



1949

**Poliuretánok képződésének és késztermékeinek vizsgálata
tömegspektrometriás módszerekkel**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Antal Borbála

Témavezető: Dr. Kéki Sándor

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács
Kémia Doktori Iskola
Debrecen, 2021.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Kémiai Doktori Iskola K/4 Makromolekuláris és felületi kémia programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2021.05.28.

.....
jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy Antal Borbála doktorjelölt 2013- 2016 között a fent megnevezett Doktori Iskola K/4 Makromolekuláris és felületi kémia programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2021.05.28.

.....
témavezető aláírása

**Poliuretánok képződésének és késztermékeinek vizsgálata
tömegspektrometriás módszerekkel**

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a kémia tudományágban

Írta: Antal Borbála okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémia Doktori Iskolája
(K/4 Makromolekuláris és felületi kémia programja) keretében

Témavezető: Dr. Kéki Sándor

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr. Fábián István

tagok: Dr. Koczkáné Dr. Csiszár Emília

Dr. Posta József

A doktori szigorlat időpontja: 2020. március 11.

Az értekezés bírálói:

Dr.

Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2021.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Elsőként szeretném megköszönni témavezetőmnek, *Prof. Dr. Kéki Sándornak*, a Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszék vezetőjének, hogy irányomban mindig bizalmat tanúsított és lehetővé tette, hogy doktori tanulmányaimat az Alkalmazott Kémiai Tanszéken végezzem. Köszönöm, hogy a munkámhoz és fejlődésemhez szükséges lehetőségeket megteremtette, illetve tanácsaival és meglátásaival hozzájárult a dolgozatom elkészüléséhez.

Köszönettel tartozom *Dr. Zsuga Miklós* professor emeritusnak, aki végig figyelemmel kísérte munkámat és hasznos tanácsaival és tapasztalatával támogatott munkám során.

Köszönetemet fejezem ki *Dr. Kuki Ákosnak*, *Dr. Nagy Tibornak* és *Dr. Nagy Lajosnak* a mérések tervezésében és kivitelezésében nyújtott készséges segítségükért és türelmükért.

Szeretném megköszönni *Dr. Deák Györgynek*, *Dr. Nagy Miklósnak* és *Dr. Rácz Dávidnak* a munkám során adott tanácsaikat és bizalmukat, *Burikné Berki Máriának*, *Dékány-Adamoczky Anitának*, *Őzséné Fábrián Anettenek* és *Szabóné Papp Ildikónak*, hogy kéréseimmel bármikor fordulhattam hozzájuk. Továbbá az *Alkalmazott Kémiai Tanszék* minden tagjának, hogy a munkám elvégzéséhez baráti légkört nyújtottak.

Végül, de nem utolsó sorban hálával tartozom családomnak a szeretetért, megértésért és támogatásért. Különösen kisfiamnak, *Nagy Máténak*, hogy átaludta az éjszakákat.

Szeretnék köszönetet mondani az alábbi pályázatoknak a dolgozat elkészítéséhez nyújtott anyagi támogatásért: az OTKA K-101850 számú pályázatnak, a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0036 projektnek, illetve a GINOP-2.3.2-15-2016-00041 projektnek, amelyek az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap, és az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg.

TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás	1
1. Rövidítések jegyzéke	1
2. Bevezetés.....	2
3. Irodalmi áttekintés.....	7
3.1. A tömegspektrometria alapjai	7
3.1.1. Ionforrások.....	8
3.1.2. Tömeganalizátorok	10
3.1.3. Tandem MS	11
3.2. Nagy teljesítményű folyadékkromatográfia (HPLC).....	12
3.3. Iparban alkalmazott legfontosabb diizocianátok.....	13
3.4. PU gyártásában alkalmazott poliolo.....	16
3.5. A textiliparban alkalmazott vegyszerek áttekintése és azok elemzésének módszerei.....	19
4. Felhasznált anyagok és műszeres módszerek	21
4.1. Diizocianátok reakciója alkoholokkal és poliolo.....	21
4.1.1. Felhasznált anyagok.....	21
4.1.2. Alkalmazott reakciókörülmények.....	21
4.1.3. Folyadékkromatográfiás és tömegspektrometriás vizsgálatok ..	22
4.2. Ruhaneműk vizsgálata dart-ms módszerrel	25
4.2.1. Felhasznált anyagok.....	25
4.2.2. Tömegspektrometriás és tandem MS vizsgálatok	27
5. Kísérleti eredmények és értékelésük	28
5.1. 4,4'-MDI és 2,4-TDI reakciója alkoholokkal	28
5.1.1. 4,4'-MDI és különböző alkoholok között lejátszódó reakciók..	28
5.1.2. 2,4-TDI és különböző alkoholok között lejátszódó reakciók	38
5.2. 4,4' -MDI és különböző polimer-diolo.....	47
5.3. Ruhaneműk vizsgálata DART-MS módszerrel.....	66
5.3.1. Vegyszermaradványok kimutatása és azonosítása ruhaneműk felületéről	66
5.3.2. Automata módszer kifejlesztése az NPE kimutatására.....	85
6. Összefoglalás.....	87
7. Summary	91
8. Hivatkozások.....	97

1. RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

Rövidítés	Név
CID	ütközés indukálta disszociáció (Collision Induced Dissociation)
1-BuOH	bután-1-ol
2-BuOH	bután-2-ol
DART	valós idejű közvetlen analízis (Direct Analysis in Real Time)
DEGME	dietilénglikol-monometiléter
EPA	Környezetvédelmi Ügynökség (Environmental Protection Agency)
ESI	elektroporlasztásos ionizáció (ElectroSpray Ionization)
IARC	Nemzetközi Rákkutatási Ügynökség (International Agency for Research on Cancer)
MALDI	Mátrix segített lézer deszorpció és ionizáció (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization)
MDI	4,4'-metilén-difenil-diizocianát
MS	tömegspektrometria (Mass Spectrometry)
MS/MS	tandem tömegspektrometria (tandem mass spectrometry)
PCLD	polikaprolakton-diol
PPG	polipropilén-glikol
PPG_GL	triol-polipropilán-glikol-glicerín-triéter
PO	propilénoxid
PTHF	politetrahidrofurán
PU	poliuretán
Q-TOF	kvadrupól - repülési idő analízátor (Quadrupole - Time Of Flight analyser)
REACH	vegyi anyagok regisztrálása, értékelése, engedélyezése és korlátozása (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals)
TDI	toluol-2,4-diizocianát
TOF	repülési idő analízátor (Time Of Flight analyser)

2. BEVEZETÉS

A poliuretánok (PU) sokoldalú anyagok, nagy mennyiségben jelennek meg a hétköznapi háztartási cikkekben és gépekben. Rugalmassága miatt gyakran használják kényelemre és kikapcsolódásra szánt termékekben, mint például bútorokban, ágyneműkben, lábbelikben. Tartóssága miatt nehézgépek gumibroncsaiban is megtalálható, óraszíjak, hevederek, akár bungee jumping kötelek is készíthetők belőle. Továbbá „zöld” anyag is, hiszen remek hőszigetelő tulajdonsága van. Elastomerek formájában akár tömítésekben, festékhengerekben, gélpárnákban is jelen lehet. Bevonatokként hosszabb élettartamot és jobb megjelenést ad, például fa padló fektetésénél vagy egy autónál olyan védőlakkot képez, mely megóvjá az autót a karcolásoktól, kisebb horpadásoktól és az időjárási károktól.

A poliuretán ipar legfontosabb reakciója az alkoholok és poliolkok (mint például a poliéterek és a poliészter), illetve a legalább két funkciós csoportot tartalmazó izocianátok nukleofil addíciója. [1-3] A reaktánsok és a reakció körülményeinek megfelelő megválasztásával különféle mechanikai és kémiai tulajdonságú termékeket kaphatunk, egészen a lineáris elastomerektől a rugalmas és kemény habokig. Ezeket a termékeket pedig az élet számos területén használják. [2, 3] A poliuretánokat széles körben alkalmazzák biológiai anyagként, különböző bevonatokhoz és orvosbiológiai területeken. [4-6] Az utóbbi időkben egyre gyakrabban alkalmazzák a poliuretánokat alakmemória és öngyógyító polimerként is. [7, 8]

A PU-k gyakorlati jelentősége miatt a különböző izocianátok alkoholokkal végzett katalizált és katalizálatlan reakciói alaposan tanulmányozott terület, mióta Bayer 1937-ben felfedezte őket. [9-13] A korai vizsgálatok az izocianátok és alkoholok között lejátszódó, látszólag egyszerű addíciós reakció mechanizmusának és rendűségének meghatározására irányulnak. [14-22] A diizocianátok és poliolk reakciójának kinetikája is jól dokumentáltak. [23-39] Az eredmények alapján a lejátszódó reakció sebessége a reaktánsok koncentrációjától elsőrendű függést mutat. [13] Azonban bizonyos kísérleti körülmények között eltérést tapasztaltak az alkohol koncentráció elsőrendű függésétől. Ezt a hatást a reakcióban résztvevő alkohol autokatalízisének tulajdonították. [9, 12, 16] Gyakorlati szempontból nem meglepő, hogy jelentős számú kinetikai tanulmány született az ipar szempontjából nagy jelentőséggel bíró, általunk is vizsgált 4,4'-metilén-difenil-diizocianát (MDI) [15, 17, 19-21, 40-43] és 2,4-toluol-diizocianát (2,4-TDI) [10, 14, 18, 22, 29, 30, 44] reakcióiból. Ezeknek a diizocianátoknak a reakcióit különböző alkoholokkal, különböző körülmények között tanulmányozták. Változtatták többek között a hőmérsékletet, oldószert, reaktánsok kezdeti koncentrációját, a moláris arányokat, vizsgáldtak katalizátor jelenlétében vagy anélkül, stb. Ugyanakkor a diizocianátok reakcióképességét alkoholokkal igen nehéz összehasonlítani, mivel ugyanazokat a körülményeket az irodalmakban nem lehet megtalálni. A szimmetrikus szerkezetű 4,4'-MDI izocianát-csoportjainak reaktivitását például egyes tanulmányok azonosnak találták [19, 20] míg mások szerint a karbamát képződési lépés után a visszamaradó izocianát-csoport reakcióképessége csökken. [42, 43] A diizocianátokat egyértékű alkoholokkal reagáltatva adott időtartományban a reakcióelegyben három különböző komponens is

jelen lehet, mely megnehezíti a reakciótermékek mennyiségének meghatározását. Ezek eloszlása lágyionizációs tömegspektrometriás módszerekkel könnyen megadható.

Tanulmányaink során diizocianátok (4,4'-MDI, 2,4-TDI) és egy funkciós csoporttal rendelkező alkoholok (bután-1-ol, bután-2-ol, dietilén-glikol-monometiléter - DEGME) kinetikáját vizsgáltuk több hőmérsékleten. Ezeket az alkoholokat nagy moláris feleslegben reagáltattuk a diizocianátokkal. Erre azért volt szükség, hogy a reakció kinetikai leírása pszeudo elsőrendű modellnek feleljen meg. Az alkalmazott kísérleti körülmények lehetővé tették, hogy összehasonlítsuk a 4,4'-MDI és 2,4-TDI reaktivitását az alkoholokkal szemben. A reakciópartner alkoholokat úgy válogattuk össze, hogy azok szerkezetileg hasonlítsanak a poliuretán kémiában és/vagy a PU alapú alakmemória anyagok szintéziséhez használt polimerek végcsoportjaira. A bután-1-ol nagyon hasonló a poli-(ϵ -kaprolakton)-diol láncvégéhez, a DEGME pedig a polietilén-glikol láncvégéhez. A bután-2-ol egyrészt megfelelő modell vegyület, hogy összehasonlítsuk egy szekunder hidroxil-csoport és egy primer hidroxil-csoport reakcióképességét, másrészt a térhálós poliuretánok gyártásánál felhasznált glicerin szekunder hidroxil-csoportjainak reaktivitásáról nyerhetünk információt.

Továbbá részletes MALDI-TOF MS vizsgálatokat végeztünk a 4,4'-MDI és polimer poliok, mint polipropilén-glikol (PPG), politetrahidrofuran (PTHF), polikaprolakton-diol (PCLD) és triol-polipropilén-glikol-glicerin-triéter (PPG_GL, Rokopol G1000) között lejátszódó reakció követésére. Célunk volt, hogy információt nyerjünk a reakciók során keletkező közttermékek és végtermékek eloszlásáról.

Emellett a polimer polioloak hidroxil-csoportjainak reakcióképességét is tanulmányoztuk.

Különböző textíliák gyakran tartalmaznak poliuretánt. Ezért célul tűztük ki, hogy megvizsgáljunk poliuretánt is tartalmazó textiltermékeket, meghatározva azok gyártása során visszamaradt vegyszereket. A poliuretán bevonatú szövet tartós és kopásálló, emellett puha, könnyű és légáteresztő. Kényelmes, időjárásálló ruhák. A PU bevonatot bőrszerű anyagokhoz is használják, melyek hasonló nyújtási, merevségi és permeábilis tulajdonságokkal rendelkeznek. A textilipar feladata egyrészt, hogy ruházati, háztartási, dekorációs, lakberendezési célra használható szövetekkel lássa el a lakosságot, másrészt az egyes iparágak által használt műszaki textilanyagok gyártása, mint a védőruházat, hálók, hevederek stb. Ezeket az anyagokat a mindennapi élet valamennyi területén használjuk, mint például az építőipar, járműipar, mezőgazdaság, gyógyászat, sport vagy turisztikai területeken. [45, 46] Előállításuk egy összetett, többlépcsős folyamat, amely számos vegyszer felhasználását igényli. A különböző textíliák gyártása során a környezetet leginkább megterhelő lépések a textil kikészítése és festése, a felhasznált víz mennyisége illetve rengeteg anyag, melyet a textilgyártáshoz használnak kőolaj alapú. A textiltermékek közvetlenül érintkezhetnek a bőrrel, mely a legnagyobb szerve az emberi testnek. A kereskedelembe szállított, már felhasználásra szánt textiltermékekben és felületükön különböző, a gyártásból visszamaradt maradék vegyszerek találhatóak. Ezek között számos, az egészségre ártalmas komponenssel találkozhatunk. Abban az esetben, ha az újonnan vásárolt ruhaneműket ki is mossuk, az előbb említett vegyszerek mindenképpen a környezetbe kerülnek a háztartási szennyvízzel, amely tovább szennyezi a környezetet. A DART (valós idejű

közvetlen analízis) ionforrás segítségével különböző felületeken, így a textíliák közvetlen felületén található kisebb molekulatömegű komponenseket ionizálhatjuk úgy, hogy közben a vizsgált ruhadarab nem roncsolódik. Ezek alapján a DART-MS készülék megfelelő analitikai módszer lehet a textiltermékek felületén, illetve a felület közelében található veszélyes vegyi anyagok detektálásához.

3. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

3.1. A TÖMEGSPEKTROMETRIA ALAPJAI

A tömegspektrometriás módszerek kiemelkedő érzékenysége, kimutatási határa, sebessége, reprodukálhatósága, széles tömegtartományon való alkalmazhatósága és kis mintaigénye révén sokszíniően használható analitikai technikák. Az elemzés során az ionforrásban vizsgált minta komponensekből ionokat képzünk, ezeket az analizátorban fajlagos tömegük (azaz egységnyi töltésre jutó tömegük) alapján megkülönböztetjük, szétválasztjuk majd detektáljuk. Az ionok intenzitását tömeg/töltés (m/z) értékeik függvényében ábrázolva tömegspektrumot kapunk. A tömegspektrometriai minőségi analízis alapja, hogy minden különböző elemi összetételű komponens karakterisztikus tömegspektruma egyedi, jellemző az adott komponensre, ezáltal annak ismeretében a vizsgált vegyület elemi összetételét egyértelműen azonosíthatjuk.

Az ionizáció során a mintával közölt energia alapján megkülönböztetünk kemény (hard) és lágy (soft) ionizációs technikákat. Kemény ionizáció esetén nagy energiát közlünk a mintával, melynek során az anyag szétaprózódik, így információt nyerhetünk a komponens szerkezetéről. [47] Hátránya, hogy csak korlátozott számú vegyület vizsgálatára alkalmas és nehézkes a kiértékelése. Lágy ionizáció esetén nagy molekulatömegű és hőérzékeny vegyületeket is tanulmányozhatunk, miközben nem fragmentálódik a vizsgált komponens. Ez lehetővé teszi a vegyület molekulatömegének egyszerű és gyors meghatározását. [48] Az

analizátorok fejlődésével pontosabb tömeg/töltés érték meghatározására van lehetőségünk, mely a feltételezett összegképlet igazolásában játszik kulcsszerepet. [49]

3.1.1. Ionforrások

Az ionforrásban hozzuk létre az ionokat, ezáltal lehetőséget teremtve azok fajlagos tömegének meghatározására. Az ionizáció hatékonyságát a molekula tömege és annak polaritása határozza meg. Sokféle ionforrás került kidolgozásra, mivel nincs olyan módszer, mellyel minden típusú vegyület ionizálható. Munkánk során Valós idejű közvetlen analízis (DART), Elektroporlasztásos ionizáció (ESI) és Mátrix segített lézer deszorpció/ionizáció (MALDI) ionforrásokat alkalmaztunk, így ezeket ismertetem részletesen.

A DART ionizációs technika egyik legnagyobb előnye, hogy gyakorlatilag mintaelőkészítés nélkül, közvetlenül vizsgálhatunk gáz, folyadék vagy szilárd halmazállapotú mintákat. [50]

Az ionforrásba héliumot vezetünk be, melyek gerjesztett állapotú He részecskéket tartalmaznak, majd ebbe a gerjesztett és alapállapotú héliumatomokat tartalmazó fűtött gázáramba helyezzük a mintát. Első lépésben a levegőben lévő víz ionizálódik, melynek következményeképp ionizált vízklaszterek alakulnak ki. [50, 51] A minta felületéről a vizsgálandó komponensek deszorbeálódhatnak és ion-molekula reakció révén ionizálhatók. A kapott gázfázisú ionokat az interfészen keresztül vezetjük be az MS-be. A DART ionforrás kimenete és az MS bemenet közötti tipikus távolság 5-25 mm. [52]

A tömegspektrumban pozitív ionmódban protonált addukt ionok $[M+H]^+$, míg negatív módban a deprotonált anionok $[M-H]^-$ jelennek meg. A vizsgált anyagtól függően egyéb addukt ionokat is detektálhatunk,

például ammónium-ionnal $[M+NH_4]^+$ vagy klorid-ionnal képzett addukt ionokat $[M+Cl]^-$.

Az ESI a légköri nyomáson történő lágyionizációs technikák közé tartozik. A vizsgálandó mintát poláros oldószerben feloldjuk, és a kapott oldatot egy rozsdamentes kapillárison keresztül áramoltatjuk az ionforrás porlasztójába. Az aeroszol képződését valamilyen inert gázzal, ún. porlasztó gázzal érjük el. A porlasztó kapilláris és az MS bemenete közé nagyfeszültséget kapcsolunk, melynek hatására a mintaoldat erősen töltött cseppekké diszpergálódik. A meleg szárítógáz hatására az oldószer elpárolog, így egyre kisebb méretű cseppek keletkeznek. A cseppek méretének csökkenésével a felületi töltéssűrűség nő, mely Coulomb-robbanást eredményez, azaz a csepp aprózódása történik meg. Ezekből a cseppekből gázfázisú ionok alakulnak ki, melyet kétféle elmélet alapján értelmezhetünk: az ionpárolgási modell és a töltés visszamaradási modell szerint. Az ionpárolgási modell alapja, hogy a fűtött térben az oldószer könnyen párolog, és a keletkezett cseppek térfogata csökken, a növekvő töltéssűrűség miatt a csepp felületéről ionok kerülnek a gázfázisba. A töltésvisszamaradási modell szerint a cseppekből addig párolog az oldószer, míg csak az addukt ion marad hátra. [53]

ESI ionizációs technikával kis és nagy molekulatömegű komponenseket egyaránt vizsgálhatunk, amennyiben az poláros vegyület. A nagyobb molekulatömegűekre jellemző, hogy ebben az ionforrásban többszörös töltéssel ionizálódnak. Jellemzően az 1200 Da-nál kisebb tömegű molekulák általában egyszeres töltésű ionként jelennek meg.

Pozitív ionmódban protonnal, nátrium vagy kálium ionokkal képzett addukt ionokat detektálhatunk, míg negatív ionmódban a deprotonált vagy klorid-ionnal képzett addukt ionok a jellemzőek.

A MALDI egy vákuumban történő lágyionizációs technika. A vizsgált mintához egy kis molekulatömegű segédanyagot, úgynevezett mátrix anyagot adunk. Ionizáció során a beszárított keveréket nagy energiájú lézerpulzussal világítjuk meg. A minta ionizációja a mátrixszal való kölcsönhatáson alapul. [54] Ennek hatására a mátrix anyag gerjesztett állapotba kerül és elpárolog. Így az energiaátadás hatékony, és az analit molekulákat is megkíméljük a túlzott közvetlen energiaközléstől, amely egyébként fragmentációt okozna.

Ezzel az ionizációs módszerrel jól vizsgálhatóak a hőérzékeny, nem illékony szerves vegyületek, a különösen nagy molekulatömegű komponensek és sikeresen alkalmazzák biokémiai [55-59] területeken is.

A tömegspektrumban megjelenő ionokat ionizáló ágenssel képezzük. Pozitív ionmódot általában fehérje- és peptidanalízishez használják [60, 61], ahol protonált addukt ionok $[M+H]^+$ keletkeznek. Míg a negatív módot peptidok, glikoproteinek, oligoszacharidok és oligonukleotidok elemzésére használják és deprotonált anionok $[M-H]^-$ jelennek meg. Különleges felhasználási területe a polimerek szerkezetvizsgálata.

3.1.2. Tömeganalizátorok

A tömeganalizátorok feladata, a tömegspektrométer ionforrásában keletkezett ionok m/z értékük szerinti elválasztása. A legismertebb analizátorok a kvadrupól (Q), a repülési idő (TOF) analizátor, a mágneses szektor, a Fourier transzformációs ionciklotron rezonancia (FT-IR) analizátor és a kvadrupól ioncsapdák.

Szerkezetét tekintve a kvadrupól analizátor egy igen egyszerű felépítésű eszköz. Négy tökéletesen párhuzamosan és szimmetrikusan elhelyezett elektródból áll. Az ellentétesen elhelyezkedő párokra nagyfeszültségű egyenáramot és váltóáramot kapcsolunk. Az így kialakult

elektrosztatikus térben az analizátorba érkező ionok méretüktől függő pályán haladnak. A potenciál ciklusokat számítógéppel programozzuk, így a detektorba már csak a megfelelő m/z értékű ionok jutnak. Ennek az analizátornak az előnye, hogy gyors, automatizálható, könnyen kezelhető és kromatográfias rendszerekkel könnyen kapcsolható, ugyanakkor hátránya, hogy felbontása kicsi és csak korlátozott m/z tartományban tudjuk alkalmazni. [62]

A repülési idő analizátor működésének elve, hogy az ionokat azonos kinetikus energiára gyorsítjuk, ezáltal az ionok fajlagos tömegétől függ, hogy mennyi idő alatt érik el a detektort. [63] A repülési idő az az idő, mialatt a részecske az ionforrástól eljut a detektorig. Az ionforrásban keletkező ionokat egy gyorsító térben gyorsítjuk, majd egy potenciálmentes repülési csőbe jutnak. Azokat az ionokat, amelyeknek azonos a kinetikus energiája, de eltérő a tömegük, különböző repülési idő jellemzi. Kétféle elhelyezés lehetséges: lineáris és reflektron. Lineáris elhelyezkedés esetén a repülési cső végén található a detektor, amelybe a vizsgált ionok érkeznek. Reflektron TOF esetén az előbb említett detektor előtt egy iontükrő található, így egy másik detektorba érkeznek az ionok. Ezzel növelhetjük az analizátor felbontását, hiszen növeljük az úthosszt és csökkentjük a kinetikus energia szórását. [64]

3.1.3. Tandem MS

Ha lágy ionizációs technikát alkalmazunk, nem jellemző a komponensek fragmentálódása. Ezért azok szétaprózódás érdekében aktiválnunk kell a kiválasztott iont, hogy további szerkezeti információkat nyerhessünk. A kiválasztott iont prekursor ionnak nevezzük. Tandem MS méréseket végezhetünk, ha a tömegspektrométer 2 vagy több analizátort tartalmaz (tandem in space), vagy olyan analizátorokkal, melyekkel a

fajlagos tömeg megkülönböztetése az ionok tárolásával valósul meg (tandem in time). Két analizátor esetében az első analizátor segítségével kiválasztjuk a tanulmányozni kívánt iont, ami az aktiválás hatására fragmentálódik. Az így keletkező fragmens ionokat a második analizátor segítségével választjuk el egymástól. Az egyik legelterjedtebb példa a QqTOF, ahol a kvadrupólt egy repülési idő analizátor követi. A két tömeganalizátor között egy ütközési cella helyezkedik el, amelybe inert gázt (például argon, xenon) juttatunk. Ebben az esetben a kiválasztott prekursor iont adott kinetikus energiára gyorsítjuk. Ennek során a megfelelő m/z értékű ionok rugalmatlanul ütköznek az ütközési gázzal. Ezeknek az ütközéseknek a hatására megnő a kiválasztott ion belső energiája és végbemegy a disszociáció. Ez az ütközés indukálta disszociáció (CID), ami az egyik legáltalánosabb ionaktiválási módszerek közé tartozik.

3.2. NAGY TELJESÍTMÉNYŰ FOLYADÉKKROMATOGRÁFIA (HPLC)

A folyadékkromatográfia, illetve esetünkben a HPLC egy elválasztástechnikai módszer, amely különböző összetett minták komponenseinek azonosítására és mennyiségi meghatározására alkalmazunk. [65, 66] Ilyen minták lehetnek például a szérum [67-69], emberi és állati szövetek [70], növényi kivonatok [71, 72], gyógyszerek [73], élelmiszerek [74-76] stb. A HPLC rendszerek két alapvető alkotórésze a töltetet tartalmazó kromatográfiás oszlop (állófázis) és a kolonnán áthaladó eluens (mozgó fázis). Az elválasztás a vizsgált komponens, az álló fázis és mozgó fázis közötti kölcsönhatásoktól függ. A különböző fizikai-kémiai tulajdonságú komponensek eltérő időt töltenek az állófázisban, ezáltal eltérő sebességgel eluálódnak a kolonnáról. Egy

adott komponens retenciós ideje az injektálástól a detektorba jutásig eltelt idő. Az eluens összetételének időbeli változása alapján megkülönböztetünk izokratikus és gradiens elúciót. Izokratikus elválasztás során a mérés alatt az eluens összetétel állandó, míg gradiens módszer esetén az eluens összetétele időben változik. Utóbbit akkor használjuk leginkább, amikor jelentős mértékben eltérő tulajdonságú anyagokat választunk el.

Megkülönböztetünk normál fázisú (NP, normal phase) és fordított fázisú (RP, reversed phase) módszereket, melyek a mozgófázis és az állófázis egymáshoz viszonyított polaritásában különböznek. Normál fázis esetén az állófázis polárisabb, mint a mozgófázis. Ezzel a módszerrel nem ionos, gyengén vagy közepesen poláros vegyületeket tanulmányozunk. Kis vagy közepes méretű poláris, és ionos vegyületeket fordított fázisú módszerrel vizsgálunk. [77]

A komponensek detektálásához fontosabb módszerek: UV-Vis abszorpción, fluoreszcencián, kemilumineszcencián, törésmutatón, tömegspektrometriás és elektrokémiai viselkedésen alapuló módszerek. Az elmúlt két évtizedben a nagy teljesítményű folyadékkromatográfia tömegspektrometriával (HPLC-MS) kapcsolva rutinszerű rendszerré vált. [78, 79]

3.3. IPARBAN ALKALMAZOTT LEGFONTOSABB DIIZOCIANÁTOK

A 4,4'-MDI (4,4'-metilén-difenil-diizocianát) és a 2,4-TDI (Toluol-2,4-diizocianát) a leggyakrabban alkalmazott aromás izocianátok. Belőlük poliuretánok állíthatók elő, melyek az egyik legszélesebb körben alkalmazható polimerek. Az MDI-ből elsősorban kemény habokat készítenek. Emellett még ragasztóként alkalmazzák, például csomagoló

anyagok rétegeinek ragasztásához. A mindennapokban szigetelésként, matracokként és az autókban találkozhatunk az MDI felhasználásával készült habokkal.

Az MDI-t metiléndifenil-aminból (MDA) állítják elő foszgén felhasználásával, míg az MDA-t anilin és széndioxid kondenzációs reakciójából nyerik. A reakció során három féle termék keletkezik (4,4'-MDI, 2,2'-MDI és a 2,4'-MDI). Ezek közül a 4,4'-MDI a legértékesebb termék. Ez viszonylag egyszerűen kinyerhető a melléktermékektől.

A 2,4-TDI-t az MDI-hez hasonlóan poliuretán habok előállítására használják, de belőle rugalmas habok készíthetők. Kiemelkedő szerepet töltenek be az ilyen habok az autóiparban, de további alkalmazásuk is lehetséges. [80]

A 2,4-TDI-t toluol nitrálásával és a nitrocsoportok redukciójával kapott diaminotoluolból nyerik foszgénezzéssel.

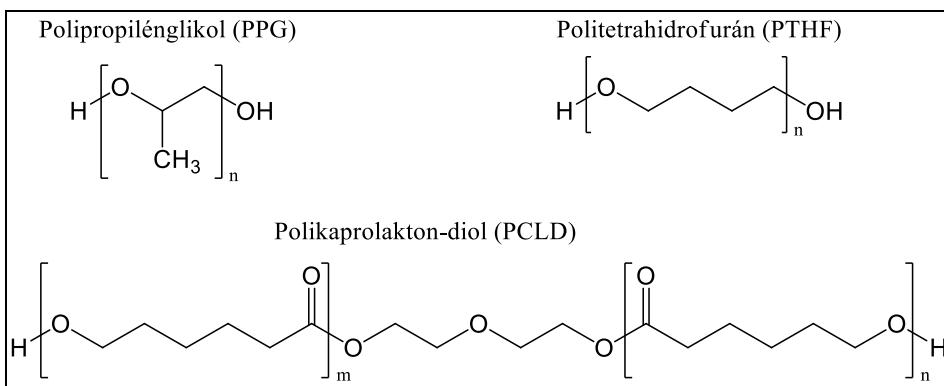
Ez a két diizocianát nagy jelentőséggel bír az intelligens, alakemlékező polimerek előállításában is, mely egy nagyon intenzíven tanulmányozott terület. Ezek az anyagok különböző ingerek hatására képesek visszanyerni az eredeti alakjukat. Ilyen hatások például a hő, elektromosság, mágnesesség, fény, nedvesség, stb. [81-85] Az alakmemória polimerek gyártása és programozhatósága viszonylag egyszerű, előnye az alacsony gyártási költség, a biokompatibilitás és a biológiai lebonthatóság. [86] Az intelligens polimerek alkalmazhatósága nagyon széleskörű, a legkisebb invazív eljárásoktól kezdve a funkcionális textíliákon át egészen a szállítójárművekben megtalálható önjavító műanyag alkatrészekig terjed. [87-89]

A különböző diizocianátok és alkoholok között lejátszódó reakciók vizsgálatához használt analitikai módszerek igen sokszínűek. Követték a reakciók lefutását dilatometria és titrimetria segítségével [10, 12, 23, 38, 41], reológiai vizsgálattal [24, 33], illetve műszeres analitikai technikákkal, mint például folyadékkromatográfiával [43], méretkizárásos kromatográfiával (SEC) [27], UV-Vis fotometriával, fluoreszcens [19, 20, 24-26, 31, 32, 36, 37, 39] és FT-IR (Fourier-transzformációs infravörös) spektroszkópiával is. [22, 24-26, 31, 32, 36, 37, 39] Továbbá, ha egy izocianát-csoportot tartalmazó vegyületet és egy kétértékű alkoholt, egy diolt reagáltatunk, a reakcióelegy egy bizonyos időtartományban biztosan tartalmaz három különböző vegyületet. Ezek a kiindulási diol, a köztitermék, amikor az egyik hidroxil-csoport reagált el az izocianát-csoporttal, illetve a reakciótermék, amikor mind a két hidroxil-csoport elreagál. A legtöbb említett módszerrel nem tudjuk meghatározni az egyes komponensek eloszlását, hiszen azok csak az elreagált izocianát- vagy hidroxil-csoportok töredékét képesek meghatározni. Emellett, mivel a poliol komponens molekulatömege nő, így a spektroszkópiai módszerekkel vizsgálható csoportok koncentrációja csökken, vagyis a minőségi és mennyiségi elemzés is nehézkessé válik. Ezzel szemben a tömegspektrometriai módszerek, közülük is a lágú ionizációs technikák, mint például a mátrix segített lézer deszorpció/ionizáció (MALDI) [90] és az elektroporlasztásos ionizáció (ESI) [91] segítségével könnyen kimutathatjuk a reakcióelegyben jelenlévő komponenseket, még a nagyobb molekulatömegűeket is.

3.4. PU GYÁRTÁSÁBAN ALKALMAZOTT POLIOLOK

A műanyagok ma már életünk minden területén megtalálhatóak, háztartási gépekben, számítógépekben, elektromos berendezésekben, autókban, használati eszközökben a lista gyakorlatilag végtelen.

Napjaink egyik legfontosabb polimercsaládja a poliétereké. Szerkezeti sokszínűségük számos eltérő tulajdonsággal ruházza fel ezeket az anyagokat. Sokoldalú alkalmazhatóságukat szemlélteti, hogy találkozhatunk velük például kozmetikai, gyógyszerészeti készítményekben, orvosbiológiai eszközökben [92, 93], ülőpárnákban, kanapékban, festékekben, tömítőanyagokban, bevonatokban, tintákban, gyantákban és sok egyéb tárgyban. Poliétereknek nevezzük azokat a polimereket, melyek ismétlődő egységükben éterkötést tartalmaznak. Ezek lehetnek alifás és aromás, nyíltláncú vagy gyűrűs vegyületek egyaránt, de fontos, hogy az oxigén atom mellett legalább két metilén-csoportot tartalmazzon a monomer egység. A változatos szerkezetük mellett különböző adalékanyagok hozzáadásával eltérő tulajdonságú műanyagokat állíthatunk elő. Ebből pedig következik a feltűnően változatos felhasználási területük. Munkánk során polipropilénglikolt (PPG), politetrahidrofuránt (PTHF) és polikaprolakton-diolt (PCLD) reakcióinak kinetikáját vizsgáltuk, így ezekről írok egy általános bevezetőt. Az 1. ábrán a PPG, PTHF és PCLD szerkezeti képlete látható.



1 ábra A PPG, PTHF és PCLD szerkezeti képlete

A polimerek nevében a glikolt (pl. polietilén-glikol) akkor használják, ha az előállítás során közepes vagy kis molekulatömegű termékek keletkeznek, a végcsoport általában hidroxil-csoport. A poliglikolok változatos tulajdonságokkal rendelkeznek, melyek jelentősen függenek az előállított termék molekulatömegétől és az alkalmazott monomertől. Alkalmazzák, mint prepolimer, habzágató, hőátadó folyadék és hidraulikai kenőanyag. A propilén-oxid (PO) legnagyobb részéből, 60-70%-ából poliéterpoliolok (poliglikoéterek), kb 20%-ából propilén-glikolok, a maradékból pedig propilén-glikol-éterek, illetve más propoxilezett és speciális szerves vegyületek készülnek. Egyéb termékek az égésgátlók, módosított szénhidrátok (keményítők), szintetikus kenőanyagok és felületaktív textílek. A poliéterpoliolok az egyik fő alkotóelemei a poliuretán rendszereknek. Felhasználják a merev habot például kanapékban, illetve a rugalmas habot ülőpárnákban. Emellett megtalálhatóak ragasztókban, tömítőanyagokban, bevonatokban. Propilénoxid és alkohol (metanol, etanol, propanol, butanol, fenol) báziskatalizált reakciójával propilénglikol étereket állítanak elő. Általában oldószerként és mátrixanyagként alkalmazzák festékekben, tintákban,

gyantákban és tisztítószerekben. Ha a propilén-oxidot foszforszármazékkal reagáltatják, égésgátló vegyületekhez jutnak. Ezt polimerhez adalékanyagként keverik, így meggátolja az égési folyamatot. Ezeket az anyagokat gyakran alkalmazzák poliuretán habok, textilek és padlók gyártásánál. [94] A polipropilén-oxid (PPO) sokoldalú vegyi anyag, felhasználása igen széleskörű ipari és kereskedelmi téren. A világon az 50 legnagyobb mennyiségben gyártott termék között van.

A politetrahidrofurán esetén a magas molekulatömegű termékek szilárd halmazállapotúak, ezzel szemben a kis molekulatömegűek viszkózus olajok. A polimerekre jellemző a két hidroxil-végcsoport. Azokat a termékeket, amelyek 2.000 Da körüli molekulatömeggel rendelkeznek, elasztikus poliuretán szálakhoz adagolják, mint belső képlékenyítő szegmens, ezeket pedig különböző orvosbiológiai alkalmazásokban használják. A nagy molekulatömegű termékek a kereskedelemben nem jelentek meg. [95-98]

A polikaprolaktont az ϵ -kaprolaktonból állítják elő gyűrűfelfnyílásos polimerizációval. Széles körben alkalmazzák, például PVC-ben lágyítóként [99] vagy poliuretánok gyártása során prepolimerként. [100, 101] Felhasználását bővíti, hogy biodegradábilis [102-105], ezáltal elterjedten alkalmazzák implantátumok alapanyagaként, gyógyszerhatóanyagok célba juttatására, továbbá amfifilikus diblokk kopolimerek és alakemlékező polimerek előállítására is. [106-109]

3.5. A TEXTILIPARBAN ALKALMAZOTT VEGYSZEREK ÁTTEKINTÉSE ÉS AZOK ELEMZÉSÉNEK MÓDSZEREI

Az elasztán szálak előállítása során először egy prepolimert képeznek diizocianátok és poliéter-poliolok reakciója során. Ehhez a leggyakrabban használt diizocianátok a 4,4'-MDI, 2,6-TDI és 2,4-TDI. A poliolok lehetnek poliészterek vagy poliéterek, vagy mindkettő kombinációja. A vegyi anyagok regisztrálására egy úgynevezett REACH-adatbázist hoztak létre. A REACH egy betűszó (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals), a vegyi anyagok regisztrálását, értékelését, engedélyezését és korlátozását jelenti, a REACH-rendelet pedig az ezekkel kapcsolatos előírásokat rögzíti. [110] A Nemzetközi Rákkutató Ügynökség (IARC - International Agency for Research on Cancer) az Egészségügyi Világszervezet része (WHO). Az IARC koordinálja és végzi az epidemiológiai, és a laboratóriumi kutatásokat a rák emberi szervezetben való kialakulásával kapcsolatban. A következő kategóriákat különböztetik meg: 1. Az anyag bizonyítottan karcinogén emberre, 2/A Az anyag valószínűleg karcinogén emberre, 2/B Az anyag lehetséges, hogy karcinogén emberre, 3. Az anyag karcinogenitása alapján nem osztályozható, 4. Az anyag valószínűleg nem karcinogén emberre. Az Amerikai Környezetvédelmi Hivatal (EPA - Environmental Protection Agency) az Egyesült Államok szövetségi kormányához tartozó hivatal, melynek feladata a környezetvédelem és az emberi egészség védelme, a vegyi anyagok felhasználásának szabályozásával. Az utóbbi időben a társadalom és a kutatók körében is egyre népszerűbbé vált a textíliákban és a textilanyagok felületén található veszélyes vegyi anyagok vizsgálata.

[111-116] A textilfelületek elemzéséhez általában kapcsolt technikákat alkalmaztak, elsősorban gázkromatográfiás tömegspektrometriát (GC-MS) [111-115] vagy folyadékkromatográfiás tömegspektrometriát (LC-MS) [115], melyek segítségével minőségi és mennyiségi elemzéseket végeztek. Egyéb tömegspektrometriás módszerekkel, mint például MALDI vagy DESI-képalkotás technikával már tanulmányozták a textilek zsíros foltjainak a mosási folyamat során lejátszódó enzimatikus lebomlását. [117] Ugyanakkor a valós idejű közvetlen analízis (DART) lehetővé teszi, hogy a szilárd mintákat mintaelőkészítés nélkül vizsgálhassuk. [50]

4. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS MŰSZERES MÓDSZEREK

4.1. DIIZOCIANÁTOK REAKCIÓJA ALKOHOLOKKAL ÉS POLIOLOKKAL

4.1.1. Felhasznált anyagok

4,4'-metilén-difenil-diizocianát (4,4'-MDI), 2,4-toluol-diizocianát (2,4-TDI), bután-2-ol, dietilén-glikol-monometiléter (DEGME), polikaprolakton-diól (PCLD, $M_n = 2000$ g/mol), politetrahidrofurán (PTHF, $M_n = 1000$ g/mol), a tetrahidrofurán (THF), acetonitril (HPLC minőségű) és a toluol vegyszerek Sima Aldrich (Taufkirchen, Németország) gyártmányúak voltak. A polipropilén-glikol (PPG; $M_n = 2000$ g/mol) BorsodChem (Kazincbarcika, Magyarország) míg a polipropilén-glikol-glicerol-triéter (PPG-GL, $M_n = 1000$ g/mol; Rokopol G1000) PCC Rokita SA (BrzegDolny, Lengyelország) gyártmányúak voltak. A polioloikat 50 °C-on szárítottuk vákuum szárítószekrényben 48 órán keresztül. A toluolt jól ismert módszer alapján tisztítottuk és szárítottuk. [118] A bután-1-ol Merck (Darmstadt, Németország) a metanol pedig VWR International-től (Leuven, Belgium) származnak. A vizet egy Direct-Q (Millipore, Molsheim, Franciaország) víztisztító készülékből vettük.

4.1.2. Alkalmazott reakciókörülmények

A 4,4'-MDI és 2,4-TDI alkoholokkal végzett reakciói esetében egy 10 ml térfogatú lombikba nitrogén atmoszféra alatt 5 ml vízmentes toluolt és a megfelelő tömegű diizocianátot mértük. A diizocianátot tartalmazó lombikot, a toluolt és az alkoholt előre meghatározott hőmérsékleten

termosztáltuk. A megfelelő mennyiségű alkohol (bután-1-ol, bután-2-ol, DEGME) hozzáadása után a reakcióelegyet 10 ml térfogatra pótoltuk vízmentes toluollal. A diizocianátok kezdeti koncentrációja 0,01 M, az alkoholoké pedig 0,65 M volt. A kromatográfiás és tömegspektrometriás mérésekhez a reakcióelegyből 10 µl térfogatot vettünk ki, és az izocianát csoportok elreagáltatása metanol feleslegben (1000 µl) történt.

A 4,4'-MDI polioloikkal végzett reakciója során egy 5 ml térfogatú lombikba a 4,4'-MDI-t és 3 ml vízmentes toluolt tettünk, nitrogén atmoszféra alatt. A lombikot 80 °C-on termosztáltuk. A reakciókat a megfelelő térfogatú polioli (PCLD, PPG, PTHF vagy PPG-GL) hozzáadása indította, melyeket 1 ml toluolban oldottunk fel. A reakcióelegy térfogatát 5 ml-re egészítettük ki vízmentes toluollal. A 4,4'-MDI kezdeti koncentrációja 0,32 M, míg a polioliok kezdeti koncentrációja 0,01 M volt. A tömegspektrometriás mérésekhez a reakcióelegyből 10 µl térfogatot vettünk ki, és az izocianát csoportok elreagáltatása metanol feleslegben (1000 µl) történt.

4.1.3. Folyadékkromatográfiás és tömegspektrometriás vizsgálatok

A folyadékkromatográfiás vizsgálatokat egy WatersAlliance készüléken végeztük. A termosztálható Waters 2695 mintateret 5°C-ra állítottuk. Az elválasztáshoz egy AgilentZorbax SB-C18 típusú kolonnát használtunk, melynek hossza 75 mm, belső átmérője 4,6 mm és részecskemérete 3,5 µm. A kolonnatér hőmérséklete 40°C volt. A kromatogramokat Waters 2996 PDA detektorral rögzítettük 245 nm hullámhosszon. A diizocianátok és alkoholok között lejátszódó reakciók termékeinek vizsgálatához az alábbi kromatográfiás módszereket használtuk:

a) A 4,4'-MDI és 2,4-TDI bután-1-ol és bután-2-ol közötti reakciók során keletkezett elegyek komponensei elválasztásához eluensként acetonitril:víz 55:45 arányú keverékét áramoltattuk 1,0 ml/perc áramlási sebességgel.

b) A 4,4'-MDI és DEGME reakciója során az eluens acetonitril:víz 35:65 arányú keveréke, az áramlási sebesség pedig 1,0 ml/perc volt.

c) A 2,4-TDI és DEGME reakciója esetén az eluens acetonitril:víz 30:70 arányú keveréke volt, melyet szintén 1,0 ml/perc áramlási sebességgel áramoltattunk.

d) A 2,4-TDI izomereket a 2,4-TDI – DEGME reakcióelegyből szintén izokratikus módszerrel választottuk el, ahol az eluens acetonitril:víz 15:85 arányú keveréke, az áramlási sebesség pedig 1,0 ml/perc volt.

A HPLC-UV méréshez használt mintaoldatok az alábbiak szerint készültek: 10 µl reakcióelegy komponenseinek izocianát-csoportjait 1000 µl metanolban reagáltattuk el.

A tömegspektrometriás és tandem tömegspektrometriás vizsgálatokat egy MicroTOF-Q (BrukerDaltonics, Bremen, Németország) típusú QqTOF tömegspektrométeren végeztük, melyen az ionforrás cserélhető. A rögzített tömegspektrumok értékeléséhez a DataAnalysis 3.4 szoftvert használtuk.

A 4,4'-MDI és 2,4-TDI alkoholokkal történő reakciójának tömegspektrometriás és tandem MS vizsgálatához elektroporlasztásos ionforrást (ESI) csatlakoztattunk az MS készülékhez és pozitív ionmódban detektáltunk. Az ionforrásba egy fecskendő pumpával juttattuk a mintaoldatokat 3 µl/perc áramlási sebességgel. A porlasztási feszültség 4 kV, a nitrogén szárítógáz hőmérséklete 180°C volt.

Az ESI-MS méréshez használt mintaoldatok az alábbiak szerint készültek: a HPLC-UV méréshez készített mintaoldatból 5 μl térfogatot és 10 μl 20 mM koncentrációjú nátrium-klorid oldatot hígítottunk metanollal 1000 μl térfogatra. A NaCl-oldatra azért volt szükség, hogy az ionforrásban csak nátrium-ionnal képződjenek addukt ionok $[\text{M}+\text{Na}]^+$. A készülék kalibrálását az ESI ionforrásban képződött, ismert tömegű nátrium-trifluoracetát (NaTFA) klaszterek segítségével végeztük.

A 4,4'-MDI polioloikkal történő reakciójának követéséhez a MALDI-TOF tömegspektrometriás méréseket egy Bruker BIFLEX III™ repülési idő analizátorral felszerelt készülékkel végeztük. A pozitív töltésű ionokat reflektoron módban detektáltuk (20kV). A 337 nm hullámhosszúságú nitrogén lézer impulzus szélessége 3 ns (lézer energiája: $10^6 - 10^7 \text{ Wcm}^{-2}$) volt, melyet 4 Hz frekvenciával használtunk, hogy deszorbeáljuk a mintatartó lemezre cseppentett mintákat. Ezzel a lézerrel 300 lövést összegeztünk a tömegspektrumok felvételéhez. A MALDI-TOF készülék kalibrálását PEG ($M_n = 1450 \text{ g/mol}$ és $M_n = 4000 \text{ g/mol}$) standard anyagok segítségével végeztük. A rögzített tömegspektrumok értékeléséhez szintén a DataAnalysis 3.4 szoftvert használtuk.

A MALDI-TOF mérésekhez a reakcióelegyekből 100 μl -t vettünk ki, és az izocianát-csoportok elreagáltatása 600 μl MeOH:THF 2:1 arányú elegyének feleslegében történt (analit). Az így kapott elegyet használtuk fel a MALDI mintaelőkészítéshez. A mintaoldatokat a következőképpen készítettük el: mátrix anyagnak 2,5-dihidroxi-benzoésavat (DHB) oldottunk tetrahydrofuranban (THF) 20 mg/ml koncentrációban. Ionizáló ágensként nátrium-trifluoracetát (NaTFA) oldatot készítettünk 5 mg/ml koncentrációban, tetrahydrofuranban oldva. Ezeket az oldatokat mátrix:analit:ionizáló ágens = 10:2:1 térfogatarányban kevertük össze.

Végül ezekből a mintaoldatokból 0,5 µl térfogatot cseppentettünk fel a mintatartó lemezre és hagytuk levegőn megszáradni.

A tandem tömegspektrometriás mérésekhez a korábban ismertetett Bruker Daltonics gyártmányú MicroTOF-Q típusú QqTOF készüléket használtuk. Ehhez ESI ionforrást csatlakoztattunk és pozitív ionmódban detektáltunk. A korábbi beállításoktól csak annyiban térünk el, hogy a tandem tömegspektrometriás mérések során az ütközési gáz (N₂) ütközési energiáját 142 eV és 178 eV között változtattuk. Az MS/MS vizsgálathoz választott prekursor ion izolációs ablakát 4 m/z egységre választottuk. Az ESI-MS méréshez használt mintaoldatokhoz 10 µl reakcióelegyet 1000 µl metanollal elegyítettünk.

4.2. RUHANEMŰK VIZSGÁLATA DART-MS MÓDSZERREL

4.2.1. Felhasznált anyagok

Vizsgálataink során 15 db, a kereskedelemben kapható, különféle típusú, anyagú, színű és származási országú ruhadarabot elemeztünk. Ezeket a textil cikketeket 2015. január és 2015. október között vásárolták meg. A minták fő tulajdonságait az 1. táblázat foglalja össze. Ebben a táblázatban szerepel az általunk vizsgált ruhadarabok típusa, összetétele, színe és a származási helye.

1. táblázat Az általunk vizsgált ruhadarabok főbb tulajdonságai

No.	Típus	Anyagösszetétel	Szín	Származási ország
1	Pulóver	100 % poliészter	Szürke	Kína
2	Ing	80 % pamut, 20 % poliészter	Fekete	Kína
3	Zokni	100 % pamut	Fekete	Magyarország
4	Farmer	100 % pamut	Kék	Banglades
5	Póló	85 % poliészter, 15 % elasztán	Kék	Banglades
6	Ing	100 % pamut	Barna	Kína
7	Szoknya	50 % akril, 40 % pamut, 10 % elasztán	Fekete	Kína
8	Ing	100 % pamut	Fekete	Kína
9	Póló	95 % pamut, 5 % elasztán	Lila	Kína
10	Sapka	100 % akril	Szürke	Kína
11	Zokni	44 % poliamid, 39 % polipropilén, 11 % pamut, 4 % poliészter, 2 % elasztán	Kék	Kína
12	Zokni	90 % pamut, 5 % poliamid, 5 % elasztán	Fekete	Kína
13	Zokni	80 % pamut, 17 % poliamid, 3 % elasztán	Szürke	Magyarország
14	Zokni	100 % pamut	Kék	Kína
15	Ing	100 % pamut	Szürke	Kína

4.2.2. Tömegspektrometriás és tandem MS vizsgálatok

A ruhadarabok vizsgálatához DART-SVP (IonSense, Inc. Saugus, MA, USA) ionforrást csatlakoztattunk a korábban már említett Bruker Daltonics gyártmányú MicroTOF-Q típusú QqTOF-MS készülékhez, így mintaelőkészítésre nem volt szükség. Az ütközési gáz nitrogén gáz volt, az ütközési energiát 6-35 eV között változtattuk és az ütközési cellában $\sim 1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar nyomást alkalmaztunk. Az MS/MS vizsgálatához választott prekursor ion izolációs ablakát 4 m/z egységre választottuk. A nyílt mintatér hossza 2,5 cm volt, melynek körülbelül a közepébe, kézzel tartottuk a mintákat. A mérésekhez nagy tisztaságú (>99,999%) He 5.0 gázt használtunk, melynek hőmérséklete 350°C volt. A méréseket pozitív ionmódban végeztük. A spektrumokat 2 GHz frekvenciával rögzítettük.

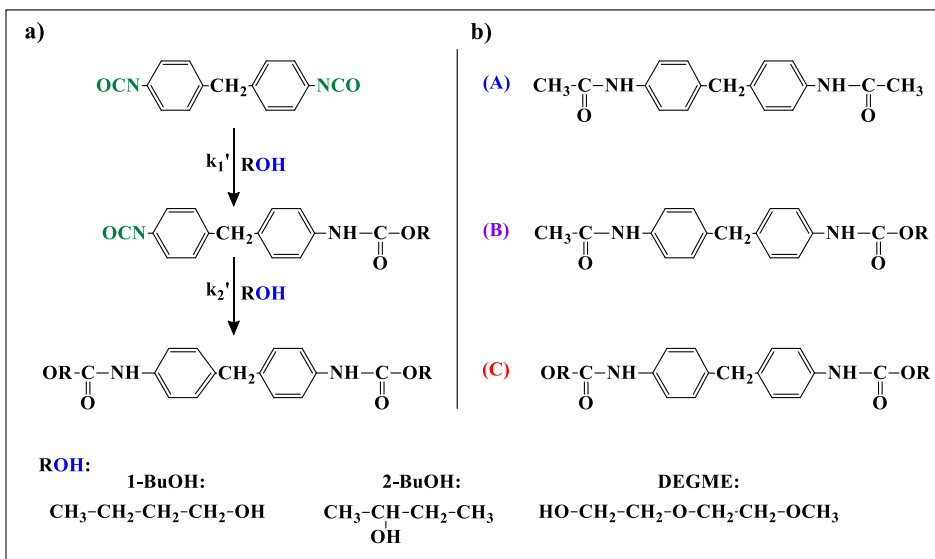
5. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

5.1. 4,4'-MDI ÉS 2,4-TDI REAKCIÓJA ALKOHOLOKKAL

Vizsgálataink során a 4,4'-metilén-difenil-diizocianátot (MDI) és 2,4-toluol-diizocianátot (TDI) reagáltattunk különböző alkoholokkal toluolban több hőmérsékleteken. Ezek az alkoholok a bután-1-ol, bután-2-ol, dietilén-glikol-monometil-éter (DEGME) voltak. A reaktánsok kezdeti koncentráció értékeit $[MDI]_0 = [TDI]_0 = 0,01 \text{ M}$ és $[ROH]_0 = 0,65 \text{ M}$ állítottuk be. A reakciósebességtől függően előre meghatározott időközönként mintákat vettünk a reakcióelegyből, majd a mintaoldatokban lévő reakciótermékek izocianát-csoportjait metanollal elreagáltattuk. Ezeket a komponenseket HPLC-UV és ESI-MS módszerek segítségével megvizsgáltuk.

5.1.1. 4,4'-MDI és az alkoholok között lejátszódó reakciók

A 4,4'-MDI alkoholokkal történő reakciója során lejátszódó lépéseket a 2/a ábra mutatja. Az itt látható komponensek voltak jelen a reakcióelegyekben. A 2/b ábrán a reakciótermékek szerkezetét láthatjuk, miután a reakcióban résztvevő, keletkező komponensek elreagáltak a metanollal. Ennek során az aktív izocianát-csoportokra 1-1 MeOH egység addicionálódik. Az itt látható vegyületek voltak jelen a mintaoldatokban, melyeket ESI-MS és HPLC-UV módszerekkel vizsgáltunk. Az A jelű a kiindulási vegyület, a B jelű az egyszerűen elreagált diizocianát, a C pedig a végterméket jelöli.



2. ábra A 4,4'-MDI és alkoholok (ROH) reakciója során lejátszódó lépések (a) és a reakcióban keletkező termékek szerkezete, miután elreagáltak a metanollal (b)

Az ESI-MS spektrumokban megjelent intenzitások, illetve a HPLC-UV mérések során kapott kromatogramokon található csúcs alatti területek segítségével megadhatjuk a reakcióelegy alkotóinak relatív koncentrációját. A 2/b ábrán látható komponensek móltört értékeit az 1 – 3. egyenletekkel írjuk le:

$$X_A = \frac{I_A}{I_A + I_B + I_C} \quad (1)$$

$$X_B = \frac{I_B}{I_A + I_B + I_C} \quad (2)$$

$$X_C = 1 - X_A - X_B \quad (3)$$

ahol az I_A , I_B és I_C jelölik HPLC-UV vizsgálat esetén a csúcsok alatti területeket, míg az ESI-MS csúcsok intenzitásának értékét a 2/b ábrán látható A, B és C vegyületek esetén. Fontos megjegyezni, hogy az

1 – 3. egyenletek feltételezik, hogy a komponensek válaszfaktora (detektálás hatékonysága) az A, B és C komponensekre azonos.

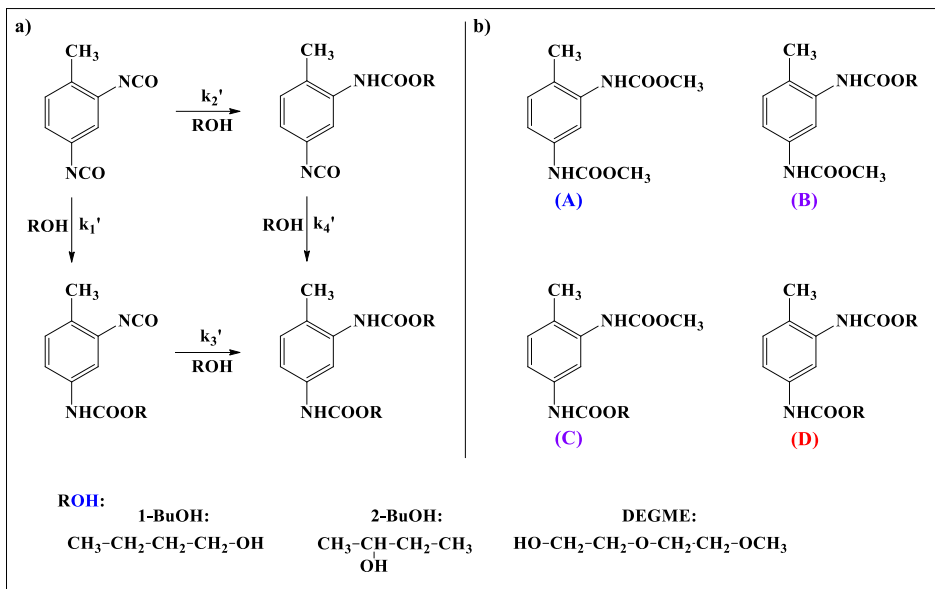
A fenti móltört értékek időbeli változása leírható az 4 – 6. képletek segítségével, ahol a k_1' és k_2' a pszeudo elsőrendű reakciók sebességi állandóit jelölik.

$$X_A(t) = e^{-2k_1't} \quad (4)$$

$$X_B(t) = \frac{2k_1'}{k_2' - 2k_1'} \left(e^{-2k_1't} - e^{-k_2't} \right) \quad (5)$$

$$X_C(t) = 1 - X_A(t) - X_B(t) \quad (6)$$

A 2,4-TDI alkoholokkal történő reakciója során lejátszódó lépéseket a 3. ábra mutatja. A 3/a ábrán láthatóak a reakcióelegyben található komponensek, míg a 3/b ábrán a reakciótermékek szerkezetét láthatjuk, miután az egyes komponensek elreagáltak a metanollal.



3. ábra A 2,4-TDI és alkoholok (ROH) reakciója során lejátszódó lépések (a) és a reakcióban keletkező termékek szerkezete, metanollal elreagáltatva (b)

Hasonlóan az előző példához, ahol 4,4'-MDI-t reagáltattunk alkohollal, a 2,4-TDI és alkoholok reakciója esetén is az ESI-MS spektrumokban látható intenzitások, illetve a HPLC-UV mérések során kapott kromatogramokon található csúcs alatti területek segítségével adtuk meg a reakcióelegy alkotóinak móltörtjét. A 3. ábrán látható komponensek móltört értékeit a 7 – 10. egyenletekkel írjuk le:

$$X_A = \frac{I_A}{I_A + I_B + I_C + I_D} \quad (7)$$

$$X_B = \frac{I_B}{I_A + I_B + I_C + I_D} \quad (8)$$

$$X_C = \frac{I_C}{I_A + I_B + I_C + I_D} \quad (9)$$

$$X_D = 1 - X_A - X_B - X_C \quad (10)$$

ahol az I_A , I_B , I_C és I_D jelölik HPLC-UV vizsgálat esetén a csúcs alatti területeket, míg az ESI-MS csúcsok intenzitásának értékeit a 3/b ábrán látható A, B, C és D vegyületek esetén.

A 3. ábrán látható komponensek koncentrációjának arányát, vagyis a termékek eloszlásának a reakcióidőtől való függését az 11 – 14. egyenletekkel adhatjuk meg.

$$X_A(t) = e^{-(k_1' + k_2')t} \quad (11)$$

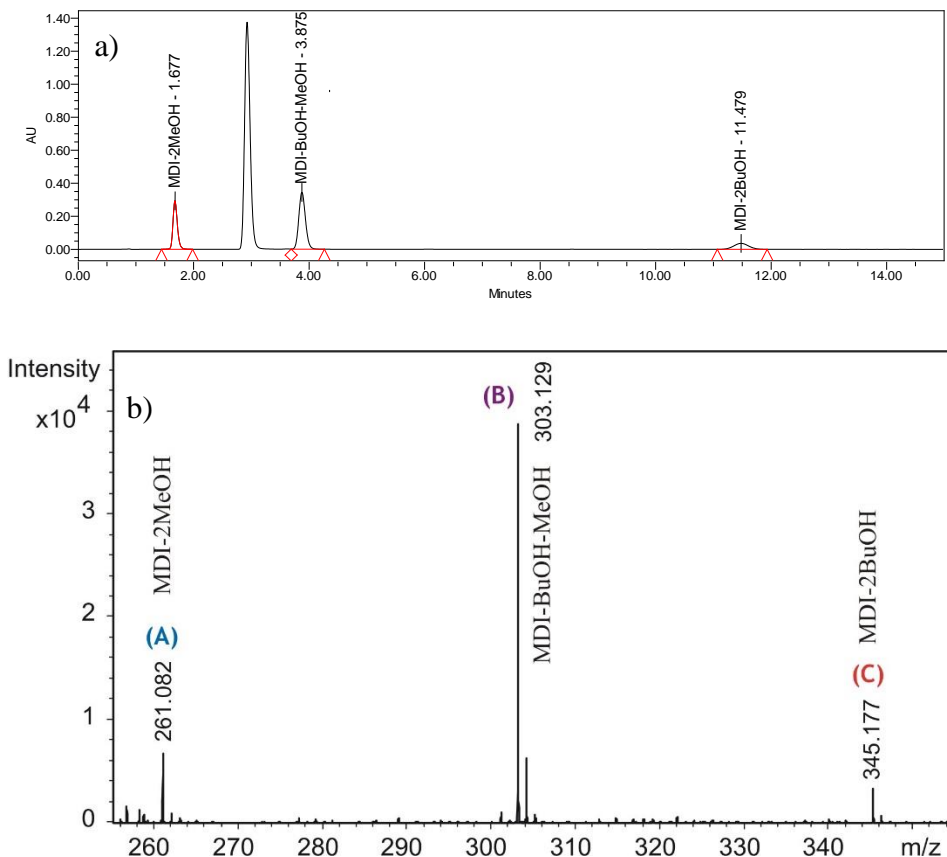
$$X_B(t) = \frac{k_1'}{k_3' - k_1' - k_2'} \left[e^{-(k_1' + k_2')t} - e^{-k_3't} \right] \quad (12)$$

$$X_C(t) = \frac{k_2'}{k_4' - k_1' - k_2'} \left[e^{-(k_1' + k_2')t} - e^{-k_4't} \right] \quad (13)$$

$$X_D(t) = 1 - X_A(t) - X_B(t) - X_C(t) \quad (14)$$

A 4 – 6. és 11 – 14. egyenletekben található k értékeket a mérési adatokra történő illesztéssel határoztuk meg. Ehhez egy paraméterbecslő szoftvert használtunk, mely a Gauss-Newton-Marquardt eljárást alkalmazza. [119]

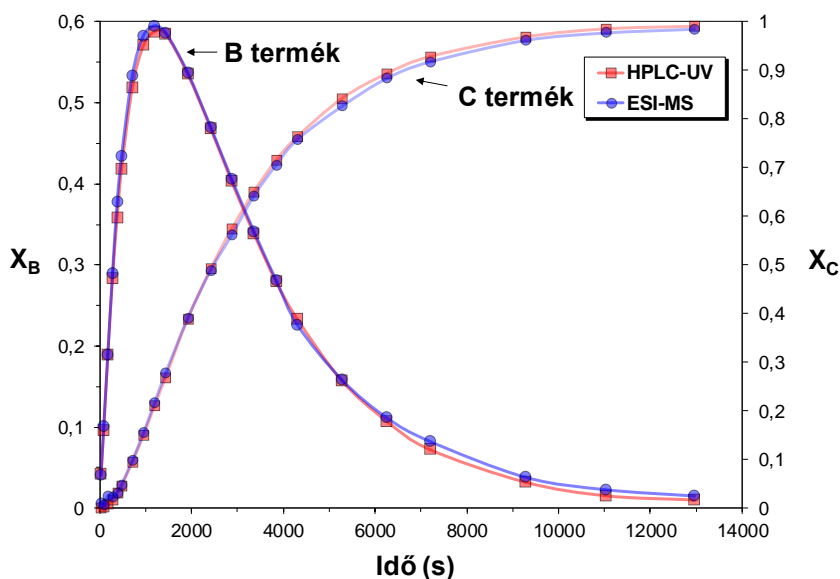
A 4. ábra a 4,4'-MDI és bután-1-ol 55°C-on lejátszódó reakciójának elegyéből 12 perc után vett mintaoldat HPLC-UV kromatogramját (a) és ESI-MS spektrumát (b) mutatja.



4. ábra A 4,4'-MDI és bután-1-ol 55°C-on lejátszódó reakció 12 perc után vett mintaoldatának HPLC-UV kromatogramja (a) és ESI-MS spektruma (b)

A kromatogramon láthatjuk, hogy a vizsgálat során négy komponens eluálódott. Legkisebb retenciós időnél, 1,68 percnél a kiindulási anyag, MDI + 2MeOH, 3,88 percnél a közttermék, MDI + BuOH + MeOH, míg a legnagyobb retenciós idő a MDI + 2BuOH szerkezetű végtermékre jellemző. A reakcióközeg, vagyis a toluol ~3 perc retenciós időnél ad jelet. A tömegspektrumban három csúcs látható, mely az ABC komponensek jelenlétét mutatja a mintaoldatban.

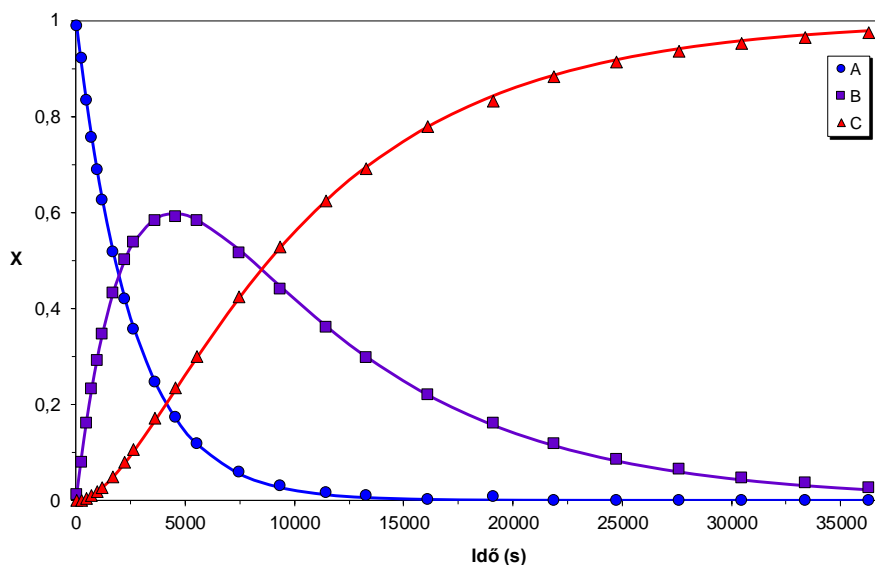
Az 1 – 3. egyenletek valóságának feltétele, hogy az összes komponens esetében nagyon hasonló legyen a moláris abszorpciós koefficiens (ϵ) értéke, illetve az ESI ionforrásban azonos ionizációs hatásfokkal kell rendelkezzenek. Ezeknek a feltételeknek a három komponens megfelelhet, ugyanis mindhárom vegyület uretánkötést tartalmaz, vagyis szerkezetük nagyon hasonló. Ezek bizonyítására a három komponens intenzitásának összegét ábrázoltuk és nem tapasztaltunk szignifikáns változást az idő függvényében. Ez azt jelenti, hogy a három komponens moláris abszorpciós koefficiensének értéke közel azonos ($\epsilon_A \approx \epsilon_B \approx \epsilon_C$). Emellett mindkét technika, az ESI-MS és HPLC-UV eredményei alapján külön-külön meghatároztuk a reakciótermékek eloszlását. Az 5. ábrán láthatjuk, ahogy a 4,4'-MDI – bután-1-ol reakcióban képződő B és C komponensek móltört értékei hogyan változnak a reakcióidő függvényében. A kék körökkel jelölt pontok az ESI-MS, a piros négyzettel jelölt pontok a HPLC-UV mérési adatok, a görbét pedig az 1 – 3. egyenletek alapján illesztettük. Ezen az ábrán jól látható, hogy az illesztés és a mért eredmények kiváló egyezést mutatnak.



5. ábra MDI és bután-1-ol reakciója során ESI-MS és HPLC-UV mért eredményei alapján számolt móltörtök értéke és a vetített görbék az idő függvényében

Megfigyeltük, hogy a HPLC-UV és ESI-MS adatokból számolt móltört értékek jó egyezése mind a három 4,4'-MDI - alkohol reakció esetén érvényes. A többi görbe lefutása is nagyon hasonló.

A 2/a ábrán látható egymást követő lépések kinetikájának érvényességét a következőképpen igazoltuk: az 4–6. egyenletek segítségével meghatároztuk a k_1' és k_2' sebességi állandók értékét illesztéssel. A 6. ábrán a 4,4'-MDI – bután-2-ol 45°C-on végzett reakciója során a HPLC-UV mérési eredmények alapján számolt móltört értékeket ábrázoltuk a reakcióidő függvényében. A görbék illesztése során $k_1' = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ és $k_2' = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ értékeket kaptunk.



6. ábra MDI és bután-2-ol reakciója során HPLC-UV mérési eredményei alapján számolt móltörtek értékek és az illesztett görbék az idő függvényében

Ahogy az látható a 6. ábrán, a kísérletileg meghatározott móltört értékek a reakcióidő függvényében ábrázolva jól leírható a 4 – 6. egyenletekkel. Az általunk vizsgált 4,4'-MDI - alkohol reakciók esetében az összes kinetikai görbe megfelelően leírható a 4 – 6. egyenletekkel. Emellett a HPLC-UV eredmények alapján meghatározott k_1' és k_2' sebességi állandók értékei közel esnek az ESI-MS mérések eredményeihez. A kapott eredmények alapján a k_2' értékei nagyjából 1,5-szer kisebb, mint a k_1' értéke. Ez a megállapítás az összes általunk vizsgált 4,4'-MDI - alkohol reakcióra igaz, ugyanis a k_1'/k_2' aránya 55°C-on a bután-1-ollal reagálva 1,53, bután-2-ollal reagálva 1,69 míg DEGME reakciójával 1,58. Az, hogy a k_2' értéke minden esetben kisebb, mint a k_1' értéke azt jelenti, hogy a második izocianát csoport reakciója a hidroxil-csoporttal lassabb, miután az első izocianát csoport elreagált. Azt vártuk,

hogy az első izocianát csoport reaktivitása és az első izocianát-csoport elreagálása után visszamaradt izocianát-csoport reaktivitása megegyezik. Hiszen a reakcióban képződő uretán csoportnak nincs várt hatása a visszamaradt izocianát-csoportra, mivel az aromás gyűrűket a metilén-csoport elválasztja egymástól. Korábban a 4,4'-MDI és alkoholok reakciójának vizsgálata során ellentmondásos eredményeket kaptak. Egyes tanulmányok $k_1'/k_2' \approx 1$ értékeket tapasztaltak [19, 20], melyek az elméleti közelítést támasztják alá. Mások [42, 43] $k_1'/k_2' \approx 1,5$ értékeket publikáltak, melyek összhangban vannak a jelenlegi eredményeinkkel. Esetünkben ez az egynél nagyobb arány, $k_1'/k_2' \approx 1,5$ a moláris abszorpció és az ionizációs hatásfok feltételezéséből adódhatna, ezek érvényességét azonban kísérletileg ellenőriztük. Egy másik lehetséges magyarázat lehetne erre az eltérésre a 4,4'-MDI - alkohol rendszerekben lejátszódó mellékreakciók. [1] Azonban a reakciótermékeket HPLC-UV és ESI-MS módszerrel vizsgálva sem találtunk számottevő bizonyítékot ezek lejátszódására az általunk alkalmazott reakciókörülmények között. Kinetikai vizsgálataink alapján megállapíthatjuk, hogy a 4,4'-MDI bután-2-ollal megközelítőleg háromszor, míg DEGME-vel nagyjából tizenháromszor lassabban reagál, mint bután-1-ollal. Ez a különbség a bután-1-ol és a bután-2-ol reaktivitása között összhangban áll egy korábbi megfigyeléssel. [21]

A k_1' és k_2' látszólagos sebességi állandók, és a látszólagos aktiválási energia hőmérsékletfüggését szintén meghatároztuk mindkét módszer segítségével. A látszólagos aktiválási energia értékeket az 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat 4,4'-MDI-alkohol rendszerek becsült látszólagos aktiválási energia értékei HPLC-UV és ESI-MS módszerrel mért adatok alapján

Alkohol	HPLC-UV		ESI-MS	
	$E_{a,1}$ (kJ/mol)	$E_{a,2}$ (kJ/mol)	$E_{a,1}$ (kJ/mol)	$E_{a,2}$ (kJ/mol)
Bután-1-ol	20,5±2,8	23,3±1,7	20,7±3,0	23,5±0,82
Bután-2-ol	25,4±1,0	26,0±0,1	23,5±3,5	23,6±1,4
DEGME	33,1±0,8	36,5±1,9	34,2±2,3	35,2±1,5

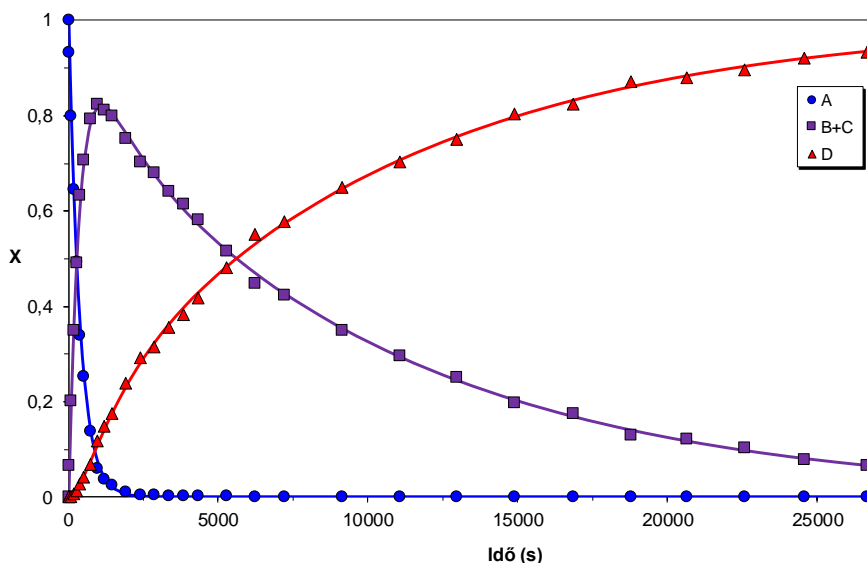
Ahogy azt az 2. táblázatban is láthatjuk, a HPLC-UV módszerrel kapott adatok alapján számolt látszólagos aktiválási energia értékek jó egyezést mutatnak azokkal, melyeket az ESI-MS mérések alapján határoztunk meg. Ezt a hasonlóságot vártuk, miután a két mérési módszer segítségével kapott móltört értékek gyakorlatilag megegyeztek, ahogy azt az 5. ábrán is láthatjuk. Ugyanakkor a második izocianát-csoport reakciói esetén magasabb látszólagos aktiválási energia értékeket kaptunk, melyek a 4,4'-MDI különböző alkoholokkal történő reakciói során az alábbi sorrendben növekednek: bután-1-ol < bután-2-ol < DEGME. A 4,4'-MDI és bután-1-ol reakciójához szükséges látszólagos aktiválási energia értéke 20 kJ/mol értéknek adódott, mely közel esik az irodalomban talált 17 kJ/mol [19] illetve 13 kJ/mol [20] értékekhez.

5.1.2. 2,4-TDI és különböző alkoholok között lejátszódó reakciók

A 2,4-TDI különböző alkoholokkal történő reakciója során ugyanazokkal a kezdeti koncentráció értékekkel dolgoztunk, mint a 4,4'-MDI - alkohol rendszerek esetében, vagyis $[TDI]_0 = 0,01$ M és $[ROH]_0 = 0,65$ M. Ez lehetővé teszi az izocianát-csoportok reaktivitásának összehasonlítását a különböző alkoholokkal szemben. A 2,4-TDI - alkohol

reakciók kinetikai leírása bonyolultabb a 4,4'-MDI reakcióihoz képest, mivel a 2,4-TDI esetén a két izocianát csoport reaktivitása eltérő. Az irodalomban annak érdekében, hogy a kinetikai sémát egyszerűsítsék, a két izocianát-csoport reakcióképességét gyakran azonosnak tekintik. Azonban manapság egyre gyakrabban veszik figyelembe a két csoport eltérő reaktivitását. [1, 2]

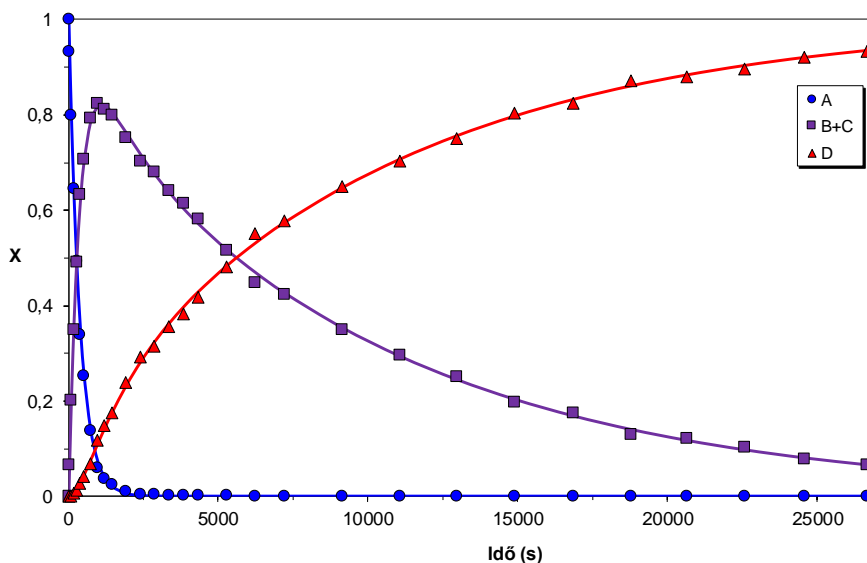
A 4,4'-MDI rendszerekhez hasonlóan feltételeztük, hogy a 7 – 10. egyenletek segítségével leírt 4 komponens esetében nagyon hasonló a moláris abszorpciós koefficiens ($\epsilon_A \approx \epsilon_B \approx \epsilon_C \approx \epsilon_D$) illetve azonos az ESI ionforrásban tapasztalható ionizációs határfok értéke. Ezeket a feltételezéseket a HPLC-UV és ESI-MS mérések eredményei is alátámasztják. Ezt a 7. ábrán is láthatjuk, amikor a 2,4-TDI és bután-1-ol 55°C-on történő reakciójának előrehaladását tanulmányozva, a termékek eloszlását ábrázoljuk a reakcióidő függvényében. A pontok jelölik az ESI-MS mérések során kapott móltört értékeket, míg az illesztett görbéket a 11 – 14. egyenletek segítségével számítottuk. A görbék illesztése során $k_1' = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_2' = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_3' = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ és $k_4' = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pszeudo elsőrendű sebességi állandókat kaptunk.



7. ábra 2,4-TDI és bután-1-ol reakciótermékek eloszlása a reakcióidő függvényében, 55°C-on

Azonban meg kell jegyezni, hogy a B és C vegyületek esetében csak azok moláris frakcióinak összege határozható meg tömegspektrometriás módszerrel, mivel a B és C vegyületek összegképlete megegyezik, így a pontos tömegük is azonos. Mivel a B és C vegyületek HPLC-vel történő elválasztására tett próbálkozásaink sikertelenek voltak, így a 2,4-TDI - bután-1-ol és 2,4-TDI - bután-2-ol reakciók tanulmányozása során a B és C komponensek koeluálódtek az általunk használt HPLC-s körülmények között. Sikertelen azonban izokratikus módszerrel elválasztanunk a 2,4-TDI és DEGME reakciója során képződő B és C komponenseket. Az alkalmazott izokratikus módszerekkel biztosítottuk, hogy a különböző komponensek mindig ugyanabban az oldószer közegben jutottak be a detektorba. Ezáltal elkerülhettük az oldószer összetételéből adódó moláris abszorpciós koefficiensváltozást (szolvatokróm hatás). A 8. ábra mutatja a 2,4-TDI és DEGME 75°C-on lejátszódó reakciójának termék eloszlását. A

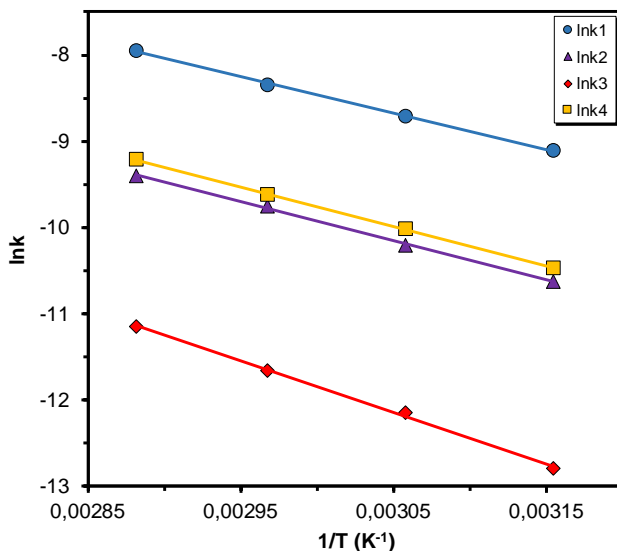
pontok a HPLC-UV módszerrel meghatározott móltörtek értékét jelölik mind a négy komponens esetén, az illesztett görbét pedig a 11 – 14. egyenletek segítségével számoltuk. A számított görbék esetén az illesztett paraméterek értékei: $k_1' = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_2' = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_3' = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ és $k_4' = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.



8. ábra 2,4-TDI és DEGME reakciótermékek eloszlása a reakcióidő függvényében, 75°C-on

Ahogy az a 7. és 8. ábrákon látható, a 11 – 14. egyenletek jól leírják az általunk vizsgált 2,4-TDI és alkoholok közötti reakcióinak kinetikáját. Továbbá, azokban az esetekben, amikor a B és C komponenseket a kromatográfias rendszerben nem sikerült elválasztani, a megfelelő sebességi állandókat mégis volt lehetőségünk meghatározni. A k_1' , k_2' , k_3' , és k_4' pszeudo elsőrendű sebességi állandók hőmérsékletfüggését leírhatjuk az Arrhenius egyenlet segítségével és annak grafikus ábrázolásával. Vagyis az $\ln k$ értékeket az $1/T$ értékek függvényében

ábrázolva meghatározhatjuk a megfelelő látszólagos aktiválási energia értékeket. A 2,4-TDI és DEGME reakciójának Arrhenius görbéit a 9. ábra szemlélteti.



9. ábra 2,4-TDI és DEGME reakciójának HPLC-UV eredményeiből meghatározott Arrhenius görbéi

Ezen az ábrán a HPLC-UV eredmények alapján meghatározott $\ln k$ értékeket ábrázoltuk az $1/T$ értékek függvényében. A kísérletileg meghatározott látszólagos aktiválási energia értékeket a 3. táblázat foglalja össze. Ez a táblázat tartalmazza a 2,4-TDI mindhárom alkohollal lejátszódó reakciójából számított értékeket.

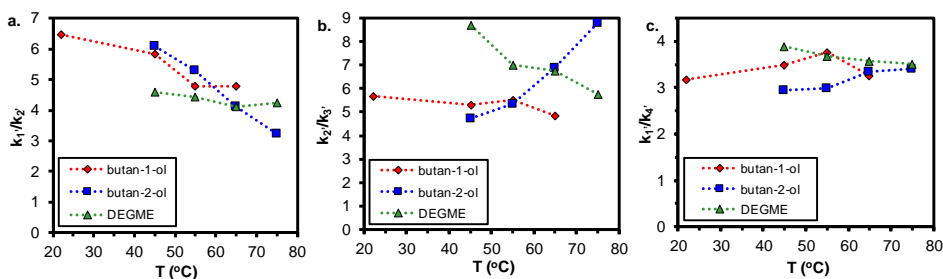
3. táblázat 2,4-TDI-alkohol rendszerek becsült látszólagos aktiválási energia értékei HPLC-UV és ESI-MS módszerrel mért adatok alapján

HPLC-UV				
Alkohol	$E_{a,1}$ (kJ/mol)	$E_{a,2}$ (kJ/mol)	$E_{a,3}$ (kJ/mol)	$E_{a,4}$ (kJ/mol)
Bután-1-ol	$16,8 \pm 1,1$	$25,0 \pm 2,3$	$28,1 \pm 0,9$	$15,4 \pm 2,1$
Bután-2-ol	$23,6 \pm 2,0$	$43,5 \pm 1,5$	$24,2 \pm 2,2$	$18,5 \pm 3,2$
DEGME	$35,2 \pm 0,6$	$38,2 \pm 0,8$	$49,6 \pm 2,1$	$38,6 \pm 0,5$
ESI-MS				
Alkohol	$E_{a,1}$ (kJ/mol)	$E_{a,2}$ (kJ/mol)	$E_{a,3}$ (kJ/mol)	$E_{a,4}$ (kJ/mol)
Bután-1-ol	$17,7 \pm 1,3$	$28,4 \pm 1,3$	$29,4 \pm 1,2$	$14,5 \pm 5,3$
Bután-2-ol	$28,0 \pm 3,5$	$34,5 \pm 3,8$	$26,3 \pm 3,1$	$19,1 \pm 8,3$
DEGME	$30,6 \pm 3,7$	$46,9 \pm 7,5$	$44,6 \pm 7,5$	*

* *A hosszú reakcióidő és a relatív nagy szórás miatt a k_4' és $E_{a,4}$ értékeket nem lehetett pontosan meghatározni ESI-MS technikával.*

Ahogy azt a 3. táblázatból kiolvashatjuk, a HPLC-UV módszer segítségével meghatározott látszólagos aktiválási energia értékek közel megegyeznek az ESI-MS módszerrel meghatározott eredményekhez. Ezenkívül a para-helyzetben lévő izocianát-csoport rendelkezik a legkisebb E_a értékkel, míg az orto-helyzetben elhelyezkedő izocianát-csoport reakciójához magasabb aktiválási energia tartozik mind a három alkohol esetében. Ezek az eredmények összhangban állnak azzal a megfigyeléssel, hogy a kiindulási anyag, a 2,4-TDI koncentrációja illetve móltört értéke a reakció lejátszódása során gyorsan csökken. A k_1' , k_2' , k_3' , és k_4' sebességi állandók értékéből és a hőmérsékletfüggésükből következtethetünk a különböző helyzetekben lévő izocianát-csoportok relatív reaktivására. A para-helyzetben kapcsolódó csoport reakcióképességét a k_1'/k_2' arány adja meg. A k_2'/k_3' arány jellemzi, hogy

hogyan módosul az orto-helyzetű csoport reaktivitása, miután a para-helyzetben lévő csoport már elreagált. Ha az orto-helyzetű csoport már elreagált, vagyis a karbamátképződési lépés után a para-izocianát-csoport relatív reaktivitásáról a k_1'/k_4' arány ad információt. Az általunk tanulmányozott reakciókörülmények között a 2,4-TDI izocianát-csoportjainak reaktivitásának hőmérsékletfüggését a 10. ábra szemlélteti. Ebben az esetben k_1'/k_2' (a), k_2'/k_3' (b) és k_1'/k_4' (c) arányokat ábrázoltuk a hőmérséklet függvényében.

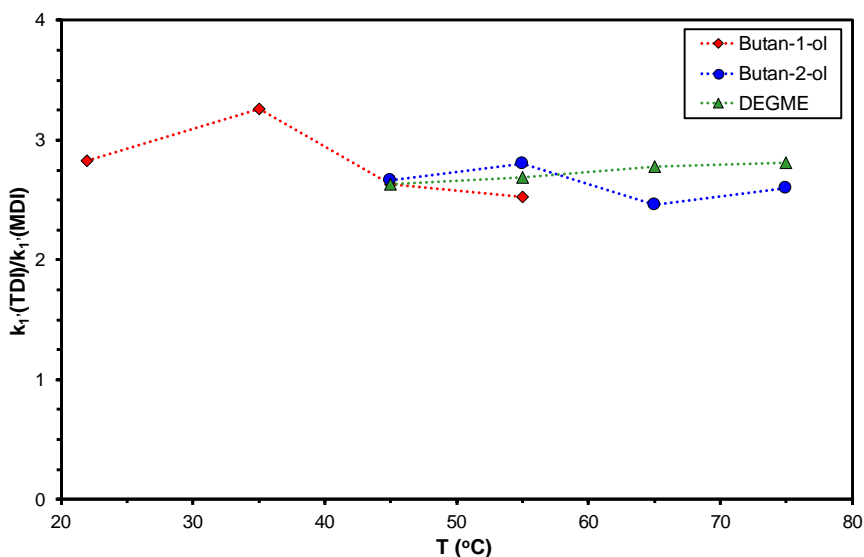


10. ábra A 2,4-TDI izocianát-csoportjainak reaktivitásának hőmérsékletfüggése

A 10/a ábrán láthatjuk, hogy a 2,4-TDI és DEGME között lejátszódó reakció esetén a para-helyzetben található izocianát-csoport körülbelül négyszer reaktívabb, mint az orto-izocianát-csoport. Azt is leolvashatjuk, hogy a két csoport reaktivitásának aránya közel független a hőmérséklettől. Továbbá 1-butanollal és 2-butanollal reagáltatva a reaktivitási arányok csekély hőmérsékletfüggést mutatnak. Ezek az arányok kb. 6 és 3 között változnak a vizsgált 22°C és 75°C közötti tartományban. A 10/b ábra alapján megfigyelhetjük, hogy az orto-helyzetben lévő izocianát-csoport reaktivitása jelentősen csökken, miután a para-izocianát-csoport elreagált (negatív szubsztitúciós effektus). A

k_2'/k_3' arány 2,4-TDI és bután-1-ol reakciója esetén 5-6 volt, a hőmérséklettől függetlenül. A 2,4-TDI és bután-2-ol illetve a 2,4-TDI és DEGME reakciók során ezek az arányok mérsékelt hőmérsékletfüggést mutatnak. Értékük 2,4-TDI - bután-2-ol rendszer esetén 5-9, míg 2,4-TDI – DEGME rendszer esetén 9-6 között változik. A 10/c ábra alapján elmondhatjuk, hogy miután az orto-izocianát-csoport elreagál, a para-helyzetben kapcsolódó izocianát-csoport reaktivitása csökken. Úgy, mint az előző esetnél (10/b. ábra), amikor a para-izocianát-csoport reagált hamarabb, csak itt a reakcióképesség csökkenése kisebb. Mindhárom reakció esetén elmondhatjuk, hogy a k_1'/k_4' arányok nem mutatnak egyértelmű különbséget a hőmérséklet változásának függvényében, mindegyik érték 3 és 4 között adódott. A vizsgálatok során tapasztalt eredmények, miszerint a para-izocianát-csoport reaktivitása nagyobb, mint az orto-izocianát-csoport reaktivitása, illetve hogy a karbamátképződés után másodikként reagáló izocianát-csoport reakcióképessége csökken, korábbi irodalmi tapasztalatokat támasztanak alá. [10, 14, 29] Ezeket a megfigyeléseket a következőképpen magyarázhatjuk: a metil-csoport elektron küldő és sztérikus hatása az orto-helyzetben hatékonyabban dezaktiválja az izocianát-csoportot, mint para-helyzetben. Emellett, ha az egyik izocianát-csoportot karbamát-csoporttal helyettesítünk, az csökkenti a másik izocianát-csoport reaktivitását, ugyanis a karbamát-csoport kevésbé elektron akceptor szubsztituens, mint az izocianát-csoport. Ezért az izocianát-csoport kevésbé lesz reaktív a nukleofil addíciós reakciókban.

A 11. ábrán a $k_1'(TDI)/k_1'(MDI)$ arányait ábrázoltuk a reakció hőmérsékletének függvényében, ahol $k_1'(TDI)$ és $k_1'(MDI)$ értékei a megfelelő vegyületek első izocianát-csoportjainak átalakulására jellemző sebességi állandókat jelölik.



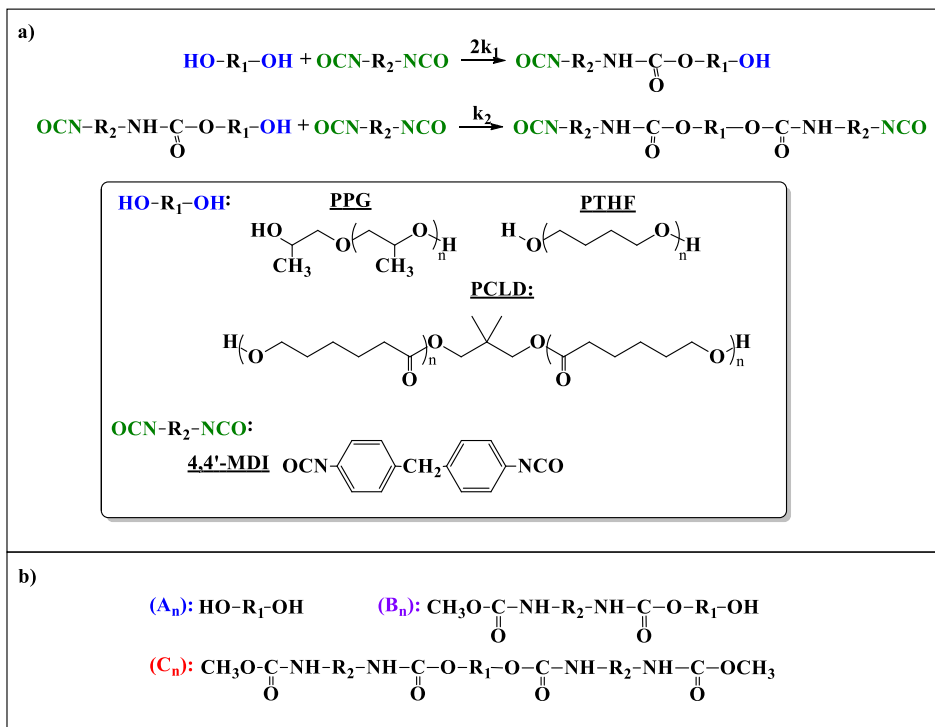
11. ábra $k_1'(TDI) / k_1'(MDI)$ arányának változása a reakció hőmérsékletének függvényében

Az azonos körülmények között elvégzett kinetikai vizsgálataink alapján a következő megállapításokat tehetjük. A 11. ábráról leolvashatjuk, hogy 2,4-TDI esetében az első izocianát-csoport, vagyis a para-izocianát-csoport az alkalmazott reakcióhőmérséklettől és az alkoholtól függően 2,5-3,3-szor reaktívabb, mint a 4,4'-MDI esetén. Ezt a megfigyelést az orto-izocianát-csoport elektronvonzó hatásával magyarázhatjuk, melynek során a para-izocianát-csoport elektrofil jellege megnő, így az alkoholokkal szembeni reaktivitása is. A 4,4'-MDI szerkezetében azonban a két izocianát-csoport kevésbé befolyásolja egymás reakcióképességét, mely az aromás elektronrendszerek jó elkülönülésének köszönhető. A 2,4-TDI első izocianát-csoportjának elreagálása után a második izocianát szubsztituens a k_1'/k_3' arány alapján 20-30-szor lassabban reagál. Továbbá mindkét izocianát-származék alkohollal szembeni reaktivitása a következő sorrendben csökken:

bután-1-ol > bután-2-ol > DEGME. Ezt a megfigyelést az alkoholok nukleofilitásának csökkenésével magyarázhatjuk, ugyanis a primer alkoholhoz képest a szekunder alkohol kevésbé nukleofil jellegű, míg a DEGME elektronvonzó étercsoportjai tovább csökkentik a hidroxil-csoport nukleofilitását.

5.2. 4,4'-MDI ÉS KÜLÖNBÖZŐ POLIMER-DIOLOK REAKCIÓJA

Vizsgálataink során a 4,4'-MDI-t nagy moláris feleslegben reagáltattuk különböző polimer-diolokkal toluolban 80°C-on. Ezek a polimerek a polipropilén-glikol (PPG, $M_n = 2000$ g/mol), politetrahydrofuran (PTHF, $M_n = 1000$ g/mol) és a polikaprolakton-diol (PCLD, $M_n = 2000$ g/mol) voltak. A 4,4'-MDI és diolok, mint a PPG, PTHF és PCLD reakciójának lépéseit, illetve a metanollal történő elreagáltatás után keletkező reakciótermékeket a 12. ábrán láthatjuk. Az A_n jelű sorozat a kiindulási anyagot, a B_n jelű sorozat az egyszeresen elreagált diizocianát sorozatot, míg a C_n a végtermék sorozatot jelöli.



12. ábra A 4,4'-MDI és a polimer-diolok (PPG, PCDL, PTHF) reakciójának lépései, a kiindulási anyagok szerkezete (a) és a reakcióban keletkező termékek szerkezete, miután elreagáltak a metanollal (b)

A metanollal elreagáltatott mintaoldatokat MALDI-MS módszerrel vizsgáltuk. A tömegspektrumokban megjelenő sorozatok (A_n, B_n és C_n) tagjai intenzitásának összegéből kiszámolhatjuk a megfelelő moláris frakciók mennyiségét, melyet a 15 – 17. egyenletek írnak le.

$$F_{A_n} = \frac{I_{A_n}}{I_{A_n} + I_{B_n} + I_{C_n}} \quad (15)$$

$$F_{B_n} = \frac{I_{B_n}}{I_{A_n} + I_{B_n} + I_{C_n}} \quad (16)$$

$$F_{C_n} = 1 - F_{A_n} - F_{B_n} \quad (17)$$

ahol I_A , I_B és I_C a MALDI-TOF tömegspektrumokban kapott A_n , B_n és C_n sorozatok intenzitásának összegét jelölik.

Ha feltételezzük, hogy a MALDI-MS intenzitások és a megfelelő sorozatok koncentrációja között lineáris az összefüggés, akkor a 18 – 20. egyenleteket írhatjuk fel.

$$I_{A_n} = f_A[A_n] \quad (18)$$

$$I_{B_n} = f_B[B_n] \quad (19)$$

$$I_{C_n} = f_C[C_n] \quad (20)$$

ahol f_A , f_B és f_C az A_n , B_n és C_n sorozatok MALDI-TOF válaszfaktorai.

A 18 – 20. egyenletek felhasználásával az A_n , B_n és C_n sorozatok móltörtjeit (X_A , X_B és X_C) a 21 – 23. egyenletekkel adjuk meg.

$$X_{A_n} = \frac{I_{A_n}}{I_{A_n} + (f_A/f_B)I_{B_n} + (f_A/f_C)I_{C_n}} \quad (21)$$

$$X_{B_n} = \frac{(f_A/f_B)I_{B_n}}{I_{A_n} + (f_A/f_B)I_{B_n} + (f_A/f_C)I_{C_n}} \quad (22)$$

$$X_{C_n} = 1 - X_{A_n} - X_{B_n} \quad (23)$$

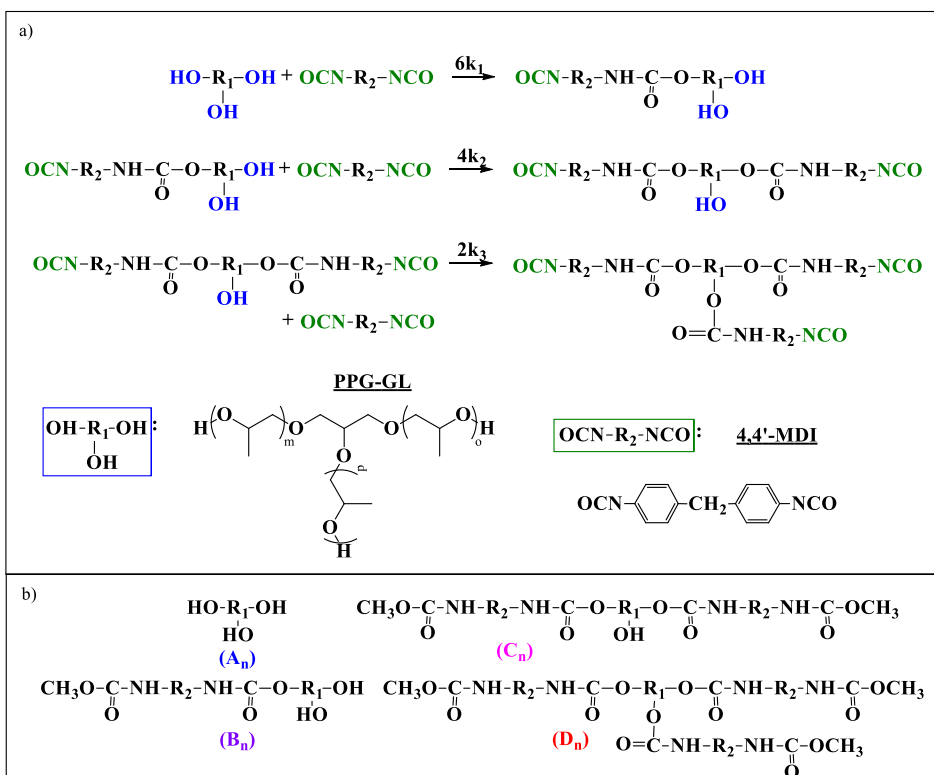
A 12. ábrán bemutatott reakciók alapján feltételeztük, hogy a pszeudo elsőrendű sebesség függ a diol típusától. Emellett feltételeztük, hogy minden izocianát-csoport és minden hidroxil-csoportok azonos reaktivitást mutat a 4,4'-MDI és a diolok szimmetrikus szerkezetének köszönhetően. Az oligomer sorozatok frakcióinak időbeli változását leírhatjuk a 24 – 26 egyenletekkel, ahol k_1 és k_2 a pszeudo elsőrendű sebességi állandók.

$$X_{A_n}(t) = e^{-4k_1 t} \quad (24)$$

$$X_{B_n}(t) = \frac{4k_1}{2k_2 - 4k_1} (e^{-4k_1 t} - e^{-2k_2 t}) \quad (25)$$

$$X_{C_n}(t) = 1 - X_{A_n}(t) - X_{B_n}(t) \quad (26)$$

A 13. ábrán láthatjuk a 4,4'-MDI és triol-polimer (esetünkben PPG_GL polipropilén glikol glicerol triéter) reakciójának lépéseit, illetve az elegy metanollal történő elreagáltatása során keletkező reakciótermékek szerkezetét. Az A_n jelű sorozat a kiindulási anyag, a B_n sorozat esetén egy izocianát-csoport, a C_n sorozatra kettő, míg a D_n sorozatra három izocianát-csoport addicionálódik.



13. ábra A 4,4'-MDI és a polimer-triol (PPG_GL) reakciójának lépései, a kiindulási anyagok szerkezete (a) és a reakcióban keletkező termékek szerkezete, miután elreagáltak a metanollal (b)

A 4,4'-MDI – polimer-diol reakciókhoz hasonlóan, a MALDI-TOF MS intenzitásokat összegezve a megfelelő oligomer sorozatok (13. ábrán A_n , B_n , C_n és D_n jelölt sorozatok) intenzitás tört értékeit számolhatjuk ki. Feltételezve, hogy a megfelelő oligomer sorozatok koncentrációja és a tömegspektrumokról leolvasott intenzitás értékek között lineáris az összefüggés a 27 – 30. egyenletek alapján megadhatjuk a móltörtök értékét is.

$$X_{A_n} = \frac{I_{A_n}}{I_{A_n} + (f_A/f_B)I_{B_n} + (f_A/f_C)I_{C_n} + (f_A/f_D)I_{D_n}} \quad (27)$$

$$X_{B_n} = \frac{(f_A/f_B)I_{B_n}}{I_{A_n} + (f_A/f_B)I_{B_n} + (f_A/f_C)I_{C_n} + (f_A/f_D)I_{D_n}} \quad (28)$$

$$X_{C_n} = \frac{(f_A/f_C)I_{C_n}}{I_{A_n} + (f_A/f_B)I_{B_n} + (f_A/f_C)I_{C_n} + (f_A/f_D)I_{D_n}} \quad (29)$$

$$X_{D_n} = 1 - X_{A_n} - X_{B_n} - X_{C_n} \quad (30)$$

ahol f_A , f_B , f_C és f_D az A_n , B_n , C_n és D_n sorozatok MALDI-TOF válaszfaktorai.

Feltételezve, hogy a pszeudo elsőrendű sebességi állandó függ a triol polimer típusától és az izocianát-csoportok illetve hidroxil-csoportok mindegyike azonos reaktivitású, az oligomer sorozatok frakciójának időbeli változását a 31 – 34. egyenletekkel adhatjuk meg, ahol k_1 , k_2 és k_3 a pszeudo elsőrendű sebességi állandók.

$$X_{A_n}(t) = e^{-6k_1t} \quad (31)$$

$$X_{B_n}(t) = \frac{6k_1}{4k_2 - 6k_1} (e^{-6k_1t} - e^{-4k_2t}) \quad (32)$$

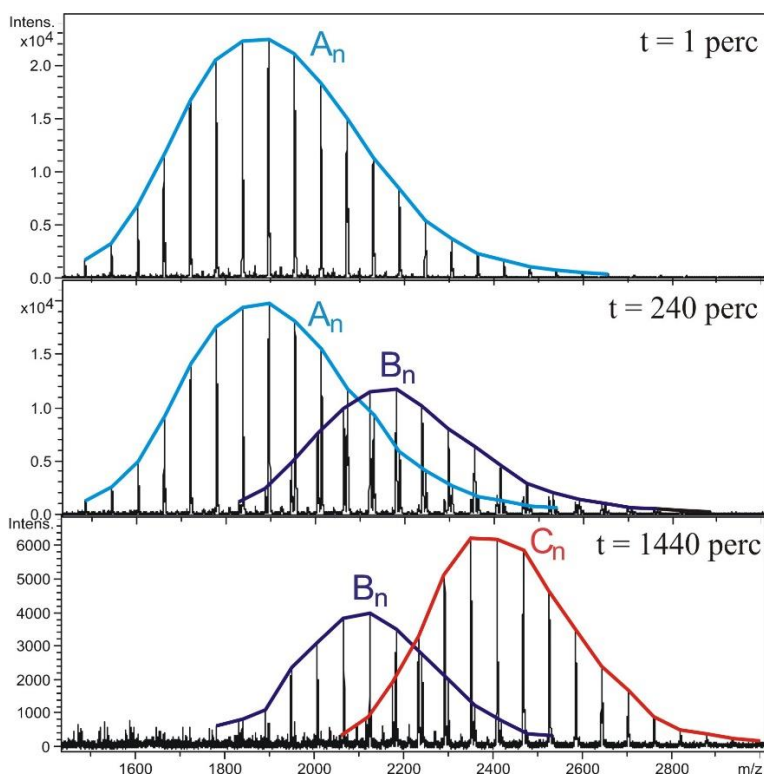
$$X_{C_n}(t) = \frac{24k_1k_2}{(6k_1 - 4k_2)(6k_1 - 2k_3)} (e^{-6k_1t} - e^{-2k_3t}) + \frac{24k_1k_2}{(6k_1 - 4k_2)(4k_2 - 2k_3)} (e^{-2k_3t} - e^{-4k_2t}) \quad (33)$$

$$X_{D_n}(t) = 1 - X_{A_n}(t) - X_{B_n}(t) - X_{C_n}(t) \quad (34)$$

A mért adatokra a 24 – 26. és 31 – 34. egyenletek segítségével görbét illesztettünk. Ezekből az adatokból pedig egy Gauss–Newton–Marquardt eljárás alapján szoftver [119] segítségével meghatároztuk a megfelelő sebességi állandókat.

Mivel sem a 4,4'-MDI - polimer-diol, sem pedig a 4,4'-MDI - polimer-triol reakciók esetén nem álltak rendelkezésünkre belső standard adatok az oligomer sorozatokra, ezért kidolgoztunk egy módszert, melynek segítségével megbecsülhetjük az oligomer sorozatok A_n sorozathoz viszonyított relatív MALDI-TOF MS válaszfaktorát. Különböző reakcióidőknél, azaz a reakció termékeinek különböző eloszlásainál mintákat vettünk a reakcióelegyből. Ezekhez a mintaoldatokhoz metanolt adtunk, így a még reaktív izocianát-csoportokat elreagáltattuk. Mindegyik leállított mintaoldathoz polietilénlikolt (PEG, $M_n = 1450$ g/mol) vagy polipropilénlikolt (PPG, $M_n = 1000$ g/mol) adtunk, mint belső referencia anyag. Ezeknek a referencia anyagoknak az intenzitását hasonlítottuk össze az általunk vizsgált sorozatokéval. Ezután a megfelelő relatív válaszfaktorokat multiregressziós analízissel határoztuk meg.

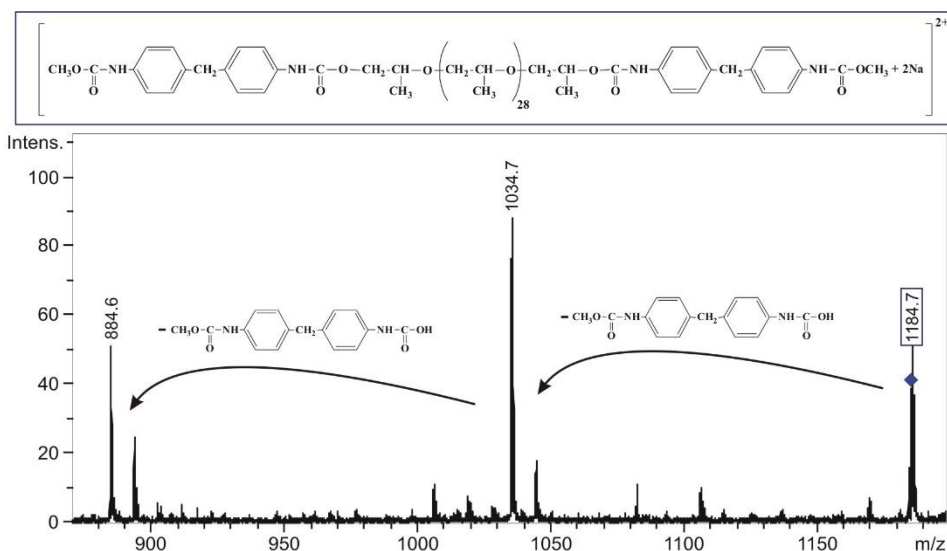
A 4,4'-MDI – polimer-diol (PPG, PTHF, PCLD) rendszerekből a reakciósebességtől függően előre meghatározott időközönként mintákat vettünk a reakcióelegyből, metanollal elreagáltattuk a kivett mintaoldatokban lévő reakciótermékek izocianát-csoportjait majd MALDI-TOF MS segítségével megvizsgáltuk azokat. A 14. ábrán a 4,4'-MDI és PPG metanollal, három különböző időpontban leállított reakció termékeinek MALDI-TOF tömegspektrumát láthatjuk.



14. ábra A 4,4'-MDI és PPG metanollal leállított reakciójának MALDI-TOF tömegspektruma 3 különböző időpontban

Ahogy az a 14. ábrán látható, a reakció első percében csak a PPG (A_n sorozat) van jelen a mintaoldatban. A sorozat tagjainak nátriummal képzett addukt ionjainak mért m/z értékei megfelelnek a két hidroxil-

végcsoportot tartalmazó PPG-re számolt értékekkel. Például a $[\text{H}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{32}\text{-OH} + \text{Na}]^+$ összetételű, 32 ismétlődő propilén-oxid (PO) egységet tartalmazó PPG számított tömege 1898,3 (monoizotóp), míg MALDI-TOF tömegspektrométerrel mért tömege 1898,2 (monoizotóp). A reakció előrehaladtával megjelenik a B_n sorozat is. A B_n sorozatban a $[\text{HO}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{32}\text{-(C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{-CH}_3\text{OH})\text{-H} + \text{Na}]^+$ összetételű, 32 ismétlődő PO egységet tartalmazó PPG számított tömege 2180,5 (monoizotóp) míg a mért érték 2180,4. Nagyobb reakcióidők esetén a kiindulási polimer-diol sorozat teljesen eltűnik a tömegspektrumból, ugyanakkor megjelenik a C_n sorozat, amelyben már mindkét hidroxil-csoport elreagált. Emellett ha összehasonlítjuk a 14. ábrán bemutatott tömegspektrumokat, láthatjuk, hogy a molekulatömeg-eloszlások minden lépésben 282 Da-nal tolódnak el az A_n sorozattól a C_n sorozatig. Ez a tömeg megfelel egy MDI és egy metanol egység névleges tömegének összegével. A két diizocianát-végcsoporttal rendelkező PPG tömege megegyezik azokéval, melyek esetleg egy allofanát-végcsoportot tartalmaznak. Allofanát vegyület akkor keletkezik, ha a térhálósodási reakció az uretán- és az izocianátcsoportok között játszódik le. Vagyis azokkal, amelyeknél a hidroxil-csoport és a diizocianát reakciója során egy második diizocianát-egység adódik a reakcióban képződő uretán-kötéshez. Ahhoz, hogy az adott kísérleti körülmények között bizonyítottan kizárjuk az allofanátképződés folyamatát, ESI-MS/MS kísérleteket végeztünk. Elsősorban kétszeres töltésű addukt ionokat választottunk prekursor ionnak, melyeket ütközés indukálta disszociációval (CID) fragmentáltunk. Az 1184,7 m/z értékű, $[\text{MeOH-MDI}-(\text{PO})_{28}\text{-MDI-MeOH} + 2\text{Na}]^{2+}$ összetételű prekursor ion reprezentatív ESI-MS/MS spektrumát a 15. ábrán láthatjuk.

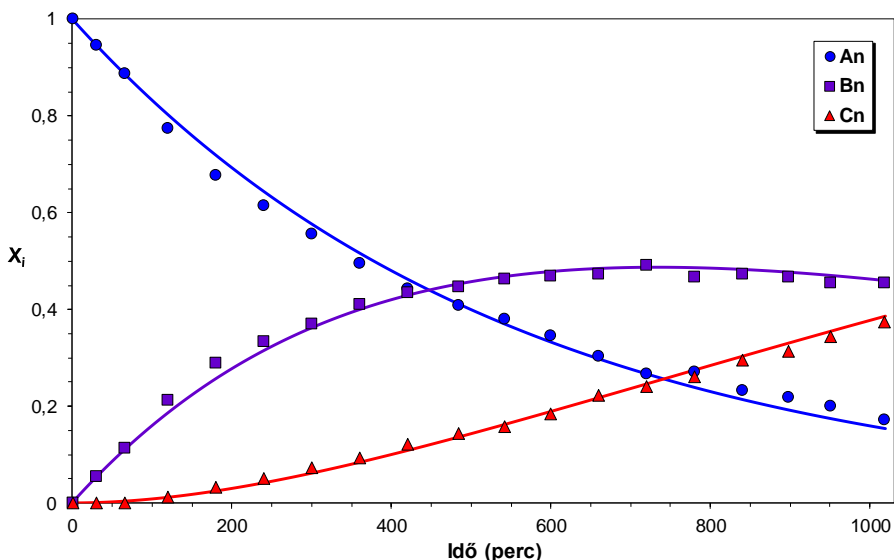


15. ábra Az 1184,7 m/z értékű, 28 ismétlődő PPG egységet tartalmazó prekurzor ion szerkezete és ESI-MS/MS spektruma

Ahogy azt a 15. ábra is mutatja, a kiválasztott prekurzor ion fő fragmentációs útvonala két $\text{CH}_3\text{OCONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOOH}$ egység kilépésével jellemezhető. Ez egyértelműen jelzi a diizocianátvégcsoportok jelenlétét, ami pedig bizonyítja, hogy mind a két hidroxilcsoport reagált a diizocianáttal. Vagyis allofanát vegyület nem keletkezett a reakció során.

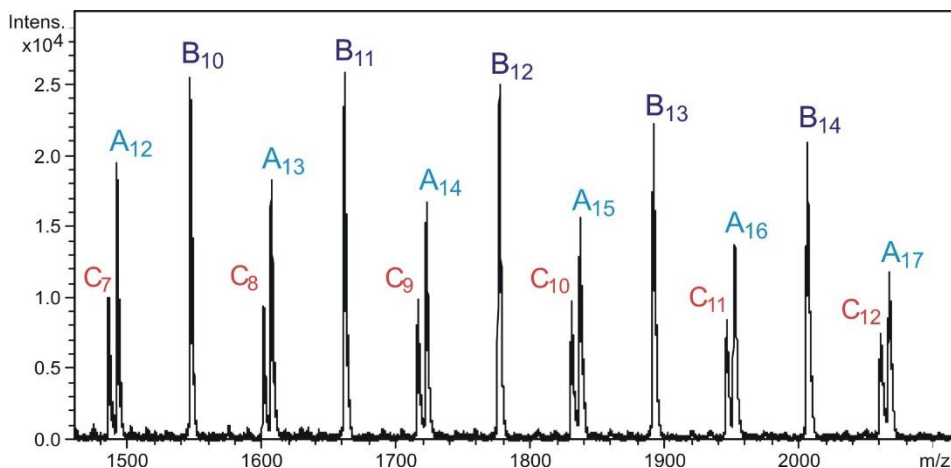
A 4,4'-MDI és polimer-diolok reakciójának időbeli követésével meghatározhatjuk a reakcióelegyek összetételét, melyből a 4,4'-MDI reakcióképességéről nyerünk információt a polimer-diolok hidroxilcsoportjaival szemben. Kísérleti úton megbecsültük a relatív MALDI-TOF MS válaszfaktorokat, melynek során a következő összefüggéshez jutottunk: $f_A/f_B \approx f_A/f_C \approx 1$. Hasonló megfigyeléseket tettünk a másik két polimer-diol (PTHF és PCLD) esetén is. A 4,4'-MDI – PPG reakciójában

keletkező A_n , B_n és C_n sorozatok molarányának időbeli változását a 16. ábrán láthatjuk. A pontokkal jelölt értékek a MALDI-MS mérés eredményeiből számolt móltört értékek, ezekre a 24 – 26. egyenletek segítségével illesztettük a görbéket.



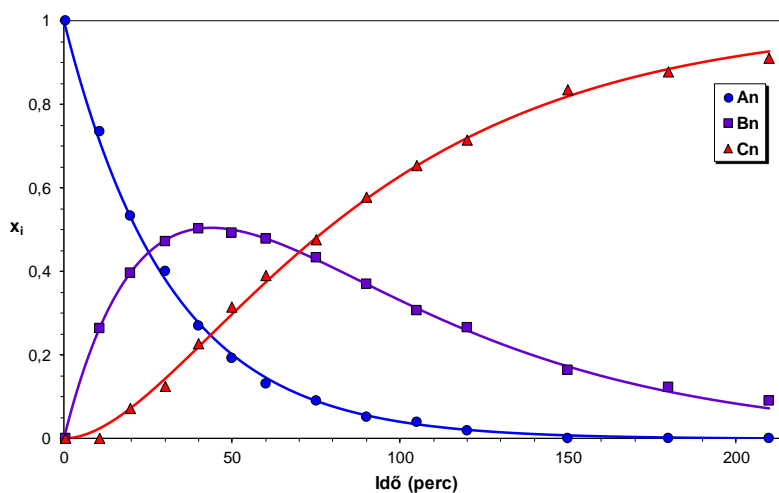
16. ábra A 4,4'-MDI – PPG reakcióelegy összetételének változása az idő függvényében

Az A_n , B_n és C_n sorozatok moláris frakcióinak aránya a tipikus egymást követő reakciók jellemzőit mutatják. A MALDI-TOF tömegspektrumokban egyéb számottevő intenzitású sorozatot nem detektáltunk. A 17. ábrán a 4,4'-MDI és PCLD reagáltatásával kapott reakciótermékek MALDI-TOF tömegspektrumának egy részletét láthatjuk. Az A_n jelű sorozat a kiindulási anyagot, a B_n jelű sorozat az egyszerűen elreagált sorozatot, míg a C_n a végtermék sorozatot jelöli. Az alsó indexben szereplő számok a kaprolakton egységek számát jelölik.



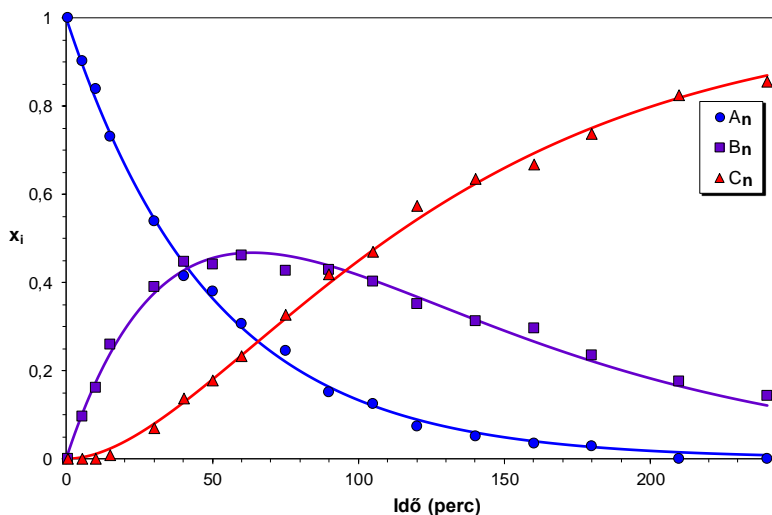
17. ábra 4,4'-MDI – PCLD reakció 40. percében metanollal elreagáltatott mintaoldatának MALDI-TOF nagyított tömegspektruma

Ahogy azt a 17. ábra is mutatja, a 4,4'-MDI-PCLD reakció összes reakcióterméke, vagyis az A_n , B_n és C_n sorozatok mindegyike jól azonosítható. Tisztán elkülönülnek egymástól, így lehetővé téve a reakcióelegy összetételének időbeli változásának meghatározását (18. ábra).



18. ábra 4,4'-MDI – PCLD reakcióelegy összetételének időbeli változása

A móltört értékek változása az idő függvényében hasonló, mint a 4,4'-MDI-PPG (16. ábra) görbék esetén. Ugyanez elmondható a 4,4'-MDI-PTHF reakcióról is, melynek grafikus ábrázolása a 19. ábrán látható.



19. ábra 4,4'-MDI – PTHF reakcióelegy összetételének időbeli változása

A 12. ábrán bemutatott egymást követő reakciók érvényességének alátámasztására a 24 – 26. egyenletek segítségével görbét illesztettünk a kísérleti úton meghatározott móltört és idő értékekre. Az illesztett görbék, ahogy az a 16., 18. és 19. ábrákon látható, jól egyeznek a mért adatokkal. Az így meghatározott k_1 és k_2 pszeudo elsőrendű sebességi állandók értékeit a 4. táblázat foglalja össze.

4. táblázat A becsült pszeudo elsőrendű sebességi állandó értékek a 4,4'-MDI – polimer-diol rendszerek esetén

Polimer-diol	$k_1 \cdot 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$k_2 \cdot 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$
PPG	$4,6 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,2$
PTHF	51 ± 1	59 ± 1
PCLD	80 ± 1	78 ± 2

A 4. táblázat adatai azt mutatják, hogy a PCLD és a PTHF hasonló reakciókészséget mutat a 4,4'-MDI-vel szemben, míg a PPG szinte egy nagyságrenddel lassabban reagál. A PCLD és a PTHF hasonló reaktivitása valószínűleg a primer hidroxil-csoportok és a viszonylag hosszú szénláncot tartalmazó monomerek eredménye mind a két polimer esetében. Ezzel szemben a PPG alacsonyabb reakciókészségét elsősorban a PPG szekunder hidroxil-csoportoknak tulajdoníthatjuk. Köztudott, hogy a szekunder hidroxil-csoportok reaktivitása kisebb, mint a primer hidroxil-csoportoké. [21] Ezért a PPG mintában a szekunder hidroxil-végcsoportok jelenlétének igazolására meghatároztuk a primer- és szekunder hidroxil-csoport tartalmát. [120, 121] A megfelelő polimerek trifluoroacetát származékát állítottuk elő, majd ^1H NMR alapján azonosítottuk a hidroxil csoportok típusát. Megállapítottuk, hogy a PPG minta kb 10% primer és kb 90% szekunder hidroxil-végcsoportot tartalmaz. A 4. táblázatból azt is kiolvashatjuk, hogy a k_1 értékek igen közel állnak a k_2 értékekhez, vagyis a k_2/k_1 arány értéke közel 1 mindhárom polimer esetében. Ez a megállapítás azt jelzi, hogy miután az egyik hidroxil-csoport elreagált, a visszamaradó hidroxil-csoport reakciókészsége nem változik jelentősen, ami a szubsztitúciós hatás hiányának tulajdonítható. Másik módja a szubsztitúciós hatás mértékének megállapítására, hogy ha az X_{B_n} értékeket ábrázoljuk az X_{A_n} függvényében. Ez a kinetikai értékelés nemcsak a k_2/k_1 arány értékeinek meghatározását teszi lehetővé, hanem a statisztikailag várt esettől való eltérést, azaz a szubsztitúciós hatás jelenlétét vagy hiányát is könnyen láthatóvá tehetjük az $X_{A_n} - X_{B_n}$ adatok széles tartományában. A 24 – 26. egyenleteket könnyen átalakíthatjuk egy időtől független

összefüggése az X_{A_n} és az X_{B_n} között, melyet a 35. egyenlet foglal össze, ahol $\alpha = k_2/2k_1$.

$$X_{B_n} = \frac{X_{A_n}^\alpha - X_{A_n}}{1-\alpha} \quad (35)$$

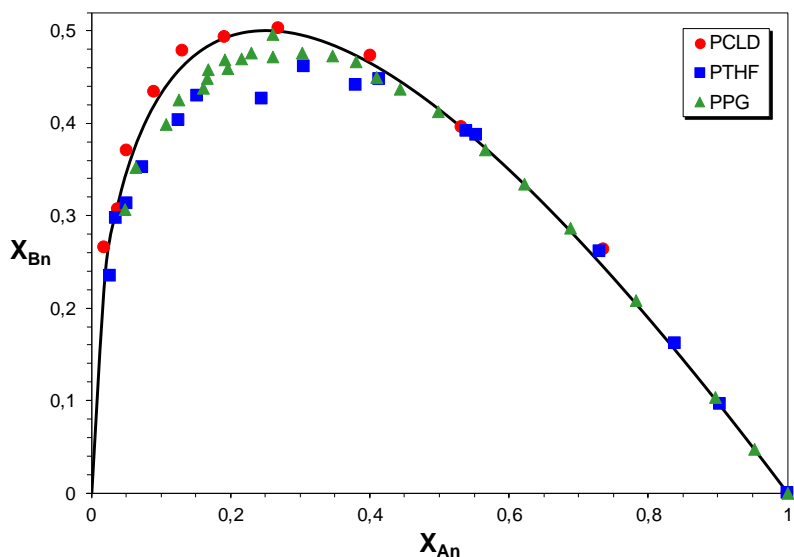
A 35. egyenletből következik, hogy az X_{B_n} maximális értékét ($X_{B_n,max}$) a 36. egyenlet adhatja meg:

$$X_{B_n,max} = \frac{\frac{\alpha}{\alpha^{1-\alpha}} - \frac{1}{\alpha^{1-\alpha}}}{1-\alpha} \quad (36)$$

A 36. egyenletből kiderül, hogy abban az esetben, ha $\alpha = 0,5$, akkor a szubsztitúciós hatás hiányában az $X_{B_n,max}$ értéke 0,5.

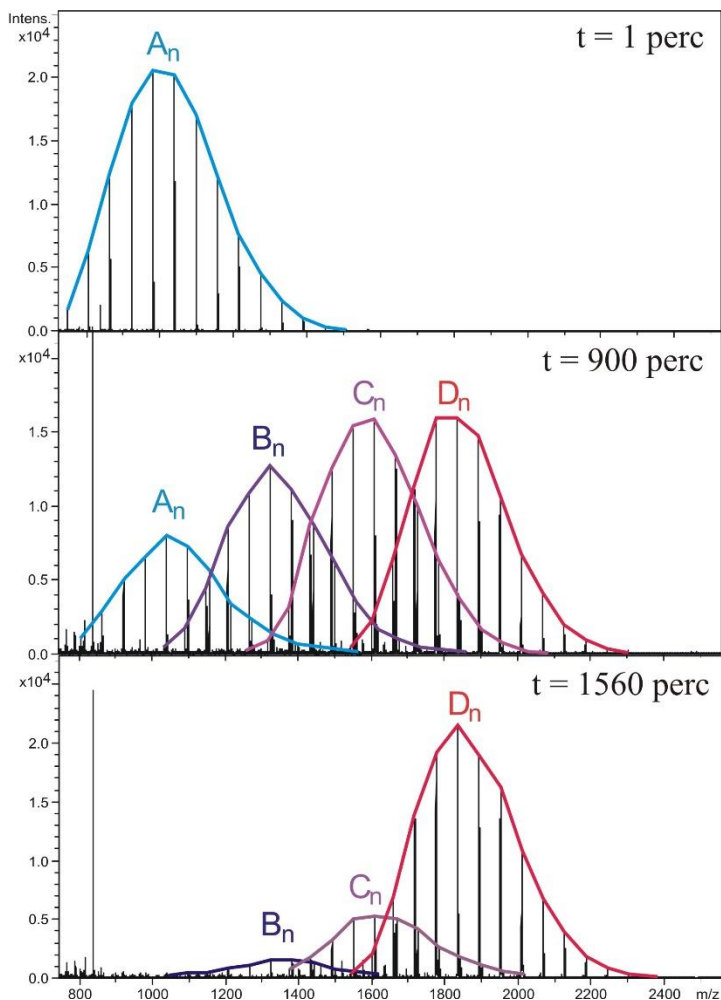
A 20. ábrán látható, ahogy az X_{B_n} értékeket ábrázoltuk az X_{A_n} függvényében, mindhárom polimer esetén. Pirossal a PCLD, kékkel a PTHF, míg zölddel a PPG értékei láthatóak, a fekete folytonos vonal pedig az elméleti görbe lefutását mutatja $\alpha = 0,5$ esetében.

Ahogy az a 20. ábráról leolvasható, a kísérleti $X_{B_n} \sim X_{A_n}$ értékek igen közel állnak a 35. egyenlet alapján számított értékekhez, amikor $\alpha = 0,5$. Ez alátámasztja a szubsztitúciós hatás hiányát a 4,4'-MDI és polimerdiolok reakcióinak során.



20. ábra Az X_{B_n} értékek az X_{A_n} értékek függvényében, mindhárom polimer (PCLD, PTHF, PPG) esetén és a feketével jelölt elméleti görbe $\alpha = 0,5$ értéknél

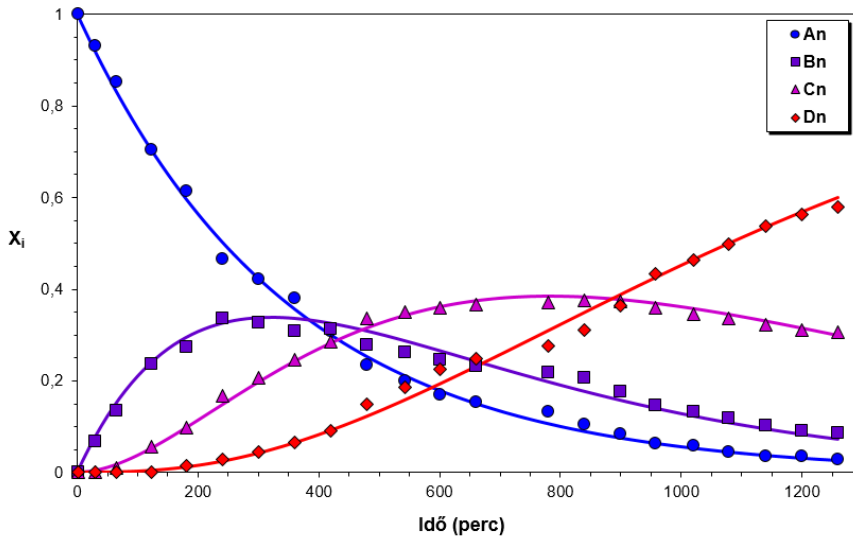
A 4,4'-MDI és polimer-triolok (esetünkben PPG_GL) között lejátszódó reakció lépései hasonlóak a 4,4'-MDI - polimer-diol rendszerekhez. Ennek során B_n , C_n és D_n sorozatok keletkeznek. Ezek a reakciólépések a 13/a ábrán láthatóak. A 4,4'-MDI – PPG_GL reakciót MALDI-TOF MS módszerrel követtük. A 13/b ábrán látható sorozatok kialakulását MALDI-TOF tömegspektrumok segítségével azonosítottuk. A különböző reakcióidőben, metanollal leállított 4,4'-MDI – PPG_GL reakció termékeloszlását a 21. ábra szemlélteti.



21. ábra A 4,4'-MDI és PPG_GL metanollal leállított reakciójának MALDI-TOF tömegspektruma 3 különböző időpontban

Ahogy az a 21. ábrán látható, a reakció elején csak a kiindulási PPG_GL (A_n sorozat) van jelen. Ahogy haladunk előre az időben, a másik három, B_n , C_n és D_n sorozatok képződését is kimutattuk, míg a nagyon nagy reakcióidőnél a végtermék, vagyis a D_n sorozat detektálható a legnagyobb intenzitással. Emellett megállapítható, hogy a sorozatok tömege 282 Da egységgel növekszik lépésenként az A_n sorozatról a D_n sorozatra, mely

megegyezik a 4,4'-MDI + MeOH molekula tömegével. Ez bizonyítja, hogy a PPG_GL hidroxil-csoportjai elreagáltak. További sorozatot nem azonosítottunk, ezek alapján mellékreakciók nem fordultak elő. Az ESI-MS/MS spektrumban a B_n, C_n és D_n sorozatokból kiválasztott prekursor ionok esetén CH₃OCONHC₆H₄CH₂C₆H₄NHCOOH egység vesztést tapasztaltunk. Ez megerősíti, hogy a 4,4'-MDI reakciója a PPG_GL mindhárom hidroxil-csoportjával lezajlott és alkalmazott reakciókörülmények között nem képződtek allofanátok. A MALDI-TOF MS relatív válaszfaktorok a B_n, C_n és D_n sorozatok esetén $f_A/f_B \approx 1,3$, $f_A/f_C \approx f_A/f_D \approx 2,1$ értékeket kaptunk. A spektrumokban tapasztalt intenzitásokat moláris frakció adatokká alakítottuk a megfelelő MALDI-TOF MS relatív válaszfaktorok segítségével. Ennek során a 31 – 34. egyenletek alkalmazásával görbéket illesztettünk a kísérlet során kapott $X_i \sim$ idő függvény pontjaira, ahogy az a 22. ábrán látható. Az illesztés alapján meghatároztuk a k_1 , k_2 és k_3 pszeudo elsőrendű sebességi állandók értékét. Ezek a sebességi állandók $k_1 = (4,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $k_2 = (8,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ és $k_3 = (8,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ értéknek adódtak. Ezek az eredmények, különösen a k_1 esetén nagyon közel állnak a PPG eredményeihez, ahogy ez a 4. táblázatban látható. A k_2 és k_3 értékei egymáshoz hasonlóak és magasabbak, mint a k_1 eredménye, mely a szubsztitúciós hatásra utal. Ez azt jelenti, hogy a hidroxil-csoportok reakciója a 4,4'-MDI-vel gyorsabban lejátsszódik, miután az első csoport elreagált.



22. ábra A 4,4'-MDI – PPG_{GL} reakció termék-eloszlásának változása az idő függvényében

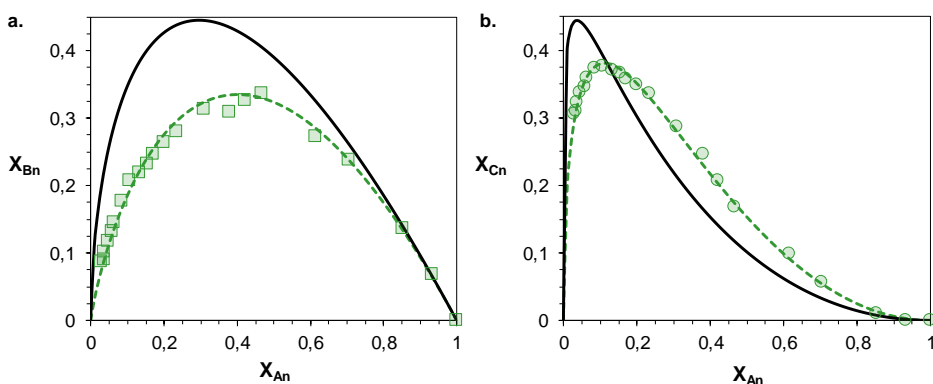
Továbbá a 23/a ábrán bemutatott $X_{B_n} \sim X_{A_n}$ függvény adatainak felhasználásával, és a 35. egyenlet segítségével meghatározhatjuk az α paramétert. Egy háromfunkciós triol esetében $\alpha = 2k_2/3k_1$. Ennek megfelelően, a 35. egyenlet alapján $\alpha = 1,2 \pm 0,02$ értéknek adódott.

Emellett a C_n sorozat moláris frakciójának változása, az A_n sorozat móltörtjének ismeretében megadható a 37. egyenlet segítségével, ahol $\alpha = 2k_2/3k_1$, és $\beta = k_3/2k_2$.

$$X_{C_n} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)(1-\alpha\beta)} (X_{A_n} + X_{A_n}^{\alpha\beta}) + \frac{1}{(1-\alpha)(1-\alpha\beta)} (X_{A_n}^{\alpha\beta} + X_{A_n}^{\alpha}) \quad (37)$$

A 23/b ábra szemlélteti, ahogy a kísérletileg meghatározott $X_{C_n} \sim X_{A_n}$ pontokra a 37. egyenlet segítségével görbét illesztettünk, és ezek alapján meghatároztuk α és β értékeit. Ezen az ábrán fekete folytonos görbével jelöltük ha $\alpha = 2/3$ és $\beta = 0,5$. A zöld pontok a mérési eredményből számolt értékeket jelölik, a zöld szaggatott vonal pedig a pontokra illesztett görbék.

Ezek $\alpha = 1,23 \pm 0,02$ és $\beta = 0,51 \pm 0,01$ értéknek adódott. Megfigyelhető, hogy hasonló sebességi állandó eredményeket kaptunk $X_{B_n} \sim X_{A_n}$ és $X_{C_n} \sim X_{A_n}$ grafikonok esetén. A szubsztitúciós és egyéb hatások hiányában a sebességi állandók értékei egyenlőek ($k_1 = k_2 = k_3$), vagyis $\alpha = 2/3$ és $\beta = 0,5$. Abban az esetben, ha a 4,4'-MDI izocianát-csoportjai és a PPG_GL hidroxil-csoportjai azonos reaktivitással rendelkeznek, akkor X_{B_n} és X_{C_n} esetén a maximális érték várhatóan $4/9$. Ez az érték megadható a 36. és 37. egyenletek levezetésével, ahol $\alpha = 2/3$ és $\beta = 0,5$.



23. ábra X_{B_n} (a) és X_{C_n} (b) értékeinek változása az X_{A_n} függvényében a 4,4'-MDI – PPG_GL reakció esetén és a feketével jelölt elméleti görbék $\alpha = 2/3$ és $\beta = 0,5$ értéknél

Ahogy azonban az a 23. ábrán látható, mind a X_{B_n} mind a X_{C_n} maximuma lényegesen alacsonyabb, mint $4/9$. Ez azt jelenti, hogy $\alpha > 2/3$, és ez a $2/3$ -nál magasabb α érték pedig a pozitív szubsztitúciós hatásra utal. Az elméletileg várt értékektől való eltérés magyarázható lenne a különböző reaktivitású hidroxil-csoportok jelenlétével, ezért a PPG_GL mintával $^1\text{H-NMR}$ (Mágneses magrezonancia spektroszkópia) vizsgálatot végeztünk. A minták koncentrációja 30 mg/ml volt, CDCl_3 -ban oldva,

melyhez trifluorecetsav-anhidridet $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ adtunk. a mérést 6 óra eltelte után végeztük 25°C -on. A spektrumokat egy Bruker AM 360 spektrométeren, 360 MHz-en rögzítettük. Belső standard anyagként tetrametil-szilánt (TMS) használtunk. Ennek során kimutattuk a szekunder-hidroxil-csoportok domináns jelenlétét ($> 98\%$), ami alapján elmondhatjuk, hogy a minta kevesebb, mint 2% primer-hidroxil-csoportot tartalmaz. Így a $^1\text{H-NMR}$ analízis eredményei alapján az eltérést nem magyarázhatjuk a különböző reaktivitású csoportok jelenlétével. Figyelembe véve a PPG_GL molekulatömegét ($M_n = 1000 \text{ g/mol}$), megbecsülhetjük, hogy a polimer egy karja átlagosan 5-6 propilén-oxid egységet tartalmaz, amely viszonylag rövid láncot jelent. Ez alapján arra a következtetésre juthatunk, hogy a megfigyelt pozitív szubsztitúciós hatás oka a nem túl erős kölcsönhatás lehet az uretán-kötés és a még el nem reagált hidroxil-végcsoportok között.

5.3. RUHANEMŰK VIZSGÁLATA DART-MS MÓDSZERREL

A DART ionforrás lehetővé tette, hogy mintaelőkészítés és a minta roncsolása nélkül tanulmányozzuk az egyes ruhaneműket. Az általunk vizsgált textileket manuálisan tartottuk az ionforrásba.

5.3.1. Vegyszermaradványok kimutatása és azonosítása ruhaneműk felületéről

A textíliák vizsgálata során kapott DART-MS spektrumok jelben gazdag tömegspektrumok. Ez egyértelműen mutatja, hogy sokféle vegyület található meg a még ki nem mosott ruhán, mely feltételezhetően a gyártás során felhasznált vegyi anyagok maradékai. Emellett bizonyítja azt is, hogy a DART ionforrás gyorsan és hatékonyan tudja ionizálni ezeket a komponenseket. A vegyületek elemi összetételének azonosítása a

pontos tömegük alapján történt, ezt a Bruker DataAnalysis szoftver MolWeightFormula segédprogramja segítségével határoztuk meg. A tanulmányozott ruhadarabok felületéről DART-MS módszerrel kimutatott komponenseket a 5. táblázat foglalja össze. Ebben a táblázatban szerepel a komponens neve, annak elemi összetétele és a számított m/z értéke. Megtalálható még az utolsó oszlopban, hogy hány ruhának a felületéről detektáltuk.

5. táblázat Pontos tömegük alapján azonosított komponensek

Komponens neve	Elemi összetétel	Számolt m/z	Minták száma
Dietil-amin	$[C_4H_{11}N+H]^+$	74,096	8
Piridin	$[C_5H_5N+H]^+$	80,049	5
Dioxán	$[C_4H_8O_2+H]^+$	89,060	2
2-nitropropán	$[C_3H_7NO_2+H]^+$	90,055	1
Anilin	$[C_6H_7N+H]^+$	94,065	2
N-Metil-2-pirrolidon	$[C_5H_9NO+H]^+$	100,076	4
Dietanol-amin	$[C_4H_{11}NO_2+H]^+$	106,086	8
Oktén	$[C_8H_{16}+H]^+$	113,132	7
Kaprolaktám	$[C_6H_{11}NO+H]^+$	114,091	7
Metil-pentanoát valerát	$[C_6H_{12}O_2+H]^+$	117,091	1
Benzotriazol	$[C_6H_5N_3+H]^+$	120,056	1
<i>o</i> -Anizidin	$[C_7H_9NO+H]^+$	124,076	1
Kinolin	$[C_9H_7N+H]^+$	130,065	10
N-etil-N,N-diizopropil-amin	$[C_8H_{19}N+H]^+$	130,159	5
1-Metoxi-2-propil-acetát	$[C_6H_{12}O_3+H]^+$	133,086	2
Metil-kinolin	$[C_{10}H_9N+H]^+$	144,081	9
N-trietanol-amin	$[C_6H_{15}NO_3+H]^+$	150,112	5
Dimetil-kinolin	$[C_{11}H_{11}N+H]^+$	158,096	6
Umbelliferon	$[C_9H_6O_3+H]^+$	163,039	1
DEGBE	$[C_8H_{18}O_3+H]^+$	163,133	1

5. táblázat folytatása

Komponens neve	Elemi összetétel	Számolt m/z	Minták száma
4-Aminobifenil	$[C_{12}H_{11}N+H]^+$	170,096	2
Trimetil-kinolin	$[C_{12}H_{13}N+H]^+$	172,112	2
N,N-dimetil-N-dodecil-amin	$[C_{14}H_{31}N+H]^+$	214,253	5
Dietil-ftalát	$[C_{12}H_{14}O_4+H]^+$	223,094	3
N,N-dimetil-N-tetradecil-amin	$[C_{16}H_{35}N+H]^+$	242,283	4
Hexadekán-aldehid	$[C_{16}H_{30}O+NH_4]^+$	256,263	4
Indigó festék	$[C_{16}H_{10}N_2O_2+H]^+$	263,082	1
Oktadecil-amin	$[C_{18}H_{39}N+H]^+$	270,316	3
Dibutil-ftalát	$[C_{16}H_{22}O_4+H]^+$	279,159	8
Linolenil-alkohol	$[C_{18}H_{32}O+NH_4]^+$	282,279	1
Linoleil-alkohol	$[C_{18}H_{34}O+NH_4]^+$	284,295	2
Oxohexadekán sav	$[C_{16}H_{30}O_3+NH_4]^+$	288,253	1
Heptadekán sav	$[C_{17}H_{34}O_2+NH_4]^+$	288,290	1
Dimetil-oktadecil-amin	$[C_{20}H_{43}N+H]^+$	298,347	1
Oxooktadekán sav	$[C_{18}H_{34}O_3+NH_4]^+$	316,285	1
Solvent Violet 13*	$[C_{21}H_{15}NO_3+H]^+$	330,112	2
Bisz(2-ethylhexil)-ftalát	$[C_{24}H_{38}O_4+H]^+$	391,284	8
Dinonil-ftalát	$[C_{26}H_{42}O_4+H]^+$	419,316	5
Nonilfenol etoxilátok	$C_{15}H_{23}(C_2H_4O)_nOH$	$^{\dagger}458,348$	8
Polietilén glikol sorozat	$[(C_2H_4O)_nH_2O+H]^+$	$^{\ddagger}239,149$	8
Polietilén glikol sorozat	$[(C_2H_4O)_nH_2O+NH_4]^+$	$^{\text{L}}256,175$	3
Etoxilált zsíralkoholok	$C_nH_{2n+1}(C_2H_4O)_mOH$	$^{\text{B}}482,405$	6

* szerkezetileg: 1-hidroxi-4-(p-tolilamino)-antrakinon

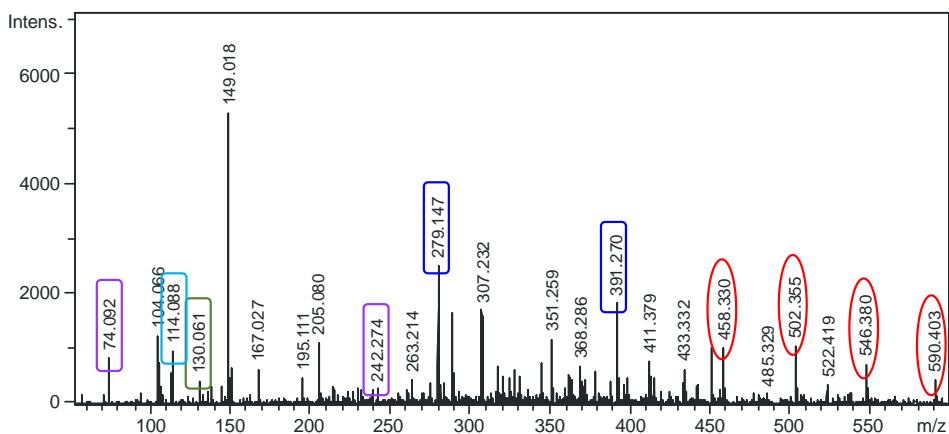
† pl. $[C_{15}H_{23}(C_2H_4O)_5OH+NH_4]^+$

‡ pl. $[H(C_2H_4O)_5OH+H]^+$

$^{\text{L}}$ pl. $[H(C_2H_4O)_5OH+NH_4]^+$

$^{\text{B}}$ pl. $[C_{13}H_{27}(C_2H_4O)_6OH+NH_4]^+$

A 24. ábrán egy poliuretán alapú, elasztánt is tartalmazó ruhadarab, a „12. számú zokni” DART-MS spektruma látható.

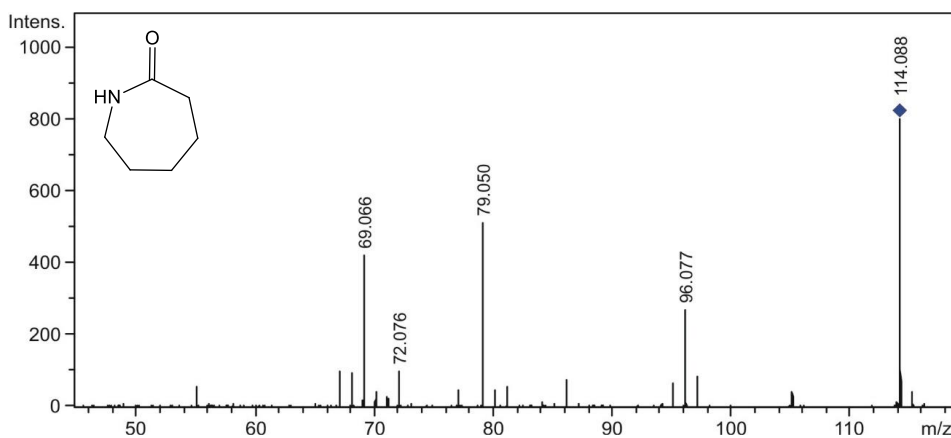


24. ábra A „12. számú zokni” DART-MS spektruma

A 24. ábrán látható, hogy a pamut-poliamid-elasztán kevertszálás ruhadarab felületéről kimutattuk két amin vegyület protonnal képzett addukt ionját, a dietil-amint (m/z 74) és a dimetil-tetradecil-amint (m/z 242), ezeket lila színnel jelöltem a tömegspektrumon. Emellett detektáltuk a kinolint (m/z 130) és két ftalát típusú lágyítót, a dibutil-ftalátot (m/z 279) és a dioktil-ftalátot (m/z 391), ezek szintén protonált ionok. A tömegspektrumon megjelent a nonilfenol-polietoxilát (NPE) ammónim-ionnal képzett ionjainak sorozata (m/z 458, 502, 546, 590). Továbbá látható a kaprolaktám protonnal képzett addukt ionja is m/z 114 értéknél, mely az összes általunk vizsgált, elasztán tartalmú textilium esetén elmondható.

A ruhanemű minták közül hétnek a felületéről kimutattunk kaprolaktámot, ahogy ez az 5. táblázatban is látható. A kaprolaktámot szintetikus szálak (Nylon 6) előállításához használják. Például a PU. ábrán 114,088 m/z értéknél megjelenő ion összegképlete feltételezhetően

$[C_6H_{11}NO + H]^+$. Ennek az ionnak a számított fajlagos tömege 114,091. A $C_6H_{11}NO$ elemösszetételhez pedig a kaprolaktám szerkezetét rendeltük. Annak ellenére, hogy az EPA nem osztályozta a kaprolaktámot a rákkeltő hatás szempontjából, a szennyvízbe történő kibocsátása jelentős környezetszennyezést okoz, az élőlényekre mérgező hatású. [122] A kaprolaktám azonosítását DART-MS/MS mérésekkel igazoltuk (lásd a 25. ábrát és a 6. táblázatot). A kutatásaink során detektált termékionok (25. ábra) 96, 79, 72, 69 és 55 m/z értékeknél jó egyezést mutatnak a tömegspektrum adatbázisban található ESI kvadrupól - Orbitrap MS/MS spektrum fragmens-ionjaival [123] és az irodalomban közölt ESI kvadrupól - lineáris ioncsapda MS/MS spektrum fragmens ionjaival [122].



25. ábra Kaprolaktám $[M+H]^+$ DART-MS/MS spektruma 25 eV ütközési energia esetén, a 11. számú minta felületéről kimutatva

Munkánk során tandem tömegspektrometriás vizsgálatot végezve számos vegyület javasolt szerkezetét erősítettük meg. Ezeknél a komponenseknél megfelelő intenzitást tapasztaltunk, hogy DART-MS/MS mérést végezzünk. Az így vizsgált vegyületeket a 6. táblázat foglalja össze, mely tartalmazza a komponens nevét, annak elemi összetételét, a prekursor

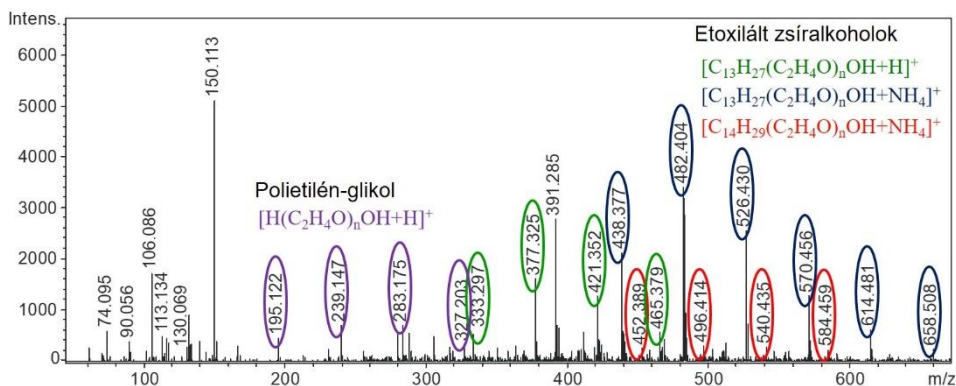
ion fajlagos tömegét illetve a tandem tömegspektrumban megjelenő fragmens ionok m/z értékét.

6. táblázat A tandem tömegspektrometriás vizsgálatoknak elávetett komponensek és a prekursor ion és a termékionok m/z értékei

Komponens neve	Elemi összetétel	Prekursor ion (m/z)	Fragmens ionok (m/z)
Dietanol-amin	$[C_4H_{11}NO_2+H]^+$	106	88, 70
Kaprolaktám	$[C_6H_{11}NO+H]^+$	114	96, 79, 69, 55
Kinolin	$[C_9H_7N+H]^+$	130	103, 77
Metil-kinolin	$[C_{10}H_9N+H]^+$	144	129, 115, 103, 91, 77
Trietanol-amin	$[C_6H_{15}NO_3+H]^+$	150	132, 114, 88, 70
Dimetil-kinolin	$[C_{11}H_{11}N+H]^+$	158	143, 142, 130, 115, 91
Diethylén glikol monobutil-éter	$[C_8H_{18}O_3+H]^+$	163	145, 107, 101, 89, 83
Trimetil-kinolin	$[C_{12}H_{13}N+H]^+$	172	157, 142, 115, 91
Dietil-ftalát	$[C_{12}H_{14}O_4+H]^+$	223	177, 149
Indigó festék	$[C_{16}H_{10}N_2O_2+H]^+$	263	235, 132
Dibutil-ftalát	$[C_{16}H_{22}O_4+H]^+$	279	223, 205, 149
Bisz-(2-etilhexil)-ftalát	$[C_{24}H_{38}O_4+H]^+$	391	279, 261, 167, 149, 113
Dinonil-ftalát	$[C_{26}H_{42}O_4+H]^+$	419	293, 275, 149, 127
*Nonilfenil-etoxilátok (NPE)	$[C_{25}H_{44}O_6+NH_4]^+$	458	441, 315

* Esetünkben a $[(C_{15}H_{23}(C_2H_4O)_5OH)+NH_4]^+$ összetételű ion.

A 26. ábrán az "1. számú kötött pulóver" DART-MS spektruma látható, háttérkorrekció után.

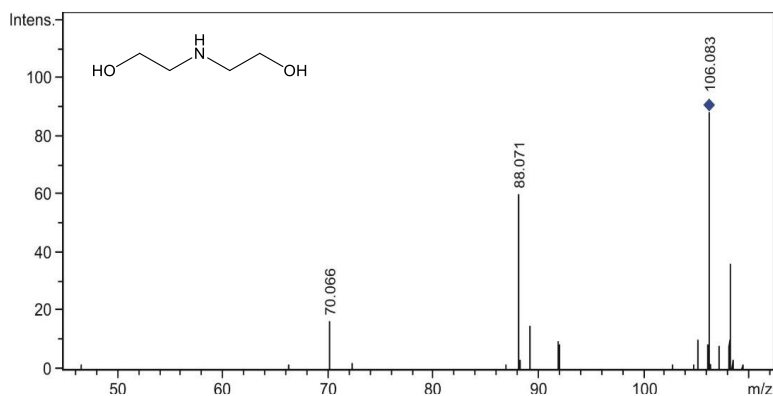


26. ábra Az 1. számú minta DART-MS spektruma

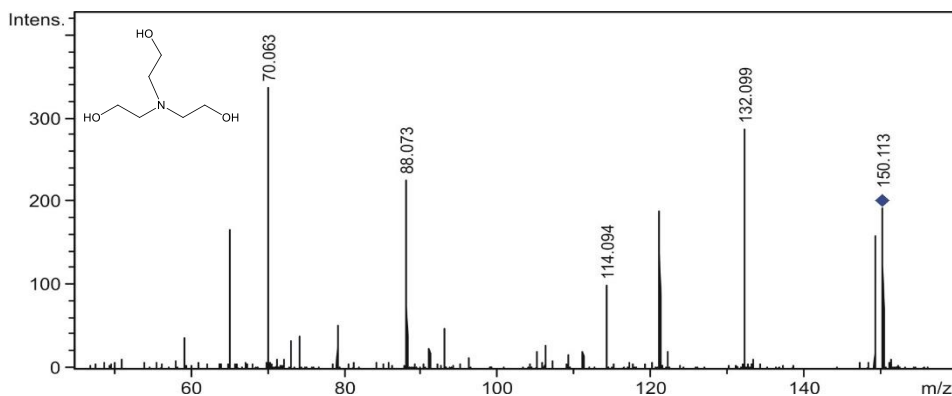
A 26. ábrán láthatunk különböző etilén-oxid sorozatokat, melyek protonnal (lilával és zölddel jelölt sorozatok) illetve ammónium-ionnal (kékkel és pirossal jelölt sorozatok) is képeznek addukt ionokat. Az etilén-oxid sorozatoknál láthatjuk a polimerek MS spektrumára jellemző eloszlást. A legintenzívebb ion az m/z 150 értékű ion, amely a trietanol-amin protonnal képzett addukt ionja. Emellett még megjelent a dietil-amin (74) és dietanol-amin (106) protonnal képzett addukt ionja is. Amint az az 5. táblázatban is látható, a textiltermékekben gyakran detektáltunk amin típusú vegyületeket, szám szerint dietil-amint és dietanol-amint 8, míg trietanol-amint 5 alkalommal. Ezek a vegyületek bőrrel érintkezve irritáló hatásúak [124], és potenciális akut, szubkrónikus és krónikus toxikus hatással lehetnek a vízi fajokra. [125]

Mivel elég nagy intenzitással detektáltuk a 106 és 150 csúcsokat, így DART-MS/MS mérést végeztünk az egyértelmű azonosítás érdekében. Ezeket az MS/MS spektrumokat kombinálva az irodalomból és standard anyagok adatbázisából származó információkat a két prekursor ion javasolt szerkezetét erősítettük meg. A dietanol-amin termékionjai a 70 és 88 m/z értékű ionok, míg a trietanol-amin termékionjai a 70, 88, 114 és

132 m/z értékű ionok megegyeznek, mind a tömegspektometriás adatbázisban [123] mind az irodalomban [126] talált értékekkel. A 27. ábrán a dietanol-amin, a 28. ábrán pedig a trietanol-amin DART-MS/MS spektruma és szerkezete látható.



27. ábra Dietanol-amin $[M+H]^+$ DART-MS/MS spektruma 10 eV ütközési energia esetén, az 1. számú minta felületéről kimutatva



28. ábra Trietanol-amin $[M+H]^+$ DART-MS/MS spektruma 20 eV ütközési energia esetén, az 5. számú minta felületéről kimutatva

A 7. táblázat az „1. számú pulóver” mintában detektált és azonosított komponenseket foglalja össze. Megtalálható benne azok elemi összetétele,

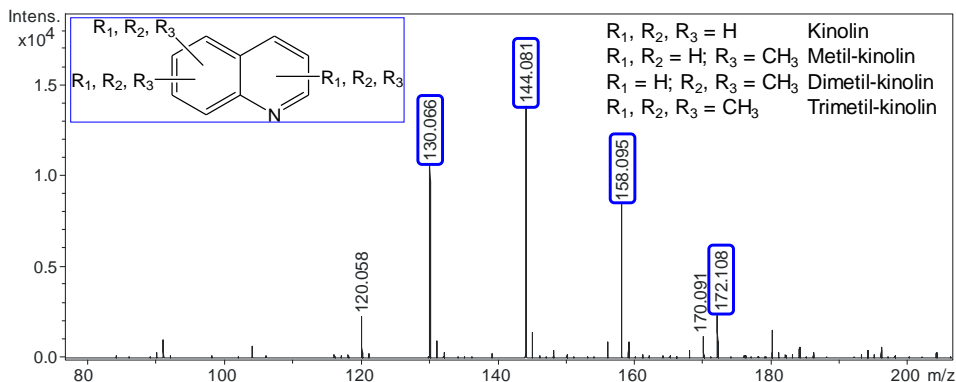
illetve a mért és a számított fajlagos tömegük. Láthatjuk, hogy a mért és a számított m/z értékek között igen csekély a különbség.

7. táblázat Az "1. számú pulóver" felületéről kimutatott és azonosított komponensek

Komponens neve	Elemi összetétel	Mért m/z	Számított m/z
Dietil-amin	$[C_4H_{11}N+H]^+$	74,095	74,096
2-nitropropán	$[C_3H_7NO_2+H]^+$	90,056	90,059
Dietanol-amin	$[C_4H_{11}NO_2+H]^+$	106,086	106,086
Oktén	$[C_8H_{16}+H]^+$	113,134	113,132
Kinolin	$[C_9H_7N+H]^+$	130,069	130,065
Trietanol-amin	$[C_6H_{15}NO_3+H]^+$	150,113	150,112
Bisz(2-etilhexil)-ftalát	$[C_{24}H_{38}O_4+H]^+$	391,285	391,284
Polietilén-glikol	$[HO(C_2H_4O)_nO+H]^+$ $n = 4 - 7$	195,122	195,123
		239,147	239,149
		283,175	283,175
		327,203	327,201
Polietoxilált zsírsav-alkohol	$[C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_nH+H]^+$ $n = 3 - 6$	333,297	333,300
		377,325	377,327
		421,352	421,352
		465,379	465,379
Polietoxilált zsírsav-alkohol	$[C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_nH+NH_4]^+$ $n = 5 - 10$	438,377	438,379
		482,404	482,405
		526,430	526,431
		570,456	570,458
		614,481	614,484
		658,508	658,510
Polietoxilált zsírsav-alkohol	$[C_{14}H_{29}O(C_2H_4O)_nH+NH_4]^+$ $n = 5 - 8$	452,389	452,395
		496,414	496,421
		540,435	540,447
		584,459	584,473

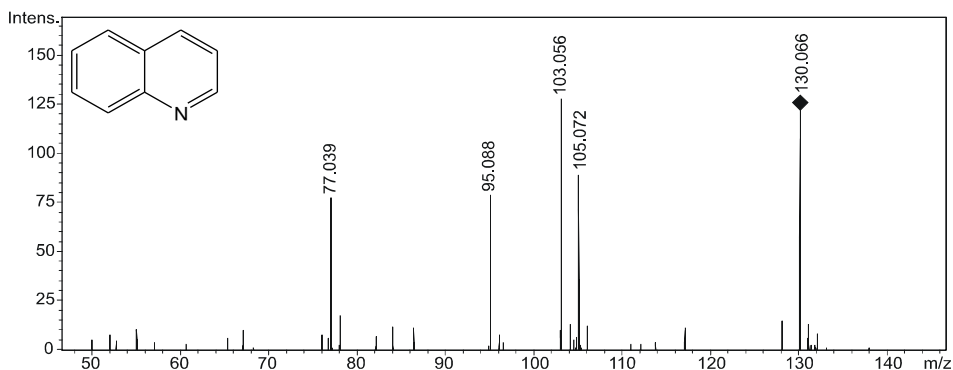
Ahogy az az 5. táblázatban is látható, az m/z 130 tömegű komponens detektáltuk a leggyakrabban, szám szerint 10 ruhaneműben. A 29. ábrán a

„2. számú ing” DART-MS spektruma látható. Feltüntettem rajta a kinolin és származékainak szerkezetét, illetve késsel jelöltem a tömegspektrumban a hozzájuk tartozó csúcsokat.



29. ábra A 2. számú minta DART-MS spektruma

A 29. ábrán például 130,066 m/z értéknél jelent meg és feltételezhetően a $[C_9H_7N+H]^+$ elemi összetételhez tartozik, melynek számított m/z értéke 130,065. A C_9H_7N elemösszetételhez rendelt szerkezetet kinolinként azonosítottuk, mivel a textiliparban széles körben használják festékek gyártására [127], és GC-MS technikával már kimutatták textil árucikkekben. [112] Annak érdekében, hogy megerősítsük a feltételezést, miszerint C_9H_7N elemösszetételhez tartozó vegyület kinolin, DART-MS/MS analízist végeztünk az m/z 130 értékhez tartozó prekursor ionból (30. ábra).



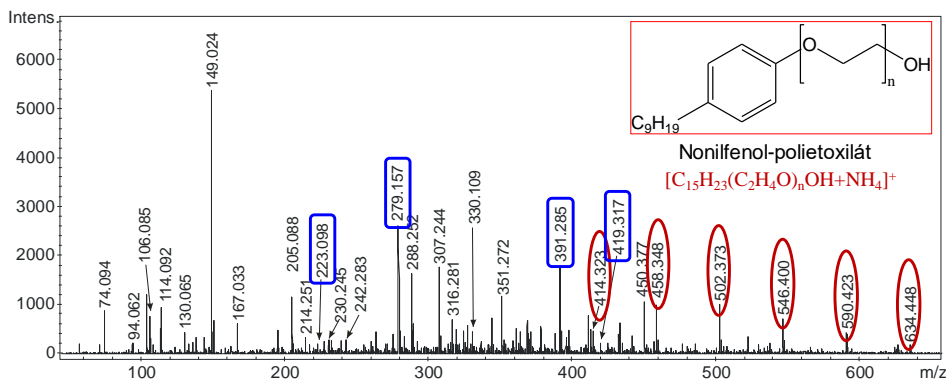
30. ábra Kinolin $[M+H]^+$ DART-MS/MS spektruma 35 eV ütközési energia esetén, a 2. számú minta felületéről kimutatva

Az irodalomban található kinolin MS/MS spektrumokban a legnagyobb intenzitással a 103 és 77 relatív tömegű termékionokkal találkoztunk, melyek megegyeznek az ESI-QTOF [128], kvadrupól-furié transzformációs ion ciklotron rezonancia (quadrupole-orbitrap) [123] illetve a hármas kvadrupól (triple quadrupole) MS/MS [129] karakterisztikus termékionokkal. A kinolin jelenlétének további bizonyítéka, hogy további kinolinszármazékokat sikerült kimutatnunk egyes ruházati cikkekben is, név szerint a metil-kinolint (m/z 144) 9 termékben, a dimetil-kinolint (m/z 158) 6 termékben és a trimetil-kinolint (m/z 172) 2 termékben, ahogy az az 5. táblázatban is látható. A protonált kinolinszármazékok MS/MS spektrumában a jellemző termékionok (lásd a 6. táblázatot) szintén jól megegyeznek a tömegspektrum adatbázisban [123] talált és az irodalomban közölt adatokkal. [130] A kinolint és metil-származékait az EPA [14] a B2 csoportba tartozó „valószínűleg emberi rákkeltő anyagként” osztályozza, így a DART-MS által a ruhákban történő gyors detektálás nagy jelentőséggel bír.

Vizsgálataink során, ahogy azt az 5. táblázat mutatja, a legtöbb ruhanemű felületéről sikerült egy másik fontos vegyületcsoportot, a

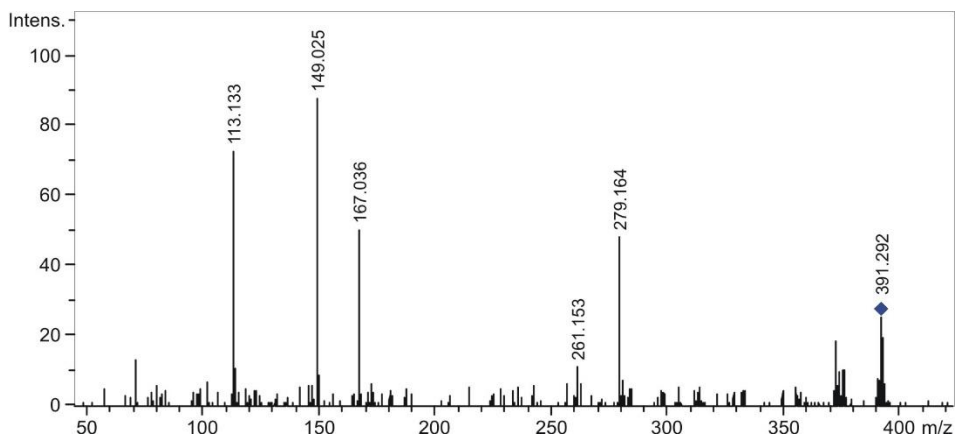
ftálsav-észtereket (ftalátok) kimutatni. Dietil-ftalátot 3 (m/z 223, lásd a 31. ábra), dibutil-ftalátot 8 (m/z 279), bisz (2-etil-hexil)-ftalátot 8 (m/z 391, lásd a 26. ábra) és dinonil-ftalátot 5 (m/z 419, lásd a 31. ábra) textilmintában detektáltunk. Ezeket a vegyületeket polivinil-klorid (PVC) lágyítójaként használják a plasztiszolok előállítására. A ruhadarabok felületén lévő minták szitanyomásához a plasztiszolok a leggyakrabban használt festékek. Továbbá az endokrin rendszert károsító vegyi anyagok csoportjába tartoznak, felnőttkorban anyagcsere-, reprodukív és degeneratív betegségeket és rákot okozhatnak. [131] Mivel a ftalát típusú lágyítók nem kapcsolódnak kovalensen a polimerhez, így képesek könnyen a környezetbe kerülni, például egy egyszerű mosás alkalmával. A ftalátok egészségre és környezetre gyakorolt káros hatásai miatt a ftálsav-észterek felhasználása korlátozásra került. Az Európai Parlament és az Európai Unió Tanácsa [132] és az Egyesült Államok Kongresszusa [133] kiadta a ftálsav-észterek szabályozására vonatkozó korlátozást. A ftálsav-észterek fragmentációja jól tanulmányozott terület, a tandem tömegspektrometriás kísérletek során ütközéssel indukált disszociációját jól ismerjük. [134] Az irodalomban közölt információk alapján az MS/MS mérésünk egyértelműen azonosította ezeket a ftalátokat a jellegzetes termékionok alapján (lásd a 6. táblázatot). Az alacsony disszociációs aktiválási energia értéküknek köszönhetően a ftalátok termékionjai még a DART-MS spektrumokban is megjelennek. Például a 31. ábra a bisz(2-etil-hexil)-ftalát jellemző fragmenseit is mutatja m/z 279, 261, 167, 149 és 113 értéknél. Egy mintában, vagy esetünkben a minta felületén megtalálható ftalát megbízható jele, ha a tömegspektrumban megjelenik a legspecifikusabb termékion, a ftálsavanhidrid protonnal képzett addukt ionja 149 m/z értéknél. A 31. ábrán a „3. számú zokni” DART-MS

spektruma látható, amelyen késsel jelöltem a ftalát-típusú lágyítók csúcsait. Illetve pirossal jelöltem a nonilfenol-polietoxilát sorozathoz tartozó csúcsokat.



31. ábra A 3. számú minta DART-MS spektruma

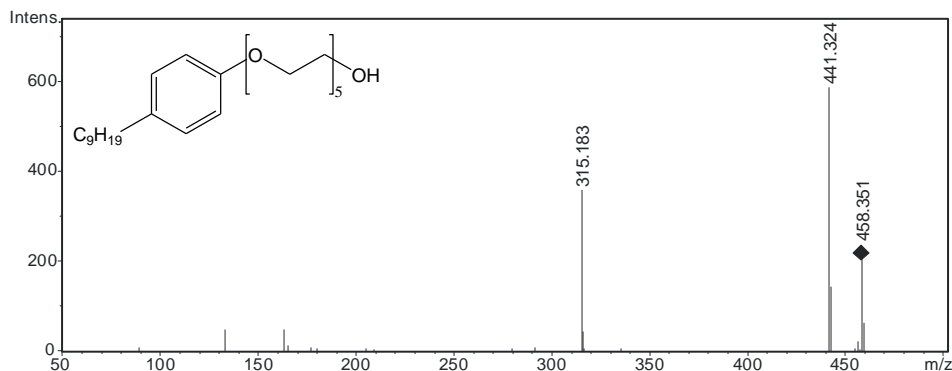
A 32. ábrán a bisz(2-etil-hexil)-ftalát DART-MS/MS spektruma látható. Ezt a tandem tömegspektrumot egy másik minta, a „9. számú póló” vizsgálatokor rögzítettük.



32. ábra Bisz(2-etil-hexil)-ftalát $[M+H]^+$ DART-MS/MS spektruma 10 eV ütközési energia esetén, a 9. számú minta felületéről kimutatva

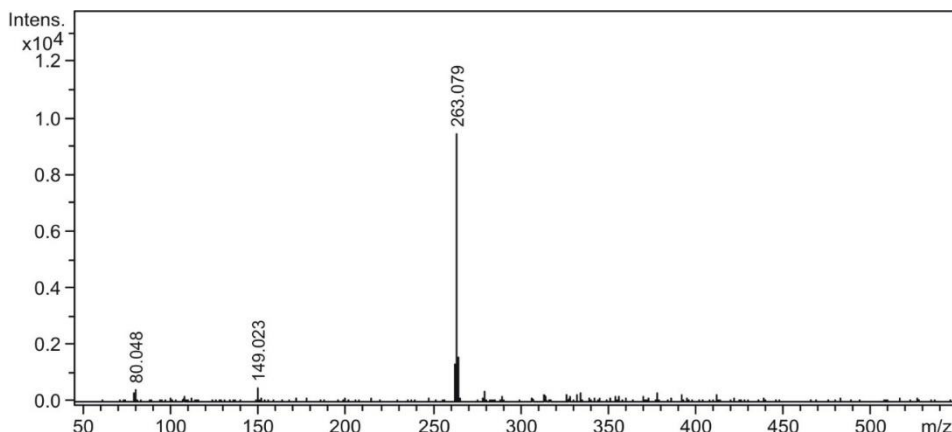
Ahogy azt az 5. táblázatból is kiolvashatjuk, szintén az egyik leggyakrabban detektált vegyületcsalád a nonilfenol-etoxilát (NPE) komponens volt. Ezeket a vegyületeket 8 termékben azonosítottuk. Az NPE származékokat széles körben használják mint felületaktív anyagot, így a textiliparban is jelentősen elterjedt. Az NPE hormonális zavarokat okozhat, az endokrin rendszert károsító hatása van. [135-137] Előfordulhat kozmetikumokban, festékekben, műanyagokban, gyomirtókban, fertőtlenítőszerekben és tisztítószerekben. [138] Ahogy ezek a származékok bekerülnek a szennyvízrendszerbe az NPE-k nonilfenollá bomlanak, amely az NPE-hez képest mérgezőbb metabolit. [139] A nonilfenolnak (NP) az emberi egészségre negatív hatása van, hiszen endokrin zavart okoz, illetve ökológiai hatása is negatív. Ugyanis felhalmozódik a vízi élőlények szervezetében, például a halak szöveteiben. [140, 141] Az NP erősen irritálhatja és marhatja az emberi szemet és bőrt, míg rágcsálóknál hatása volt a reprodukcióra és fejlődésre. [142] A nonilfenol és az NPE-származékok textiliparban történő felhasználását az Európai Unióban jelenleg a REACH-rendelet korlátozza. [110] Az 5. táblázatban látható, hogy annak toxikussága ellenére, a minták figyelemre méltó részének, szám szerint nyolc textilterméknek a felületéről mutattuk ki az NPE-t. Például, a 31. ábrán az NPE sorozat ammónium-ionnal képzett addukt-ionjait láthatjuk $[C_{15}H_{23}(C_2H_4O)_nOH + NH_4]^+$. Ebben az esetben az etilén-oxid ismétlődő egységek száma $n = 4$ (m/z 414) és 9 (m/z 634) között van. Ugyanezen az MS spektrumban kis intenzitással, de megjelennek a protonnal képzett addukt ionok is, pl 441 m/z értéknél $n = 5$. Az NPE komponenshez tartozó csúcsok azonosítását DART-MS/MS spektrumokkal támasztottuk alá. A 33. ábrán az NPE komponens jellegzetes fragmens ionját láthatjuk, mely a

prekurzor ionból a nonil-lánc és az NH_3 disszociációjával keletkezik. Például m/z 315 értéknél, mely a $[\text{C}_{15}\text{H}_{23}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{OH} + \text{NH}_4]^+$ ionból származik. Ezek a tapasztalatok megegyeznek a Rosales és mtsai által közölt eredményekkel. [143].



33. ábra Az 5 ismétlődő egységet tartalmazó NPE $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ DART-MS/MS spektruma 15 eV ütközési energia esetén, a 3. számú minta felületéről kimutatva

További két, az emberi szervezetre kevésbé ártalmas vegyületet sikerült azonosítanunk DART-MS/MS technikával. Ezek a vegyületek a DEGBE és az indigó festék (m/z 263). Ahogy azt a 34. ábra is mutatja, ezzel a roncsolásmentes eljárással jól ionizálhatjuk és detektálhatjuk az indigó festéket. Ebből adódóan a DART-ionizáció megfelelő analitikai módszer az indigó és rokonvegyületeinek gyors kimutatására és azonosítására például a történelmi tárgyakban.



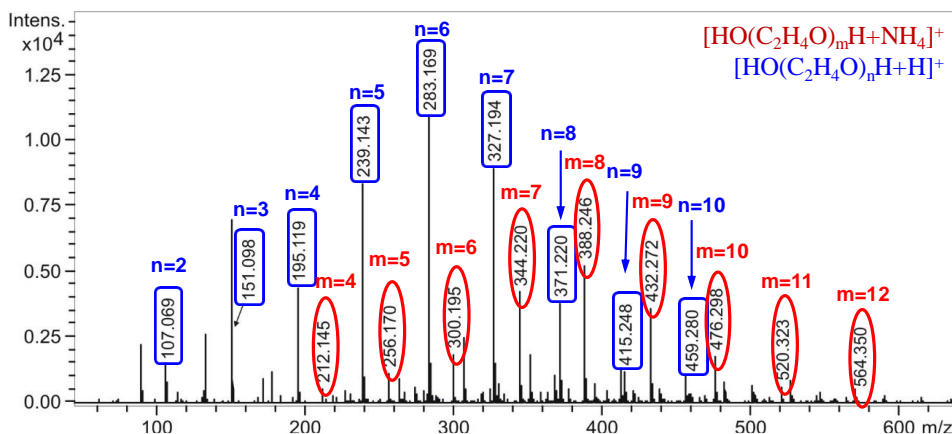
34. ábra A 4. számú minta DART-MS spektruma

Ahogy azt az 5. táblázatban láthatjuk, a DART-MS technikával képesek voltunk további veszélyes anyagokat is kimutatni a ruhadarabok felületéről, mint például dioxán, 2-nitropropán, anilin, o-anizidin és 4-amino-bifenil. Ezeket a vegyületeket az EPA B2 csoportba sorolta. Ezen kívül a Nemzetközi Rákkutatási Ügynökség (IARC) a 4-amino-bifenilt, amelyet az azo-színezékek előállításában használnak, 1. csoportba sorolta, vagyis az anyag bizonyítottan rákkeltő. [144] További kimutatott vegyi anyagok, például dietil-amin, piridin, N-metil-2-pirrolidon, oktén és benzotriazol (lásd az 5. táblázatot), irritálhatják a bőrt, a szemet és a nyálkahártyát.

Az m/z 200 érték fölött kimutatott vegyületek többsége a textil kikészítése során használt felületaktív anyagokból vagy mosószerekből származnak. A 5. táblázatból kiolvashatjuk, hogy a $C_nH_{2n+1}(C_2H_4O)_mOH$ elemi összetételű etoxilezett zsíralkoholokat 6 mintában detektáltunk különböző hosszúságú szénláncokkal ($n = 12-16$). Ilyen például a 26. ábrán mutatott, az 1. számú mintában detektált sorozat is, melyhez a $[C_{13}H_{27}(C_2H_4O)_mOH + NH_4]^+$ összegképlet rendelhető. Ebben a mintában az ismétlődő etilén-oxid egységek száma $m = 3 - 10$. A mért tömegek jó

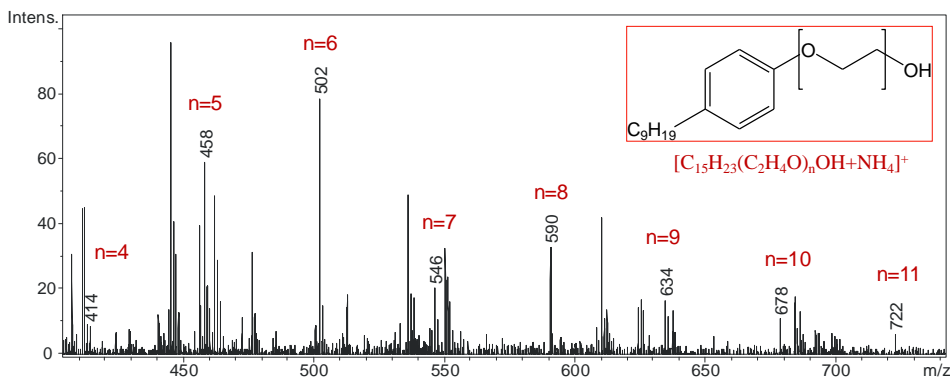
egyezést mutatnak az elméleti értékekkel, pl $m = 6$ esetén a mért m/z érték 482,404, míg a számított m/z érték 482,405. Az ammónium-addukt ionok mellett a protonált ionok is kimutathatók, pl. m/z 465 esetén, $[C_{13}H_{27}(C_2H_4O)_6OH + H]^+$, melynek mért és számított tömege megegyezik, értéke 465,379 (monoizotóp).

A polietilén-glikol (PEG) oligomereket 8 textiltermékben is kimutattuk. A leginkább szemléltetően a 35. ábrán látható. A protonált PEG oligomereket $[OH(C_2H_4O)_nH + H]^+$ ahol az ismétlődő egységek száma $n = 2-10$, és ammónium-ionnal képzett oligomereket $[OH(C_2H_4O)_nH + NH_4]^+$ ahol az ismétlődő egységek száma $n = 3-12$, azonosítottuk a 7. mintában. Megfigyelhető, hogy az oligomerek méretének növekedésével az addukt képződése ammónium-ionnal kedvezőbbé válik, mint a protonnal. Amint az a 35. ábrából kitűnik, a legintenzívebb protonált ion 6 ismétlődő egységgel rendelkezik (m/z 283), míg az ammónium-ionnal képzett sorozat $[M+NH_4]^+$ legnagyobb intenzitást mutató ionja az m/z 388 értéknél megjelenő ion, ami $n = 8$ ismétlődő egységnek felel meg. A 35. ábrán a „7. számú szoknya” DART-MS spektruma látható, az ammónium-ionnal képzett sorozatot piros, míg a protonnal képzett sorozat tagjait kék színnel jelöltem.



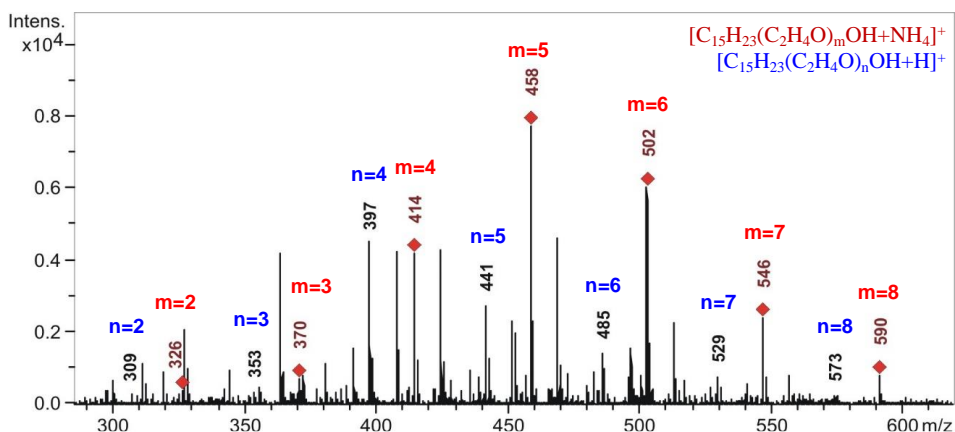
35. ábra A 7. számú minta DART-MS spektruma

Továbbá a kutatás során megvizsgáltuk, hogy a veszélyes anyagok maradványai megtalálhatóak-e a ruházatot viselő személy bőrén. Egy pár zoknit (3. számú minta, ennek DART-MS spektruma a 31. ábrán látható), amelyben a nonilfenol-etoxilát (NPE) felületaktív anyagot már korábban kimutattuk, néhány óráig viselte egy önkéntes. A vizsgálat során egy mintavevő pálcat végig húztunk az önkéntes olyan bőrfelületén, amely nem érintkezett a zoknival. Ennek a pálnak a detektált DART-MS spektrumát tekintettük háttérnek. Következő lépésben a zoknival fedett bőrfelületről is vettünk mintát, a pálcat az ionforrásba helyeztük és a kapott tömegspektrumot rögzítettük. A 36. ábra a mintavevő pálca DART-MS spektrumát mutatja, miután háttérként kivontuk a tiszta bőr spektrumát. Ezen a tömegspektrumon az NPE sorozat csúcsait jelöltem, és láthatóak az ismétlődő EO egységek száma.



36. ábra Az önkéntes bőrének felületén végighúzott mintavevő pálcá DART-MS spektruma, miután a 3. számú zoknit néhány órán át viselte

Amint az a 36. ábrán látható, az NPE sorozat egyes tagjai azonosíthatóak, ilyen pl. m/z 502 értéknél kapott ion, amelynek az elemi összetétele $[C_{15}H_{23}(C_2H_4O)_6OH + NH_4]^+$. A DART-MS hatékonyságának újabb bizonyítéka az NPE-k kimutatására, hogy az első kísérletben használt pálcát ki kellett cserélni egy másik típusra, mivel az NPE-t az első „tisztá” pálcán detektálni tudtuk. Ennek a pálcának a DART-MS spektrumát a 37. ábra mutatja be. Mint az a tömegspektrumban látható, az NPE jel olyan intenzív volt, hogy még a protonált ionok is megjelentek, például az m/z 239 értéknél kapott ion, amely 4 EO egységet tartalmaz és az elemi összetétele $[C_{15}H_{23}(C_2H_4O)_4OH + H]^+$. Ezen az ábrán piros az ammónium-ionnal képzett addukt ionokat, míg kék színnel a protonált adduktokat jelöltem. Továbbá mindkét sorozat esetén szerepelnek az ismétlődő EO egységek száma.



37. ábra A mintavevő pálca DART-MS spektruma használat előtt

5.3.2. Automata módszer kifejlesztése az NPE kimutatására

Eredményeink alapján elmondhatjuk, hogy az igen toxikus NPE-komponenseket elterjedten használják a textiliparban. Mivel az NPE egyik bomlásterméke a nonil-fenol még inkább veszélyes anyag, így ezek kimutatása nagy jelentőséggel bír. Ezért a textiltermékekben található NPE-komponensek kimutatása DART-MS technika alkalmazásával különösen fontos.

Az NPE kimutatásának alapja, hogy a sorozat ammónium-ionnal képzett addukt-ionjai ($[C_{15}H_{23}(C_2H_4O)_nOH + NH_4]^+$) közül néhány a DART-MS spektrumban megjelenik. Ezekon kívül tandem MS mérések során a tipikus termékionokat is detektáljuk, mely a nonil-lánc disszociációjával keletkezik ($[C_6H_5(C_2H_4O)_nOH + H]^+$) az automatikusan rögzített DART-MS/MS spektrumokban.

Kidolgoztunk egy automatizált mérési és értékelési módszert, melynek segítségével az NPE ammónium-ionnal képzett addukt ionjait képes automatikusan felismerni, izolálni, majd fragmentálni a 300-600 tömegtartományban. Ezt a módszert a Bruker Acquisition szoftver Auto

MSMS segédprogramjával végeztük. A tandem tömegspektrometriás adatok automatikus értékeléséhez szükség volt automatizált utólagos adatfeldolgozásra is. Ezért a kidolgozott módszert kibővítettük egy általunk készített szoftver modullal, amely a Visual Basic Script szoftver nyelvben lett megírva. A módszerünket 10 ruhadarabon sikeresen teszteltük. Ezeket a tesztek az alábbiak szerint végeztük: A tömegspektrométert először MS üzemmódban használtuk, az egyes ruhaneműkről ilyenkor kimutattuk az NPE sorozat ammónium-ionnal képzett addukt ionjait (m/z 326,3; 370,3; 414,3; 458,3; 502,4; 546,4; 590,4). Ez egy rövid MS szegmens, amely után a módszer automatikusan átvált tandem tömegspektrometriás üzemmódra. Ekkor az MS spektrumban azonosított NPE-ionoknak megfelelő m/z értékű ionokat választja prekursor ionnak, izolálja azokat az egyéb ionoktól.

Az egyes prekursor ionok fragmentációjához szükséges ütközési energia értéket a módszer tartalmazza. A teljes spektrum felvétele után a szoftver modul MS/MS spektrumoka készít és keresi a karakterisztikus termékiont bennük. A szoftver akkor fogadja el, hogy NPE-t sikerült kimutatni és azonosítani egy mintában ha az MS spektrumban megtalálható az NPE sorozat legalább 2 tagja, emellett az MS/MS spektrumban megjelenik a karakterisztikus fragmens. Ennek az automatizálásnak köszönhetően egy minta átlagos mérési ideje, az adatgyűjtéstől egészen az eredmények feldolgozásáig kevesebb, mint egy perc volt.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Tanulmányaink során diizocianátok és alkoholok illetve polimer poliolkok reakciójának kinetikáját vizsgáltuk tömegspektrometriás és HPLC-UV módszerekkel. Először 4,4'-MDI-t és 2,4-TDI-t reagáltattunk egy funkciós csoporttal rendelkező alkoholokkal (1-butanol, 2-butanol, dietilén-glikol monometiléter (DEGME)). A reakciók előrehaladását HPLC-UV és ESI-MS módszerekkel követtük. Az ESI-MS csúcsok intenzitását felhasználva, gyors és hatékony módszernek bizonyult a reakcióban keletkező termékek eloszlásának követésére, mivel a két módszerrel közel azonos móltörteket kaptunk a különböző reakciótermékekre az összes mintában. A HPLC-UV és ESI-MS mérési eredmények alapján megállapítottuk, hogy a 4,4'-MDI első izocianát-csoportja megközelítőleg 1,5-szer gyorsabban reagál, mint a második izocianát-csoport az összes vizsgált alkohol esetében. A 2,4-TDI – alkohol rendszerek kinetikai leírása bonyolultabb, mivel két féle köztitermék is keletkezik. Az 1-butanol, 2-butanol esetében nem sikerült elválasztani a két különböző egy alkohollal elreagált köztiterméket, ezeket az ESI-MS spektrumokban is együtt látjuk. A DEGME esetében sikerült csak ezek elválasztása. Az elválasztás hiányában is az alkalmazott reakcióséma megfelelőnek bizonyult a reakciótermékek koncentráció eloszlásának és a sebességi állandók meghatározására. Megállapítottuk, hogy a 2,4-TDI para helyzetben lévő izocianát-csoportja reaktívabb, mint az orto-helyzetű csoport. Továbbá kimutattuk, hogy mindkét izocianát-csoport reaktivitása csökken a karbamátképződési lépés után. Megállapítottuk, hogy a

4,4'-MDI és a 2,4-TDI alkoholokkal szembeni reaktivitása a következő sorrendben csökken: 1-butanol > 2-butanol > DEGME. Meghatároztuk a sebességi állandók értékének a hőmérsékletfüggését is, ahol a legtöbb esetben kis mértékű hőmérsékletfüggést tapasztaltunk.

Ezután a 4,4'-MDI reakcióját vizsgáltuk különböző polimer polioloikkal (PPG, PTHF, PCLD), melyet MALDI-TOF MS módszerrel követtünk. A MALDI-TOF MS intenzitások segítségével intenzitás törteket rendeltünk a megfelelő polimer sorozatokhoz. Az intenzitás törteket ezután móltörtekké alakítottuk, melyhez MALDI-TOF MS válaszfaktorokat alkalmaztunk. Az idő függvényében változó móltört értékekből meghatároztuk a pszeudo elsőrendű sebességi állandókat, és ezek alapján megállapítottuk, hogy az általunk vizsgált polimer poliolo reakciókészsége az alábbi sorrendben csökken: PCLD > PTHF > PPG. A PPG alacsonyabb reaktivitását a szekunder hidroxil-csoportoknak tulajdonítjuk, melyek jelenlétét ¹H-NMR vizsgálattal is igazoltunk. A kinetikai vizsgálatok eredményei alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a hidroxil-csoportok 4,4'-MDI-vel reagálva, a képződött uretán végcsoport nem változtatja meg a még el nem reagált hidroxil-csoport reaktivitását. A 4,4'-MDI – polimer-triol (PPG_GL) rendszer esetében azonban összetettebb a reakció kinetikai leírása, hiszen a kiindulási sorozat mellett további három sorozat jelenik meg a tömegspektrumban, ahol a kiindulási polimer összesen 3 MDI-vel reagálhat. Megbecsültük a különböző polimer sorozatok relatív MALDI-TOF MS válaszfaktorát is, melyeket az egyes sorozatok intenzitás tört értékeiből adtuk meg. Meghatároztuk a pszeudo elsőrendű sebességi állandókat (k_1 , k_2 és k_3) az idő függvényében változó móltörtök és egy három egymást követő lépésből álló reakciómodell felhasználásával. Eredményeink alapján

elmondhatjuk, hogy a PPG_GL esetén meghatározott k_l sebességi állandó értéke nagyon közel esik a PPG eredményéhez. Ez azt jelenti, hogy a polimer karok száma és a molekulatömeg nem gyakorol jelentős hatást a terminális hidroxil-csoportok reakcióképességére. Miután a PPG_GL első hidroxil-csoportja elreagált, a második gyorsabban reagál a 4,4'-MDI izocianát-csoportjával, ebből pozitív szubsztitúciós hatásra következtetünk. Ez a hatás az uretán-csoport és a még el nem reagált hidroxil végcsoportok közötti kölcsönhatás eredménye, mely a PPG_GL viszonylag rövid polimerláncainak köszönhető. Továbbá meghatároztuk a 4,4'-MDI – polimer-diol rendszerek esetén az $X_{B_n} \sim X_{A_n}$, illetve a 4,4'-MDI – polimer-triol reakció esetén az $X_{B_n} \sim X_{A_n}$ és $X_{C_n} \sim X_{A_n}$ időfüggetlen diagramokból, hogy a diolok esetében nincs szubsztitúciós hatás, míg a polimer triol esetében a szubsztituáltsággal változik a hidroxil csoportok reaktivitása. Összességében bizonyítottuk, hogy a MALDI-TOF MS megfelelő módszer egy ilyen összetett polimer minta tanulmányozására, hiszen a különböző tömegű komponensek mindegyike egyszerűen azonosítható, illetve a megfelelő válaszfaktorok meghatározása után mennyiségi információt is kaphatunk.

További tanulmányaink során 15 db, a kereskedelemben is forgalmazott textiltermék közvetlen felületén, illetve a felületének közelében található vegyi anyagokat vizsgáltuk DART-MS módszerrel. Ennek során sikerült 40 különböző komponenst ionizálni DART technikával. Ezek közül 14 komponens csúcsát tandem (DART-MS/MS) tömegspektrometriás vizsgálatoknak vetettük alá és javaslatot tettünk azok szerkezetére a fragmentációs sémák alapján. Több minta esetében kimutattattuk a toxikus nonilfenol-etoxilát (NPE) jelenlétét. Megállapítottuk, hogy a nonilfenol-etoxilát (NPE) komponensek nagy

hatékonysággal mutathatóak ki DART ionizációval. Ennek azért is tulajdonítunk nagy jelentőséget, mivel ennek a vegyületnek az alkalmazását széles körben korlátozzák. Ennek ellenére, igen gyakran azonosítottunk NPE komponenszt az általunk vizsgált textil termékek felületén. A DART-MS módszer képes volt kimutatni az NPE sorozat tagjait az NPE-maradványokkal szennyezett ruházati cikket viselő személy bőrén is. Továbbá automata adatgyűjtő és adatfeldolgozó módszert dolgoztunk ki, melynek segítségével a mérési és kiértékelési időt kevesebb, mint egy percre sikerült csökkenteni mintánként. Ez a gyors analízis pedig lehetővé teszi, hogy a módszer egy előzetes vizsgálata legyen egy időigényesebb, összetettebb, drágább mennyiségi meghatározásnak. Kimutattuk, hogy a DART hatékonyan ionizálja a ftálsav-észtereket. Bár a ftalát típusú lágyítók igen mérgezőek, egyelőre csak a gyermekjátékokban korlátozzák a felhasználásukat. Ezt támasztja alá, hogy szinte az összes az általunk vizsgált termék felületéről kimutattuk valamelyik ftalát származékot. Ez pedig figyelemfelkeltő lehet a gyermekruhákban található ftalátok lehetséges kockázatára. Igazoltuk, hogy a DART ionforrás hatékonyan ionizálja a kinolin származékokat, hiszen minden harmadik ruhanemű felületéről sikerült kimutatni ezt a vegyületcsaládot. Aromás aminokat is detektáltunk, melyek feltételezhetően a betiltott azo festékekből szabadulnak fel, ez pedig tovább erősíti a DART-MS technika pozícióját a textiltermékek vizsgálati módszerei között.

7. SUMMARY

In our studies, the reactions of diisocyanates with alcohols and polymer polyols were investigated by means of mass spectrometric (ESI-MS, MALDI-MS) and HPLC-UV methods. In the first part, 4,4'-MDI and 2,4-TDI were reacted with alcohols (with high excess), such as 1-butanol, 2-butanol and diethylene glycol monomethyl ether (DEGME). The reactions were followed monitored by ESI-TOF and HPLC-UV applying the intensities and the peak areas obtained from the mass spectra and UV chromatograms, respectively. The mass spectrometric analysis proved to be a fast and reliable method to monitor the distribution of the diisocyanates and their products over time. The HPLC-UV and ESI-MS measurements result in very similar molar fractions for the different reaction products. These molar fractions were used to determine the rate constants by fitting. We have identified a difference between the reactivity of the two isocyanate groups of the 4,4'-MDI. This finding is valid for all the applied alcohols i. e., the first isocyanate group reacts 1.5-fold faster than the second one.

The kinetic model of the 2,4-TDI alcohol reactions is more complicated since two different intermediates are formed during the reaction. The intermediates produced in the reaction of 2,4-TDI with 1-butanol and 2-butanol were co-eluted since the separations were not possible under isocratic conditions. Therefore, three curves were used for the calculation of rate constants as in the case of ESI-MS measurements (the two intermediates are isomers). However, applying the DEGME as monofunctional alcohol the chromatographic separation was successful.

Although the separation of intermediates was not performed for all reactions, the measured concentration distributions allow the accurate determination of pseudo-first-order rate constants. We showed that the isocyanate group of 2,4-TDI in the para position is more reactive than the group in the ortho position. Furthermore, we found that the reactivity of both isocyanate groups decreases after the first carbamate formation step.

The reactivity of the isocyanate groups for both the MDI and TDI to alcohols was found to decrease in the following order: 1-butanol, 2-butanol and DEGME. The temperature dependence was also identified where for most of the cases slight temperature dependence were obtained.

The reaction of 4,4'-MDI with different polyols (PPG, PTHF, PTHF) was studied by the MALDI-TOF mass spectrometry, which offers a unique separation of polymer compounds. All the reacted and unreacted polymers with different chain lengths were detected separately. The intensities of the series were applied to calculate the intensity fractions. These intensity fraction values were converted into molar fractions by means of the corresponding response factors. The pseudo-first-order rate constants were calculated by fitting a three-step reaction model on the previously obtained molar fractions. The order of the reactivity was found to be the following for the studied polymers: PCDL > PTHF > PPG. The PDCL and PTHF have primary hydroxyl groups while the lower reactivity of the PPG is originated from the presence of secondary hydroxyl groups which was also confirmed by ^1H NMR measurements. Futhermore, we have identified that the second hydroxyl groups of these polymers have the same reactivity after the reaction of the first one, neither positive nor negative substituting effects were detected. The only exception was the polymer triol (PPG_GL, glycerol initiated PPG), where a more complex reaction scheme was

determined. In the MS spectrum, three additional polymer series were identified next to the original one since the polymer can react with a total of three 4,4'-MDI. The MALDI-TOF MS response factors were estimated and were applied for the determination of the fractional intensities. The pseudo-first-order rate constants were calculated by fitting, and it was found that the rate constant k_1 is very close to that of PPG. This means that the number of polymer arms and molecular weight do not have an effect on the reactivity of the terminal hydroxyl group.

On contrary, the reactivity of the second hydroxyl group shows a positive substitution effect. This finding may be due to the interaction between the urethane group and the unreacted hydroxyl end since the length of the polymer chains is relatively short.

Overall, we have demonstrated that the MALDI-TOF MS method is suitable to study such a complex polymer system as each polymer species easily can be identified and quantitative information can be also obtained after determining the appropriate response factors.

In the next part of our research different polymer additives and further chemicals were investigated on the surface of fifteen commercially available textile products by the DART-MS method. We identified forty different compounds of which 14 were subjected to tandem mass spectrometric measurements and their structures were proposed based on the fragmentation patterns. A very toxic polymeric compound class, namely the nonylphenol ethoxylate (NPE) was detected in several samples despite of the fact that the use of that component is prohibited in the European Union. In addition, we showed that the DART ionsource is capable of ionizing the nonylphenol compounds with high efficiency, which has been proved to be a sensitive method to detect NPEs without

any prior sample preparation. The DART-MS method was also able to detect members of the NPE series on the skin of a person wearing a clothing article contaminated with NPE residues. Furthermore, we developed an automated data collection and data processing method for the detection of NPEs, where the time of evaluation and measurement was reduced to shorter than one minute per sample. Such a fast method enables a preliminary study of a time-consuming, complex and expensive quantification. Besides the NPEs, another toxic compound class i. e., the phthalic esters were identified. Although the use of phthalate-type plasticizers in children's toys is limited, their application is currently wide. This is supported by the fact that we detected various phthalic esters in many clothing items. Our results may raise awareness of the potential risk of phthalates in children's cloth. Quinoline and its derivatives were detected on every third sample. Furthermore, aromatic amines have been also identified, which are probably originated from the banned azo dyes. In a conclusion, our results highlight the importance of the DART-MS technique among the test methods applied for the analysis of textile products.

8. PUBLIKÁCIÓS LISTA

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. **Antal, B.;** Kuki, A.; Nagy, L.; Nagy, T.; Zsuga, M.; Keki, S. Rapid detection of hazardous chemicals in textiles by direct analysis in real-time mass spectrometry (DART-MS). *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, 408 (19), 5189-5198. IF: 3,431
2. Nagy, T.; **Antal, B.;** Czifrak, K.; Papp, I.; Karger-Kocsis, J.; Zsuga, M.; Keki, S. New insight into the kinetics of diisocyanate-alcohol reactions by high-performance liquid chromatography and mass spectrometry. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132 (25). IF: 1,866
3. Nagy, T.; **Antal, B.;** Dekany-Adamoczky, A.; Karger-Kocsis, J.; Zsuga, M.; Keki, S. Uncatalyzed reactions of 4,4'-diphenylmethane-diisocyanate with polymer polyols as revealed by matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. *Rsc Advances* **2016**, 6 (52), 47023-47032. IF: 3,108

További közlemények

4. Kuki, Á.; Shemirani, G.; Nagy, L.; **Antal, B.;** Zsuga, M.; Kéki, S. Estimation of Activation Energy from the Survival Yields: Fragmentation Study of Leucine Enkephalin and Polyethers by Tandem Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 2013, 24 (7), 1064-1071. IF:3,193
5. Kuki, Á.; Nagy, L.; Szabó, K. E.; **Antal, B.;** Zsuga, M.; Kéki, S. Activation Energies of Fragmentations of Disaccharides by Tandem Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 2014, 25 (3), 439-443. IF: 2,945
6. Nagy, L.; Nagy, T.; Deak, G.; Kuki, A.; **Antal, B.;** Zsuga, M.; Keki, S. Direct analysis in real time mass spectrometry (DART-MS) of highly non-polar low molecular weight polyisobutylenes. *J. Mass Spectrom.* 2015, 50 (9), 1071-1078. IF: 2,541
7. Nagy, T.; Kuki, A.; **Antal, B.;** Nagy, L.; Purgel, M.; Sipos, A.; Nagy, M.; Zsuga, M.; Keki, S. Chiral differentiation of the noscapine and hydrastine stereoisomers by electrospray ionization tandem mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* 2015, 50 (1), 240-246. IF: 2,541
8. **Antal, B.;** Kuki, A.; Nagy, L.; Nagy, T.; Zsuga, M.; M-Hamvas, M.; Vasas, G.; Keki, S. Rapid Discrimination of Closely Related Seed Herbs (Cumin, Caraway, and Fennel) by Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry (DART-MS). *Anal. Sci.* 2016, 32 (10), 1111-1116. IF: 1,228

Konferencia előadások

9. **Antal, B.**; Kuki, Á.; Shemirani, G.; Nagy, L.; Zsuga, M.; Kéki, S., Poliéterek és a diizodecil-ftalát fragmentáció aktiválási energiájának becslése tandem tömegspektrometria segítségével. In XIX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Nagybánya, Románia, 2013.
10. **Antal, B.**; Kuki, Á.; Nagy, T.; Nagy, L.; Purgel, M.; Sipos, A.; Nagy, M.; Zsuga, M.; Kéki, S., Az ESI körülmények között képződött noszkapin dimerek fragmentációjának az aktiválási energiájának becslése tandem tömegspektrometriás módszerrel. In XX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, Románia, 2014.
11. **Antal, B.**; Kuki, Á.; Nagy, L.; Nagy, T.; Zsuga, M.; Kéki, S., A római kömény, a fűszerkömény és az édeskömény gyors elemzése valós idejű közvetlen analízis alkalmazásával. In XXI. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Csíksomlyó, Románia, 2015.
12. Nagy, L.; Nagy, T.; Deák, G.; Kuki, Á.; **Antal, B.**; Zsuga, M.; Kéki, S., Kis molekulatömegű apoláros polimerek vizsgálata DART ionizációs körülmények között. In XXI. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Csíksomlyó, Románia, 2015.
13. **Antal, B.**; Kuki, Á.; Nagy, L.; Nagy, T.; Zsuga, M.; Kéki, S., Toxic Compounds in textiles identified by direct analysis in real time mass spectrometry (DART-MS). In I. Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Cluj-Napoca, Romania, 2016.
14. Kuki, Á.; **Antal, B.**; Nagy, L.; Nagy, T.; Zsuga, M.; Kéki, S., Vegyi anyagok gyors detektálása ruhadarabokon valós idejű közvetlen analízis ionizációs tömegspektrometriával (DART-MS). In XXII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Temesvár, Románia, 2016.
15. Nagy, T.; Nagy, L.; Kuki, Á.; **Antal, B.**; Deák, G.; Purgel, M.; Narmanakh, M.; Iván, B.; Zsuga, M.; Kéki, S., Ionization of non-polar polyisobutylene derivatives by DART and ESI ion sources. In 20th European Symposium on Polymer Spectroscopy, Dresden, Germany, 2016.
16. Kuki, Á.; **Antal, B.**; Nagy, L.; Nagy, T.; Zelei, G.; Zsuga, M.; Kéki, S., Identification of chemicals in different objects by direct analysis in real time mass spectrometry. In XXII. International Mass Spectrometry Conference, Florence, Italy, 2018.

Poszter

17. **Antal, B.**; Nagy, T.; Dékány-Adamóczy, A.; Karger-Kocsis, J.; Zsuga, M.; Kéki, S., Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization mass spectrometric study of 4, 4'-diphenyl-methane-diisocyanate and polyols uncatalyzed reactions. In 20th European Symposium on Polymer Spectroscopy, Dresden, Germany, 2016.

9. HIVATKOZÁSOK

1. Caraculacu, A.A. and S. Coseri, *Isocyanates in polyaddition processes. Structure and reaction mechanisms*. Progress in Polymer Science, 2001. **26**(5): p. 799-851.
2. Król, P., *Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers*. Progress in Materials Science, 2007. **52**(6): p. 915-1015.
3. Sonnenschein, M.F., *Polyurethanes: science, technology, markets, and trends*. 2021: John Wiley & Sons.
4. Choi, T., et al., *Novel hard-block polyurethanes with high strength and transparency for biomedical applications*. J Biomater Sci Polym Ed, 2011. **22**(7): p. 973-80.
5. Chattopadhyay, D.K. and K.V.S.N. Raju, *Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications*. Progress in Polymer Science, 2007. **32**(3): p. 352-418.
6. Zdrahala, R.J. and I.J. Zdrahala, *Biomedical Applications of Polyurethanes: A Review of Past Promises, Present Realities, and a Vibrant Future*. Journal of Biomaterials Applications, 1999. **14**(1): p. 67-90.
7. Lendlein, A. and R. Langer, *Biodegradable, Elastic Shape-Memory Polymers for Potential Biomedical Applications*. Science, 2002. **296**(5573): p. 1673-1676.
8. Kim, B., S.Y. Lee, and M. Xu, *Polyurethane having shape memory effect*. Polymer, 1996. **37**: p. 5781-5793.
9. Dyer, E., et al., *The Rates of Reaction of Isocyanates with Alcohols. I. Phenyl Isocyanate with 1- and 2-Butanol*. Journal of the American Chemical Society, 1949. **71**(12): p. 4106-4109.

10. Brock, F.H., *KINETICS OF THE 2,4-TOLYLENE DIISOCYANATE—ALCOHOL REACTION*. The Journal of Physical Chemistry, 1961. **65**(9): p. 1638-1639.
11. Dunn, A.S., *Macromolecules: An introduction to polymer science*. Edited by F. A. Bovey and F. H. Winslow, Academic Press, New York, 1979, paperback, 1982. Pp 549 + xiii, £15.20; \$23.00. ISBN 0121197565. British Polymer Journal, 1984. **16**(1): p. 51-52.
12. Baker, J.W. and J. Gaunt, 4. *The mechanism of the reaction of aryl isocyanates with alcohols and amines. Part III. The "spontaneous" reaction of phenyl isocyanate with various alcohols. Further evidence relating to the anomalous effect of dialkylanilines in the base-catalysed reaction*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1949(0): p. 19-24.
13. Burkus, J. and C.F. Eckert, *The Kinetics of the Triethylamine-catalyzed Reaction of Diisocyanates with 1-Butanol in Toluene*. Journal of the American Chemical Society, 1958. **80**(22): p. 5948-5950.
14. Grepinet, B., et al., *Modeling and simulation of urethane acrylates synthesis. I. Kinetics of uncatalyzed reaction of toluene diisocyanate with a monoalcohol*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **75**(5): p. 705-712.
15. Anzuino, G., et al., *Reaction of diisocyanates with alcohols. I. Uncatalyzed reactions*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1975. **13**(7): p. 1657-1666.
16. Raspoet, G., et al., *The Alcoholysis Reaction of Isocyanates Giving Urethanes: Evidence for a Multimolecular Mechanism*. The Journal of Organic Chemistry, 1998. **63**(20): p. 6878-6885.
17. Caraculacu, A.A., et al., *A new method for a kinetic study of reactions between di-isocyanates and alcohols. Part 1. Symmetrical di-isocyanates*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1990(8): p. 1343-1348.

18. Król, P. and J. Wojturska, *Kinetic study on the reaction of 2,4- and 2,6-tolylene diisocyanate with 1-butanol in the presence of styrene, as a model reaction for the process that yields interpenetrating polyurethane–polyester networks*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **88**(2): p. 327-336.
19. Huang, X.Y., W. Yu, and C.S.P. Sung, *Studies of model urethane reactions and cure in polyurethanes by UV absorption and fluorescence spectroscopy*. Macromolecules, 1990. **23**(2): p. 390-398.
20. Sun, X.-D. and C.S.P. Sung, *Cure Characterization in Polyurethane and Model Urethane Reactions by an Intrinsic Fluorescence Technique*. Macromolecules, 1996. **29**(9): p. 3198-3202.
21. Zaverkina, M.A., et al., *Kinetics of diisocyanate reactions with chain-extending agents*. Polymer Science Series A, 2006. **48**(4): p. 382-387.
22. Gao, Z.H., J.Y. Gu, and X.D. Bai, *Reaction kinetics of toluene diisocyanate and propanol by in situ FTIR*. Pigment & Resin Technology, 2007. **36**(2): p. 90-96.
23. Tuan Ismail, T.N.M., et al., *Urethane-forming reaction kinetics and catalysis of model palm olein polyols: Quantified impact of primary and secondary hydroxyls*. Journal of Applied Polymer Science, 2016. **133**(5).
24. Elwell, M.J., et al., *In-Situ Studies of Structure Development during the Reactive Processing of Model Flexible Polyurethane Foam Systems Using FT-IR Spectroscopy, Synchrotron SAXS, and Rheology*. Macromolecules, 1996. **29**(8): p. 2960-2968.
25. Pavier, C. and A. Gandini, *Urethanes and polyurethanes from oxypropylated sugar beet pulp: I. Kinetic study in solution*. European Polymer Journal, 2000. **36**(8): p. 1653-1658.

26. Möller, M. and H.-U. Moritz, *Kinetic investigations of trimethylolpropane–diisocyanate reactions*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **101**(6): p. 4090-4097.
27. Eceiza, A., et al., *The influence of molecular weight and chemical structure of soft segment in reaction kinetics with tolyl isocyanate*. European Polymer Journal, 2001. **37**(8): p. 1685-1693.
28. Ghoreishi, R., Y. Zhao, and G.J. Suppes, *Reaction modeling of urethane polyols using fraction primary secondary and hindered-secondary hydroxyl content*. Journal of Applied Polymer Science, 2014. **131**(12).
29. Grepinet, B., et al., *Modeling and simulation of urethane acrylates synthesis. II. Kinetics of uncatalyzed reaction of toluene diisocyanate with a polyether diol*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **81**(13): p. 3149-3160.
30. Kothandaraman, H. and A.S. Nasar, *The kinetics of the polymerization reaction of toluene diisocyanate with HTPB prepolymer*. Journal of Applied Polymer Science, 1993. **50**(9): p. 1611-1617.
31. Cateto, C.A., et al., *Kinetic study of the formation of lignin-based polyurethanes in bulk*. Reactive and Functional Polymers, 2011. **71**(8): p. 863-869.
32. *CONTENTS*. Journal of Polymer Engineering, 2003. **23**(4): p. I-I.
33. Ghoreishi, R. and G.J. Suppes, *Chain growth polymerization mechanism in polyurethane-forming reactions*. RSC Advances, 2015. **5**(84): p. 68361-68368.
34. Król, P. and B. Pilch-Pitera, *Urethane oligomers as raw materials and intermediates for polyurethane elastomers. Methods for synthesis, structural studies and analysis of chemical composition*. Polymer, 2003. **44**(18): p. 5075-5101.

35. Eceiza, A., et al., *Influence of molecular weight and chemical structure of soft segment in reaction kinetics of polycarbonate diols with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate*. European Polymer Journal, 2005. **41**(12): p. 3051-3059.
36. Maji, P.K. and A.K. Bhowmick, *Influence of number of functional groups of hyperbranched polyol on cure kinetics and physical properties of polyurethanes*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2009. **47**(3): p. 731-745.
37. Šebenik, U. and M. Krajnc, *Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007. **27**(7): p. 527-535.
38. Kaushik, A. and P. Singh, *Kinetics of Reaction of Castor Oil Trimethylol Propane Polyol and 4,4' Diphenyl Methane Diisocyanate*. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2008. **57**(8): p. 815-831.
39. Ionescu, M., Z.S. Petrović, and X. Wan, *Ethoxylated Soybean Polyols for Polyurethanes*. Journal of Polymers and the Environment, 2010. **18**(1): p. 1-7.
40. Heintz, A.M., et al., *Effects of Reaction Temperature on the Formation of Polyurethane Prepolymer Structures*. Macromolecules, 2003. **36**(8): p. 2695-2704.
41. Papava, G.S., et al., *Synthesis and study of diols containing bisphenol fragments and of polymers produced on their basis*. Acta Polymerica, 1988. **39**(8): p. 445-448.
42. Ferstandig, L.L. and R.A. Scherrer, *Mechanism of Isocyanate Reactions with Ethanol*. Journal of the American Chemical Society, 1959. **81**(18): p. 4838-4842.
43. Barbălată, A., A.A. Caraculacu, and V. Iurea, *The influence of the structure of aromatic diisocyanates on the preparation and the*

- properties of polyurethanes*. European Polymer Journal, 1978. **14**(6): p. 427-430.
44. Wissman, H.G., L. Rand, and K.C. Frisch, *Kinetics of polyether polyols–diisocyanate reactions*. Journal of Applied Polymer Science, 1964. **8**(6): p. 2971-2978.
45. Terzioglu, F., et al., 7 - *Coating Technologies for Antimicrobial Textile Surfaces: State of the Art and Future Prospects for Textile Finishing*, in *Handbook of Antimicrobial Coatings*, A. Tiwari, Editor. 2018, Elsevier. p. 123-135.
46. Klinkhammer, K., et al., *Structured textile surfaces for easy-to-clean properties towards dry soil*. Materials Today: Proceedings, 2017. **4**: p. S101-S106.
47. McLafferty, F.W., F. Tureček, and F. Turecek, *Interpretation of mass spectra*. 1993: University science books.
48. De Hoffmann, E., J. Charette, and V. Stroobant, *Mass spectrometry: Principles and applications*. 1997.
49. Kim, S., R.P. Rodgers, and A.G. Marshall, *Truly “exact” mass: Elemental composition can be determined uniquely from molecular mass measurement at ~0.1mDa accuracy for molecules up to ~500Da*. International Journal of Mass Spectrometry, 2006. **251**(2): p. 260-265.
50. Cody, R.B., J.A. Laramée, and H.D. Durst, *Versatile New Ion Source for the Analysis of Materials in Open Air under Ambient Conditions*. Analytical Chemistry, 2005. **77**(8): p. 2297-2302.
51. Gross, J.H., *Direct analysis in real time—a critical review on DART-MS*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014. **406**(1): p. 63-80.

52. Sekimoto, K., *Chapter 2 - Direct analysis in real time*, in *Ambient Ionization Mass Spectrometry in Life Sciences*, K. Zaitso, Editor. 2020, Elsevier. p. 33-75.
53. Banerjee, S. and S. Mazumdar, *Electrospray Ionization Mass Spectrometry: A Technique to Access the Information beyond the Molecular Weight of the Analyte*. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2012. **2012**: p. 282574.
54. Karas, M. and R. Krüger, *Ion Formation in MALDI: The Cluster Ionization Mechanism*. *Chemical Reviews*, 2003. **103**(2): p. 427-440.
55. Rodrigues, N.M.B., et al., *The Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization–Time of Flight Mass Spectrometry (MALDI-TOF MS) identification versus biochemical tests: a study with enterobacteria from a dairy cattle environment*. *Brazilian Journal of Microbiology*, 2017. **48**(1): p. 132-138.
56. Fanaei, M. and G. Emtiazi, *Microbial assisted (*Bacillus mojavensis*) production of bio-surfactant lipopeptide with potential pharmaceutical applications and its characterization by MALDI-TOF-MS analysis*. *Journal of Molecular Liquids*, 2018. **268**: p. 707-714.
57. Sturtevant, D., Y.-J. Lee, and K.D. Chapman, *Matrix assisted laser desorption/ionization-mass spectrometry imaging (MALDI-MSI) for direct visualization of plant metabolites in situ*. *Current Opinion in Biotechnology*, 2016. **37**: p. 53-60.
58. Ferrand, J., et al., *Evaluation of the Vitek MS and the MALDI Biotyper systems for the identification of less commonly isolated but clinically relevant anaerobes and facultative anaerobes*. *Anaerobe*, 2018. **54**: p. 210-216.
59. Lüthje, P., et al., *Identification of microorganisms grown on chromogenic media by MALDI-TOF MS*. *Journal of Microbiological Methods*, 2017. **136**: p. 17-20.

60. Moore, L.M., S. Cho, and K.L. Thoren, *MALDI-TOF mass spectrometry distinguishes daratumumab from M-proteins*. *Clinica Chimica Acta*, 2019. **492**: p. 91-94.
61. Rešetar Maslov, D., et al., *Optimization of MALDI-TOF mass spectrometry imaging for the visualization and comparison of peptide distributions in dry-cured ham muscle fibers*. *Food Chemistry*, 2019. **283**: p. 275-286.
62. Games, D., *Practical Aspects of Gas Chromatography/Mass Spectrometry*. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1985. **65**(3): p. 329.
63. Goudsmit, S.A., *A Time-of-Flight Mass Spectrometer*. *Physical Review*, 1948. **74**(5): p. 622-623.
64. Mamyrin, B.A., et al., *Mass reflection: a new nonmagnetic time-of-flight high resolution mass- spectrometer*. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 64: No. 1, 82-89(Jan 1973). 1973: p. Medium: X.
65. Moldoveanu, S.C. and V. David, *Chapter 4 - Basic Information Regarding the HPLC Techniques*, in *Selection of the HPLC Method in Chemical Analysis*, S.C. Moldoveanu and V. David, Editors. 2017, Elsevier: Boston. p. 87-187.
66. Lozano-Sánchez, J., et al., *Chapter 13 - Chromatographic Technique: High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)*, in *Modern Techniques for Food Authentication (Second Edition)*, D.-W. Sun, Editor. 2018, Academic Press. p. 459-526.
67. Miraghaei, S., et al., *Development and validation of a new HPLC-DAD method for quantification of sofosbuvir in human serum and its comparison with LC-MS/MS technique: Application to a bioequivalence study*. *Journal of Chromatography B*, 2017. **1063**: p. 118-122.

68. Legrand, T., et al., *Determination of hydroxyurea in human plasma by HPLC-UV using derivatization with xanthydrol*. Journal of Chromatography B, 2017. **1064**: p. 85-91.

69. Petruczynik, A., et al., *Determination of some psychotropic drugs in serum and saliva samples by HPLC-DAD and HPLC MS*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2016. **127**: p. 68-80.

70. Canene-Adams, K., *Chapter Twenty-three - Reverse-phase HPLC Analysis and Purification of Small Molecules*, in *Methods in Enzymology*, J. Lorsch, Editor. 2013, Academic Press. p. 291-301.

71. Dong, R., et al., *Chemical fingerprint and quantitative analysis of flavonoids for quality control of Sea buckthorn leaves by HPLC and UHPLC-ESI-QTOF-MS*. Journal of Functional Foods, 2017. **37**: p. 513-522.

72. Alu'datt, M.H., et al., *Molecular characterization and bio-functional property determination using SDS-PAGE and RP-HPLC of protein fractions from two Nigella species*. Food Chemistry, 2017. **230**: p. 125-134.

73. Samanidou, V.F., M.K. Nika, and I.N. Papadoyannis, *Chapter 11 - HPLC and its Essential Role in the Analysis of Tricyclic Antidepressants in Biological Samples*, in *Recent Advances in Medicinal Chemistry*, R. Atta ur, M.I. Choudhary, and G. Perry, Editors. 2014, Elsevier. p. 332-380.

74. Moldoveanu, S.C. and V. David, *Chapter 9 - HPLC Analysis*, in *Essentials in Modern HPLC Separations*, S.C. Moldoveanu and V. David, Editors. 2013, Elsevier. p. 465-519.

75. Jandera, P., *98 - Methods for the HPLC Analysis of Phenolic Compounds and Flavonoids in Beer*, in *Beer in Health and Disease Prevention*, V.R. Preedy, Editor. 2009, Academic Press: San Diego. p. 1003-1014.

76. Ferrer, C., et al., *Chapter 1 - Application of HPLC–TOF-MS and HPLC–QTOF-MS/MS for Pesticide Residues Analysis in Fruit and Vegetable Matrices*, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, A.R. Fernandez-Alba, Editor. 2012, Elsevier. p. 1-60.
77. Jenő, F., *Folyadékkromatográfia elmélete és gyakorlata: tankönyv*. 2006: Edison House.
78. Moldoveanu, S.C. and V. David, *Chapter 5 - Properties of Analytes and Matrices Determining HPLC Selection*, in *Selection of the HPLC Method in Chemical Analysis*, S.C. Moldoveanu and V. David, Editors. 2017, Elsevier: Boston. p. 189-230.
79. Cramer, B. and H.U. Humpf, *3 - Applications of HPLC-MS techniques for the analysis of chemical contaminants and residues in food*, in *Chemical Contaminants and Residues in Food*, D. Schrenk, Editor. 2012, Woodhead Publishing. p. 62-78.
80. Gama, N.V., A. Ferreira, and A. Barros-Timmons, *Polyurethane Foams: Past, Present, and Future*. Materials (Basel, Switzerland), 2018. **11**(10): p. 1841.
81. Su, X. and X. Peng, *A 3D finite strain viscoelastic constitutive model for thermally induced shape memory polymers based on energy decomposition*. International Journal of Plasticity, 2018. **110**: p. 166-182.
82. Zeng, C., et al., *4D printed electro-induced continuous carbon fiber reinforced shape memory polymer composites with excellent bending resistance*. Composites Part B: Engineering, 2020. **194**: p. 108034.
83. Xing, S.-t., et al., *A shape-memory soft actuator integrated with reversible electric/moisture actuating and strain sensing*. Composites Science and Technology, 2020. **193**: p. 108133.

84. Habault, D., H. Zhang, and Y. Zhao, *Light-triggered self-healing and shape-memory polymers*. Chemical Society Reviews, 2013. **42**(17): p. 7244-7256.
85. Heuchel, M., et al., *Modeling the heat transfer in magneto-sensitive shape-memory polymer nanocomposites with dynamically changing surface area to volume ratios*. Polymer, 2015. **65**: p. 215-222.
86. Hager, M.D., et al., *Shape memory polymers: Past, present and future developments*. Progress in Polymer Science, 2015. **49-50**: p. 3-33.
87. Lendlein, A. and S. Kelch, *Shape-Memory Polymers*. Angewandte Chemie International Edition, 2002. **41**(12): p. 2034-2057.
88. Zhao, W., et al., *Shape memory polymers and their composites in biomedical applications*. Materials Science and Engineering: C, 2019. **97**: p. 864-883.
89. Rossiter, J., et al., *Shape memory polymer hexachiral auxetic structures with tunable stiffness*. Smart Materials and Structures, 2014. **23**(4): p. 045007.
90. Tanaka, K., et al., *Protein and polymer analyses up to m/z 100 000 by laser ionization time-of-flight mass spectrometry*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1988. **2**(8): p. 151-153.
91. Wong, S.F., C.K. Meng, and J.B. Fenn, *Multiple charging in electrospray ionization of poly(ethylene glycols)*. The Journal of Physical Chemistry, 1988. **92**(2): p. 546-550.
92. Hayashi, K., et al., *Effects of immersion in cholesterol-lipid solution on the tensile and fatigue properties of elastomeric polymers for blood pump applications*. Journal of Biomedical Materials Research, 1984. **18**(8): p. 939-951.

93. Martin, D.J., et al., *New methods for the assessment of in vitro and in vivo stress cracking in biomedical polyurethanes*. *Biomaterials*, 2001. **22**(9): p. 973-978.
94. Adam, N., et al., *Polyurethanes*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
95. Solís-Correa, R.E., et al., *Synthesis of HMDI-based segmented polyurethanes and their use in the manufacture of elastomeric composites for cardiovascular applications*. *J Biomater Sci Polym Ed*, 2007. **18**(5): p. 561-78.
96. Martin, D.J., et al., *Polydimethylsiloxane/polyether-mixed macrodiol-based polyurethane elastomers: biostability*. *Biomaterials*, 2000. **21**(10): p. 1021-1029.
97. Chen, J.-H., et al., *Studies on segmented polyetherurethane for biomedical application: Effects of composition and hard-segment content on biocompatibility*. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1998. **41**(4): p. 633-648.
98. Wnek, G.E. and G.L. Bowlin, *Encyclopedia of biomaterials and biomedical engineering*. 2008: CRC Press.
99. Xu, Y., Y. Xiong, and S. Guo, *Effect of liquid plasticizers on crystallization of PCL in soft PVC/PCL/plasticizer blends*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020. **137**(24): p. 48803.
100. Lee, S.-Y., et al., *Synthesis and Characterization of Polycaprolactone-Based Polyurethanes for the Fabrication of Elastic Guided Bone Regeneration Membrane*. *BioMed Research International*, 2018. **2018**: p. 3240571.
101. Valčić, M.D., et al., *Polycaprolactone-based biodegradable acrylated polyurethanes: Influence of nanosilica amount on functional properties*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2021. **104**: p. 102738.

102. Luo, Q., et al., *A facile preparation strategy of polycaprolactone (PCL)-based biodegradable polyurethane elastomer with a highly efficient shape memory effect*. *New Journal of Chemistry*, 2020. **44**(3): p. 658-662.
103. Nagy, L., et al., *Designed Polyurethanes for Potential Biomedical and Pharmaceutical Applications: Novel Synthetic Strategy for Preparing Sucrose Containing Biocompatible and Biodegradable Polyurethane Networks*. *Polymers*, 2019. **11**(5): p. 825.
104. Marins, N.H., et al., *Niobium pentoxide and hydroxyapatite particle loaded electrospun polycaprolactone/gelatin membranes for bone tissue engineering*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019. **182**: p. 110386.
105. Wang, F., et al., *Development of nano-tricalcium phosphate/polycaprolactone/platelet-rich plasma biocomposite for bone defect regeneration*. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020. **13**(9): p. 7160-7169.
106. Ping, P., et al., *Poly(ϵ -caprolactone) Polyurethane and Its Shape-Memory Property*. *Biomacromolecules*, 2005. **6**(2): p. 587-592.
107. Yenpech, N., V. Intasanta, and S. Chirachanchai, *Laser-triggered shape memory based on thermoplastic and thermoset matrices with silver nanoparticles*. *Polymer*, 2019. **182**: p. 121792.
108. Ren, D., et al., *High-efficiency dual-responsive shape memory assisted self-healing of carbon nanotubes enhanced polycaprolactone/thermoplastic polyurethane composites*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019. **580**: p. 123731.
109. Gopinath, S., et al., *One-way thermo-responsive shape memory polymer nanocomposite derived from polycaprolactone and polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene packed with carbon nanofiber*. *Materials Today Communications*, 2020. **22**: p. 100802.

110. *Regulation (EC) no. 1907/2006 of the European Parliament and of the Council, Official Journal of the European Union, L396, 2006.*
111. Cioni, F., et al., *Development of a solid phase microextraction method for detection of the use of banned azo dyes in coloured textiles and leather.* Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1999. **13**(18): p. 1833-1837.
112. Luongo, G., G. Thorsén, and C. Östman, *Quinolines in clothing textiles—a source of human exposure and wastewater pollution?* Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014. **406**(12): p. 2747-2756.
113. Zhang, S.-X., et al., *A robust method for determining water-extractable alkylphenol polyethoxylates in textile products by reaction-based headspace gas chromatography.* Journal of Chromatography A, 2015. **1406**: p. 94-98.
114. Lv, G., et al., *Determination of Perfluorinated Compounds in Packaging Materials and Textiles Using Pressurized Liquid Extraction with Gas Chromatography-Mass Spectrometry.* Analytical Sciences, 2009. **25**(3): p. 425-429.
115. Brigden, K., et al., *Greenpeace Research Laboratories Technical Report* 01/2014, <http://www.greenpeace.org/international/Global/international/publications/toxics/2014/Technical-Report-01-2014.pdf>.
116. *Swedish Chemicals Agency, Chemicals in textiles – Risks to human health and the environment Report from a government assignment, Swedish Chemicals Agency. Arkitektkopia, Stockholm 2014.*
117. Hall-Andersen, J., S.G. Kaasgaard, and C. Janfelt, *MALDI imaging of enzymatic degradation of glycerides by lipase on textile surface.* Chemistry and Physics of Lipids, 2018. **211**: p. 100-106.
118. Kadish, K.M., X. Mu, and J.E. Anderson, *Recommended methods for the purification of solvents and tests for impurities: Benzene*

- and toluene*. Pure and Applied Chemistry, 1989. **61**(10): p. 1823-1828.
119. Marquardt, D.W., *An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters*. Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, 1963. **11**(2): p. 431-441.
120. Chakraborty, D., A. Rodriguez, and E.Y.X. Chen, *Catalytic Ring-Opening Polymerization of Propylene Oxide by Organoborane and Aluminum Lewis Acids*. Macromolecules, 2003. **36**(15): p. 5470-5481.
121. Bednarek, M., P. Kubisa, and S. Penczek, *Polymerization of propylene oxide by activated monomer mechanism - kinetics*. Die Makromolekulare Chemie, 1989. **15**(S19891): p. 49-60.
122. Johnson, V., et al., *Caprolactam waste liquor degradation by various yeasts*. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 1994. **10**(5): p. 524-526.
123. *"mzCloud.orgTM, Advanced Mass Spectral Database"*, HighChem LLC, Slovakia.
124. Stellman, J.M., I.L. Organisation, and I.L. Office, *Encyclopaedia of Occupational Health and Safety*. 1998, Geneva, Switzerland: International Labour Office.
125. Libralato, G., A. Volpi Ghirardini, and F. Avezzù, *Seawater ecotoxicity of monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **176**(1): p. 535-539.
126. Anastassiades, M., et al., *Quick Method for the Analysis of numerous Highly Polar Pesticides in Foods of Plant Origin via LC-MS/MS involving Simultaneous Extraction with Methanol (QuPPE-Method)*, EU Reference Laboratory for pesticides requiring Single Residue Methods (EURL-SRM), Stuttgart, Germany,

http://www.crl-pesticides.eu/library/docs/srm/meth_QuPPE.pdf, 2015.

127. Lam, P.-I., et al., *Studies on quinoline type dyes and their characterisation studies on acrylic fabric*. Coloration Technology, 2012. **128**(3): p. 192-198.
128. Horai, H., et al., *MassBank: a public repository for sharing mass spectral data for life sciences*. Journal of Mass Spectrometry, 2010. **45**(7): p. 703-714.
129. Mohsin, S.B. and M. Woodman, *Quantitation of Trace Level Emerging Contaminants in Water Using Online SPE with LC/MS/MS*, Agilent Technologies Application Note 5991-2731EN, 2013.
130. Porter, D.J., *Analysis of oil resins using electrospray ionization mass spectrometry*, Thesis submitted to the Faculty of Graduate and Postdoctoral Studies University of Ottawa, National Library of Canada, Ottawa, Canada, 2003.
131. Wang, C., et al., *Occurrence, migration and health risk of phthalates in tap water, barreled water and bottled water in Tianjin, China*. Journal of Hazardous Materials, 2021. **408**: p. 124891.
132. *European Communities. Directive 2005/84/EC of the European Parliament and of the Council. Off. J. Eur. Union (2005) L 344:40.*
133. *110th United States Congress. Consumer Product Safety Improvement Act (CPSIA), (2008), Available: <http://www.cpsc.gov/cpsia.pdf>.*
134. Kuki, Á., et al., *Fast identification of phthalic acid esters in poly(vinyl chloride) samples by Direct Analysis In Real Time (DART) tandem mass spectrometry*. International Journal of Mass Spectrometry, 2011. **303**(2): p. 225-228.

135. He, X., et al., *Nonylphenol ethoxylates biodegradation increases estrogenicity of textile wastewater in biological treatment systems*. Water Research, 2020. **184**: p. 116137.

136. Li, B., et al., *Binary mixtures of alcohol ethoxylates, nonylphenol ethoxylates and pesticides exhibit comparative bioactivity against three pests and toxicological risks to aquatic organisms*. Chemosphere, 2018. **204**: p. 44-50.

137. Ji, X., et al., *A comparison of endocrine disruption potential of nonylphenol ethoxylate, vanillin ethoxylate, 4-n-nonylphenol and vanillin in vitro*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019. **175**: p. 208-214.

138. De la Parra-Guerra, A., S. Stürzenbaum, and J. Olivero-Verbel, *Intergenerational toxicity of nonylphenol ethoxylate (NP-9) in Caenorhabditis elegans*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020. **197**: p. 110588.

139. Miyagi, A. and M. Nakajima, *Membrane process for emulsified waste containing mineral oils and nonionic surfactants (alkylphenoethoxylate)*. Water Research, 2002. **36**(15): p. 3889-3897.

140. TenEyck, M.C. and T.P. Markee, *Toxicity of Nonylphenol, Nonylphenol Monoethoxylate, and Nonylphenol Diethoxylate and Mixtures of these Compounds to Pimephales promelas (Fathead Minnow) and Ceriodaphnia dubia*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2007. **53**(4): p. 599-606.

141. Soares, A., et al., *Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters*. Environment International, 2008. **34**(7): p. 1033-1049.

142. Afzal, S., W. Daoud, and S. Langford, *Superhydrophobic and photocatalytic self-cleaning cotton*. J. Mater. Chem. A, 2014. **2**.

143. Loyo-Rosales, J.E., C.P. Rice, and A. Torrents, *Octyl and nonylphenol ethoxylates and carboxylates in wastewater and sediments by liquid chromatography/tandem mass spectrometry*. Chemosphere, 2007. **68**(11): p. 2118-2127.

144. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans, International Agency for Research on Cancer (IARC)*
http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php.