaggal, emellett kiváló hidrolízisállóságot és jó oldhatósági tulajdonságokat mutat szerves oldószerekben. Ipari alkalmazásai közé tartozik a nagy teljesítményű poliuretán szálak (pl. Spandex), elastomer tömítések, bevonatok, ragasztók és nyomtatott elektronikai anyagok gyártása.

A PTHF molekulatömegének növelésével a kész poliuretánok mechanikai és elastomer tulajdonságai finoman szabályozhatók, ami különösen hasznossá teszi nagy igénybevételű műszaki alkalmazásokban. [26][27]

2.2.6. HDI

A hexametilén-1,6-diizocianát (HDI) (12 ábra) egy alifás diizocianát, amely két izocianát-csoportot ($-N=C=O$) tartalmaz egy hat szén alkil lánc végén. Szintelen vagy

halványsárga folyadék, viszonylag alacsony viszkozitással és jó oldhatósággal sok szerves oldószerben, ami megkönnyíti ipari feldolgozását. [28]

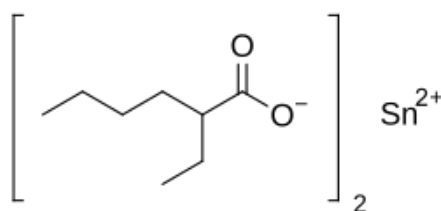


12. ábra: Hexametilén-1,6-diizocianát szerkezete [28]

Mivel alifás szerkezetű, HDI-ből készült poliuretánok kiváló időjárás- és UV-állósággal rendelkeznek, ezért gyakran alkalmazzák kültéri bevonatokban, járműipari bevonatoknál és hosszú élettartamot igénylő műszaki felületeken. Reakcióképessége mérsékelt, ami előnyös szabályozott polimerizációs folyamatokban; a polioloikkal való reakció uretánkötéseket hoz létre, meghatározva a végtermék mechanikai tulajdonságait. Feldolgozásakor figyelembe kell venni toxicitását és izocianát-specifikus egészségügyi kockázatait, ezért ipari környezetben zárt rendszerek, megfelelő szellőzés és személyi védőeszközök alkalmazása szükséges. Összességében a HDI fontos alapanyag, amikor időjárásálló, tartós poliuretán bevonatok a célok. [28][29]

2.2.7. Sn(Okt)₂

Az ón-oktoát (más néven ón(II)-2-etil-hexanoát) (13. ábra) egy szerves ónvegyület, amelyet széles körben alkalmaznak katalizátorként poliuretánok előállításánál, különösen habosítási és térhálósítási folyamatokban.[30][31]



13. ábra: Ón-oktoát szerkezete [30]

Folyékony, világossárga színű, enyhe szagú anyag, amely jó oldhatósággal rendelkezik sok szerves oldószerben, így könnyen keverhető polioloikkal és más reakciókomponensekkel. Legfontosabb tulajdonsága, hogy hatékonyan gyorsítja az izocianátok és poliolok közötti uretánképző reakciót, miközben finomhangolható reakciósebességet biztosít, ami kritikus a homogén habszerkezet kialakításához. [30][31]

3. ALKALMAZOTT KÍSÉRLETI MÓDSZEREK ÉS EREDMÉNYEK

3.1 Minták előállításának menete

Első lépésként 4,00 g politetrahidrofuránt (PTHF vagy PTMG) mértem ki, amely a minták alapvető polimere volt, majd ehhez csökkenő mennyiségben hozzáadtam a korábban előállított epoxidált növényi olajat. A keveréket ezt követően körülbelül 10 percig melegítettem, majd 30 ml vízmentes toluolban oldottam fel. Ehhez a rendszerhez a poliolokhoz képest 2-szeres mennyiségben adagoltam a hexametilén-diizocianátot (HDI), végül pedig 5 csepp ón(II)-oktoát katalizátort cseppentettem hozzá a reakció hatékonyabb lefolyása érdekében. A reakció 80 °C-on, mintegy 2 óra alatt ment végbe, ez a hőmérséklet pedig megfelelőnek bizonyult ahhoz, hogy a kívánt kémiai folyamatok lejátszódjanak, miközben a melléreakciók kialakulása minimális maradt.

A 2 óra letelte után az elegyet teflonbevonatú serpenyőbe öntöttem és hagytam száradni. A kialakuló filmek eleinte lassan szilárdultak és száradtak, majd idővel egyre áttetszőbbé és rugalmasabbá váltak. A végső, legalacsonyabb olajtartalmú mintám már másnapra áttetsző, halványsárgás, rugalmas polimerfilmmé szilárdult.

1 táblázat : Az előállítás során alkalmazott komponensek/anyagok mennyiségei

Minta	A polimer minta összetétele *
760	4,00g PTHF + 0,99ml HDI + 1,00g Epoxidált olaj + 30ml vízmentes toluol + 5csepp Sn(Okt) ₂
761	4,00g PTHF + 0,92ml HDI + 0,80g Epoxidált olaj + 30ml vízmentes toluol + 5csepp Sn(Okt) ₂
762	4,00g PTHF + 0,85ml HDI + 0,60g Epoxidált olaj + 30ml vízmentes toluol + 5csepp Sn(Okt) ₂
763	4,00g PTHF + 0,79ml HDI + 0,40g Epoxidált olaj + 30ml vízmentes toluol + 5csepp Sn(Okt) ₂
764	4,00g PTHF + 0,72ml HDI + 0,20g Epoxidált olaj + 30ml vízmentes toluol + 5csepp Sn(Okt) ₂

3.2 Minták tulajdonságainak vizsgálata

Miután a minták elkészültek, fontos lépés azok fizikai és mechanikai tulajdonságainak vizsgálata, hiszen ezek alapján állapítható meg, milyen minőséget képvisel az anyag, és milyen területeken lehet később alkalmazni. A poliuretánok különböző felhasználási módjai más-más elvárásokat igényelnek, ezért kiemelten lényeges a sűrűség, a szakítószilárdság, a térhálósodottság és a duzzadási viselkedés értékelése. Ezek az adatok segítenek kikövetkeztetni a polimer szerkezetének sajátosságait, és iránymutatást adnak ahhoz, hogyan lehet a kívánt tulajdonságokkal rendelkező anyagot előállítani.

3.2.1. Sűrűségmérés [32]

A sűrűségmérés az egyik módszere a műanyagok azonosításának.

Megkülönböztetünk kétféle sűrűséget.

Abszolút sűrűség ($d = \text{density}$): egy anyag tömegének (m) és az adott hőmérsékleten mért térfogatának (V) hányadosa

- jele: $\rho = \text{rhó}$

- mértékegysége: g/cm^3 (SI-ben kg/m^3)

- kiszámítása: $\rho = \frac{m}{V}$ (1. képlet)

Relatív sűrűség (d): azt fejezi ki, hogy egy anyag abszolút sűrűsége hányszorosa a meghatározott körülmények (hőmérséklet, nyomás) között használt viszonyítási anyag sűrűségének.

- jele: d

- mértékegysége: $\emptyset$ (viszonyszám)

- kiszámítása: $d = \frac{\rho}{\rho'}$ (2. képlet)

A viszonyítási anyag gázok esetében általában a levegő, folyadékoknál pedig többnyire a víz. Mivel a sűrűség – a térfogathoz hasonlóan – hőmérsékletfüggő, a méréseket mindig szabályozott körülmények között kell végezni.

Sűrűségmérés két fajtája:

1. *Piknométeres mérés:* $\rho = \frac{m}{m_f} \rho_{\text{víz}}$ (3. képlet)

2. *A lebegtetéses módszer:* $\rho = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \rho_{\text{víz}}$ (4. képlet)

A különböző mérési módszerek kiválasztása függ az anyag halmazállapotától és az elvárt pontosságtól. Az immerziós folyadékok használata gyakori szilárd minták vizsgálatánál; ezeknek olyan feltételeknek kell megfelelniük, mint a kis viszkozitás, az ismert sűrűség és az, hogy ne reagáljanak a mintával.

A sűrűségméréseket általában négy tizedesjegy pontossággal végzik, ezért analitikai mérleg alkalmazása szükséges. A piknométer előnye, hogy szilárd anyagok sűrűségének vizsgálatára is alkalmas – ellentétben például az aerométerrel.

Az előállított polimerminták sűrűségét piknométer (14. ábra) alkalmazásával határoztam meg.

A mérés menete a következő volt:

1. Először megmértem az üres, száraz, hőmérővel felszerelt piknométer tömegét analitikai mérlegen (m_1)

$$m_1 = \text{üres, száraz, hőmérővel felszerelt piknométer tömege [g]}$$

2. Ezután a mintát a piknométerbe helyeztem, majd ismét lemértem a tömegét. (m_2).

$$m_2 = \text{piknométer + minta tömege [g]}$$



14. ábra: Piknométer [33]

3. A következő lépésben a mintát tartalmazó piknométert buborékmentesen feltöltöttem desztillált vízzel, visszahelyeztem a hőmérőt, a jelzésig beállítottam, majd újból megmértem a tömegét (m_3).

$$m_3 = \text{piknométer + minta + desztillált víz tömege [g]}$$

4. Végezetül csak desztillált vízzel töltöttem meg a piknométert, ismét gondosan ügyelve a buborékmentességre, és a jelre állítás után ismét megmértem a tömeget (m_4).

$$m_4 = \text{piknométer + desztillált víz tömege [g]}$$

További eredményszámítás:

$$\text{A minta tömege } m = m_2 - m_1 \quad (5. \text{ képlet})$$

$$\text{A minta által kiszorított folyadék tömege } m_f = m_4 - m_1 - m_3 + m_2 \quad (6. \text{ képlet})$$

$$\text{A minta sűrűsége: } \rho = \frac{m}{m_f} \rho_{\text{víz}} \quad (7. \text{ képlet})$$

A víz sűrűségét a piknométeren leolvasott hőmérséklet alapján táblázatból határoztam meg. Ha a hőmérséklet két adat közé esik, lineáris interpolációval kell meghatározni a pontos értéket, az alábbi összefüggést használva:

$$\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} = \frac{y - y_1}{y_2 - y_1} \quad (\text{ahol } x = \text{hőmérséklet, } y = \text{sűrűség}) \quad (8. \text{ képlet})$$

Mérési eredmények:

2. táblázat: A sűrűség számításához szükséges adatok

Minta	m ₁ [g]	m ₂ [g]	m ₃ [g]	m ₄ [g]	m[g]	m _r [g]
760	35,0496	35,0935	61,9775	61,9785	0,0439	0,0449
761	35,0693	35,1240	61,9653	61,9616	0,0547	0,051
762	35,0982	35,1415	61,9371	61,9610	0,0433	0,0672
763	35,0656	35,1232	61,9555	61,9637	0,0576	0,0658
764	35,0576	35,1167	61,9620	61,9537	0,0591	0,0508

Számított eredmények:

3. táblázat: A kapott sűrűség értékek

Minta	A polimer minta összetétele *	T _{deszt.víz} [°C]	Sűrűség _{deszt.víz} [g/cm ³]	Sűrűség _{minta} [g/cm ³]
760	4,00g PTHF + 0,990 ml HDI + 1,00g Epoxidált olaj + 30ml vízmentes toluol + 5csepp Sn(Okt) ₂	23	0,9975	0,9753
761	4,00g PTHF + 0,920ml HDI + 0,80g Epoxidált olaj + 30ml vízmentes toluol + 5csepp Sn(Okt) ₂	23	0,9975	1,0699
762	4,00g PTHF + 0,85ml HDI + 0,60g Epoxidált olaj + 30ml vízmentes toluol + 5csepp Sn(Okt) ₂	23	0,9975	0,8427
763	4,00g PTHF + 0,786ml HDI + 0,40g Epoxidált olaj + 30ml vízmentes toluol + 5csepp Sn(Okt) ₂	23	0,9975	0,8732
764	4,00g PTHF + 0,720ml HDI + 0,20g Epoxidált olaj + 30ml vízmentes toluol + 5csepp Sn(Okt) ₂	23	0,9975	1,1605

Számolás menetének bemutatása:

Példa 760-as polimerminta:

$$T_{\text{desztillált víz}}=23^{\circ}\text{C}$$

$$\rho_{\text{deszt. víz}}=0,9975 \text{ g/cm}^3$$

$$m_1=35,0496\text{g}$$

$$m_{\text{polimer}}=m_2-m_1=35,0935\text{g}-35,0496\text{g}=0,0439\text{g}$$

$$m_2=35,0935\text{g}$$

$$m_3=61,9775\text{g}$$

$$m_f=m_4-m_1-m_3+m_2=61,9785\text{g}-35,0496\text{g}-61,9775\text{g}+35,0935\text{g}$$

$$m_4=61,9785\text{g}$$

$$m_f=0,0449\text{g}$$

$$\rho = \frac{m_{\text{polimer}}}{m_f} * \rho_{\text{deszt. víz}} \text{ (9.képlet)}$$

$$\rho_{\text{polimer}}=0,0439 \text{ g}/0,0449 \text{ g} * 0,9975 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{polimer}}=0,9753 \text{ g/cm}^3$$

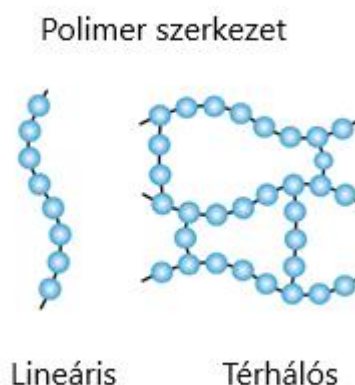
A polimer minták sűrűségének meghatározásához a klasszikus piknométeres módszert alkalmaztam. A mért és a számításokhoz felhasznált adatokat a 2. és 3. táblázat tartalmazza. A minták összetételében a fő polimer, a politetrahidrofurán mennyisége állandó maradt, míg a másik két komponens, a HDI és az epoxidált napraforgóolaj aránya fokozatosan csökkent.

A desztillált víz hőmérsékletének rögzítése után az adott hőmérséklethez tartozó sűrűségi értékkel végeztem a számításokat (3. táblázat). Mivel a mért hőmérséklet pontosan szerepelt a táblázatban, interpolációra nem volt szükség. A mérés során megfigyelhető volt, hogy a polimer darabkák a vízben lebegtek, ami arra utalt, hogy sűrűségük közel esik a vízéhez. A kapott eredmények ezt egyértelműen igazolják. A minták összetétele és a meghatározott sűrűségértékek között jelentős tendencia vagy egyértelmű kapcsolat nem volt megfigyelhető.

3.2.2 A térhálós szerkezet vizsgálata

A lineáris polimerek hosszú, egymáshoz gyengén kapcsolódó láncokból állnak, amelyeket főként van der Waals-erők vagy hidrogénkötések tartanak össze. Ezek a gyenge kölcsönhatások könnyen felszakadnak hő hatására, ezért az ilyen polimerek hőre lágyuló tulajdonságot mutatnak.

Ezzel szemben a térhálósodás során kovalens kötések jönnek létre a szomszédos polimerláncok között, ami egy kapcsolt, háromdimenziós hálózat kialakulását eredményezi. A térhálósított polimerekben található erős kémiai kötések miatt ezek az anyagok hőre keményedők, és jóval stabilabbak a lineáris társaiknál. A két polimertípus közötti eltérések leginkább mechanikai, hőtechnikai és kémiai tulajdonságaikban jelennek meg; a térhálósított anyagokra jellemzően nagy szilárdság és kiváló stabilitás jellemző. [34][35][36]



15. ábra: Lineáris és térhálós polimer sematikus szerkezete [37]

A térhálós szerkezetű polimerek különleges viselkedést mutatnak, mivel a láncok összekapcsolódása rendkívül nagy molekulatömegű, akár makroszkopikus méretű struktúrát hoz létre. Az ilyen hálózatok előnye, hogy olyan körülmények között is megtartják szerkezetüket, ahol a lineáris polimerek már megfolyának – például az üveg- vagy olvadáspont felett. Emiatt gyakran alkalmazzák őket nagy igénybevételt jelentő környezetekben.

A térhálósűrűség azt mutatja meg, mennyi csomópont található egységnyi térfogatban. Minél több kapcsolat köti össze a láncokat, annál merevebb a létrejövő anyag. A kísérletem azt vizsgálja, hogy a polimerben lévő olaj mennyisége miként hat a térhálósűrűsége, továbbá bemutatja, hogyan számíthatók a duzzadási vizsgálatokból származó paraméterek és hogyan változik a minták morfológiája a növekvő olajtartalom hatására.

A polimerek duzzadását alapvetően a hálózat sűrűsége határozza meg. Alacsony térhálósűrűség esetén több oldószer tud bejutni a szerkezetbe, míg sűrűbben kapcsolt háló esetén a láncok kevésbé képesek kitágulni, ezért kevesebb oldószert vesznek fel. A duzzadási módszer segítségével meghatározható az egyensúlyi duzzadási arány is, amely a polimer által maximálisan felvett oldószermennyiséget jellemzi.[34][35][36]

Minták térhálósűrűségének meghatározása:

A vizsgálathoz minden előállított mintából levágtam egy körülbelül 1 cm² nagyságú darabot, majd analitikai mérlegen megmértem ezek tömegét (m_1). Ezután a mintákat jódszámlombikba helyeztem, és 20 cm³ tiszta toluolban feloldottam. A mintadarabokat 24 órán át az oldószerben hagytam, majd eltávolítás után ismét lemértem a tömegüket (m_2). Ezt követően a polimereket szobahőmérsékleten kiszárítottam, és a teljesen száraz minták tömegét ismét lemértem (m_3). A három tömegérték alapján kiszámítottam a duzzadási fokot (Q), a géltartalmat (G, [%]), valamint a minták térhálósűrűségét (v_e , [mol/cm³]).

A technikához szükséges anyagok és eszközök:

- kivágott polimer filmdarabok (5 db)
- óraüveg
- csiszolatos jódszámlombik
- oldószer: vízmentes toluol
- szűrőpapír
- analitikai mérleg

Eredményszámítás lépései:

Az oldószer térfogata (V_s):

$$V_s = \frac{m_2 - m_1}{\rho_{toluol}} \quad [cm^3] \quad (10. \text{ képlet})$$

, ahol:

- ρ_{toluol} : a toluol sűrűsége (0,8669 g/cm³)

A polimer térfogata (V_p):

$$V_p = \frac{m_1}{\rho_{polimer}} \quad [cm^3] \quad (11. \text{ képlet})$$

, ahol:

- ρ_{polimer} : a polimer sűrűsége [g/cm^3]

A duzzadt állapotban lévő polimer térfogata (V_1):

$$V_1 = \frac{V_P}{V_P + V_S} \quad [\text{cm}^3] \quad (12. \text{ képlet})$$

Kölcsönhatási paraméter (X):

$$X = \frac{(\delta_2 - \delta_1)^2 \cdot V_{ms}}{R \cdot T} \quad (13. \text{ képlet})$$

ahol δ_1 : az oldószer oldhatósági paramétere [$18,2 \text{ (MPa)}^{1/2}$]

δ_2 : a polimer oldhatósági paramétere [$20,5 \text{ (MPa)}^{1/2}$]

V_{ms} : az oldószer moláris térfogata [$106,13 \text{ mol}/\text{cm}^3$]

R: az egyetemes gázállandó [$8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]

T: az abszolút hőmérséklet [K]

A kísérlet során a szobahőmérséklet 25°C volt, illetve kelvinre átszámolt értéke: $298,15 \text{ K}$.

Duzzasztási fok számítása (Q):

$$Q = 1 + \frac{\rho_{\text{toluol}}}{\rho_{\text{polimer}}} \cdot \left(\frac{m_2}{m_3} - 1 \right) \quad (14. \text{ képlet})$$

Géltartalom számítása (G):

$$G [\%] = \frac{m_3}{m_1} \cdot 100 \quad (15. \text{ képlet})$$

Térhálósűrűség számítása Flory-Rehner egyenlettel (v_e):

$$v_e = \frac{-[\ln(1-V_1) + V_1 + (X \cdot V_1^2)]}{V_{ms} \cdot (V_1^{\frac{1}{3}} - \frac{V_1}{2})} \quad [\text{mol}/\text{cm}^3] \quad (16. \text{ képlet})$$

Mérési eredmények és számításhoz szükséges értékek:

4.táblázat: Számításhoz szükséges eredmények

Minta	m ₁ [g]	m ₂ [g]	m ₃ [g]	V _s [cm ³]	V _p [cm ³]
760	0,0432	0,1280	0,0421	0,09782	0,04429
761	0,0309	0,0870	0,0265	0,06471	0,02888
762	0,0426	0,1215	0,0373	0,09101	0,06628
763	0,0469	0,1420	0,0340	0,1097	0,05371
764	0,0442	0,1180	0,0249	0,08513	0,03809

Számítási eredmények:

5.táblázat: A számított eredménye

Minta	V ₁ [cm ³]	X	v _e [mol/cm ³]	Q	G [%]
760	0,3117	0,2335	0,000706	2,813	97,45
761	0,3086	0,2335	0,00069	2,850	85,76
762	0,4214	0,2335	0,001473	4,045	87,56
763	0,3287	0,2335	0,000799	4,153	72,49
764	0,3091	0,2335	0,000693	3,793	56,33

Számolás menetének bemutatása:

Számítás menete a 760-as polimermintadarabra nézve:

$$V_s = \frac{m_2 - m_1}{\rho_{toluol}} = \frac{0,1280 \text{ g} - 0,0432 \text{ g}}{0,8669 \text{ g/cm}^3} = 0,09782 \text{ cm}^3$$

$$V_p = \frac{m_1}{\rho_{polimer}} = \frac{0,0432 \text{ g}}{0,9753 \text{ g/cm}^3} = 0,04429 \text{ cm}^3$$

$$V_1 = \frac{V_p}{V_p + V_s} = \frac{0,04429 \text{ cm}^3}{0,04429 \text{ cm}^3 + 0,09782 \text{ cm}^3} = 0,3117 \text{ cm}^3$$

$$X = \frac{(\delta_2 - \delta_1)^2 \cdot V_{ms}}{R \cdot T} = \frac{(20,5 \text{ MPa} - 18,2 \text{ MPa})^2 \cdot 106,13 \text{ mol/cm}^3}{8,314 \text{ J/mol} \cdot K \cdot 289,15 \text{ K}} = 0,2335$$

$$Q = 1 + \frac{\rho_{toluol}}{\rho_{polimer}} \cdot \left(\frac{m_2}{m_1} - 1 \right) = 1 + \frac{0,8669 \text{ g/cm}^3}{0,9753 \text{ g/cm}^3} \cdot \left(\frac{0,1280 \text{ g}}{0,0421 \text{ g}} - 1 \right) = 2,8136$$

$$G = \frac{m_3}{m_1} \cdot 100 = \frac{0,0421 \text{ g}}{0,0432 \text{ g}} \cdot 100 = 97,45 \%$$

$$V_e = \frac{-[\ln(1 - V_1) + V_1 + (X \cdot V_1^2)]}{V_{ms} \cdot (V_1^{\frac{1}{3}} - \frac{V_1}{2})} = \frac{-[\ln(1 - 0,3117 \text{ cm}^3) + 0,3117 \text{ cm}^3 + (0,2335 \cdot 0,3117^2 \text{ cm}^3)]}{106,13 \text{ mol/cm}^3 \cdot (0,3117^{\frac{1}{3}} \text{ cm}^3 - \frac{0,3117 \text{ cm}^3}{2})} = 0,000706 \text{ mol/cm}^3$$

Kiértékelés:

A duzzasztásos vizsgálat eredményei alapján elsőként a minták duzzadási fokát értékeltem. A Q értékek 2,8 és 4,1 között változtak, ami mérsékelt, de jól kimutatható duzzadást jelez. Ezek az értékek arra utalnak, hogy a polimerhálózat viszonylag rugalmas, így képes bizonyos mennyiségű oldószermolekulát befogadni, ugyanakkor a térhálósodás még így is elegendően erős ahhoz, hogy megakadályozza a túlzott térfogatnövekedést. A duzzadás mértéke arra enged következtetni, hogy a keresztkötések száma mérsékelt, és a szerkezet lokálisan lazább részeket is tartalmazhat, melyek elősegítik az oldószer bejutását.

A géltartalom (G) értékei széles tartományban, 56 % és 97 % között mozognak. A magasabb géltartalom a jelentősebb térhálósodási arányra utal, vagyis ezekben a mintákban a polimerláncok nagyobb hányada kapcsolódott össze tartós, háromdimenziós hálózattá. A 90 %

feletti G értékek kifejezetten sűrűn térhálósított szerkezetet jeleznek, míg az 50–60% közötti értékek azt jelzik, hogy bizonyos mintákban a láncok nagyobb része oldható frakcióként viselkedik, vagyis kevesebb keresztkötés jött létre.

A térhálósodás mértéke, valamint a duzzadási viselkedés szoros összefüggést mutat: a magas géltartalmú minták alacsonyabb Q-értékkel rendelkeztek, ami erősebb és sűrűbb hálózatra utal, míg a lazábban térhálósított minták nagyobb duzzadóképességet mutattak. Ez összhangban van a poliuretán rendszerek viselkedésével, ahol a keresztkötések száma döntően meghatározza az oldószerfelvételt és a láncmozgások korlátozottságát.

Összességében az eredmények azt mutatják, hogy a minták térhálósodási szintje mintáról mintára jelentősen változott, ami azt jelzi, hogy az összetétel és a reakciófolyamat kismértékű módosulásai is erőteljesen befolyásolták a hálózat kialakulását. A magasabb duzzadási fokkal és alacsonyabb géltartalommal rendelkező minták lazább, rugalmasabb szerkezetre utalnak, míg a magas géltartalmú minták esetében szorosabb keresztkötésű, stabilabb poliuretán hálózat alakult ki.

3.2.3. Húzóvizsgálat [32]

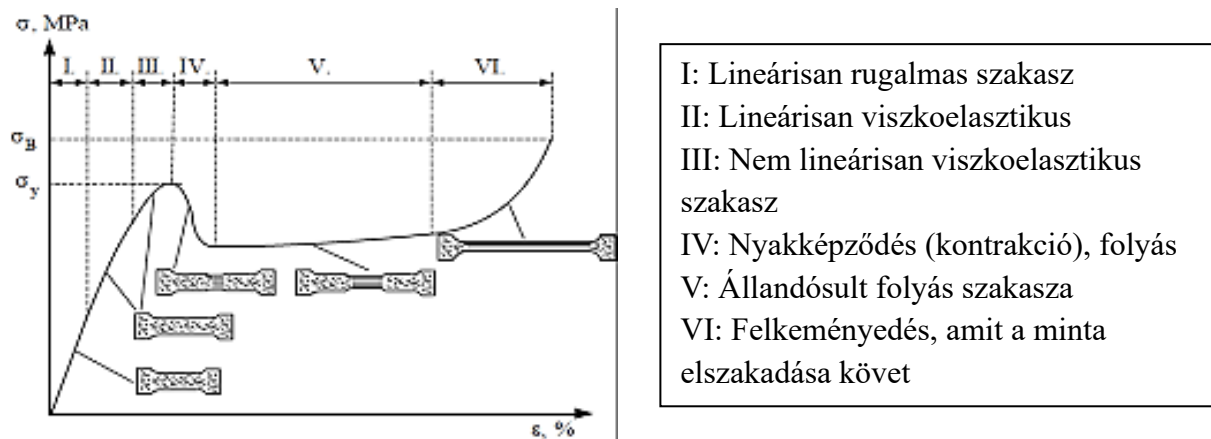
A polimerek mechanikai viselkedésének vizsgálatára az egyik leggyakrabban alkalmazott módszer a húzóvizsgálat, amit én is elvégeztem a minták húzóterheléssel szembeni viselkedésének jellemzésére. A mérés során szabványos méretű és alakú próbatestet helyezünk a szakítógépfogóiba, majd a gép egyenletesen növekvő terhelést fejt ki rá egészen addig, amíg a minta el nem szakad. A vizsgálat közben a gép folyamatosan rögzíti a terhelőerőt és a próbatest jeltávolságon belüli megnyúlását, általában laboratóriumi (szobahőmérsékleti) körülmények között.

A mért adatok alapján fajlagos anyagjellemzőket számítunk, amelyeknél a próbatest pontos méretét is figyelembe kell venni. A vizsgálat menetét és feltételeit különböző szabványok határozzák meg, ideértve többek között a próbatest követelményeit, a szakítógépfogó pontosságára vonatkozó előírásokat, a környezeti hőmérsékletet, a keresztfej sebességét és a kiértékelés módját. A húzóvizsgálatnál többek között az MSZ EN ISO 527 szabványsorozat szolgál iránymutatásként, amely részletesen rögzíti a mérés minden fontos paraméterét.

A módszer segítségével meghatározható a vizsgált anyag húzóerővel szembeni ellenállása, azaz a húzószilárdság, amely a szakadásig fellépő legnagyobb húzófeszültséget jelenti (σ_m), és MPa-ban adják meg. A húzófeszültség azt fejezi ki, hogy a próbatest keresztmetszetének 1 mm²-ére a húzás irányában mekkora erő hat

$$\sigma = F/A_0 \text{ [MPa]} \text{ (17. képlet)}$$

A szakítószilárdság megállapítása során a szabvány előírásainak megfelelően elkészített próbatestet lassan növekvő húzóerőnek tesszük ki, miközben a szakítógép folyamatosan rögzíti a feszültség–nyúlás összefüggést. A kapott eredmény egy jellegzetes szakítódiaگرام (16. ábra), amelyből a húzómechanikai tulajdonságok részletesen elemezhetők.



16. ábra: Szakítódiaagram magyarázattal [32]

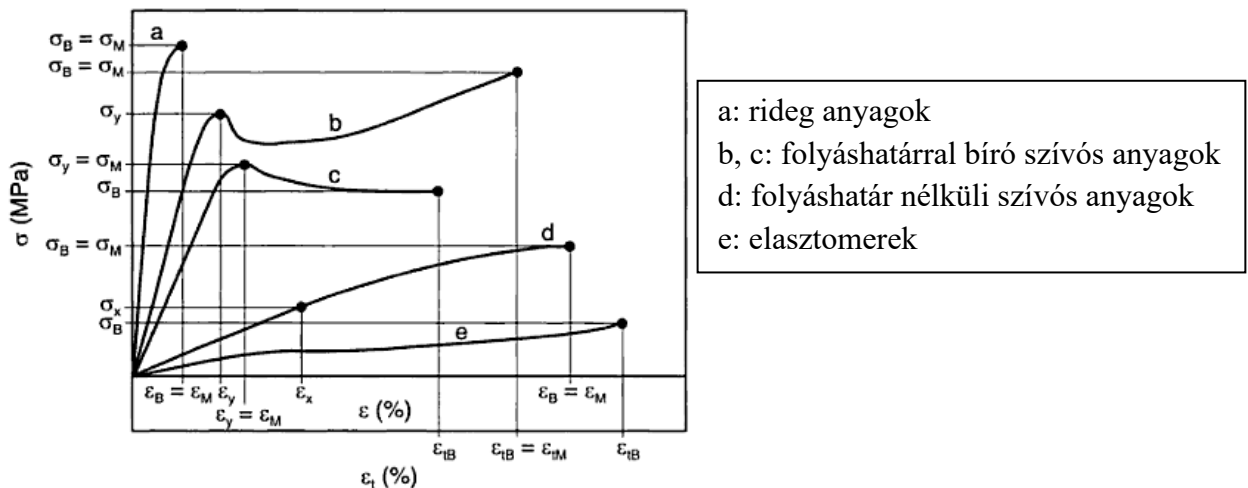
A vizsgálat során a nyúlás meghatározása szintén meghatározó szerepet játszik, hiszen ez mutatja meg, hogy a próbatest milyen mértékben hosszabbodik meg az alkalmazott húzóerő hatására. A relatív nyúlás azt fejezi ki, hogy a minta mekkora arányban változtatta meg hosszát az eredeti mérőhosszhoz képest, és ezt akár dimenzió nélküli viszonyzámként, akár százalékos formában is megadhatjuk.

$$(\epsilon) = \Delta L / L_0 = (L - L_0) / L_0 \times 100 \text{ (18. képlet)}$$

ΔL a hosszváltozás ($\Delta L = L - L_0$), L_0 pedig az eredeti mérőhossz, míg L a próbatest aktuális, megnyúlt hossza.

Az anyagok eltérő módon viselkednek terhelés alatt: a folyáshatár elérésekor maradó alakváltozás lép fel, míg a szakítószilárdság azt a legnagyobb feszültséget jelenti, amelyet az anyag még elvisel a végső szakadás előtt. Ezeknek a jellemzőknek a segítségével következtethetünk arra, hogy az adott anyag mennyire szívós, rideg vagy éppen rugalmas. A merevség számszerű jellemzésére a húzórugalmassági modulus (E) szolgál, amely azt mutatja meg, hogy az anyag milyen mértékben deformálódik az alkalmazott húzóterhelés hatására (17. ábra).

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon} \text{ [MPa] (19. képlet)}$$



17. ábra: Különböző típusú anyagok szakítódíagramjai [32]

Vizsgálat menete:

A minták húzóvizsgálatát egy INSTRON 4302 típusú univerzális szakítógép segítségével végeztem el. A berendezés egy motorból, két befogó pofából és egy precízen kalibrált erőmérő cellából áll. A szabványos próbatesteket megfelelően rögzítve a gép állandó sebességű terhelést fejt ki, miközben figyeli, hogy a befogó pofák mekkora távolságra kerülnek egymástól a húzás során.

A vizsgálat megkezdése előtt tolómérővel lemértem a próbatestek főbb méreteit – szélességüket és vastagságukat – hogy ezek alapján pontosan meghatározható legyen a keresztmetszetük. Ezt követően a mintákat gondosan beillesztettem az INSTRON 4302 pofái közé, ügyelve arra, hogy a rögzítés stabil és elcsúszásmentes legyen, mivel a helytelen befogás torzíthatná a mérési eredményeket. A szakítógép szoftverében ezután beállítottam a vizsgálatához szükséges paramétereket, többek között a keresztfej sebességét és a terhelés növelésének ütemét.

A berendezés saját adatgyűjtő és kiértékelő szoftverrel rendelkezik, amely folyamatosan rögzíti a terhelés–nyúlás viselkedést, és automatikusan elkészíti a szakítódíagramokat. Ezeknek a diagramoknak nagy hasznát vettem, mivel jól követhető rajtuk az anyag viselkedése a húzóterhelés alatt, beleértve a folyáshatárt és a szakítási pontot is. A vizsgálat végén a programból kinyert adatok szolgálták alapul a minták mechanikai tulajdonságainak részletes elemzéséhez.

Eredmények:

6. táblázat: A szoftver által kapott eredmények (E -Young modulus, σ_B - szakítószilárdság, ϵ_B - szakadási nyúlás)

Minta	σ_B [MPa] (átlag+/-szórás)	E [MPa] (átlag+/-szórás)	ϵ_B [%] (átlag+/-szórás)
760	22,60+/-2,68	10,65+/-4,87	952,45+/-68,84
761	17,72+/-5,60	77,72+/-12,62	919,07+/-156,30
762	9,45+/-1,37	97,81+/-9,79	519,41+/-119,94
763	10,13+/-0,89	61,64+/-5,87	763,83+/-139,1
764	4,73+/-0,52	71,40+/-10,35	138,98+/-44,18

Kiértékelés:

A húzóvizsgálatot minden poliuretán mintából négy próbatesten végeztem el. A vizsgálat megkezdése előtt a próbatestek szélességének és vastagságának átlagát rögzítettem a szoftverben, így a gép minden mérési pontban megfelelően számolhatta a keresztmetszeti területre eső feszültséget. A gép a befogó pofák távolságváltozását mérte, amelyből a szakítószilárdság, az E -modulus és a szakadási nyúlás adatai automatikusan kiszámításra kerültek.

A mérések alapján megállapítható, hogy a próbatestek száradása és mechanikai viselkedése viszonylag egyenletes volt, amit az adatokhoz tartozó szórások is megerősítenek: bár különbségek megfigyelhetők, ezek fizikailag jól indokolhatók a térhálósodás eltéréseivel és a filmek homogenitásával.

A szakítószilárdság értékei széles tartományban mozogtak, 22,60 MPa-tól egészen 4,73 MPa-ig. A legerősebbnek a 760-as minta bizonyult ($22,60 \pm 2,68$ MPa), amely kiemelkedően jó teherbírást mutat. Ez arra utal, hogy ebben a mintában a térhálósodás mértéke és a lánckötések kialakulása kedvezőbb volt. A másik végletet a 764-es minta képviseli ($4,73 \pm 0,52$ MPa), amely lényegesen gyengébb szerkezetet jelez, valószínűleg alacsonyabb keresztkötési sűrűséggel vagy gyengébb filmhomogenitással. A 761-es és 763-as minták közepes tartományba estek, míg a 762-es minta (9,45 MPa) mérsékelt, de stabil mechanikai ellenállást mutat.

Az anyag merevségét tükröző E-modulus értékek alapján egyértelmű hierarchia figyelhető meg a minták között. A 762-es minta mutatja a legnagyobb merevséget ($97,81 \pm 9,79$ MPa), ami arra utal, hogy kevésbé képes alakváltozásra terhelés alatt. A 764-es minta E-modulusa szintén magas (71,40 MPa), ami megerősíti, hogy bár szakítószilárdsága alacsony, a szerkezete viszonylag merev. Ezzel szemben a 760-as minta 10,65 MPa-os rugalmassági modulusával messze a leglágyabbnak bizonyult. Ez egyúttal magyarázza a magas szakadási nyúlást is. A 761-es és 763-as minták köztes tartományt képviselnek, többé-kevésbé kiegyensúlyozott viselkedéssel.

A szakadási nyúlás terén kiemelkedően jó teljesítményt mutattak a minták, különösen a 760-as minta, amely átlagosan $952,45 \pm 68,84$ % nyúlást ért el. Ez rendkívül magas érték, a minta kivételes szívósságát jelzi. A 761-es és 763-as minták szintén jó nyúlást mutattak (919,07 % és 763,83 %), ami megfelelő rugalmasságra és jó láncmobilitásra utal. Ezzel szemben a 764-es minta szakadási nyúlása drasztikusan alacsonyabb ($138,98 \pm 44,18$ %), ami komoly merevséget és ridegebb anyagviselkedést jelez. Ez összhangban van a magas E-modulusával és alacsony szakítószilárdságával. A 762-es minta mérsékelt deformációs képességgel bír (519,41 %), ami átmenetet képez a rugalmasabb és a merevebb minták között.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A szakdolgozat célja bioalapú poliuretánok előállítása volt epoxidált napraforgóolaj felhasználásával, annak vizsgálatára, hogy a növényi eredetű nyersanyagok alkalmasak-e a hagyományos, fosszilis alapú poliolkok részleges kiváltására. A poliuretánipar jelentős mértékben támaszkodik kőolajszármazékokra, ezért egyre nagyobb az igény olyan megújuló és környezetkímélőbb komponensek iránt, amelyek csökkenthetik a gyártás ökológiai lábnyomát. Kutatásom középpontjában annak megértése állt, hogy az epoxidált napraforgóolaj hogyan befolyásolja a készített poliuretán minták szerkezetét és mechanikai tulajdonságait.

A kísérleti munka során öt különböző poliuretán filmet állítottam elő. A minták között az epoxidált olaj és a hexametilén-diizocianát (HDI) arányát változtattam, míg a fő polimerkomponens, a politetrahidrofurán (PTHF) mennyisége minden esetben állandó maradt. Az előállított filmeket háromféle vizsgálatnak vettem alá: sűrűségmérésnek, duzzasztáson alapuló térhálósodás-vizsgálatnak, valamint húzóvizsgálatnak. Ezek a módszerek lehetővé tették a szerkezet, térhálósodási fok és mechanikai ellenállás átfogó értékelését.

A sűrűségmérés eredményei $0,8427\text{--}1,1605\text{ g/cm}^3$ közé estek, a vizsgálati hőmérsékleten mért víz $0,9975\text{ g/cm}^3$ -es sűrűségértékéhez viszonyítva. A minták több esetben a vízhez közeli vagy annál alacsonyabb sűrűséget mutattak, ami összhangban állt a mérés során tapasztalt lebegési viselkedéssel. Az olajmennyiség változtatása és a sűrűség között egyértelmű tendencia nem volt kimutatható, ami arra utal, hogy a polimerhálózat szerkezeti sajátosságai nagyobb hatással voltak az eredményekre, mint az alapanyagok egyszerű aránya.

A duzzasztási vizsgálatok alapján meghatározott duzzadási értékek $56,33\%$ és $97,45\%$ között mozogtak. Ezek az adatok arra utalnak, hogy a minták térhálósodási mértéke eltérő volt: a kisebb duzzadási százalék nagyobb keresztmetszet-sűrűséget jelez, míg a magasabb érték lazább, rugalmasabb hálózat kialakulására utal. A géltartalom minden esetben jelentős arányt képviselt, ami azt mutatja, hogy a polimerizáció során nagyrészt jól kiépült háromdimenziós hálózat jött létre.

A húzóvizsgálat során kapott mechanikai eredmények széles tartományt fedtek le. A szakadási nyúlás $138,98\%$ és $952,45\%$ között változott, ami azt jelzi, hogy több minta kifejezetten rugalmas, nagy deformációt elviselő szerkezetet mutatott. A szakítószilárdság értékei $4,37\text{ MPa}$ és $22,60\text{ MPa}$ között mozogtak; a legerősebb minták jelentős terhelést is képesek voltak elviselni szakadópontra. A mérésekből kirajzolódó eltérések jól tükrözik az epoxidált olaj és a HDI arányának hatását: nagyobb olajtartalom lágyabb, rugalmasabb filmeket eredményezett, míg kisebb mennyiség esetén merevebb, magas modulusú anyagok képződtek.

SUMMARY

The aim of this thesis was to synthesize bio-based polyurethanes using epoxidized sunflower oil, in order to explore whether plant-derived raw materials can serve as viable alternatives to conventional fossil-based polyols. Since polyurethane production commonly relies on petrochemical sources, there is an increasing demand for renewable and more environmentally friendly components that can reduce the ecological footprint of polymer manufacturing. My research focused on understanding how epoxidized sunflower oil influences the structure and mechanical properties of the resulting polyurethane materials.

During the experimental work, five different polyurethane films were prepared. The ratios of epoxidized oil and hexamethylene diisocyanate (HDI) were systematically varied, while the amount of the primary polyol component, polytetrahydrofuran (PTHF), was kept constant in all formulations. The films were subsequently examined using three analytical methods: density measurement, swelling-based crosslink density determination, and tensile testing. Together, these methods provided a comprehensive characterization of the materials' network structure, crosslinking behavior, and mechanical performance.

The density measurements yielded values between 0.8427 and 1.1605 g/cm³, compared to the density of water at the measurement temperature (0.9975 g/cm³). Several samples exhibited densities similar to or lower than that of water, consistent with the floating behavior observed during pycnometric analysis. No clear correlation was detected between oil content and density, suggesting that structural variations within the polymer network had a greater influence on the measured values than simply the component ratios.

Swelling tests showed that the swelling degree ranged from 56.33% to 97.45%. These values indicate notable differences in crosslink density among the samples: lower swelling corresponds to a more tightly crosslinked network, while higher swelling suggests a looser, more flexible structure. In all cases, the gel fraction was significant, confirming that the polymerization reactions produced well-developed three-dimensional networks.

The tensile test results demonstrated a wide range of mechanical behavior. The elongation at break varied from 138.98 % to 952.45 %, showing that several samples possessed high elasticity and were capable of enduring substantial deformation before failure. Tensile strength values were found between 4.37 MPa and 22.60 MPa; the strongest samples could withstand considerable loads prior to breaking. These trends reflect the influence of the

epoxidized oil content and HDI ratio: higher oil content generally resulted in softer, more flexible films, whereas lower oil levels produced stiffer materials with higher modulus values.

6. HIVATKOZÁSOK:

- [1] <https://www.ocl-journal.org/articles/ocl/pdf/2016/05/ocl160031-s.pdf?utm>
Megtekintve:2025.11.13.
- [2]https://www.academia.edu/119992262/Polyurethanes_from_vegetable_oils_and_applications_a_review?utm Megtekintve:2025.11.13.
- [3] <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethane> Megtekintve:2025.11.13.
- [4] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2024/ra/d3ra08684d> Megtekintve: 2025.11.13.
- [5] https://www.researchgate.net/figure/Basic-reaction-scheme-for-urethane-formation_fig1_270727799 Megtekintve:2025.11.13.
- [6] <https://www.americanchemistry.com/industry-groups/center-for-the-polyurethanes-industry-cpi/applications-benefits> Megtekintve:2025.11.13.
- [7] https://en.wikipedia.org/wiki/Toluene_diisocyanate Megtekintve:2025.11.13.
- [8] https://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_diphenyl_diisocyanate Megtekintés: 2025.11.13.
- [9] https://en.wikipedia.org/wiki/Isophorone_diisocyanate Megtekintve: 2025.11.13.
- [10] <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/bk-2021-1380.ch001> Megtekintve:2025.11.14.
- [11] <https://www.mdpi.com/2227-9717/9/11/1929?utm> Megtekintve:2025.11.14.
- [12] <https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/sunflower-oil?utm> Megtekintve: 2025.11.14.
- [13] https://en.wikipedia.org/wiki/Sunflower_oil Megtekintve:2025.11.14.
- [14] <https://hu.wikipedia.org/wiki/Palmitinsav> Megtekintve:2025.11.14.
- [15] <https://hu.wikipedia.org/wiki/Sztearinsav> Megtekintve:2025.11.14.
- [16] <https://hu.wikipedia.org/wiki/Olajsav> Megtekintve:2025.11.14.
- [17] <https://hu.wikipedia.org/wiki/Linolsav> Megtekintve:2025.11.14.
- [18] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666016425000829?via%3Dihub>
Megtekintve:2025.11.14.
- [19] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2019/gc/c8gc03857k?utm>
Megtekintve:2025.11.14.
- [20] <https://ijsrch.com/paper/IJSRCH19459.pdf> Megtekintve:2025.11.14.
- [21] <https://www.mdpi.com/2075-4442/12/5/180?utm> Megtekintve:2025.11.14.
- [22] <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyol> Megtekintve:2025.11.15.
- [23] <https://hu.wikipedia.org/wiki/Pentaeritrit> Megtekintve:2025.11.15.
- [24] <https://en.wikipedia.org/wiki/Isocyanate> Megtekintve:2025.11.15.
- [25] <https://hu.wikipedia.org/wiki/Metil-izocian%C3%A1t> Megtekintve:2025.11.15.
- [26] <https://en.wikipedia.org/wiki/Polytetrahydrofuran?utm> Megtekintve:2025.11.15.
- [27] <https://connectchemicals.com/en/product-finder/details/polytetramethylenglycol-ptmeg?utm> Megtekintve: 2025.11.15.
- [28] https://en.wikipedia.org/wiki/Hexamethylene_diisocyanate?utm Megtekintve:
2025.11.15.
- [29] https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4255051.htm?utm
Megtekintve: 2025.11.15.
- [30] https://en.wikipedia.org/wiki/Tin%28II%29_2-ethylhexanoate?utm
Megtekintve:2025.11.15.

- [31] <https://www.gvchem.com/info/stannous-octoate-79723812.html> Megtekintve:2025.11.15.
- [32] Illyésné Dr. Czifrák Katalin Margit, *Műanyagok és feldolgozásuk I.* Debreceni Egyetem, Debrecen, **2022**, Laboratóriumi jegyzet. Megtekintve: 2025.11.16.
- [33]<https://www.laboreszkoz katalogus.hu/cache/0/8/6/f/3/086f3b98e89b53d9f4c0174ceefe4d4966103f56.jpeg> Megtekintve:2025.11.16.
- [34] <https://polymer-additives.specialchem.com/tech-library/article/crosslinking> Megtekintve:2025.11.16.
- [35] <https://link.springer.com/article/10.1007/s10965-022-03179-z> Megtekintve:2025.11.16.
- [36] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2024/py/d3py00914a> Megtekintve:2025.11.16.
- [37] <https://www.chempoint.com/insights/the-chemistry-of-polymer-cross-linkers> Megtekintve:2025.11.16.
- [38] Drága Zsanett, Epoxidált napraforgóolajat tartalmazó poliuretánok előállítása és vizsgálata, 2025, Szakdolgozat, Megtekintve:2025.11.12

RÖVIDÍTÉSEK MAGYARÁZATA

PUR vagy PU - Poliuretán

TDI - Toluilén-diizocianát

HDI vagy HMDI – 1,6 Hexametilén-diizocianát

MDI - Metilén-difenil-diizocianát

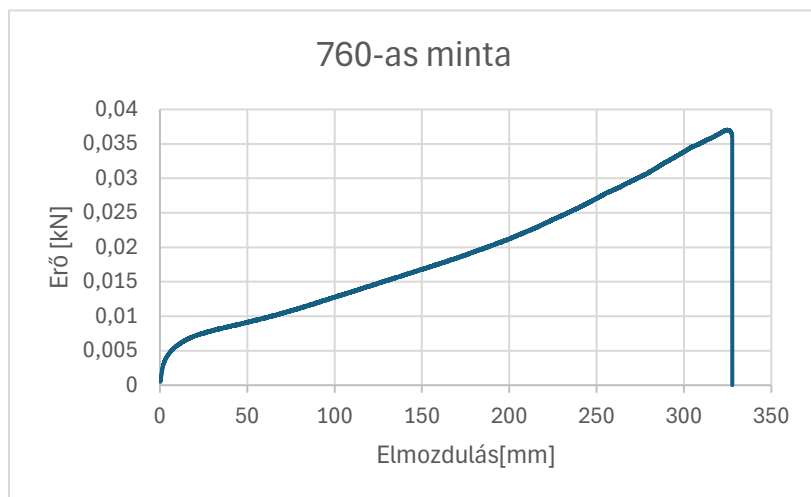
PTHF vagy PMEG - Politetrahidrofurán

IPDI - Izoforon-diizocianát

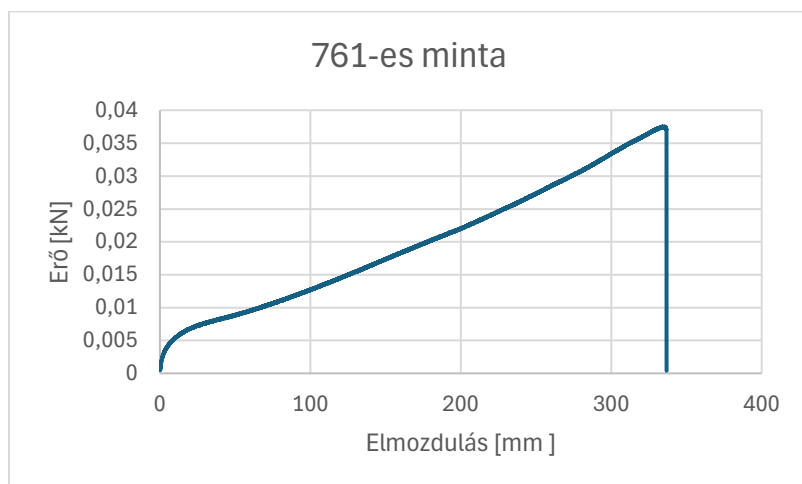
Sn(Okt)₂ – Ón(II)-oktoát

MELLÉKLETEK

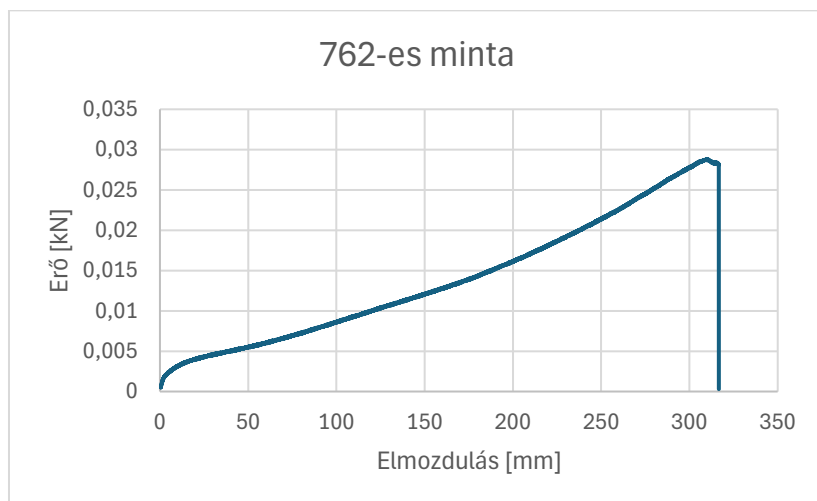
760-as minta – Az elmozdulás az erő függvényében.



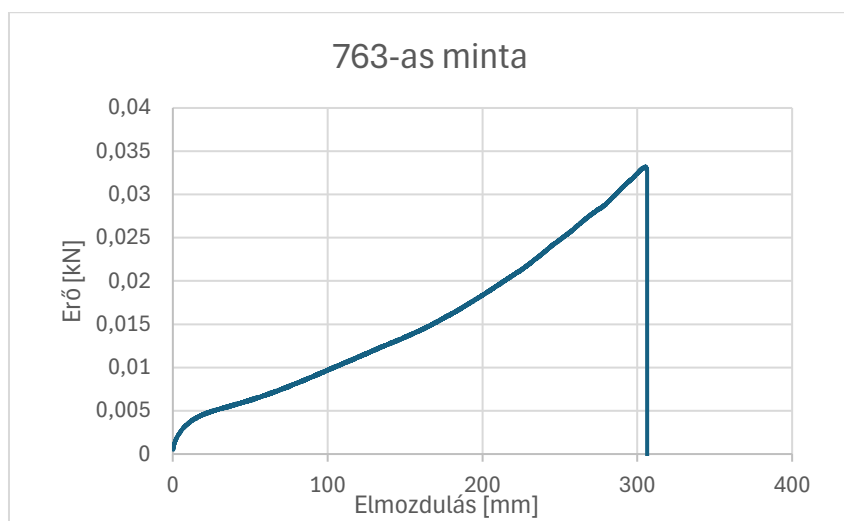
761-es minta – Az elmozdulás az erő függvényében.



762-es minta – Az elmozdulás az erő függvényében.



763-as minta – Az elmozdulás az erő függvényében.



764-es minta – Az elmozdulás az erő függvényében.

