



**POTENCIÁLISAN BIODEGRADÁBILIS, POLITEJSAV BÁZISÚ
POLIMEREK SZINTÉZISE ÉS VIZSGÁLATA**

**Synthesis and investigation of potentially biodegradable, polylactic acid
based polymers**

Doktori (Ph. D.) értekezés tézisei

Bodnár Ildikó

Témavezető:

Dr. Zsuga Miklós

egyetemi tanár

a kémia tudomány doktora

Debreceni Egyetem,
Alkalmazott Kémiai Tanszék

Debrecen, 2002.

I. Bevezetés és célkitűzések

A XXI. század alapvető környezetvédelmi problémáját jelentik a le nem bomló műanyagok, melyeket óriási mennyiségben állítanak elő a világon, hiszen olcsó árúak és könnyű kezelhetőségük miatt megkönnyítik életünket.

Napjaink polimer-kutatásainak egyik alapvető célja olyan új típusú polimerek előállítása, melyek környezetvédelmi szempontból megfelelnek korunk elvárásainak, azaz biológiailag lebonthatóak és szövetbarátak.

A politejsav (PLA), mint ezen elvárásoknak megfelelő anyag, már évtizedek óta a kutatások középpontjában áll, és reakcióinak vizsgálata a szakirodalomban alapvető fontosságú.

Az utóbbi évtized kutatásai alapján az uretán típusú vegyületek biodegradábilisát is igazolták, melyre maga az uretánkötés ad lehetőséget.

A Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszékén már évek óta foglalkoznak egyrészt politejsav, másrészt uretán típusú vegyületek előállításával. Ez adta az ötletet, hogy a politejsavat megfelelő reakciók segítségével uretánná alakítsuk, s így új típusú, kedvező tulajdonságú polimereket állítsunk elő.

A reakciók tanulmányozásakor magát a monomert is részletesen vizsgáltuk, azaz a D,L- illetve az L-tejsavat, és a monomer tejsav reakcióját diizocianáttal.

A kiindulási anyag, a politejsav önmagában polimerkémiai szempontból kemény anyag és a kiépítendő láncban mint kemény szegmens szerepel. Ezért elsődleges célunk e szegmens lágyítása volt úgy, hogy lineáris láncú polimereket kapjunk, melyektől elasztikus tulajdonságokat várhatunk. Legfeljebb ritka térháló engedhető meg, amikor közel elasztikus tulajdonságú termékek keletkeznek.

Láncnövelés céljából polietilén- és polipropilén-glikolok (PEG és PPG) használatát terveztük, melyek széles molekulatömeg-tartományban álltak rendelkezésünkre ($M=400-8000$ g/mol). Láncösszekötőként diizocianátok (difenilmetán-diizocianát (MDI) és toluilén-diizocianát (TDI)) alkalmazása uretán-típusú blokk kopolimerek előállítását teszi lehetővé. A fenti alapanyagok segítségével fóliaszerű anyagokat nyerhetünk.

Ehhez megpróbáltuk megtalálni az optimális reakciókörülményeket, melyek betartása mellett a tervezett polimerek előállíthatóak.

Értekezésemben az alapanyag előállításától kezdve, annak széleskörű vizsgálata mellett a politejsav diizocianátokkal történő reakcióját, valamint a fóliaszerű multiblokk-kopolimer tulajdonságait, a reakció körülményeit, a szerkezetvizsgálatot tárgyalom, s részletesen kitérek az új típusú, biológiailag lebontható kopolimerek mechanikai tulajdonságainak vizsgálataira is.

II. Alkalmazott berendezések, eszközök

A kísérleti munka során a modern preparatív szerves kémia makro- és félmikromódszereit alkalmaztuk. A mikrohullámú kísérletek során háztartási mikrohullámú sütőt használtunk.

A kapott polimerek átlagos molekulatömegének és molekulatömeg-eloszlásának meghatározására méretkiszorításos kromatográf (SEC) állt rendelkezésünkre, a termékek szerkezetének igazolására modern módszerek alkalmaztunk (NMR, IR, Fényszórás-fotometria, MALDI-TOF MS).

A mechanikai tulajdonságok meghatározására elsősorban húzóvizsgálatokat és keménységmérést végeztünk.

III. Új tudományos eredmények

1. D,L- illetve L-tejsavból, valamint a két monomer keverékéből kiindulva, termikus polikondenzációval, katalizátor alkalmazása nélkül viszonylag alacsony átlagos molekulatömegű oligomereket állítottunk elő.

Megállapítottuk, hogy az általunk vizsgált hőmérséklettartományban (100-220°C) alacsonyabb hőmérsékleten csak lineáris, magasabb hőmérsékleten gyűrűs oligomerek is keletkeznek.

A uretánképződési reakciók szempontjából az előállított $M_n=400-1500$ g/mol átlagos molekulatömegű oligotejsav termékek kedvezőnek bizonyultak. [3, 7]

2. A politejsav előállítására kidolgoztunk egy gyors, a szakirodalomban eddig nem alkalmazott módszert, melynek során mikrohullámú aktiválással váltottuk fel a termikus eljárást. A polikondenzáció során víz keletkezik, valamint kiindulási tejsav és annak oligomerjei is poláris természetűek, így a technika alkalmazásának elvi akadályja nem volt.

A termikusan és a mikrohullámmal előállított polimereket MALDI-TOF MS technikával vizsgáltuk és összehasonlítottuk a két eltérő módszerrel kapott termékeket.

Megállapítottuk, hogy a mikrohullámú aktiválás idejének növelésével a termékek átlagos molekulatömeg nőtt, 20 perc után a gyűrűs oligomerek jelenléte egyértelműen igazolható.

Kísérleteink alapján elmondhatjuk, hogy a mikrohullámú technikával hatékonyabban és gyorsabban nyerhető hasonló molekulatömegű ($M_n=400-1000$ g/mol) politejsav, még katalizátor alkalmazása nélkül is, mely anyagokat előnyösen alkalmaztuk uretánképződési reakcióinkban. [5]

3. A D,L-tejsav (LA) és a difenilmetán-diizocianát (MDI) reakciójában elsősorban lineáris kooligomerek keletkeznek, de egyidejűleg számos más reakció is végbe megy, melyeket vizsgálataink során sikerült feltérképezni. A reakcióidő, a mólarány és katalizátor változtatásával követtük a képződött kooligomerek szerkezetét, $^1\text{H-NMR}$ és $^{13}\text{C-NMR}$ spektroszkópiás módszer segítségével meghatároztuk az átlagos LA/MDI arányt. Az NMR spektrumok elemzéséből arra következtettünk, hogy a termék egy keverék, mely hasonló arányú kooligomerekből épül fel, de ezek mikrostruktúrája különbözik.

A mikrostruktúra megállapítására MALDI-TOF MS módszert alkalmaztunk. Vizsgálataink eredményeképpen megállapítottuk a LA-MDI reakció mechanizmusát. [4]

4. A biológiailag lebontható politejsavból (PLA) MDI-vel, illetve TDI-vel való reakcióval és a reakció körülményeinek optimalizálásával lineáris láncú polimereket állítottuk elő.

A reakcióparaméterek jelentősen befolyásolják a kapott termékek tulajdonságait és azok változtatásával a képződött polimerek tulajdonságai is változnak.

Az előállított polimerek sárgás-fehér porszerű anyagok, melyek számszerinti átlagos molekulatömege 20000-30000 g/mol (az alkalmazott diizocianáttól függően), olvadáspontjuk pedig 260-280°C.

Megállapítottuk, hogy a fenti anyagok nem mutatnak elasztikus tulajdonságokat, de aktív izocianátcsoportjaik vannak.

Az izocianátcsoportok mennyiségét reakció során alkalmazott diizocianát feleslege határozza meg, és ez lehetővé teszi további kémiai reakciók kivitelezését. [1, 2]

5. A PLA és TDI reakciójában nyert polimereket kémiai reakciókban alakítottuk tovább, hogy lágyabb, könnyebben kezelhető és széles körben alkalmazható anyagokat állítsunk elő.

A láncnövelésre és egyben lágyításra is polietilén- illetve polipropilén-glikolokat (PEG és PPG) használtunk, melyek széles molekulatömeg-tartományban (400-8000 g/mol) álltak rendelkezésünkre.

Optimáltuk a reakció körülményeit, igazoltuk a termékek szerkezetét (IR, NMR) és meghatároztuk a multiblokk-kopolimerek átlagos molekulatömegét és molekulatömeg-eloszlását (SEC). A számszerinti átlagos molekulatömeg: 40000-60000 g/mol.

Az anyagok mechanikai tulajdonságait is részletesen megvizsgáltuk és megállapítottuk, hogy a reakció körülményeinek, a poliolkok arányának és molekulatömegének változtatásával a kapott anyagok mechanikai tulajdonságai széles tartományban változtathatók. A lágy és rugalmas fóliáktól kezdve a kemény, merev fóliáig bármi előállítható. A szakítószilárdság értékek pedig felülmúlják az egyéb jól ismert, hasonló tulajdonságú műanyagok szakítószilárdság értékeit.

Az előállított multiblokk-kopolimereket szénszállal is erősítettük. Megállapítottuk, hogy a CF 48K jelzésű kezeletlen szénszál a kopolimerekkel erős kötést képez. Az így előállított kompozitok szakítószilárdság értékei felülmúlják a nem erősített multiblokk-kopolimerekét.

Az általunk szintetizált új típusú anyagok irodalmi analógiák alapján potenciálisan biodegradábilisak, a természetben lassú folyamatokban gombák és baktériumok segítségével lebomlanak. [2, 6]

IV. Az elért eredmények és azok várható gyakorlati jelentősége

Környezetvédelmi szempontból a biológiailag lebomló polimerek jelentősége egyre inkább fokozódik. Számos területen a fő cél – hulladékgazdálkodási szempontokból – biológiailag lebontható és biokompatibilis (nem testidegen) polimerek előállítása és ezen anyagok gyakorlati alkalmazásának bevezetése.

A politejsav alapú polimerek ebből a szempontból nagymértékben megfelelnek korunk elvárásainak és egyre több területen nyernek alkalmazást.

A PLA-TDI-PEG/PPG multiblokk-kopolimerek potenciálisan biodegradábilisak és a jövőben elsősorban mezőgazdasági és élelmiszeripari alkalmazásra tervezzük tesztelni ezen anyagokat, ahol várhatóan minden szempontból megfelelnek az új elvárásoknak.

VI. Tudományos közlemények / Scientific publications

1. Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények / Publications in the field of the dissertation

1. Borda J., **Bodnár I.**, Sipos L., Zsuga M.
Politejsav-uretán kopolimerek szintézise
Műanyag és Gumi, 36. évfolyam 8. (1999)
2. J. Borda, **I. Bodnár**, S. Kéki, L. Sipos, M. Zsuga
Optimum Conditions for the Synthesis of Linear Polylactic Acid- Based Urethanes
Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 38, 2925. (2000).
IF: 1,66
3. S. Kéki, **I. Bodnár**, J. Borda, Gy. Deák, M. Zsuga
Melt polycondensation of D,L-lactic acid : MALDI-TOF MS investigation of the ring-chain equilibrium
Journal of Physical Chemistry, Part B, 105, 2833. (2001)
IF: 3,265
4. S. Kéki, **I. Bodnár**, J. Borda, Gy. Deák, Gy. Batta, M. Zsuga
Matrix-assisted Laser Desorption-Ionization Mass Spectrometric study of oligomers formed from lactic acid and diphenylmethane diisocyanate
Macromolecules, 34, 7288. (2001)
IF: 3,53
5. S. Kéki, **I. Bodnár**, J. Borda, Gy. Deák, M. Zsuga
A fast microwave-mediated bulk polycondensation of D,L-lactic acid
Macromolecular Rapid Communication, 22, 1063. (2001)
IF: 2,26
6. Borda Jenő, **Bodnár Ildikó**, Kéki Sándor, Deák György, Zsuga Miklós
Politejsav alapú biodegradábilis polimerek előállítása
Studia Universitatis "Vasile Goldis", Arad 11, 15. (2001)
7. **Bodnár Ildikó**, Dr. Borda Jenő, Dr. Kéki Sándor, Dr. Deák György, Dr. Zsuga Miklós
Politejsav szintézis: A tejsav termikus és mikrohullámú aktiválással történő direkt polikondenzációja és a két módszer összehasonlítása
Műanyag és Gumi, közlésre elfogadva (2002)

IF(összes): 10,715

2. Az értekezés témájához kapcsolódó konferencia-részvételek / Lectures and posters in the field of the dissertation

1. **Bodnár I.**
Biodegradábilis uretánok szintézise
TDK házi konferencia, KLTE, Debrecen **1998.** április 23-24.
(előadás)
2. **Bodnár I.**
Biodegradábilis uretánok szintézise
XXIV. OTDK konferencia, Veszprém **1999.** április 7-9.
(előadás)
3. **Bodnár I.**
Politejsav-uretán kopolimerek előállításának optimalása
XXII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, **1999.** november 1-3.
(előadás)
4. **Bodnár I.**
Biológiai lebontható politejsav bázisú poliuretánok
Kolozsvári EMT vegyész konferencia, Kolozsvár, Románia,
1999. november 26-28.
(előadás)
5. **Bodnár I., Borda J., Zsuga M.**
Politejsav bázisú, uretán típusú multiblokk kopolimerek
MTA, Műanyag Munkabizottsági Ülés, BME, Budapest
2000. május 17.
(előadás)
6. **I. Bodnár, J. Borda, S. Kéki, Gy. Deák, M. Zsuga**
Synthesis and Properties of Poly lactide-Polyethylene Glycol Multiblock Polyurethanes
World of Polymer Congress, 38th Macromolecular IUPAC Symposium, Warsaw, Poland
July 9th-14th, **2000.**
(poszter)
7. **Kéki S., Bodnár I., Deák Gy., Borda J., Zsuga M.**
MALDI-TOF MS módszer alkalmazása a polimerkémiaiában
Bodor Géza Professzor Úr 70. Születésnapjára
Budapest, **2000.** szeptember 14.
(előadás)
8. **Kéki S., Bodnár I., Deák Gy., Borda J., Zsuga M.**
Tejsav-izocianát kopolimerek vizsgálata MALDI-TOF módszerrel
MTA Műanyag Munkabizottsági ülés,
Debrecen, DAB székház, **2000.** november 9.
(előadás)

9. J. Borda, **I. Bodnár**, Gy. Deák, S. Kéki, M. Zsuga, J. Beczner, J. Fehér, B. Haidekker, L. Száraz, B. Keszler
Polyurethane type biodegradable material based on polylactic acid
International Symposium on Food Packaging:
Ensuring the Safety and Quality of Foods
8-10 Nov. **2000** / Vienna, Austria
(poszter)
10. Kéki S., Deák Gy., **Bodnár I.**, Borda J., Zsuga M.
MALDI-TOF MS tömegspektroszkópia alkalmazása a szerves vegyületek szerkezetének meghatározására
Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, **2001.** április 24-26.
(előadás)
11. Borda J., **Bodnár I.**, Kéki S., Deák Gy., Zsuga M.
Politejsav alapú biodegradábilis polimerek előállítása
Aradi Akadémiai Napok, Arad, **2001.** május 18-19.
(előadás)
12. Szilágyi L., Kéki S., **Bodnár I.**, Borda J., Deák Gy., Zsuga M.
MALDI-TOF MS tömegspektroszkópia alkalmazása a szerves vegyületek és makromolekulák szerkezetfelderítésében
Aradi Akadémiai Napok, Arad, **2001.** május 18-19.
(előadás)
13. **Bodnár I.**, Borda J., Zsuga M.
Biodegradábilis PLA-TDI-PEG-PPG kopolimerek mechanikai tulajdonságainak vizsgálata
VII. Vegyészkonferencia
Félicsfürdő, Románia, **2001.** november 16-18.
(előadás)
14. Ráthy Istvánné, Borda J., **Bodnár I.**, Horváth R., Zsuga M.
Új típusú kompozitok előállítása
Mechanoplast 2002. XIII. Műanyagok műszaki alkalmazása és feldolgozás-
technológiája, Gyula, **2002.** május 12-14.
(előadás)
15. Borda Jenő, **Bodnár Ildikó**, Kéki Sándor, Deák György, Zsuga Miklós
Politejsav alapú polimer-család kifejlesztése
Mechanoplast 2002. XIII. Műanyagok műszaki alkalmazása és feldolgozás-
technológiája, Gyula, **2002.** május 12-14.
(előadás)
16. Ráthy Istvánné, Borda Jenő, **Bodnár Ildikó**, Hortváth Róbert, Zsuga Miklós
Erősített műanyagok előállítása és vizsgálata
1st International Symposium on "Future Aviation Technologies", Szolnok,
2002. április 12-14.
(előadás)

17. Kéki Sándor, Török János, **Bodnár Ildikó**, Borda Jenő, Deák György, Zsuga Miklós:
Szintetikus polimerek vizsgálata MALDI-TOF MS módszerrel
MTA Anyagtudományi és Technológiai Komplex Bizottságának Modern anyagtudomány: szerkezet, funkció, vizsgálati módszerek című ülése. Budapest, MTA, **2002.** május 10.
(előadás)

18. S. Kéki, **I. Bodnár**, J. Borda, J. Török, Gy. Deák, M. Zsuga:
MALDI MS characterization of biologically degradable polymers
MoDeSt **2002.** Second International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation, 30 June-4 July **2002**, Budapest, Hungary
(előadás)

19. Gy. Deák, S. Kéki, **I. Bodnár**, J. Borda, M. Zsuga:
A Fast Microwave-mediated Bulk Polycondensation of Lactic Acid
MoDeSt **2002.** Second International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation, 30 June-4 July 2002, Budapest, Hungary
(poszter)

20. S. Kéki, **I. Bodnár**, J. Borda, J. Török, Gy. Deák, M. Zsuga:
MALDI MS Characterization of Polar Synthetic Polymers
IUPAC WORLD POLYMER CONGRESS **2002:** 39th International Symposium on Macromolecules, July 7-12, 2002. Beijing, China
(előadás)

21. Gy. Deák, S. Kéki, **I. Bodnár**, J. Borda, M. Zsuga:
Polycondensation of Lactic Acid by Microwave Irradiation
IUPAC WORLD POLYMER CONGRESS **2002:** 39th International Symposium on Macromolecules, July 7-12, 2002. Beijing, China
(poszter)