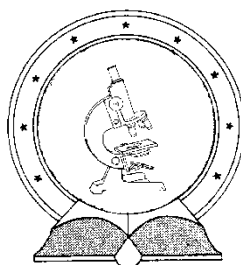


DE TTK



1949

Alakemlékező poliuretánok előállítása és vizsgálata

Egyetemi doktori (Ph.D.) értekezés

Lakatos Csilla

Témavezető: Dr. Kéki Sándor

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Kémiai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2019.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Kémiai Tudományok 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, 2019. január 07.

jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy Lakatos Csilla doktorjelölt 2014-2017 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, 2019. január 07.

témavezető aláírása

Alakemlékező poliuretánok előállítása és vizsgálata

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

Írta: Lakatos Csilla okleveles környezetmérnök

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

Témavezető: Dr. Kéki Sándor

A doktori szigorlati bizottság:

elnök:	Dr. Fábián István	
tagok:	Dr. Csiszár Emília	
	Dr. Kállay-Menyhárd Alfréd	

A doktori szigorlat időpontja: 2018. szeptember 12.

Az értekezés bírálói:

Dr.		
Dr.		

A bírálóbizottság:

elnök:	Dr.		
tagok:	Dr.		
	Dr.		
	Dr.		
	Dr.		

Az értekezés védésének időpontja: 2019.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Elsősorban köszönettel tartozom témavezetőmnek, *Dr. Kéki Sándor* egyetemi tanárnak, az Alkalmazott Kémiai Tanszék vezetőjének, hogy munkámat lehetővé tette, mindvégig figyelemmel kísérte és értékes szakmai tanácsokkal segítette.

Köszönetemet fejezem ki *Illyésné Dr. Czifrák Katalin* egyetemi tanársegédnek, odaadó munkájáért, szakmai tanácsaiért, támogatásáért. Az ő önzetlen segítségével ez a dolgozat nem készülhetett volna el.

Köszönöm *Dr. Zsuga Miklós* professzor emiritusnak, hogy munkámat figyelemmel kísérte és hasznos tanácsaival segítette.

Hálával tartozom Dr. Karger-Kocsis Józsefnek, a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Polimertechnikai Tanszék egyetemi tanárának, amiért a termikus- és alakmemória vizsgálatok elvégzését lehetővé tette számomra, valamint munkámat hasznos tanácsaival segítette. Köszönettel tartozom továbbá *Pinke Balázs Gábor* tanszéki mérnöknek, a mérések során nyújtott segítségéért.

Köszönettel tartozom továbbá *Dr. Nagy Lajos* egyetemi docensnek és *Dr. Nagy Tibor* egyetemi adjunktusnak a tömegspektrometriai mérések, *Dr. Deák György* egyetemi docensnek és *Dr. Nagyné Berzovicz Cecília* vegyésztechnikusnak a méretkizárásos kromatográfiai mérések, valamint Lengyelné Vass Éva vegyésztechnikusnak az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok elvégzésében és kiértékelésében nyújtott segítségükért.

Köszönöm *Dr. Daróczi Lajos* egyetemi docensnek a pásztázó elektronmikroszkópos felvételekért.

Köszönettel tartozom az Alkalmazott Kémiai Tanszék valamennyi dolgozójának, az évek során kapott szakmai és baráti támogatásért.

Hálával tartozom *Keczánné Dr. Üveges Andrea* főiskolai docensnek, és *Dr. Bodnár Ildikó* főiskolai tanárnak szakmai iránymutatásukért, támogatásukért.

Köszönöm a következő pályázatoknak a munka során nyújtott anyagi támogatást: GINOP-2.3.2-15-2016-00041, GINOP-2.3.3-15-2016-00004, valamint a GINOP-2.3.2-15-2016-00021, amelyek az Európai Unió támogatásával és az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósultak meg.

Köszönöm a MOL Magyar Olaj- és Gázipari Nyrt-nek az anyagi támogatást.

Hálásan köszönöm családomnak, szüleimnek, húgomnak, páromnak és barátaimnak, hogy mellettem álltak, erőn felül támogattak és mérhetetlen szeretetükkel bátorítottak az elmúlt évek során.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	4
2.1. Poliuretánok.....	4
2.2. Poli(ϵ -kaprolakton) (PCL).....	7
2.3. Az intelligens anyagok és az alakemlékező tulajdonság	8
2.4. A hőre aktiválódó alakemlékező polimerek	11
2.5. A Diels-Alder reakciók.....	15
2.6. Epoxi gyanták	20
2.7. Diels-Alder adduktot tartalmazó epoxi-poliuretán alakemlékező kompozitok	21
3. Kísérleti rész	25
3.1. Felhasznált anyagok	25
3.2. Lineáris és térhálós poliuretánok, valamint epoxi-poliuretán kotérhálók szintézise.....	27
3.2.1. Lineáris poliuretánok szintézise	29
3.2.2. Térhálós poliuretánok szintézise	30
3.2.3. Epoxi-poliuretán (EP-PU) kotérhálók szintézise	31
3.3. Vizsgálati módszerek.....	34
4. Eredmények és értékelésük.....	45
4.1. Lineáris poliuretánok előállítása és vizsgálata	45
4.2. Térhálós poliuretánok előállítása és vizsgálata	62
4.3. Epoxi-poliuretán (EP-PU) kotérhálók előállítása és vizsgálata.....	78
5. Összefoglalás	103
6. Summary	109
7. Irodalomjegyzék	115

Az értekezésben előforduló rövidítések és jelölések magyarázata

Rövidítések

AE: alakemlékező tulajdonság

AEP: alakemlékező polimer

BMI: 1,1'-(metilén di-4,1-fenil)- biszmaleimid

DA: Diels-Alder reakció

DGEBA: biszfenol-A diglicidil éter oligomer

DMA: dinamikus mechanikai analízis, „dynamic mechanical analysis”

DSC: differenciális pásztázó kalorimetria, „differential scanning calorimetry”

EP: epoxi

EP-PU: epoxi-poliuretán kotérháló

FA: furfurilamin

Falk: furfurilalkohol

FTIR-ATR: Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia, gyengített teljes reflexiós módszerrel, „Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (ATR) accessory”

HDI: 1,6-hexametilén-diizocianát

IPN: egymásba hatoló térháló, „interpenetrating polymer network”

JA: jeffamin EDR-176, térhálósítószer

MDI: 4,4'-metilén-difenil-diizocianát

NMR: mágneses magrezonancia spektroszkópia, „nuclear magnetic resonance spectroscopy”

PCD: poli(ϵ -kaprolakton-diol)

PCL: poli(ϵ -kaprolakton)

PU: lineáris poliuretán

rDA: retro Diels-Alder reakció

SEC: méretkizárásos kromatográfia, „size exclusion chromatography”

SEM: pásztázó elektronmikroszkópia, „scanning electron microscopy”

TDI: 2,4-toluilén-diizocianát

TPU: térhálós poliuretán

Jelölések

C_r : kristályosodási fok [%]

ΔH_m : olvadási entalpia [J/g]

E' : tárolási modulusz [MPa]

ϵ_R : szakadási nyúlás [%]

f_n : számszerinti átlagos funkcionalitás

G : géltartalom [%]

M_n : számátlag molekulatömeg [kg/mol]

Q : duzzadás mértéke

R_f : alaktartási tényező, „shape fixity ratio” [%]

R_r : visszaalakulási tényező, „shape recovery ratio” [%]

σ_R : szakítószilárdság [MPa]

T_c : kristályolvadási hőmérséklet [$^{\circ}\text{C}$]

T_f : folyáshatár [$^{\circ}\text{C}$]

T_g : üvegesedési hőmérséklet [$^{\circ}\text{C}$]

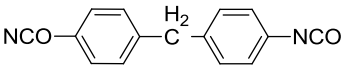
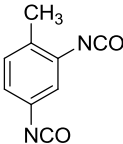
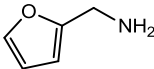
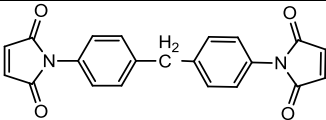
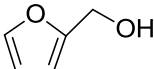
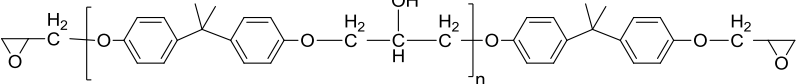
T_m : olvadási hőmérséklet [$^{\circ}\text{C}$]

T_s : tárolási (alakrögzítési) hőmérséklet [$^{\circ}\text{C}$]

T_{transz} : átalakulási hőmérséklet [$^{\circ}\text{C}$]

v_e : térhálósűrűség [mol/cm^3]

Az értekezésben leggyakrabban előforduló anyagok szerkezete

Anyag neve	Anyag szerkezete
MDI	
HDI	$\text{NCO}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$
TDI	
PCL	$\text{H}(\text{O}-(\text{CH}_2)_5\text{C}(=\text{O}))_m\text{O}-\text{H}$
PCD	$\text{H}(\text{O}-(\text{CH}_2)_5\text{C}(=\text{O}))_m\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}(\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5\text{O})_m\text{H}$
FA	
BMI	
Falk	
DGEBA	
JA	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$

1. Bevezetés

Az elmúlt évtizedek egyik intenzíven kutatott területe az intelligens anyagok („smart materials”) előállítása és vizsgálata. Az intelligens anyagok, olyan típusú anyagok, melyek érzékelik a környezetük (pl.: hőmérséklet, fény, kémhatás, redoxi-potenciál, mágneses tér) változását, és ezen hatásokra reagálva képesek gyors, reverzibilis választ adni, saját tulajdonságaik változtatásával. Az intelligens anyagok egyik nagy csoportját az alakemlékező polimerek alkotják, melyek a környezeti változásra saját alakjuk megváltoztatásával reagálnak. Az első poliuretán alapú alakemlékező polimereket Hayashi fejlesztette ki 1990-ben¹.

A poliuretánok sokoldalú polimerek, mivel összetételük széles tartományban változtatható, és ez lehetővé teszi tulajdonságaik megfelelő kialakítását, beleértve az alakemlékező effektus létrehozását is. A szintézis során az aromás vagy alifás diizocianátok polioloikkal poliaddíciós reakció során uretán kötést alakítanak ki, aktív izocianát végű prepolimereket eredményezve. A mechanikai tulajdonságok javítása, valamint az alakemlékező tulajdonság növelése érdekében lehetőség van a lineáris poliuretánok között kémiai keresztkötések (pl. allofanát kötés) kialakítására, és így kémiai térháló létesítésére is.

A poliuretánok szintézise során gyakran alkalmaznak biológiailag lebontható poliészter alapú polioloikat (pl.: poli(ϵ -kaprolakton), poli(ϵ -kaprolakton-diol)), ezzel biztosítva az előállított polimerek biodegradabilitását².

A szegmentált poliuretánok mikroszerkezetének felépítésében az úgynevezett mikrofázis szeparáció révén kemény és lágy szegmensek

vesznek részt. A poliuretánok mikromorfológiáját nagymértékben befolyásolja a lágy és kemény szegmensek aránya. Az anyag rugalmasságáért a lágy szegmensek, míg a fizikai keresztkötések erősségéért a kemény szegmensek a felelősek³. Általánosan elfogadott megállapítás, hogy az így kialakuló fázis szeparáció összefüggésben áll az alakemlékező tulajdonság kialakulásával.

A kutatásunk során előállított lineáris és térhálós poliuretánok lágy szegmensként különböző molekulatömegű poli(ϵ -kaprolakton)-t (PCL, $M_n = 10, 25, 50$ kg/mol), kemény szegmensként pedig különböző típusú diizocianátot (MDI, HDI, TDI) tartalmaznak. A hőre lágyuló, lineáris polimerek esetében a kemény szegmens felelős az állandó alak megtartásáért, míg a térhálós poliuretánok esetében a térháló is részt vesz az állandó alak biztosításában. Az eltérő lánchosszúságú, diolok alkotta lágy szegmens a termikusan reverzibilis fázisátalakulást biztosítja⁴. Ennek következtében az általunk előállított rendszerekben az átalakulást biztosító hőmérséklet (T_{transz}) a PCL olvadáspontjához kapcsolható. Munkám során változtattuk az alkalmazott polioli molekulatömegét, és a diizocianát típusát és mennyiségét. Diels-Alder reakció alkalmazásával termoreverzibilis térhálót hoztunk létre, mely elősegítette az anyagok alakemlékező tulajdonságát.

Napjainkban a poliuretánok mellett egyre fontosabb szereppel bírnak a különféle poliuretán kopolimerek (pl. epoxi-poliuretán (EP-PU) blokk-kopolimer). Az epoxi gyanták kiváló mechanikai és jó adhéziós tulajdonságokkal rendelkeznek, mely lehetővé teszi széleskörű felhasználásukat és gyors elterjedésüket. Amennyiben a poliuretánok nyújtotta előnyöket ötvözzük az epoxi gyantára jellemző tulajdonságokkal, úgy lehetőség van az ipari- és felhasználási igények még magasabb szintű kielégítésére. A térhálósított epoxira jellemző rideg, törekeny tulajdonságot

ellensúlyozza a poliuretánok rendkívüli rugalmassága, könnyű megmunkálhatósága.

Ezirányú kutatásunk újszerűsége abban rejlik, hogy a PCD vagy PCL alapú lineáris prepolimert biszfenol-A alapú epoxi gyantával (DGEBA), valamint Diels-Alder addukttal reagáltattuk és így termoreverzibilis kötést (DA) tartalmazó epoxi-poliuretán kotérhálókhoz jutottunk. Az így előállított minták további térhálósítását amin-típusú térhálósítóval, jeffaminnal (JA) végeztük. Az epoxi-poliuretán kotérhálók előállítását kétféle szintézismódszer segítségével valósítottuk meg. A szintézis során változtattuk a prepolimer alapjául szolgáló poliol molekulatömegét, valamint a hozzáadott epoxi gyanta, illetve Diels-Alder addukt arányát.

Ennek megfelelően célul tűztük ki különböző lineáris és térhálós poliuretánok, valamint epoxi-poliuretánok szintézisét és kémiai jellemzését. Célunk volt továbbá az előállított polimerek morfológiai, mechanikai és termikus tulajdonságainak jellemzése, valamint az új poliuretán rendszerek alakemlékező tulajdonságainak vizsgálata és leírása.

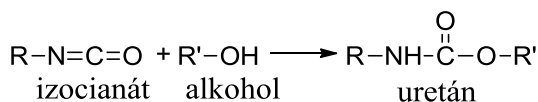
2. Irodalmi áttekintés

2.1. Poliuretánok

A poliuretánok megjelenése 1937-re tehető, amikor Otto Bayer létrehozta az első szálképzésre alkalmas poliuretánt. 1938-ban Rinke és társai sikeresen reagáltattak alifás diizocianátot 1,4-butándiollal, mely során ugyancsak szálképző polimert kaptak. E korai eredmények révén a poliuretánokat a karbamidsav észtereiként ismerjük. A több évtizede tartó intenzív kutatásoknak köszönhetően a poliuretánok előállítási körülményei, tulajdonságai és felhasználási lehetőségei nagymértékű változáson mentek keresztül. Az első kereskedelemben kapható poliuretánokat szintetikus szövetek, műselyem és sörtek előállításához használták. Az első poliuretán habok előállítása során, hidroxil-végű poliészterek jelenlétében izocianátokat adtak vízhez, mely révén szén-dioxidot szabadítottak fel habosító szerként. Az így előállított habokat legnagyobb mennyiségben a repülőgép-gyártás során használták fel, propellerek és merevítők előállításához⁵.

Napjainkban a poliuretánok a polimerek egyik fontos csoportját alkotják. Tágabb értelemben véve poliuretánnak nevezünk minden olyan heteroláncú polimert, mely a főláncban uretánkötést tartalmaz, függetlenül a lánc többi részének molekuláris szerkezetétől⁵.

A poliuretán előállítás alapját jelentő uretán-képződési reakció (1849) Wurtz nevéhez köthető⁵ (1. ábra).



1. ábra: Az uretánképződés alapegyenlete

$$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH} + \text{OCN}-\text{R}-\text{NCO} \longrightarrow \text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-\text{R}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O---}$$

poliol
diizocianát
poliuretán

uretán kötés

1. *Journal of the American Medical Association*, 2000; 284: 2689-2694.

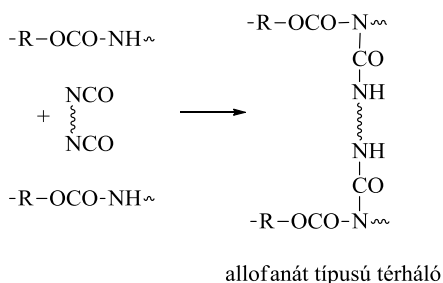
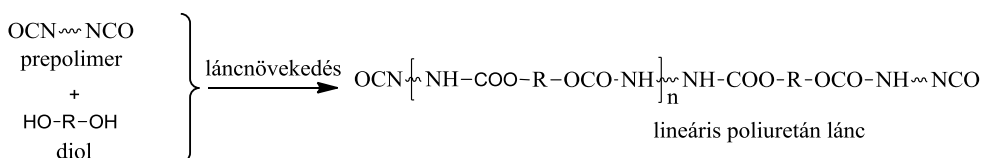
A poliuretán-gyártásban alkalmazott poliál vegyületek általában olyan vegyületek, amelyek molekulatömege 400-5000 kg/mol. Az alkalmazott diál lánchosszától függően a poliuretán tulajdonságai nagy változatosságot mutatnak⁵. A leggyakrabban alkalmazott diolok a butándiol, a hexándiol, vagy az OH-végcsoportú poliészterek (poli(ε-kaprolakton)). Az izocianátok szerkezetük szerint lehetnek két-, vagy több funkciósak, aromásak, alifásak, vagy cikloalifásak. Leggyakoribb képviselőik a 2,4-toluilén-diizocianát (TDI), 4,4'-metilén-difenil-diizocianát (MDI), 1,6-hexametilén-diizocianát

(HDI)⁶. Az izocianátok reakcióképessége a kémiai szerkezetüktől függ, de általánosan elmondható, hogy az aromás izocianátok reaktívabbak, mint az alifásak.

A poliuretánok tulajdonságait a két komponens, a lágy szegmenst képező poliól és a kemény szegmens izocianát típusa és aránya határozza meg^{7,8}. Megjelenési formájukat tekintve nagyon változatos képet mutatnak, az alkalmazott monomerek típusától függően lehetnek merev vagy rugalmas habok, elasztomerek, szálak, ragasztók, bevonatok. A változatos kémiai szerkezet lehetőséget nyújt a poliuretánok sokoldalú és széleskörű felhasználására, az autóipartól (ülések, tömítések, lökhárítók) kezdve az orvosi (implantátumok, katéterek) és fogyasztói (textil, matracok, ragasztók, sportcipők) felhasználáson át egészen a gépészeti (csapágyak, anyák, csövek), építészeti (szigetelőanyag) alkalmazásig⁵.

Az öntéssel előállított poliuretán fóliák az elasztomerek közé tartoznak. A poliuretán elasztomerek kiváló fizikai tulajdonságaikat szegmentált szerkezetüknek köszönhetik. A szegmentált polimerek felépítésében amorf és kristályos fázisok vesznek részt. A kemény szegmensek hidakként, „töltőanyagként” szolgálnak, megerősítve a lágy szegmenst. A kemény szegmensben a Van der Waals kötésekön kívül hidrogén-kötések is biztosítják a molekulák közötti kapcsolatot⁵.

A lineáris poliuretánok megfelelő reakciókörülmények mellett térhálósíthatóak, pl. allofanát kötések alakíthatóak ki az uretán kötésben lévő NH csoport és izocianát reakciójával (3. ábra), biuret típusú térhálósítás következik be a diamin és az izocianát reakciója során, vagy izocianurát (izocianát csoportok trimerizációja) kialakítása révén⁵.

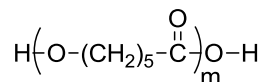


3. ábra: Poliuretán allofanát típusú térhálósítása

Az allofanát kötések hőstabilitása azonban nagyon alacsony, egyes vizsgálatok szerint 106 - 150 °C hőmérséklet-tartományban könnyen felbomlanak⁶.

2.2. Poli(ϵ -kaprolakton) (PCL)

Az alifás poliészterekről, mint pl. politejsav vagy a polikaprolakton ismeretes, hogy mind az emberi szervezetben, mind a környezetben biológiailag lebonthatóak. A lebomló és biológiailag lebontható polimerek hidrolizálhatók, nevezetesen észter-, ortoészter-, anhidrid-, karbonát-, amid-, karbamid- és/vagy uretán-kötéseket tartalmaznak. Az észter kötést tartalmazó alifás poliészterek különösen fontosak, kimagasló biokompatibilitásuk és változatos fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságaik miatt. Egyik leggyakrabban alkalmazott képviselőjük a poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), mely hexanoát ismétlődő egységekből felépülő alifás poliészter (4. ábra).



4. ábra: Poli(ε-kaprolakton) szerkezete

A PCL kristályos szerkezetű, mely aránya elérheti a 70 %-ot is. A polikaprolakton fizikai, termikus és mechanikai tulajdonságai nagymértékben függenek a kristályosság mértékétől. A polikaprolakton jól oldódik aromás és néhány poláris oldószerben. Alacsony üvegesedési hőmérséklete ($T_g = -60$ °C) miatt puha, és nagy rugalmassággal rendelkezik, alacsony olvadáspontja ($T_m = 60$ °C) miatt könnyen feldolgozható⁹.

2.3. Az intelligens anyagok és az alakemlékező tulajdonság

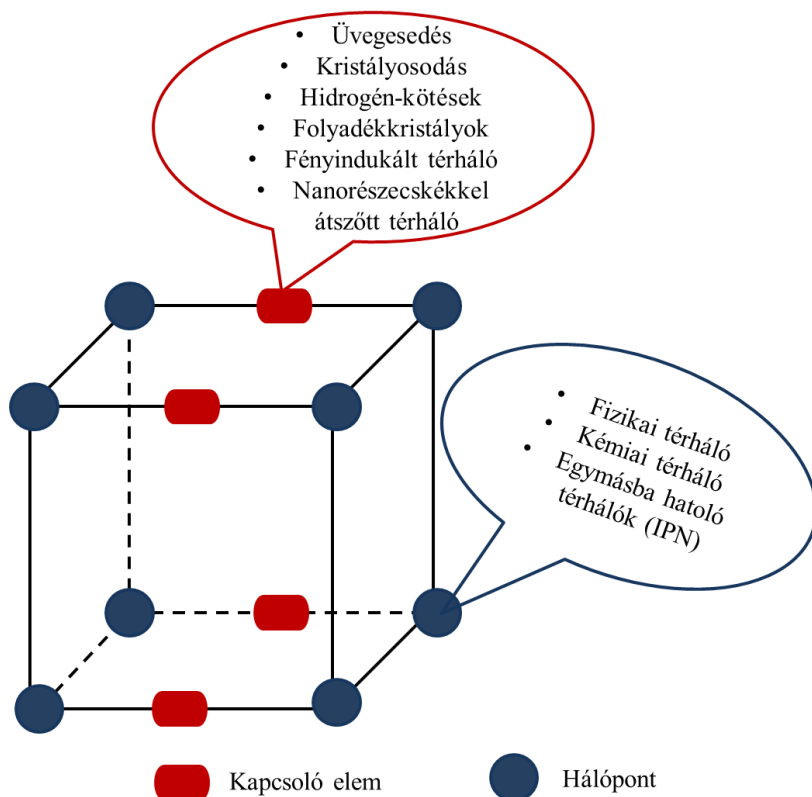
Egyes kutatók már a 20. század végén felfigyeltek az intelligens anyagokban¹⁰ („smart materials”) rejlő lehetőségekre, mely területet napjainkban is nagy érdeklődés övezi. Az intelligens anyagok iránti igényt fokozta a gyors technológiai fejlődés, mely már akkoriban is számos területen megfigyelhető volt az anyagtudománytól kezdve¹¹ a nanotechnológián át, egészen az orvosbiológiáig¹².

Az intelligens anyagok egyik fő csoportját az alakemlékező anyagok alkotják, mely három fő típusa a következő: alakemlékező műanyagok, alakemlékező fémek és alakemlékező kerámiák. Az alakemlékező anyagok képesek visszanyerni állandó alakjukat külső inger hatására, és további egy, kettő, vagy akár több átmeneti alakra is programozhatóak^{13,14}. Az első alakemlékező effektust Chang és Read figyelték meg Au-Cd ötvözetek esetében 1951-ben. Az alakemlékező polimerek elterjedésére azonban az 1960-as évekig kellett várni, amikor megjelentek az első hőre zsugorodó csövek és fóliák¹⁵, majd ezt követően az 1980-as évektől intenzív fejlődés figyelhető meg ezen a területen¹⁶⁻¹⁸.

Az alakemlékező polimerek (AEP) előállítása és vizsgálata napjaink egyik leginkább kutatott területe^{19,20}. Az AEP-k a csomagolóanyagok, textíliák, membránok előállításában jelentősek, de jelenleg is széleskörű fejlesztési tevékenység folyik az űrtechnológiai, autóipari alkalmazások kiszélesítése érdekében²¹. Az alakemlékező polimerek számos technológiai előnyt nyújtanak a kerámiákkal vagy ötvözetekkel szemben a könnyű feldolgozhatóságuk, sokszínű programozásuk, alacsony előállítási költségük, kis sűrűségük révén²².

A műanyagok okozta nagymértékű környezetszennyezés miatt fontos szempont lehet, hogy az intelligens polimerek felépítéséhez kedvező mechanikai, és jó alakemlékező tulajdonságú biológiailag lebontható építőelemeket alkalmazzunk. Az alakemlékező polimerek szerkezeti felépítésében általában több különböző szegmens (hálópont, kapcsoló) vesz részt, melyek lehetnek biodegradábilis tulajdonságú építőelemek is (5. ábra).

Az úgynevezett hálópontok felelősek az állandó alak megtartásáért, a kapcsoló pedig az ideiglenes alakért. Hálópontként értelmezhetőek a fizikai térhálók, a kémiai keresztkötések, a reverzibilis térhálók, az egymásba hatoló térhálók („interpenetrating polymer network” IPN) vagy a félig egymásba hatoló térhálók („semi-interpenetrating polymer network” semi-IPN), míg kapcsolóként szolgálhatnak többek között a kristályos-, az üveges- vagy éppen a H-kötésű fázisok²³.



5. ábra: Az alakemlékező polimerek sematikus szerkezeti felépítése

A biodegradális, biokompatibilis alakemlékező polimerek elterjedése számos orvosi beavatkozás során előnyös lehet^{19,24}. Az ilyen multifunkcionális polimerek lehetővé teszik például nagyméretű implantátumok tömörített formában való bejuttatását az emberi testbe, minimális bemetszést alkalmazva. Az emberi test által kiváltott „külső inger” (pl.: hőmérsékletváltozás) hatására az alakemlékező polimer felveszi a kívánt formát (pl.: szívkoszorúér-stentek alkalmazása)²⁵. Másik orvosbiológiai alkalmazási lehetőség az intelligens varrófonalak használata, melyek előre meghatározott idő elteltével lebomlanak a szervezetben, így mentesítve a páciens a varratszedés alól²⁶.

2.4. A hőre aktiválódó alakemlékező polimerek

Az alakemlékező polimerek a legtöbb esetben hő hatására aktiválódnak, mely során a polimerek fázisátalakuláson mennek keresztül. Az átalakulási hőmérséklet (T_{transz}) az adott anyagra jellemző, mely lehetővé teszi az anyag visszaalakulását a külső inger megszűnése után az állandó alakra, például az üvegesedési- (T_g) vagy az olvadási (T_m) hőmérséklet révén².

A fázisátalakulás során jelentősen megváltozik a polimer fizikai-mechanikai tulajdonsága, melynek mértékéből következtetni lehet különböző szerkezeti sajátságokra, például a térhálósodás vagy a kristályosság mértékére. A fázisátalakulások tanulmányozására kiválóan alkalmasak a dinamikus mechanikai analízis (DMA) során kapott termomechanikai görbék²⁷.

Az alakemlékező polimerekben lejátszódó legjelentősebb reverzibilis fázisátalakulások a „kétfázisú kristályos és amorf üveges” és a „kétfázisú kristályos és amorf nagyrugalmas”, valamint a „kétfázisú kristályos és amorf nagyrugalmas” és az „egyfázisú amorf nagyrugalmas” állapotok között zajlanak le. Üvegesedési hőmérséklet (T_g) az üveges átmenethez tartozó hőmérséklet, mely felett szegmensmozgás lehetséges, ez nagymértékben függ a molekulaszervezettől. A polimerek az üvegesedési hőmérsékletük (T_g) alatt úgynevezett üveges állapotban vannak. A polimerek üveges állapotban nem végeznek szegmensmozgást (mikro-Brown mozgás), ezzel szemben nagyrugalmas állapotban már ez a fajta mozgás megfigyelhető, de külső erő hatására a makromolekula tömegközéppontja nem mozdul el. Kristályos vagy részben kristályos polimereknél a kristályos és az amorf fázis a kristályok olvadási hőmérséklete (T_m) alatt együtt vannak jelen, ezért kétfázisú rendszereknek tekinthetők²⁷. Kristályos állapotban az intermolekuláris (láncok közötti) erők hatására a polimerláncok szabályos hálózattá rendeződnek. A kristályos polimerekre hosszútávú, vagyis a makromolekulák

méreténél nagyobb rendezettség jellemző, mely meghatározza a polimer viselkedését. Ezzel szemben az amorf polimerek esetében a molekulák véletlenszerű elrendeződéséről beszélhetünk, ilyenkor a molekulák hosszútávú rendezettségének teljes hiánya figyelhető meg.

A kristályos polimerek nyújtás hatására átkristályosodhatnak, az így kialakult szerkezet rendezettségét nagymértékben befolyásolja az egymáshoz kapcsolódó ismétlődő egységek térbeli helyzete és minősége.

2.4.1. A hőre aktiválódó polimerek alakemlékező tulajdonságának kialakítása

A hőre aktiválódó alakemlékező polimerek esetében az átalakulási hőmérséklet (T_{transz}) közel azonos az átalakulni képes molekularészekhez tartozó üvegesedési- (T_g) vagy kristályolvadási (T_m) hőmérséklettel. Az amorf polimerek, anyagok esetében az átalakulási hőmérsékletet a T_g , míg a részben kristályos polimerek esetében a T_m jelenti¹⁹.

Az alakemlékező ciklus kialakításának lépései a következők:

1. Felfűtés és hőntartás: A polimer T_{transz} hőmérséklet fölé történő melegítése, mely a polimer láncba beépítésre került kapcsoló szegmenstől függően lehet T_g vagy T_m . Az erőhatás ebben a lépésben elhanyagolható.
2. Alakadás és alakrögzítés: Az alakadás során az 1. lépésben meghatározott hőmérséklet (T_{transz}) tartása mellett megkezdődik a próbatest deformálása, miközben a berendezés rögzíti a feszültség mértékét. A defomáció sebességének, illetve mértékének (ϵ_m) programozása a mérés elindítása előtt történik. Az alakrögzítés során a deformált alak tartása mellett a hőmérséklet programozott csökkentése történik a kívánt tárolási (alakrögzítési) hőmérséklet (T_s) eléréséig, majd

meghatározott ideig a hőmérséklet T_s értéken tartása következik. Az alakrögzítés során a feszültség a mért jellemző.

3. Visszaalakulás: A vizsgálat záró lépése a visszaalakulás mértékének meghatározása, mely során a külső erő megszüntetése mellett a próbatestet meghatározott sebességgel visszamelegítjük az átalakulási hőmérséklet (T_{transz}) felé, és meghatározott ideig ott tartjuk. A folyamat eredményeként a tárolt energia felszabadul, és az eredeti alak visszanyerhető. A visszaalakulás során mérjük a feszültség és a megnyúlás mértékét.

Az alakemlékező vizsgálat eredményének szemléltetésére olyan diagram a legalkalmasabb, ahol az idő függvényében a feszültség, a hőmérséklet és a megnyúlás egyidőben kerül ábrázolásra.

Az alakadás során, a hőmérsékletet T_m felé emelve a kristályos fázis megolvad, miközben a molekulaláncok entrópiája növekszik, így a külső erő hatására az anyag könnyen formálhatóvá válik. Az alakadás elvégzésével a molekulaláncok nyújtott állapotba kerülnek, ezzel entrópiájuk csökken. A hőmérséklet T_c (kristályosodási hőmérséklet) alá való hűtésével a kristályos fázis újbóli kristályosodásával megtörténik az ideiglenes alak rögzítése, miközben az úgynevezett entrópiarugalmas energia elraktározódik. Az erőhatás megszüntetése után az alakemlékező polimert felmelegítve a kristályos fázis megolvad, szegmensmozgás válik jellemzővé, ezáltal az elraktározott rugalmas energia felszabadul, és az anyag visszanyeri eredeti alakját.

Fontos megjegyezni, hogy a T_{transz} mindig magasabb, mint a T_g vagy a T_m , ez teszi lehetővé a polimer láncok átrendeződését, vagy kristályosodó szegmens esetén a kristályosodást, mely révén az anyag képes visszaállítani eredeti alakját. Ez a folyamat egyirányú, tehát csak az ideiglenes alakról az állandóra való átalakulást biztosítja. Amennyiben az alakemlékező polimer

tartalmaz reverzibilis kapcsoló elemet is, úgy az alakemlékezés folyamata két irányban is lejátszódhat. A reverzibilis kötések kialakítására lineáris és térhálós polimerek előállítása során is lehetőség van²⁸. Reverzibilis térháló létrehozásában kiemelkedő szereppel bírnak a Diels-Alder reakciók, vagy a fotodimerizáció²⁹.

A felhasználási területek széleskörű igényeinek kielégítése érdekében a kutatások középpontjába egyre inkább a multifunkcionalitás kerül. A szakirodalom multifunkciónak nevezi azokat az anyagokat, melyekben pl. az alakemlékező tulajdonságot többféleképpen lehet aktiválni, vagy amelyekben az emlékező „képesség” mellett megjelennek más funciók, pl.: öngyógyulás is. A multifunkcionalitás kialakítására többféle lehetőség is adódik. Ilyen lehet például a polimer mátrixba épített részecskék, rostok, szálak alkalmazása, melyek jelentősen befolyásolják a polimerek mechanikai tulajdonságait. Napjainkban számos kutatócsoport dolgozik olyan anyagok pl.: nanokompozitok³ előállításán, melyekben egymástól független funkciók integrálódnak az alakmemória tulajdonság megléte mellett³⁰.

Többféle kapcsolóelem polimerláncba történő beépítésével két- vagy többlépcsős alakemlékezést alakíthatunk ki³¹⁻³³. A két- vagy többlépcsős alakemlékezés során, a külső hatások változtatásával és a megfelelő erő kiváltásával egymás után több ideiglenes alak programozására van lehetőség. A visszaalakulás során sorban visszanyerjük az előzőleg rögzített ideiglenes alakot, míg el nem érjük a kiindulási, állandó alakot.

Az alakemlékező tulajdonságok mennyiségi kiértékelésében fontos szerepet játszik az alaktartási (R_f) és a visszaalakulási (R_r) tényezők meghatározása. Az alaktartási tényező a külső hatás okozta alakváltozás rögzítésének mértékét fejezi ki az erőhatás megszűnése után. Az értéke 100 %, ha a T_{transz} felett létrehozott deformáció teljes mértékben megmarad a T_{transz} alá történő hűtéssel is. A R_r az eredeti alak helyreállításának százalékos arányát fejezi ki,

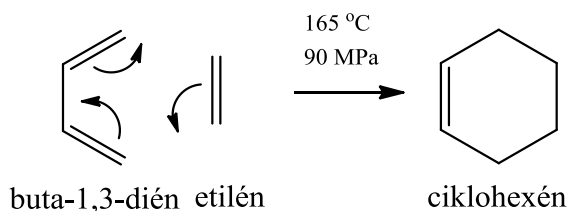
ha az anyagot a T_{transz} feletti hőmérsékletre melegítik. $R_r = 100 \%$, ha az anyag eredeti alakját teljes mértékben visszanyeri².

2.5. A Diels-Alder reakciók

A Diels-Alder reakció a nyílt láncú konjugált diének egyik tipikus reakciója, melyet Otto P. H. Diels és Kurt Alder fedezett fel 1928-ban³⁴. Munkájukért 1950-ben megosztott kémiai Nobel-díjat kaptak.

A reverzibilis Diels-Alder (DA) reakció évtizedek óta intenzíven kutatott terület. Számos tanulmány foglalkozik az ilyen típusú reakciókkal, beleértve a polimerek szintézisét³⁵, a szerves-szervetlen hibrid polimerek³⁶, a reverzibilis térhálóval rendelkező polimerek és gélek³⁷ szintetizálását, a megújuló/öngyógyuló³⁸ polimerek előállítását³⁹.

A Diels-Alder reakció során a konjugált dién és a különböző csoportokkal szubsztituált alkén (dienofil) cikloaddíciója révén hatszénatomos telítetlen gyűrűt tartalmazó (ciklohexénvázaz) vegyületté alakul. A reakció a belső elektronrendszer egyidejű, teljes átrendeződésével jár, mely során a kiindulási vegyületekben lévő 3 π -kötés felbomlik és helyettük két új σ -kötés és egy új π -kötés alakul ki. A 6. ábrán a buta-1,3-dién és az etilén reakcióján keresztül szemléltetjük a Diels-Alder reakciót.



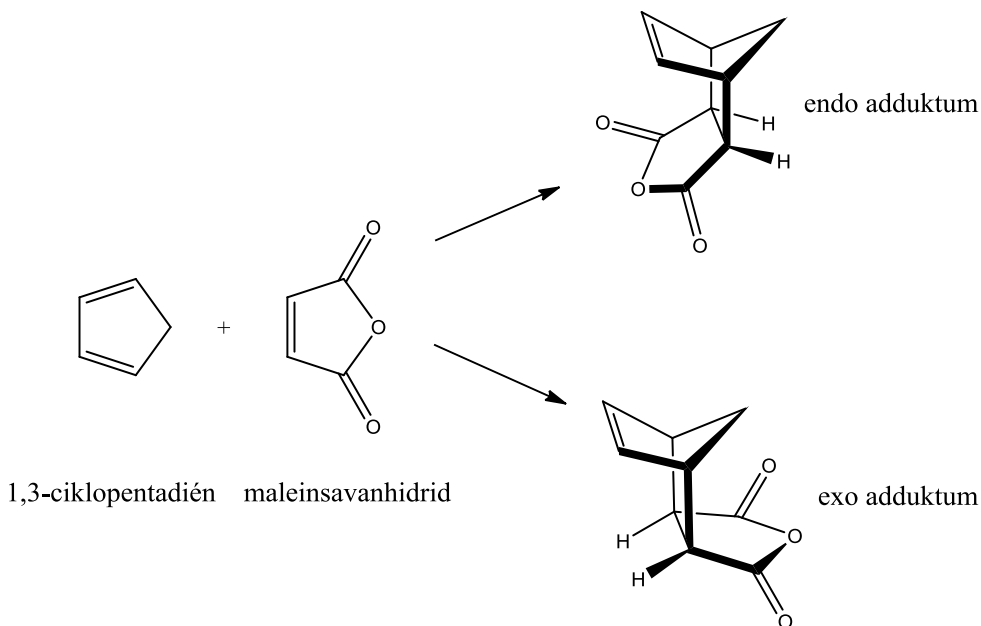
6. ábra: Diels-Alder szintézis

A szintézis során nem történik köztitermék képződés, hanem egyetlen elemi folyamatban játszódik le a cikloaddíciós reakció. Woodward és Hoffmann arra a következtetésre jutott, hogy termikus úton azok a cikloaddíciós reakciók játszódhatnak le, amelyekben a felbomló, majd újra képződő kötések $4n+2$ (ahol az n egész szám) elektront tartalmaznak. A DA reakció ennek a következtetésnek megfelel, hiszen a szintézis során a 4 db π -elektronnal rendelkező konjugált dién addicionálódik a 2 db π -elektronnal rendelkező dienofilhez⁴⁰⁻⁴² (6. ábra).

A DA reakcióban résztvevő dienofil partner rendszerint valamilyen alkén- vagy alkinszármazék, mely a telítetlen C-C kötés mellett úgynevezett aktiváló csoporttal is rendelkezik. A leggyakoribb aktiváló csoportok többnyire elektronszívó csoportok (pl.: -CN, -COOR, -NO₂). A szintézis során a dienofil reakciókészségét az elektronszívó csoportok száma, a dién reakciókészségét pedig a minél nagyobb számú elektronküldő csoport (pl.: CH₃O-, (CH₃)₂N-) (σ -konjugáció) jelenléte növeli. Míg a dienofil reaktáns elektrofil, addig a dién reaktáns nukleofil reakciópartnerként vesz részt a folyamatban^{40,41}. Megállapítható tehát, hogy a reakciósebességet nagymértékben befolyásolja a diénhez és dienofilhez kapcsolódó szubsztituensek jellege és mennyisége³⁴. A DA reakciót elősegíti továbbá a Lewis savak (SnCl₄, ZnCl₂) jelenléte, mikrohullámú sugárzás vagy hőkezelés alkalmazása is.

A Diels-Alder reakciókat nagyon jó sztereoszelektivitás jellemzi. A létrejövő termék legnagyobb arányban endo-cisz konformációjú. A reakció során megmarad mind a dién, mind pedig a dienofil szubsztituenseinek térhelyezete, ami a cisz-addíciónak köszönhető. Az endo-addíció következménye, hogy a reagensek úgy orientálódnak addicionálódásuk előtt, hogy a telítetlen kötések maximálisan halmozódjanak. Az endo

sztereoszelektivitás dominálásának tanulmányozására kitűnően alkalmas az 1,3-ciklopentadién és a maleinsavanhidrid reakciója (7. ábra)⁴¹.

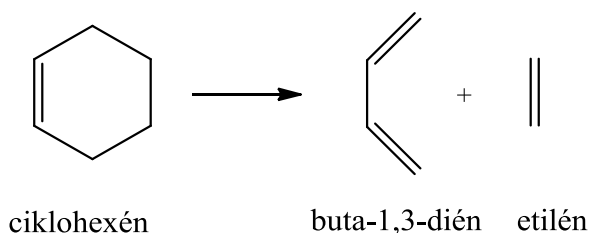


7. ábra: Az 1,3-ciklopentadién és maleinsavanhidrid reakciójának sztereoszelektivitása⁴¹

A reakció során endo (belső, befelé forduló) és exo (külső, kifelé forduló) térszerkezetű termék is képződhet, de jelentősebb mértékben endo konformációjú termék alakul ki. A keletkezett termékek arányát a reagensek átmeneti állapotban jellemző térszerkezete dönti el. A diénszintézis magasabb hőmérsékleten reverzibilis folyamat, mely során az endo-addíciós termék kiindulási komponenseire bomlik, majd alakul át stabilisabb exo-addíciós terméké. Az, hogy a folyamat során milyen arányban keletkezik endo, illetve exo termék nagymértékben függ a reakciókörülményektől^{34,41}.

A DA reakció termodinamikailag reverzibilis folyamat, ennek ellenére a DA termékek rendkívül stabilak, így spontán hasadásuk nem jellemző. A fordított irányú Diels-Alder reakciót általában retro Diels-Alder⁴³ (rDA)

reakciónak nevezi az irodalom. A hattagú gyűrűben kettős kötést tartalmazó szerves vegyület cikloreverzibilis folyamat révén egy dién és egy dienofil szerkezet képződéséhez vezet. A termikus rDA folyamat egyik alapvető és egyszerű példája a ciklohexén buta-1,3-diénre és etilénre történő bomlása (8. ábra).



8. ábra: A ciklohexén retro Diels-Alder reakciója

2.5.1. Diels-Alder reakciók alkalmazása a polimerkémiában

A Diels-Alder adduktok ígéretes lehetőséget biztosítanak az alakemlékező polimerek fejlesztésében, hiszen termoreverzibilitásuk révén lehetőséget nyújtanak a polimerek újrahasznosítására, mind a lineáris, mind a térhálós polimerek esetében. Népszerűségüket tovább növeli, hogy a DA reakciók viszonylag gyorsak, és enyhe reakciókörülményeket igényelnek^{44,45}. Egyik legelterjedtebb példája a furán és maleimid között lejátszódó reakció^{28,46,47}. Alacsony kapcsolási- és magas szétkapcsolási (rDA) hőmérséklete miatt kiválóan alkalmas reverzibilis térháló kialakítására⁴⁸.

Du és munkatársai térhálós poliuretán / karbamid alapú DA adduktot tartalmazó öngyógyuló polimerek előállításán dolgoztak⁴⁹. Az izocianát végű prepolimer előállításához poli-1,4-butilén adipát glikolt és polymerizált MDI-t reagáltattak, melyhez a reverzibilis térháló (DA) kialakításához furfurilamint és biszmaleimidet adtak. Az öngyógyulás lehetőségét a DA reakció

biztosította. Munkájuk során vizsgálták az eredeti és a gyógyult minták mechanikai tulajdonságait, valamint a viszkozitás változást is. Vizsgálataik során azt tapasztalták, hogy a DA addukt kialakulása kb. 50 °C-on történik meg, míg az rDA kb. 120 °C-on játszódik le.

Buono és társai lignin alapú öngyógyuló polimerek előállításán dolgoztak³⁸. Munkájuk során környezetkímélő eljárással (oldószermentes közegben, katalizátor alkalmazása nélkül) reagáltattak maleimid-csoportot hordozó szóda lignin (SL) származékot és polifunkciós furán kapcsolókat. Az eljárás során, a furán és a maleimid csoportok között Diels-Alder típusú reakció játszódik le, mely biztosítja a polimerek termoreverzibilitását és öngyógyuló képességét.

Polgár és társai maleinsav-anhidriddel módosított etilén/propilén/dién (EPDM-g-MA) gumit furfurilaminnal reagáltattak és így furán véggel rendelkező lánchoz jutottak. A láncok közötti termoreverzibilis térháló kialakításához bismaleimidet használtak, mely reakcióba lép a láncokon függő furán csoportokkal, és így Diels-Alder kötések kialakulásához vezet. Munkájuk során reológiai vizsgálatok segítségével elvégezték a DA és rDA reakciók kinetikai elemzését mind szilárd állapotban, mind oldatban⁵⁰.

A Diels-Alder típusú reakciók alkalmazására a polimer- és gumiiparon túl, az epoxi-alapú⁵¹ rendszerekben is számos kutatás folyik.

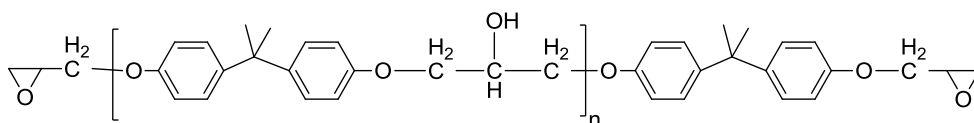
McElhanon és munkatársai olyan DA adduktot tartalmazó epoxi gyanta alapú eltávolítható habok előállításán dolgoznak, melyek lehetővé teszik az elektronikai alkatrészek javítását, korszerűsítését, lebontását. Az általuk előállított különböző összetételű epoxi habok hasonló mechanikai tulajdonsággal rendelkeznek, mint a többi, elektronikai iparban használatos epoxi gyantával készült hab, azonban a beépített termoreverzibilis DA addukt miatt könnyen eltávolíthatóak a rendszerből. A DA addukt kialakítása furán

és maleimid reakciójával történt, mely által kialakított térháló enyhe körülmények között (90 °C-on, 1-butanol alkalmazásával) felbontható. Munkájuk során azt tapasztalták, hogy ilyen rendszerek esetében a DA addukt kiépítése 60 °C-on történik, míg a szétkapcsolásukhoz 90 °C vagy annál magasabb hőmérséklet szükséges⁵².

2.6. *Epoxi gyanták*

Az epoxi gyanták több epoxi-csoportot tartalmazó, általában kis molekulatömeggel rendelkező prepolimerek. Az epoxi gyanták tulajdonságai nagymértékben függenek az egymáshoz kapcsolódó monomerek számától. A kis molekulatömegű epoxi gyanták általában nagy viszkozitású folyadékok, míg a nagy molekulatömegűek szilárd halmazállapotúak⁵³. Az epoxi gyantákat széles körben használják bevonatok⁵⁴, elektronikus anyagok, ragasztók előállítása során, de kiválóan alkalmasak szálerősítésű kompozitok mátrixanyagaként is. Elterjedésüket segíti, hogy kiváló mechanikai tulajdonságokkal, nagy tapadási szilárdsággal, jó hőállósággal és nagy elektromos ellenállással rendelkeznek. Kémiai szerkezetüket tekintve lehetnek lineárisak vagy cikloalifásak. Az epoxi-csoportok száma alapján két- (pl.: biszfenol-A diglicidil éter, DGEBA), három- (pl.: trimetilol propán), vagy több (pl.: 4,4'-tetradiglicidi diaminodifenol metán, TGDDM) funkciósak. A térhálósított epoxi gyanták tulajdonságait az epoxi gyanta típusa, a térhálósító szer és a térhálósítási eljárás nagymértékben befolyásolja⁵⁵. A térhálósított epoxi gyanták törékenyek, ridegek, kis nyúlási értékkel rendelkeznek, amely tulajdonságok korlátozzák felhasználási lehetőségeiket⁵⁶. Szívósságuk javítható hőre lágyuló polimerek pl.: poli(ε-kaprolakton), hidroxi funkcionális polipropilén, valamint szervesetlen anyagok, szénszálak, nanocsövek alkalmazásával.

Az egyik legelterjedtebben alkalmazott epoxi oligomer, a biszfenol-A diglicidil éter (DGEBA) bázisú gyanta (9. ábra). Epoxi ekvivalens (eq.): 182-192 g/mol, $M_n = 360$ g/mol.



9. ábra: A biszfenol-A diglicidil éter (DGEBA) szerkezete

2.7. *Diels-Alder adduktot tartalmazó epoxi-poliuretán alakemlékező kompozitok*

Az epoxi-uretán gyanták (EPU) olyan előnyökkel rendelkeznek, mint például a jó tárolási stabilitás, a szobahőmérsékleten történő kikeményedés, vagy az epoxival való keverhetőség. Ezen tulajdonságok miatt kiválóan alkalmas ragasztóanyagként, vagy az epoxi erősítő anyagként történő felhasználásra. A félig egymásba hatoló rendszerek kialakítása során egy vagy több lineáris polimer lánc egy vagy több térhálós szerkezetű polimerrel kapcsolódik össze.

Kuang és társai olyan epoxi alapú alakemlékező polimerek előállításán dolgoztak, melyek reverzibilis Diels-Alder adduktot tartalmaznak. Munkájuk célja olyan háromalakú alakmemória programozás létrehozása, melyben az epoxi üvegesedési hőmérsékletét, valamint a Diels-Alder adduktot használják fel kettős kapcsolóként, így létrehozva a reverzibilis-irreverzibilis tulajdonságokkal rendelkező térhálós anyagot. A kettős térháló kialakításához alifás diamint, diamin alapú Diels-Alder adduktot és jeffamint adtak epoxi oligomerhez (DGEBA)⁵⁷.

Sun és munkatársai epoxi-uretánt szintetizáltak izocianát végű poliuretán prepolimer és glicidol felhasználásával⁵⁸. A kapott epoxi-uretán (EPU), egy

glicidil-végű poliuretán prepolimer, mely megőrzi a poliuretán és az epoxi jellemző tulajdonságait.

Számos tanulmány foglalkozik az úgynevezett egymásba hatoló láncú polimerkeverékek (Interpenetrating Polymer Network, IPN)⁵⁹⁻⁶², illetve félig egymásba hatoló rendszerek (Semi-Interpenetrating Polymer Network, Semi-IPN)⁶³⁻⁶⁵ előállításával és vizsgálatával. IPN struktúrával rendelkező rendszerekről akkor beszélhetünk, amikor két vagy több térhálós polimer molekulaláncai egymásba szövődnek⁶⁶. Az IPN szerkezet összetételétől és eljárástól függően tartós fizikai kapcsolatot, vagy csak alkalmi kémiai kovalens kötést biztosít az egymásba hatoló molekulaláncok között⁵⁹.

Frisch és munkatársai számoltak be először poliuretán-epoxi oltott IPN előállítási eljárásról, 1974-ben. Az eljárás során nyert polimer rendelkezik mind a polimerekre, mind az epoxira jellemző tulajdonságok kombinált előnyeivel. Ez a tanulmány kimutatta, hogy a poliuretán összekapcsolható epoxival fizikai kölcsönhatások és a kémiai kötések révén⁶⁷.

Az epoxi-poliuretán IPN rendszereket széleskörben alkalmazzák habok, bevonatok, szálak, orvosi eszközök készítéséhez⁵³. A felhasználási lehetőségek további bővítése céljából egyre gyakrabban találkozhatunk az irodalomban erősítőanyagot tartalmazó IPN rendszerekkel is⁶⁸. A polimer anyagtudomány területén a különböző töltőanyagokkal való elasztomer erősítés technikai és gyakorlati jelentőséggel bír a végső elasztomer tulajdonságának javítása érdekében. A mátrix és a részecske közötti határfelületi kölcsönhatás az egyik legfontosabb jellemző a polimerkompozitok mechanikai tulajdonságai között. Azonban a poláris tulajdonsággal rendelkező felületkezelt részecske és a hidrofób polimerek gyengébb mechanikai tulajdonságokat eredményeznek a gyenge részecske-mátrix kölcsönhatás miatt⁶⁹. Következésképpen a határfelületi kölcsönhatás

javítása fontos szempont, így a részecskék felületének módosítása a kutatások egyik központi témája⁷⁰.

Yu és társai a karbonil-vas-részecskék (CIP-k) és a poliuretán/epoxi gyanta IPN-mátrix közötti határfelület javítása érdekében egy új, polianilinnal módosított CIP-t tartalmazó magnetoreológiai elasztomert (MRE) állítottak elő. A magnetoreológiai elasztomerek olyan intelligens anyagok, melyek mikronizált mágneses részecskékből állnak, mely részecskék nem-mágneses rugalmas mátrixban vannak szuszpendálva, mint pl. poliuretán (PU), természetes gumi, szilikon gumi vagy más elasztomerek. Munkájuk során vizsgálták a morfológiai tulajdonságokat, a megváltozott felületi funkcionális- és mágneses tulajdonságokat, valamint a felszíni abszorpciók jellemzőket. Vizsgálataik során arra jutottak, hogy amennyiben a CIP részecskéket polianilinnal kezelik, úgy az elasztomer nagyobb tárolási moduluszt és kisebb veszteségi tényezőt mutat. Elektronmikroszkópos vizsgálatok során azt tapasztalták, hogy az elasztomer fokozott határfelületi kölcsönhatást mutat a kezelt CIP részecskék alkalmazása esetén⁶⁹.

Xia és munkatársai grafén-oxiddal erősített, IPN struktúrával rendelkező poliuretán-epoxi rendszereket hoztak létre in situ polimerizációs eljárással. Munkájuk során azt tapasztalták, hogy a grafén-oxiddal erősített poliuretán-epoxi anyagok mechanikai teljesítménye javult a nanorészecskék és a poliuretán-epoxi szegmensek között kialakuló kémiai kötések hatására. Megfigyelték, hogy a súrlódási együttható és a fajlagos kopási sebesség csökkenést mutat a grafén-oxid alkalmazásával, ám azoknak mértéke független a grafén-oxid mennyiségétől⁷¹.

Imai és munkatársai szerves-szervetlen polimer hibridek termikusan reverzibilis IPN szerkezetének kialakulását vizsgálták a DA-reakciók felhasználásával. IPN struktúrával rendelkező hibrid-polimert hoztak létre,

maleimiddel módosított poli(2-metil-2-oxazolin) és furánnal módosított poli(2-metil-2-oxazolin) reakciójával⁷². IPN struktúra kialakításával növelhető a szerves polimerek oldószerállósága. A furán és maleimid között lejátszódó reakció révén DA adduktot alakítottak ki, mely termoreverzibilis kapcsolóelemként szolgál. Az IPN hibrid polimerekben lejátszódó retro DA reakciót UV abszorpciós spektroszkópiával követték, mely alapján megállapították, hogy ilyen közegben a rDA reakció 150 °C fölött játszódik le⁷².

3. Kísérleti rész

3.1. Felhasznált anyagok

Ebben a fejezetben a lineáris és térhálós poliuretánok, valamint az epoxi-poliuretán kotérhálók szintézise során alkalmazott anyagokat ismertetem.

Poli(ϵ -kaprolakton) (PCL)

$M_n = 10$ kg/mol, Sigma-Aldrich Chemical Co. (Chemie GmbH, Germany);
CAPA[®] 6250 $M_n = 25$ kg/mol; CAPA[®] 6500, $M_n = 50$ kg/mol, Perstorp Holding AB (Malmö, Sweden).

Poli(ϵ -kaprolakton-diol) (PCD)

$M_n = 2$ kg/mol, Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany).

Diizocianát

4,4'-metilén-difenil-diizocianát (MDI, 98 %, $M = 250,25$ g/mol),
2,4-toluilén-diizocianát (TDI, $M = 174,16$ g/mol),
1,6-hexametilén-diizocianát (HDI, $M = 168,15$ g/mol, $\rho = 1,04$ g/cm³, 98 %)
(reagens minőség, Sigma-Aldrich Chemical Co (Chemie GmbH, Germany)).

Furfurilamin

FA, $M_n = 97,1$ g/mol, $\rho = 1,099$ g/cm³ (reagens minőség), Sigma-Aldrich Co. (Chemie GmbH, Germany).

Furfurilalkohol

Falk, $M_n = 98,1$ g/mol, $\rho = 1,135$ g/cm³, 98 %, Sigma-Aldrich Co. (Chemie GmbH, Germany).

1,1'-(metilén di-4,1-fenil)-bismaleimid

BMI, $M_n = 358$ g/mol (reagens minőség), Sigma-Aldrich Co. (Chemie GmbH, Germany).

Biszfenol-A diglicidil éter oligomer

DGEBA, $M_n = 360$ g/mol, epoxi ekvivalens (eq.): 182 - 192 g/mol.
Alvinplast (Budapest, Hungary).

Jeffamin EDR-176

JA, $M_n = 176 \text{ g/mol}$, $\rho = 0,980 \text{ g/cm}^3$, amin ekvivalens: 44 g/mol.
Hunstman Corporation (Pétfürdő, Hungary).

Kálium-karbonát

$M = 138,21 \text{ g/mol}$, Schauriau Chemie (Spain).

Metil-kloroformát

99 %, $M_w = 94,5 \text{ g/mol}$, Sigma-Aldrich Co. (Chemie GmbH, Germany).

Ón(II)bisz(2-etilhexanoát) katalizátor

SnOkt_2 , 95 %, $M = 405,12 \text{ g/mol}$, Sigma-Aldrich Co. (Chemie GmbH, Germany).

Felhasznált oldószerek

1. táblázat: Felhasznált oldószerek és minőségük

Oldószer neve	Oldószer minősége és származási helye
Toluol	analitikai minőségű oldószer, 99,5 %, P_2O_5 -ről desztillálva és felhasználásig nátrium dróton tárolva. LabScan Analytical Sciences, (Gliwice, Poland)
N,N-dimetilformamid (DMF)	vízmentes oldószer, 99,8 %, Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany).
Etil-acetát	analitikai minőségű oldószer, $M = 88,11 \text{ g/mol}$, Molar Chemicals Kft. (Halásztelek, Hungary).
Hexán	analitikai minőségű oldószer, $M = 86,18 \text{ g/mol}$, Molar Chemicals Kft. (Halásztelek, Hungary).
Aceton	analitikai minőségű oldószer, $M = 58,08 \text{ g/mol}$, LabScan Analytical Sciences (Gliwice, Poland).
Dietil-éter	analitikai minőségű oldószer, $M = 74,12 \text{ g/mol}$, VWR Chemicals Kft. (Leuven, Belgium).

3.2. Lineáris és térhálós poliuretánok, valamint epoxi-poliuretán kotérhálók szintézise

A poliuretánok felépítésében lágy szegmensként különböző molekulatömegű PCL-t, kemény szegmensként pedig különböző típusú diizocianátot (MDI, HDI) és a Diels-Alder adduktot használtunk.

A lineáris és térhálós poliuretánok előállításához használt Diels-Alder addukt szerkezetének igazolására modell reakciót végeztünk.

1. számú modellvegyület: N-metoxikarbonil-furfurilamin előállítása

A szintézis tipikus menete: A reakció kivitelezése mágneses keverőbottal és visszafolyós hűtővel ellátott háromnyakú lombikban történt. A kálium-karbonátot (3,44 g, $2,49 \times 10^{-2}$ mol, 2 ekvivalens) és a furfurilamint (2,20 g, 2 ml, $2,26 \times 10^{-2}$ mol) feloldottuk 15 ml vízmentes acetonban, majd belecsepegtettük a metil-kloroformátot (2,35 g, 1,92 ml, $2,49 \times 10^{-2}$ mol, 1 ekvivalens) szobahőmérsékleten. Ezen a hőmérsékleten kevertettük a reakcióelegyet 24 órán át. A reakciót vékonyréteg kromatográfiával (VRK) követtük. Futtató elegyként etil-acetát/hexán 1:1 elegyét használtuk.

A reakció lejátszódása után szűrtük az elegyet, majd az oldószert rotációs vákuumbepárlón eltávolítottuk. Ezt követően az anyagot oszlopkromatográfiás módszerrel tisztítottuk szilikagél állófázison. A mozgófázis összetétele megegyezett a vékonyréteg kromatográfiás futtatóelegy összetételével. A terméket tartalmazó frakciókat egyesítettük, és rotációs vákuumbepárló segítségével eltávolítottuk az oldószert. 3,12 g (88,8 %) sárga, olajszerű folyadékot kaptunk, amit fagyasztoóban tároltunk felhasználásig.

¹H-NMR: (360 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.33 (1H, s, H-1), 6.29 (1H, s, H-2), 6.20 (1H, s, H-3), 4.98 (1H, bs, NH), 4.33 (2H, d, *J* = 3.3 Hz, CH₂), 3.67 (3H, s, OCH₃).

¹³C-NMR: (90 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 156.7 (COOCH₃), 151.7 (C-4), 141.8 (C-1), 110.1 (C-2), 106.7 (C-3), 51.8 (COOCH₃), 37.8 (CH₂).

A Diels-Alder addukt előállítása: Mágneses keverőbottal és visszafolyós hűtővel ellátott háromnyakú lombikban, vízmentes toluolban (10 ml) feloldottuk a biszmaleimidet (1,15 g, $1,73 \times 10^{-3}$ mol), majd hozzáadtuk az N-metoxikarbonil-furfurilamint (1,00 g, $6,45 \times 10^{-3}$ mol, 2 ekvivalens). Az elegyet 80 °C-on kevertettük 24 órán keresztül, majd eltávolítottuk az oldószert rotációs vákuumbepárló segítségével. A kapott szilárd anyagot dietil-éterből kristályosítottuk át. Termékként 2,02 g (93,6 %) fehér port kaptunk.

¹H-NMR: (360 MHz, CDCl₃) δ (ppm): (exo izomer) 7.30-7.17 (8H, m, ArH), 6.61 (2H, d, *J* = 5.6 Hz, H-6, H-6'), 6.57 (2H, d, *J* = 5.3 Hz, H-7, H-7'), 5.43 (2H, t, *J* = 6.6, 6.6 Hz, NH), 5.35 (2H, d, *J* < 1Hz, H-8, H-8'), 4.04 (2H, s, ArCH₂Ar), 3.95 (2H, dd, *J* = 14.8, 6.6 Hz, -CH₂NHCONH), 3.80 (2H, dd, *J* = 14.8, 6.6 Hz, -CH₂NHCONH'), 3.71 (s, 6H, OCH₃, OCH₃'), 3.14 (2H, d, *J* = 6.6 Hz, H-9, H-9'), 3.05 (2H, d, *J* = 6.6 Hz, H-4, H-4').

¹³C-NMR: (90 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 175.4, 174.2 (2 CO imino gyűrű), 157.0, (2 -NHCONH-) 141.2 (2 ArC), 130.1 (2 ArC), 129.2 (4 ArC), 126.8 (4 ArC) 137.8 (C-6, C-6'), 137.5 (C-7, C-7'), 91.0 (C-5, C-5'), 80.5 (C-8, C-8'), 51.4 (OCH₃, OCH₃'), 50.4 (C-9, C-9'), 48.4 (C-4, C-4'), 40.0 (ArCH₂Ar), 39.7 (-CH₂NHCONH).

3.2.1. *Lineáris poliuretánok szintézise*

A lineáris poliuretánok szintézisének tipikus menetét a PU 1 minta előállításán keresztül mutatom be: Egy 250 ml-es, mágneses keverővel, csepegtető tölcsérrel, hűtővel és nitrogén bevezetéssel felszerelt négy nyakú gömblombikban feloldottunk 5,00 g poli(ϵ -kaprolakton)-t (PCL, $5,0 \times 10^{-4}$ mol, $M_n = 10$ kg/mol, 1 ekvivalens) 50 ml, 60 - 80 °C-os toluolban. A szintézis során katalizátorként 2 mol % mennyiségben ón(II)-etilhexanoát került felhasználásra. Az aktív izocianát végű prepolimer előállításához 0,375 g 4,4'-metilén-difenil-diizocianátot (MDI, $1,5 \times 10^{-3}$ mol / 5 ml toluol, 3 ekvivalens) csepegtettünk az elegyhez, és 3 órán keresztül reagáltattuk 110 °C-on. A Diels-Alder addukt kialakításához 0,05 g (49 μ l) furfurilamint (FA, $1,0 \times 10^{-3}$ mol, 2 ekvivalens) adtunk az izocianát-végű prepolimerhez 20 °C-on, majd az elegyet 80 °C-ra melegítettük és azon a hőmérsékleten tartottuk 0,5 órán keresztül. Ezt követően 0,18 g 1,1'-(metilén di-4,1-fenil)-bismaleimidet (BMI, 5×10^{-4} mol, 1 ekvivalens) adtunk azonos hőmérsékleten az elegyhez, melyet ezt követően tovább melegítettünk és 1 órán keresztül, 100-110 °C-on kevertettük. Az így előállított, oldószert tartalmazó polimert Teflon® formába öntöttük, és levegőn szárítottuk, mely eredményeként sárgás színű, elastikus filmet kaptunk. Ennek megfelelően, a PU 1 minta valószínű összetétele PCL (10) – MDI – FA – BMI / 1:3:2:1, ahol a PCL molekulatömege 10 kg/mol.

A PU 2-10 szintézise a fent leírt recept alapján történt, azzal a különbséggel, hogy a BMI mennyiségét kétszeresére növeltük, mely kedvezően befolyásolta a mechanikai tulajdonságokat.

3.2.2. Térhálós poliuretánok szintézise

A térhálós poliuretánok szintézisének tipikus menetét a TPU 1 minta előállításán keresztül mutatom be: Első lépésként 5,00 g poli(ϵ -kaprolakton)-t (PCL, $5,0 \times 10^{-4}$ mol, $M_n = 10$ kg/mol, 1 ekvivalens) 50 ml vízmentes toluolban feloldottunk és 60 - 80 °C-ra melegítettünk mágneses keverővel és vízhűtővel ellátott 250 ml-es négynyakú lombikban, nitrogén atmoszféra alatt. A PCL feloldása után az oldathoz csepegtetőtölcsér segítségével hozzáadtuk a megfelelő mennyiségű 4,4'-metilén-difenil-diizocianátot (MDI, 0,375 g, $1,5 \times 10^{-3}$ mol, 3 ekvivalens) (diizocianát-I), melyet 5 ml toluolban előzetesen feloldottunk, és az elegyet 3 órán keresztül 110 °C-on reagáltattuk, ezáltal lineáris poliuretánhoz jutottunk. Katalizátorként ón(II)-etilhexanoátot (2 mol %) alkalmaztunk. Ebben a reakciólépésben felhasznált izocianát mennyiséget vettük figyelembe az OH / NCO arány (1:3) megállapítása során. Második lépésként az így előállított izocianát végű prepolimerhez hozzáadtuk 20 °C-on a megfelelő mennyiségű (2 ekvivalens) furfurilamint (FA), majd az elegyet 80 °C-ra melegítettük, és ezen a hőmérsékleten kevertettük 0,5 órán keresztül. A szintézis harmadik lépéseként ugyanezen a hőmérsékleten hozzáadtuk a bismaleimidet (BMI, 1 ekvivalens), és a DA addukt kialakítása érdekében további 2 órán keresztül, 110 °C-on kevertettük az elegyet. A lineáris láncok közötti keresztkötések kialakítása érdekében, további 1 ekvivalens MDI-t adtunk (diizocianát-II) az elegyhez, majd reagáltattuk további 1 órán keresztül, 110 °C-on (4. lépés). Az így szintetizált térhálós polimereket Teflon[®] formába öntöttük és levegőn szárítottuk, végül egy sárgás színű rugalmas fóliához jutottunk. Ennek megfelelően, a TPU 1 minta valószínű összetétele PCL (10) – MDI – FA – BMI – MDI / 1:3:2:1:1, ahol a PCL molekulatömege 10 kg/mol.

A TPU 2-12 szintézise a fent leírtak alapján történt, azzal a különbséggel, hogy a lineáris poliuretánok szintézisét figyelembe véve a BMI mennyiségét 2 ekvivalensre növeltük.

A TPU 2-4 előállítása során változtattuk a térhálósító izocianát mennyiségét (1, 2, illetve 3 ekvivalens).

3.2.3. *Epoxi-poliuretán (EP-PU) kotérhálók szintézise*

A Diels-Alder adduktot tartalmazó epoxi-poliuretán (EP-PU) rendszerek szintézisét megelőzően előkísérleteket végeztünk az alkalmazni kívánt Diels-Alder addukt, valamint FA_DGEBA oligomer előállítására.

Furfurilalkohol és biszmaleimid felhasználásával előállított Diels-Alder addukt szintézise és jellemzése

A Diels-Alder addukt szintézisét az irodalomban leírtakhoz hasonlóan végeztük⁷³.

Ennek megfelelően 1,00 g furfurilalkoholt (Falk, 880 μ l, $1,02 \times 10^{-2}$ mol, 2 ekvivalens) és 1,826 g biszmaleimidet (BMI, $5,095 \times 10^{-3}$ mol, 1 ekvivalens) feloldottunk 10 ml vízmentes toluolban, és melegítettük 2 napon keresztül, 80 °C-on. Az így képződő csapadékot kiszűrtük, és dietil-éterrel mostuk. A reakció végén 2,60 g (92 %) sárga kristályos terméket kapunk, főként exo-izomer formájában.

A Diels-Alder addukt szerkezetének igazolására ¹H-NMR vizsgálatot végeztünk.

¹H NMR: (360 MHz, CDCl₃) δ (ppm): (exo izomer) 7.40-7.23 (8H, m, ArH), 6.74 (2H, d, $J = 5.6$ Hz, H-6, H-6'), 6.66 (2H, d, $J = 5.6$ Hz, H-7, H-7'), 5.45 (2H, d, $J < 1$ Hz, H-8, H-8'), 4.23 (2H, s, OH), 4.11 (2H, s,

ArCH₂Ar), 3.23 (2H, dd, $J = 6.5$, <1 Hz, -CH₂OH), 3.19 (2H, dd, $J = 6.5$, <1 Hz, -CH₂OH), 2.45-2.43 (4H, m, H-9, H-9', H-4, H-4').

FA_DGEBA oligomer szintézise

A DGEBA gyanta szintézisét az irodalomban leírtakhoz hasonlóan végeztük⁷⁴.

Ennek megfelelően 2,45 ml furfurilamint (FA, $2,8 \times 10^{-2}$ mol, 2 ekvivalens) és 5,00 g DGEBA oligomert ($1,4 \times 10^{-2}$ mol, 1 ekvivalens) 25 ml vízmentes toluolban feloldottunk, és a kapott elegyet 100 °C-on, 24 órán keresztül reagáltattuk. Az így előállított sötétvörös színű oldatot használtuk a későbbi reakciók során.

DGEBA-poliuretán kotérháló szintézise Diels-Alder addukt alkalmazásával

A szintézis tipikus menetét az EP-PU 2 minta előállításán keresztül mutatom be: Egy 250 ml-es, mechanikus keverővel, csepegtető tölcsérrel, vízhűtővel és nitrogén bevezetésével ellátott négygyakú lombikban, nitrogén atmoszféra alatt, 0,60 g poli(ϵ -kaprolakton-diol)-t (PCD, 3×10^{-4} mol, $M_n = 2$ kg/mol, 1 ekvivalens) oldottunk, melyhez 50 ml, 80 °C hőmérsékletű vízmentes toluolt használtunk. Katalizátorként 2 mol % mennyiségben ón(II)-etilhexanoátot használtunk. Az izocianát-végű prepolimer előállításához 0,10 g (97 μ l) 1,6-hexametilén-diizocianátot (HDI, 6×10^{-4} mol, 2 ekvivalens) adtuk a keverékhez, és 2 órán keresztül, 110 °C-on reagáltattuk. Ezt követően 0,11 g epoxi gyantát (DGEBA, 3×10^{-4} mol, 1 ekvivalens) adtunk hozzá és további 1 órán át 110 °C-on kevertettük. Következő lépésként 0,165 g DA adduktot (3×10^{-4} mol, 1 ekvivalens) 1 ml vízmentes DMF-ben feloldottuk és szobahőmérsékleten hozzáadtuk az izocianát-végű prepolimer oldatához, majd a reakcióelegyet ezen a hőmérsékleten tartottuk 24 órán át. Az EP-PU 2 minta valószínű összetétele:

PCD (2) – HDI – DA addukt – DGEBA / 1:2:1:1, ahol a PCD molekulatömege, $M_n = 2$ kg/mol. Az EP-PU 1, 3-9 előállítása is a fent leírt eljárással történt.

Az EP-PU minták térhálósítását jeffaminnal (JA) végeztük. A térhálósító mennyiségének (1 ekvivalens) meghatározása a DGEBA-hoz történt. A megfelelő mennyiségű térhálósítót 40 °C-on adtuk a reakcióelegyhez, majd 3 órán keresztül erőteljesen kevertettük. A térhálósított EP-PU mintákat EP-PU 10-15 jelöléssel láttuk el.

Az elegyet Teflon[®] formába öntöttük, és levegőn szárítottuk, így a reakció végén az EP-PU mintákat rugalmas filmek formájában kaptuk meg. Az elkészült fóliákat 24 óra elteltével, 60 °C-on utóhőkezeltük.

FA_DGEBA oligomer-poliuretán kotérhálók szintézese

A szintézis tipikus menete az EP-PU 16 minta előállításán keresztül mutatom be: Egy 250 ml-es, mechanikus keverővel, csepegtető tölcsérrel, vízhűtővel és nitrogén bevezetésével ellátott négynyakú lombikban, nitrogén atmoszféra alatt 3,0 g poli(ϵ -kaprolakton)-t (PCL, 3×10^{-4} mol, $M_n = 10$ kg/mol, 1 ekvivalens) oldottunk, melyhez 50 ml, 80 °C hőmérsékletű vízmentes toluolt használtunk. Katalizároként 2 mol % ón(II)-etilhexanoátot alkalmaztunk. Az izocianát-végű prepolimer előállításához 0,10 g (97 μ l) 1,6-hexametilén-diizocianátot (HDI, 6×10^{-4} mol, 2 ekvivalens) adtunk a reakcióelegyhez és 110 °C-on, 2 órán keresztül reagáltattuk. A Diels-Alder addukt létrehozásához, 0,06 g (53 μ l) furfurilamint (FA, 6×10^{-4} mol, 2 ekvivalens) adtunk az izocianát végű prepolimerhez, 100 °C-on, és azon a hőmérsékleten tartottuk 1 órán keresztül. Ezt követően vízmentes toluolban feloldottuk az FA_DGEBA oligomert (0,34 g, 3×10^{-4} mol) és a megfelelő mennyiségű biszmaleimiddel (BMI, 0,11 g, 3×10^{-4} mol) egy időben

hozzáadtuk a reakcióelegyhez, majd az így kapott elegyet 1 órán keresztül 110 °C-on kevertettük. Ezek alapján, az EP-PU 16 jelölésű minta valószínű összetétele: PCL (10) – HDI – FA – FA_DGEBA oligomer – BMI / 1:2:2:1:1, ahol a PCL molekulatömege $M_n = 10$ kg/mol.

Az elegyet Teflon[®] formába öntöttük, és levegőn szárítottuk, így a szintézis végén az EP-PU 16 mintát rugalmas film formájában kaptuk meg.

Az EP-PU 17-24 összetételek szintézise a fent leírt eljárás alapján történt.

3.3. Vizsgálati módszerek

3.3.1. Méretkizárásos kromatográfia (SEC)

Méretkizárásos kromatográfia segítségével meghatároztuk a lineáris poliuretánok szám-, és tömegátlag molekulatömegét (M_n és M_w), és így a polidiszperzitásukat ($PD = M_w / M_n$). A SEC-kromatogramokat tetrahidrofuránban (THF) vettük fel 0,5 ml / perc áramlási sebesség mellett Waters kromatográfiás készülékkel. A kromatográf négy gél oszlopot tartalmaz (4,6 x 300 mm, 5 μ m Styragel kolonnák: HR 0,5, 1, 2 és 4), Waters Alliance e2695 HPLC pumpával, és Waters 2414 törésmutató detektorral (Waters Corp., Milford, MA, USA) van felszerelve. A SEC kalibrálása polisztirol standarddal történt.

3.3.2. Mágneses magrezonancia spektroszkópia (¹H-NMR)

Az ¹H-NMR spektrumokat Bruker AM360 (360/90 MHz, ¹H/¹³C) spektrométer (Bruker Karlsruhe, Germany) segítségével készítettük. Oldószerként deuterált kloroformot (CDCl₃) és deuterált dimetil-szulfoxidot (DMSO-d₆) használtunk. A kémiai eltolódásokat az oldószer adott jeléhez, illetve Me₄Si standard jeléhez viszonyítottuk. Az NMR vizsgálatok

értékeléséhez az 1. számú modell vegyület ^1H -NMR-vizsgálata során kapott jeleket vettük alapul.

3.3.3. *Infravörös spektroszkópia (FTIR-ATR)*

Az IR spektrumokat Perkin Elmer Instruments Spectrum One FTIR spektrométer segítségével rögzítettük, mely egy univerzális ATR mintavételezési tartozékkal volt felszerelve (Perkin Elmer Inc. Waltham, MA, USA). A polimer infravörös sugárral történő besugározása egy gyémánt-cink-szelén prizmán keresztül történt. A minták átlagos filmvastagsága kb. 0,5 mm. Minden egyes minta esetében négy scant vettünk fel. A spektrumok értékelése Spectrum ES 5.0 programmal történt.

3.3.4. *MALDI-TOF tömegspektrometria*

A mátrix-segített lézer deszorpció / ionizáció tömegspektrometriai vizsgálatokat (MALDI-MS) repülési idő tömeganalizátorral (TOF) felszerelt Bruker BIFLEX IIITM tömegspektrométerrel végeztük 19 kV gyorsító feszültség mellett, pulzáló ionextrakció (PIETM) alkalmazásával. Az ionok detektálását reflektoron módban (20 kV) végeztük. A lézer deszorpciót 4 Hz frekvenciával pulzáló nitrogén lézer (337 nm) végezte, 100 lövést összegeztünk. A MALDI-TOF MS spektrumok kalibrálását polietilén-glikol standarddal végeztük. A mérésekhez szükséges mintákat 2,5-dihidroxibenzoesav (DHB) mátrixszal készítettük. A mátrixot tetrahidrofuránban (THF) 20 mg/ml koncentrációban oldottuk fel. A minta elkészítése során a mátrix-oldat, a FA_DGEBA oligomer-elegy (10 μl reakcióelegyet 90 μl THF-ben feloldva) és a nátrium-trifluor-acetát oldat (5 mg/ml THF) amelyet kationizálószerként használtunk az ionizáció elősegítése céljából) 10:2:1 (v/v) arányban (mátrix / vizsgálandó minta / kationizálószer) került

összekeverésre. Az így készült oldatból 0,5 µl térfogat mennyiséget helyezünk a fémlemezre, és levegőn száradni hagyjuk.

Az FA_DGEBA oligomerre vonatkozó számátlag molekulatömeg (M_n) és szám szerinti átlagos funkcionalitás (f_n) meghatározását a MALDI-TOF MS mérések alapján, a következő egyenletek (1, 2) segítségével végeztük.

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^k I_i M_i}{\sum_{i=1}^k I_i} \quad (1)$$

$$f_n = \frac{\sum_{i=1}^k I_i f_i}{\sum_{i=1}^k I_i} \quad (2)$$

ahol: M_i a vizsgált vegyület i -edik tagjának kation nélküli molekulatömege,
 f_i a vizsgált vegyület i -edik tagjának funkcionalitása,
 I_i a vizsgált vegyület i -edik tagjának MALDI-TOF MS intenzitása.

3.3.5. Shore A keménységmérés

A Shore A keménységmérés elsősorban elasztomerek, termoplasztok keménységének meghatározására használt módszer, mérőeszköze a Shore A keménységmérő vagy durométer. A minták Shore A keménységének meghatározását Zorn típusú keménységmérővel végeztük, EN ISO 868 szabvány alapján.

3.3.6. Mechanikai tulajdonságok vizsgálata

Az előállított minták mechanikai tulajdonságait húzóvizsgálattal jellemeztük. A vizsgálatokat az EN ISO 527-1 szabvány szerint végeztük, számítógéppel vezérelt Instron[®] 4302 típusú húzóvizsgáló gép (Instron, Darmstadt, Németország) segítségével. A mérés során a keresztfej húzó sebessége 50 mm/perc, az alkalmazott mérőcella 1 kN-os volt. A vizsgált mintákból legalább három darab piskóta alakú próbatestet vágunk ki (befogott hosszúság: 60 mm) hidegprés segítségével. A minták vastagsága 0,3-1,1 mm között változott.

3.3.7. Polimerek térhálósűrűségének és géltartalmának meghatározása duzzadás vizsgálattal

A térhálós polimerek térhálósűrűségének és gél tartalmának meghatározásához duzzadás vizsgálatot végeztünk. A vizsgálat során a próbatestek (paraméterek: 10 x 10 x 0,3 mm) tömegét lemértük (m_1 , g), majd 10 ml toluolt tartalmazó, üveg dugóval lezárt jódszám lombikban, 22 °C-on, 24 órán keresztül duzzasztottuk⁷⁵. A vizsgálat végeztével, miután a próbatesteket a toluolból eltávolítottuk, és a felületükön lévő oldószert óvatosan leitattuk, ismét megmértük azok tömegét (m_2 , g). A mintákat tömegállandóságig szobahőmérsékleten szárítottuk, majd a tömegüket ismét feljegyeztük (m_3 , g).

A duzzadás mértékét (Q) (3) és a gél tartalmát (G, %) (4) az alábbi egyenletekkel határoztuk meg^{75,76}:

$$Q = 1 + \frac{\rho_s}{\rho_p} \cdot \left(\frac{m_2}{m_3} - 1 \right), \quad (3)$$

ahol: ρ_s az oldószer sűrűsége [ρ_{toluol} : 0,8669 g/cm³],
 ρ_p a polimer sűrűsége [g/cm³].

$$G = \frac{m_3}{m_1} \cdot 100 \quad (4)$$

A duzzadt állapotban lévő polimer térfogatát (v_1 , cm³) az 5. egyenlet segítségével számítottuk:

$$v_1 = \frac{V_p}{V_s + V_p}, \quad (5)$$

ahol: V_p a polimer aktuális térfogata [cm³],
 V_s az oldószer térfogata [cm³].

A térhálósűrűséget (v_e , mol/cm³) a Flory-Rehner egyenlet (6) segítségével, a duzzadás vizsgálat során kapott eredmények felhasználásával számítottuk^{75,77}:

$$v_e = \frac{-[\ln(1-v_1) + v_1 + \chi \cdot v_1^2]}{v_{ms} \cdot \left(v_1^{1/3} - \frac{v_1}{2} \right)}, \quad (6)$$

ahol: V_{ms} az oldószer moláris térfogata [m³/mol],
 χ a toluol és a polimer között fellépő kölcsönhatási paraméter.

A kölcsönhatási paraméter (χ) meghatározása a 7. egyenlet alapján történt:

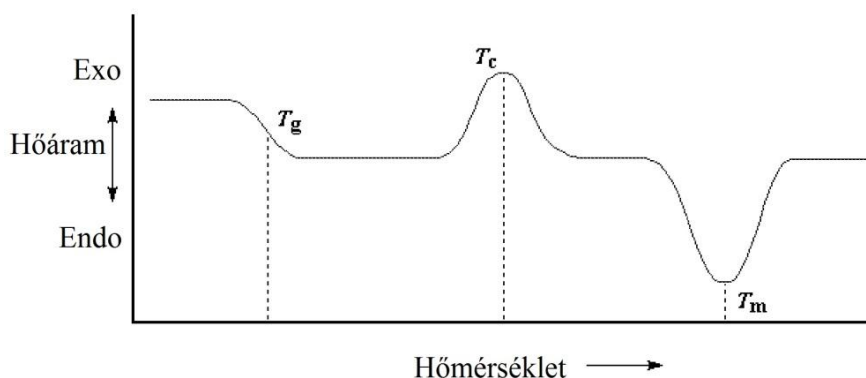
$$\chi = \frac{(\delta_2 - \delta_1)^2 \cdot v_{ms}}{R \cdot T}, \quad (7)$$

ahol: δ_1 az oldószer oldhatósági paramétere $[(\text{MPa})^{1/2}]$,
 δ_2 a polimer oldhatósági paramétere $[(\text{MPa})^{1/2}]$,
 V_{ms} az oldószer moláris térfogata $[\text{m}^3/\text{mol}]$,
 R az egyetemes gázállandó $[8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}]$,
 T az abszolút hőmérséklet $[\text{K}]$.

A Hildebrand oldhatósági paraméterek toluolban $\delta_1 = 18,2 (\text{MPa})^{1/2}$, a polimerekben $\delta_2 = 20,5 (\text{MPa})^{1/2}$ voltak⁷⁷⁻⁷⁹. A toluol moláris térfogata (V_{ms}) $1,06 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ és a kölcsönhatási paraméter (χ) számított értéke 22 °C-on 0,228.

3.3.8. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

A szintetizált poliuretán és epoxi-poliuretán minták termikus tulajdonságait differenciális pásztázó kalorimetria segítségével vizsgáltuk. A DSC módszer a leggyakrabban alkalmazott termikus analitikai technika, amely során a minta hőmérsékletét elektromos energia befektetésével állandó értéken tartjuk, és az ehhez szükséges hőáramot mérjük. A polimerekre jellemző tipikus DSC görbét, valamint a jellemző tartományokat a 10. ábra szemlélteti.



10. ábra: A polimerekre jellemző tipikus DSC görbe⁸⁰

A 10. ábrán lévő jelölések magyarázata:

T_g : üvegesedési hőmérséklet,

T_c : kristályosodási hőmérséklet,

T_m : olvadási hőmérséklet.

A polimerek jellemzésében fontos szerepet játszanak az elsőrendű fázisátmenetek (olvadás, kristályosodás), valamint a szerkezet másodrendű átalakulásai (üvegesedési hőmérséklet). A DSC görbén ezek az átalakulások exoterm és endoterm csúcsok formájában jelennek meg. Kezdetben állandó energiabevitel szükséges, hogy felmelegítsük a mintát állandó sebességgel. Ez létrehozza az alapvonalat. Az átalakulási pontnál a mintának vagy több, vagy kevesebb energiára van szüksége, attól függően, hogy a változás endoterm vagy exoterm. Pl. ha a minta eléri az üvegesedési pontot, a hőkapacitás értéke megnő. A középpontot nevezzük üvegesedési hőmérsékletnek (T_g).

A hőmérséklet növelésével exoterm csúcs jelenik meg, mely arányos a kristályosodás (T_c) során felszabaduló hővel. Amikor a polimer eléri az olvadáspontot (T_m), több energiára van szüksége, hogy a kristályos szerkezet is megolvadjon, ezt egy endoterm csúcs megjelenése jelzi. A csúcs alatti terület energia mértékegységben megegyezik az olvadáshővel. A csúcs hőmérsékletfüggése és az alakja információt ad pl.: a kristályossági fokról, a molekulatömeg-eloszlásról és az elágazás mértékéről is⁸¹.

A DSC tesztek DSC Q2000 típusú műszerrel végeztük (TA Instruments, Newcastle, DE, USA), 10 °C / perc fűtési sebességet alkalmazva, nitrogén atmoszférában. A kristályos PCL (C_r , %) súlyszázalékos összetételét az alábbi egyenlet (8) segítségével számítottuk⁸²:

$$C_r = \frac{\Delta H_m}{\chi_A \cdot \Delta H_m^o} \cdot 100 \quad , \quad (8)$$

ahol: ΔH_m a vizsgált poliuretán olvadási entalpiája [J/g],

χ_A a megfelelő poliuretánban vett PCL tömeghányada [%],

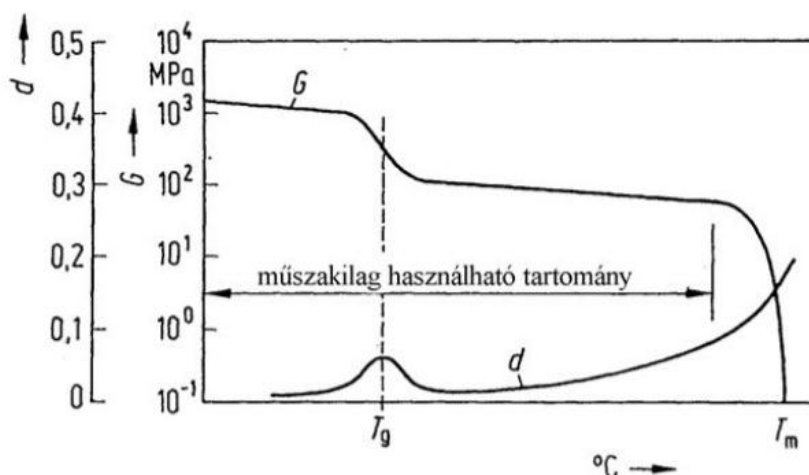
ΔH_m^o a 100 %-ban kristályos PCL fázis olvadási entalpiája [J/g].

Ez utóbbi értéke 135,31 J/g volt ⁸³.

3.3.9. Dinamikus mechanikai analízis (DMA)

A dinamikus mechanikai analízis a polimer anyagvizsgálat egyik legkorszerűbb módszere, mely segítségével jellemezhetjük a polimerek kettős, viszko-elasztikus tulajdonságait⁸⁴.

A kristályos, hőre lágyuló polimerek tipikus DMA görbéjét a 11. ábra szemlélteti.



11. ábra: Kristályos, hőre lágyuló polimerek DMA görbéje (G: dinamikus (tárolási) nyírási modulusz, d: mechanikai veszteségi tényező)⁸⁵

A kristályos hőre lágyuló polimerek tipikus feldolgozási tartománya természetesen a T_m olvadási hőmérséklet feletti ömledék hőmérséklet. A felhasználás tipikus tartománya az a széles plató, amely közelítőleg változatlan értékű G moduluszt tükröz a T_m olvadási hőmérséklet alatt, a T_g üvegesedési hőmérséklet felett⁸⁵.

A poliuretánok dinamikus mechanikai analízis vizsgálatát DMA Q800 (TA Instruments, Newcastle, DE, USA) készülékben, húzó elrendezésben végeztük. A próbatestek méretei a következők voltak: hosszúság: 25 mm, befogott hosszúság: 12 mm, szélesség: 7 mm, vastagság: kb 0,5 mm. A minták vizsgálatát állandó 1 Hz-es frekvencia és 1 N-os statikus terhelés mellett végeztük. A lineáris poliuretánok esetében a hőmérsékletet -10 és +130 °C, a térhálós poliuretánok esetében -10 és +150 °C, míg az epoxi-poliuretán kotérhálók esetében -50 °C és +200 °C között változtattuk, a felfűtés sebessége minden esetben 3 °C/perc volt.

Amennyiben a DMA vizsgálat során meghatározásra kerülő tárolási modulusz értéket a hőmérséklet függvényében ábrázoljuk, úgy a görbe lefutásából (plató jelenléte) következtetni lehet a poliuretánra jellemző alakemlékező tulajdonságra. A platóhoz tartozó tárolási modulusz értékből számítható a polimerre jellemző térhálósűrűség (v_e) mértéke, a következő egyenlet (9) segítségével^{86,87}:

$$v_e = \frac{E'}{3 \cdot R \cdot T}, \quad (9)$$

ahol: E' a „rugalmas” platóhoz tartozó tárolási modulusz értéke [MPa],

R az egyetemes gázállandó [8,314 J/mol · K],

T az abszolút hőmérséklet [K], ahol a tárolási modulusz értéke leolvasásra került.

3.3.10. Alakemlékező tulajdonság vizsgálat (AE)

Az alakemlékező tulajdonság vizsgálatára ugyancsak a húzó elrendezésben működtetett DMA készüléket alkalmaztuk. A próbatestek méretei megegyeztek a DMA vizsgálat során leírt paraméterekkel. Az egyes polimer típusok alakemlékező vizsgálatát más-más mérési paraméterrel végeztük, az adott anyagtípus tulajdonságainak megfelelően.

A lineáris poliuretánok vizsgálata során a próbatesteket 80 °C-ra melegítettük és 10 percen keresztül ezen a hőmérsékleten tartottuk, majd deformáltuk a mintát. A deformálás mértéke 40 % / perc volt, a vizsgálatot 80 %-os megnyúlásig végeztük (alakadás). Ezt követően a próbatestet hirtelen 20 °C-ra hűtöttük és megszüntettük az erőhatást (alakrögzítés, R_f). A próbatestek visszaalakulásának mértékét (R_r) 0,1 N terhelés mellett (kvázi szabad visszaalakulás) vizsgáltuk, mely során a próbatestek ismételt felfűtését 20 és 80 °C között, 1 °C / perc fűtési sebességgel végeztük, majd a felfűtés végeztével a mintákat 10 percen keresztül 80 °C-on tartottuk.

A térhálós poliuretánok vizsgálata során a próbatesteket 80 °C-ra melegítettük, és 10 percen keresztül ezen a hőmérsékleten tartottuk, majd deformáltuk a mintát. A deformálás mértéke 15 vagy 40 % / perc volt, a vizsgálatot 30 vagy 80 %-os megnyúlásig végeztük (alakadás). Ezt követően a próbatestet hirtelen 20 °C-ra hűtöttük, és megszüntettük az erőhatást (alakrögzítés, R_f). Az próbatestek visszaalakulásának mértékét (R_r) 0,1 N terhelés mellett (kvázi szabad visszaalakulás) vizsgáltuk, mely során a próbatestek ismételt felfűtését 20 és 60 vagy 80 °C között, 3 °C / perc fűtési sebességgel végeztük, majd a felfűtés végeztével a mintákat 20 percen keresztül 60 vagy 80 °C-on tartottuk.

Az epoxi-poliuretán kotérhálók vizsgálata során a próbatesteket 60 °C-ra melegítettük és 10 percen keresztül ezen a hőmérsékleten tartottuk, majd

deformáltuk a mintát. A deformálás mértéke 15 % / perc volt, a vizsgálatot 30 %-os megnyúlásig végeztük (alakadás). Ezt követően a próbatestet 2,5 °C / perc sebességgel 20 °C-ra hűtöttük és megszüntettük az erőhatást (alakrögzítés, R_f). A próbatestek visszaalakulásának mértékét (R_r) 0,1 N terhelés mellett (kvázi szabad visszaalakulás) vizsgáltuk, mely során a próbatestek ismételt felfűtését 20 és 60 °C között, 3 °C / perc fűtési sebességgel végeztük, majd a felfűtés végeztével a mintákat 20 percen keresztül 60 °C-on tartottuk.

Az alakrögzítés (R_f) és az alakvisszanyerés (R_r) mértékét minden esetben a következő egyenletekkel (10, 11) határoztuk meg:

$$R_f (\%) = \frac{l_d - l_o}{l_{\%} - l_o} \cdot 100 \quad (10)$$

$$R_r (\%) = \frac{l_d - l_f}{l_d - l_o} \cdot 100 \quad (11)$$

ahol: l_d a minta hossza az erőhatás megszüntetése után, 20 °C-on [mm],
 l_o a befogott minta hossza, 20 °C-on [mm],
 $l_{\%}$ a minta hossza a 30 vagy 80 %-os megnyújtás után [mm],
 l_f a minta végső visszaalakulási hossza a megnyújtást követően [mm].

3.3.11. *Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)*

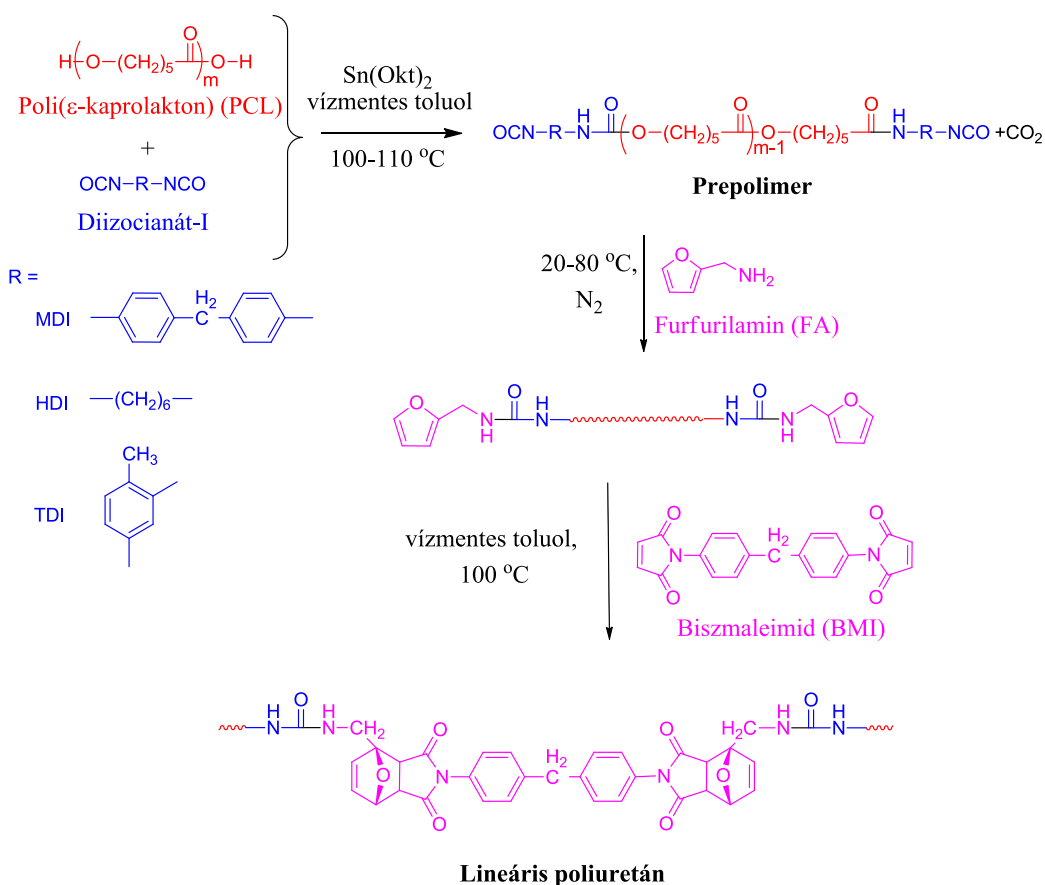
A poliuretánok és kotérhálók morfológiai jellemzését a törési felületről készített pásztázó elektronmikroszkópos felvételek alapján végeztük, melyeket egy Hitachi S-4800 (Hitachi High-Technologies, Tokyo, Japan) készülékkel készítettünk. A minta előkészítéseként a törési felületeket 30 nm vastagságú vezető, arany réteggel vontuk be. A felvételeket 20 µm-es felbontásban készítettük.

4. Eredmények és értékelésük

4.1. Lineáris poliuretánok előállítása és vizsgálata

Munkánk során célul tűztük ki nagy molekulatömegű ($M_n = 10, 25, 50$ kg/mol) poli(ϵ -kaprolakton) alapú, Diels-Alder adduktot tartalmazó lineáris poliuretánok előállítását.

A poliuretánok előállításának reakciósémája a 12. ábrán látható.



12. ábra: Lineáris poliuretánok szintézise

A szintézis során a PCL molekulatömegét és a diizocianát típusát szisztematikusan változtattuk, figyelembe véve a kapott poliuretánok

tulajdonságaira gyakorolt hatásukat. Az általunk előállított polimerekben a Diels-Alder (DA) addukt kialakításában furán és maleimid csoportok vesznek részt. Az aktív izocianát végű prepolimerhez FA-t adva amin-végű prepolimerhez jutottunk, melyet BMI-vel reagáltatva DA adduktot tartalmazó lineáris polimert kaptunk. A polimerek előállítása során további lánchosszabbító diol nem került beépítésre. Az így előállított lineáris poliuretán sorozatra jellemző kitermelés 85 és 98 % közötti értékeket mutatott.

Munkánk során elvégeztük az egyes összetételek részletes szerkezetvizsgálatát (SEC, FTIR-ATR, ^1H -NMR), mechanikai, termikus (DSC, DMA), valamint alakemlékező (AE) vizsgálatát. Az előállított lineáris poliuretánok összetételei (PU 1-10) a 2. táblázatban találhatóak.

4.1.1. Az előállított polimerek móltömegének és szerkezetének vizsgálata

Méretkizárásos kromatográfia segítségével meghatároztuk a különböző molekulatömegű poli(ϵ -kaprolakton)-ok, valamint a belőlük előállított lineáris poliuretánok szám- (M_n), és tömegátlag (M_w) molekulatömegét, valamint a kettő hányadosából (M_w / M_n) számítható polidiszperzitás (PD) értékeket (2. táblázat).

A számátlag molekulatömeg (M_n) mérési eredményei alapján elmondható, hogy a PU 1 esetében 7 db, míg a PU 2 - 4 esetében 5 - 6 db 10 kg/mol molekulatömegű PCL épült be a polimer láncba. A Diels-Alder adduktot tartalmazó lineáris poliuretánok számátlag molekulatömege a 10 kg/mol molekulatömegű PCL felhasználása esetén (PU 1 - 4) 53,6 és 76 kg/mol között változott. Megfigyelhető, hogy az alkalmazott PCL molekulatömegének növelésével a beépült PCL egységek száma csökken. A 25 kg/mol-os (PU 5 - 7) PCL esetében 2 db ($M_n = 61,6 - 67,3$ kg/mol), míg az

50 kg/mol molekulatömegű PCL esetében 1 - 2 db PCL molekula ($M_n = 85,8$ - 116,7 kg/mol) beépülésével számolhatunk.

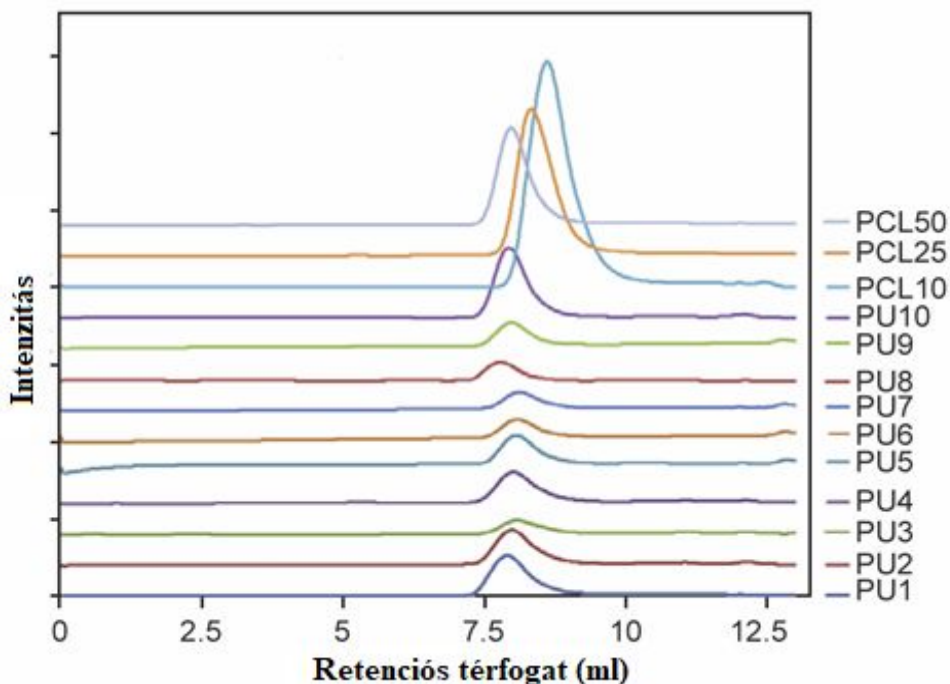
2. táblázat: A kiindulási reakcióelegyek összetétele és a kapott polimerek számátlag molekulatömegei (M_n) és polidiszperzitása (PD)

Kód	Összetétel / monomer arány	M_n (kg/mol)	PD
	PCL (10)	10,4	1,60
	PCL (25)	23,2	1,80
	PCL (50)	51,9	1,80
PU 1	PCL (10)-MDI-FA-BMI / 1:3:2:1	76,0	1,95
PU 2	PCL (10)-MDI-FA-BMI / 1:3:2:2	66,4	1,90
PU 3	PCL (10)-HDI-FA-BMI / 1:3:2:2	53,6	1,90
PU 4	PCL (10)-TDI-FA-BMI / 1:3:2:2	57,0	2,00
PU 5	PCL (25)-MDI-FA-BMI / 1:3:2:2	67,3	1,60
PU 6	PCL (25)-HDI-FA-BMI / 1:3:2:2	67,2	1,60
PU 7	PCL (25)-TDI-FA-BMI / 1:3:2:2	61,6	1,60
PU 8	PCL (50)-MDI-FA-BMI / 1:3:2:2	116,7	1,60
PU 9	PCL (50)-HDI-FA-BMI / 1:3:2:2	95,9	1,50
PU10	PCL (50)-TDI-FA-BMI / 1:3:2:2	85,8	1,70

* A zárójelben lévő szám a PCL M_n értékét mutatja kg/mol egységben kifejezve

A polimerekre jellemző polidiszperzitás értékek 1,5 és 2,0 között változnak (2. táblázat).

A 13. ábrán a különböző molekulatömegű poli(ϵ -kaprolakton)-okról és a szintetizált poliuretánokról készült SEC-kromatogramok láthatóak.

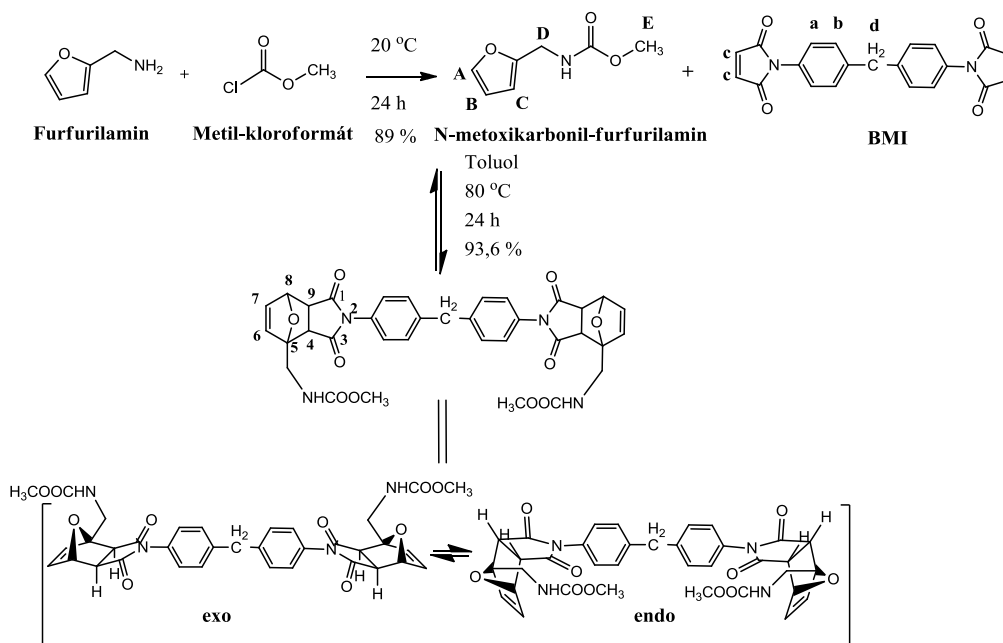


13. ábra: A különböző molekulatömegű PCL-okról és a szintetizált lineáris poliuretánokról készített SEC-kromatogramok

A szintetizált poliuretánokról készült SEC-kromatogramok kisebb retenciósi értéket mutatnak (azaz nagyobb a számátlag molekulatömegük), mint a kiindulási PCL-ek, melyek az egyes komponensek sikeres kapcsolódását bizonyítják.

Összehasonlítva a PU 5-7 és a PU 8-10-es polimereket, amelyek a kapcsoló diizocianátok típusában különböztek, az M_n értéke az MDI > HDI > TDI sorrend szerint csökkent. Ez a tendencia a nagyobb molekulatömegű (PU 8-10) PCL-t tartalmazó polimerek esetében erőteljesebb, mint amelyekben a PCL molekulatömege $M_n = 25$ kg/mol (PU 5-7). Megfigyelhetjük, hogy a HDI beépítése eredményezte a legkisebb M_n értéket (53,6 kg/mol) a PU 2-4 esetében. Általánosan elmondható, hogy a PCL molekulatömegétől függetlenül az MDI alkalmazása biztosította a legnagyobb M_n értéket (2. táblázat).

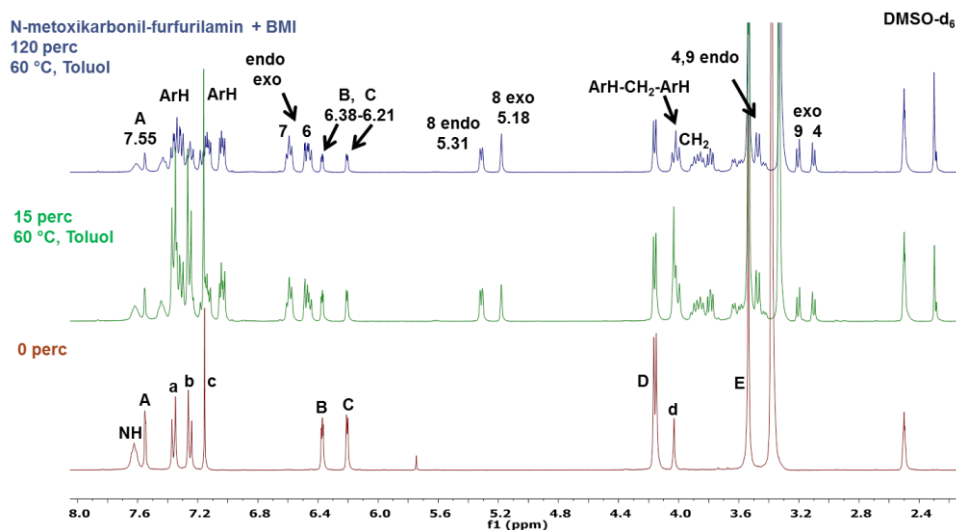
Az előállított lineáris Diels-Alder adduktot tartalmazó polimerek szerkezetének igazolásra ^1H -NMR spektroszkópiát alkalmaztunk. Az addukt polimer láncba történő beépülésének igazolásához, jeleinek azonosításához az 1. számú modell vegyületet állítottuk elő. A szintézis során furfurilamint (FA) reagáltattunk metil-kloroformáttal szobahőmérsékleten, majd a kapott nitrogénen védett N-metoxikarbonil-furfurilaminból biszmaleimiddel (BMI) alakítottuk ki a Diels-Alder adduktot vízmentes toluolban, 80 °C-on (14. ábra). A DA reakció reverzibilis (DA - rDA) lejátszódásának, valamint az exo- és endo addukt egymásba történő átalakulásának lehetőségét a 14. ábra szemlélteti.



14. ábra: Az 1. számú modell vegyület szintézise

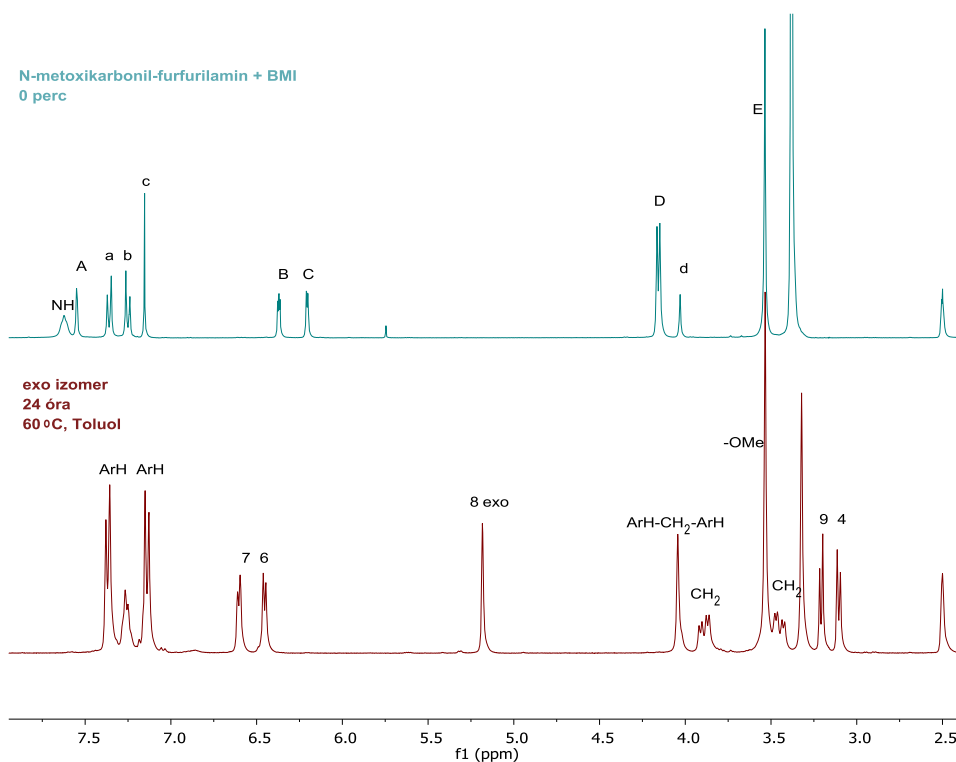
A 15. ábrán az N-metoxikarbonil-furfurilamin és BMI reakciójának deuterio DMSO-ban felvett proton spektrumai láthatóak az idő (0, 15 és 120 perc)

függvényében. A spektrumok összehasonlításából egyértelműen látszik, hogy az adott reakciókörülmények között már viszonylag rövid idő alatt (15 perc) elkezdődik az exo és endo izomerek egyidőben történő képződése⁸⁸. A Diels-Alder adduktokhoz tartozó jelek a reakció előrehaladtával egyre nagyobb intenzitással jelennek meg, a kiindulási anyagokhoz tartozó jelek mellett.



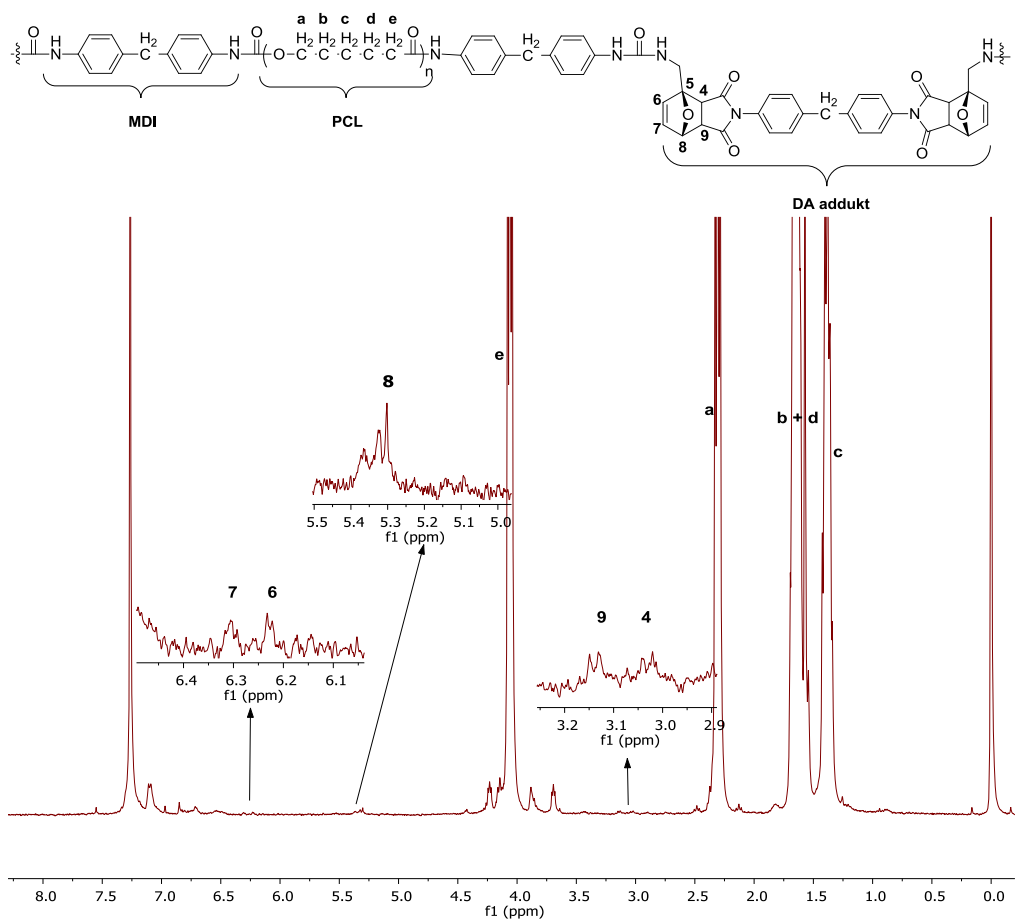
15. ábra: Az N-metoxikarbonil-furfurilamin és BMI reakciójának tanulmányozása az idő függvényében ¹H-NMR vizsgálattal

A 16. ábrán látható ¹H-NMR spektrumok alapján elmondható, hogy 24 óra eltelte után a közel 94 %-ban kinyert kristályos anyag csak az adduktot tartalmazta, azon belül is főként az exo izomert. Ezen információk segítségével azonosítottuk az addukthoz tartozó protonokat a PU 1 jelölésű poliuretán ¹H-NMR spektrumában (17. ábra).



16. ábra: A Diels-Alder addukt és kiindulási anyagainak ^1H -NMR spektruma

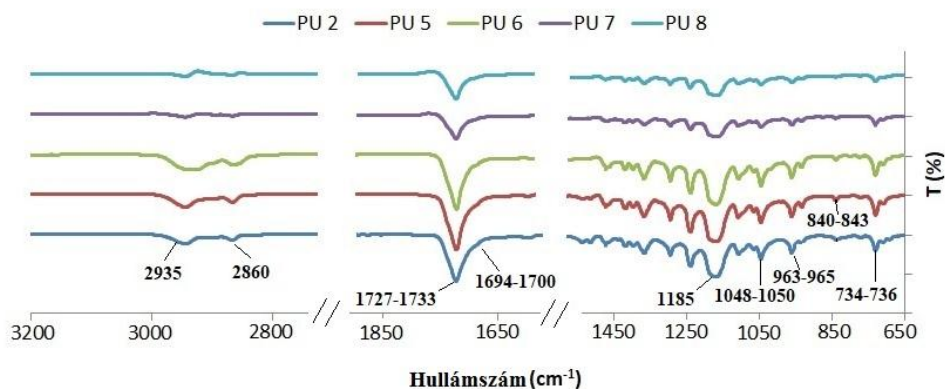
A 17. ábrán a PU 1 (PCL (10) – MDI – FA – BMI / 1:3:2:1) jelölésű poliuretán deutero-kloroformban felvett ^1H -NMR spektruma látható. A poli(ϵ -kaprolakton) nagy molekulatömege ($M_n = 10$ kg/mol), a kaprolakton CH_2 protonjainak nagy intenzitású jelei (4.06; 2.31; 1.72-1.62 és 1.38 ppm) mellett a polimerlánc többi alkotójának, többek között az addukt jelei (6.31; 6.23; 5.31; 3.14 és 3.02 ppm) csak többszörös nagyításban jeleníthetők meg. A 25, illetve 50 kg/mol molekulatömegű poli(ϵ -kaprolakton) esetén az addukthoz tartozó protonok még kisebb intenzitással jelennek meg.



17. ábra: A PU 1 összetételről készített ^1H -NMR spektrum

A lineáris poliuretánok további szerkezeti vizsgálatát FTIR-ATR módszerrel végeztük. Egyes összetételek (PU 2 és 5) esetében utólagos hőkezelést is végeztünk. A polimerek hőkezelése 20 bar nyomáson, 90 °C-on, 45 percen keresztül történt.

A 18. ábrán a PU 2, 5-8 jelölésű polimerekről készült FTIR-ATR spektrum látható.

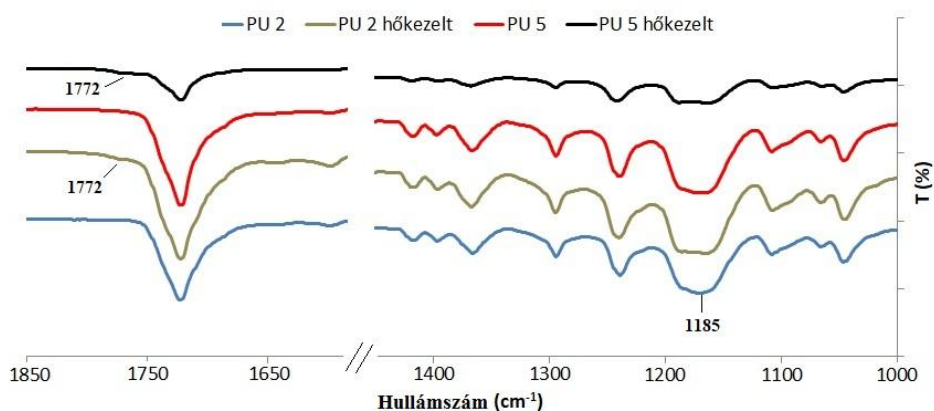


18. ábra: A PU 2, 5-8 összetételekről készített IR spektrumok

A poliuretánok IR spektrumaiban az amid-kötésekhez tartozó abszorpciós sávok (-NH és az amid II sávok) nem láthatóak. A -CH₂ rezgésekhez kapcsolódó abszorpciós sávok azonban jól azonosíthatók 2860, 2935 cm⁻¹-nél. Az 1185 cm⁻¹-en megjelenő sávok hozzárendelhetők a =C-O és -C-O-C csoportokhoz (18. ábra).

A szegmentált PU-k szerkezetében az uretán és amid NH csoportok H-kötés-donorokként funkcionálnak^{89,90}. A H-kötésű szerkezet képes befolyásolni a poliuretánok számos tulajdonságát, többek között például a kristályosodási folyamatot. Az -N-H ... O=C kötés jelenléte FTIR-ATR vizsgálattal mutatható ki. Amint a C=O sáv nagyításában látható (18. ábra), az észterhez (PCL) tartozó szabad C=O kötés, és az uretán C=O jelenik meg körülbelül 1727-1733 cm⁻¹-nél, míg a H-kötésű C=O gyenge vállként 1694-1700 cm⁻¹ között látható.

A PU 2 és 5 jelölésű mintát hőkezelés előtt és után is megvizsgáltuk IR-spektroszkópiával (19. ábra).



19. ábra: A PU 2 és 5 jelű mintákról készített IR-spektrumok összehasonlítása hőkezelés nélkül és hőkezelés alkalmazásával

A hőkezelt PU minták IR spektrumán egy sáv látható 1772 cm^{-1} -nél (C=O) és a növekvő intenzitású csúcs 1185 cm^{-1} -nél további DA-addukt létrejöttére utal⁹⁰. Az FTIR-ATR vizsgálatok eredményei azt mutatják, hogy az FA és a BMI között lezajló DA reakció a nagy molekulatömegű lineáris poliuretánok esetében kisebb konverzióval megy végbe. A vizsgálatok alapján elmondható, hogy a DA konverzió tovább fokozható utólagos hőkezelés alkalmazásával.

4.1.2. Mechanikai vizsgálatok

A mechanikai tulajdonságok vizsgálatára húzóvizsgálatot végeztünk, valamint meghatároztuk a minták Shore A keménységét. A mérések eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze. Megfigyelhetjük, hogy valamennyi poliuretán nagy (81-96) Shore A keménységgel rendelkezik.

3. táblázat: A lineáris poliuretánok mechanikai tulajdonságai
(E (rugalmassági) modulusz, ϵ_R : szakadási nyúlás, σ_R : szakítószilárdság,
Shore A keménység)

Kód	E-modulusz (MPa)	ϵ_R (%)	σ_R (MPa)	Shore A keménység
PU 1	360 ± 9	490 ± 4	18 ± 0,6	94
PU 2	179 ± 22	778 ± 9	19 ± 0,7	95
PU 3	113 ± 15	165 ± 76	9 ± 0,5	81
PU 4	162 ± 11	175 ± 55	9 ± 1,0	84
PU 5	179 ± 36	695 ± 107	15 ± 4,0	96
PU 6	383 ± 21	619 ± 23	25 ± 0,4	94
PU 7	145 ± 66	26 ± 8	5 ± 0,6	90
PU 8	174 ± 34	160 ± 45	10 ± 2,0	92
PU 9	285 ± 26	580 ± 63	22 ± 0,1	94
PU 10	235 ± 41	102 ± 30	13 ± 1,0	90

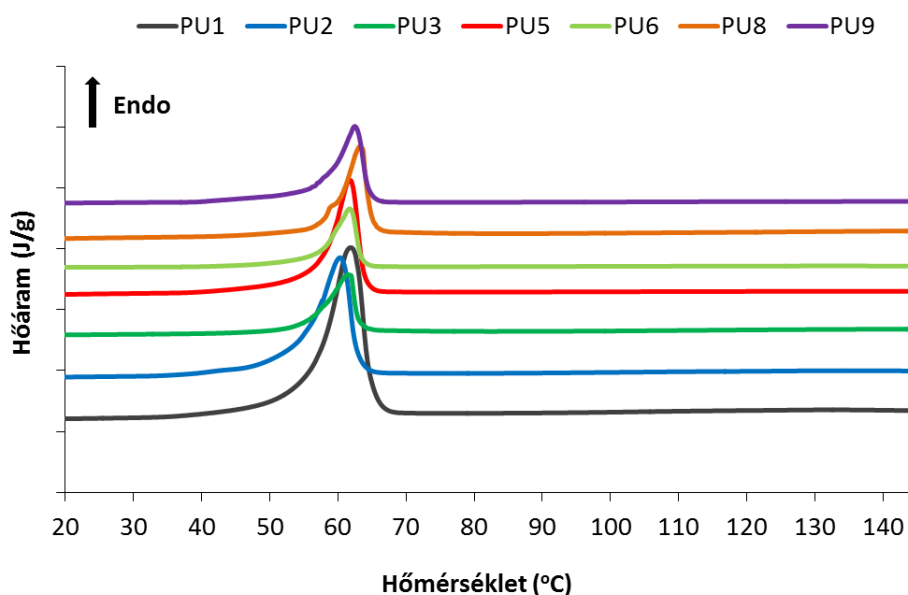
A PU 1 és 2 mérési eredményeinek összehasonlítása során megállapítható, hogy a BMI mennyiségének növelése a polimer keménységének csökkenését (E-modulusz) és ezzel összefüggésben a megnyúlás (ϵ_R) mértékének növekedését eredményezi, míg a szakítószilárdságra (σ_R) nézve nem okoz jelentős mértékű változást. Amennyiben a 10 kg/mol molekulatömegű PCL-t MDI-vel reagáltatjuk, úgy jó mechanikai tulajdonságú polimerekhez jutunk (PU 1 és 2). A polimerekre jellemző szakítószilárdsági értékek (σ_R) rendre 18 és 19 MPa-nak adódtak. Ha az MDI helyett HDI-t vagy TDI-t alkalmaztunk (PU 3 és 4), kisebb értékeket kaptunk a mechanikai vizsgálatok során, amely a megfelelő poliuretánok csökkenő molekulatömegével magyarázható (2. táblázat). A PU 5 - 10-ig tartó sorozatban a polimerek felépítésében 25 és 50 kg/mol molekulatömegű PCL vesz részt.

Megfigyelhető, hogy ezen összetételek közül a PU 6 és 9 mintáknak vannak a legnagyobb szakítószilárdsági (σ_R , 25 és 22 MPa) és megnyúlási értékei (ϵ_R , 619 és 580 %), mely a nagyobb flexibilitású HDI alkalmazásának tulajdonítható. Meg kell azonban jegyezni, hogy ezzel párhuzamosan az E-modulus értéke növekszik, mely a másodlagos kötések (H-kötések, Van der Waals kötések) sűrűségének növekedésével magyarázható. Megfigyelhető, hogy a HDI-t tartalmazó poliuretánok (PU 3, 6 és 9) szakítószilárdsága, keménysége és hajlékonysága a PCL molekulatömegének ($M_n = 10$ kg/mol-ról 25 kg/mol-ra történő) növelésével növekvő tendenciát mutat, azonban az 50 kg/mol molekulatömegű PCL beépítése kismértékű gyengülést okoz, valamennyi vizsgált mechanikai tulajdonságra nézve. Ezzel szemben a TDI-t tartalmazó poliuretánok (PU 4, 7, 10) esetében megfigyelhető, hogy a legkisebb (PU 4), illetve legnagyobb (PU 10) molekulatömegű PCL alkalmazása mellett a mechanikai tulajdonságok nagyobb értékeket mutatnak, mint a 25 kg/mol molekulatömegű (PU 7) PCL jelenlétében. A legjobb mechanikai tulajdonságokat az MDI-t tartalmazó poliuretánok (PU 2, 5 és 8) esetében tapasztaltuk, különösen azokban az esetekben, amikor lágy szegmensként 10 vagy 25 kg/mol molekulatömegű PCL (PU 2, 5) került felhasználásra.

4.1.3. Differenciális pásztázó kalorimetriai (DSC) vizsgálatok

A DA addukt képződés reverzibilis kötést biztosít a PCL alapú prepolimerek között, ezáltal növelve a keletkező poliuretánok molekulatömegét. A hosszabb láncok több molekuláris kötésben vesznek részt, így képesek befolyásolni a végső morfológiát (fizikai térhálós szerkezet), amelyhez jobb alakemlékező tulajdonság társítható. A polimerekben a fő reverzibilis „kapcsoló” funkció egyrészt a PCL

szegmensek olvadásának és kristályosodásának köszönhető, másrészt pedig a furán és maleimid között kialakuló DA addukt befolyásolhatja a PCL kristályosodását, így a polimer alakemlékező tulajdonságát. A PCL kristályosodásának tanulmányozására DSC vizsgálatokat végeztünk (20. ábra) a kiválasztott összetételű minták esetében (PU 1–3, 5, 6, 8 és 9).



20. ábra: A PU 1-3, 5, 6, 8 és 9 jelölésű poliuretánokról készített DSC görbék

A DSC görbékből kapott adatokat és a számított kristályossági értékeket a 4. táblázatban foglaltuk össze. A DSC görbék csúcspontja alapján meghatároztuk az egyes mintákra jellemző oladási hőmérsékletet, a görbék alatti területből pedig kiszámítottuk a PCL-re jellemző kristályosság mértékét. A DSC görbéken, magasabb hőmérsékleten (110 - 140 °C) sem látható a DA addukt által bekövetkező termikus hatás, mely vélhetően rejtve marad az olvadó PCL fázisnak köszönhetően. A poliuretánok

kristályosságának mértékét nagymértékben befolyásolja a lágy szegmens hossza, és a kemény szegmens aránya is⁹¹.

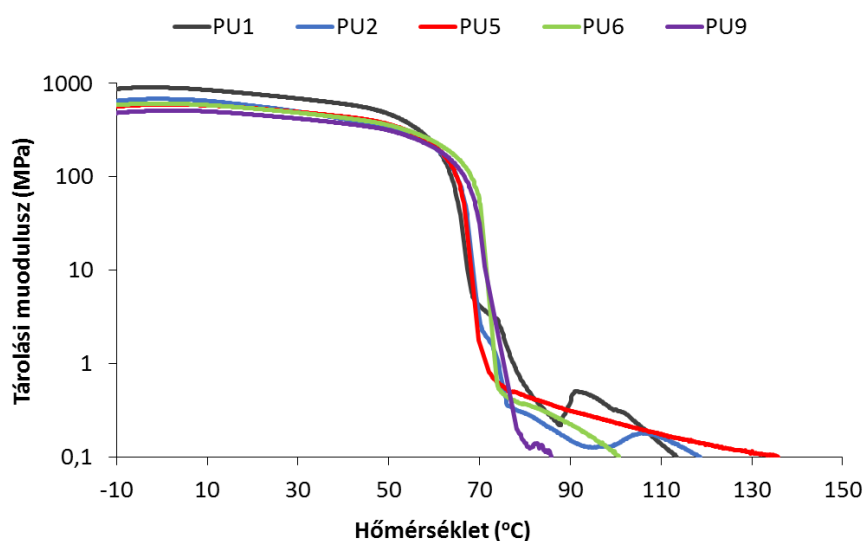
4. táblázat: Az alkalmazott PCL molekulatömege és a PCL fázis aránya, valamint a DSC vizsgálatok első felfűtési ciklusából meghatározott olvadási hőmérséklet (T_m), olvadási entalpia (ΔH_m) és a kristályosság mértéke a PU 1-3, 5, 6, 8 és 9 esetében

Kód	PCL M_n (kg/mol)	PCL (s %)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	Kristályosság (%)
PU 1	10	88,5	61,8	74,6	62,0
PU 2	10	86,0	60,3	65,6	56,5
PU 3	10	90,0	61,4	49,9	41,0
PU 5	25	94,0	61,6	85,8	68,0
PU 6	25	95,0	61,8	78,7	61,5
PU 8	50	97,0	63,1	66,7	51,0
PU 9	50	97,0	62,5	81,2	62,0

Megfigyelhető a PU 1 és 2 összetétellel kapcsolatosan, hogy a nagyobb BMI mennyiség csökkenti a kristályosság mértékét, ezáltal a polimerre jellemző T_m értéket is. A PCL molekulatömegének növelésével a PCL kristályosságának mértéke az MDI-t tartalmazó sorozatokban maximumot mutat (PU 2, 5 és 8, 4. táblázat). Ezen eredmények alapján a PU 5 mintának van a legnagyobb kristályossága, ami összefüggésben áll a jobb alakemlékező tulajdonsággal. Vizsgálataink alapján elmondható, hogy a HDI-t tartalmazó polimerek kristályosságának mértékére nincs hatással a PCL molekulatömegének változtatása (PU 6 és 9, 4. táblázat). A poliuretán kristályossága csökkenést mutatott abban az esetben (PU 3), amikor a fő szegmens 10 kg/mol molekulatömegű PCL volt, mely megfigyelés a HDI nagyobb flexibilitásával hozható összefüggésbe.

4.1.4. Dinamikus mechanikai analízis (DMA) vizsgálatok

A poliuretánok termikus stabilitását és alakemlékező tulajdonságát dinamikus mechanikai analízis (DMA) segítségével vizsgáltuk. A PU 1, 2, 5, 6 és 9 jelölésű minták tárolási modulusza a hőmérséklet függvényében a 21. ábrán látható.

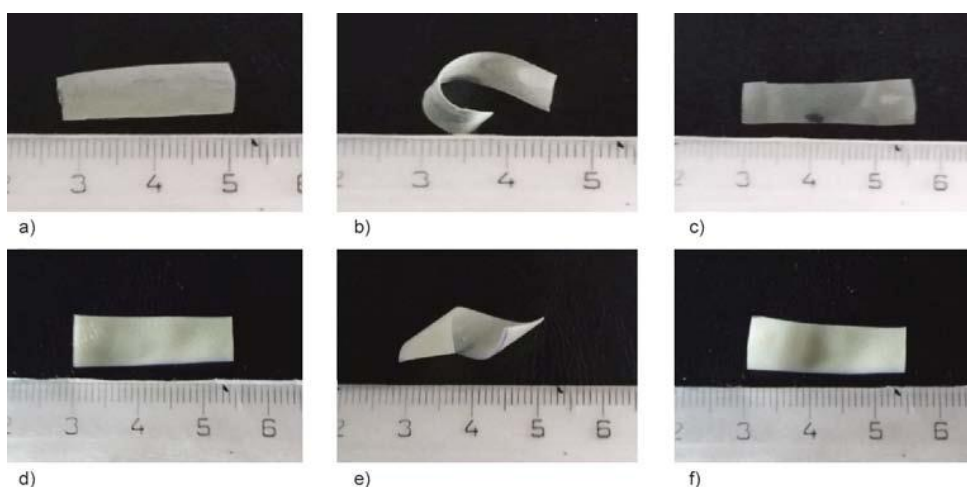


21. ábra: A tárolási modulusz és hőmérséklet összefüggése a PU 1, 2, 5, 6 és 9 esetében

A PU 1, 2, 5 és 6 esetében a DMA görbéken platók megjelenését figyelhetjük meg a PCL olvadási hőmérséklete (T_m) felett. A PU 1 és 2 összetételű minták esetében, melyek felépítésében 10 kg/mol molekulatömegű PCL vesz részt, a platón további csúcsok megjelenését tapasztaltuk. Ezek a csúcsok a polimerek mikroszerkezetének és/vagy a DA kapcsolat kialakulásának tulajdoníthatóak, melyet az FTIR-ATR vizsgálatok is igazoltak. A PU 2 és 5 esetében jól megfigyelhető a „gumiszerű” plató jelenléte, mely alapján alakemlékező vizsgálatot végeztünk (22. ábra).

4.1.5. Alakemlékező tulajdonság (AE) vizsgálata

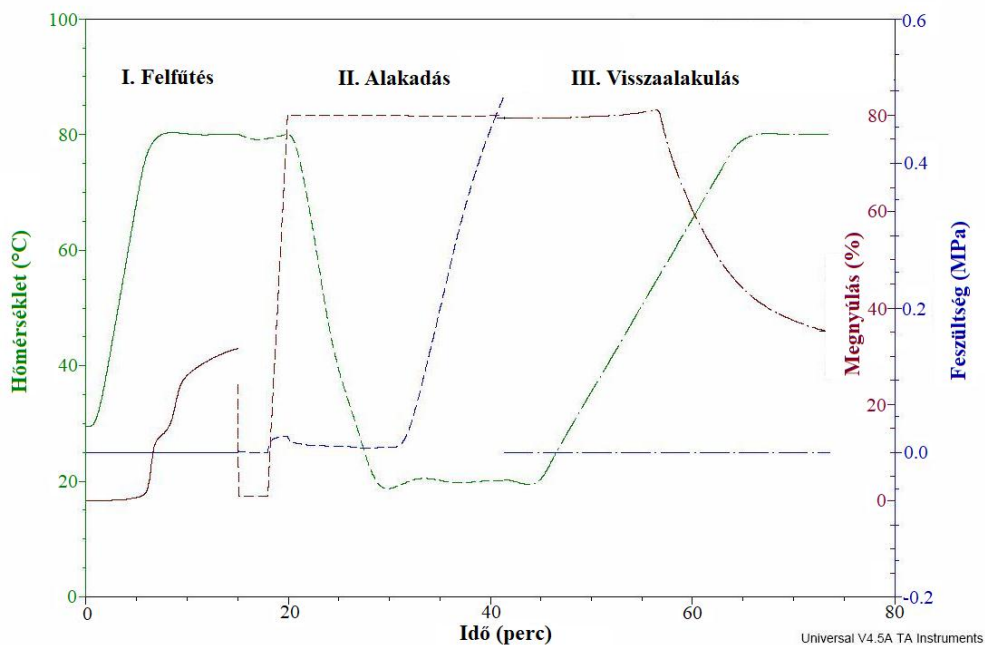
Az alakmemória effektus illusztrálása érdekében a PU 2 és 5 mintákból először vékony csíkokat vágunk (22. ábra, a és c), majd 70 °C-os (a PCL olvadási hőmérséklete felett) vízfürdőben deformáltuk (22. ábra b és e), ezt követően lehűtöttük a mintákat az átmeneti alak rögzítése érdekében. A minták ismételt meleg vízfürdőbe helyezésével visszanyertük a minták kiindulási alakját (22. ábra c, f).



22. ábra: Alakemlékező képesség vizsgálata a PU 2 (a-c) és PU 5 (d-f) esetében, kiindulási (a és d), alakrögzítési (b és e), visszaalakulási (c és f) alak bemutatásával

Az alakemlékező tulajdonságok számszerűsítése érdekében (5. táblázat) a PU 2 és 5 polimerek esetén alakemlékező ciklust mértünk, húzó módban üzemeltetett DMA készülék segítségével. A mérés során a deformációt 80 °C-on végeztük el, és az alkalmazott nyújtás 80 %-os volt.

A PU 5-re jellemző alakemlékező ciklus szemléltetésére a hőmérséklet, a megnyúlás és a feszültség értékek az idő függvényében kerültek ábrázolásra (23. ábra).



23. ábra: A PU 5 alakemlékező ciklusa, a hőmérséklet (zöld), a megnyúlás (piros) és a feszültség (kék) az idő függvényében

5. táblázat: Az alakemlékező ciklus körülményei, valamint a jellemző alakrögzítési (R_f) és visszaalakulási (R_r) értékek a PU 2 és 5 esetében

Kód	Hőmérséklet (°C)	Alkalmazott megnyújtás (%)	R_f (%)	R_r (%)
PU 2	80	80	99	43
PU 5	80	80	100	56

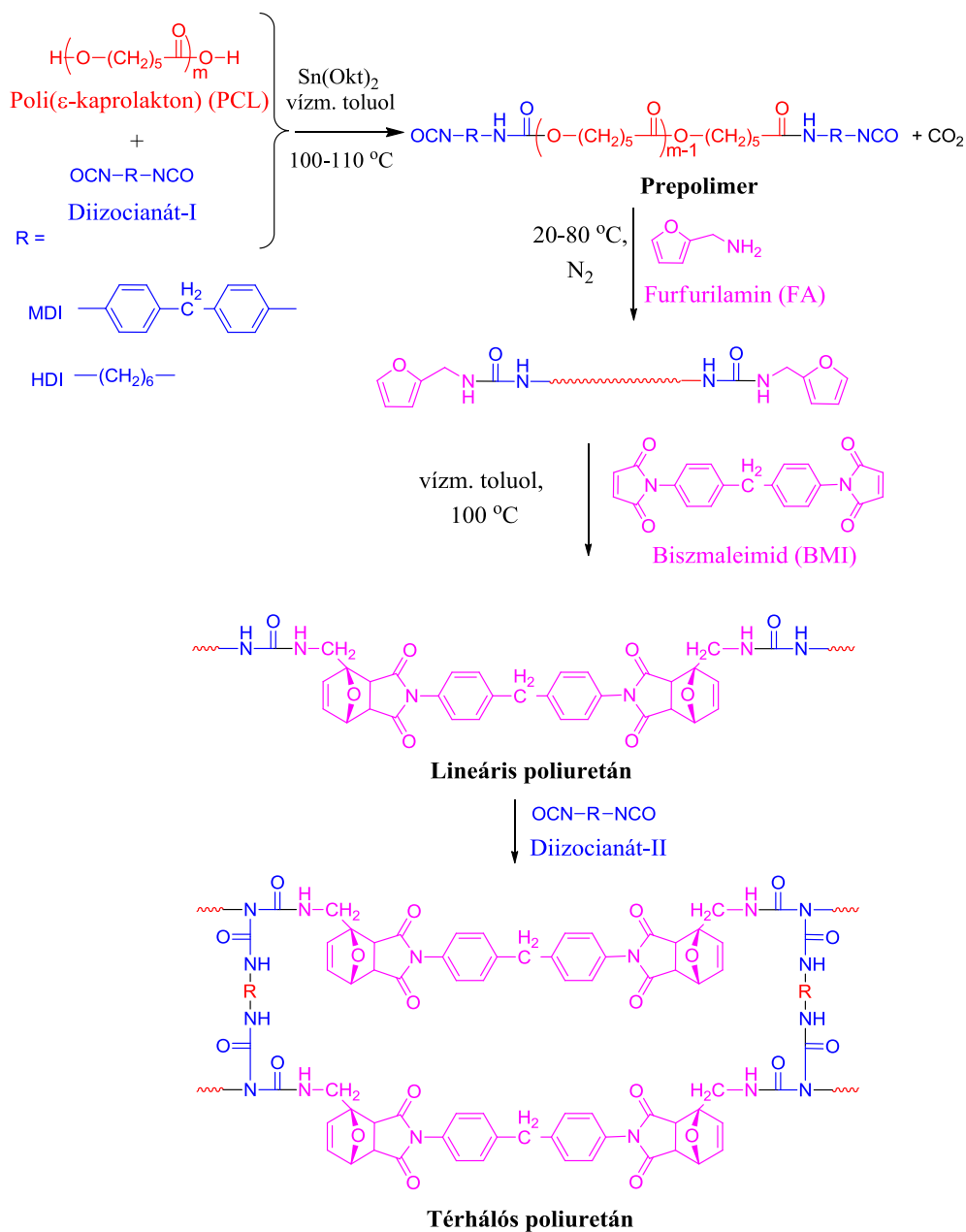
A PU 2 és 5 jelölésű mintákhoz tartozó alakrögzítés értékek nagyon hasonlóak voltak ($R_f = 99$ és 100 %). Az alakvisszanyerés mértéke 80 °C-on a PU 5 esetében nagyobb értéket mutat ($R_r = 56$ %), mint a 10 kg/mol molekulatömegű PCL-t tartalmazó PU 2 minta esetében ($R_r = 43$ %). Ez valószínűleg a kapcsolódó fő szegmensek (PCL) molekulatömegének különbségével magyarázható. A PU 2 kisebb kristályosságú fokkal és kisebb

mértékű rugalmassággal rendelkeznek, melyek negatívan befolyásolják a visszaalakulást. Feltételezhető azonban, hogy a visszaalakulás mértéke függ a programozás paramétereitől (hőmérséklet, nyújtás) is. A „gumiszerű viselkedés” és a DA kapcsolás termoreverzibilis tulajdonsága miatt, ezen összetételek vélhetően öngyógyuló képességgel is rendelkeznek^{92,93}.

4.2. *Térhálós poliuretánok előállítása és vizsgálata*

Célunk volt továbbá termoreverzibilis DA adduktot tartalmazó, térhálós poliuretánok szintézise és vizsgálata. A térhálós poliuretánok előállítása során változtattuk mind az összekötő, mind a térhálósító diizocianát típusát és mennyiségét, valamint az alakemlékező tulajdonság kialakításáért felelős, úgynevezett „kapcsolóelem”-ként szolgáló poliol molekulatömegét.

A DA adduktot tartalmazó térhálós poliuretánok szintézisének lépéseit a 24. ábra szemlélteti.



24. ábra: Térhálós poliuretánok szintézise

Munkánk során elvégeztük az egyes térhálós poliuretánok részletes szerkezeti (FTIR-ATR, $^1\text{H-NMR}$), morfológiai (SEM), mechanikai, termikus (DSC, DMA), valamint alakemlékező tulajdonság vizsgálatát. A polimerek

jellemző térhálósűrűségének és géltartalmának meghatározására duzzadás vizsgálatot végeztünk.

Az előállított térhálós poliuretánok összetételei (TPU 1-12) a 6. táblázatban találhatóak.

6. táblázat: A kiindulási reakcióelegyek összetétele, valamint az NCO-II aránya az egyes összetételekben

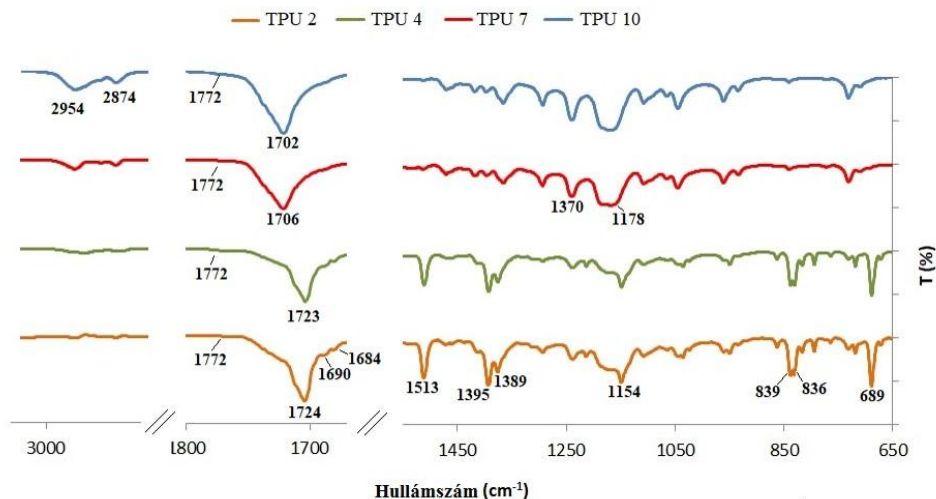
Kód	Összetétel / monomer arány	NCO-II**
TPU 1	PCL (10)–MDI–FA–BMI–MDI / 1:3:2:1:1	0,5
TPU 2	PCL (10)–MDI–FA–BMI–MDI / 1:3:2:2:1	0,5
TPU 3	PCL (10)–MDI–FA–BMI–MDI / 1:3:2:2:2	1,0
TPU 4	PCL (10)–MDI–FA–BMI–MDI / 1:3:2:2:3	1,5
TPU 5	PCL (10)–MDI–FA–BMI–HDI / 1:3:2:2:1	0,5
TPU 6	PCL (10)–HDI–FA–BMI–HDI / 1:3:2:2:1	0,5
TPU 7	PCL (25)–MDI–FA–BMI–MDI / 1:3:2:2:1	0,5
TPU 8	PCL (25)–MDI–FA–BMI–HDI / 1:3:2:2:1	0,5
TPU 9	PCL (25)–HDI–FA–BMI–HDI / 1:3:2:2:1	0,5
TPU 10	PCL (50)–MDI–FA–BMI–MDI / 1:3:2:2:1	0,5
TPU 11	PCL (50)–MDI–FA–BMI–HDI / 1:3:2:2:1	0,5
TPU 12	PCL (50)–HDI–FA–BMI–HDI / 1:3:2:2:1	0,5

*A zárójelben lévő szám a PCL M_n értékét mutatja kg/mol egységben kifejezve

** a lineáris láncok közötti keresztkötéseket kialakítása érdekében az elegyhez adott diizocianát mennyiségéből számolva

4.2.1. *Térhálós poliuretánok szerkezetének vizsgálata*

A térhálós poliuretánok szerkezetvizsgálatát FTIR-ATR spektroszkópia segítségével végeztük. A 25. ábrán néhány (TPU 2, 4, 7 és 10) mintáról készített FTIR-ATR spektrum látható.



25. ábra: A TPU 2, 4, 7, 10 mintákról készített IR spektrumok

A 25. ábrán 2874, 2954 cm^{-1} -nél, illetve 1370, 1395 cm^{-1} -nél látható abszorpciós sávok a PCL szimmetrikus, illetve aszimmetrikus CH_2 kötéseikhez tartozó rezgések. Az 2230 cm^{-1} -nél tapasztalható abszorpció hiánya pedig az NCO-csoportra jellemző, mely igazolja az NCO végcsoportok teljes átalakulását. A TPU 2 és 6 esetében a szabad $\text{C}=\text{O}$ kötések 1702 és 1706 cm^{-1} -nél láthatóak, mely kötés jellemző abszorpciós sávja a TPU 1, 7 és 12 esetében, az 1723, 1724 cm^{-1} sávban jelenik meg. Az 1772 cm^{-1} -nél (maleimidhez tartozó $\text{C}=\text{O}$ kötés) megjelenő jel igazolja a DA addukt jelenlétét^{90,94}. A poliuretánok FTIR-ATR spektrumában a H-kötésű $\text{C}=\text{O}$ sáv 1684 és 1690 cm^{-1} -nél jelent meg, a szabad $\text{C}=\text{O}$ sáv vállaként (1723-1724 cm^{-1}). A kemény szegmens (azaz a diizocianát) és a PCL rendezett kristályos frakciójának növelése a megfelelő $\text{C}=\text{O}$ sáv alacsonyabb frekvenciák irányába történő eltolódását eredményezheti. Ezzel összhangban áll az a megfigyelés, hogy a TPU 2 és 6 esetében alkalmazott kisebb molekulatömegű PCL ($M_n = 10 \text{ kg/mol}$) mellett nagyobb a kemény szegmens mennyisége (16,1 - 14,2 %), mint azokban a poliuretánokban, ahol nagyobb

molekulatömegű PCL épült be (3,0 - 7,1 %). Megfigyeltük továbbá, hogy a poli-(észter-éter-uretán)-ok esetében az 1513 cm^{-1} hullámszámhoz tartozó, amid II sáv a TPU 2 - 6 esetében nagyobb intenzitást mutat, mint a többi poliuretán mintában (TPU 1, 7 - 12). Viszonylag nagy intenzitású jel látható az 1154 cm^{-1} sávban, mely a $=\text{C-O/-C-O-C-}$ kötésekhez rendelt rezgések jelei. Ezen rezgések a TPU 2 - 6 minták IR spektrumán éles csúcsként figyelhetők meg.

4.2.2. Térhálós poliuretánok térhálósűrűségének és géltartalmának meghatározása

A polimerekre jellemző térháló kialakulását a duzzadás vizsgálatok során kapott eredményekkel jellemeztük. A poliuretánok felépítésében résztvevő lágy és kemény szegmensek arányát, a polimerekre jellemző duzzadás mértékét (Q), a géltartalmat (G) és a térhálósűrűséget a 7. táblázatban foglaltam össze.

A géltartalom (TPU 1 - 12) a poliuretánok összetételétől függően, 12,5 és 89,5 % között változott, míg a térhálósűrűség értéke 10^{-3} mol/cm^3 és 10^{-6} mol/cm^3 közöttinek adódott. A 7. táblázatban szereplő adatok alapján elmondható, hogy a térhálósűrűség a TPU 2 - 4 esetében a térhálósító izocianát mennyiségének növelésével arányosan nő. Ennek következtében a TPU 2 esetében tapasztalható a legnagyobb, míg a TPU 4 esetében a legkisebb duzzadási fok (Q), mely összhangban áll a keresztkötés sűrűségének növekedésével. Ezen kívül megfigyelhető, hogy a PCL molekulatömegének növelésével, illetve a HDI térhálósítóként történő alkalmazásával a térhálósűrűség csökken (TPU 2 és 10, illetve TPU 7 és 8).

7. táblázat: A térhálós poliuretánokra jellemző kemény és lágy szegmensek aránya, valamint a duzzadás vizsgálat során kapott eredmények

Kód	Kemény szegmens (s %)	Lágy szegmens (s %)	Q	G (%)	V ₁	Térhálósűrűség (mol/cm ³)
TPU 1	13,5	86,5	7,8	89,5	0,189	2,4 x 10 ⁻⁴
TPU 2	16,1	83,9	9,4	76,7	0,164	1,8 x 10 ⁻⁴
TPU 3	17,8	82,2	9,6	75,4	0,171	2,0 x 10 ⁻⁴
TPU 4	19,4	80,6	6,8	84,8	0,196	2,6 x 10 ⁻⁴
TPU 5	15,5	84,5	15,1	54,0	0,215	1,6 x 10 ⁻³
TPU 6	14,2	85,8	17,2	44,0	0,204	2,8 x 10 ⁻⁴
TPU 7	7,1	92,9	39,0	23,2	0,167	1,9 x 10 ⁻⁴
TPU 8	6,8	93,2	44,8	37,0	0,075	4,1 x 10 ⁻⁵
TPU 9	5,9	94,1	26,4	12,5	0,194	2,6 x 10 ⁻⁴
TPU 10	3,7	96,3	57,0	35,3	0,078	4,4 x 10 ⁻⁶
TPU 11	3,5	96,5	64,8	14,7	0,165	1,8 x 10 ⁻⁴
TPU 12	3,0	97,0	91,0	15,3	0,108	8,1 x 10 ⁻⁵

Érdemes megjegyezni, hogy amennyiben a poliuretán 10 kg/mol molekulatömegű PCL-t tartalmaz, és a térhálósításhoz HDI-t alkalmaztunk, az nagyobb térhálósűrűséget eredményezett, mint azokban az esetekben, amikor a térhálósítást MDI-vel végeztük (TPU 2 és 5). Ez a jelenség a diizocianátok eltérő flexibilitásával magyarázható (7.táblázat).

4.2.3. Mechanikai vizsgálatok

A térhálós poliuretánok szakítóvizsgálata során kapott mérési eredményeket a 8. táblázat tartalmazza.

8. táblázat: A térhálós poliuretánok szakítóvizsgálati eredményei (E (rugalmassági) modulusz, ϵ_R : szakadási nyúlás, σ_R : szakítószilárdság)

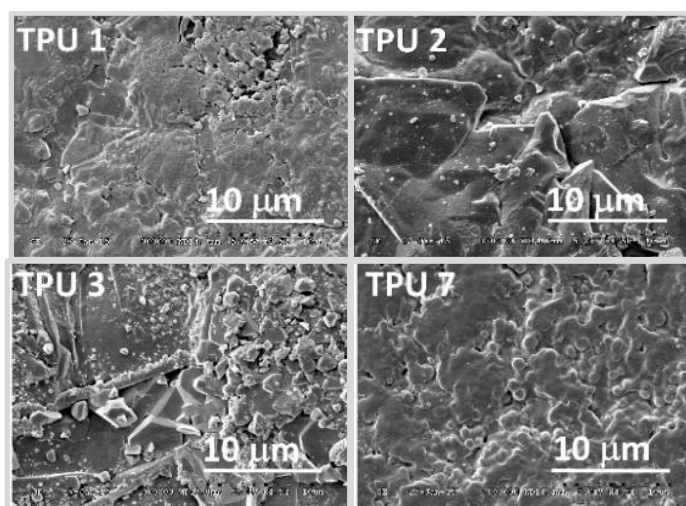
Kód	E-modulusz (MPa)	ϵ_R (%)	σ_R (MPa)
TPU 1	373 ± 11	872 ± 163	26 ± 3
TPU 2	328 ± 55	670 ± 36	23 ± 1
TPU 3	416 ± 3	597 ± 16	23 ± 0,7
TPU 4	331 ± 38	664 ± 269	18 ± 3
TPU 5	576 ± 52	392 ± 72	21 ± 1
TPU 6	380 ± 24	565 ± 31	21 ± 0,4
TPU 7	347 ± 10	792 ± 10	29 ± 1
TPU 8	353 ± 10	874 ± 90	36 ± 3
TPU 9	577 ± 32	304 ± 108	19 ± 2
TPU 10	334 ± 35	736,5 ± 130	29 ± 3
TPU 11	359 ± 67	795 ± 65	34 ± 5
TPU 12	244 ± 33	669 ± 29	25 ± 2

A 8. táblázatban feltüntetett eredmények alapján elmondható, hogy a térhálósító mennyiségének növelése nem jelent szignifikáns eltérést a mechanikai tulajdonságokra nézve. Megfigyelhető azonban, hogy azok a poliuretánok, melyek összekötő elemként MDI-t, térhálósítóként pedig HDI-t (TPU 5, 8, 11) tartalmaznak, nagyobb szakítószilárdsági értékkel (21, 36, és 34 MPa) rendelkeznek, mint azok a poliuretánok (TPU 6, 9, 12), mely előállítás során mind összekötő elemként, mind pedig térhálósítóként HDI-t tartalmaznak (σ_R = 21, 19, és 25 MPa). A PCL molekulatömegének változtatása csak kis hatást gyakorol az E-modulusz, illetve a szakítószilárdsági értékekre. A TPU 2, 7 és 10 esetében alkalmazott PCL molekulatömege rendre 10, 25 és 50 kg/mol, a jellemző E-modulusz értékek

rendre 328, 347 és 334 MPa-nak, míg a szakítószilárdsági értékek rendre 23, 29 és 29 MPa-nak adódnak (8. táblázat).

4.2.4. Morfológiai vizsgálatok

A térhálós poliuretánok morfológiai jellemzését pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatokkal végeztük el (26. ábra). A TPU 1, 2, 3 és 7 törési felületéről készített SEM felvételeken összetett struktúra látható, mely közvetett módon jelzi a fizikai és kémiai hálózatok jelenlétét.

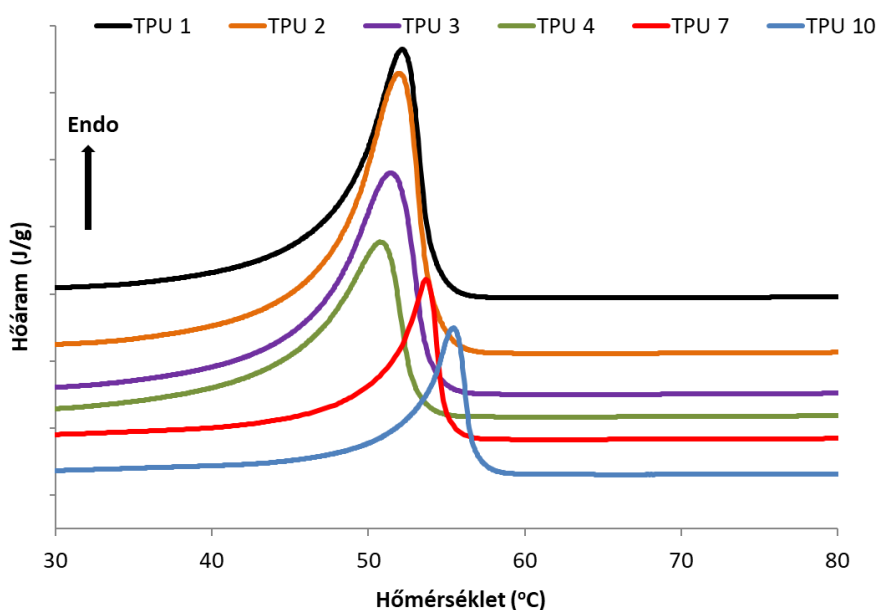


26. ábra: A TPU 1-3, és 7 törési felületéről készített SEM felvételek

A SEM felvételeken (26. ábra) szignifikáns eltérés látható a TPU 2 és TPU 7 között, ahol az utóbbi esetében összefonódó szerkezet figyelhető meg. Ez jó összhangban van azzal a megfigyeléssel, hogy a TPU 7 jobb mechanikai tulajdonságokkal és nagyobb rugalmassággal rendelkezik, mint a TPU 2 (8. táblázat).

4.2.5. Differenciális pásztázó kalorimetriai (DSC) vizsgálatok

Az általunk előállított térhálós poliuretánokban a PCL fázis kapcsoló elemként működik. Munkánk során vizsgáltuk azt, hogy az allofanát kötés és a DA addukt (furán és maleimid egységek között) jelenléte hogyan befolyásolja a PCL fázis kristályosodását. DSC vizsgálatot végeztünk az egyes minták (TPU 1 - 12) kristályossági fokának, valamint olvadáspontjának megállapítására (27. ábra, 9. táblázat).



27. ábra: A TPU 1-3, 4, 7 és 10 vizsgálata során kapott DSC görbék

Ahogy az a 27. ábrán látható, DSC segítségével a PCL fázishoz tartozó olvadási csúcs egyértelműen detektálható, melynek csúcspontjából meghatározható az egyes összetételekre jellemző olvadási hőmérséklet (T_m) (9. táblázat). A DA addukt jelenlétére utaló termikus hatások azonban

magasabb hőmérsékleten sem detektálhatóak, valószínűleg a DA addukt kis koncentrációja miatt.

9. táblázat: Az alkalmazott PCL molekulatömege, és a PCL fázis aránya, valamint a DSC mérések első felfűtési ciklusából meghatározott olvadási hőmérséklet (T_m), olvadási entalpia (ΔH_m) és kristályosság mértéke

Kód	PCL (M_n , kg/mol)	PCL (s %)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	Kristályosság (%)
TPU 1	10	86,5	59,6	80,8	68
TPU 2	10	83,9	59,5	63,3	56
TPU 3	10	82,2	60,0	64,2	58
TPU 4	10	80,6	59,5	58,8	54
TPU 5	10	84,5	61,9	68,9	60
TPU 6	10	93,7	49,8; 59,6	62,7	49
TPU 7	25	92,9	61,2	72,5	58
TPU 8	25	93,2	63,7	81,4	65
TPU 9	25	94,1	61,3	68,3	54
TPU 10	50	96,3	64,3	83,3	64
TPU 11	50	96,5	64,8	80,9	62
TPU 12	50	97,0	60,3	59,1	45

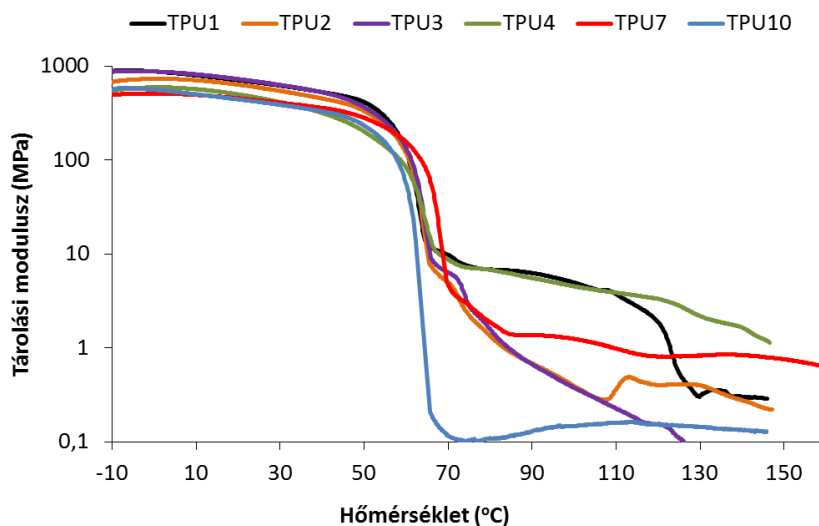
A DSC vizsgálat során kapott eredmények alapján (9. táblázat) elmondható, hogy a legmagasabb olvadási hőmérséklete azoknak a poliuretánoknak van, melyek felépítésében összekötő elemként MDI-t, míg térhálósító elemként HDI-t alkalmaztunk (TPU 5, 8, 11). A TPU 2, 7 és 10 esetében, amelyek felépítésében mind összekötő, mind térhálósító elemként MDI szolgált, az olvadási hőmérséklet és a kristályossági érték növekedést mutat a PCL molekulatömegének növekedésével. Megfigyelhető továbbá, hogy azokban

az esetekben, amikor az MDI-t és a HDI-t kombinálva alkalmaztuk összekötő és térhálósító elemként (TPU 5, 8 és 11), a PCL molekulatömegének növelésével nőtt a poliuretánra jellemző olvadási hőmérséklet is. A TPU 6, 9 és 12 esetében, ahol HDI-vel dolgoztunk mind összekötő, mind pedig térhálósító elemként, kismértékű kristályosodás figyelhető meg. A TPU 6 esetében két különböző kristályos frakció van jelen, mely eltérő hőmérsékleten, két különböző olvadási csúcsként észlelhető (9. táblázat).

4.2.6. Dinamikus mechanikai analízis (DMA) vizsgálatok

A térhálós poliuretánok termikus tulajdonságait húzó elrendezésben alkalmazott dinamikus mechanikai analízis (DMA) segítségével jellemeztük. A DMA vizsgálatok eredményei információt nyújtanak az egyes összetételek alakmemória tulajdonságairól is. A vizsgálat során a tárolási modulusz értéket (E') a hőmérséklet függvényében tanulmányoztuk (28. ábra).

Valamennyi minta esetében 60 °C környékén egy éles csökkenés figyelhető meg a tárolási modulusz értékében, melyet az olvadó kristályos PCL fázis okoz. Ezt követően látható 70 °C fölött (PCL olvadáspontja fölött) egy plató, melyből következtetni lehet az anyagokra jellemző alakemlékező tulajdonságra. A plató jelenléte részben a polimer minták fizikai és kémiai keresztkötéseinek tulajdonítható, mely az alakemlékező programozás lehetőségére utal. A plató megjelenése nagymértékben függ az egyes poliuretánok összetételétől (28. ábra)



28. ábra: A tárolási modulusz és hőmérséklet összefüggése a TPU 1-4, 7 és 10 esetében

A görbék lefutásából látható, hogy nagy valószínűséggel a TPU 4 és TPU 7 összetételű minta rendelkezik a legkedvezőbb programozási lehetőséggel. A TPU 7 esetében két plató megjelenése (90 és 110 °C, valamint 120 és 140 °C között) is megfigyelhető. Az első plató megjelenése a fizikai és kémiai térhálónak, míg a második megjelenése vélhetően a kialakult DA addukt jelenlétének tulajdonítható (rDA reakció). A fennmaradó „allofanát hálózat” (magasabb hőmérsékleten bomlik) elegendő keresztkötést biztosít a polimer láncok 120 °C feletti rögzítéséhez. A DA adduktok jelenléte és azok 100 - 110 °C-on történő bomlása további „kapcsolót” biztosít az alakmemória programozásra. Ez lehetőséget adhat a három alakos alakemlékező tulajdonság kialakítására (28. ábra).

A TPU 1 - 4, 7 és 10 esetében felvett DMA görbék 90 °C-os hőmérsékletéhez tartozó tárolási modulusz értékéből a 9. egyenlet segítségével meghatároztuk az egyes összetételekre jellemző térhálósűrűséget (10. táblázat).

10. táblázat: A DMA mérésből számított tárolási modulusz (E') és térhálósűrűség (v_e) értékek a TPU 1-4, 7 és 10 esetében

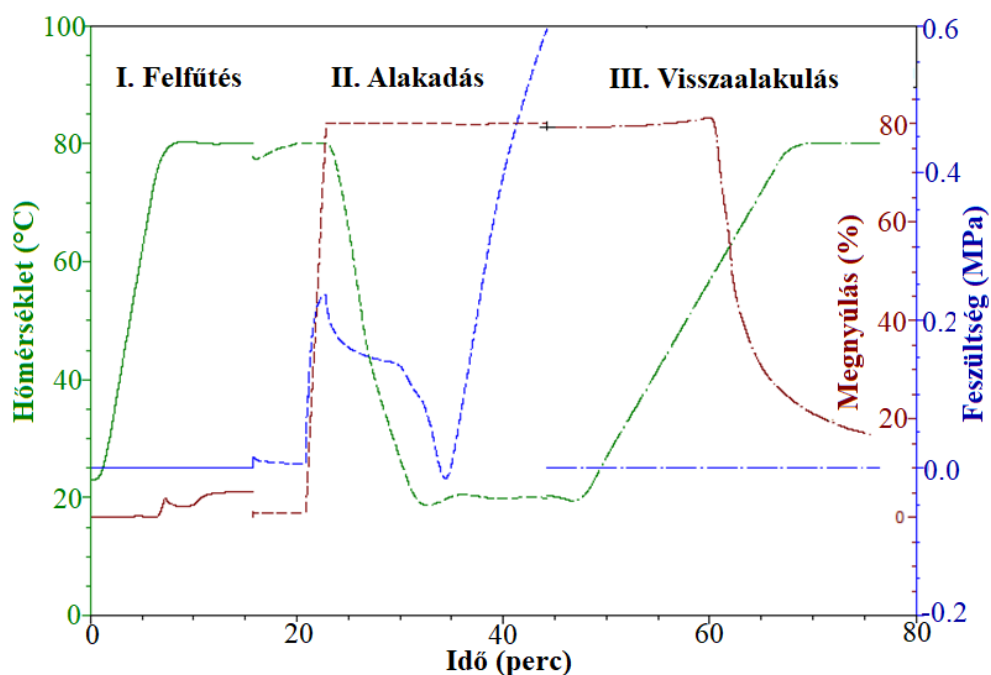
Kód	E' (MPa)	v_e (mol/cm³)
TPU 1	6,04	$6,7 \times 10^{-4}$
TPU 2	0,89	$9,8 \times 10^{-5}$
TPU 3	0,90	$9,9 \times 10^{-5}$
TPU 4	6,08	$6,7 \times 10^{-4}$
TPU 7	1,38	$1,5 \times 10^{-4}$
TPU 10	0,12	$1,3 \times 10^{-5}$

Az így számított térhálósűrűség (v_e) értékek (10. táblázat) összhangban állnak a duzzadás vizsgálat eredményei alapján számított térhálósűrűség eredményeivel (7. táblázat). Ennek megfelelően a legnagyobb térhálósűrűséget a TPU 1 és a TPU 4 ($6,7 \times 10^{-4}$ mol/cm³) esetében tapasztalhatunk. A 10. táblázat adatai alapján megállapítható továbbá, hogy a TPU 10 rendelkezik a legkisebb E' értékkel, valamint a térhálósűrűsége hasonló értéket mutat a duzzadási kísérletek során tapasztaltakkal (7. táblázat).

4.2.7. Alakemlékező tulajdonság (AE) vizsgálata

Az alakemlékezés modellezése fontos szerepet játszik a polimerek különböző alkalmazási területekre való tervezésében. A térhálós poliuretánok alakemlékező képességeinek megismerése érdekében, a DMA mérések eredményeit figyelembe véve elvégeztük a jól definiált platóval rendelkező TPU 1 és 7, valamint a kevésbé jól definiált platóval rendelkező TPU 2 minták vizsgálatát. A TPU 2 esetében mind az alakadási hőmérsékletet (60 és 80 °C), mind pedig a megnyújtás mértékét (30 és 80 %) változtattuk.

A 29. ábrán, a legjobb alakemlékező tulajdonsággal rendelkező TPU 7 alakemlékező ciklusa látható, mely során az idő függvényében vizsgáltuk a hőmérséklet, a megnyúlás, valamint a feszültség mértékét.



29. ábra: A TPU 7 alakmemória ciklusa, a hőmérséklet (zöld), a megnyúlás (piros), a feszültség (kék) az idő függvényében

Az alakemlékező vizsgálat alapján számított alakrögzítési (R_f) és visszaalakulási tényező (R_r) értékeit a 10 és 11. egyenlet segítségével határoztuk meg, mely értékeket a 11. táblázatban foglaltam össze.

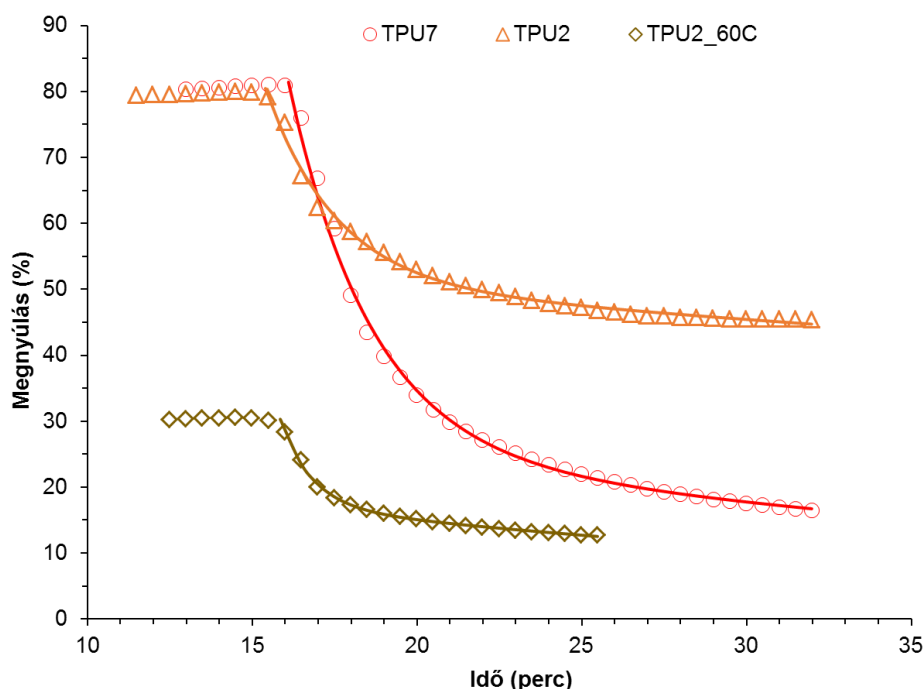
11. táblázat: Az alakemlékező vizsgálat körülményei, valamint a jellemző alakrögzítési (R_f) és visszaalakulási (R_r) értékek

Kód	Hőmérséklet (°C)	Alkalmazott megnyújtás (%)	R_f (%)	R_r (%)
TPU 1	80	80	99	36
TPU 2	80	80	99	43
TPU 2	60	30	99	57
TPU 7	80	80	100	80

Az alakemlékező vizsgálatok alapján elmondható, hogy az alakrögzítés aránya (R_f) minden vizsgált esetben közel 100 %-os volt. Ez a jelenség nagy valószínűséggel az „üveges” és „gumiszerű” modulusz értékeinek nagy különbségéből adódik, mely által kiváló alakrögzítés érhető el⁹⁵. A TPU 1 és TPU 2 esetében mérsékelt visszaalakulási arányokat kaptunk, míg a TPU 7 esetében viszonylag jó R_f érték adódott. Bár a TPU 2 jól definiálható platóval rendelkezik, az alacsony visszaalakulási érték valószínűleg azzal magyarázható, hogy a „rugalmassági” modulusz értéke relatív magas érték, szemben az „üveges” moduluszal, mely lehetőséget ad a lassú relaxációhoz az eredeti alakhoz történő visszatérés során. Megfigyelhető továbbá, hogy a TPU 2 hasonló R_r értékkel rendelkezik, mint a TPU 1, annak ellenére, hogy ez utóbbi nem rendelkezik „gumiszerű” platóval a DMA vizsgálatok alapján. A TPU 2 esetében a deformáció mértékének (80 %-ról 30 %-ra) és a deformáció hőmérsékletének (80 °C-ról 60 °C-ra) csökkentése esetén az R_r értékben enyhe növekedés (43, illetve 57 %) figyelhető meg (11. táblázat).

A kiválasztott mintákra (TPU 2 és 7) jellemző szabad visszaalakulás görbék a 30. ábrán láthatóak. A modellezés során a megnyúlás értékeket az idő függvényében vizsgáltuk. Ahogyan az a 30. ábrán látható, a 14. egyenlet jó

megközelítést ad az egyes összetételekre jellemző visszaalakulás folyamatáról.



30. ábra: A TPU 2 és TPU 7 összetételekre jellemző szabad visszaalakulás görbék. Az illesztési paraméterek a TPU 2 esetében: $A_1 = 28,6 \%$, $A_2 = 50,8 \%$, $\tau_1 = 2,1$ perc, $\tau_2 = 130$ perc, a TPU 7 esetében: $A_1 = 58,7 \%$, $A_2 = 25,6 \%$, $\tau_1 = 2,5$ perc, $\tau_2 = 25,6$ perc, és a TPU2_60C esetében: $A_1 = 11,7 \%$, $A_2 = 16,9 \%$, $\tau_1 = 1,0$ perc, $\tau_2 = 31,6$ perc

A TPU 2 és TPU 7 esetében ábrázolt megnyúlás-idő visszaalakulási görbék előállításához a mintákat 80 °C-on 80 %-os megnyújtás mellett, valamint a TPU 2 esetében 60 °C-on 30 %-os megnyújtás mellett is (TPU2_60C) vizsgáltuk. A folytonos vonalak a 14. egyenlet segítségével illesztett görbéket mutatják be.

A gyors relaxációs szakasz (τ_1), mely az 1 és 3 perces intervallum közé tehető, a kristályos PCL fázis relatív gyors olvadása okozta megnyúlás-csökkenéshez köthető. Ezzel szemben a 25 perc eltelténél kezdődő,

úgynevezett lassú relaxációs folyamat, a polimerláncok eredeti konformációba történő rendeződéséhez szükséges.

Az alakemlékező tulajdonság szemléltetésére (31. ábra) a TPU 7 mintából egy vékony csíkot vágunk, melyet a PCL olvadáspontja felett, 70 °C-on deformáltunk vízfürdőben, majd szobahőmérsékletre hűtve kialakítottuk az átmeneti alakot. Ezt követően a mintát melegvizes fürdőbe helyezve közel az eredeti alakot kaptuk vissza.



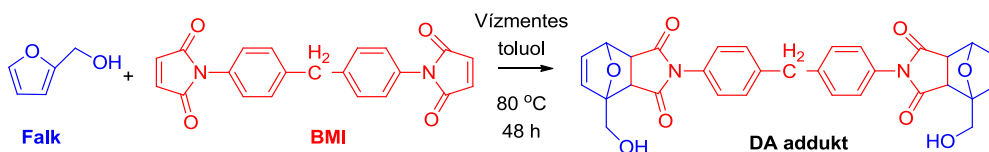
31. ábra: Az alakemlékező képesség illusztrálása a TPU 7 összetétel esetében. A a) kiindulási, b) átmeneti, c) visszaalakulási alak

4.3. *Epoxi-poliuretán (EP-PU) kotérhálók előállítása és vizsgálata*

Munkánk első lépéseként elvégeztük az epoxi-poliuretán kotérhálók előállítása során alkalmazott Diels-Alder addukt, és az FA_DGEBA oligomer szintézisét.

Furfurilalkohol és biszmaleimid felhasználásával előállított Diels-Alder addukt szintézise

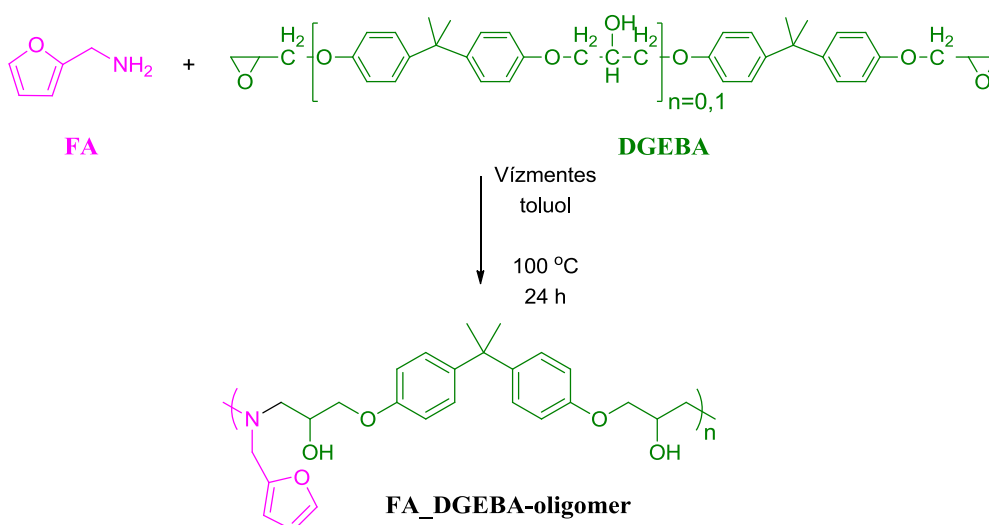
A szintézis során furfurilalkoholt (Falk) és biszmaleimidet (BMI) vízmentes toluolban 80 °C-on, 48 órán keresztül reagáltattunk. A kapott csapadék szűrését követően sárga színű, kristályos terméket (DA addukt) kaptunk (32. ábra).



32. ábra: Diels-Alder addukt szintézise furfurilalkohol és bismaleimid felhasználásával

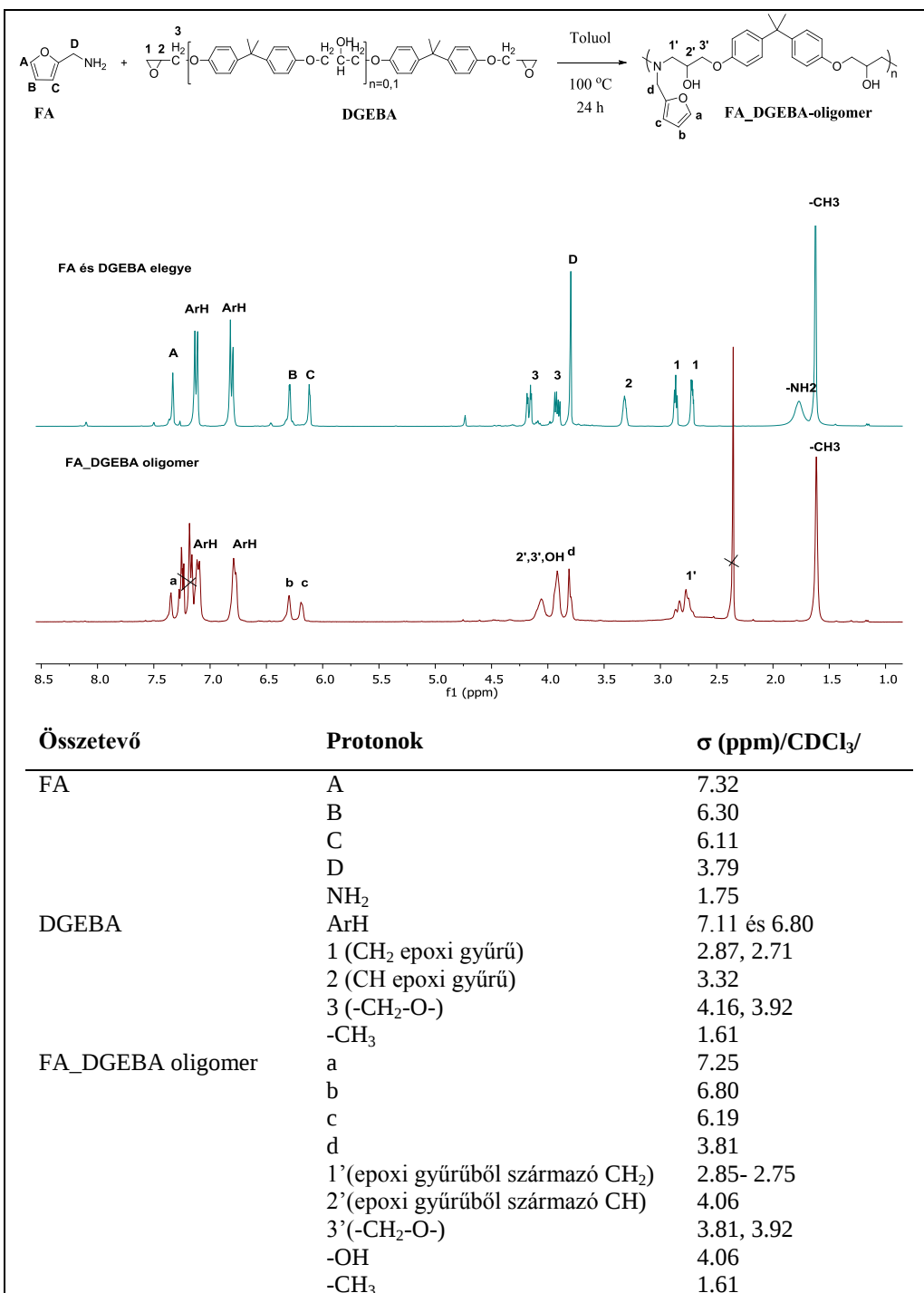
FA_DGEBA oligomer szintézise

Az FA_DGEBA oligomer szintézise során furfurilamint (FA) és DGEBA oligomert vízmentes toluolban oldottunk, és az elegyet 100 °C-on, 24 órán keresztül reagáltattuk (33. ábra). Az így keletkező FA_DGEBA oligomert használtuk a későbbi reakciók során.



33. ábra: FA_DGEBA oligomer szintézise

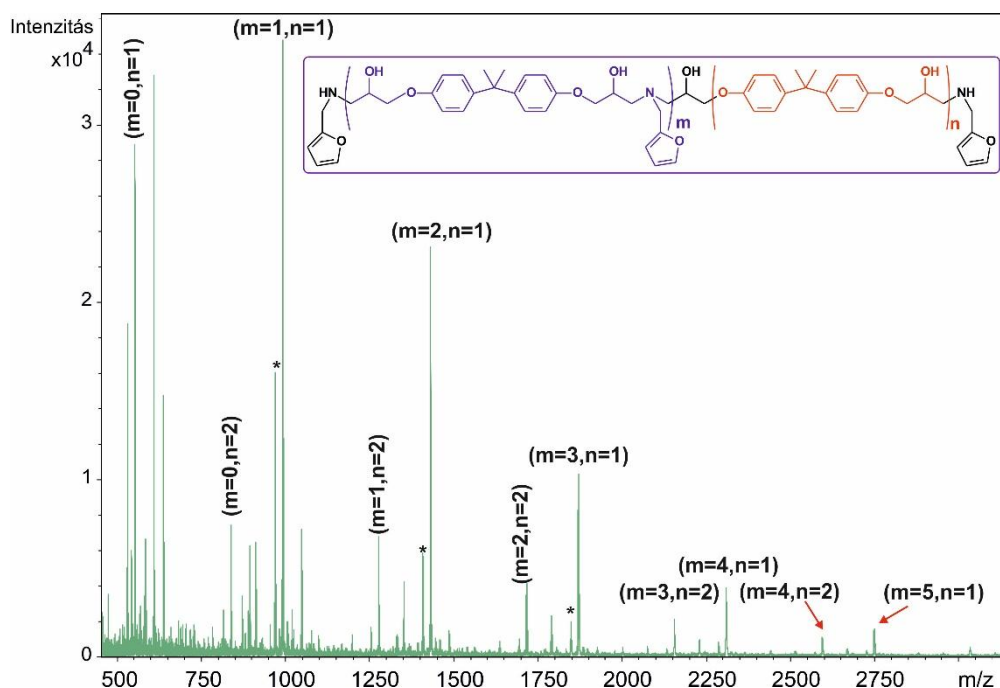
Az FA_DGEBA oligomer szerkezetvizsgálatát $^1\text{H-NMR}$ (34. ábra) és MALDI-TOF MS (35. ábra) segítségével végeztük.



34. ábra: FA_DGEBA oligomer és a kiindulási összetevők ¹H-NMR spektruma és annak magyarázata

Amint az a 34. ábrán látható, a DGEBA epoxi-protonjaihoz (3.38 ppm) tartozó jel teljesen eltűnt, jelezve, hogy az epoxi-csoportok az FA amin-csoportjával elreagáltak.

Ezenkívül a MALDI-TOF MS mérések is megerősítették FA_DGEBA oligomerek jelenlétét (35. ábra).



35. ábra: Az FA_DGEBA oligomerról készített MALDI-TOF MS spektrum. A csúcsok tetején látható számok az ismétlődő egységek számát, a (*)-gal jelölt csúcsok a protonált oligomereket ($[M + H]^+$) jelentik.

Az FA_DGEBA oligomer sorozat M_n és f_n értékeire 1150 g/mol és 3,3 adódott. Ezekben a számításokban (1. és 2. egyenlet) feltételeztük, hogy az ionizációs hatékonyság független az oligomer típus tömegétől.

Munkánk egyik célja volt olyan Diels-Alder adduktot tartalmazó epoxi-poliuretán (EP-PU) rendszerek szintézise, melyek az epoxi és a poliuretán nyújtotta kedvező tulajdonságokkal egyaránt rendelkeznek. Az EP-PU

kotérhálók szintézisét két különböző eljárással valósítottuk meg, melyek során egymásba hatoló (IPN) struktúrával rendelkező rendszereket hoztunk létre. Az első szintézis során (EP-PU 1 - 15) a kotérháló az izocianát végű poli(ϵ -kaprolakton) alapú prepolimer, a furfurilalkohol (Falk) és biszmaleimid (BMI) reakciója során létrejövő hidroxil-végű Diels-Alder addukt, valamint a biszfenol-A diglicidil éter oligomer (DGEBA) reakciója révén került kialakításra. A második szintetikus eljárási út során (EP-PU 16 - 24) a DGEBA-t először furfurilaminnal (FA) reagáltattuk, majd az így előállított vegyületet (FA_DGEBA oligomer) biszmaleimid (BMI) jelenlétében, furanil-végű poli(ϵ -kaprolakton)-t tartalmazó poliuretánnal reagáltattuk. Mindkét szintézis során a Diels-Alder addukt felépítésében furán és maleimid vett részt, míg az elsőben előre kipreparált adduktot használtunk (ld. 4.3.), addig a másodikban az addukt in situ módon került előállításra.

Elvégeztük továbbá a kiválasztott EP-PU minták szerkezetvizsgálatát (FTIR-ATR, $^1\text{H-NMR}$), morfológiai (SEM), mechanikai, termikus (DSC, DMA), valamint alakemlékező tulajdonság vizsgálatát.

DGEBA-poliuretán kotérháló szintézise Diels-Alder addukt alkalmazásával

A DGEBA-poliuretán kotérhálóval rendelkező rendszerek felépítésében különböző molekulatömegű poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), illetve poli(ϵ -kaprolakton-diol) (PCD), diizocianát (HDI), epoxi (DGEBA) és Diels-Alder addukt (DA) vett részt. Az EP-PU 1-15 jelölésű minták szintézis útját a 36. ábra mutatja be.

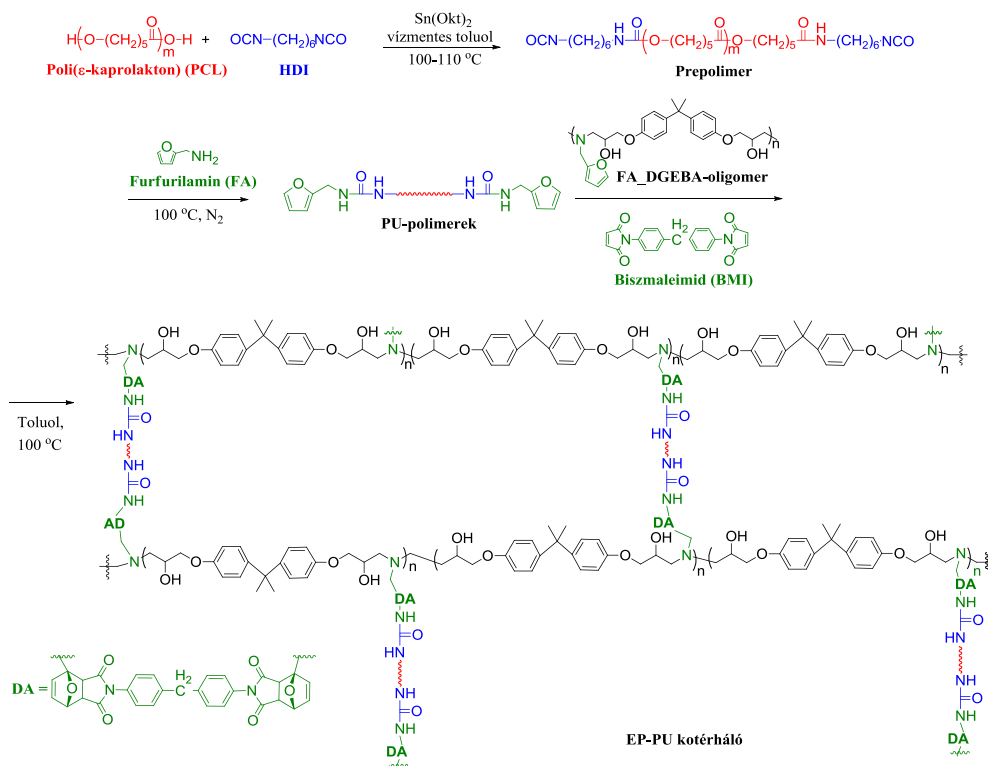
12. Táblázat: A kiindulási reakcióelegyek összetételei (EP-PU 1-15)

Kód	Összetétel / mól arány
EP-PU 1	PCD(2)-HDI-DA addukt-DGEBA / 1:2:0,5:0,5
EP-PU 2	PCD(2)-HDI-DA addukt-DGEBA / 1:2:1:1
EP-PU 3	PCL(10)-HDI-DA addukt-DGEBA / 1:2:1:1
EP-PU 4	PCL(25)-HDI-DA addukt-DGEBA / 1:2:1:1
EP-PU 5	PCL(50)-HDI-DA addukt-DGEBA / 1:2:1:1
EP-PU 6	PCD(2)-HDI-DA addukt-DGEBA / 1:2:2:2
EP-PU 7	PCL(10)-HDI-DA addukt-DGEBA / 1:2:2:2
EP-PU 8	PCL(25)-HDI-DA addukt-DGEBA / 1:2:2:2
EP-PU 9	PCL(50)-HDI-DA addukt-DGEBA / 1:2:2:2
EP-PU 10	PCL(10)-HDI-DA addukt DGEBA-JA / 1:2:1:1:1
EP-PU 11	PCL(25)-HDI-DA addukt-DGEBA-JA / 1:2:1:1:1
EP-PU 12	PCL(50)-HDI-DA addukt-DGEBA-JA / 1:2:1:1:1
EP-PU 13	PCL(10)-HDI-DA addukt-DGEBA-JA / 1:2:2:2:2
EP-PU 14	PCL(25)-HDI-DA addukt-DGEBA-JA / 1:2:2:2:2
EP-PU 15	PCL(50)-HDI-DA addukt-DGEBA-JA / 1:2:2:2:2

* A zárójelben lévő szám a PCL M_n értékét mutatja kg/mol egységben kifejezve

FA_DGEBA oligomer-poliuretán kotérhálók szintézise

Az ilyen típusú EP-PU kotérhálók kialakításában különböző molekulatömegű poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), valamint különböző tömegszázalékban alkalmazott FA_DGEBA oligomer vesz részt. Az EP-PU 16-24 előállításának szintetikus útját a 37. ábra szemlélteti.



37. ábra: FA_DGEBA oligomer-poliuretán (EP-PU 16-24) kotérhálók szintézise

Az EP-PU 16 - 24 előállítása során változtattuk az alkalmazott PCL molekulatömegét, az FA_DGEBA oligomer és a BMI mennyiségét (13. táblázat).

13. Táblázat: A kiindulási reakcióelegyek összetételei az FA_DGEBA oligomert tartalmazó kotérhálók (EP-PU 16-24) esetében

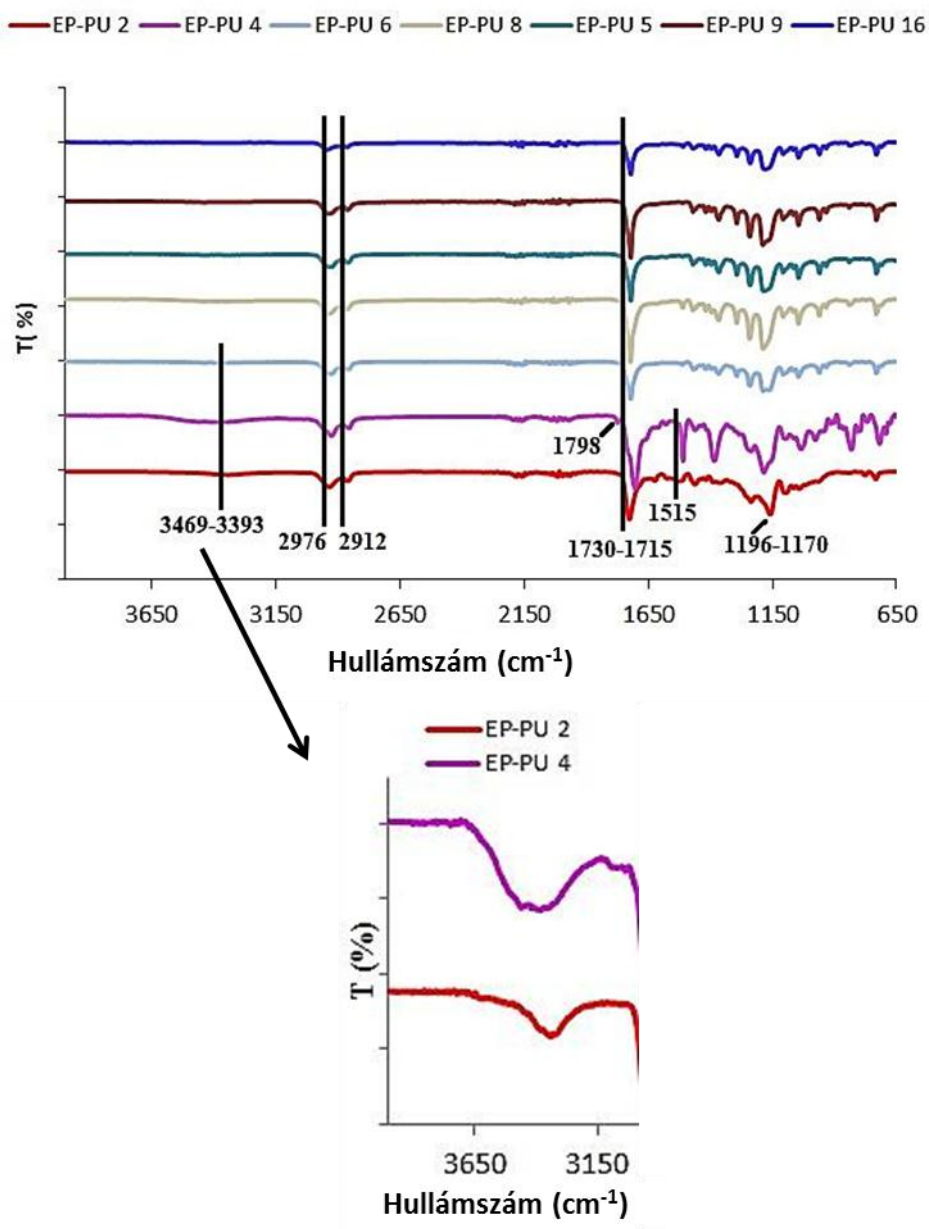
Kód	Összetétel / mól arány
EP-PU 16	PCL(10)-HDI-FA-FA_DGEBA oligomer-BMI / 1:2:2:1:1
EP-PU 17	PCL(10)-HDI-FA-FA_DGEBA oligomer-BMI / 1:2:2:1:2
EP-PU 18	PCL(10)-HDI-FA-FA_DGEBA oligomer-BMI / 1:2:2:2:1
EP-PU 19	PCL(10)-HDI-FA-FA_DGEBA oligomer-BMI / 1:2:2:2,5:1
EP-PU 20	PCL(10)-HDI-FA-FA_DGEBA oligomer-BMI / 1:2:2:3:1
EP-PU 21	PCL(50)-HDI-FA-FA_DGEBA oligomer-BMI / 1:2:2:5:1
EP-PU 22	PCL(50)-HDI-FA-FA_DGEBA oligomer-BMI / 1:2:2:10:1
EP-PU 23	PCL(50)-HDI-FA-FA_DGEBA oligomer-BMI / 1:2:2:12,5:1
EP-PU 24	PCL(50)-HDI-FA-FA_DGEBA oligomer-BMI / 1:2:2:15:1

*A zárójelben lévő szám a PCL M_n értékét mutatja kg/mol egységben kifejezve

4.3.1. Az EP-PU minták szerkezetének vizsgálata

Az EP-PU minták szerkezetvizsgálatát infravörös spektroszkópiai (FTIR-ATR) vizsgálatokkal végeztük el. A kiválasztott mintákról (EP-PU 2, 4, 5, 6, 8, 9 és 16) készített IR spektrumokat a 38. ábrán mutatom be.

A kis molekulatömegű PCL-t tartalmazó minták esetében az uretán NH sáv $3393\text{--}3469\text{ cm}^{-1}$ között detektálható. A 2912 , 2976 cm^{-1} és 1362 cm^{-1} -nél megjelenő abszorpciós sávok a szimmetrikus és aszimmetrikus CH_2 vegyértékrezgésekhez tartoznak. Az NCO csoportra jellemző 2230 cm^{-1} körüli abszorpciós sáv hiánya az NCO végcsoportok teljes átalakulását jelzi (38. ábra).



38. ábra: Az EP-PU 2, 4, 5, 6, 8, 9 és 16 összetételekről készített IR spektrumok

Az EP-PU-ok C=O sávja 1715 - 1730 cm^{-1} -nél látható, ami arra utal, hogy nincs jelentős mértékű Hidrogén-kötés. A poliuretánok FTIR spektrumában a H-kötésű C=O sávnak ugyanis 1684 és 1690 cm^{-1} között kellene

megjelennie⁹⁴. A gyenge elnyelési sáv 1798 cm^{-1} -nél (a maleimid rész $\text{C}=\text{O}$) csak az EP-PU 4 IR spektrumában jelenik meg, ami jelzi a DA addukt jelenlétét⁷³. A nagyobb molekulatömegű PCL-okkal ($M_n = 10, 25$ és 50 kg/mol) előállított EP-PU minták esetében ez a sáv nem látható. Az 1515 cm^{-1} -nél megjelenő sáv a poli(észter-éter-uretán) amid II sávjához kapcsolható⁹⁰. Ez a sáv sokkal nagyobb intenzitású volt az EP-PU 4 minta, mint más EP-PU minták esetében. A viszonylag nagy intenzitású $\sim 1196\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$ sáv a $=\text{C}-\text{O} / -\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -rezgésekhez rendelhető, amely éles csúcsként jelenik meg az EP-PU 2 IR spektrumában⁹⁶ (38. ábra).

4.3.2. Mechanikai tulajdonságok vizsgálata

A kétféle szintézis módszerrel előállított EP-PU minták mechanikai tulajdonságait húzóvizsgálat segítségével jellemeztük. A kapott eredményeket a 14 és 15. táblázatban foglaltam össze.

A 14. táblázatban feltüntetett adatok azt mutatják, hogy a kis molekulatömegű PCD-lal ($M_n = 2\text{ kg/mol}$) készített EP-PU minták kis E-modulusz értékekkel és viszonylag nagy szakadási nyúlással rendelkeznek (EP-PU 2 és EP-PU 6). Megfigyelhető továbbá, hogy a PCL molekulatömege (M_n) nagymértékben befolyásolja a mechanikai tulajdonságokat, különösen az E-modulusz értékeket. A legnagyobb E-modulusz értékű mintákat az $M_n = 25$ és 50 kg/mol PCL esetében kaptuk (rendre, EP - PU 4 és 5). Érdekes, hogy az EP-PU mintákban a nagyobb mennyiségű DA-adduktum beépítése kisebb merevséget (E-modulusz), szakítószilárdságot és nyúlást eredményez (pl. EP-PU 2 és EP-PU 6, EP-PU 3 és EP-PU 7, EP-PU 4 és EP-PU 8). Ez annak tulajdonítható, hogy a nagyobb mennyiségű DA-addukt jelenlétében rövidebb $\sim \text{DA-PU} \sim$ láncok képződtek.

14. Táblázat: Az EP-PU 1-15 minták húzóvizsgálati eredményei (E (rugalmassági) modulusz, ϵ_R : szakadási nyúlás, σ_R : szakítószilárdság)

Kód	E- modulusz (MPa)	ϵ_R (%)	σ_R (MPa)
EP-PU 1	$2 \pm 0,2$	837 ± 26	17 ± 2
EP-PU 2	4 ± 1	$627,5 \pm 77$	20 ± 2
EP-PU 3	177 ± 14	974 ± 76	27 ± 3
EP-PU 4	233 ± 5	$4 \pm 0,2$	$7,5 \pm 0,5$
EP-PU 5	181 ± 12	$794,5 \pm 50$	20 ± 3
EP-PU 6	$1 \pm 0,2$	910 ± 31	9 ± 1
EP-PU 7	107 ± 10	30 ± 5	$7 \pm 0,2$
EP-PU 8	184 ± 13	5 ± 1	3 ± 1
EP-PU 9	92 ± 16	298 ± 30	$8,2 \pm 0,5$
EP-PU 10	232 ± 5	851 ± 119	25 ± 1
EP-PU 11	237 ± 29	457 ± 63	17 ± 1
EP-PU 12	349 ± 20	$907,5 \pm 6$	$35 \pm 0,3$
EP-PU 13	221 ± 29	$604,5 \pm 31$	$22,5 \pm 0,7$
EP-PU 14	$124,5 \pm 16$	$243,5 \pm 35$	$10 \pm 0,7$
EP-PU 15	208 ± 19	549 ± 65	21 ± 1

Hangsúlyozni kell, hogy a fennmaradt epoxi-csoportok poliéter-aminnal (JA) kialakított keresztkötései olyan kotérhálót eredményeztek, amelyek E-modulusza és szakítószilárdsága nagyobb volt, mint a nem térhálósított társaiké (EP-PU 7 és EP-PU 13, EP-PU 4 és EP-PU 11).

15. Táblázat: Az EP-PU 16-24 minták húzóvizsgálati eredményei (E (rugalmassági) modulusz, ϵ_R : szakadási nyúlás, σ_R : szakítószilárdság)

Kód	E-modulusz (MPa)	ϵ_R (%)	σ_R (MPa)
EP-PU 16	387 ± 10	670 ± 113	22 ± 3
EP-PU 17	388 ± 98	378 ± 83	21 ± 1
EP-PU 18	392 ± 6	359 ± 8	14 ± 3
EP-PU 19	470 ± 107	$2 \pm 0,3$	10 ± 2
EP-PU 20	$648,5 \pm 47$	$3,5 \pm 0,5$	15 ± 2
EP-PU 21	$477 \pm 51,5$	419 ± 42	23 ± 1
EP-PU 22	366 ± 31	11 ± 2	$13 \pm 0,3$
EP-PU 23	294 ± 66	$9 \pm 1,4$	10 ± 1
EP-PU 24	305 ± 24	$11,5 \pm 3$	$11 \pm 0,3$

Bár a második szintetikus megközelítéssel (azaz a polimerizált EP-gyanta és DA addukt segítségével) előállított EP-PU rendszerek mechanikai tulajdonságai nem mutatnak egyértelmű tendenciákat, azonban a 15. táblázatban szereplő adatokból néhány fontos következtetés levonható:

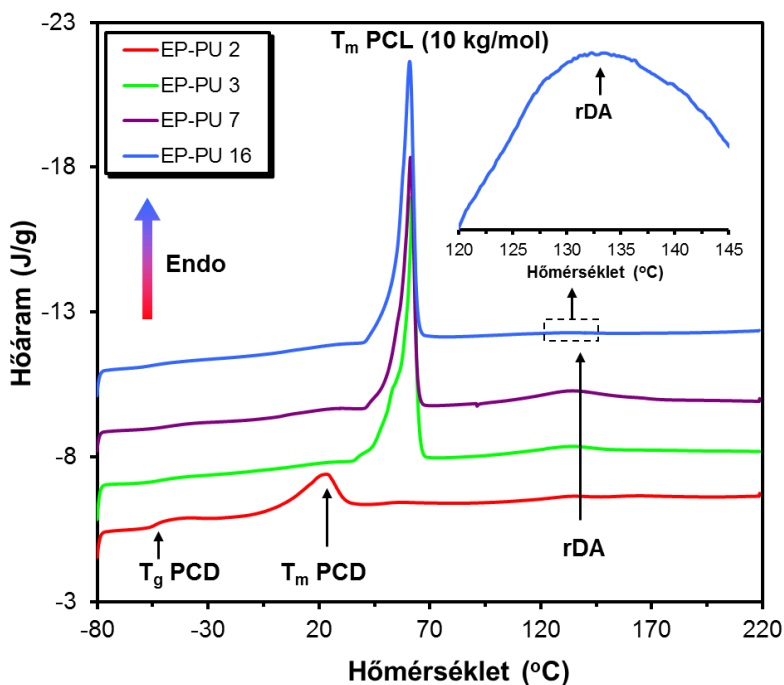
- A kis EP-gyanta tartalmú összetételek esetében a DA kapcsoló szegmens növekvő mennyisége jelentősen csökkentette a szakadási nyúlást (EP-PU 16 és EP-PU 17).
- Az EP-gyanta mennyiségének növelése a 10 kg/mol molekulatömegű PCL-nal készített minták esetében nagyobb E-modulusz értékeket eredményezett (EP-PU 16 - 20), míg ellentétes tendencia figyelhető meg az 50 kg/mol molekulatömegű PCL-t tartalmazó minták esetében (EP-PU 21 - 24).
- A szakadási nyúlás az EP-gyanta mennyiségének és a PCL molekulatömegének növelésével csökkent.

- Az E-modulusz értékek nagyobbak és a szakadási nyúlások kisebbek, mint az első szintetikus megközelítéssel (36. ábra).

A kis molekulatömegű PCD-lal ($M_n = 2$ kg/mol) és PCL-nal ($M_n = 10$ kg/mol) előállított minták szakítószilárdság-megnyúlás görbéje hasonlít az elastomerekhez, míg a nagyobb molekulatömegű PCL-t tartalmazó, vagy a második szintetikus megközelítéssel előállított rendszerek a rugalmas műanyagokhoz hasonló tulajdonságokat mutatnak.

4.3.3. Differenciális pásztázó kalorimetriai (DSC) vizsgálatok

Az EP-PU minták termikus viselkedését DSC vizsgálat segítségével jellemztük. Az EP-PU mintákra jellemző néhány tipikus DSC görbét a 39. ábrán és a 16. táblázatban felsorolt kapcsolódó eredményekkel mutatom be.



39. ábra: Az EP-PU 2, 3, 7 és 16 minták DSC görbéi

A 39. ábrán és a 16. táblázatban szereplő adatok alapján megállapítható, hogy a PCD-t ($M_n = 2$ kg/mol) tartalmazó minták üvegesedési hőmérséklete (T_g) -55 és -40 °C között változik, míg a jellemző T_m értékek 20 °C körül vannak (16. táblázat). Ezzel szemben a nagy molekulatömegű PCL-szegmens ($M_n = 10$ kg/mol) olvadási hőmérséklete kb. 60 °C, ami egyezésben van korábbi munkákkal^{91,97}.

16. Táblázat: Az alkalmazott PCL molekulatömege, valamint a DSC mérések első felfűtési ciklusából meghatározott üvegesedési hőmérséklet (T_g), olvadási hőmérséklet (T_m), olvadási entalpia (ΔH_m), kristályosság mértéke és rDA jellemző hőmérséklete

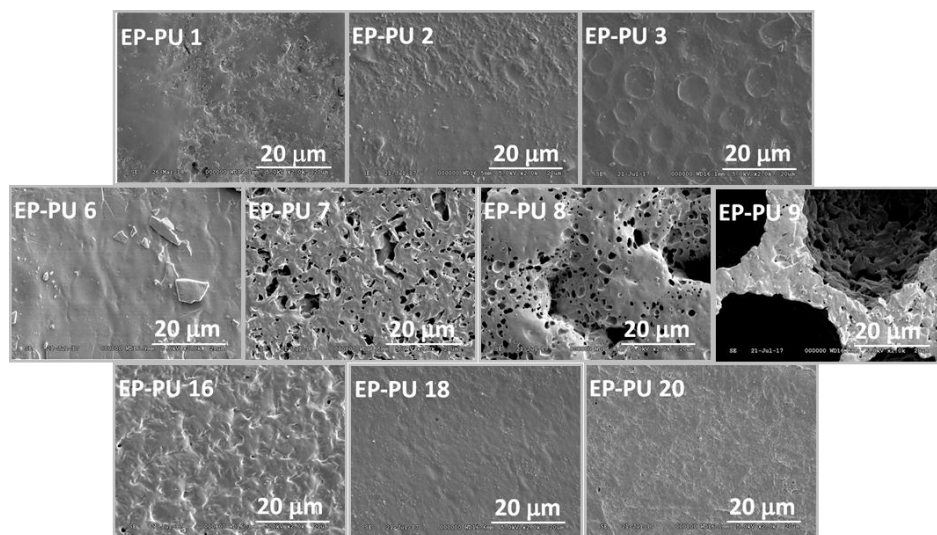
Kód	PCL (M_n , kg/mol)	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	Kristályosság (%)	rDA (°C)
EP-PU 1	2	-48,4	23,8	9,8	10,1	133,9
EP-PU 2	2	-53,1	22,9	19,4	23,3	136,8
EP-PU 3	10	-	61,7	67,8	56,3	134,6
EP-PU 4	25	-	65,3	89,95	69,7	139,8
EP-PU 6	2	-41,7	20,3	3,7	5,7	138,4
EP-PU 7	10	-	61,3	67,6	60,7	135,3
EP-PU 10	10	-	61,8	57,8	48,4	133,3
EP-PU 11	25	-	63,2	73,1	56,9	136,4
EP-PU 13	10	-	61,6	54,9	50,0	132,7
EP-PU 16	10	-	60,9	64,2	58,6	133,7
EP-PU 17	10	-	62,8	67,4	61,5	131,1
EP-PU 18	10	-	62,2	67,0	66,5	130,8
EP-PU 20	10	-	61,3	58,6	64,6	128,9

A nagyobb epoxi tartalmú minták esetében (EP-PU 2 és 6) a ΔH_m , és így a kristályossági értékek is jelentősen csökkentek. Megfigyelhetjük, hogy a kristályosság mértéke az epoxi keresztkötések kialakításával további

csökkenést mutat. Ez arra vezethető vissza, hogy a térhálósítás csökkenti a PCL szegmensek flexibilitását, és így csökkenti a PCL kristályosítható frakcióját ezen minták esetében (EP-PU 3 és EP-PU 10; EP-PU 7 és EP-PU 13; EP-PU 4 és EP-PU 11). A DSC vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a T_g és T_m mellett egy kisméretű endoterm csúcs jelenik meg 110 - 145 °C hőmérsékleten a DSC-görbéken (EP-PU 2, 3, 7 és 16). Ezt a csúcst a retro-DA (rDA) reakcióhoz rendeltük.

4.3.4. Morfológiai vizsgálatok

A kiválasztott minták felületéről pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeket készítettünk (40. ábra) az egyes minták morfológiai elemzése céljából.



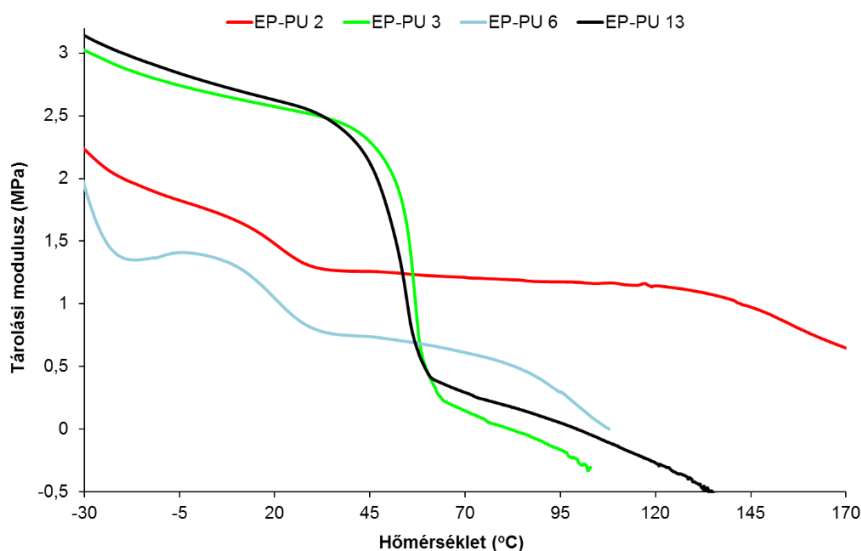
40. ábra: Az EP-PU 1-3, 6-9, 16, 18 és 20 törési felületéről készített SEM felvételek

Amint az 40. ábrán látható, az előállítás során alkalmazott szintetikus módszer és kémiai összetétel nagymértékben befolyásolja az egyes minták

morfológiáját. Például az EP-PU 1, 2, 3, 6, 16, 18 és 20 minták morfológiája sokkal egyenletesebbnek tűnik, mint az EP-PU 7, 8 és 9. Megfigyelhető továbbá, hogy az EP komponens növekvő mennyisége "lyukacsos" struktúrát hoz létre, amelyet a kotérhálóban fellépő erős mikrofázis-szeparáció okozhat. Ez a szerkezeti jellemző a PCL szegmensek növekvő molekulatömegével egyre hangsúlyosabbá válik (például EP-PU 6, 7, 8 és 9).

4.3.5. Dinamikus mechanikai analízis vizsgálatok (DMA)

Az epoxi-poliuretán minták termomechanikai tulajdonságait dinamikus mechanikai analízis (DMA) segítségével jellemeztük. A kiválasztott mintákra (EP-PU 2, 3, 6 és 13) jellemző tárolási modulusz értéket (E') a hőmérséklet függvényében vizsgáltuk, melyet a 41. ábrán láthatunk.



41. ábra: A tárolási modulusz változása a hőmérséklet függvényében az EP-PU 2, 3, 6 és 13 minták esetében

A 41. ábra alapján elmondható, hogy az EP-PU 2 és 6 tárolási modulusz értékeiben kb. 20 - 22 °C körül jelentős csökkenés figyelhető meg, ezzel szemben az EP-PU 3 és 13 (kristályos PCL tartalom) esetében ez az éles csökkenés csak a kristályos PCL fázis olvadáspontjánál, kb. 60 - 65 °C-nál figyelhető meg. A 41. ábrán jól látható, hogy a keresztkötéseknek tulajdonítható platóval csak az EP-PU 2 minta rendelkezik. A hőmérséklet növelésével a tárolási modulusz csökken. A „gumiszerű” plató régióban bekövetkező tárolási modulusz érték csökkenése nagy valószínűséggel a rDA reakciónak tulajdonítható. A rDA reakció során csökken a keresztkötések gyakorisága és/vagy a szegmensek hossza a hálópontok között, ezek pedig kisebb tárolási modulusz értékeket eredményeznek.

A térhálósűrűséget (v_e) az egyes összetételekre jellemző tárolási modulusz értékek alapján a 9. egyenlet felhasználásával számítottuk, mely eredményeit a 17. táblázat tartalmazza.

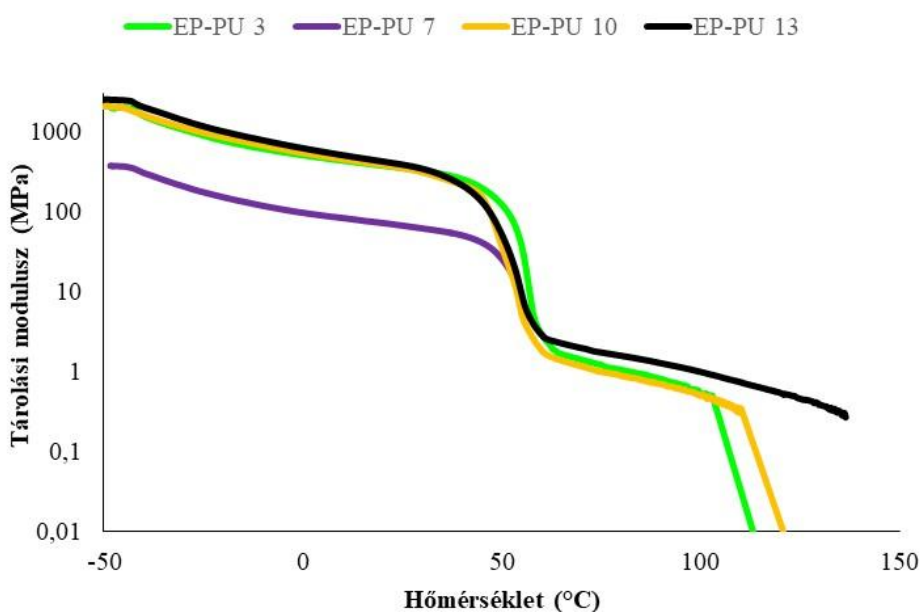
17. táblázat: Az EP-PU 2, 3, 6 és 13 minták DMA mérései során kapott E' értékek, és a számított térhálósűrűség (v_e) értékek

Kód	E' (MPa)	v_e (mol/cm³)
EP-PU 2	18,2	$2,3 \times 10^{-3}$ (40 °C)
EP-PU 3	1,5	$1,8 \times 10^{-4}$ (67 °C)
EP-PU 6	5,6	$7,2 \times 10^{-4}$ (40 °C)
EP-PU 13	2,2	$2,6 \times 10^{-4}$ (65 °C)

* A számítások során a zárójelben lévő hőmérséklet értékek lettek figyelembe véve

A térhálósítással létrehozott keresztkötések jelentőségének igazolására DMA mérést végeztünk. A DMA vizsgálat során kapott tárolási modulusz értékeket a hőmérséklet függvényében ábrázoltuk az EP-PU 7 és 13, illetve az EP-PU 3 és 10 esetében, az így kapott görbék a 42. ábrán láthatóak. A 42.

ábra alapján elmondható, hogy valamennyi vizsgált minta esetében 60 °C környékén jelentős csökkenés figyelhető meg a tárolási modulusz értékekben, ami a kristályos PCL fázis olvadáspontjához (16. táblázat) köthető. Az EP-PU 7 összetétel, a PCL fázis megolvadásával olyan mértékű deformációt szenved, amely után nem képes további terhelést elviselni, ezért elszakad.



42. ábra: A tárolási modulusz értékek a hőmérséklet függvényében az EP-PU 3, 7, 10 és 13 minták esetében

Az EP-PU 3, 10 és 13 minták esetében, 60 - 100 °C között plató látható, melyből következtetni tudunk a minták jó alakemlékező tulajdonságára. A jeffaminnal is térhálósított minták (EP-PU 10 és 13) esetében megfigyelhetjük, hogy dinamikus terhelést alkalmazva magasabb hőmérsékletet képesek elviselni. Elmondható továbbá az is, hogy az EP-PU 7 mintához képest az EP-PU 13-nak nagyobb tárolási modulusza van, mely jobb alakemlékező tulajdonságra enged következtetni.

4.3.6. Alakemlékező tulajdonság (AE) vizsgálata

A DMA vizsgálatok eredményeit figyelembe véve elvégeztük a kiválasztott minták (EP-PU 2, 3, 10 és 13) alakemlékező vizsgálatát. A vizsgálat során a megnyúlás, erő és hőmérséklet értékeket tanulmányoztuk az idő függvényében. Az alakemlékező képesség vizsgálat során az EP-PU 2 esetében az alakrögzítést 0 és 20 °C-on is megvalósítottuk, mivel az EP-PU 2-re jellemző olvadáspont 22,9 °C.

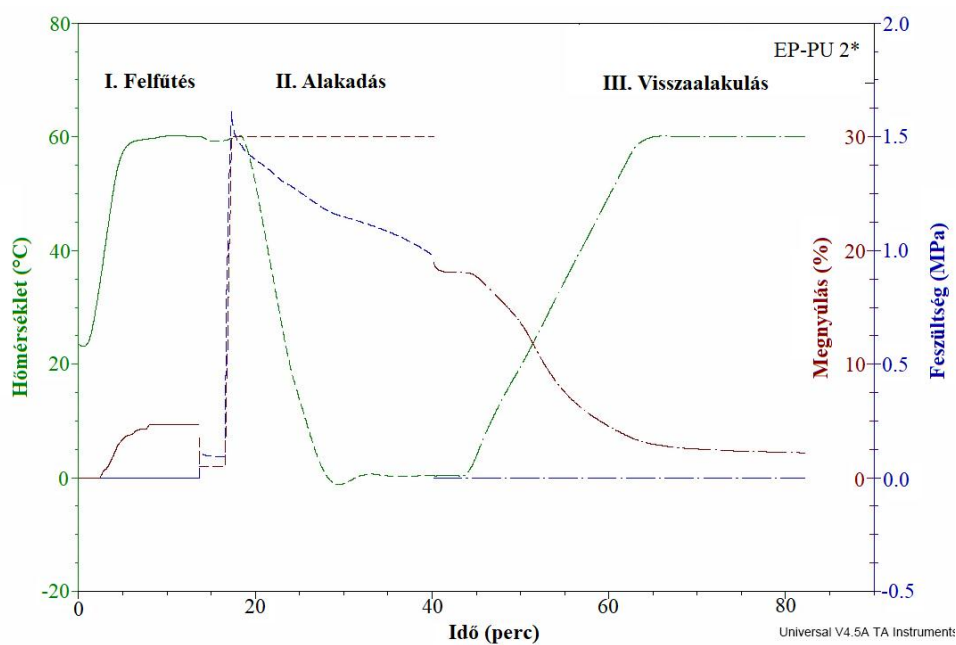
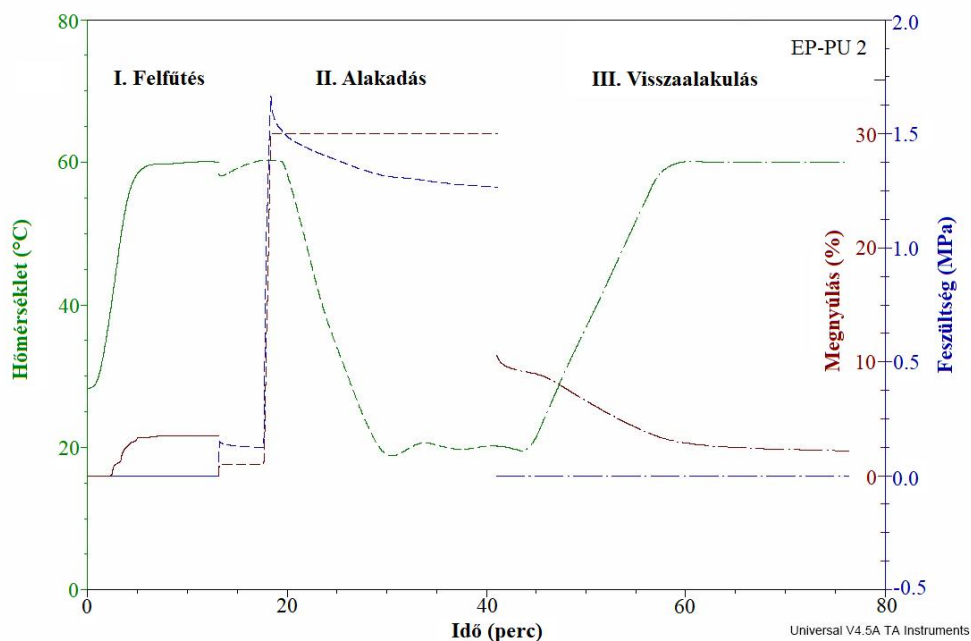
Az alakmemória tulajdonságok jellemzésére szolgáló R_f és R_r értékeket a 18. táblázatban foglaltam össze. Az adatokból látható, hogy az alakrögzítési (R_f) értékek közel 100 %-osak az EP-PU 3, EP-PU 10 és EP-PU 13 minták esetében. Az R_f nagy értékei az "üveges" és a "gumiszerű" moduluszok^{95,98,99} közötti jelentős eltéréseket mutatják.

18. táblázat: Az alakrögzítés (R_f) és visszaalakulás (R_r) mértéke az EP-PU 2, 2*, 3, 10 és 13 esetében

Kód	R_f (%)	R_r (%)
EP-PU 2	35	77
EP-PU 2*	63*	88*
EP-PU 3	99	83
EP-PU 10	99	84
EP-PU 13	98	85

*Alakrögzítés: 0 °C

Az EP-PU 2, különböző hőmérsékleten végzett vizsgálata során kapott alakemlékező ciklusok (felfűtés, alakadás és visszaalakulás) a 43. ábrán láthatóak.



43. ábra: Az EP-PU 2 és EP-PU 2* alakmemória ciklusa, a hőmérséklet (zöld), megnyúlás (piros), feszültség (kék) az idő függvényében

Ahogy azt a 43. ábra szemlélteti, ha az alakadást 0 °C-on (EP-PU 2*) végezzük, úgy az erőhatás megszűnését követő, 1 perces izotermálási idő alatt nagyobb mértékű alaktartás érhető el (18. táblázat), a szegmensek jobb „befagyaszthatósága” miatt.

Az EP-PU 2 esetében kicsi alakrögzítési értéket ($R_f = 35\%$) tapasztaltunk, mely valószínűleg a PCD szegmensek alacsony olvadáspontjának köszönhető (16. táblázat). Megfigyelhető továbbá, hogy az alakrögzítési hőmérséklet 20 °C-ról 0 °C-ra történő csökkentése (EP-PU 2*) nagyobb R_f értéket eredményez (18. táblázat). Összességében elmondhatjuk, hogy valamennyi vizsgált minta esetében, a visszaalakulás (R_r) mértéke - az EP-PU 2 kivételével - meglehetősen nagy ($>80\%$) volt.

Mivel a visszaalakulási folyamat fontos szerepet játszik az alakmemória tulajdonságok funkciójában, így kísérletet tettünk a megnyúlás (ϵ) és a helyreállítási idő (t) közötti kapcsolat leírására. Megállapítottuk, hogy a megnyúlás az idő függvényében egy két exponenciális egyenlet segítségével (14) leírható. Ez a megközelítés alkalmas volt a térhálós poliuretánok esetében is a megnyúlás visszaalakulásának modellezésére⁹⁹.

Az alakemlékező tulajdonság modellezése fontos szerepet játszik a polimerek felhasználhatóságában, így az előállításuk tervezésében is. Az alakemlékező polimerek termomechanikai tulajdonságainak jellemzése érdekében számos modellezési lehetőséget tanulmányoztunk¹⁰⁰⁻¹⁰³. A poliuretánokra jellemző visszaalakulási folyamat jellemzése érdekében a megnyúlás és a visszaalakulási idő közötti kapcsolatot elemeztük.

A leggyakrabban alkalmazott makroszintű konstitutív modell az alakemlékező polimerek esetében a „Standard Linear Solid” (SLS) modellen alapul. Ennek a viszkoelasztikus modellnek nagy előnye, hogy segítségével

mind az alakrögzítési, mind a helyreállítási folyamat időbeli alakulása értelmezhető.

Az SLS modell segítségével kifejezhető a megnyúlási érték (ε) változása az idő (t) függvényében (12), izotermikus körülmények között vizsgált szabad visszaalakulási folyamatban^{98, 104}.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \exp \left[-\frac{E_{eq}}{\tau' E_1} (1 + E_{eq}/E_1)^{-1} t \right] \quad (12)$$

ahol: ε a megnyúlás,

ε_0 a kezdeti megnyúlási érték,

E_{eq} az egyensúlyi helyzetben vett Young's modulusz érték,

E_1 a nem egyensúlyi helyzetben vett Young's modulusz érték,

τ' a nem egyensúlyi helyzetben vett feszültség relaxációs ideje

$$(\tau' = \eta/E_1),$$

η a folyadék viszkozitása.

A 12. összefüggés az alábbi formában írható fel (13):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \exp \left[-\frac{t}{\tau} \right] \quad (13)$$

$$\text{ahol: } \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau'} \cdot (1 + E_{eq}/E_1)^{-1} t$$

A 12. és 13. egyenlet alapján látható, hogy a megnyúlás-idő görbék jól megközelíthetők exponenciális függvény (14) alkalmazásával. Az alakemlékező tulajdonság leírására a két exponenciális tagot tartalmazó megnyúlás-idő függvényt alkalmaztuk (14).

$$\varepsilon(t) = A_1 \cdot e^{\frac{-(t-t_0)}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{\frac{-(t-t_0)}{\tau_2}} \quad (14)$$

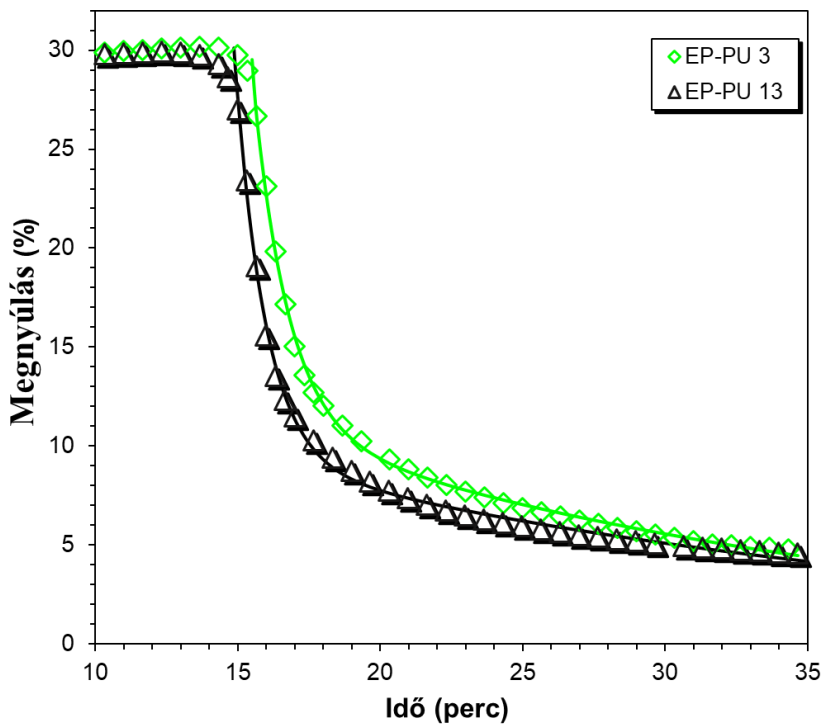
ahol: $\varepsilon(t)$ a megnyúlás [%],

A_1 és A_2 amplitudók (pre-exponenciális faktorok),

τ_1 és τ_2 a relaxációs időket jelenti [s],

t_0 a visszaalakulás kezdeti pontja (ennek megfelelően, a $t \geq t_0$, az érvényes tartományban) [s].

A 44. ábrán az izotermikus szabad visszaalakulás látható az idő függvényében, az EP-PU 3 és 13 minták esetében.



44. ábra: Az EP-PU 3 és 13 mintákra jellemző szabad visszaalakulás görbék. A görbék illesztési paraméterei: $A_1 = 18,6$, $\tau_1 = 1,23$ perc és $A_2 = 11,0$, $\tau_2 = 21,2$ perc az EP-PU 3 esetében, $A_1 = 17,1$, $\tau_1 = 1,1$ perc és $A_2 = 9,2$, $\tau_2 = 25,0$ perc az EP-PU 13 esetében. A folytonos vonalak a 14. egyenlet alapján számított elméleti görbék, míg a szimbólumokkal megjelenített pontok a kísérleti adatok

Amint az a 44. ábrán látható, a 14. egyenlettel jól leírható a megnyúlás és idő kapcsolata. Az első viszonylag gyors relaxáció (τ_1) a megnyúlás csökkenését okozó, gyorsan olvadó PCL fázisnak tulajdonítható, míg a második, sokkal lassabb relaxációs folyamat (τ_2) a polimerláncok eredeti konformációjához szükséges visszaalakulási idővel van összefüggésben^{99,105}.

5. Összefoglalás

Kutatásunk során lineáris és térhálós szerkezetű alakemlékező poliuretánok, valamint epoxi-poliuretán kotérhálók előállítását és vizsgálatát végeztük. Az alakemlékező tulajdonság kialakítása érdekében a polimerláncokba termoreverzibilis kapcsolóelemként Diels-Alder (DA) adduktot építettünk be.

A lineáris poliuretánok szintézise során lágy szegmensként nagy molekulatömegű poli(ϵ -kaprolakton)-t (PCL), kemény szegmensként pedig különböző típusú diizocianátot (MDI, HDI, TDI), valamint biszmaleimidből (BMI) és furfurilaminból (FA) felépülő Diels-Alder adduktot alkalmaztunk. A szintézis során változtattuk a láncnövelőként alkalmazott poliol (PCL) molekulatömegét ($M_n = 10, 25, 50$ kg/mol) és az összekötő diizocianát típusát. Az egyes komponensek sikeres kapcsolódását méretkizárásos kromatográfia (SEC), infravörös spektroszkópia (FTIR-ATR) és mágneses magrezonancia spektroszkópia ($^1\text{H-NMR}$) vizsgálatok segítségével igazoltuk. Méretkizárásos kromatográfia segítségével meghatároztuk a kiindulási anyagok és az egyes összetételek szám- és tömegátlag molekulatömegét, valamint polidiszperzitás értékét. A vizsgálat eredményei alapján elmondható, hogy az alkalmazott PCL molekulatömegének növelésével a beépülő PCL egységek száma csökken. A jellemző polidiszperzitás érték 1,5 és 2,0 között változik. A nagy molekulatömegű PCL jelenléte nem tette lehetővé a DA addukt beépülésének közvetlen igazolását, ezért ennek igazolását modell vegyület segítségével végeztük. A modell vegyület szintéziséhez vízmentes toluolban, nitrogénen védett N-metoxikarbonil-furfurilamint biszmaleimiddel (BMI) reagáltattunk. A kiindulási anyagok és a keletkezett vegyület proton spektrumain látható jeleket összehasonlítva egyértelműen látható, hogy a képződött vegyület csak az adduktot tartalmazza, főként exo izomer formájában. Ezen információk alapján

azonosítottuk a PU 1 jelölésű poliuretán $^1\text{H-NMR}$ spektrumában az addukthoz tartozó protonokat. Infravörös spektroszkópia segítségével vizsgáltuk az egyes minták szerkezetét, valamint a hőhatás révén bekövetkező szerkezetváltozást. Az IR spektrumok alapján megállapítottuk, hogy a DA konverzió tovább fokozható utólagos hőkezelés alkalmazásával. A mechanikai tulajdonságok jellemzésére Shore A keménységmérést és húzóvizsgálatot végeztünk. A lineáris poliuretánok Shore A keménysége magas értéket (81-96) mutatnak. A húzóvizsgálatok alapján elmondható, hogy az MDI-t vagy HDI-t tartalmazó minták mechanikai tulajdonságai felülmúlták a TDI-t tartalmazó poliuretánok jellemzőit, függetlenül a PCL molekulatömegétől. Az MDI „merev” molekuláris szerkezete előnyösnek bizonyult a 10 kg/mol molekulatömegű PCL-t tartalmazó PU-k mechanikai tulajdonságaira nézve, míg a rugalmasabb HDI alkalmazása kedvező volt az 50 kg/mol molekulatömegű PCL-t tartalmazó poliuretánok esetében. Megállapítottuk, hogy a legkedvezőbb mechanikai tulajdonságokat az MDI-t tartalmazó poliuretánok (PU 2, 5, 8) mutatják. Ezen minták közül is kiemelkedő a PU 2 és 5 (rendre, $\varepsilon_R = 778\%$, $\sigma_R = 19\text{ MPa}$; $\varepsilon_R = 695\%$, $\sigma_R = 15\text{ MPa}$), ahol lágy szegmensként 10 és 25 kg/mol molekulatömegű PCL került felhasználásra. A lineáris poliuretánok termikus tulajdonságait differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) és dinamikus mechanikai analízis (DMA) segítségével vizsgáltuk. A PCL kristályosodásának tanulmányozása (DSC) során megállapítottuk, hogy az egyes PU mintáknak 41-68 % közötti kristályossági foka van. Elmondható, hogy a PCL kristályosságának mértéke összefüggésben áll az alkalmazott diizocianát típusával és a PCL molekulatömegével. Az egyes PU minták termikus stabilitását és alakemlékező tulajdonságát DMA vizsgálat segítségével jellemeztük. A tárolási modulusz-hőmérséklet görbéken plató jelenléte figyelhető meg a PU 1, 2, 5 és 6 minták esetében, a PCL olvadási hőmérséklete ($T_m = 60\text{ }^\circ\text{C}$) felett.

A plató megléte az alakemlékező tulajdonságra utal. Az alakemlékező tulajdonság számszerűsítése érdekében elvégeztük a PU 2 és 5 minták alakmemória vizsgálatát 80 °C-on, 80 %-os nyújtás mellett. Az alakrögzítési (R_f) érték mindkét minta esetében közel 100 %-os volt, a visszaalakulási (R_r) értékek pedig rendre 43 és 56 %-nak adódtak. A minták közötti eltérés vélhetően a PCL molekulatömegének, illetve az ebből adódó kristályosság mértékének különbözőségéből adódik.

A térhálós poliuretánok előállítása során változtattuk mind az összekötő, mind a térhálósító diizocianát típusát (MDI, HDI) és mennyiségét, valamint a poliol molekulatömegét (PCL, $M_n = 10, 25, 50$ kg/mol). A térhálósűrűség növelése, valamint az alakemlékező tulajdonság kialakítása érdekében termoreverzibilis kapcsolóelemként DA adduktot alkalmaztunk. Az így előállított poliuretánok szerkezetvizsgálatát IR spektroszkópia segítségével végeztük el, mely során igazoltuk az NCO csoportok teljes átalakulását, valamint a DA addukt jelenlétét. A polimerekre jellemző térháló kialakulását duzzadás vizsgálattal igazoltuk. A géltartalom a poliuretánok (TPU 1 - 12) összetételétől függően 12,5 és 89,5 % között változott, míg a térhálósűrűség (v_e) értéke 10^{-3} és 10^{-6} mol/cm³ közöttinek adódott. Megállapítottuk, hogy a térhálósűrűség értéke TPU 2 - 4 esetében a térhálósító diizocianát mennyiségének növelésével arányosan nő. Így a TPU 2 esetében tapasztalható a legnagyobb, míg a TPU 4 esetében a legkisebb duzzadási fok (Q), mely összhangban van a keresztkötések számának növekedésével. Elmondható, hogy a térhálósűrűség értéke összefüggésben áll az alkalmazott PCL molekulatömegével és diizocianát típusával, mely azok eltérő molekuláris „rugalmasságával” magyarázható. Mechanikai tulajdonságok tekintetében megfigyelhető, hogy a térhálósító mennyiségének növelése, illetve a PCL molekulatömegének változtatása nem eredményez jelentős eltérést, de az összekötő és térhálósító diizocianát típusának változtatása már

szignifikáns változást eredményez. Legnagyobb szakítószilárdsági értékük (36 és 34 MPa) azoknak a mintáknak (rendre TPU 8, 11) van, amelyek 25 vagy 50 kg/mol molekulatömegű PCL-t, összekötő elemként MDI-t, térhálósítóként pedig HDI-t tartalmaznak. A PCL molekulatömege nincs jelentős hatással a szakítószilárdsági értékekre. A TPU 2, 7 és 10 esetében alkalmazott PCL molekulatömege rendre 10, 25 és 50 kg/mol, a jellemző szakítószilárdsági értékek rendre 23, 29 és 29 MPa. A poliuretánok morfológiai jellemzésére pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatokat végeztünk, mely felvételeken összetett struktúra látható, mely a fizikai és kémiai hálózatok jelenlétét jelzik. DSC vizsgálatok során azt elemeztük, hogy az allofanát kötés és a DA addukt, hogyan befolyásolja a PCL kristályosodását. Megállapítottuk az egyes minták kristályossági fokát, mely 45 és 68 % között adódott. Megfigyeltük, hogy legmagasabb olvadási hőmérséklete ($T_m = 61,9, 63,7$ és $64,8$ °C) azoknak a poliuretánoknak van, melyek összekötő elemként MDI-t, térhálósítóként pedig HDI-t tartalmaznak (rendre TPU 5, 8, 11). A termikus tulajdonságok jellemzésére DMA vizsgálatot végeztünk. A tárolási modulusz-hőmérséklet görbéken 60 °C környékén éles csökkenés figyelhető meg valamennyi minta esetében, mely az olvadó kristályos PCL fázisnak köszönhető. Az ezt követő „rugalmas” plató megjelenéséből következtetni lehet az alakemlékező tulajdonság meglétére. A görbék lefutása alapján feltételezhetően a TPU 7 rendelkezik a legkedvezőbb programozási lehetőségekkel, mely számszerűsítésére alakemlékező vizsgálatot végeztünk. A TPU 7 esetében két „rugalmas” plató (90 és 110 °C, valamint 120 és 140 °C között) kialakulása is megfigyelhető. Az első a fizikai és kémiai térhálóknak, míg a második a DA addukt jelenlétének (rDA) tulajdonítható. Az alakmemória tesztek alapján elmondható, hogy a TPU 7 esetében 80 °C-on, 80 %-os megnyújtás mellett 100 %-os alakrögzítés (R_f), és 80 %-os visszaalakulási érték (R_r) érhető el.

A DA adduktot tartalmazó epoxi-poliuretán (EP-PU) kotérhálók előállítását két eltérő szintézismódszerrel valósítottuk meg. Az egyik módszer esetében a PCL vagy PCD alapú izocianát végű prepolimerhez DA adduktot és DGEBA oligomert adtunk. A reakció eredményeként DA adduktot tartalmazó epoxi-poliuretán kotérhálóhoz jutottunk (EP-PU 1 - 9). Az egyes összetételek térhálósítását különböző arányban hozzáadott jeffaminnal (JA) végeztük (EP-PU 10-15). Az EP-PU 1 - 15 előállítása során változtattuk a PCD/PCL ($M_n = 2, 10, 25$ és 50 kg/mol) molekulatömegét, a DA addukt, DGEBA, valamint a térhálósításra alkalmazott JA arányát. Ezzel szemben a másik szintézismódszer során a furán-végű prepolimerhez furán-végű FA_DGEBA oligomert adtunk, melyeket a DA addukt kialakítása érdekében biszmaleimiddel (BMI) kapcsoltunk össze (EP-PU 16 - 24). Az EP-PU 16 - 24 kotérhálók szintézise során változtattuk a PCL molekulatömegét ($M_n = 10$ és 50 kg/mol) és az FA_DGEBA oligomer arányát. Az EP-PU minták mechanikai tulajdonságait szakítóvizsgálattal jellemeztük. A vizsgálati eredmények alapján megállapítottuk, hogy a PCD-lal készített EP-PU-k rendelkeznek a legkisebb E-modulusz értékkel (EP-PU 2 és 6). Megfigyeltük, hogy a PCL molekulatömegének változtatása jelentősen befolyásolja az EP-PU 1 - 15 minták E-modulusz értékeit. A legnagyobb E-modulusz értékkel az EP-PU 4 és 5 rendelkeznek, melyek felépítésében 25 és 50 kg/mol molekulatömegű PCL vesz részt. A térhálósított EP-PU minták kotérhálói nagyobb E-moduluszt és szakítószilárdságot tesznek lehetővé, mint a nem térhálósított minták (EP-PU 7 és 13; EP-PU 4 és 11). A második szintetikus megközelítéssel előállított EP-PU mintákról elmondható, hogy nagyobb E-modulusz értékkel, de kisebb megnyúlással rendelkeznek, mint az első szintetikus megközelítéssel előállítottak. IR spektroszkópia segítségével igazoltuk a DA addukt jelenlétét (EP-PU 4, 1798 cm^{-1}). DSC vizsgálatokat végeztünk a kotérhálók termikus viselkedésének vizsgálatára. A PCD-t

tartalmazó összetételek üvegesedési hőmérséklete -55 és -40 °C között, olvadási hőmérséklete 20 °C körül alakul. A PCL olvadási hőmérséklete 60 °C körül adódik. Megfigyeltük, hogy az epoxi-tartalom növekedésével a kristályossági fok csökken (EP-PU 2 és 6), mely azzal magyarázható, hogy a térhálósítás csökkenti a PCL szegmensek flexibilitását (EP-PU 3 és 10; EP-PU 7 és 13; EP-PU 4 és 11). A DSC vizsgálatok során kapott hőmérséklet-hőáram görbéken $110 - 145$ °C hőmérsékleten csúcs jelenik meg, mely a rDA reakció eredménye. A DMA vizsgálatok segítségével meghatároztuk az egyes mintákra jellemző térhálósűrűséget és tárolási modulusz értéket. A DMA görbék alapján elmondható, hogy az EP-PU 2 és 6 tárolási modulusz értékeiben kb. 20 °C körül jelentős csökkenés tapasztalható, mely a kis mennyiségű kristályos fázisnak tulajdonítható. A nagyobb kristályossági fokú (EP-PU 3 és 13) minták esetében ez a csökkenés csak a kristályos PCL fázis olvadáspontja után figyelhető meg. Az EP-PU 2 mintának van a leghosszabb platója, melyből következtetni lehetett a jó alakmemória programozás lehetőségére. A DMA vizsgálatok alapján elvégeztük az egyes EP-PU minták alakemlékező vizsgálatát. Az EP-PU 3, 10 és 13 esetében az alakrögzítési értékek (R_f) közel 100 %-osak voltak, 60 °C-on, 30 %-os megnyúlás alkalmazása mellett. A legjobb visszaalakulás értéke ($R_r = 85$ %) a térhálós szerkezetű EP-PU 13 mintának van.

6. Summary

During our research, linear and crosslinked shape-memory polyurethanes and epoxy-polyurethane conetworks were produced and investigated. In order to obtain a shape-memory property, Diels-Alder (DA) adduct was incorporated into the polymer chains as a reversible coupling element.

In the synthesis of linear polyurethanes, poly(ϵ -caprolactone) (PCL) with various molecular weight as soft segment, the Diels-Alder adduct (by reacting bismaleimide (BMI) and furfurylamine (FA)) and different types of diisocyanate (MDI, HDI, TDI) were used as hard segment. The molecular weight of polyol (PCL) ($M_n = 10, 25, 50$ kg/mol) and the type of coupling diisocyanate were changed. Successful attachment of each component was supported by size exclusion chromatography (SEC), total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR) and magnetic nuclear resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$). The number- and weight average molecular weight and the polydispersity of the starting materials and the individual compositions were determined using size exclusion chromatography. The results show that the number of PCL plug-in units decreases by increasing the molecular weight of PCL. The polydispersity changed between 1.5 and 2.0. The presence of high molecular weight PCL ($M_n = 10, 25$ and 50 kg/mol) did not allow a direct confirmation of the DA adduct incorporation, therefore, this was proved by a model compound. For the synthesis of the model compound N-methoxycarbonyl-furfurylamine was reacted with bismaleimide (BMI) in dry toluene. Comparing the signals of the proton spectra of the starting materials and the resulting compound, it is clear that the compound formed contains only the adduct, especially as exo isomer. As a result, the protons belonging to the adduct were identified in the $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PU 1 polyurethane. Based on the IR spectra, it was

found that the DA conversion can be improved by thermal treatment. The mechanical properties were examined by tensile measurements and Shore A hardness tests. The Shore A hardness of linear PUs show high values (81-96). Tensile tests indicate that the mechanical properties of MDI or HDI-containing samples outperform the characteristics of TDI-containing polyurethanes, irrespective of the PCL molecular weight. The stiff molecular structure of MDI proved to be beneficial for the mechanical properties of PUs containing PCL of 10 kg/mol, while the more flexible HDI worked well with polyurethanes containing 50 kg/mol PCL. It can be concluded that MDI-containing polyurethanes (PUs 2, 5, 8) have the most favorable mechanical properties. Among these samples, PUs 2 and 5 ($\epsilon_R = 778 \%$, $\sigma_R = 19 \text{ MPa}$; $\epsilon_R = 695 \%$, $\sigma_R = 15 \text{ MPa}$, respectively) were outstanding, with PCL of 10 and 25 kg/mol molecular weight, as the soft segment. The thermomechanical properties of linear polyurethanes were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA). During the study of the crystallization of PCL (DSC), it was found that each sample had a degree of crystallinity between 41 and 68 %. It can be stated that the degree of crystallinity of PCL is related to the type of diisocyanate used and the molecular weight of PCL. Thermal stability and shape memory properties of each PUs were analyzed by DMA. Storage modulus of PUs 1, 2, 5 and 6 as a function of temperature show a rubbery-like plateau above the melting temperature ($T_m = 60 \text{ }^\circ\text{C}$) of PCL for PUs 1, 2, 5 and 6. The presence of this plateau is an excellent tool for shape memory programming. The shape memory behavior was quantified in tensile loading using DMA device. PUs 2 and 5 sample had similar shape fixity (R_f) value for both samples, which was nearly 100 % and the recovery values (R_r) were 43 and 56 % respectively, after deformation at 80 $^\circ\text{C}$ for 80 % strain. The difference between the

samples is probably due to the effect of the molecular weight of PCL on the degree of crystallinity.

During the production of crosslinked polyurethanes, the coupling and the crosslinking diisocyanate type (MDI, HDI) and its amount, and the molecular weight of polyol (PCL, $M_n = 10, 25, 50$ kg/mol) were changed. In order to increase the crosslink density and shape memory performances, DA was used as a reversible coupling element. Structural analysis of the polyurethanes produced was carried out using IR spectroscopy, which demonstrated the complete transformation of the NCO groups and the presence of the DA adduct. The crosslinking was verified by swelling experiments. The gel content varied between 12.5 and 89.5 % depending on the composition of the polyurethanes (TPU 1 - 12), while the crosslink density (v_e) was between 10^{-3} és 10^{-6} mol/cm³. It was found that the crosslink density in the case of TPU 2-4 was increased with the larger quantities of crosslinking diisocyanate. Thus TPU 2 has the highest, while TPU 4 has the lowest degree of swelling (Q), which is correlated with the increase in the number of crosslinks. It can be stated that the value of crosslink density is related to the molecular weight of PCL and the type of diisocyanate used, which can be explained by their different molecular "elasticity". For mechanical properties, it was observed that increasing the amount of curing agent and changing the molecular weight of PCL does not result in significant deviations, but the altering in the type of coupling and crosslinking diisocyanate already results in a significant change. The highest tensile strengths (36 és 34 MPa) are for those compositions (TPUs 8, 11) that contain PCLs of 25 or 50 kg/mol molecular weight, MDI as coupling element and HDI as crosslinker. The molecular weight of PCLs had no significant effect on tensile strength values. The PCL molecular weights of TPUs 2, 7 and 10 are 10, 25 and 50 kg/mol, and the typical tensile strengths are 23, 29 and 29 MPa respectively. For the

morphological characterization of polyurethanes, scanning electron microscopy (SEM) experiments were carried out, which revealed a complex structure indicating the presence of physical and chemical networks. It was also investigated how the allophanate network and the DA adduct influence the crystallization of PCL. The degree of crystallinity for each composition was determined, which ranged from 45 to 68 %. Furthermore, it was observed that those polyurethanes that contain MDI as coupling agent and HDI as crosslinkers (TPUs 5, 8, 11, respectively) has the highest melting temperature ($T_m = 61.9, 63.7$ and 64.8 °C). To characterize the thermal properties, DMA examinations were carried out. The storage modulus-temperature curves show a sharp decrease around 60 °C in all samples due to the melting point of PCL. The presence of this plateau provided an excellent tool for shape-memory programming. Based on the curves, it was assumed that the TPU 7 had the most favorable programming possibilities. To quantify that, shape memory investigations were carried out. For the TPU 7 there are two rubbery-like plateaus between 90 and 110 °C, and between 120 and 140 °C. The first is for the physical and chemical nets, while the second is due to the presence of the DA adduct (rDA). Based on the shape memory tests obtained for TPU 7 sample, the shape fixity (R_f) value was 100 % and the recovery value (R_r) was 80 %, at 80 °C with 80 % elongation.

The production of epoxy-polyurethane (EP-PU) co-networks containing DA adduct was performed by two different synthesis methods. In the first method a DA adduct and a DGEBA oligomer were added to the PCL or PCD-based isocyanate ended prepolymers. As a result, epoxy-polyurethane co-networks containing the DA adduct were obtained (EP-PU 1 - 9). Additional crosslinking was carried out with different amount of jeffamine (JA) (EP-PU 10 - 15). During the production of EP-PU 1 - 15, the molecular weight of PCD/PCL ($M_n = 2, 10, 25$ and 50 kg/mol), the DA adduct, DGEBA, and the

crosslinked JA ratio were varied. In the other syntheses method, an FA_DGEBA oligomer with a furan end was coupled with bismaleimide (BMI) (EP-PU 16 - 24) to form DA adduct. During the synthesis of EP-PU 16 - 24 co-networks, the molecular weight of PCL ($M_n = 10$ and 50 kg/mol) and the FA_DGEBA oligomer ratio was changed. The mechanical properties of EP-PU samples were characterized by tensile tests. It was found that the EP-PU prepared with PCD have the smallest E-modulus (EP-PU 2 and 6). It was also observed that the molecular weight of PCL influences the E-modulus values of EP - PU 1-15 samples. EP-PU 4 and 5 have the highest E-modulus value, with a PCL of 25 and 50 kg/mol molecular weight. EP-PU samples produced by the second synthetic approach resulted in higher E-modulus, but a lower elongation than those produced by the first synthetic approach. IR spectroscopy was used to confirm the presence of the DA adduct (EP-PU 4, 1798 cm^{-1}). DSC analyses were performed to investigate the thermal conductivity of the co-networks. It was found that by increasing the epoxy content the degree of crystallinity decreases (EP-PU 2 and 6), which is due to the fact that crosslinking reduces the flexibility of PCL segments (EP-PU 3 and 10; EP-PU 7 and 13; EP-PU 4 and 11). The temperature-heat flow curves obtained by the DSC analyses show a peak at $110 - 145\text{ }^{\circ}\text{C}$, which is the result of the rDA reaction. The DMA analysis was used to determine the crosslink density and storage modulus for each sample. The DMA curves reveal that the storage modulus of EP-PU 2 and 6 around $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ decreases due to the small amount of crystalline phase. In the case of higher crystallinity (EP-PU 3 and 13), this decrease can only be observed after the melting point of the crystalline PCL phase. The EP-PU 2 has the most significant plateau suggesting a good shape memory programming. Shape memory analysis were carried out for each EP-PU sample after the DMA analysis. For EP-PU 3, 10 and 13 the shape fixity values (R_f) were

nearly 100 % at 60 °C with 30 % elongation. The best recovery value ($R_r = 85\%$) belongs to the EP-PU 13.

Irodalomjegyzék

1. W.M. Huang, B. Yang, Y. Q. Fu, *Polyurethane Shape Memory Polymers*, CRC Press, Boca Raton, FL., **2012**.
2. S. Fakirov, *Biodegradable Polyesters*, J. Karger-Kocsis, S. Siengchin, Chapter: 6. *Shape Memory Systems with Biodegradable Polyesters*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, p.: 131-154., **2015**.
3. G. D. Soto, C. Meiorin, D. Actis, P. Mendoza Zélis, M.A. Mosiewicki, N.E. Marcovich, *Nanocomposites with shape memory behavior based on a segmented polyurethane and magnetic nanostructures*, Polymer Testing, **2018** (65) p.: 360-368.
4. M. L. Auad, T. Richardson, M. Hicks, M. A. Mosiewicki, M. I. Aranguren, N. E. Marcovich, *Shape memory segmented polyurethanes: dependence of behavior on nanocellulose addition and testing conditions*, Polymer International, **2012** (61) p.: 321-327.
5. M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, Second Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group LLC, USA, **2013**.
6. Farkas F., *Poliuretánok*, KémSzám Bt., Budapest, **2004**.
7. S. Thomas, J. Datta, J. T. Haponiuk, A. Reghunadhan, *Polyurethane Polymers, Blends and Interpenetrating Polymer Networks*, S. Thomas, A. Reghunadhan, Chapter 1. *Polyurethanes: Structure, Properties, Synthesis, Characterization, and Applications*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, p.: 1-16, **2017**.
8. Mark F. Sonnenschein, *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA, **2015**.

9. S. Fakirov, *Biodegradable Polyesters*, C. Zhang, Chapter: 1. *Biodegradable Polyesters: Synthesis, Properties, Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, p.:1-24, **2015**.
10. J. Leng, H. Lu, Y. Liu, W. M. Huang, S. Du, *Shape-Memory Polymers-A Class of Novel Smart Materials*, MRS Bulletin, **2009** (34) p.: 848-855.
11. A. A. Nazeer, M. Madkour, *Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review*, Journal of Molecular Liquids, **2018** (253) p.: 11-22.
12. M. V. Gandhi, B. S. Thompson, *Smart materials and structures*, Chapman & Hall, London, **1992**.
13. J. Hu, Y. Zhu, H. Huang, J. Lu, *Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications*, Progress in Polymer Science, **2012** (37) p.: 1720-1763.
14. I. Bellin, S. Kelch, R. Langer, A. Lendlein, *Polymeric triple-shape materials*, PNAS, **2006** (103) p.: 18043–18047.
15. A. Lendlein, S. Kelch, *Shape-Memory Polymers*, Angewandte Chemie International Edition, **2002** (41) p.: 2034-2057
16. T. Xie, *Recent advances in polymer shape memory*, Polymer, **2011** (52) p.: 4985-5000.
17. C. Liu, H. Qin, P. T. Mather, *Review of progress in shape-memory polymers*, Journal of Materials Chemistry, **2007** (17) p.: 1543-1558.
18. John A. Hiltz, *Shape Memory Polymers, Review*, Defence R&D Canada, Technical Memorandum, DRDC Atlantic TM, **2002** (127)
19. M. Behl, A. Lendlein, *Shape-memory polymers, A review*, Materials Today, **2007** (10) p.: 20-28.
20. H. Meng, G. Li, *A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites*, Polymer, **2013** (54) p.: 2199-2221.

21. M. Behl, MY. Razzaq, A. Lendlein, *Multifunctional shape-memory polymers*, *Advanced Materials*, **2010** (22) p.: 3388-3410.
22. G.D. Soto, C. Meiorin, D. Actis, P. Mendoza Zélis, M.A. Mosiewicki, N.E. Marcovich, *Nanocomposites with shape memory behavior based on a segmented polyurethane and magnetic nanostructures*, *Polymer Testing*, **2018** (65) p.: 360-368.
23. Czifrák K., Verner E., Karger-Kocsis J., Zsuga M., Kéki S., *Alakemlékező polimerek napjainkban*, *Műanyag és Gumi*, **2014** (51) p.: 115-120.
24. F. El Feninat, G. Laroche, M. Fiset, D.Mantovani, *Shape Memory Materials for Biomedical Applications, A review*, *Advanced Engineering Materials*, **2002** (4) p.: 91-104.
25. T. Duerig, A. Pelton, D. Stöckel, *An overview of nitinol medical applications*, *Materials Science and Engineering*, **1999** (A273-275) p.: 149-160.
26. A. Lendlein, R. Langer, *Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications*, *Science*, **2002** (296) p.: 1673-1676.
27. G. Odian, *Principles of Polymerization*, 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA, **2004**.
28. A. Gandini, *The furan/maleimide Diels–Alder reaction: A versatile click–unclick tool in macromolecular synthesis*, *Progress in Polymer Science*, **2013** (38) p.:1-29.
29. A. Lendlein, H. Jiang, O. Jünger, R. Langer, *Light-induced shape-memory polymers*, *Nature*, **2005** (434) p.: 879-882.
30. T. Liu, T. Zhou, Y. Yao, F. Zhang, L. Liu, Y. Liu, J. Leng, *Stimulus methods of multi-functional shape memory polymer nanocomposites: A*

- review, *Composites: Part A, Applied Science and Manufacturing*, **2017** (100) p.: 20-30.
31. T. Pretsch, *Durability of a polymer with triple-shape properties*, *Polymer Degradation and Stability*, **2010** (95) p.: 2515-2524.
 32. J. Zhou, Q. Li, S. A. Turner, V. S. Ashby, S. S. Sheiko, *Isothermal programming of triple shape memory*, *Polymer*, **2015** (72) p.: 464-470.
 33. J. Du, D. Liu, Z. Zhang, X. Yao, D. Wan, H. Pu, Z. Lu, *Dual-responsive triple-shape memory polyolefin elastomer/stearic acid composite*, *Polymer*, **2017** (126) p.: 206-210.
 34. Bruckner Gy., *Szerves kémia II., 2. kötet, Izociklusos vegyületek, II. Aliciklusos vegyületek*, Tankönyvkiadó, Budapest, **1981**.
 35. W. Zhou, H. Zhang, F. Chen, *Modified lignin: Preparation and use in reversible gel via Diels-Alder reaction*, *International Journal of Biological Macromolecules, Part A*, **2018** (107) p.: 790-795.
 36. J. Bai, Z. Shi, J. Yin, *Revisiting the pristine carbon nanotubes as dienophile: A promising crosslinking agent to build the inorganic-organic network for polybutadiene based on dynamic crosslinked mode*, *Polymer*, **2016** (98) p.: 229-236.
 37. H-L. Wei, K. Yao, Z. Yang, H-J. Chu, J. Zhu, C-C. Ma, Z-X. Zhao, *Preparation of thermosensitive hydrogels by means of tandem physical and chemical crosslinking*, *Macromolecular Research*, **2011** (19), p.: 294-299.
 38. P. Buono, A. Duval, L. Averous, Y. Habibi, *Thermally healable and remendable lignin-based materials through Diels–Alder click polymerization*, *Polymer*, **2017** (133) p.: 78-88.
 39. V. Gaina, O. Ursache, C. Gaina, E. Buruiana, *Novel Thermally-Reversible Epoxy-Urethane Networks, Designed Monomers and Polymers*, **2012** (15) p.: 63-73.

40. A. R. Katritzky, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, A. Padwa, A. C. Flick, *Chapter 1, Intramolecular Diels-Alder Cycloaddition of Furans (IMDAF) for Natural Product Synthesis*, Elsevier Inc., MA, USA, **2013**.
41. Furka Á., *Szerves Kémia*, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt, Budapest, **1998**.
42. F. A. Care, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms, Chapter 10. Concerted Pericyclic Reactions*, Springer Science+Business Media LLC, NY, USA, p.: 833-872, **2007**.
43. P. Knochel, G. A. Molander, *Comprehensive Organic Synthesis (Second Edition)*, F. Csende, G. Stájer, F. Fülöp, *Chapter: 5.12 Retro Diels-Alder Reactions*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, p.: 518-594. **2014**.
44. A. Gandini, A. J. D. Silvestre, D. Coelho, *Reversible click chemistry at the service of macromolecular materials*, *Polymer Chemistry*, **2011** (2) p.: 1713–1719.
45. B. J. Adzima, H. A. Aguirre, C. J. Kloxin, T. F. Scott, C. N. Bowman, *Rheological and Chemical Analysis of Reverse Gelation in a Covalently Cross-Linked Diels-Alder Polymer Network*, *Macromolecules*, **2008** (41) p.: 9112-9117.
46. Y. S. Patel, H. S. Patel, *Thermoplastic-thermosetting merged polyimides via furan-maleimide Diels–Alder polymerization*, *Arabian Journal of Chemistry*, **2017** (10) p.: S1373-S1380.
47. W. Zhou, H. Zhang, F. Chen, *Modified lignin: Preparation and use in reversible gel via Diels-Alder reaction*, *International Journal of Biological Macromolecules, Part A*, **2018** (107) p.: 790-795.
48. L. M. Polgar, M. van Duin, A. A. Broekhuis, and F. Picchioni, *Use of Diels-Alder Chemistry for Thermoreversible Cross-Linking of Rubbers: The Next Step toward Recycling of Rubber Products?*, *Macromolecules*, **2015** (19) p.: 7096–7105.

49. P. Du, M. Wu, X. Liu, Z. Zheng, X. Wang, T. Joncheray, Y. Zhang, *Diels–Alder-Based Crosslinked Self-Healing Polyurethane/Urea from Polymeric Methylene Diphenyl Diisocyanate*, Journal of Applied Polymer Science, **2014** (131) an.: 40234.
50. L. M. Polgar, A. Kingma, M. Roelfs, M. van Essen, M. van Duin, F. Picchioni, *Kinetics of cross-linking and de-cross-linking of EPM rubber with thermoreversible Diels-Alder chemistry*, European Polymer Journal, **2017** (90) p.: 150-161.
51. Z. Karami, M. J. Zohuriaan-Mehr, A. Rostami, *Bio-based thermo-healable non-isocyanate polyurethane DA network in comparison with its epoxy counterpart*, Journal of CO₂ Utilization, **2017** (18) p.: 294-302.
52. J. R. Mcelhanon, E. M. Russick, D. R. Wheeler, D. A. Loy, J. H. Aubert, *Removable foams based on an epoxy resin incorporating reversible Diels–Alder adducts*, Journal of Applied Polymer Science, **2002** (85), p.: 1496-1502.
53. K. Prashantha, B.J. Rashmi, K. Vasanth, K. Pai, *Preparation and Characterization of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) and Castor Oil Based Uralkyds Interpenetrating Polymer Networks*, Polymers & Polymer Composites, **2015** (23) p.: 223-228.
54. H. R. Jeon, J. H. Park, M. Y. Shon, *Corrosion protection by epoxy coating containing multi-walled carbon nanotubes*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **2013** (19) p.: 849-853.
55. F-L. Jin, X. Li, S-J. Park, *Synthesis and application of epoxy resins: A review*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry **2015** (29) p.: 1-11.
56. A. Reghunadhan, J. Datta, N. Kalarikkal, S. Thomas, *Development of nanoscale morphology and role of viscoelastic phase separation on the*

- properties of epoxy/recycled polyurethane blends*, Polymer, **2017** (117) p.: 96-106.
57. X. Kuang, G. Liu, X. Dong, D. Wang, *Triple-shape memory epoxy based on Diels-Alder adduct molecular switch*, Polymer, **2016** (84) p.: 1-9.
 58. W. Sun, X. Yan, X. Zhu, *The synthetic kinetics and underwater acoustic absorption properties of novel epoxyurethanes and their blends with epoxy resin*, Polymer Bulletin, **2012** (69) p.: 621-633.
 59. X. Lv, Z. Huang, C. Huang, M. Shi, G. Gao, Q. Gao, *Damping properties and the morphology analysis of the polyurethane/epoxy continuous gradient IPN materials*, Composites, Part B, **2016** (88) p.: 139-149.
 60. B. M. Sundarama, R. B. Mendezb, M. L. Auadb, H. V. Tippu, *Quasi-static and dynamic mechanical behavior of transparent graft-interpenetrating polymer networks (graft-IPNs)*, Polymer Testing, **2018**. in press
 61. J. Huang, Y. Li, *Hydrophobic-hydrophilic interpenetrating polymer networks (IPNs) composed of hydrophobic polystyrene (PST) and hydrophilic polyacryldiethylenetriamine (PADETA) networks and their high efficient adsorption to salicylic acid*, Fluid Phase Equilibria, **2016** (427) p.: 384-389.
 62. J. James, G. V. Thomas, K. P. Pramoda, S. Thomas, *Transport behaviour of aromatic solvents through styrene butadiene rubber/poly [methyl methacrylate] (SBR/PMMA) interpenetrating polymer network (IPN) membranes*, Polymer, **2017** (116) p.: 76-88.
 63. G. K. Kline, Q. Zhang, J. R. Weidman, R. Guo, *PEO-rich semi-interpenetrating polymer network (s-IPN) membranes for CO₂ separation*, Journal of Membrane Science, **2017** (544) p.: 143-150.

64. J. Sethi, M. Illikainen, M. Sain, K. Oksman, *Polylactic acid/polyurethane blend reinforced with cellulose nanocrystals with semi-interpenetrating polymer network (S-IPN) structure*, European Polymer Journal, **2017** (86) p.: 188-199.
65. H. Zhang, X. Gao, K. Chen, H. Li, L. Peng, *Thermo-sensitive and swelling properties of cellouronic acid sodium/poly (acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) semi-IPN*, **2018** (181) p.: 450-459.
66. L. H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks: An Overview*, Advances in Chemistry, **1994** (239) p.: 3-38.
67. H. L. Frisch, K. C. Frisch, D. Klempner, *Glass transitions of topologically interpenetrating polymer networks*, Polymer Engineering and Science, **1974** (14) p.: 646-650.
68. F. Yilmaz, *Aspects of Polyurethanes*, A. Kausar, Chapter: 1. *Polyurethane/Epoxy Interpenetrating Polymer Network*, InTech, London, UK, **2017**.
69. M. Yu, S. Qi, J. Fu, M. Zhu, D. Chen, *Understanding the reinforcing behaviors of polyaniline-modified carbonyl iron particles in magnetorheological elastomer based on polyurethane/epoxy resin IPNs matrix*, Composites Science and Technology, **2017** (139) p.: 36-46.
70. Y. Liu, X. Zhang, C. Song, Y. Zhang, Y. Fang, B. Yang, X. Wang, *An effective surface modification of carbon fiber for improving the interfacial adhesion of polypropylene composites*, Materials & Design, **2015** (88) p.: 810-819.
71. S. Xia, Y. Liu, F. Pei, L. Zhang, Q. Gao, W. Zou, J. Peng, S. Cao, *Identical steady tribological performance of graphene-oxide-strengthened polyurethane/epoxy interpenetrating polymer networks derived from graphene nanosheet*, Polymer, **2015** (64) p.: 62-68.

72. Y. Imai, H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo, *Thermally Reversible IPN Organic-Inorganic Polymer Hybrids Utilizing the Diels-Alder Reaction*, *Macromolecules*, **2000** (33) p.: 4343-4346.
73. X. Liu, P. Du, L. Liu, Z. Zheng, X. Wang, T. Joncheray, Y. Zhang, *Kinetic study of Diels–Alder reaction involving in maleimide-furan compounds and linear polyurethane*, *Polymer Bulletin*, **2013** (70) p.: 2319-2335.
74. G. Zhang, Q. Zhao, L. Yang, W. Zou, X. Xi, T. Xie, *Exploring Dynamic Equilibrium of Diels–Alder Reaction for Solid State Plasticity in Remoldable Shape Memory Polymer Network*, *ACS Macro Letters*, **2016** (5) p.: 805-808.
75. K. Czifrak, J. Karger-Kocsis, L. Daroczi, M. Zsuga, S. Keki, *Poly(ϵ -caprolactone) and pluronic diol-containing segmented polyurethanes for shape memory performance*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2014** (215) p.: 1896-1907.
76. S. Kelch, S. Steuer, M. A. Schmidt, A. Lendlein, *Shape-memory polymer networks from oligo[(epsilon-hydroxycaproate)-co-glycolate] dimethacrylates and butyl acrylate with adjustable hydrolytic degradation rate*, *Biomacromolecules*, **2007** (8) p.: 1018-1027.
77. V. Sekkar, S. Gopalakrishnan, A. K. Devi, *Studies on allophanate-urethane networks based on hydroxyl terminated polybutadiene: effect of isocyanate type on the network characteristics*, *European Polymer Journal*, **2003** (39) p.: 1281-1290.
78. S. R. Jain, V. Sekkar, N. Krishnamurthy, *Mechanical and swelling properties of HTPB- based copolyurethane networks*, *Journal of Applied Polymer Science*, **1993** (48) p.: 1515-1523.

79. M. Castro, J. Lu, S. Bruzard, B. Kunar, J.-F. Feller, *Carbon nanotubes /poly(ϵ -caprolactone) composite vapour sensors*, Carbon, **2009** (47) p.: 1930-1942.
80. L. A. Acquarulo, C. J. O'Neil, A. S. Nilajkar, *Lubricious Compounds for biomedical applications using hydrophilic polymers*, Patent Application Publication, **2007**, Pub. No.: US 2007/0287800 A1, United States.
81. Szakács H., Dr. Varga Cs., Nagy R., *Polimerek mérés technikája*, Pannon Egyetem, p.: 6-8., **2012**.
82. S. Jiang, X. Ji, L. An, B. Jiang, *Crystallization behavior of PCL in hybrid confined environmen*, Polymer, **2001** (42) p.: 3901–3907.
83. V. Crescenzi, G. Manzini, G. Calzolari, C. Borri, *Thermodynamics of fusion of poly- β -propiolactone and poly- ϵ -caprolactone. comparative analysis of the melting of aliphatic polylactone and polyester chains*, European Polymer Journal, **1972** (8) p.: 449-463.
84. I. Giannakopoulos, A. C. Taylor, *A modelling study of the visco-elastic behaviour of polyester-based coil coatings*, Progress in Organic Coatings, **2013** (76) p.: 1556-1566.
85. Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J., *A polimertechnika alapjai, 3.2. fejezet, Kristályos és amorf hőre lágyuló polimerek elasztomer és duromer poimerek dinamikus mechnaikai analízise és feldolgozástechnikája közti kapcsolat*, Educatio Kht., Budapest, Hungary, **2007**.
86. V. V. Krongauz, *Diffusion in polymers dependence on crosslink density*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2010** (102) p.: 435-445.
87. V. V. Krongauz, *Crosslink density dependence of polymer degradation kinetics: Photocrosslinked acrylates*, Thermochimica Acta, **2010** (503-504) p.: 70-84.
88. Ž. Štirn, A. Ručigaj, M. Krajnc, *Characterization and kinetic study of Diels-Alder reaction: Detailed study on N-phenylmaleimide and furan*

- based benzoxazine with potential self-healing application*, eXPRESS Polymer Letters **2016** (10) p.: 537-547.
89. Z-Y. Ren, H-P. Wu, J-M. Ma, D-Z. Ma, *FTIR studies on the model polyurethane hard segments based on a new waterborne chain extender dimethylol butanoic acid (DMBA)*, Chinese Journal of Polymer Science, **2004** (22) p.: 225–230.
 90. K. Adachi, A. K. Achimuthu, Y. Chujo, *Synthesis of organic–inorganic polymer hybrids controlled by Diels–Alder reaction*, Macromolecules, **2004** (37) p.: 9793–9797.
 91. F. Li, J. Hou, W. Zhu, X. Zhang, M. Xu, X. Luo, D. Ma, B. K. Kim, *Crystallinity and morphology of segmented polyurethanes with different soft-segment length*, Journal of Applied Polymer Science, **1996** (62) p.: 631–638.
 92. E. D. Rodriguez, X. Luo, P. T. Mather, *Linear/network poly(ϵ -caprolactone) blends exhibiting shape memory assisted self-healing (SMASH)*, Applied Materials and Interfaces, **2011** (3) p.: 152-161.
 93. J. Karger-Kocsis, H. Mahmood, A. Pegoretti, *Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites*, Progress in Materials Science, **2015** (73) p.: 1-43.
 94. L. Rueda-Larraz, B. Fernandez d'Arlas, A. Tercjak, A. Ribes, I. Mondragon, A. Eceiza, *Synthesis and microstructure–mechanical property relationships of segmented polyurethanes based on a PCL–PTHF–PCL block copolymer as soft segment*, European Polymer Journal, **2009** (45) p.: 2096-2109
 95. D. Ratna, J. Karger-Kocsis, *Recent advances in shape memory polymers and composites: a review*, Journal of Materials Science, **2008** (43) p.: 254-269.

96. K. Gorna, S. Polowinski, S. Gogolewski, *Synthesis and characterization of biodegradable poly(epsilon-caprolactone urethane)s. I. Effect of the polyol molecular weight, catalyst, and chain extender on the molecular and physical characteristics*, Journal of Polymer Science, Part A Polymer Chemistry, **2002** (40) p.: 156-170.
97. Cs. Lakatos, K. Czifrák, R. Papp, J. Karger-Kocsis, M. Zsuga, S. Kéki, *Segmented linear shape memory polyurethanes with thermoreversible Diels-Alder coupling: Effects of polycaprolactone molecular weight and diisocyanate type*, Express Polymer Letters, **2016** (10) p.: 324-336.
98. J. Karger-Kocsis, S. Kéki, S., *Review of Progress in Shape Memory Epoxies and Their Composites*, Polymers, **2018** (10) p.: 34-38.
99. Cs. Lakatos, K. Czifrák, J. Karger-Kocsis, L. Daróczi, M. Zsuga, S. Kéki, *Shape memory crosslinked polyurethanes containing thermoreversible Diels-Alder couplings*, Journal of Applied Polymer Science, **2016** (133) an.: 44145.
100. C. Azra, C. J. G. Plummer, J. A. E. Manson, *Dynamic mechanical analysis for rapid assessment of the time-dependent recovery behavior of shape memory polymers*, Smart Materials and Structures, **2013** (22) an.: 075037
101. K. Yu, Q. Ge, H. J. Qi, *Reduced time as a unified parameter determining fixity and free recovery of shape memory polymers*, Natural Communications, **2014** (5) an.: 3066.
102. J. Chen, L. Liu, Y. Liu, J. Leng, *Thermoviscoelastic shape memory behavior for epoxy-shape memory polymer*, Smart Materials Structures, **2014** (23) an.: 055025.
103. A. Kuki, K. Czifrak, J. Karger-Kocsis, M. Zsuga, S. Keki, *An approach to predict the shape-memory behavior of amorphous polymers from*

- Dynamic Mechanical Analysis (DMA) data*, Mechanics of Time-Dependent Materials, **2015** (19) p.: 87-93.
- 104.Q. Ge, K. Yu, L. M. Dunn, H. J. Qi, Shape memory polymers: Mechanisms and constitutive models, International Journal of Aerospace and Lightweight Structures, **2013** (3) p.: 1-53.
- 105.K. Czifrák, Cs. Lakatos, J. Karger-Kocsis, L. Daróczy, M. Zsuga, S. Kéki, *One-Pot Synthesis and Characterization of Novel Shape-Memory Poly(ϵ -Caprolactone) Based Polyurethane-Epoxy Co-networks with Diels-Alder Couplings*, Polymers, **2018** (10) an.: 504.