

DIPLOMAMUNKA

Cseke Lajos
Vegyészmérnök MSC
II. évfolyam

Epoxidált napraforgóolaj alkalmazása poliuretánokban

Témavezető: Illyésné Dr. Czifrák Katalin Margit
egyetemi docens



Debreceni Egyetem
Természettudományi és Technológia Kar
Alkalmazott Kémiai Tanszék

2025

Tartalom

Diplomamunkában használt rövidítések	2
1.1 Témaválasztás indoklása	3
1.2.A munka célkitűzése.....	4
2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK	5
2.1. Poliuretánok bemutatása	5
2.2. Kémiai alapok a poliuretánok előállításához	5
2.4. Poli(tetrametilén-éter)glikol (PTMEG)	7
2.5. 1,6-Hexametilén-diizocianát (HDI).....	8
2.6.Poliolok.....	9
2.7. Polietién-glikol (PEG)	10
2.8. Poli(ε-kaprolaktondiol)(PCD)	10
2.9. Katalizátor: Ón(II)-oktoát	11
2.10. Napraforgóolaj.....	12
3. ALKALMAZOTT KÉMIAI MÓDSZEREK	14
3.1.Szükséges anyagok a poliuretán minták előállításához.....	14
3.2. Minták előállításának menete.....	15
3.3 Előállított minták tulajdonságainak vizsgálata	16
3.3.1 Sűrűségmérés	17
3.3.3. Húzóvizsgálat	23
3.3.4.Feszültségrelaxációs vizsgálat	29
3.3.5.Differenciális Páztázó Kalorimetria (DSC)	32
4. ÖSSZEFOGLALÁS	36
5.SUMMARY	38
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	40
IRODALOMJEGYZÉK	41

Diplomamunkában használt rövidítések

TPU: Hőre lágyuló poliuretán

T_g : Üvegesedési hőmérséklet

T_m : Olvadási hőmérséklet

DBTL: Dibutil-ón-dilaurát

$\text{Sn}(\text{Okt})_2$: Ón oktoát, ón(II) bisz etilhexanoát

MDI: Metilén-difenil-diizocianát

MDA: Metilén-difenil-diamin

PCL: Polikaprolakton

PCD: Poli(ϵ -kaprolaktondiól)

PEG: Polietilén-glikol

HDI: 1,6-Hexametilén-diizocianát

PTMEG: Poli(tetrametilén-éter)glikol

Bevezetés

1.1 Témaválasztás indoklása

A műanyagok mindennapjaink szerves részét képezik, a belőlük készített tárgyak, eszközök, csomagolások kényelmesebbé teszik a hétköznapi életet, megkönnyítik életünket.

A műanyagok szintetikus polimerek, melynek alkotóelemei hosszú láncokba rendeződnek. Az alkotóelemek minőségétől, a polimerláncok elágazásától és a mintázatok ismétlődésének mértékétől függően különböző minőségű, tulajdonságú műanyagokat vagyunk képesek előállítani. Kiindulási anyaguk lehet a természetben is megtalálható polimerek, mint a cellulóz, kőolaj, illetve egyéb szénszármazékok.¹

1864-ben, Alexander Parkes állított elő legelsőnek műanyagot, melyet parkezinnek nevezett el. Előállításához természetes anyagokat, cellulózt, alkoholt, illetve salétromsavat használt fel. A parkenzint továbbfejlesztve feltalálták a celluloidot, mellyel megkezdődött a műanyaggyártás forradalma.²

Jelenleg a műanyagipar egy 678,6 milliárd dolláros iparág és a jelen becslések szerint ennek értéke a jövőben elérheti a 980,9 milliárd dolláros értéket is. Ez egy 4,2 %-os trendnövekedésnek felel meg, mely annak tudható be, hogy a műanyagipar különböző húzóágazatai (autóipar, csomagolóipar illetve építőipar) is növekedést mutatnak. A legtöbb műanyagot a Csendes-óceán és Ázsia környékén állítják elő, ugyanis Kína és India növekvő lakossága maga után vonzza a nagyobb termékmennyiséget. Mindemellett Kína az egyik legjelentősebb elektromosautó gyártó nagyhatalom, míg Indiában egyre jobban terjed az e-kereskedelem. Ezek az iparágak nagy mennyiségű műanyagot igényelnek, mely biztos alapot ad a műanyagipar növekedésének.³

A műanyagok kedvező tulajdonságaik révén, mint a kiváló tartósság és a szabályozható mechanikai tulajdonság, mindennapjaink elengedhetetlen, szerves részévé váltak. Ugyanakkor hatalmas mennyiségben való gyártásuk, és a megfelelő hulladékkezelés hiánya, új problémák megjelenését eredményezte. A felhalmozódó szemét és az erőforrások ilyen nagymértékű felhasználása leterheli a környezetet, óriási ökológiai pusztítást vonva maga után.

A negatív hatások csökkentésének érdekében más, kevésbé környezetszennyező, illetve újra hasznosuló anyagokat is alkalmazhatunk. Ilyen megoldás a lebomló műanyagok alkalmazása.

A műanyagokat zöldíthetjük akár a gyártás optimalizálásával, például a keletkezett CO₂ mennyiségének csökkentésével és a technológia fejlesztésével.

Sajnálatos módon a gyakorlatban alkalmazott megoldások sem képesek kielégítően teljesíteni a környezeti károk csökkentését. A lebomló műanyagok a mikro műanyagok megjelenését eredményezte, illetve az újra hasznosításhoz rengeteg energia szükséges.⁴

Az egyik legjobb alternatívának a bioalapú műanyagok alkalmazása ígérkezik. 2020-ban 3,45 millió tonna bioplasztikot termeltek, és ez évi 38 %-os növekedést jelentett a 2003-as és 2007-es időszakhoz képest. Ilyen bioplasztik a polihidroxi-alkanát és a politejsav, melyek kiváló, ígéretes alternatív anyagok, illetve anaerob lebontásban alkalmazhatók, melyek hozzájárulnak a körforgásos gazdaság előre lendítéséhez.⁵

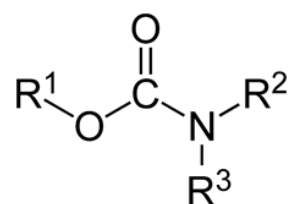
1.2.A munka célkitűzése

Diplomamunkám célja, hogy növényi alapú poliolt tartalmazó poliuretánokat állítsak elő epoxidált napraforgóolaj alkalmazásával. Továbbá célom volt ezen előállított polimerek mechanikai és termikus tulajdonságainak mérése, valamint a kapott eredmények összehasonlítása révén megtalálni azt a megfelelő összetételű polimert, mely megfelelő mechanikai tulajdonsággal rendelkezik esetleges hétköznapi felhasználás céljából.

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

2.1. Poliuretánok bemutatása

A poliuretánok megkönnyítették mindennapjainkat széleskörű felhasználhatóságukkal, mint házak szigetelőanyagaként, rugalmas habokként autóülésekben, mely hozzájárul a kényelem fenntartásához, cipőkben lábbettként, egyéb fafelületek védelmében felvitt réteggént, illetve csomagolási és ragasztóanyagként.⁶



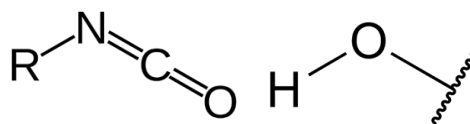
1. ábra: poliuretánokat összetartó karbamát kötés⁷

Az első poliuretánt 1937-ben Otto Bayer szintetizálta az I.G. Farben laboratóriumában. Kezdetben rugalmas habok, illetve rostok előállítására fókuszáltak. Az egyik legfontosabb családja a poliuretánoknak a hőre lágyuló poliuretánok (TPU), melyek kemény és lágy szegmensek váltakozásából állnak.

A különbség a kétféle szegmens között az üvegesedési hőmérséklet (T_g) és a különböző olvadáspont (T_m), melyektől nagyban függenek a poliuretán mechanikai tulajdonságai. Hőmérséklet változtatás hatására a termoreverzibilis térhálók felbomolhatnak, illetve újra rendeződhetnek. Melegítés hatására a lágy szegmensek megolvadnak, így a kemény szegmensek töltőanyagként viselkedve javítják az anyag oldószer ellenállóságát, illetve mechanikai tulajdonságait. A lágy szegmens alacsonyabb hőmérsékleten biztosítja az anyag rugalmasságát.⁸

2.2. Kémiai alapok a poliuretánok előállításához

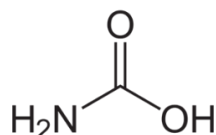
A poliuretánok általában izocianátok és polioloak reakciójával keletkeznek katalizátor vagy ultraibolyafény alkalmazásával. A reaktánsoknak több funkciócsoportot (izocianát illetve hidroxil csoport) kell tartalmazniuk (2. ábra).



2. ábra: Izocianát és hidroxil csoport⁹¹⁰

A térhálósodás mértéke függ a szegmensek hosszúságától, elágazásaitól. Puhább, rugalmasabb polimerek előállításához hosszú, kevésbé elágazó, míg merevebb polimerekhez rövidebb, több elágazású láncokat kell alkalmaznunk. Hosszú láncokat átlagos térhálósággal kombinálva habok előállításához alkalmas poliuretánokat kapunk.¹¹

Különböző kémiai összetételű poliuretánokat fejlesztettek ki az évek során, mint aromás vagy alifás diizocianát, poliészter illetve poliéter poliól, lineáris, illetve térhálós rendszerek. A rendszerek közös jellemzője, hogy az izocianát csoport ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) a kumulált kettőskötésnek köszönhetően, igen reaktív hidrogént tartalmazó vegyületekkel, (mint például amidok, alkoholok, víz, fenolok, stb.). Megfelelő reakció körülmények között addíció megy végbe, melynek végtermékei a karbaminsavak, uretánok, biuret, és egyéb összetett csoportok. Az addíció általában térhálós szerkezetet eredményez abban az esetben, ha a diizocianát reaktánsok funkcionalitása meghaladja a 2,0 értéket, azaz egy diizocianát molekulán lévő aktív csoportok száma több mint kettő. Ennek értelmében több kötést vagyunk képesek kialakítani a molekulán belül, így több dimenziós molekulaszervezet kialakulására is van lehetőség. A reakciót lehetőleg vízmentesen kell végezni, ugyanis instabil karbaminsav (3. ábra) keletkezik, mely szén-dioxid leválásával amint képez.



3. ábra: karbaminsav szerkezeti képlete¹²

A visszamaradt izocianáttal az aminok karbamid származékokat képeznek. Mindemellett a keletkező aminok más reakció arányokat képezve eltolják az optimális hidrogén/izocianát arányt, így nem a kívánt reakció megy végbe.¹³

A katalizátorok kiemelkedő szerepet töltenek be, ugyanis gyorsítják a reakciót, szabályozzák a gélképződést, illetve a gázképződési és a habosodási reakció szabályozásában is részt vesznek. Két fő típusú katalizátort különböztetünk meg: aminok és organometál katalizátorok.

Amin-katalizátorok

Ammóniából származtatott katalizátor, melyben a hidrogén atomokat alkil csoportok váltják fel. A molekulaszerkezettől, illetve bázikusságtól függ a katalitikus aktivitás. Habgyártásra elsősorban tercier aminokat alkalmazunk, ugyanis ezek serkentik a karbamidképződést, ezáltal CO₂ keletkezik.

Organometál-katalizátorok

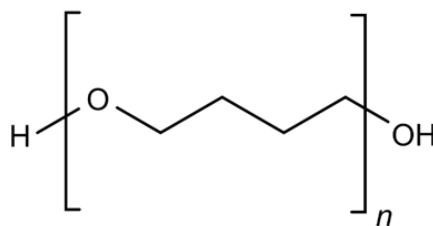
- Higany-katalizátorok: A fenil-higany-acetát, propionát, illetve a neodekanoát hatékonyan képesek uretánkötést kialakítani, viszont toxicitásuk miatt alkalmazásuk korlátozott.
- Ón-katalizátorok: Egyik legelterjedtebb katalizátor a dibutil-ón-dilaurát (DBTL). Ezek uretán képzésben magas aktivitással és szelektivitással rendelkeznek az uretán képződés irányába.
- Bizmut-és cink-katalizátorok: Alacsonyabb toxicitással rendelkeznek. A bizmut hasonló aktivitással rendelkezik, mint az ón katalizátorok, míg a cink magasabb hőmérsékleten is képes jó átható kötést biztosítani
- Egyéb fémkatalizátorok: Alumínium, titán, cirkónium komplexeket is alkalmazhatnak katalizátorként, viszont alacsonyabb aktivitásuk és adagolásigényük miatt kevésbé elterjedtek.¹⁴

2.4. Poli(tetrametilén-éter)glikol (PTMEG)

A Poli(tetrametilén-éter)glikol (PTMEG) egy fehér viaszos szilárd anyag, mely szobahőmérsékleten megolvad, és ennek következtében szintelen, tiszta folyadékká válik.

Jól oldódik alkoholokban, észterekben, aromás és klórozott szénhidrogénekben, illetve ketonokban, viszont alifás szénhidrogénekben és vízben nem. Higroszkópos tulajdonsággal rendelkezik, mely következtében 2 % vizet képes felvenni molekulatömege függvényében.¹⁵

A PTMEG (4. ábra) alacsony üvegesedési hőmérséklete miatt ($T_g = -22,9\text{ °C}$) nagyobb flexibilitással rendelkezik, mint a PCL (polikaprolakton) alapú szegmensek. Mikro-fázisszeparációs tulajdonságát, ezáltal kristályosodását elősegíti a PTMEG lineáris szerkezete, illetve alacsony szabad térfogata.¹⁶



4. ábra: PTMEG szerkezeti képlete¹⁷

Rugalmas tulajdonsága révén ideális elasztomerek¹⁸, illetve nagy vegyi ellenállású öntött anyagok előállítására¹⁹, orvosi implantátumoként²⁰, illetve ragasztóként²¹ is alkalmazzák.

2.5. 1,6-Hexametilén-diizocianát (HDI)

Az 1,6-hexametilén-diizocianátot poliuretánok előállítására intermediereként alkalmazzák.

Fő jellemzője, hogy vízben nem oldódik, színtelen, átlátszó folyadékként van jelen. Forráspontja körülbelül 220-223 °C közé lehet tenni, olvadáspontja -11 °C. Aromás, illetve poláris oldószerekben jól oldható. Sűrűsége 1,05 g/cm³.

A molekula két végén elhelyezkedő izocianát csoport (-N=C=O) aktív hidrogénnel rendelkező vegyülettel erősen reakcióképes. (pl.: víz) Vízrel való reakciója során karbonsav keletkezik, mely instabilitása miatt elbomlik, ezáltal CO₂ illetve amin keletkezését idézi elő. A hidrolizált HDI urea vagy oligourea típusú polimerré alakulhat, mely dimer illetve trimer formákban is megjelenhet. Viszont ezek a polimerek vízben oldhatóak, ellenben a kiindulási HDI-vel szemben.²²

A hexametilén-diizocianát előállítása (5. ábra) 185 °C-on történik hexametilén-diamin foszgénezésével monoklórbenzol oldatban.²³ 97 %-os konverzió érhető el ezzel az előállítási módszerrel. Mindemellett COCl₂ katalizátort alkalmaznak 40 bar nyomás mellett.



5. ábra: Az 1,6-hexametilén-diizocianát szintézise²³

Az alifás izocianátok nagyobb stabilitással rendelkeznek, mint aromás társaik, így UV szembeni ellenállósága is jobb. Felhasználása leginkább lakkok, filmek előállítására összpontosul, ugyanis ezen termékek nagy stabilitást igényelnek.

Laboratóriumi kísérletek során kisebb emlősökön tesztelték a hexametilén-diizocianát toxicitását, és kimutatták, hogy belégzés esetén okozhat zihálást, légúti irritációt, illetve nagyobb koncentráció esetén halált. Kisebb koncentráció esetén (5-72 ppm) tüdőödéma, gyulladás, illetve légzési nehézségek léptek fel. Tüdőirritáció mellett, hosszabb expozíció esetén felléphetnek bőrirritáció-illetve szemirritáció, allergiás tünetek. Nem dokumentálták máj-illetve vesekárosító hatásait. Egészségre gyakorolt káros hatásai miatt az Amerikai Egyesült Államokban az Occupational Safety and Health Administration (OSA) illetve a National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) a HDI munkahelyi ártalmak csökkentésének érdekében ajánlásokat dolgozott ki. Ennek értelmében HDI-vel csak jól szellőzött helyen, légzőkészüléket alkalmazva lehet dolgozni.²⁴

2.6.Poliolok

A poliolok több hidroxil csoportot (-OH) tartalmazó vegyületek, melyek polárosak, és hidrogénkötést is képesek kialakítani. A polihidroxi-alkoholok a poliolok kémiai csoportjába tartoznak, melyek jelentősek a poliuretángyártásban.²⁵

Lágy, illetve kemény szegmensből épülnek fel a poliuretánok, melynek lágyszegmenseit a poliolok alkotják, elasztomer jellegű mátrixként biztosítják a rugalmasságát illetve hidegállóságát az anyagnak. Ezt a tulajdonságát a poliuretán annak köszönheti, hogy a lágy szegmensek (poliolok) a fázis-szeparáció következtében önálló fázist képeznek.²⁶

A poliuretán gyártásához felhasznált poliol általában poliészter- vagy poliéter oligomerek (melyeknek molekulatömege 200-2000 g/mol), esetleg kis molekulájú vegyületek, mint például glikolok, glicerinek. Poliuretánok tulajdonságai nagymértékben függenek az alkalmazott polioltól, illetve alkalmazott katalizátoroktól, habosítószerektől, gyorsító-illetve térhálósító szerektől, töltőanyagoktól, stabilizátoroktól, stb.²⁷

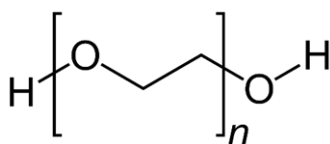
Jelenlegi technológiával szinte lehetetlen 100 %-ban bioalapú poliuretánhabokat előállítani. Viszont nagy mennyiségű bioalapú szén hozzáadható, mellyel elősegíthetjük a fenntarthatóbb gyártását ezeknek az anyagoknak. A bio-poliolokat általában növényi olajokból állítják elő, mindemellett lehetőség van egyéb megújuló forrásból is előállítani, mint például a papírhulladékból kisajtolt tall olajból is szintetizálható. Alkalmazása azonban visszaszorult a petrokémiai termékek túlkínálata miatt.²⁸

A bio-poliolok tulajdonságaiban hasonlóak a természetes olajhoz, színe világossárga vagy zöld, esetleg színtelen.²⁸

Léteznek olyan bio-poliolok, melyek elsődleges hidroxil csoportot tartalmaznak, melyek segítik az elegyedést, ezzel csökkentve a katalizátor illékonyságát, így növelve hatékonyságukat. Mindemellett az alapanyagként alkalmazott növények termesztésével CO₂-t kötünk meg, ezáltal fenntarthatóbbá téve az alapanyaggyártást.²⁸

2.7. Polietién-glikol (PEG)

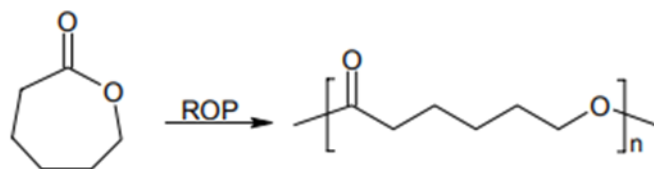
A PEG (6. ábra) etilén-oxid egységekből felépülő szintetikus polimer, mely széles körben alkalmazható sokoldalú illetve alkalmazkodó tulajdonságának köszönhetően. Molekulatömege széles tartományban mozog, akár 200 g/mol-tól 35 000 g/mol-ig (vagy a fölé) is terjedhet. Halmazállapota függ a molekulatömegtől, alacsonyabb molekulatömeg esetén folyadék illetve viszkózus oldat is lehet, míg nagyobb molekulatömegűek szilárdak, viaszszerű állagúak. Mindemellett magas a vízzoldhatósága, hidrofilitása, így alkalmazható oldószerként illetve vivőanyagként. Nem mérgező, nem immunogén, illetve biokompatibilis, ezért alkalmazható gyógyszeriparban, élelmiszeriparban illetve kozmetikumokban. Viszkózus anyagként gyógyszeriparban oldószerként, illetve segédanyagként alkalmazzák, míg szilárd halmazállapotában kötőanyagként, illetve gyógyszerhordozóként. Hidratáló hatását a szépségiparban használják.²⁹



6. ábra: PEG szerkezeti képlete³⁰

2.8. Poli(ε-kaprolaktondiol)(PCD)

A poli(ε-kaprolaktondiol) (PCD) előállítása az ε-kaprolakton monomer az alacsony molekulatömegű diol iniciátor reagáltatásával történik, mely egy gyűrűnyitós polimerizáció (7. ábra). A reakció során nukleofil iniciátor segítségével az ε-kaprolakton gyűrűje felnyílik, ezáltal polimerláncok képződnek, melynek molekulatömege, illetve hidroxil száma az iniciátor mennyiségével illetve a reakció paramétereivel szabályozható.³¹



7. ábra: PCD gyűrűnyitós reakciója³¹

Vizsgálatokkal kimutatták, hogy a PCD $M_n < 2,0$ kg/mol esetén axiális kristályokként, míg magasabb értékek esetén gömbölyű kristályokként kristályosodik. Alacsony üvegesedési hőmérséklettel ($T_g = -60$ °C) és olvadásponttal ($T_m = 50-70$ °C) rendelkezik. Ennek következtében ez egy képlékeny polimer, melyet adalékanyagként alkalmaznak, hogy javítsák az anyag ütésállóságát, illetve alakíthatóságát. Végso tulajdonságai nagymértékben függenek a hőkezelési előzményektől, illetve az adott polimer molekuláris jellemzőitől, ugyanis ezek a paraméterek megváltoztatják a kristályosodási folyamatot. A kristályosodási folyamat több tulajdonságot befolyásol, mint a magképződés, növekedési, illetve kristályosodási sebesség, illetve lamelláris vastagság. Ezen tulajdonságok ismeretében kifejleszthetünk olyan polimereket, melyeknek specifikus tulajdonságai a mi igényünket kielégíti.³³

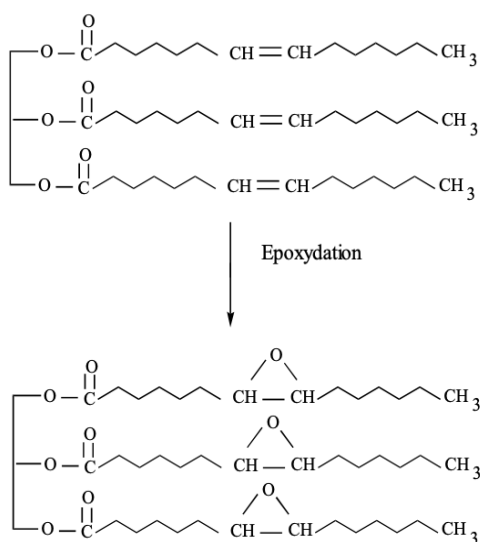
A PCD-ből előállított poliuretánok ellenállóbbak UV-fénnyel szemben, valamint jobb kopásállósággal, illetve szakítószilárdsággal rendelkeznek, mint a poliéterből előállított poliuretánok.³² Mindemellett a PCD biokompatibilis, így előszeretettel alkalmazzák gyógyszerkészítményekben.³³

2.9. Katalizátor: Ón(II)-oktoát

Katalizátorként az ón(II)-oktoátot (más néven ón(II)-2-etilhexanoát) alkalmaztam a kísérletek során. Széles körben alkalmazzák ezt a szerves ónvegyületet (7. ábra) a polimerkémia területén, például poliuretánok előállítása során.

A katalizátor 2^+ oxidációs állapotban lévő ón elősegíti a polimerizációt, ugyanis a reagensek könnyen tudnak koordinálódni az ón(II) ionnal, ezzel megkönnyítve az uretánlancok kialakulását. Szerepe a finomhangolás, mely által nem csak a reakciósebességet gyorsítja, hanem a polimer láncszerkezetét is befolyásolja, mellyel közvetlenül szabályozza a polimer láncnövekedését, illetve keresztkötésének sűrűségét. Ezzel hatással van egyéb kémiai tulajdonságokra. Legfőbbképpen a merev poliuretánhabok, bevonatok, elasztomerek, illetve ragasztók gyártásánál alkalmazzák, mely folyamatokban jelentősen felgyorsítja a térhálósodás folyamatát, mellyel a gyártási időt tudjuk optimalizálni.

Telítetlen zsírsavait oxirángyűrűvé alakítják epoxidációs reakción keresztül (8. ábra). Az epoxidációs reakció növényi olajokon (így napraforgóolajokon is) leggyakrabban peroxo-ecetsavval vagy vagy peroxo-hangyasavval történik az iparban. Ez az eljárás nagy hozamú, körülbelül 70-90 %-os hatékonysággal megy végbe, melynek átalakulása nagyban függ a reakciókörülményektől (hőmérséklet, idő, reagens arányok). A kísérleteim során jégecetet illetve hidrogénperoxidot alkalmaztam az epoxidációs folyamatokhoz.³⁸



8. ábra: Epoxidált napraforgóolaj³⁶

Gyűrűfelnyitási reakciója az epoxidált napraforgóolajnak erős sav jelenlétében megy végbe nukleofilekkel (például víz vagy alkohol). A sav segíti a gyűrűfelnyitási reakciót, így elősegítve a hidroxil csoportok kialakulását. A reakció során fémorganikus katalizátorok alkalmazására is sor kerül. A folyamat során hidroxilált olajszármazékok képződése történik, melyek alkalmazhatóak poliuretángyártáshoz.^{39,40}

3. ALKALMAZOTT KÉMIAI MÓDSZEREK

3.1. Szükséges anyagok a poliuretán minták előállításához

- **Diizocianát:**
 - *1,6-hexametilén diizocianát (HDI)*
 - $\rho = 1,04 \text{ g/cm}^3$
 - $M_n = 168 \text{ g/mol}$
 - Gyártó: Sigma-Aldrich
- **Katalizátor:**
 - *(ón(II)-oktanoát, Sn(Okt)₂)*
 - 95 %-os tisztaságú
 - $M_n = 405,12 \text{ g/mol}$
 - $\rho = 1,251 \text{ g/cm}^3 (25^\circ \text{ C})$
 - gyártó: Sigma-Aldrich
 - *jégecet*
 - $M_n = 60,05 \text{ g/mol}$
 - $\rho = 1,04 \text{ g/cm}^3 (25^\circ \text{ C})$
 - gyártó: Sigma-Aldrich
- **Oldószerek:**
 - *99,9 %-os tisztaságú toluol*
 - $M_n = 92,14 \text{ g/mol}$
 - $\rho = 0,867 \text{ g/cm}^3 (20^\circ \text{ C})$
 - gyártó: VWR Chemicals
 - *desztillát víz*
- *Poli(ϵ -kaprolakton)diol (PCD)*
 - $M_n = 2000 \text{ g/mol}$
 - gyártó: Sigma-Aldrich
- **Térhálósítószer:**
 - *epoxidált (részben hidroxilált) napraforgóolaj*
- **Oxigénhordozó epoxidáláshoz:**
 - *hidrogén-peroxid*
 - 30 %-os:
 - $M_n = 34,01 \text{ g/mol}$

- $\rho = 1,11 \text{ g/cm}^3$ (20° C)
 - gyártó: Sigma-Aldrich
- *Poli(tetrametilén-éter)glikol (PTMEG)*
 - $M_n = 2000 \text{ g/mol}$
- *Poli(etilén-glikol)*
 - $M_n = 200, 600 \text{ és } 2000 \text{ g/mol}$
- *Hexán:*
 - 96 %
 - Molar Chemicals Kft

3.2. Minták előállításának menete

1. Epoxidáció

A reakció során *jégecet*et, illetve *hidrogén-peroxidot* alkalmaztam. Táramérlegben bemértem 10 g olajat, illetve 25 ml jegecetet egy gömblombikba. Fülke alatt egy mágneses fűthető keverővel kevertettem az elegyet 65 °C-on. A hidrogén-peroxidot fokozatosan (1 órán keresztül) fecskendőn keresztül adagoltam, egyenletes ütemben. Ezt követően az elegyet 5 órán keresztül 65 °C-on melegítettem. A reakció végbemenetelét követően levettem a reakcióelegyet a mágneses keverőről, és hagytam, hogy szobahőmérsékletűre lehűlni. Azt tapasztaltam, hogy az olaj egy színtelen folyadék lett.

2. Extrahálás

A szobahőmérsékletűre lehűlt elegyemet hexán és desztillált víz segítségével extraháltam több lépésben. Első lépésben hexánban oldottam, majd desztillált vízzel elegyítettem a kapott reakcióterméket, többszöri levegőztetés mellett. Mivel a hexán sűrűsége kisebb, mint a vízé, (relatív sűrűsége a vízhez képest=0,7)⁴¹ így a szükséges szerves fázis felül helyezkedett el szétválást követően. A vizes fázis leválasztását követően magnézium-szulfátot adtam a szerves fázishoz, hogy az esetlegesen visszamaradt vizet megkössem. Ezt követően szűrőpapír segítségével leszűrtem és csökkentett nyomáson lepároltam a hexánt. 7,5 g színtelen epoxidált (EPO) olajat kaptam termékként, mely az epoxid funkciók mellett hiroxil csoportokat is tartalmaz.

3. Poliuretánok előállítása

1. Táblázat: Az előállított poliuretán minták összetétele

Minta	Reakcióelegy összetétele	Tömeg (g)	Mólarány
742	PTMEG / PEG(200) / HDI	4 / 0,8 / 1,93	1 / 2 / 6
743	PTMEG / PEG(600) / HDI	4 / 0,8 / 1,1	1 / 0,65 / 3,3
744	PTMEG / PEG(2000) / HDI	4 / 0,8 / 0,8	1 / 0,2 / 2,4
745	PTMEG / PCD(2000) / HDI	4 / 0,8 / 0,8	1 / 0,2 / 2,4
747	PTMEG / PEG(200) / EPO(1000) / HDI	4 / 0,8 / 1 / 2,3	1 / 2 / 0,5 / 7
748	PTMEG / PEG(600) / EPO(1000) / HDI	4 / 0,8 / 1 / 1,45	1 / 0,65 / 0,5 / 4,3
770	PTMEG / PEG(2000) / EPO(1000) / HDI	4 / 0,8 / 1 / 1,15	1 / 0,2 / 0,5 / 3,4
771	PTMEG / PCD(2000) / EPO(1000) / HDI	4 / 0,8 / 1 / 1,15	1 / 0,2 / 0,5 / 3,4

Fülke alatt 80 °C-on kevertettem 2 órán keresztül az 1.-es Táblázatban megadott mennyiségeket tartalmazó reakcióelegyeket. A reakcióelegyhez 5 csepp katalizátort csepegtettem. A 2 óra leteltét követően teflon serpenyőbe öntöttem az elegyet, és megvártam, hogy az oldószer elpárologjon. A kiszáradást követően valamennyi esetben rugalmas filmeket kaptam.

3.3 Előállított minták tulajdonságainak vizsgálata

Ahogy fejlődött a polimertechnológia, úgy vált szükségessé a vizsgálati módszerek fejlesztése is. Ilyen fejlődésen ment keresztül a szakítógép is, mely szakító szilárdságon felül képes mérni rugalmassági modulust, feszültség-elmozdulás arányt is képes meghatározni, akár változó környezeti feltételek mellett is. Ezeken tulajdonságok ismerete elengedhetetlen a különböző gyártási folyamatok optimalizálása, illetve termékismeret végett.⁴²

Diplomamunkám során az előállított poliuretán mintákon az alábbi vizsgálatokat végeztem el: sűrűségmérés, oldószerben (toluol) való duzzasztás, húzó-, és feszültségrelaxációs mérés és differenciális pásztázó kalorimetriás vizsgálat.

3.3.1 Sűrűségmérés⁴³

Fogalmak:

Abszolút sűrűség: egységnyi térfogatra vetített tömegmennyiség. A képletből adódóan, úgy kapjuk meg a sűrűséget, hogy a tömeget elosztjuk a térfogata.

$$\rho = \frac{m}{V},$$

ρ =sűrűség; $[\rho]=\text{kg/m}^3$

m =minta tömege; $[m]=\text{kg}$

V =minta térfogata; $[V]=\text{m}^3$

Az abszolút sűrűségek egymáshoz viszonyított aránya az relatív sűrűség. Folyadékoknál viszonyítási alapnak általában 4 °C-os, 1 atm. nyomású vizet alkalmaznak.

$$d = \frac{\rho(1)}{\rho(2)}$$

Mivel a térfogat hőmérsékletfüggő, így sűrűségméréskor figyelembe kell venni a sűrűségmérés közben mért hőmérsékletet.

Mérési módszer:

A sűrűségmérést piknométer, illetve analitikai mérleg segítségével végeztem. Immerziós folyadékként vizet alkalmaztam. A mérés lényege, hogy a szilárd test által kiszorított vízmennyiség súlyából állapítjuk meg a test sűrűségét azáltal, hogy mérlegen lemérjük az anyagunkat, illetve a kiszorított víz súlyából tudunk következtetni a mintánk térfogatára. Fontos, hogy az immerziós folyadék semmilyen kölcsönhatásba ne lépjen az anyaggal. Négyjegyű analitikai mérleget alkalmaztam a tömegmérésre, sűrűségmérésre piknométert. A piknométer egy csiszolatos dugóval és egy hőmérő foglalattal rendelkező, bemetszett, hasas üvegedény. Nem minden piknométer rendelkezik csiszolatos foglalattal, viszont praktikusabb, ugyanis a víz hőmérsékletét ismernünk kell a sűrűségmérés folyamán.

Szükséges anyagok és eszközök:

- 25 ml-es piknométer hőmérővel

- analitikai mérleg
- desztillált víz
- feldarabolt polimerminta
- üvegbot
- főzőpohár
- fecskendő
- aceton

Mérés menete

1. Analitikai mérlegen lemértem a száraz, üres, hőmérővel ellátott piknométer tömegét. Ezt feljegyeztem m_1 -nek
2. Belehelyeztem az összevágott mintám, és így is lemértem az együttes tömeget. (m_2)
3. A piknométert ezt követően feltöltöttem desztillált vízzel. Fontos, hogy buborékmentes legyen, így a mintáról lekapartam üvegbottal a buborékokat. Ezt követően a piknométert jelre állítottam, úgy, hogy a felesleges vizet fecskendővel kiszívtam. Ezt követően lemértem a tömegét. (m_3)
4. A mintát eltávolítottam a piknométerből, és ezt követően feltöltöttem vízzel, buborékmentesen, jelig. Lemértem így is a tömegét. (m_4)

- m_1 = üres, száraz, hőmérővel ellátott piknométer tömege (g)
- m_2 = piknométer + minta tömege (g)
- m_3 = piknométer + minta + desztillált víz tömege (g)
- m_4 = piknométer + desztillált víz tömege (g)
- A minta tömege: $m = m_2 - m_1$
- A minta által kiszorított folyadék tömege: $m_f = m_4 - m_1 - m_3 + m_2$
- A minta sűrűsége: $\rho = \frac{m}{m_f} \rho_{\text{víz}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$

Minden mérésnél leolvastam, illetve lejegyeztem a hőmérsékletet, és a desztilláltvíznek az adott hőmérséklethez tartozó sűrűségével számoltam.

*Eredmények***2. Táblázat:** Sűrűségmérés eredményei

Minta	Reakcióelegy összetétele	Tömeg (g)	Mólarány	Sűrűség (g/cm³)	T_{desztillált víz} (°C)*
742	PTMEG / PEG(200) / HDI	4 / 0,8 / 1,93	1 / 2 / 6	1,1191	23
743	PTMEG / PEG(600) / HDI	4 / 0,8 / 1,1	1 / 0,65 / 3,3	1,0481	23
744	PTMEG / PEG(2000) / HDI	4 / 0,8 / 0,8	1 / 0,2 / 2,4	1,047	23
745	PTMEG / PCD(2000) / HDI	4 / 0,8 / 0,8	1 / 0,2 / 2,4	0,9763	23
747	PTMEG / PEG(200) / EPO(1000) / HDI	4 / 0,8 / 1 / 2,3	1 / 2 / 0,5 / 7	0,9763	26
748	PTMEG / PEG(600) / EPO(1000) / HDI	4 / 0,8 / 1 / 1,45	1 / 0,65 / 0,5 / 4,3	1,1296	26
770	PTMEG / PEG(2000) / EPO(1000) / HDI	4 / 0,8 / 1 / 1,15	1 / 0,2 / 0,5 / 3,4	1,0216	27
771	PTMEG / PCD(2000) / EPO(1000) / HDI	4 / 0,8 / 1 / 1,15	1 / 0,2 / 0,5 / 3,4	1,1670	27

Kiértékelés

A mérés eredményeit a 2. Táblázatban foglaltam össze, melyek értékei 0,9763 és 1,1296 g/cm³ értékek közé estek. A mérések során a kivágott minták többsége lesüllyedt a piknométer aljára, ebből kifolyólag sűrűségük nagyobb a víz sűrűségénél. Abban az esetben, mikor a mintához nem adtunk napraforgó olajat, a sűrűség a PEG illetve PCD molekulatömegével fordítottarányosan változott. Az epoxidált olajjal elkészített mintákban ilyen összefüggést nem tapasztaltam. A mért sűrűségek 0,9763 illetve 1,296 g/cm³ között változnak.

3.3.2. Térhálósodás vizsgálata duzzasztással⁴⁴

Mindennapjainkhoz elengedhetetlen a térhálós polimerek alkalmazása. Ezen polimerek szerkezeti anyagok szerepét töltik be a járműgyártásban.

A térhálósűrűség a két térhálópont közötti molekulalánc átlagos molekulatömegének reciproka. Ez nagyban befolyásolja polimer tulajdonságait. A térhálósűrűséggel fordítottan arányos az átlagos molekulatömeg, ugyanis minél rövidebb a térhálókat összekötő szakaszok, annál kisebb a molekulatömeg.

$$\sigma = \rho RT \frac{1}{A(0)} \frac{1}{M(c)} \left(\varepsilon - \frac{1}{\varepsilon^2} \right)$$

- σ : térhálósűrűség
- ρ : polimer láncsűrűség
- R : egyetemes gázállandó
- T : abszolút hőmérséklet
- A_0 : eredeti keresztmetszet (általában adott)
- M_c : keresztkötések közötti átlagos molekulatömeg
- ε : nyúlási arány (stretch ratio)

A duzzasztással végzett térhálósodás vizsgálata érzékeny a minta, illetve az oldószer kémiai összetételére. A térhálós polimerek a jó oldószert felveszik, megduzzadnak, míg a nem térhálós vegyületek beleoldódnak.

A térhálóság és az egyensúlyi duzzadás közötti *Flory-Rehner* egyenlet:

$$-\ln [1 - V(2) * V(2) + \gamma V(2)^2] = \left(\frac{V(1)}{V(2)(f)M(c)} \right) \left(1 - \frac{2M(c)}{M} \right) \left(\frac{V(1)}{V(2)(f)M(c)} \right) (V(2) * \frac{1}{3} - \frac{V(2)}{2})$$

V_1 =oldószer

V_2 =duzzadt térhálós minta térfogata

$V_2(f)$ =polimer fajtérfogata

γ =Huggings oldhatósági paraméter

M =molekulatömeg térhálósítás előtt

M_c =a két térhálópont közötti molekulaszakasz móltömege

Mérés menete

- 1 cm² területű darabok kivágása és analitikai mérlegen tömegének lemérése (m_1)
- csiszolatos gömblombikba behelyezése
- minták felöntése 10 cm³ toluollal, labor hőmérsékletmérése
- 24 óra elteltével toluol eltávolítása, szűrőpapírral a felület áttörése, tömegük feljegyzése (m_2)
- minta tömegállandóságig való szárítása, tömegének lemérése (m_3)

3. Táblázat: A minták tömegei a duzzasztás során

Minta száma	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)
742	0,0643	0,1002	0,062
743	0,755	0,1453	0,0739
744	0,705	0,164	0,0714
745	0,0492	0,1342	0,0482
747	0,0359	0,0569	0,0307
748	0,0499	0,1148	0,0379
770	0,0528	0,1064	0,0487
771	0,0762	0,1513	0,0671

m₁: a kivágott minta tömege (g)

m₂: 24 óra elteltével a duzzadt minta tömege (g)

m₃: kiszáradt minta tömege (g)

Számítások során alkalmazott képletek:

Géltartalom: (%)

$$G = \frac{m_3}{m_1} * 100$$

A polimer és a toluol között fellépő kölcsönhatási paraméter: (-)

$$X = \frac{(\rho_2 - \rho_1)^2 * V_{ms}}{R * T}$$

ahol:

- ρ_1 : az oldószer Hildebrand oldhatósági paramétere (18,2 MPa^{1/2})
- ρ_2 : a polimer Hildebrand oldhatósági paramétere (20,5 MPa^{1/2})
- V_{ms} : az oldószer moláris térfogata (106,13 cm³/mol)
- R: egyetemes gázállandó (8,314 J/mol*K)
- T: abszolút hőmérséklet (302,15 K)

Duzzasztási fok: (-)

$$Q = 1 + \frac{\rho_{osz}}{\rho_p} * \left(\frac{m_2}{m_3} - 1 \right)$$

A polimer térfogata: (cm³)

$$V_p = \frac{m_1}{\rho_p}$$

Az oldószer térfogata: (cm³)

$$V_s = \frac{m_2 - m_1}{\rho_{osz}}$$

A duzzadt állapotban lévő polimer térfogata: (cm³)

$$V_1 = \frac{V_p}{V_s + V_p}$$

Térhálósűrűség a Flory-Rehner egyenlet segítségével: (mol/cm³)

$$v_e = \frac{-[\ln(1-v_1)^{V_1+X*V_1^2}]}{Vm_s*\left(\frac{1}{V_1^{\frac{1}{3}}}-\frac{V_1}{2}\right)}$$

4. Táblázat: A minták kapott paraméterei a duzzasztás során (Q: duzzasztási fok, G: géltartalom, v_e: térhálósűrűség)

Minta száma	Q	G (%)	v _e (mol/cm ³)	Minta összetétele	Mólarány
742	1,0055	96,4230	0,0037	PTMEG / PEG(200) / HDI	1 / 2 / 6
743	1,0856	97,8800	0,0020	PTMEG / PEG(600) / HDI	1 / 0,65 / 3,3
744	1,1110	101,277	0,0012	PTMEG / PEG(2000) / HDI	1 / 0,2 / 2,4
745	1,0158	97,9674	0,0009	PTMEG / PCD(2000) / HDI	1 / 0,2 / 2,4
747	1,0086	85,5153	0,0041	PTMEG / PEG(200) / EPO(1000) / HDI	1 / 2 / 0,5 / 7
748	1,0232	75,9519	0,0011	PTMEG / PEG(600) / EPO(1000) / HDI	1 / 0,65 / 0,5 / 4,3
770	1,0111	92,2348	0,0018	PTMEG / PEG(2000) / EPO(1000) / HDI	1 / 0,2 / 0,5 / 3,4
771	1,0123	88,0577	0,0016	PTMEG / PCD(2000) / EPO(1000) / HDI	1 / 0,2 / 0,5 / 3,4

Eredmények kiértékelése:

A fenti 4. Táblázatban foglaltam össze az a géltartalom mérés, térhálósűrűség mérés, illetve duzzadási fok vizsgálatainak eredményeit, illetve a mintához tartozó függvény a mellékletben elérhető. Térhálósító anyagként epoxidált olajat alkalmaztam.

A duzzasztási fokkal a polimer azon tulajdonságát vizsgáltuk, hogy mennyire képes oldószert magába szívni az adott polimer, és ezáltal a duzzadás mértékét képesek vagyunk kifejezni.⁴⁵

A gél százalékos méréssel a keresztkötöttség fokát tudjuk kifejezni, azaz a molekulák milyen arányban alkotnak 3D-s hálózatot. Megmutatja, hogy az oldást követően hányad része marad vissza a mintából.

A térhálósűrűséggel a polimeranyagokban kialakuló keresztkötések, illetve elágazások sűrűségét fejezik ki. Kifejezi, hogy a polimer molekulán belül, egységnyi térfogatban mennyi keresztkötés található meg.

A duzzasztási fok és a hozzáadott epoxidált olaj között nem fedeztem fel összefüggést, egyértelmű arányosságot nem lehetett felfedezni. Viszont elmondható, hogy a legnagyobb duzzasztási fokkal a 744-es minta rendelkezik (1,110) míg a legkisebbel a 742-es minta (1,0055) rendelkezik.

A géltartalomra is ugyanezt a következtetést vontam le, egyértelmű összefüggés nem tapasztalható. A legnagyobb géltartalommal a 745-ös minta (97,97 %) a legkisebbel a 748-as minta (75,95 %) rendelkezik.

A térhálósűrűség általánosságban nőtt az epoxi olaj hozzáadásával az azonos összetételeket tekintve, (kivéve a 600-as molekulatömegű PEG-et tartalmazó mintáknál (743 és 748) között nem figyelhető meg ilyen összefüggés). Megfigyelhető, hogy a legnagyobb térhálósűrűséggel a 747-es minta (0,0041 mol/cm³) rendelkezik, míg a legkisebbel a 745-ös (0,0009 mol/cm³) minta.

3.3.3. Húzóvizsgálat

Húzóvizsgálatot folytattam a poliuretán mintákon, hogy meghatározzam az alábbi paramétereket: Young-modulus, szakítószilárdság és szakadási nyúlás. A mechanikai vizsgálatokat az ASTM D612 szabvány szerint kialakított próbatesteken az Instron 3366 (Instron, Norwood, MA, USA) szakítógéppel végeztem. A vizsgálatokat az EN ISO 527-1 szabvány előírásai szerint végeztem.⁴⁶



9. ábra: Instron 3366 (Instron, Norwood, MA, USA) szakítógép ⁴⁷

*A folyamat megértéséhez szükséges néhány alapfogalom:*⁴⁶

Húzófeszültség (σ , MPa)

A próbatest húzási irányának 1 mm^2 -ű keresztmetszetében keletkező erő [F,N].

Képlet: $\sigma = \frac{F}{A_0}$; A_0 =kiindulási keresztmetszet [mm^2]

Mérőhossz (L_0 , mm)

A próbatest középső részén lévő eredeti távolság, a mérési jelek között.

Relatív nyúlás (ΔL)

A megnyúlt próbatest (L) illetve a kiindulási hossz (L_0) különbsége ($\Delta L=L-L_0$)

Ezt százalékban, dimenziómentes viszonzszámban is kifejezhetjük:

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0 * 100}$$

Húzószilárdság (σ_m , MPa)

Az a maximális húzófeszültség, melyet a próbatest még képes elviselni. Megállapíthatjuk a húzószilárdsági görbén, ugyanis ez az első lokális maximum. Megegyezhet a folyáshatárnál jelentkező feszültséggel.

Nyúlási megfolyás (ϵ_y)

Folyáshatárnál mért megnyúlás, százalékos formában, vagy dimenziómentes viszonzszámként kifejezve.

Nyúlási szilárdság (ϵ_m , %)

Folyáthatárnál mért megnyúlás százalékosan formában vagy viszonzyszámként megadva.

Húzószilárdsági nyúlás (ϵ_m , %)

Húzószilárdságnak megfelelő ponthoz tartozó nyúlás.

$$\epsilon_m = \frac{L_m - L_0}{L_0 * 100} \quad ; L_m = \text{próbatest hossza az adott pontban}$$

Szakadási nyúlás (ϵ_B , %)

Szakítószilárdsághoz tartozó nyúlás. Dimenziómentes, illetve viszonzyszámként is kifejezhetjük.

$$\epsilon_B = \frac{L_B - L_0}{L_0 * 100}$$

Szakítószilárdság (σ_B , MPa)

Az maximális húzófeszültség, melynél a próbatest elszakad.

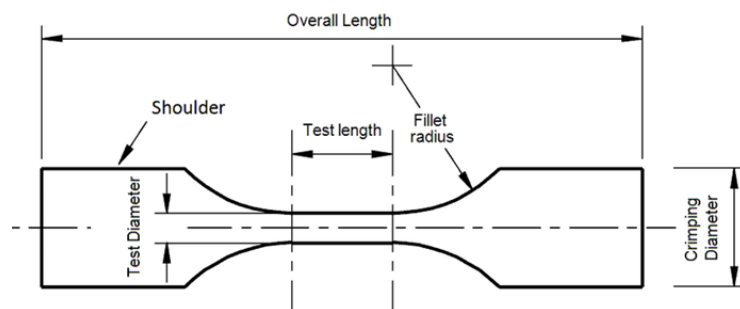
Húzási rugalmassági modulus, Young-modulusz (E, MPa)

Szakítógörbe meredekségét mutatja. Ez az anyag nyúlását mutatja az adott terhelőerőre.

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon}$$

Statikus húzószilárdság mérést végeztünk a szabvány alapján kialakított próbatesten (10. ábra).

45



10. ábra: Próbatest felépítése

A mérés során folyamatosan növeljük a húzóerőt, mely rögzíti a feszültség-alakváltozás diagramot, melyet szakítódiagramnak neveznek. A kapott szakítógörbét különböző szakaszokra tudjuk felosztani, melyek a következők (11. ábra):

- Lineáris rugalmas deformáció (I. szakasz)

A próbatest feszültség növekedése arányos a húzóerővel, rugalmas deformáció történik, és ekkor még a terhelés megszüntetését követően a test visszaáll az eredeti formájába, a változás még reverzibilis. (Hooke-törvény)⁴⁸

- Lineáris viszkoelasztikus deformáció (II. szakasz)

A deformáció továbbra is lineáris a kifejtett erővel, viszont megjelennek az időfüggő jelenségek.⁴⁹

- Nem lineáris szakasz (III. szakasz)

Ebben a szakaszban nem figyelhető meg egyenes arányosság a húzófeszültség, illetve a nyúlás között. Ebben a szakaszban fokozódnak a viszkoelasztikus hatások, mint a kúszás, illetve relaxáció.⁵⁰

- Nyakképződés, folyás (IV. szakasz)

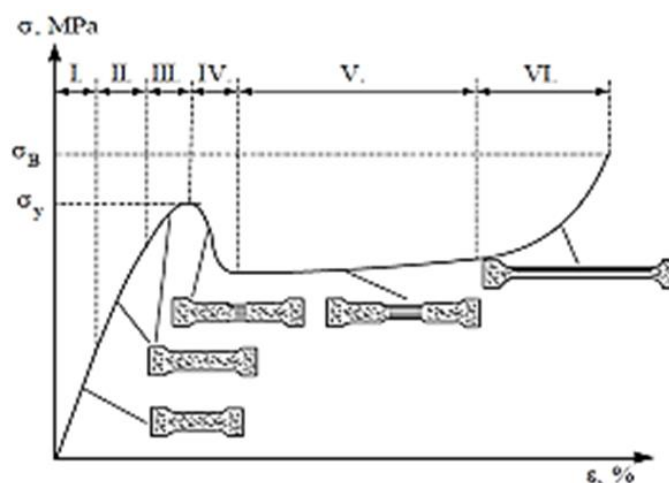
Idővel a teherfelvétellel együtt a megnyúlás is követi a növekvő erőt. A terhelést megszüntettük, ezt követően kis idővel, az üvegesedési hőmérséklet felett a viszkoelasztikus deformáció megszűnik. A görbe ezen szakaszán helyi maximum található, mely a görbén visszahajló formában jelenik meg, illetve megjelenik a képlékeny alakváltozás határa. A polimeren megjelenik a „nyak”, mely szakaszon keresztmetszet csökkenés figyelhető meg, és ez elnyúlhat egészen a befogásig, illetve a polimerek húzási irányba rendeződését tapasztalhatjuk. Ekkor megkezdődik az irreverzibilis deformáció.

- Állandósult folyás szakasz (V. szakasz)

További terhelés hatására egyre több óriásmolekula orientálódik hosszirányba, a húzás irányába.

- Felkeményedés (VI. szakasz)

A vizsgálat végén orientációs keménység történik, mely során a polimer teljes hosszában kényszerűen kristályosodik. Ezzel párhuzamosan nő a test teherfelvevő képessége, ezáltal a szakítási görbe ismét felfelé halad. A mérés végén, a nagy húzóerő miatt a próbatest elszakad.

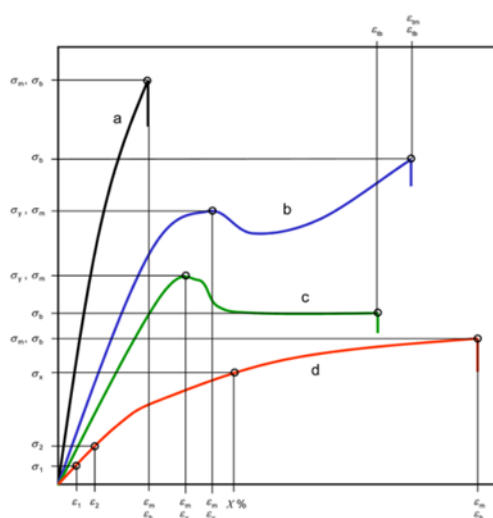


11. ábra: Szakítódiaagram - I.: Lineárisan rugalmas szakasz; II.: Lineárisan viszkoelasztikus szakasz; III.: Nem lineárisan viszkoelasztikus szakasz; IV.: Nyakképződés, folyás; V.: Állandósult folyás szakasza; VI.: Felkeményedés, amit a minta elszakadása követ

Célom a méréssel az anyag szerkezetének tanulmányozása, következtetések levonása a szakítógörbe jellemzőiből leolvadva. Húzás közben a próbatest a nyak mentén vékonyodik, keresztmetszete csökken. Megállapíthatjuk, hogy ha a görbe meredeksége minél nagyobb, az anyag annál merevebb.

A görbe lefutásából és az alatta lévő területből lehet meghatározni a szakításhoz szükséges munkát. Leolvashatjuk a 12. ábráról az anyagok tulajdonságait, mint:

- az anyagunknak nincs folyáshatára, hamar elszakad. Ennek a polimertípusnak a legmeredekebb a görbéje
- folyáshatárral rendelkező anyag, és a szakadáshoz szükséges erő nagyobb, mint a folyáshatárhoz tartozó feszültség.
- ugyanúgy folyáshatárral rendelkező anyag, viszont a polimer szakítófeszültségéhez tartozó erő kisebb, mint a folyáshatárhoz tartozó feszültség.
- olyan szívós anyag, mely gumyszerű viselkedést mutat, folyáshatárral nem rendelkezik



12. ábra: Polimerek szakítógörbéi: a) rideg (üvegszerű), b) és c) nyakképződést mutató anyagok d) lágy, gumyszerű viselkedés

Szükséges eszközök:

- tolómérő
- INSTRON 4302 típusú szakító gép
- a mintából elkészített próbatest

A mérés menete:

Hidraulikus prés segítségével öt darab próbatestet vágtam ki a polimerminták mindegyikéből, melyeket beszámoltam. A kivágott testek szélességét és vastagságát tolómérővel mértem le, melyek értékeit átlagoltam. Az INSTRON 4032 típusú szakítógépbe bevitettem a kapott átlagokat, értékeket, és lefuttattam a programot. A mérést követően meghatároztam a próbatestek szakítószilárdságát, Young-modulusát és szakadási nyúlását.

5. Táblázat: Húzóvizsgálat eredményei (σ_B : szakítószilárdság, E: Young-modulusz, ϵ_B : szakadási nyúlás)

Minta száma	σ_B (MPa) (átlag $\pm$ szórás)	E (MPa) (átlag $\pm$ szórás)	ϵ_B (%) (átlag $\pm$ szórás)	Minta összetétele	Mólarány
742	7,22 $\pm$ 2,51	90,04 $\pm$ 6,03	51,4 $\pm$ 32,24	PTMEG / PEG(200) / HDI	1 / 2 / 6
743	7,365 $\pm$ 0,84	96,08 $\pm$ 9,59	20,04 $\pm$ 10,86	PTMEG / PEG(600) / HDI	1 / 0,65 / 3,3
744	30,18 $\pm$ 7,09	18,44 $\pm$ 14,64	787,21 $\pm$ 75,24	PTMEG / PEG(2000) / HDI	1 / 0,2 / 2,4
745	35,3 $\pm$ 13,13	11,37 $\pm$ 2,14	815,4 $\pm$ 169,15	PTMEG / PCD(2000) / HDI	1 / 0,2 / 2,4
747	-	-	-	PTMEG / PEG(200) / EPO(1000) / HDI	1 / 2 / 0,5 / 7
748	5 $\pm$ 2,70	27,80 $\pm$ 14,60	270,04 $\pm$ 164,59	PTMEG / PEG(600) / EPO(1000) / HDI	1 / 0,65 / 0,5 / 4,3
770	21,07 $\pm$ 2,45	34,04 $\pm$ 19,43	787,05 $\pm$ 79,34	PTMEG / PEG(2000) / EPO(1000) / HDI	1 / 0,2 / 0,5 / 3,4
771	23,85 $\pm$ 6,79	24,90 $\pm$ 21,52	845,55 $\pm$ 110,94	PTMEG / PCD(2000) / EPO(1000) / HDI	1 / 0,2 / 0,5 / 3,4

Az eredmények kiértékelése

A húzóvizsgálat során a szakítószilárdság, Young-modulus, illetve szakadási nyúlás értékeit kaptuk meg, melynek értékeit a fenti, 5. Táblázatban tüntettem fel, a szórás értékeivel együtt. A szakítógörbéket a mellékletben mutatom be.

A legnagyobb szakítószilárdsággal a 745-ös minta rendelkezik, ($35,3 \pm 13,13$ MPa), illetve a legkisebbel a 748-as minta ($5 \pm 2,70$ MPa). Mint az 5. Táblázatban is jól látható, a 743-as minta rendelkezik a legnagyobb Young-modulusszal ($96,08 \pm 9,59$ MPa), míg a legkisebbel a 745-ös ($11,37 \pm 2,14$ MPa).

Továbbá a legnagyobb szakadási nyúlással a 771-es ($845,55 \pm 110,94$ %) míg a legkisebbel a 743-as minta ($20,04 \pm 10,86$ %) rendelkezik.

A szakítószilárdság értékeiben egyértelmű összefüggést tapasztalhatunk, mégpedig, hogy a PEG illetve a PCD molekulatömeg növekedésével nő az értéke, míg a hozzáadott epoxi olaj negatívan befolyásolja az eredményt. Ennek oka lehet, hogy a hosszabb polimerlánc több másodrendű kötés kialakítását teszi lehetővé, így megerősítve a polimerünket. Továbbá az epoxi olaj kevesebb hidrogénkötés kialakítására képes a szerkezetéből és térhálósító szerepéből adódóan, így ez is ronthatja az összetartó erőt, ezzel együtt a szakítószilárdságot.

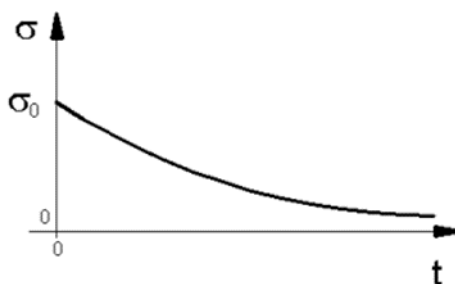
A Young-modulusban kis molekulatömegű PEG esetén növekedés tapasztalható, azaz a polimerünk merevebb lett, míg nagyobb molekulatömegű PEG illetve PCD esetén negatív irányba tolta el az értéket, azaz rugalmasabb lett az anyagunk.

A szakadási nyúlás mértéke összefüggésbe hozható a szakítószilárdság mértékével. Leolvasható, hogy kisebb molekulatömegű PEG mellett az epoxidált olajnak nagyobb jelentősége van, mint nagyobb PEG molekulatömeg esetén, mégpedig az epoxidált olaj hozzáadása növeli ezen tulajdonság értékét.

A 747-es mintát nem lehetett húzóvizsgálattal kiértékelni, mert a merevsége miatt kis erő hatására elszakadt.

3.3.4. Feszültségrelaxációs vizsgálat

Feszültségrelaxáció: a feszültség időfüggő csökkenése állandó terhelés mellett.



13. ábra: Feszültségrelaxációs görbe

A vizsgálatot, azaz a feszültségrelaxációt az anyag viszkoelasztikus tulajdonsága teszi lehetővé. A hirtelen feszültségváltozásnak kitett polimerben lévő húzófeszültség csökken, tart a nullához. Az elasztomer a vizsgálat folyamán ellentétes erőt fejt ki a húzás irányának. Az vizsgálat ideje leteltével az alakváltozás állandósul, mígnem a változás teljes mértékben maradandó lesz, ahogy a feszültség eléri a nullát.

A térhálós polimerek esetén a viszkoelasztikus anyagokra jellemző maradandó alakváltozás nem áll fenn, hanem egyensúlyi állapotot érünk el. A külső terhelés megszűntetését követően a pillanatnyi rugalmas alakváltozás rövidebb, míg a késleltetett rugalmas alakváltozás hosszabb idő elteltével visszaalakul.

A keresztkötések felbomlása is végbe mehet a feszültség feloldását követően, mely hosszabb szálakhoz, illetve rendezetlenséghez vezetnek. Az oldószerek típusa, keresztkötések típusa és sűrűsége, illetve a polimer anyaga befolyásolják a feszültségrelaxációs folyamatot.

Mérés menete:

- Polimer mintákból próbatestek kivágása szabvány szerint, beszámozása
- 3 ponton lemértem a szélességet, vastagságot, illetve ezeket átlagoltam
- Az INSTRON 3366 típusú szakítógéphez a mintát behelyeztem, beállítottam a számítógépen a paramétereket, programot lefuttattam
- 100 %-kal megnyújtottam a próbatestet, illetve a mérést lefuttattam

Kapott eredmények kiértékelése

6. Táblázat: A feszültségrelaxáció mérésének eredményei

Minta száma	Kezdeti húzófeszültség (MPa)	Egyensúlyi húzófeszültség (MPa)	Térhálósűrűség (mol/cm³)	Minta összetétele/monomer arány - olajmennyiség
744	8,03	5,68	$1,32 \times 10^{-3}$	PTMEG-PEG(2000)-HDI/1-0,2-2,4
745	3,11	5,42	$1,26 \times 10^{-3}$	PTMEG-PCD(2000)-HDI/1-0,2-2,4
748	3,11	1,44	$3,35 \times 10^{-4}$	PTMEG-PEG(600)-EPO(1000)-HDI /1-0,65-0,5-4,3
770	6,44	4,27	$9,95 \times 10^{-4}$	PTMEG-PEG(2000)-EPO(1000)-HDI /1-0,2-0,5-3,4
771	7,19	4,70	$1,09 \times 10^{-3}$	PTMEG-PCD(2000)-EPO(1000)-HDI /1-0,2-0,5-3,4

A térhálósűrűség kiszámításához az alábbi összefüggést alkalmaztam:

$$v_r = \frac{\sigma_{eq}}{RT (\lambda - 1/\lambda^2)}$$

ahol:

- σ_{eq} : egyensúlyi húzófeszültség (MPa)
- R: egyetemes gázállandó (8,314 J/mol*K)
- T: abszolút hőmérséklet (298,15 K)
- λ : a megnyúlás mértéke (értéke mindegyik mintánál 2)

A hőmérséklet a laboratóriumban 22 °C volt.

A legnagyobb kezdeti húzófeszültséggel a 744-es minta rendelkezik, (8,03 MPa), míg a legkisebbel a 748 illetve 745-ös minta (3,11 MPa), és ezek összefüggésbe hozhatóak az

egyensúlyi húzófeszültséggel, ugyanis a 748-as rendelkezik a legkisebb (1,44 MPa) illetve a 744-es a legnagyobb (5,68 MPa) egyensúlyi húzófeszültséggel.

A mérésekből kiderült, hogy a 744-es minta ($1,32 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$) rendelkezik a legnagyobb, míg a 748-as ($3,35 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$) a legkisebb térhálósűrűséggel. Mint a képletből is látszik, illetve a kapott eredményekből is arra tudunk következtetni, hogy a térhálósűrűség illetve az egyensúlyi húzófeszültség egyenes arányosságban van.

Továbbá a minták a vizsgálat után visszanyerték eredeti alakjukat, és ez bizonyítja a térháló tulajdonságát.

Kiolvasva a táblázatokat, az alábbi megállapításokra következtethetünk, hogy a hozzáadott epoxidált olaj milyen irányban hat az adott tulajdonságokra:

- A kezdeti húzófeszültség értékeiben nem találtunk összefüggéseket
- Az egyensúlyi húzófeszültség és a térhálósűrűség értékeit csökkentette az epoxidált olaj hozzáadása.

Összességében kijelenthetjük, hogy a térhálósűrűség, illetve a feszültség értékek egymástól függenek, tehát a térháló sűrűség értéke minél nagyobb, annál nagyobb feszültség keletkezik a mintánkban. Illetve a duzzasztásból és a relaxációs vizsgálatból adódó térhálósűrűség különbözik, ugyanis a két módszer eltér egymástól, mivel az egyik deformáción, addig a másik oldószer megkötésen alapszik.

3.3.5. Differenciális Páztázó Kalorimetria (DSC)⁵¹

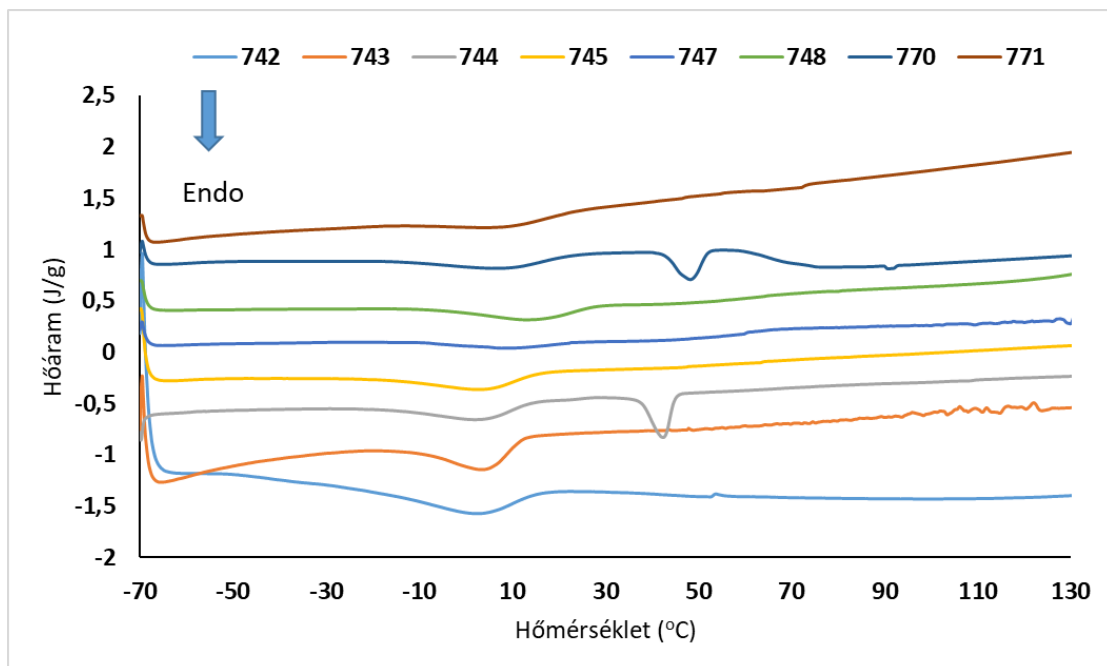
Differenciális Páztázó Kalorimetria (DSC): a termikus analízis egyik legelterjedtebb módszere. A vizsgálat során azt a hőmennyiséget mérik, mely ahhoz szükséges, hogy a referencia mintánkat, illetve a mérendő mintánkat azonos hőmérsékleten tartsuk egy adott előírt programon. A mérés lényege, hogyha valamilyen hőváltozással történő átalakulás történik a mintánkban (pl.: kristályosodás, olvadás) akkor a referencia mintánk (Zn) és a mérendő mintánk közötti hőáramban különbség jelentkezik, melyet mérni tudunk, ezáltal a mintánk termikus tulajdonságairól tudunk megállapításokat tenni.

$$\text{Kristályosság \%} = \frac{\Delta H_m}{\chi \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100$$

- ΔH_m a polimer minta hőárama
- χ : A PTMEG illetve PEG tömeg százaléka

- ΔH_m^0 a tiszta 100 %-ban kristályos PTMEG illetve PEG hőárama 222 J/g; 196,8 J/g, .

Mérési eredmények



14. ábra: A polimerek DSC görbái

7. Táblázat: A Differenciális Pásztázó Kalorimetria (DSC) mérési eredményei

Minta	PTMEG (PEG vagy PCD) %	T_m PTMEG (PEG) °C	ΔH_m PTMEG (PEG) J/g	Kristályosság PTMEG (PEG) %	Minta összetétele	Mólarány
742	59,7	2,5	18,8	14,2	PTMEG / PEG(200) / HDI	1 / 2 / 6
743	67,7	3,8	31,2	20,7	PTMEG / PEG(600) / HDI	1 / 0,65 / 3,3
744	71,4 (14,3)	3,0 (42,5)	17,5 (11,7)	11 (41,6)	PTMEG / PEG(2000) / HDI	1 / 0,2 / 2,4
745	71,4 (14,3)	3,8	16,6	10,5	PTMEG / PCD(2000) / HDI	1 / 0,2 / 2,4
747	49,4	8,8	7	6,4	PTMEG / PEG(200) / EPO(1000) / HDI	1 / 2 / 0,5 / 7
748	55,4	13,6	16,3	13,2	PTMEG / PEG(600) / EPO(1000) / HDI	1 / 0,65 / 0,5 / 4,3
770	57,8 (11,6)	7,5 (48,1)	12,6 (9,7)	9,8 (42,5)	PTMEG / PEG(2000) / EPO(1000) / HDI	1 / 0,2 / 0,5 / 3,4
771	57,8 (11,6)	8,2	14,5	11,3	PTMEG / PCD(2000) / EPO(1000) / HDI	1 / 0,2 / 0,5 / 3,4

Mérési eredmények kiértékelése

A mérés során meghatároztuk a minták olvadáspontját, olvadási entalpiáját (hőáram), illetve kristályosodási százalékát (14. ábra, 7. Táblázat). A mérés célja az volt, hogy a hozzáadott epoxidált olaj ezen tulajdonságait a polimermintának mennyire befolyásolja. A mérés során a hőmérséklet függvényében (-70 °C-tól +130 °C-ig) ábrázoltam a hőáramot (J/g) egy diagramon. A diagramról leolvasható az olvadási hőmérséklet, ugyanis, mint a fentiekben is említettem, a

hőáramban ekkor változás történik, és a változás minőségétől függ, hogy ez pozitív vagy negatív irányú. Mivel az olvadás egy endoterm folyamat, így a csúcsunk negatív irányú lesz.

A csúcs legfelső pontját leolvassa kaptam az oladási hőmérsékletet. Elmondhatjuk, hogy a legnagyobb oladásponttal a 748-es minta rendelkezik (13,6 °C), míg a legalacsonyabbal a 744-es minta (3 °C). A PEG / PCD molekulatömege illetve a T_m között nem tudunk egyértelmű összefüggést teremteni, viszont elmondhatjuk, hogy minden mintánál növelte ezt az értéket az epoxidált olaj hozzáadása.

Az oladási entalpia (ΔH_m) értékét a csúcs integrálásából kaptam meg. Kiolvashatjuk a táblázatból, hogy a legnagyobb a 743-as mintának (31,2 J/g), míg a legkisebb a 747-esnek (7 J/g). Az eredményekből láthatjuk, hogy az epoxidált olaj hozzáadása csökkentette ezt az értéket, különösen a kis mól tömegű PEG-et tartalmazó mintáknál.

A kristályosodási százalékot a hozzáadott epoxidált olaj csökkentette. Leolvashatjuk, hogy a legkisebb százalékkal a 747-es minta (6,4 %), míg a legnagyobbal a 743-as minta (20,7 %) rendelkezik.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A világon jelenleg az egyik legégetőbb probléma a globális felmelegedés, illetve a kifogyó fosszilis tüzelőanyagok készlete. Ezért napjainkban gőzerővel keresik az alternatíváit azon energiahordozóknak, melyek által a jövő nemzedéke is egy élhető bolygót örökölhet tőlünk. A műanyagok alapanyagát a fosszilis kőolaj képezi, melynek helyettesítő alternatíváját kerestem a diplomamunkámban. Egyik legjobb alternatíva ezen alapanyagok kiváltására a bio-alapú műanyagok. Diplomamunkámban növényi olaj felhasználásával állítottam elő térhálós poliuretánokat. Célul tűztem ki ezen polimerek mechanikai vizsgálatát, melyekből információt kapunk, hogy a hozzáadott epoxidált olaj milyen hatással van a polimer tulajdonságaira.

A polimer minták előállítása több részlépésben történt: epoxidációt a poliuretán szintetizálása követte. Az epoxidációt jégeccel és hidrogénperoxiddal végeztem, mely során az epoxid gyűrűk felnyílása is bekövetkezik reaktív szabad hidroxil csoportokat eredményezve. Az epoxidált olaj reakcióelegyhez való hozzáadásával kialakul a poliuretán térhálós szerkezete.

A vizsgálatok közül az alábbiakat alkalmaztuk a poliuretán mintákon: sűrűségmérés és térhálósűrűségmérés duzzasztásos módszerrel, húzóvizsgálat, feszültségrelaxáció és differenciális pásztázó kalorimetria.

Sűrűségmérés: A mérési eredmények értékei 0,9763 és 1,1296 g/cm³ értékek közé estek. Általánosságban elmondható, hogy a hozzáadott olaj növelte a sűrűségét a mintáknak.

Duzzasztásos módszer: Duzzasztásos módszert alkalmazva kaptunk információt a térhálósűrűségről. A duzzasztási fokból illetve a géltartalom százalékból egyértelmű összefüggéseket nem tudtam levonni, nem volt fellelhető egyértelmű összefüggés ezen adatok illetve az epoxidált olaj hozzáadása között. Általánosságban elmondható, hogy a térhálósűrűség nőtt az epoxidált olaj hozzáadásával, kivéve, a 600-as molekulatömegű PEG-gel rendelkező mintában.

Húzóvizsgálat: Az eredményekből arra következtettünk, hogy a PEG illetve a PCD molekulatömegével nőtt a szakítószilárdság értéke. Az epoxidált olaj hozzáadása csökkentet ezen értékeken, ennek oka lehet az, hogy az olaj kevesebb hidrogénkötés kialakítására képes. Kis molekulatömegű PEG-et tartalmazó minták esetében a Young-modulusz növekedést mutatott, ami a polimer nagyobb merevségére utal, míg nagyobb PEG molekulatömegnél az érték csökkent, vagyis az anyag rugalmasabbá vált. A szakadási nyúlás mértéke kapcsolatba hozható a szakítószilárdság értékével.

Feszültségrelexációs vizsgálat: Megállapítható, hogy a térhálósűrűség és a feszültségérték egymással arányos: nagyobb térhálósűrűség esetén nagyobb feszültség alakul ki. A duzzasztásos és relaxációs módszerrel kapott térhálósűrűség eltér, mivel az előbbi az oldószerfelvételen, az utóbbi pedig a deformáción alapul. A hozzáadott epoxidált laj csak az egyensúlyi húzófeszültséget illetve a térhálósűrűséget csökkentette negatív irányba.

Differenciális Pásztázó Kalorimetria (DSC): A mérés során meghatároztuk a minták olvadáspontját, olvadási entalpiáját (hőáramát) és kristályosodási százalékát. Az epoxidált olaj legtöbb esetben csökkentette az olvadási hőmérsékletet és a kristályosodási százalékot.

5.SUMMARY

One of the most pressing problems in the world today is global warming and the depletion of fossil fuels. Therefore, nowadays, alternatives to those energy carriers are being sought with great force, through which future generations can inherit a habitable planet from us. The raw material of plastics is fossil petroleum, for which I searched for a replacement alternative in my diploma thesis. One of the best alternatives to replace these raw materials is bio-based plastics. In my diploma thesis, I produced cross-linked polyurethanes using vegetable oil. I set myself the goal of mechanical testing of these polymers, from which we obtain information on the effect of the added epoxy oil on the properties of the polymer.

The polymer samples were prepared in several steps: epoxidation was followed by the synthesis of the polyurethane. I performed the epoxidation with glacial acetic acid and hydrogen peroxide, during which the epoxide rings also open, resulting in reactive free hydroxyl groups. The addition of epoxidized oil to the reaction mixture forms the crosslinked structure of the polyurethane.

The following tests were applied to the polyurethane samples: density measurement and crosslinked density measurement by swelling method, tensile test, stress relaxation and differential scanning calorimetry.

Density measurement: The values of the measurements fell between 0.9763 and 1.1296 g/cm³. In general, it can be said that the added oil increased the density of the samples.

Swelling method: We obtained information about the crosslinked density using the swelling method. I could not deduce clear correlations from the swelling degree or the gel content percentage, there was no univariate correlation between these data and the addition of epoxy oil. In general, it can be said that the crosslinked density increased with the addition of epoxy oil, except in the sample with a molecular weight of 600 PEG.

Tensile test: From the results, we concluded that the tensile strength value increased with the molecular weight of PEG and PCD. The addition of epoxy oil decreased these values, which may be due to the oil's ability to form fewer hydrogen bonds. In the case of samples containing low molecular weight PEG, the Young's modulus increased, which indicates a higher stiffness of the polymer, while at higher molecular weight PEG the value decreased, meaning the material became more flexible. The degree of elongation at break can be related to the tensile strength value.

Stress relaxation test: It can be stated that the crosslink density and the stress value are proportional to each other: in the case of higher crosslink density, higher stress is generated. The crosslink density obtained by the swelling and relaxation methods differ, since the former is based on solvent uptake, and the latter on deformation. The added epoxy oil only reduced the equilibrium tensile stress and crosslink density in a negative direction.

Differential Scanning Calorimetry (DSC): During the measurement, the melting point, melting enthalpy and degree of crystallization of the samples were determined. Epoxidized oil reduced the melting temperature and the percentage of crystallization in most cases.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Hálás köszönetemet szeretném kifejezni elsősorban témavezetőmnek, Illyésné Dr. Czifrák Katalin Margit tanárnőnek, hogy a kutatómunkájába becsatlakozhattam, szakmai tanácsaival, tapasztalataival segítette diplomamunkám elkészítését, valamint laboratóriumi munkámat. Nagyon értékelem, hogy bármilyen kérdéssel vagy problémával hozzá fordulhattam, és hogy idejét nem sajnálva folyamatosan lelkiismeretesen nyújtott támogatást.

Emellett szeretném megköszönni a Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszék valamennyi oktatójának az értékes ismeretek átadását, amelyek szakmai fejlődésemhez nagyban hozzájárultak.

Végző soron szeretném hálám kifejezni családomnak, barátaimnak, hogy tanulmányaim során végig támogattak.

IRODALOMJEGYZÉK

- ¹ <https://alteo.hu/chikansplanet/a-muanya / tortenete-1-resz/> Megtekintve: 2025. 09. 17.
- ² <https://www.origo.hu/tudomany/2022/07/a-muanya / feltalalasanak-tortenete-es-hogyan-valtozott-belole-nagy-problema> Megtekintve: 2025.09.17.
- ³ <https://polimerek.hu/2025/03/19/varhato-trendek-a-muanyagiparban-2025-ben/> Megtekintve: 2025. 09. 20.
- ⁴ <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adv.202405301> Megtekintve: 2025. 09. 23.
- ⁵ Ajona, C., Saravanakumar, A. (2025). A katalitikus és ko-pirolízis stratégiák legújabb trendjei a fenntartható bio-olaj és bioplasztik előállításában. *Biomass and Bioenergy*, 200(Suppl. C), 108028.
- ⁶ Souza, F. M. de, Kahol, P. K., & Gupta, R. K. (2021). Introduction to Polyurethane Chemistry. Department of Chemistry, Kansas Polymer Research Center, Pittsburg State University, Pittsburg, Kansas, United States.
- ⁷ <https://hu.wikipedia.org/wiki/Poliuret%C3%A1nok> megtekintve: 2025. 10. 01.
- ⁸ Y. He, D. Xie, X. Zhang, The structure, microphase-separated morphology, and property of polyurethanes and polyureas, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 7339–7352, <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8458-y>.
- ⁹ https://hu.wikipedia.org/wiki/Izocian%C3%A1tok#/media/F%C3%A1jl:Isocyanate_group.svg Megtekintve:2025. 10. 03.
- ¹⁰ <https://hu.wikipedia.org/wiki/Hidroxilcsoport> Megtekintve:2025. 10. 03.
- ¹¹ Akindoyo J. O., Beg M. D. H., Ghazali S., Islam M. R., Jeyaratnama N. és Yuvarajc A. R. (2016): Polyurethane types, synthesis and applications: A review. *RSC Advances*, 6, 114453-114482. DOI: 10.1039/c6ra14525f Megtekintve:2025. 10. 04.
- ¹² https://en.wikipedia.org/wiki/Carbamic_acid Megtekintve:2025. 10. 04.
- ¹³ <https://mek.oszk.hu/21500/21576/21576.pdf> Megtekintve:2025. 10. 04.
- ¹⁴ <https://www.l-i.co.uk/knowledge-centre/the-chemistry-of-polyurethanes/> Megtekintve:2025. 10. 05.
- ¹⁵ https://web.archive.org/web/20070825201959/http://terathane.invista.com/e-trolley/page_10759/index.html Megtekintve: 2025. 10. 10.
- ¹⁶ Jeong S. H., Jeong J. E., Kim S., Jeon S., Choung J. W., Kim I. (2023): Synthesis and Characterizations of Poly(trimethylene ether) Glycol-Based Thermoplastic Poly(ether ester) Elastomers. *Polymers*, 15(15), 3209. <https://doi.org/10.3390/polym15153209>
- ¹⁷ <https://en.wikipedia.org/wiki/Polytetrahydrofuran> megtekintve: 2025. 10. 10.
- ¹⁸ Zhang, Y., Qiao, W., & Wang, Z. Y. (2025). Synthesis and properties of PPO-modified polyurethanes. *Materials Today Communications*, 48, 113388. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.113388>
- ¹⁹ Ogawa, D., Morimune-Moriya, S., & Nakamura, K. (2022). A colorless, transparent and mechanically robust polyurethane elastomer prepared by plasma polymerization and its properties. *New Journal of Chemistry*, 46(10), 4762-4771. <https://doi.org/10.1039/D1NJ05874F>
- ²⁰ Zhou, L., Zhang, L., Li, P., Maitz, M. F., Wang, K., Shang, T., Dai, S., Fu, Y., Zhao, Y., Yang, Z., Wang, J., & Li, X. (2022). Adhesive and Self-Healing Polyurethanes with Tunable Multifunctionality. *Research (Wash D C)*, 2022, 9795682. <https://doi.org/10.34133/2022/9795682>
- ²¹ Zhang, Y., Qiao, W., & Wang, Z. Y. (2025). Synthesis and properties of PPO-modified polyurethanes. *Materials Today Communications*, 48, 113388. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.113388>
- ²² Wisniewski, A. V., Liu, J., Redlich, C. A., Nassar, A. F. (2017). Polymerization of hexamethylene diisocyanate in solution and a 260.23 m/z MH ion in exposed human cells. *Toxicology Letters*, Elsevier.
- ²³ Juhász Anett: *Poliolok és diizocianátok reakcióinak vizsgálata folyadékkromatográfiás és tömegspektrometrás módszerekkel*. Debreceni Egyetem, Természettudományi és Műszaki Tudományok Doktori Iskola, Makromolekuláris és felületi kémia program (K/4), Debrecen, 2025.
- ²⁴ <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK595498/> Megtekintve: 2025. 10. 19.
- ²⁵ <https://elo.hu/alkoholok-szerkezete-csoportositasi-es-felhasznalasa/> Megtekintve:2025. 10. 19.

- ²⁶ https://www.pt.bme.hu/publikaciok/1049_open_Kohari_Polimerek5_2019_622.pdf Megtekintve: 2025. 10. 19.
- ²⁷ <https://quattroplast.hu/wp-content/uploads/2023/05/0217-5.pdf> Megtekintve: 2025. 10. 19.
- ²⁸ <https://www.polylabs.eu/bio-polyol-sustainable-product/> Megtekintve: 2025. 10. 19.
- ²⁹ Fadhel F. Sead, Dharmesh Sur, Anupam Yadav, Suhas Ballal, Abhayveer Singh, T. Krithiga, Satvik Vats, Farrukh Yuldashev, Irfan Ahmad & Samim Sherzod. Carbon dioxide solubility in polyethylene glycol polymer: an accurate intelligent estimation framework. Scientific Reports, 15, Article number: 13949 (2025). DOI: 10.1038/s41598-025-98512-z
- ³⁰ https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_glycol Megtekintve: 2025. 10. 11.
- ³¹ Stridsberg, K. M. (2000): *Controlled Ring Opening Polymerization: Polymers with Designed Macromolecular Architecture*. Doktori értekezés, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm. ISBN 91-7170-522-8.
- ³² Polycaprolactone Diols | Sealants | Request Quote or Samples (tri-iso.com) Megtekintve: 2025. 10. 20.
- ³³ Fernández-Tena, A., Pérez-Camargo, R. Á., Coulembier, O., Sangroniz, L., Aranburu, N., Guerrica-Echevarria, G., Liu, G., Wang, D., Cavallo, D., & Müller, A. J. (2023). Effect of molecular weight on the crystallization and melt memory of poly(ϵ -caprolactone) (PCL). *Macromolecules*, 56, 4602-4620.
- ³⁴ https://www.atamanchemicals.com/stannous-octoate_u33689/ Megtekintve: 2025. 10. 14.
- ³⁵ https://www.sigmaaldrich.com/HU/hu/product/aldrich/s3252?srltid=AfmBOoqY0Yh89AicCtY6svYBFwNZRFVPqDxrfeyqb_NdQhFiuT8i8Jl1 Megtekintve: 2025. 10. 14.
- ³⁶ Yelwa, J. M. és Abdullahi, S. (2019): *Epoxidation and Hydroxylation of Sunflower Seed Oil*. International Journal of Scientific Research in Chemistry (IJSRCH), 4(5), ISSN: 2456-8457.
- ³⁷ <https://ijsrch.com/paper/IJSRCH19459.pdf> Megtekintve: 2025. 10. 20.
- ³⁸ Somogyi, L. (2024): The Kinetics Epoxidation Reaction of Sunflower Oil. In: International Journal of Scientific Research in Chemistry, 4(5), 01-07
- ³⁹ https://www.masterorganicchemistry.com/2015/02/02/openin_of_epoxides-with-acid/ Megtekintve: 2025. 10. 20.
- ⁴⁰ [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_\(Morsch_et_al.\)/18:_Ethers_and_Epoxides/Thiols_and_Sulfides/18.06:_Reactions_of_Epoxides_-_Ring_Opening](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_(Morsch_et_al.)/18:_Ethers_and_Epoxides/Thiols_and_Sulfides/18.06:_Reactions_of_Epoxides_-_Ring_Opening) Megtekintve: 2025. 10. 20.
- ⁴¹ https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0279&p_version=2&p_lang=hu Megtekintve: 2025. 10. 20.
- ⁴² <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/tensile-loads> Megtekintve: 2025. 10. 20.
- ⁴³ https://oswaldg.web.elte.hu/File-k/Egyszeru_fizikai%20vizsgalatok_KornyMSc.pdf Megtekintve: 2025. 10. 22.
- ⁴⁴ http://glink.hu/hallgatoi_segedletek/files/cb038c41fc20a2b188c1b75286750663.pdf Megtekintve: 2025. 11. 19.
- ⁴⁵ https://teo.elte.hu/minosites/ertekezes2011/fodor_cs.pdf Megtekintve: 2025. 11. 09.
- ⁴⁶ Illyésné Dr. Czifrák Katalin Margit, *Műanyagok és feldolgozásuk I.*, Debreceni Egyetem, Debrecen, 2022, 9-11. Megtekintve: 2025. 10. 21..
- ⁴⁷ <https://www.instron.com/wp-content/uploads/2024/07/3300-series-table-model-6.pdf> Megtekintve: 2025. 10. 21.
- ⁴⁸ <https://tudasbazis.sulinet.hu/hu/termesztudomanyok/fizika/fizika-9-evfolyam/rugalmas-nyujtas/hooke> Megtekintve: 2025. 11. 02.
- ⁴⁹ <https://real.mtak.hu/47248/1/eptud.28.2000.1-4.3.pdf> Megtekintve: 2025. 11. 02.
- ⁵⁰ <https://publicatio.bibl.u-szeged.hu/20704/1/Dr.MolnarTamasGezaMTDKKonferenciaTeljescikk.pdf> Megtekintve: 2025. 11. 02.
- ⁵¹ <https://elo.hu/dsc-a-differencialis-pasztazo-kalorimetria-mukodese/>

MELLÉKLET

