

# **POLIMER ALAPÚ NANORENDSZEREK SZINTÉZISE ÉS VIZSGÁLATA**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

a szerző neve: Keczánné Üveges Andrea  
témavezető neve: Dr. Borbély János

DEBRECENI EGYETEM  
Természettudományi Doktori Tanács  
Kémiai Tudományok Doktori Iskola  
Debrecen, 2011.



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

Debrecen, 2011. ....

a jelölt aláírása: .....

Keczáné Üveges Andrea

Tanúsítom, hogy Keczáné Üveges Andrea doktorjelölt 2001–2007. között a fent megnevezett Doktori Iskola *Makromolekuláris és Felületi kémia (K/4)* programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2011. ....

a témavezető aláírása: .....

Dr. Borbély János

egyetemi docens



# POLIMER ALAPÚ NANORENDSZEREK SZINTÉZISE ÉS VIZSGÁLATA

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

Írta: Keczánné Üveges Andrea okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem kémiai tudományok doktori iskolája  
(Makromolekuláris és Felületi Kémia programja) keretében

Témavezető: Dr. Borbély János

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr. Zsuga Miklós  
tagok: Dr. Posta József  
Dr. Borda Jenő

A doktori szigorlat időpontja: 2009. április 16.

Az értekezés bírálói:

Dr. ....  
Dr. ....  
Dr. ....

A bírálóbizottság:

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

Az értekezés védésének időpontja: .....



# TARTALOMJEGYZÉK

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS .....	1
LEGGYAKRABBAN ELŐFORDULÓ RÖVIDÍTÉSEK ÉS JELEK JEGYZÉKE: .....	2
<b>1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS.....</b>	<b>3</b>
1.1. BEVEZETÉS .....	3
1.2. CÉLKITŰZÉS.....	4
1.3. A DISSZERTÁCIÓ FELÉPÍTÉSE .....	5
<b>2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS .....</b>	<b>6</b>
2.1. NANOTUDOMÁNYRÓL ÁLTALÁBAN .....	6
2.2. NANOSZERKEZETŰ POLIMEREK .....	6
2.2.1. <i>Polimer nanorészecskék</i> .....	7
Polimer nanorészecskék előállítása polimerizációval .....	7
Polimer nanorészecskék előállítása polimer diszpergálással .....	10
Egyéb módszerek üreges polimer nanogömbök előállítására .....	11
2.2.2. <i>Polimer nanoszálak, nanocsövek, nanorudak</i> .....	14
2.2.3. <i>Polimer nanofilmek és egyéb polimer nanostruktúrák</i> .....	15
2.3. POLIMER NANOKOMPOZITOK.....	16
2.3.1. <i>Nanokompozitok szerkezete</i> .....	17
Fáziszeválasztott mikrokompozit .....	17
Interkalált nanokompozit (interlayer) .....	17
Exfoliált/rétegszétválasztott nanokompozit .....	17
2.3.2. <i>Polimer nanokompozitok előállítása</i> .....	18
In situ polimerizáció .....	19
Oldószeres módszer .....	20
Ömledékes eljárás .....	21
2.3.3. <i>Polimer nanokompozitok jellemzési módszerei</i> .....	21
2.3.4. <i>Polimer nanokompozitok alkalmazása</i> .....	22
2.4. SZABADGYÖKÖS KOPOLIMERIZÁCIÓ.....	23
2.4.1. <i>Kopolimerek</i> .....	23
2.4.2. <i>Gyökös kopolimerizáció</i> .....	24
2.4.3. <i>Nem-lineáris gyökös kopolimerizáció, „crosslinking” kopolimerizáció</i> .....	27
<b>3. KÍSÉRLETI RÉSZ.....</b>	<b>30</b>
3.1. FELHASZNÁLT ANYAGOK .....	30
3.1.1. <i>Reaktánsok</i> .....	30
3.1.2. <i>Iniciátorok</i> .....	31
3.1.3. <i>Oldószeres</i> .....	31
3.1.4. <i>Egyéb, főleg minta előkészítéshez használt vegyszerek</i> .....	31
3.2. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK.....	31
3.2.1. <i>Oldat polimerizáció</i> .....	31
3.2.1.1. ST-EGDM kopolimer szintézise .....	31
3.2.1.2. ST-EGDM kopolimer utó-polimerizációs reakciója .....	33
3.2.1.3. Filmképző terpolimer szintézise .....	33
3.2.2. <i>Fotoiniciált tömbpolimerizáció / Polimer nanokompozit előállítása</i> .....	34
3.3. ALKALMAZOTT KÉSZÜLÉKEK .....	35
3.3.1. <i>Mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR)</i> .....	35
3.3.2. <i>Méretkizárásos kromatográfia (SEC)</i> .....	35
3.3.3. <i>Dinamikus fényszórás (DLS)</i> .....	35
3.3.4. <i>Transzmissziós Elektron mikroszkópia (TEM)</i> .....	36
3.3.5. <i>Pásztázó Elektron mikroszkópia (SEM)</i> .....	36
3.3.6. <i>Polimerizációs zsugorodás mérése</i> .....	37
3.3.7. <i>Hajlító vizsgálat</i> .....	38
3.3.8. <i>Keménységmérés</i> .....	38
3.3.9. <i>Adhézió mérése</i> .....	39

<b>4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK</b> .....	<b>40</b>
4.1. SZTIROL–ETILÉNGLIKOL-DIMETAKRILÁT POLIMER NANORÉSZECSKÉK SZINTÉZISE ÉS VIZSGÁLATA .....	40
4.1.1. Előkísérletek.....	42
4.1.2. Konverzió.....	44
4.1.3. Függő vinil csoport/ reaktivitás.....	45
Di vinyl-monomer hatása a függő vinil csoport tartalomra .....	49
4.1.4. Molekulatömeg ( $M_w$ ) és polidiszperzitás (PDI).....	50
A reakcióparaméterek hatása a molekulatömege.....	50
Reakcióparaméterek hatása a polidiszperzítésre.....	51
Di vinyl-monomer hatása a móltömege ( $M_w$ ) és a polidiszperzítésre .....	53
4.1.5. Részecskeméret meghatározása oldatban/DLS .....	54
4.1.6. Részecskeméret meghatározása szilárd állapotban/SEM.....	56
4.2. KIS-, KÖZEPES- ÉS NAGY MÓLTÖMEGŰ ST-EGDM KOPOLIMER MINTÁK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA.....	59
4.2.1. Molekulatömeg ( $M_w$ ) és polidiszperzitás (PDI) vizsgálata .....	59
4.2.2. Kis-, közepes- és nagy móltömegű kopolimerek reaktivitása .....	61
4.2.3. Részecskeméret meghatározás oldott állapotban/DLS .....	61
4.2.4. Részecskeméret szilárd állapotban/TEM.....	63
4.2.5. Részecskeméret szilárd állapotban, morfológia, filmképző sajátosságok / SEM.....	65
4.3. ST-EGDM NANORÉSZECSKÉK UTÓPOLIMERIZÁCIÓJA.....	67
4.3.1. Célkitűzés .....	67
4.3.2. Utópolimerizációs reakció eredményei .....	68
4.4. NANOKOMPOZIT ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA .....	71
4.4.1. Előkísérletek.....	72
Organofiller oldhatósági és duzzadási tulajdonságainak vizsgálata .....	72
4.4.2. Mechanikai tulajdonságok vizsgálata .....	73
4.4.3. Törési felület vizsgálata (SEM) .....	75
4.4.4. Polimerizációs zsugorodás vizsgálata .....	76
4.5. FILMKÉPZŐ TERPOLIMEREK SZINTÉZISE ÉS VIZSGÁLATA.....	78
4.5.1. Előkísérletek.....	78
4.5.2. A reakcióelegy viszkozitása .....	79
4.5.3. Szerkezet és reológiai tulajdonságok.....	80
4.5.4. Keménység és tapadás .....	82
<b>5. ÖSSZEFOGLALÁS</b> .....	<b>85</b>
<b>6. SUMMARY</b> .....	<b>88</b>
<b>7. IRODALOMJEGYZÉK</b> .....	<b>91</b>
<b>8. TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK ÉS KONFERENCIA RÉSZVÉTELEK (PUBLICATIONS)</b> .....	<b>97</b>
8.1. AZ ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁHOZ KAPCSOLÓDÓ KÖZLEMÉNYEK (PUBLICATIONS CONNECTED TO THIS THESIS) .....	97
8.2. AZ ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁHOZ KAPCSOLÓDÓ KONFERENCIA-RÉSZVÉTELEK (LECTURES AND POSTERS CONNECTED TO THIS THESIS).....	98
8.3. EGYÉB PUBLIKÁCIÓS TEVÉKENYSÉG (PUBLICATIONS NOT CONNECTED TO THIS THESIS).....	101
8.4. EGYÉB KONFERENCIA-RÉSZVÉTEL (LECTURES AND POSTERS NOT CONNECTED TO THIS THESIS) .....	101
8.5. SZABADALOM (PATENTS) .....	102



## **KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS**

Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek, Dr. Borbély János egyetemi docensnek, nélküle doktori munkám nem jöhetett volna létre. Mindvégig biztosította számomra a kutatáshoz szükséges tudományos és anyagi feltételeket, bevezetett a makromolekuláris kémia izgalmas világába és segítette szakmai fejlődésemet.

Külön köszönöm férjemnek, Keczán Attilának azt a végtelen türelmet és segítséget, amellyel konferenciákon való részvételeim iránt viseltetett.

Szeretnék köszönetet mondani minden egykori csoporttársamnak, különösen Dr. Bodnár Magdolnának, Bakó Józsefnek és Dr. Kónya Krisztinának a segítségükért.

Köszönettel tartozom továbbá a Kolloid- és Környezetkémia Tanszék egykori dolgozóinak, Szalóki Melinda tudományos segédmunkatársnak és Denyicska Ildikó vegyésztechnikusnak, akik kísérleti munkám során segítségemre voltak.

Szeretettel gondolok az Alkalmazott Kémiai Tanszék dolgozóira, különös tekintettel Dr. Deák György egyetemi docensre, Nagyné Berzovicz Cecília és Ózséné Fábián Anett vegyésztechnikusokra a GPC mérések során nyújtott segítségükért.

A dolgozat elkészítésében anyagi segítséget nyújtott a RET-06/423/2004 pályázat és az ElizaNor Polymers LLC.

Végül, de nem utolsó sorban köszönetemet szeretném kifejezni szüleimnek, a férjem szüleinek és a húgomnak, akikre mindig számíthattam, ha gyerekfelügyeletre voltam rákényszerülve.

## Leggyakrabban előforduló rövidítések és jelek jegyzéke:

AIBN	2,2-azo-bis-izo-butironitril
BA	Butil-akrilát
CDCl <sub>3</sub>	Deuterált kloroform
DPGDA	Dipropilénglikol-diakrilát
DPGDMA	Dipropilénglikol-dimetakrilát
EGDM	Etilénglikol-dimetakrilát
MAIB	Dimetil 2,2'-azobiszizobutirát
MAS	Metakrilsav
MMA	Metil-metakrilát
PMMA	Polimetil-metakrilát
PS	Polisztirol
PTFE	Politetrafluor-etilén
RPNPs	Reaktív kopolimer nanorészecske /organofiller
SDS	Nátrium-dodecilszulfát
ST	Sztirol
THF	Tetrahidro-furán
SFRP	Stabilgyökös kváziélő polimerizáció
ATRP	Kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció
RAFT	Reverzibilis addíciós fragmentációs láncátadásos polimerizáció
IFIRP	Iniciátor-fragmenst tartalmazó gyökös polimerizáció
$M_w$	Tömegszerinti átlagos molekulatömeg
$M_{w,p}$	Maximumhoz tartozó molekulatömeg
AFM	Atomerőtér-mikroszkópia
DLS	Dinamikus fényszórás
DMA	Dinamikus mechanikus elemzés
FTIR	Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia
IFIRP	Iniciátor-fragmenst tartalmazó gyökös polimerizáció
NMR	Mágneses magrezonancia spektroszkópia
PDI	Polidiszperzitás
SEC	Méretkizárásos kromatográfia
SEM	Pásztázó elektron mikroszkópia
TEM	Transzmissziós elektron mikroszkópia
XRD	Röntgen diffrakció

## **1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS**

### **1.1. Bevezetés**

A nanotechnológia napjaink világszerte nagy érdeklődésre számot tartó és rohamosan fejlődő kutatási területe. Nanorendszer alatt számos, egymástól méretben, tulajdonságaiban igen eltérő képződményt értünk.

A nanorendszerek definíciója az Egyesült Államok Nemzeti Nanotechnológiai Szervezetének meghatározása szerint a következő: „Az építőelemek legalább egy komponensének mérete 1 és 100 nanométer között kell lennie, olyan struktúrát és rendszert kell alkotnia, melynek új tulajdonságait és funkcióit a kis méretnek köszönheti”.

Az iparban a legrégebben és tömegméretekben használt nanorendszerek az úgynevezett 2-D szerkezetek, azaz vékonyrétegek, vékonyfilmek, „kvantum well”-ek, melyekben az egyik dimenzió szubmikroszkópikus (1-D korlátozás), a másik kettő viszont makroszkópikus. Napjainkban szinte lehetetlen olyan eszközt találni, amely nem használ vékonyréteget, mint fontos alkotó elemet. Ha már két dimenzió esik a szubmikroszkópikus tartományba (2-D korlátozás), akkor jutunk a nanoszálakhoz, nanocsövekhez, nanorudakhoz, melyeket együttesen 1-D szerkezeteknek neveznek. Három szubmikroszkópikus méret esetén (3-D korlátozás) juthatunk el a 0-D szerkezetekhez, azaz a nanorészecskék, kvantumpöttyök világához. Ezek mellett a nanoszerkezetek csoportjába sorolhatók a tömbi nanokristályos filmek és a nanokompozitok, melyek az úgynevezett szerkezetfüggő dimenzionalitás gyűjtőfogalomba sorolhatók.

A miniemulziós polimerizációs technika a polimer nanorészecskék ismert és különösen jelentős előállítási lehetősége. A polimerizáció során képződő latex polimer részecskék mérete 40-50 nm vagy kisebb, és a termék monodiszperz vagy csak igen kis diszperzitásfokú. Törekvéseink arra irányultak, hogy a polimer nanorészecskék előállítását a miniemulziós polimerizációnál egyszerűbben kivitelezhető polimerizációs technika (oldatpolimerizáció) alkalmazásával valósítsuk meg. Az oldatpolimerizáció további jelentősége, hogy a termék tisztítása könnyebben megoldható.

Egy- és kétfunkciós vinilmonomerek felhasználásával történő kopolimerizáció során a polimer lánc növekedése az úgynevezett nemlineáris polimerizáció szabályai szerint megy végbe, elágazó illetve térhálós szerkezetű részecskék képződését eredményezve. A térhálós szerkezettel rendelkező részecskéket mikrogéleknek, illetve nanogéleknek nevezik, melyek számos különleges tulajdonsággal rendelkeznek, elsősorban a körülvevő közeg változására (hőmérséklet, pH, stb.) nagy sebességgel reagálnak. Az oldószeres vagy vizes közegű mikrogél rendszerekben fázishatár alakul ki, a részecskék szerkezetüktől (ionizált, protonált, stb.) függően duzzadt állapotban vannak. A külső körülmények függvényében a részecskék mérete jelentősen változik, ha a porozitás illetve a térháló sűrűsége a vizsgált rendszerekben kismértékű.

A Debreceni Egyetem Kolloid- és Környezetkémiai Tanszékén már évek óta foglalkoztak vinil- és divinil monomerek homogén oldatban történő kopolimerizációjának tanulmányozásával. A polimerizáció 10% konverzióig történt, egyrészt a makrogélesedés elkerülése miatt, másrészt a polimer-összetétel vizsgálatának előfeltétele érdekében. Ez adta az ötletet, hogy próbáljuk a gyökös kopolimerizációt úgy irányítani (reakciókörülmények megválasztásával), hogy a reakcióelegy gélesedése még nagy konverzió esetén se következzen be. Feltételezésünk szerint így új típusú, térhálós szerkezetű, nanométer mérettartományba eső, kedvező tulajdonságú polimer előállítására nyílik lehetőség egy egyszerű polimerizációs technika alkalmazásával.

## 1.2. Célkitűzés

A kutatási téma célkitűzései:

- Kopolimer előállítása makrogélesedés nélkül, egyfunkciós sztírol (ST) és kétfunkciós etilén-glikol-dimetakrilát (EGDM) monomerek felhasználásával, nagy konverzióval, oldatban történő szabadgyökös polimerizáció segítségével.
- A képződött kopolimer szerkezeti azonosítása, a polimerben lévő reaktív csoportok százalékos mennyiségének meghatározása, valamint a reakciókörülmények hatásának vizsgálata a polimerek reaktivitására.
- A kopolimerek szerkezetének és morfológiájának tanulmányozása.

- A reaktív polimer nanorészecskék intrapartikuláris utópolimerizációs reakciójának megvalósítása.
- Fogászati kompozitok módosítása az általunk előállított reaktív kopolimer nanorészecskékkel a polimerizációs kontrakció csökkentése, valamint a mechanikai tulajdonságok javítása céljából.
- Nagy testtartalmú festékek kötőanyagként alkalmazható, nem reaktív terpolimer előállítása.

### **1.3. A disszertáció felépítése**

Értekezésem első gondolati egységében, az irodalmi összefoglalóban (lásd **2. fejezet**) rövid betekintést nyújtok a nanotudomány és a nanostruktúrák világába. A számtalan lehetséges polimer nanostruktúra közül a polimer nanorészecskékre és azok előállítására fókuszálok és csak érintőlegesen tárgyalom a polimer nanoszálakat, nanocsöveket, nanorudakat, valamint a polimer nanofilmeket és egyéb polimer nanostruktúrákat. Ismertetem a nanokompozit fogalmát, szerkezetét, a leggyakrabban alkalmazott ipari előállítási lehetőségeit, a polimer nanokompozitok jellemzési módszereit és alkalmazásukat. Végül a gyökös kopolimerizáció kinetikáját, és a nemlineáris gyökös kopolimerizáció tudományos ismeretanyagát foglalom össze.

A dolgozat második gondolati egységében (lásd **3. és 4. fejezet**) teljesítem dolgozatom alapvető célkitűzéseit. A **3. fejezet** a disszertáció kísérleti része. A kísérleti részben ismertetem az alkalmazott anyagokat, a kopolimerek szintézisét, a kompozitok előállítási módját valamint a kutatási téma során alkalmazott mérései módszereket és készülékeket. Az eredményeket és azok értékelését a **4. fejezet** tartalmazza. A fejezetben összegzem a ST-EGDM kopolimer nanorészecskék szintézise során kapott eredményeket, vizsgálom a nanorészecskék utópolimerizációs reakcióját, ismertetem a nanorészecskék felhasználásával előállított nanokompozitok valamint a fímképző terpolimer vizsgálati eredményeit.

Végül a kísérleti eredményekből levont konklúziók, valamint az eredmények várható gyakorlati alkalmazása az **5. fejezet**ben kerül bemutatásra.

## 2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### 2.1. Nanotudományról általában

Az elmúlt évtizedben a nanotudomány és nanotechnológia robbanásszerű fejlődésen ment keresztül, miközben nagyon sok, a gyakorlati életben is alkalmazható tudományos eredményt produkált. Az eddig elért eredményeknek jelentős szerepe van számos területen, mint például a nanoelektronika, nanoeszközök, nanokompozitok, alternatív energia-erőforrások, biotechnológia, nanogyógyászat valamint az egészség megőrzésében, és az életminőség javításában is. A kutatási terület sajátosság jellemzője, hogy a tudomány és technológia csatlakozási területén helyezkedik el, valamint hogy a tudósok, kutatók számos különféle tudományterületen megszerzett szaktudással rendelkeznek.

A nanostruktúra elérése két fő elképzelés szerint lehetséges: "bottom-up" (például makromolekula képződése monomerből növekedés révén) és „top-down” (például nanoméret előidézése tömb anyagból) módszer alkalmazásával. Bottom-up módszerekhez tartozik például az önrendező folyamat, a kémiai oxidálás, az ojtás, a templát-segített polimerizáció, az emulziós (miniemulziós) polimerizáció, valamint az elektrokémiai és gamma-sugárzással indukált folyamatok, melyek közül sok tudományos cikk jelent meg a nanopolimerekről. Top-down módszer például az elektro-spinning technológia, Langmuir–Blodgett filmképzés, ozmózis és lézer mikro/nano lenyomat képzés.

Napjainkban folyó kutatások elsősorban a kívánt nano mérettel rendelkező anyagok előállítására és alkalmazására irányulnak. Feltétel a kapott morfológiával szemben, hogy időben és termikusan stabil legyen.

### 2.2. Nanoszerkezetű polimerek

Az irodalomban a nanoszerkezetű polimerek többféle elnevezés alapján szerepelnek, igen elterjed például a nanopolimerek, valamint a polimer nanostruktúrák megnevezés. A nanoszerkezetű polimerek, az egyéb nanoanyagokhoz hasonlóan mérettől [1], alaktól és képződésük módjától függő különleges mechanikai,

elektronikai, optikai és mágneses tulajdonságokkal rendelkeznek ellentétben a tömb anyagokkal.

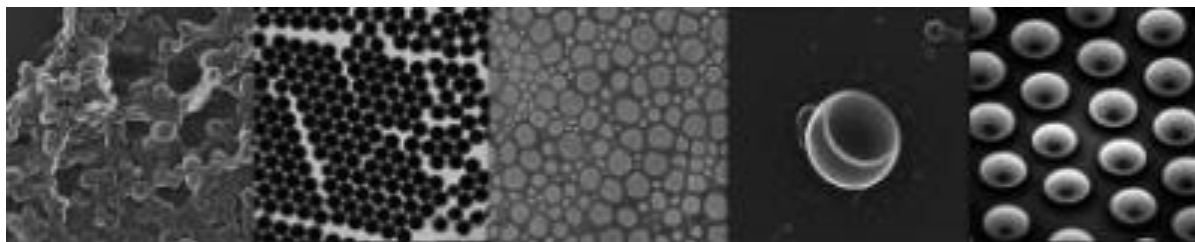
A nanopolimerek számos morfológiát mutatnak, jellemezhetők például gömb, pálcika, szál, szalag, lemez és más a természetben megtalálható, a kutatók fantáziáját inspiráló alakokkal, mint a karfiol, málna, fraktál. A nanopolimerekről a nanorendszerekhez hasonlóan általánosságban elmondható, hogy 0D, 1D és 2D szerkezeteket alkothatnak.

### ***2.2.1. Polimer nanorészecskék***

Az előállítás módjától függően polimer nanogömböket, nanokapszulákat valamint a 2.2. fejezetben említett fantáziánevvel ellátott morfológiával rendelkező polimer nanorészecskéket kaphatunk. A részecskék átmérője általában 10–300 nm közötti, előállításuk legismertebb módja az in-situ polimerizáció, az önszerveződő folyamatok valamint a polimer diszpergálás. Több kiváló cikkben is olvasható, hogy a polimer nanorészecskék jelentős hányada megfelelő gyógyszerhatóanyag szállító eszköz lehet, függetlenül az előállítás módjától. [2,3,4]

#### *Polimer nanorészecskék előállítása polimerizációval*

A miniemulziós és mikroemulziós polimerizációs technikáknak köszönhetően 50–200 nm valamint 15–50 nm mérettartományokba eső polimer nanorészecskék előállítására van lehetőség [5,6,7]. Ellenben a hagyományos emulziós polimerizáció 0,1–1 µm átmérővel rendelkező polimer részecskék képződését eredményezi. A miniemulzió egy speciálisan előállított heterofázisú rendszer. Az egyik fázis a folytonos fázis, melyben a másik fázis stabil nanocseppek formájában van diszpergálva. Minden egyes nanocsepp egy nanoszkópikus, individuális „batch-reaktornak” tekinthető, így a kivitelezhető reakciók és eljárások igen változatosak lehetnek szerves és szervetlen nanorészecskék előállításánál egyaránt. A miniemulziós polimerizáció mechanizmusát „csepp nukleációnak” nevezik. [8, 9] A nanocseppekben számos polimerizációs mechanizmus szerint végre lehet hajtani a reakciót, mint például a gyökös, anionos, enzimatis polimerizálást vagy a poliaddíciós és polikondenzációs reakciókat, sokféle polimer, kopolimer vagy hibrid részecske szintetizálását lehetővé téve. [10, 11] Az **1. ábrán** miniemulziós polimerizációval előállított polimer nanorészecskék pásztázó elektron mikroszkópos felvételei láthatók.



**1. ábra**

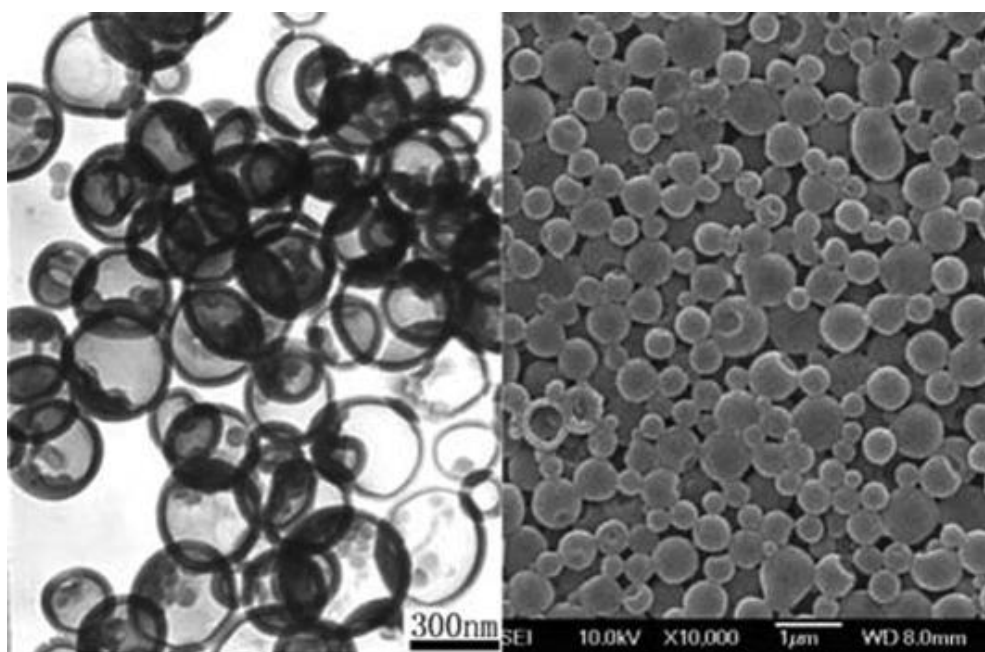
Miniemulziós polimerizációval előállított komplex, strukturált nanorészecskék [11]

[K. Landfester, *Angew. Chem. Int. Edit.* 48, (25) 4488. (2009)]

A miniemulziós polimerizáció első lépése a diszperz fázis létrehozása, mely a monomer 30–500 nm méretű, stabil cseppekké alakítását jelenti. A monomer diszpergálása megvalósítható nagy-nyomású homogenizátorral [12], ultrahangos diszpergálással [13, 14, 15, 16], vagy más nagy nyíróerőt létrehozó eszközzel [17]. A miniemulzió stabilizálása felületaktív anyag és co-stabilizátor együttes alkalmazásával lehetséges. A reakció második lépése a monomer cseppek polimerizációja. Számos cikk jelent meg hidrofób monomerek, mint például a sztírol illetve különböző akrilátok, metakrilátok miniemulziós polimerizációjáról. Az utóbbi években többen vizsgálták, hogyan lehet stabil emulziót képezni felületaktív anyag alkalmazása nélkül, vagy csak igen kis mennyiségű alkalmazásával. Problémát jelent ugyanis, hogy a tenzid a késztermékben marad, amivel rontja annak minőségét (például vízállóságát), azonban maradéktalan eltávolítása nehéz és hosszadalmas folyamat. H. Wang és munkatársai [18] miniemulziós polimerizációval történő monodiszperz polisztirol részecskék előállítását írják le felületaktív anyag alkalmazása nélkül. Kis mennyiségű ( $1,9 \cdot 10^{-3}$  g/ml) kálium-perszulfát iniciátort alkalmazva meghatározott mennyiségű PS oligomer képződik, mely stabil miniemulzió képződését eredményezi. Következésképpen a ST monomer polimerizációja a cseppben játszódik le. Az irodalomból ismert, hogy könnyen kivitelezhető az ultrahidrofób lauril-metakrilát monomer miniemulziós polimerizációja. [19] A lauril-metakrilátot nem csupán homopolimer szintézisekhez használják, hanem gyakran alkalmazzák komonomerként [20], vagy reaktív co-stabilizátorként [21]. Többen vizsgálták fluorozott monomerek miniemulziós polimerizációját is. Katharina Landfester és munkatársai [19] meglehetősen kevés felületaktív anyaggal stabilizálták az emulziót, melyben a latex



cseppek mérete 100–250 nm. Kísérleteik során tridekafluorooktil-metakrilát monomert használtak ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ ), a miniemulzió stabilizálását standard SDS (nátrium-dodecil-szulfát) és perfluorometil-dekalin vagy polimerizálható heptadeka-fluorodecil-metakrilát ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$ ) együttes alkalmazásával valósították meg. Linyong Song és munkatársai üreges gömb szerkezetű PS nanorészecskék előállítását valósították meg miniemulziós technika alkalmazásával. [22] Az általuk ismertett módszer előnye, hogy könnyű, kényelmes és gazdaságos. Az üreges nanorészecskék átmérője 200–800 nm, melyek héjszerkezetét 30–50 nm „falvastagságú” PS képezi (lásd **2. ábra**).



**2. ábra**

Emulziós polimerizációval előállított üreges polimer nanorészecskék [22]

[L. Song, X. Ge, M. Wang, Z. Zhang, S. Li, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 44, (8) 2533. (2006)]

Természetesen a miniemulziós polimerizáció sok hidrofil monomerrel is kivitelezhető, mint például a metil-metakrilát [23, 24] és a vinil-acetát [25, 26, 27, 28]. Ebben az esetben a kimondottan vízoldható monomerek vizes fázisban történő nukleációját vissza kell szorítani, mely megvalósítható például „olaj-oldható” iniciátor alkalmazásával. A konvencionális miniemulziós (O/W) technika mellett megvalósítható a „nemvizes” direkt miniemulzió [29] és az inverz miniemulzió is. A

„nemvizes” rendszer esetén a víz, mint folytonos fázis helyett valamilyen poláris oldószert alkalmaznak, mint például a formamidot vagy a glikolt; a hidrofób monomerek miniemulgeálását pedig valamilyen hidrofób ágens segítségével valósítják meg, mely stabil cseppek képzésével megakadályozza a molekuláris diffúziós folyamatokat. Az inverz miniemulzió olyan miniemulziós technika, mely a konvencionális miniemulzió invertálásával állítható elő, azaz a vizes emulzió van diszpergálva a folytonos „olaj” fázisban. Az inverz miniemulziós polimerizációt hidrophil monomerek, mint például az akrilsav, akrilamid, hidroxietil-akrilát stb. esetén alkalmazzák. [30, 31] A monomerek miniemulgeálása apoláris oldószekben például ciklohexánban, hexadékanban történik. Az irodalomból ismert, hogy a hőmérséklet emelésével az emulzió instabillá válik, ezért az emulziós reakciókat rendszerint nem magas hőmérsékleten hajtják végre. Ugyanakkor Daniel Crespy és Katharina Landfester a közelmúltban bemutatott cikkében ismerteti, hogy „nemvizes” miniemulziós technika alkalmas lehet magas hőmérsékleten (150 °C) végrehajtott reakciók kivitelezésére. [32]

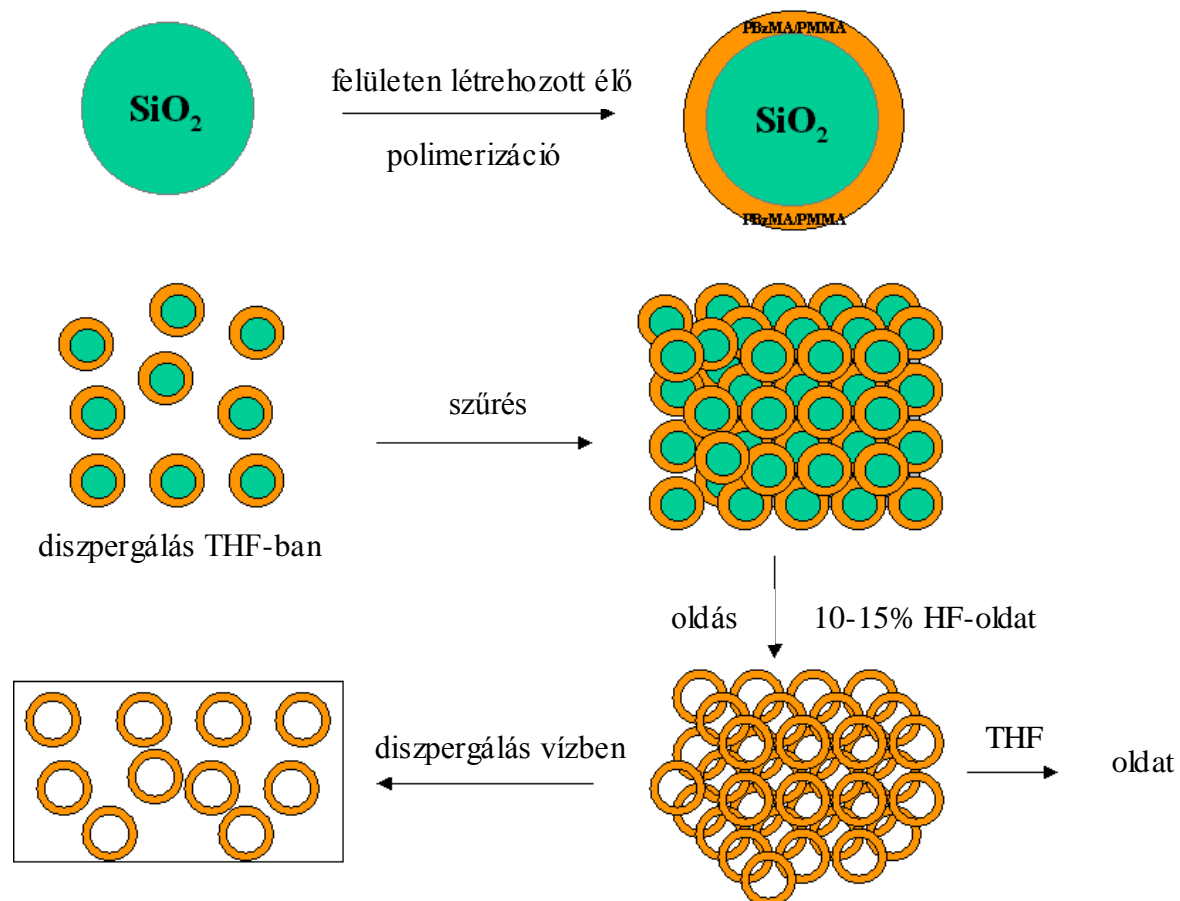
#### Polimer nanorészecskék előállítása polimer diszpergálással

A nanorészecske előállítása előzetesen előállított polimerből történik. A polimert valamilyen emulgeáló ágens vagy szuperkritikus folyadék segítségével diszpergálják. Általában valamilyen szerves oldószert használnak a polimer oldására, melyet felületaktív anyagot tartalmazó vizes oldatban emulgeálnak (O/W emulzió). [33, 34] A stabil emulzió képződése után a szerves oldószert szobahőmérsékleten elpárologtatják, folyamatos keverés vagy melegítés mellett, miközben polimer nanorészecskék képződnek. Fordított emulziós technika (W/O) alkalmazásával, amennyiben egy hidrofób és egy hidrophil (például metanol, aceton) szerves oldószert is alkalmaznak, a képződő polimer nanorészecskék mérete kontrolálható. [35]. A hidrophil co-oldószert spontán diffúziója a fázishatár mentén turbulenciát okoz, amely kis részecskék keletkezését eredményezi. Wehrle és munkatársai megfigyelték, hogy a co-oldószert koncentrációjának növelésével a keletkező nanorészecskék mérete csökken. A szuperkritikus folyadék technika során a polimert egy szuperkritikus folyadékban szolubilizálják, majd az így kapott szuperkritikus oldatot expandálják. A technika

előnye, hogy nagy tisztaságú nanorészecskék képződését eredményezi, melyben szerves oldószer nyomokban sem található (gyógyszeripari kritérium). [36] Mások, az önrendeződő folyamatok segítségével állítottak elő polimer nanorészecskéket. [37, 38] Az önrendeződés során a molekulák aggregátumokba rendeződnek, melyben a molekulákat gyenge nem-kovalens kölcsönhatások tartják össze. A módszer alkalmazásával szokatlan struktúrák (mag-héj: „core–shell”, üreges mag-héj: hollow core–shell) is könnyen előállíthatók, ellenben a hagyományos kémiai reakciókkal. [39–45] „Core–shell” polimerek előállításához leggyakrabban amfifil diblokk kopolimereket alkalmaznak (például poli(etilén-oxid)-blokk-poli(propilén-oxid), PEO-PPO, és poli(N-isopropilakrilamid)-blokk-poli(etilén-oxid), PNIPAM-b-PEO), melyek az egyik blokk oldhatóságának következtében rendeződnek „core–shell nanorészecskékké”. [46] Többen tanulmányozták, hogy szokatlan struktúrák miként hozhatók létre egy a kopolimer rendszerben előidézett hőmérséklet [47], ionerősség, oldószerösszetétel vagy pH változással. Sok tudományos cikkben leírják úgynevezett „hollow core–shell” polimer nanorészecskék előállítását is. [48, 49] A szintézis során az önszerveződéssel kialakuló „core–shell” polimer nanorészecskék héját térhálósítják, majd a magot eltávolítják (például biodegradábilis mag lebontása enzim segítségével). Üreges polimer nanogömbök hasonló módon történő előállítását írták le például Jenekhe és munkatársa [48], illetve Zhou és munkatársai [49]. Kiiindulási anyagként önrendeződő blokk kopolimereket alkalmaztak blokkszelektív oldószerben, majd a kialakuló „core-shell” micellák héjszerkezetét térhálósították, végül a polimer magot kémiai degradációval eltávolították.

#### *Egyéb módszerek üreges polimer nanogömbök előállítására*

Blomberg és munkatársai [50] módosított szilika nanorészecskék felületén élő szabadgyökös polimerizációval alakították ki a héj szerkezetet, melyet aztán térhálósítottak, végül a magot hidrogén-fluoriddal oldották ki. A **3. ábrán** látható az üreges polimer nanorészecskék előállításának sematikus ábrája. Fei Chengt és munkatársai [51] napjainkban közölték heterokart tartalmazó „core-shell” gömb szuperrészecskék (HCPNs) előállítását, melyek arany nanorészecskéket tartalmaznak a belsejükben.



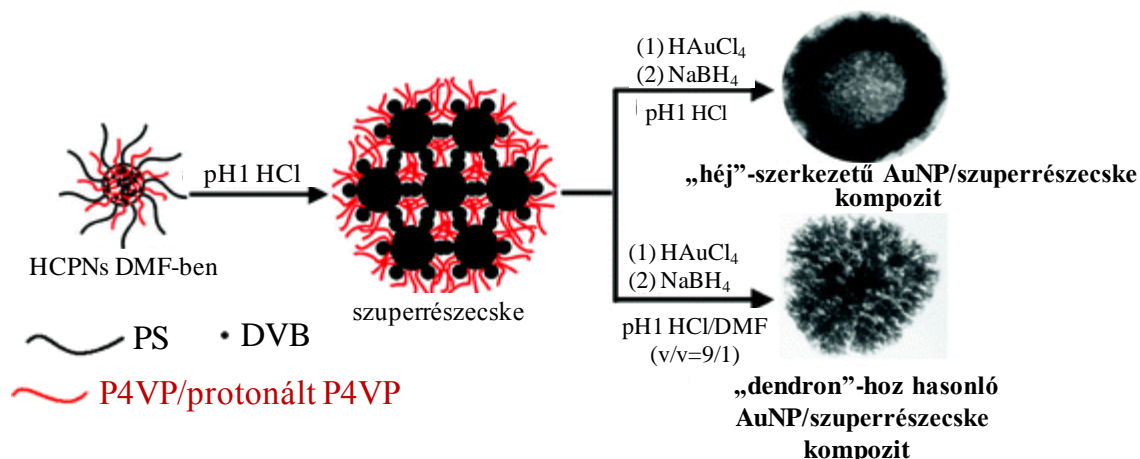
**3. ábra**

Üreges polimer nanorészecskék előállításának sematikus ábrája

[http://ase.tufts.edu/chemistry/walt/research/projects/Add\\_apps.htm](http://ase.tufts.edu/chemistry/walt/research/projects/Add_apps.htm)

2010. november 10. 10:17

A szintézist kétlépéses élő anionos polimerizációval valósítják meg, melynek első lépéseként polisztirol láncokat (PS) állítanak elő tetrahydrofuranban, n-butyl-lítium iniciátor alkalmazásával. Második lépésben történik a vinilpiridin és a divinilbenzol kopolimerizációja az élő PS-láncokhoz. A templátot (HCNPs) 2–7 nm méretű arany nanorészecskével toluolban keverik össze és „málna” struktúrájú részecskék képződését írják le. Oldószer összetételtől függően változik az Au/polimer szuperrészecske kompozit morfológiája, melyben az Au-részecskék lokalizálódhatnak a szuperrészecske periferiáján, vagy behatolhatnak a szuperrészecske belsejébe „dendron”-hoz hasonló szerkezetet hozva létre. [51] A **4. ábrán** a core-shell polimer szuperrészecske előállításának sematikus ábrája látható.

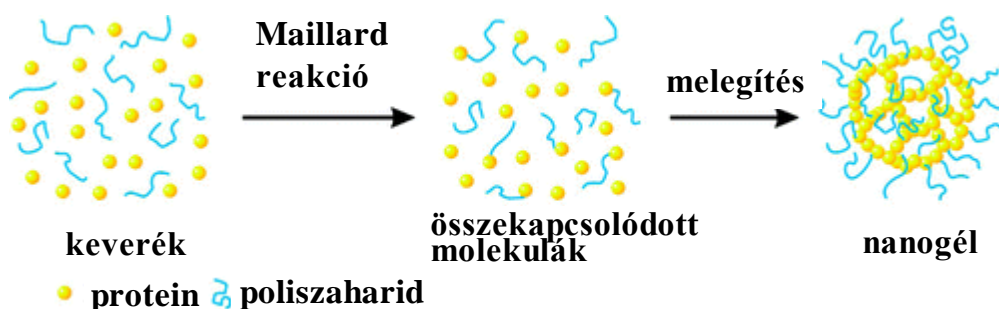


4. ábra

Heterokart tartalmazó „core-shell” polimer szuperrészecskék előállítása [51]

[F. Cheng, K. Zhang, D. Chen, L. Zhu, M. Jiang, *Macromolecules* 42, (18) 7108–7113, (2009)]

Vannak felhasználási területek, melyek speciális igényeik mellett megkövetelik a nagy tisztaságot is. Például a gyógyszeripar számára előállított nanorészecskék oldószert nyomokban sem tartalmazhatnak. A kutatók törekvései a nanorészecskék, nanogelek úgynevezett „zöld”-módszerrel történő előállítására irányulnak. J. Li és társai a közelmúltban publikálták gyógyszerhatóanyag szállításra alkalmas nanogél „zöld”-módszerrel történő előállítását. Lizozim és dextrám molekulát kapcsoltak össze Maillard-reakcióval, majd melegítés hatására nanogél szerkezetet hoztak létre.[52] Az 5. ábra a „zöld”-módszerrel történő nanogél szintézis sematikus ábráját mutatja be.



5. ábra

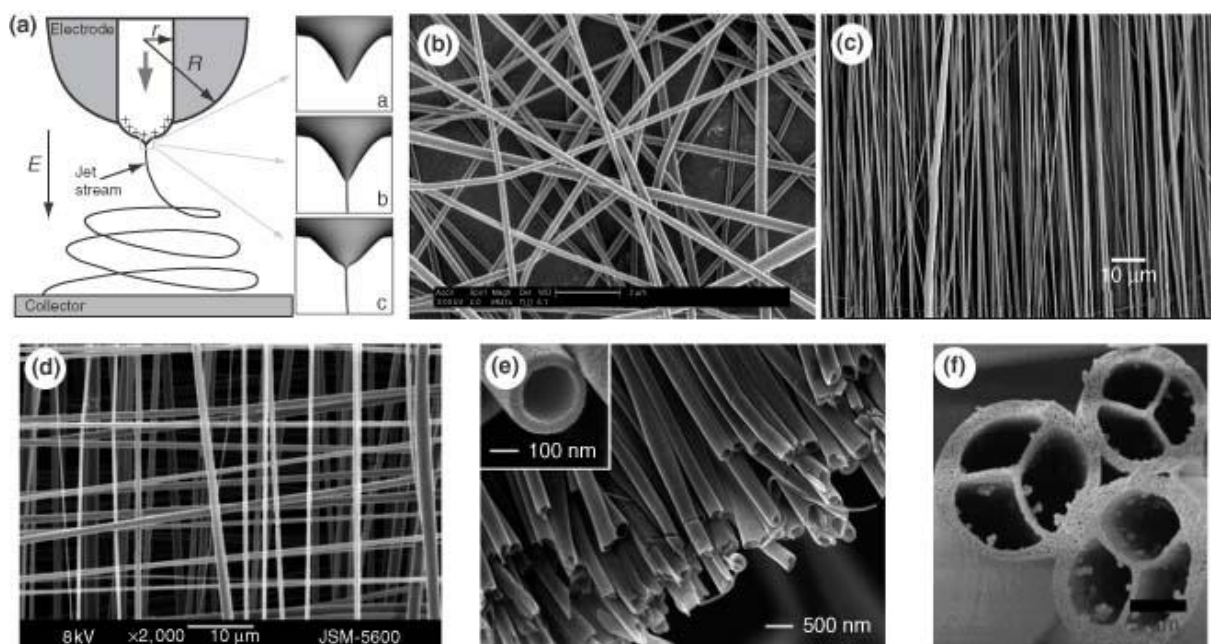
Lizozim–dextrám nanogél szintézise [52]

[J. Li, S.. Yu, P. Yao, M. Jiang, *Langmuir* 24, (7) 3486. (2008)]

### 2.2.2. Polimer nanoszálak, nanocsövek, nanorudak

Mivel a polimer szálak, csövek, rostok átmérője szintén lecsökkenthető a nanométer skálára, így ezen anyagok potenciális alkalmazására a nanorészecskékhez hasonlóan ugyancsak megnőtt az érdeklődés. A polimer nanoszálak, nanorostok, nanocsövek különböző nanoeszközök építőelemeiként, valamint a nanoskála és a makroskála közötti összekötő komponensként válhatnak fontossá.

A polimer nanoszálak, nanocsövek, nanorudak előállítása „Tip-assisted” szintézis, „templát” szintézis és elektromos szálképzési „elektrospinning” szintézis módszerekkel lehetséges. A nanorostok előállításának első, 1934-ben szabadalmaztatott technikája az „elektrospinning” szintézis. [53] Reneker és munkatársai újból tanulmányozták a szabadalmat, alapos vizsgálatok követően megfelelő módszerek tartják nagymennyiségű ultrafinom rostok előállításához. [54, 55] A **6. ábrán** az elektrospinning technológia sematikus ábrája és különböző polimer nanorostok SEM felvételei láthatók. [56]



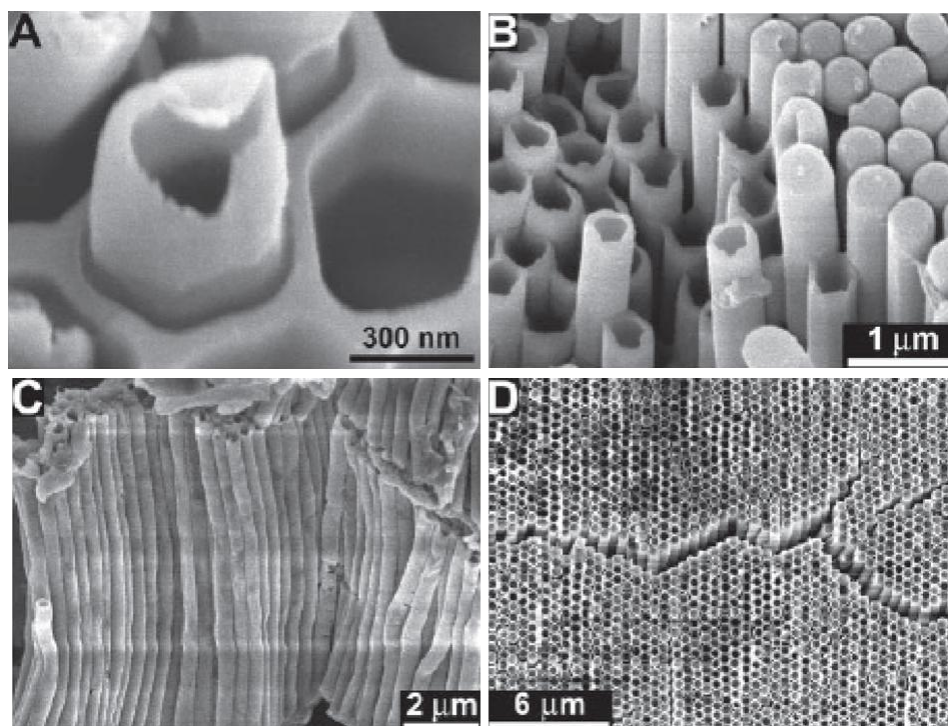
**6. ábra**

- a) Elektrospinning folyamat sematikus ábrája, b) véletlenszerűen orientálódott poli vinil-pirrolidon nanorostok SEM felvétele, c) polikaprolakton nanorostok, d) poliglikol-sav (PGA), e)  $\text{TiO}_2$ /PVP üreges rostok, f)  $\text{TiO}_2$  többsatornás nanocsövekesövek [56]

[Y. Yang, K. W. Leong, *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology* 2, (5) 441. (2010)]



Templát módszer alkalmazásával konjugált polimerek, beleértve a poliacetilén, polipirrol, politiofén, polianilin nannorostok, nanocsövek előállítása lehetséges a megfelelő monomerek elektrokémiai vagy kémiai oxidatív polimerizációjával. [57-59] M. Steinhart és munkatársai kifejlesztettek egy egyszerű technikát monodiszperz méreteloszlású és uniform orientációjú polimer nanocsövek előállítására. [60] Templát módszer alkalmazásával előállított polimer nanocsövek SEM felvételei a **7. ábrán** láthatók.



**7. ábra**

Polimer nanocsövek SEM felvételei: A) PS nanocső sérült csúccsal, B) rendezett PS nanocsövek templát eltávolítás után, C) politetrafluor-etilén (PTFE) nanocsövek, D) PMMA nanocsövek templát eltávolítása után [60]

[M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi  
U. Gösele *Science* 296, 1997. (2002)]

### **2.2.3. Polimer nanofilmek és egyéb polimer nanostruktúrák**

A vékony polimer filmeket, melyek vastagsága nanométer-tartományba esik, polimer nanofilmeknek, vagy polimer nanolapoknak nevezik; melyek az alapkutatások és a gyakorlati felhasználás szempontjából is fontos anyagcsoportnak tekinthetők. A

polimer nanofilmek a diódákban (OLEDs), tranzistorokban (OFETs), fotovoltikus cellákban, szenzorokban történő alkalmazása valamint optikai bevonatként, elektromechanikai rendszerek bevonataként való felhasználása egyre fontosabbá válik. A polimer vékony filmek előállítási lehetőségei például az öntés „solution-casting”, plazma-polimerizáció, Langmuir-Blodgett technika, és a fizikai adszorpció.

Néhány nanométeres polimer struktúrák pásztázó alagút mikroszkóppal [61] és pásztázó elektrokémiai mikroszkóppal [62] történő előállítását és manipulálását a 90-es évek második felében körültekintően dokumentálták.

Mai tudományos ismeretek alkalmazásával kolloidális önrendeződő, fázisszeparációs és „nanopatterning” technikák segítségével lehetőség nyílik többdimenziós, rendezett nanostruktúrák előállítására is.

### **2.3. Polimer nanokompozitok**

A nanokompozit technológia egy újonnan fejlődő tudományterület mely során kis mennyiségű (< 5 tömeg%), legalább egy dimenzióban nanomérettel rendelkező (min.  $1D < 100$  nm) töltőanyagot adnak a polimerhez, megerősítve azt. A polimer mátrixba bevitt nano-töltőanyag: nanofiller kis méretének következtében a kompozitban kialakuló határfelület rendkívül nagy, ami egyes tulajdonságok javulását (például mechanikus-, termikus- elektromos és vegyi tulajdonság) [63, 64] vagy újfajta tulajdonságkombinációk megjelenését eredményezheti. A nanokompozitok nagy változatosságot mutatnak a mátrix, illetve a diszperz fázis anyaga, a határréteg összetétele, valamint a diszperz fázis alakja és architektúrája szerint. A nanokompozit technológia a polimerek széles tartományában alkalmazható a termoplasztikus polimerektől az elasztomerekig. [65, 66] Napjainkban a nanokompozitokban számos nano-töltőanyagot alkalmaznak. A leggyakrabban alkalmazott töltőanyagok: különböző fém-oxidok, amelyek közül a legjellegzetesebbek a  $TiO_2$ , illetve az  $Al_2O_3$ ; a fullerének; illetve a rétegszilikátoknak nevezett lemezes szerkezetű agyagásványok. A nanokompozitok tulajdonságainak kialakításában döntő szerepe van a diszperz fázis és a mátrix közötti határrétegnek, melynek vastagsága esetenként összemérhető a nanorészecskék méretével, illetve a közöttük lévő távolsággal. A határréteg összes térfogata az egész nanokompozit térfogatának jelentős hányadát alkothatja.



Ezeknek az új generációs nanokompozit anyagoknak az alkalmazhatósága egyre szélesebb körre terjeszhető ki, mint például az orvostudomány, érzékelő és védelmi szektor, légi- és űripar, mely folytatólagosan motiválja a tudományterületen dolgozó kutatókat.

### ***2.3.1. Nanokompozitok szerkezete***

A polimer/rétegszilikát nanokompozitok előállítása és vizsgálata állt sokáig a nanokompozit kutatás fókuszában. Az előállítás megvalósításának lehetőségén túl kiterjedt irodalommal rendelkezik a kompozitok fizikai és kémiai vizsgálata tekintetében is. Megállapították, hogy a nanokompozit szerkezete meghatározóan befolyásolja a fizikai tulajdonságokat. A polimer/rétegszilikát nanokompozitok vonatkozásában a rétegszétválás mértékétől függően három alapvető mikroszerkezet különböztethető meg: a fázisszeparált mikrokompozit, interkalált nanokompozit és exfoliált nanokompozit.

#### *Fázisszeparált mikrokompozit*

Ez a struktúra akkor alakul ki, ha a rétegszilikátok rétegei aggregátumokat alkotnak, és a polimer molekulák nem tudnak behatolni az aggregátumok rétegei közé. A fázisszeparált mikrokompozit sematikus ábrája a **8. a) ábrán** látható.

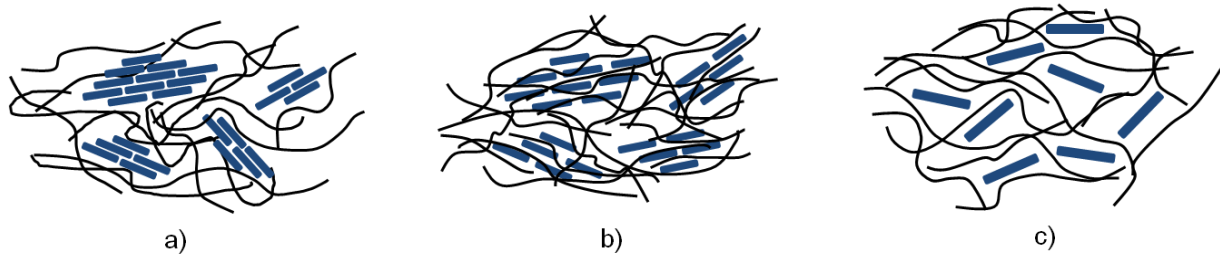
#### *Interkalált nanokompozit (interlayer)*

Amennyiben a rétegszilikátok rétegei közé monomolekuláris, vagy közel monomolekuláris rétegben történik a polimerfilm beékelődése, interkalált, vagy beágyazott szerkezetről beszélünk. Ebben az esetben a rétegtávolság megnő, de a rétegek közötti vonzóerő megmarad. Jellemzője az állandó rétegtávolság, mely röntgen diffrakciós vizsgálatokat tesz lehetővé. Az interkalált nanokompozit sematikus ábráját a **8. b) ábra** szemlélteti.

#### *Exfoliált/rétegszétválasztott nanokompozit*

A folytonos polimer mátrixban egymástól teljesen elváló, individuális agyagrétegek vannak jelen. A lemezek szeparálódása bekövetkezhet az eredeti orientáltság megtartásával, vagy rendezetlen formában. Az exfoliált nanokompozitok

agyag-tartalma általában sokkal alacsonyabb, mint az interkalált nanokompozitoké. A rétegszétválasztott nanokompozit sémája a **8. c) ábrán** látható.



**8. ábra**

Lehetséges morfológiák a nanokompozitok szerkezetében

a) fázisszeválasztott mikrokompozit, b) interkalált szerkezet,

c) rendezetlen exfoliált nanokompozit

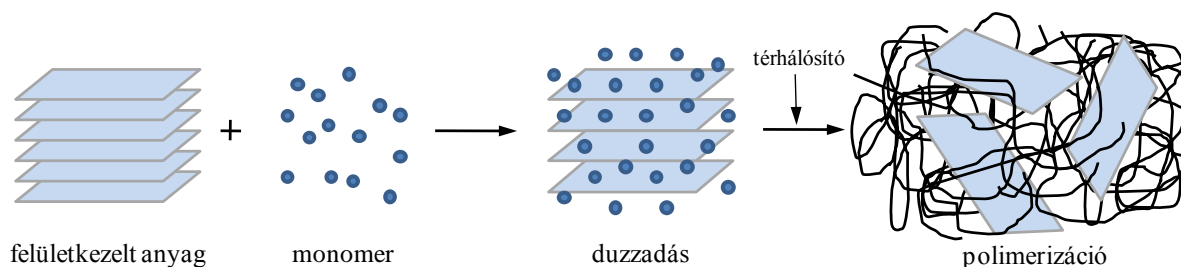
### **2.3.2. Polimer nanokompozitok előállítása**

A nanokompozitok előállítása új kihívásokat jelent. A hagyományos kompozitok előállítása gyakran kétlépéses folyamat, mely során először külön-külön előállítják a diszperz fázist és a mátrixot, majd ezeket egyesítik (ex situ eljárások). A diszperz fázis méretének csökkentésével a folyamat kevésbé kivitelezhető, mert nehezebbé válik a nanoméretű részecskék bekeverése és homogén eloszlása a részecskék megnövekedett aggregálódási hajlama miatt. Ha a kompozitban aggregátumok maradnak, a nanorészecskék nem tudják kifejteni erősítő hatásukat, sőt gyakran előnytelenül befolyásolják a mechanikai tulajdonságokat. Egyrészt azért, mert kevesebb részecske vesz részt az erősítésben, másrészt pedig a nagy aggregátumok hibahelyként viselkedhetnek, és sokszor válnak a repedések kiindulópontjává. Számos olyan eljárást dolgoztak ki a probléma kiküszöbölésére, melyek során egyetlen műveletben történik a diszperz fázis létrehozása és a kompozit előállítása (in situ eljárások), hátrányuk azonban, hogy rendszerint bonyolult, és fokozott körültekintést igényelő folyamatok. Igen kedvező tulajdonságokkal rendelkező anyagokat lehet előállítani a nanorészecskék felületkezelésével és az előállítási módszerek tökéletesítésével. A nanokompozitok előállításának három leggyakrabban alkalmazott módszere, az in situ polimerizáció, az oldószeres módszer és az ömledékes eljárás. Ezeket a technikákat elsősorban szilikát tartalmú nanokompozitok előállítására

használják. Természetesen számos nanokompozit előállítási mód fellelhető az irodalomban, melyek gyakran igen bonyolult, drága és időigényes technikák. [67, 68]

### In situ polimerizáció

Az in situ polimerizáció az első eljárás polimer nanokompozitok előállítására. [67, 69-70] Elsősorban a rétegszilikátokkal erősített rendszereknél használják. Előnye, hogy hőre lágyuló és hőre keményedő polimerek esetén egyaránt alkalmazható. Az eljárás első lépéseként a folyékony monomerben vagy monomer oldatban történik a módosított szilikát duzzasztása, mely során a monomer a szilikátrétegek közé vándorol. A duzzasztást követi a polimerizáció, mely hő, sugárzás vagy iniciátor hatására a szilikátrétegek között játszódik le.

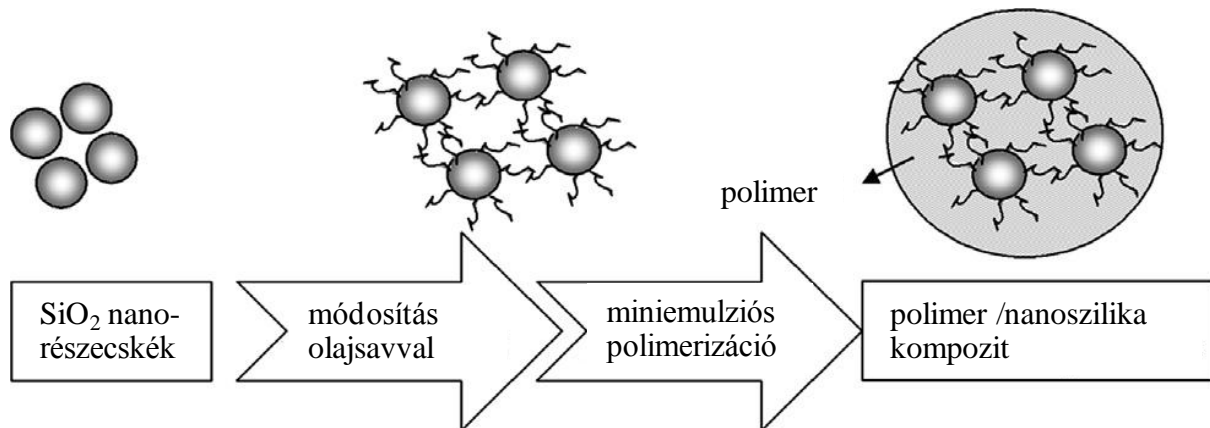


**9. ábra**

Nanokompozit előállítása in situ polimerizációval

A monomer okozta duzzadás előtt az iniciátor már a rétegeken belül helyezkedik el. A monomer(ek) szilikátrétegek közé történő diffúziójának gyorsítására különféle megoldásokat alkalmaznak, például ultrahang, hőkezelés vagy nagy nyíróerő közvetítése (kalandersor). Z. Tong és társa polisztirol nanoszaponit kompozit in situ miniemulziós előállítását írják le. Az eljárás során a szaponitot ar-vinilbenzil-trimetilammónium-kloriddal módosítják, melynek köszönhetően a szaponit teljesen exfoliált állapotban lesz a polisztirol latex cseppek belsejében. [71] Malihe Pishvaei és Farshad Farshchi Tabrizi a közelmúltban közölték kutatási eredményüket, melyben nagy szilárdanyag tartalmú polimetil-metakrilát-co-butil akrilát/nanoszilika nanokompozit előállítását mutatják be. [72] Első lépésben olajsavval módosítják a nano-SiO<sub>2</sub> részecskék felületét, majd stabil O/W miniemulzió előállítását követően történik az in situ polimerizáció. A nanokompozit előállítás sematikus rajza a **10. ábrán** látható.

A szerzők szerint az előállított kompozit alkalmas lehet nagy hőállóságú vizes diszperziós festékként történő felhasználásra.



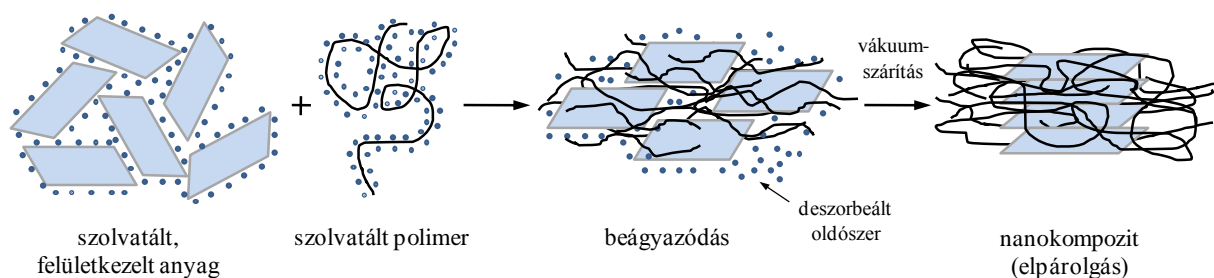
**10. ábra**

Nanokompozit részecske előállítási mechanizmusának sematikus ábrázolása [72]

[M. Pishvaeil, F. F. Tabrizi, *Iranian Polymer Journal* 19, (9) 707. (2010)]

### Oldószeres módszer

Az oldószeres módszer hasonlít az in situ polimerizációs eljáráshoz. A szintézishez olyan poláris oldószert alkalmaznak, mely alkalmas a polimer oldására és a nanorészecskék duzzasztására egyaránt (például toluol, N,N-dimetil-formamid). Az eljárás lényege, hogy a megduzzadt agyagrészecskék oldatához adják az oldott polimert, mely beékelődik az agyagrétegek közé, végül az oldószert elpárologtatják. [67, 73-74] Laboratóriumi gyakorlatban gyakran alkalmazott eljárás, azonban az iparban kevésbé használt technológia, a nagy mennyiségű oldószerigény – mely gyakran egészségre káros – és a hosszú előállítási idő miatt. Az oldószeres módszer sematikus ábrája a **11. ábrán** látható.

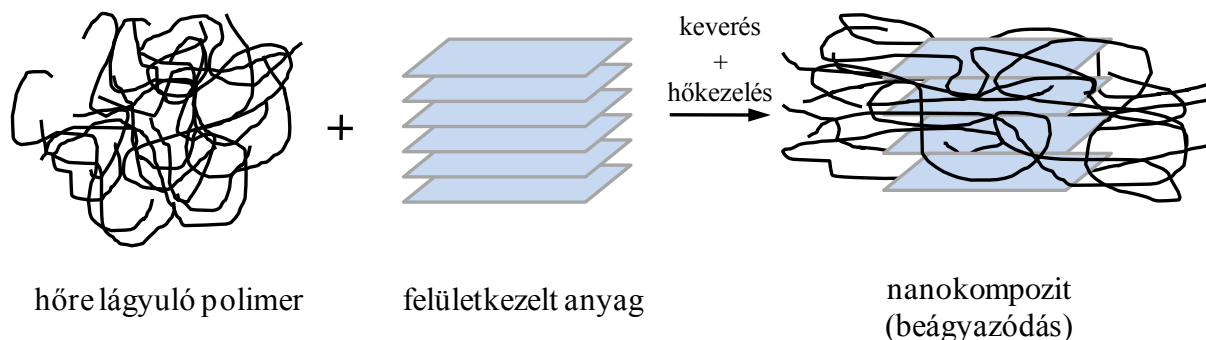


**11. ábra**

Nanokompozit előállítás a oldószeres módszerrel

Ömledékes eljárás

Az eljárás során a polimert megömlesztik és összekeverik az agyagásványokkal. A nanorészecskéket a polimer ömledékben létrehozott nagy nyíróerő választja szét egymástól, mely során optimális polimer-agyagrészecske kapcsolat jön létre. Az interkaláció (beágyazódás) során a polimerlánc konformációs entrópiája jelentősen lecsökken. A módszer alkalmazhatóságának feltétele, hogy a mátrix anyaga hőre lágyuló polimer legyen. Hátránya, hogy amennyiben az alkalmazott nyíróerő nem megfelelő az előállított kompozit csak részben tekinthető nanokompozitnak a megmaradó mikroméretű részecskék miatt. [67, 75-78] A **12. ábrán** az ömledékes eljárás sematikus ábrája kerül bemutatásra.

**12. ábra**

Nanokompozit előállítása ömledékes eljárással

**2.3.3. Polimer nanokompozitok jellemzési módszerei**

A nanokompozitok jellemzésére használt kísérleti technikák közé tartozik a röntgen diffrakció (XRD), a transzmissziós elektron mikroszkópia (TEM), differenciál pásztázó kalorimetria (DSC), Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR), dinamikus mechanikus elemzés (DMA), Raman spektroszkópia és az atomerőtér-mikroszkópia (AFM).

A röntgen diffrakció gyakran alkalmazott technika, mivel egyszerű és sok kutató számára könnyen elérhető.

A transzmissziós elektron mikroszkópia lehetőséget teremt a belső szerkezet minőségi megértésére, a különféle fázisok térbeli eloszlásának tanulmányozására, valamint a szerkezeti hibák közvetlen megfigyelésére.

A differenciál pásztázó kalorimetria segít megérteni annak természetét, hogy a nanofiller által kristályosodási helyet viszünk a mátrixba.

Az FTIR detektálja a vizsgált anyagban jelenlévő funkciós csoportokat, segít felderíteni a nanokompozit szerkezetét. Mérés során a mintát egy gyémánt egykristály és egy zafír közé szorítják és a gyémánton keresztül infravörös fényel világítják meg. A visszaverődő sugárzás ugyanezen a gyémánton keresztül jut a spektrométerbe. A sugárzás elemzéséből megállapítható, hogy az egyes hullámhosszokon mennyi energia nyelődött el. Ebből egy elnyelődési spektrumot lehet előállítani, amely a hullámhossz – vagy reciproka, a hullámszám – függvényében ábrázolja az elnyelődés mértékét.

A rezonancia Raman spektroszkópia a szerkezet tanulmányozására alkalmas.

Az AFM a felszín mechanikus tulajdonságaival kapcsolatos információt tud nyújtani. A mérési adatokból speciális program állítja össze a háromdimenziós képet, amelynek felbontása a léptető szkener pontosságától és a tű görbületi sugarától függ.

#### **2.3.4. Polimer nanokompozitok alkalmazása**

Bár a nanokompozitok terén jelentős az ipari érdeklődés és a fejlesztések is igen intenzíven folynak ezen a területen, a kereskedelmi bevezetés mégsem olyan gyors, mint ahogy azt korábban megjósolták.

A legszélesebb körben alkalmazott és először kereskedelmi forgalomba kerülő nanokompozitok erősítő anyagai az agyagásványok és a szén-nanocsövek.

Az első valódi felhasználás a polimer nanokompozitok történetében, 1990-ben a Toyotánál valósult meg. A motorházon belüli műanyag alkatrészeket felváltották nylon nanokompozitból (PA6-agyagásvány nanokompozit) készített alkatrészekkel, ugyanis a nanokompozit hőállósága nagyobb, élettartama hosszabb. Később egyéb autóiipari alkalmazások is bevezetésre kerültek, mint például a PA6-agyagásvány nanokompozit motorborításként történő alkalmazása a Mitshubishinél, vagy poliolefin/agyag nanokompozitok felhasználása a General Motors által gyártott GMC Safari és Chevrolet Astro furgonok külső alkatrészeihez. Utóbbi esetén az eredetileg 15% talkummal töltött polipropilént helyettesítik a 2,5% nanorészecskét tartalmazó nanokompozittal. Az új alkatrésznél 7–8%-os tömegcsökkenést; jobb ütő-hajlító szilárdságot, felületi minőséget és karcállóságot értek el.

A nanokompozitokat elterjedten használják élelmiszerek csomagoló anyagának készítésére jó gázzáró tulajdonságuknak köszönhetően. Például a Bayer Plastic által gyártott PA6 filmet húscsomagoláshoz, papírdoboz bevonatanyagként gyümölcslevek, tej, stb. csomagolásához alkalmazzák.

Fontos felhasználási területek továbbá a kozmetikai- és textilipar, az elektronikai ipar, az egészségügy, de megjelent az építőipar területén is (karcálló lakkok, antibakteriális festékek, szigetelőanyagok).

Magyar vonatkozású, világújdonságnak számító termék például a Graboplast által kifejlesztett Grabo Silver Knight rugalmas padlóburkoló, amely megoldást nyújt az egészségügy legsürgetőbb problémájára, a kórházakban terjedő fertőzésekre. (2010, Chicago, Neocon szakkiállítás, termék-innováció nagydíj.) A Grabo Silver Knight egyedülálló önfertőtlenítő felülettel rendelkezik, amelyet nanoezüst és nanotitán-dioxid részecskék alkotta kettős védelmi rendszer biztosít. Nagy előnye, hogy nem csak a baktériumokat semmisíti meg, hanem „öntisztuló” felületet is képez.

## **2.4. Szabadgyökös kopolimerizáció**

### **2.4.1. Kopolimerek**

Kopolimereknek azokat a polimereket nevezzük, amelyek két vagy több monomorfajtából épülnek fel. A folyamat, melyben kopolimerek keletkeznek a kopolimerizáció. Amikor a kopolimer két monomerből épül fel biner kopolimerizációról, amikor hátról termer kopolimerizációról vagy terpolimerizációról beszélünk. A kopolimerizáció során a makromolekula felépítése szempontjából négy alaptípus különböztethető meg:

1) Random vagy statisztikus kopolimer



A statisztikus kopolimerekben a monomeregységek sorrendjében nem fedezhető fel szabályos ismétlődés.

2) Alternáló kopolimer



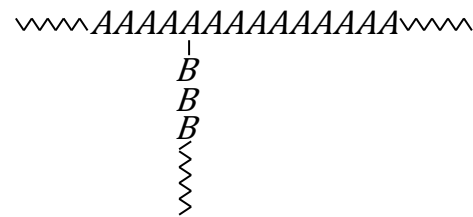
Alternáló kopolimerekben a különböző monomeregységek mindig egymást követve, szabályosan váltakozva épülnek be.

### 3) Blokk kopolimer



A blokk kopolimerekben azonos monomerekből álló hosszabb egységek kapcsolódnak egymáshoz.

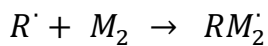
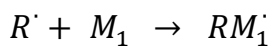
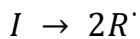
### 4) Ojtásos kopolimer



Ojtásos kopolimernél az egyik monomerből felépített polimer láncra utólag, elágazásként viszik rá a másik monomerből felépített láncot.

## 2.4.2. Gyökös kopolimerizáció

A gyökös kopolimerizáció során a következő iniciálási folyamatok játszódnak le:

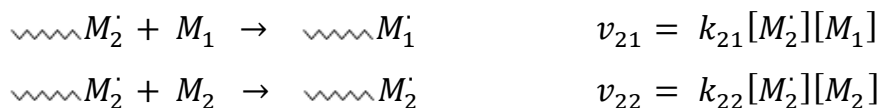


ahol  $I$  iniciátor;  $M_1$  és  $M_2$  monomerek,  $R'$ ,  $RM_1'$  és  $RM_2'$  pedig szabad gyökök.

A kopolimerizáció láncnövekedési reakciójának leírására többféle matematikai módszer ismeretes. Legismertebbek a terminális, a penultimate [79-81], a komplex részvételi [82] és a komplex disszociációs modellek. Mindegyik módszer tartalmazza azt az egyszerűsítő feltevést, hogy a növekvő makrogyökök koncentrációja és a gyökök összkoncentrációja a rendszerben stacionárius. A terminális modell a gyökstacionaritás elvének figyelembevétele mellett arra az alapfeltevésre épül, hogy a növekvő makrogyök reaktivitását kizárólag a láncvégi monomeregység kémiai minősége szabja meg. A terminális modell alapján a láncnövekedés során a következő elemi reakciókat kell számításba venni:







ahol  $v_{11}$ ,  $v_{12}$ ,  $v_{21}$  és  $v_{22}$  a láncnövekedési reakciók sebessége;  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$  és  $k_{22}$  pedig az adott folyamatok sebességi állandói. A reakciósebességi egyenletekből adódik a kopolimer összetételi egyenlete (ML-egyenlet) [83]:

$$y = \frac{1 + r_1 x}{1 + r_2/x}, \quad (2.1)$$

ahol  $x$  a monomerek molaránya a kiindulási reakcióelegyben,  $y$  a monomerek molaránya a kopolimerben,  $r_1$  és  $r_2$  pedig kopolimerizációs paraméterek (reaktivitási hányadosok). A reaktivitási hányadosok ( $r_1 = k_{11}/k_{12}$  és  $r_2 = k_{22}/k_{21}$ ) azt fejezik ki, hogy valamilyen gyök hányszor gyorsabban reagál saját monomerjével, mint az idegen monomerrel. Az összetételi egyenlet a reakcióelegy állandó monomeraránya esetén érvényes, és körülbelül 10 % konverzióig használható. A kopolimerizációs egyenlet (ML-egyenlet) a következőképpen írható fel azzal a feltevéssel, hogy mindkét fajta gyökre nézve kvázistacionárius állapot áll be:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}. \quad (2.2)$$

A kopolimerizátum molekulájának szerkezete a reaktivitási arányok értékétől függ. Két szélső esetet különböztetünk meg. Az egyik szélső eset, amikor  $r_1 = 1$  és  $r_2 = 1$ , mely azt jelenti, hogy egy bizonyos gyök egyforma valószínűséggel addicionál saját vagy idegen monomert. Ez az úgynevezett ideális kopolimerizáció esete, mely során statisztikus (random) szerkezet jön létre, a kétféle monomer egység szabálytalanul váltakozik a láncban és a kopolimer összetétele megegyezik a monomerelegy összetételével. A másik szélső eset, mikor  $r_1 = 0$  és  $r_2 = 0$ , azaz mindegyik gyök csak az idegen monomerrel addicionálódik, s így szigorúan alternáló szerkezetű kopolimert kapunk, melyben a kétféle monomer egység szabályosan váltakozik. A gyakorlatban a két szélső eset közötti átmenetekkel találkozunk. Ha például  $r_1 < 1$  és  $r_2 > 1$ , mindkét gyök elsősorban  $M_2$  monomerrel reagál, mely eredményeként a képződő kopolimer gazdagabb lesz  $M_2$  monomerben, mint a reakcióelegy. Ha viszont  $r_1 > 1$  és  $r_2 < 1$ , a képződő kopolimer gazdagabb lesz  $M_1$  monomerben, mint a reakcióelegy. Abban az esetben, ha  $r_1 < 1$  és  $r_2 < 1$ , akkor a kopolimer összetétele kezdetben gazdagabb  $M_2$  monomerben, majd eléri az azeotróp összetételt, utána viszont a polimer szegényebb

$M_2$  monomerben. Elvileg az az eset is lehetséges, hogy a kopolimerizációs paraméterek mindegyike nagyobb egynél, vagyis  $r_1 > 1$  és  $r_2 > 1$ , ami azt jelenti, hogy a gyök gyakorlatilag csak a saját monomerjéhez addicionálódik. Ekkor azonban nem kopolimerizátum keletkezik, hanem két homopolimer keveréke. Fentiek mellett részlegesen alternáló szerkezetű kopolimer képződésére is van lehetőség abban az esetben, ha  $r_1 < 1$  és  $r_2 = 0$ . Ekkor  $M_2$  mellé  $M_1$  épülhet be, de  $M_2$  nem.

A reaktivitási arányok ( $r_1$  és  $r_2$ ) megállapítása úgy történik, hogy adott összetételű reakcióelegyből ( $x$ ) képződő kopolimer összetételét ( $y$ ) több mérési pontban meghatározzák és a kapott  $x$ - $y$  értékpárokat behelyettesítik az összetételi egyenlet valamelyik linearizált formájába, melyek közül a legfontosabbak a Finemann–Ross I., Finemann–Ross II. és a Kelen–Tüdös egyenletek [84]

$$\text{Finemann–Ross I. egyenlet: } \frac{x(y-1)}{y} = r_1 \frac{x^2}{y} - r_2 \quad (2.3)$$

meredekség:  $r_1$

tengelymetszet:  $-r_2$ .

$$\text{Finemann–Ross II. egyenlet: } \frac{y-1}{x} = r_1 - \frac{r_2 y}{x^2}. \quad (2.4)$$

meredekség:  $-r_2$

tengelymetszet:  $r_1$ .

$$\text{Kelen–Tüdös (KT) egyenlet: } \eta = \left( r_1 \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2.5)$$

tengelymetszet:  $\xi = 0$  esetén:  $-r_2/\alpha$

$\xi = 1$  esetén:  $r_1$

$$\text{ahol: } \eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad \xi = \frac{F}{\alpha + F}$$

$$G = \frac{x(y-1)}{y} \quad F = \frac{x^2}{y}$$

$$\alpha = \sqrt{F_{max} F_{min}}.$$

A kopolimerizációs paraméterek fenti összefüggésekkel történő meghatározása alacsony konverzióig (< 10%) lehetséges. Az  $r_1$  és  $r_2$  értéke adott monomerpárra első közelítésben a növekvő makrogyök parciális töltésétől és rezonancia-stabilizációjának mértékétől függ. Nagy konverzióig történő kopolimerizáció esetén a reaktivitási

hányadosok meghatározása a Skeist-egyenletek, valamint a Kelen-Tüdös egyenlet módosított formájának alkalmazásával lehetséges. A Skeist-egyenletet az ML-egyenlet integrálásával kapták meg. Hátránya, hogy nehezen kezelhető egyenlet és azeotróp feedre nem alkalmazható.

$$\text{Skeist-egyenletek:} \quad \frac{M}{M_0} = \left( \frac{F_1}{F_{2,0}} \right)^\alpha \cdot \left( \frac{F_2}{F_{2,0}} \right)^\beta \cdot \left( \frac{F_{1,0} - \delta}{F_1 - \delta} \right)^\gamma \quad (2.6)$$

$$\text{ahol:} \quad \alpha = \frac{r_2}{1 - r_2} \quad \beta = \frac{r_1}{1 - r_2}$$

$$\gamma = \frac{1 - r_1 \cdot r_2}{(1 - r_2) \cdot (1 - r_2)} \quad \delta = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$

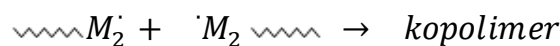
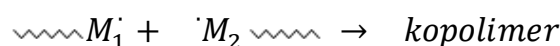
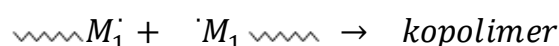
és  $M$  az összes, még meglévő monomert jelenti.

$$\text{Módosított KT-egyenlet:} \quad \frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot Z \quad (2.7)$$

$$\text{ahol:} \quad Z = \frac{\log(1 - \xi_1)}{\log(1 - \xi_2)}, \quad 1 - \xi_1 = \frac{M_1}{M_{1,0}}, \quad 1 - \xi_2 = \frac{M_2}{M_{2,0}}$$

$$\text{ezzel:} \quad \bar{x} = \frac{y}{z}, \quad G = \bar{x} \frac{y-1}{y}, \quad F = \frac{\bar{x}^2}{y}$$

A kopolimerizáció láncletörési reakcióiban a polimerizációt vivő gyökök egymás közötti bimolekuláris reakciókban tűnnek el. A reakció kétféle módon mehet végbe, rekombinálódással és diszproporcionálódással. Rekombináció során a gyökök páronként telített vegyületté egyesülnek, mely során nem képződik reakcióképes láncvég. A polimerizáció során a növekvő láncok miatt a rekombináció valószínűsége egyre nő.



Diszproporcionálódás során az egyik gyök vegyértékileg telítetlen vegyületté alakul. A reakció hidrogénvándorlással megy végbe. A láncletörés gyakoribb módja a rekombináció, azonban a monomerek kémiai szerkezete és a hőmérséklet határozza meg, hogy melyik folyamat kerül előtérbe.

### 2.4.3. Nem-lineáris gyökös kopolimerizáció, „crosslinking” kopolimerizáció

Homogén oldatban vagy emulzióban gyökös polimerizációval előállított térhálós szerkezetű kopolimereket a gyakorlati élet számos területén alkalmazzák. Térhálós

polimereket alkalmaznak például egyes fogászati anyagok [85-87], védő és dekoratív festékek [88], kontaktlencsék [89], valamint különböző bioanyagokként [90, 91] alkalmazott szuperabszorbens anyagok és hidrogélek alkotórészeként. Dusek és Spevacek [92,93] ismertették először oldható mikrogélek előállítását vinil és divinil monomerekből és azok NMR vizsgálatát. Monovinil ( $M_1$ ) és divinil ( $M_d$ ) monomerek oldatban történő kopolimerizációjakor a konverzió előrehaladtával több részfolyamat megy végbe. Oldatban, alacsony konverziónál meghatározó folyamat a monovinil és divinil monomerek addíciója a lineáris gyökre, amely következtében reaktív függő kötések tartalmazó makrogyökök képződnek. A makrogyök függő vinil csoportjai részt vehetnek további reakciókban, mint például a ciklizáció [94-96],  $M_1$ ,  $M_d$  monomer és makrogyök addíció, térhálósodás, valamint maradhatnak elreagálatlan csoportként. Nagyobb konverzióknál  $M_1$  és  $M_d$  monomerek függő kettős kötésekhez történő addíciója kerül előtérbe, ami láncelágazást eredményez. Szintén magasabb konverziók esetén megy végbe a makrogyök addíciós folyamata a függő kettős kötéshez. A reakció során keresztkötés alakul ki, de a képződött molekula még oldatban marad. A monomerek ( $M_1$ ,  $M_d$ ) kettős kötéseinek és a makrogyök függő kettős kötésének reaktivitása eltérő. Általában igaz, hogy a divinil monomer reaktivitása nagyobb, mint a vinil monomeré [97]. A ciklizáció egyik legfontosabb sajátossága, hogy szabályozott, de nem a hagyományos sebességi törvénnyel, mely a funkciós csoportok átlagos koncentrációit tartalmazza, hanem a kötések sorrendjének konformációs statisztikájával. Az irodalomban ezeket a reakciókat két csoportra osztják, primer és szekunder ciklizációs reakciókra. [98] Mindkét esetben intramolekulárisan végbemenő reakcióról van szó. Primer ciklizáció során a növekvő makrogyök az azonos kinetikai láncon lévő telítetlen oldalcsoporttal lép reakcióba. Szekunder ciklizáció esetén a gyök a már kialakult oldalláncon található és ez reagál ugyanazon a molekulán lévő függő vinil csoporttal. Az intramolekuláris ciklizációs reakciók során kialakuló szerkezetet az irodalomban mikrogéleknek nevezik. [95, 99, 100] Nemlineáris kopolimerizáció során lehetőség nyílik térhálósodásra, amikor a polimer koncentráció elér egy megfelelően nagy értéket és a rendszerben lévő gyökféleségek koncentrációja megnő. Térhálósodás következtében gél állapot alakul ki. Polimer nanorészecske képződése abban az esetben lehetséges, ha a polimerizáció

során az egyes részfolyamatok (primer és szekunder ciklizáció,  $M_1$ ,  $M_d$  monomer és makrogyök addíció) mellett térhálósodás nem következik be.

Valamilyen speciális alkalmazásnak megfelelő térháló polimer tervezéséhez fontos ismerni és megérteni a térháló képződésének folyamatát és az előállítandó anyag tulajdonságait. Bowmann részletesen tanulmányozta a primer ciklizáció mechanizmusát [100-103], konverzióra gyakorolt hatását [104], valamint vizsgálta a divinil és trivinil térhálósító ágensek közötti különbségeket [105]. A szakirodalomból ismert, hogy sok tulajdonság, mint például a polimerizációs zsugorodás [106, 107], a rugalmasság [108, 109] és a vízmegkötés [110] függ a ciklizációs és térhálósodási reakciók arányától. Matsumoto leírta az intramolekuláris ciklizáció és a térhálósodás polimer lánc rigiditására gyakorolt hatását [111].

### 3. KÍSÉRLETI RÉSZ

#### 3.1. Felhasznált anyagok

##### 3.1.1. Reaktánsok:

- Sztírol (ST): (Aldrich) 4-*terc*-butil-pirokatechinrel volt stabilizálva. A stabilizátort 10%-os NaOH-oldattal, majd vízzel történő extrakcióval távolítottuk el. Ezt követően  $\text{MgSO}_4$ -on szárítottuk, majd vákuumban desztilláltuk. A tisztított ST monomert hűtőben, 4 °C alatt tároltuk.
- Etilénglikol-dimetakrilát (EGDM): (Aldrich) Az EGDM hidrokinonmonometiléterrel volt stabilizálva. A stabilizátort 10%-os NaOH-oldattal, majd vízzel történő extrakcióval távolítottuk el.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -tartalmú kromatográfiás kolonnán tisztítottuk. A tisztított etilénglikol-dimetakrilátot a sztírolhoz hasonlóan, hűtőben, 4 °C alatt tároltuk.
- Butil-akrilát (BA): (Aldrich) Vákuum desztillációval tisztítottuk és felhasználásig hűtőben (4 °C alatt) tároltuk.
- Metil-metakrilát (MMA): (Aldrich) Vákuum desztillációval tisztítottuk és felhasználásig hűtőben (4 °C alatt) tároltuk.
- Metakrilsav (MAS): (Aldrich) Tisztítás nélkül használtuk.
- Dipropilénglikol-dimetakrilát (DPGDMA): (Aldrich)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -tartalmú kromatográfiás kolonnán tisztítottuk, majd hűtőben (4 °C alatt) tároltuk.
- Dipropilénglikol-diakrilát (DPGDA): (Aldrich)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -tartalmú kromatográfiás kolonnán tisztítottuk, majd hűtőben (4 °C alatt) tároltuk.
- Biszfenol-A-dimetakrilát: Tisztítás nélkül alkalmaztuk.
- Mátrix (gyanta): (S&C Polymer) Fotoiniciátort tartalmazó monomerkeverék, melyet tisztítás nélkül használtuk fel.
- Organofiller /reaktív kopolimer nanorészecskék/ (RPNPs): ST-EGDM kopolimer. Monomermentesítése toluolos oldatból metanollal történő kicsapással történt. A tisztított organofillert felhasználásig hűtőben, 4 °C alatt tároltuk.

### **3.1.2. Iniciátorok:**

- 2,2-azo-bis-izo-butironitril (AIBN): (Fluka) Az iniciátorban jelenlévő esetleges szennyezőket metanolból történő átkristályosítással távolítottuk el, majd a tisztított AIBN-t felhasználásig hűtőben, 4 °C alatt tároltuk.

### **3.1.3. Oldószer:**

- Toluol: (Spektrum 3D Kft) Desztillációval tisztítottuk.
- Metanol: (Spektrum 3D Kft) Alkalmazása átkristályosításnál illetve szintéziseknél kicsapó szerként, polimer tisztításnál oldószerként. Desztillációval tisztítottuk.
- Deuterált kloroform (CDCl<sub>3</sub>): (Aldrich) Tisztítás nélkül használtuk.
- Tetrahydro-furán (THF): (Acidum-2 Kft) SEC-vizsgálatoknál alkalmazott oldószer.

### **3.1.4. Egyéb, főleg minta előkészítéshez használt vegyszerek:**

- Nátrium-dodecilszulfát (SDS): A tenzidet tisztítás nélkül használtuk.
- Kloroform (CHCl<sub>3</sub>): Tisztítása két egymás utáni desztillációval történt.
- Desztillált víz.

## **3.2. Kísérleti módszerek**

### **3.2.1. Oldat polimerizáció**

#### **3.2.1.1. ST-EGDM kopolimer szintézise**

Háromnyakú, hőmérővel és visszafolyó hűtővel ellátott duplafalú lombikba (**13. ábra**) bemértük a sztírolt, az etilénglikol-dimetakrilátot és a toluolban oldott AIBN-t, majd az oldatot szobahőmérsékleten nitrogénárammal átöblítettük (30 perc). A monomerek összes koncentrációja az oldatban 0,556 mol/dm<sup>3</sup>, illetve 0,273 mol/dm<sup>3</sup> volt. A hőmérsékletet 60 °C-on tartottuk a reakció végéig, a fűtést a duplafalú lombikban áramoltatott, szabályozott hőmérsékletű vízfürdővel biztosítottuk. A szabályozás pontossága 60±1 °C. A polimerizáció alatt folyamatosan inert atmoszférát biztosítottuk N<sub>2</sub>-gáz lassú áramoltatásával. A reakció befagyasztása

céljából négyszeres mennyiségű hideg metanolt ( $\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) adtunk az elegyhez. A kivált terméket centrifugálással választottuk el az oldatfázistól, majd két egymás utáni oldással-kicsapással tisztítottuk, toluolt alkalmazva oldószerként és hideg metanolt kicsapószerként. Minden egyes elegyösszetétel esetén megállapítottuk a gélesedési időt, hogy a további kísérletek során a reakcióidő helyes megválasztásával a gélesedés elkerülhető legyen. A szintézisek paramétereit az **1. táblázat**ban vannak összefoglalva. Kitermelés 6,6–97%. Minden szintézis terméke fehér porszerű anyag, melyek toluolban, THF-ben, kloroformban jól oldódnak.

### 1. táblázat

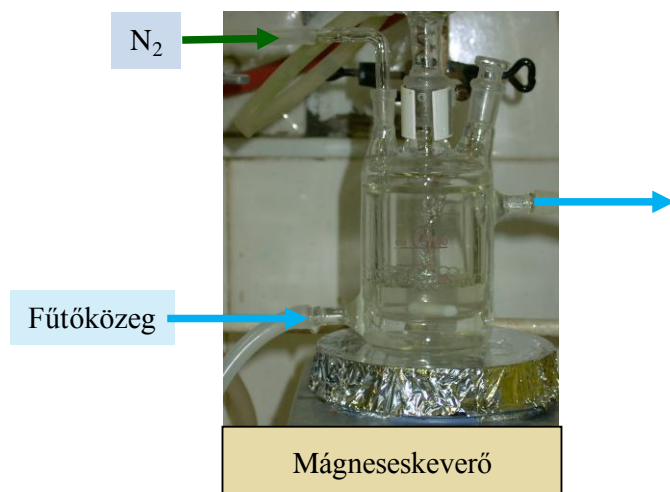
Sztirol–etilénglikol-dimetakrilát kopolimer szintézisének paramétereit

$n_{\text{ST}} / n_{\text{EGDM}}$ a feed-ben	$c_{\text{ST+EGDM}}^a$ (mol/dm <sup>3</sup> )	AIBN <sup>b</sup> (mol %)	reakció idő $t_r$ (min)
1/1	0,278	5	120, 150, 180, 317, 597, 1310
	0,278	10	120, 240, 360, 480, 660, 1020, 1490
	0,278	20	120, 240, 360, 480, 660, 900, 1140, 1370, 1490
	0,556	5	30, 60, 120, 180, 240
	0,556	10	30, 60, 90, 120, 150, 180
	0,556	20	30, 60, 90, 120, 150, 180
9/1	0,556	5	180
8/2	0,556	5	180
7/3	0,556	5	180
3/7	0,556	5	30
2/8	0,556	5	30
1/9	0,556	5	30

<sup>a</sup> összmonomer-koncentráció.

<sup>b</sup> AIBN mennyisége az összmonomerre (mol) vonatkoztatva.





**13. ábra**

„One pot” reakciókhoz használt reakciólombik

#### 3.2.1.2. ST–EGDM kopolimer utó-polimerizációs reakciója

A kísérleteket a **3.2.1.1. fejezet**ben bemutatott szintézisek eredményeként kapott ST–EGDM kopolimerek frakcionálása révén nyert, „szűk” polidiszperzitású ( $PDI < 2,5$ ), kis-, közepes-, és nagy móltömegű polimer frakciókkal végeztük.

A kopolimer frakciót feloldottuk toluolban ( $c_{RPNP_s} = 0,15 \text{ g}/100 \text{ ml toluol}$ ), majd a polimer tömegére számított két-, háromszoros mennyiségű iniciátort adtunk hozzá. A polimerizációt inert atmoszférában ( $N_2$ ),  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékleten, 24 órás reakcióidővel hajtottuk végre.

A termék kinyerése az oldatból négyszeres mennyiségű hideg metanollal történő kicsapással történt. A kapott termék nagyon finom eloszlású, fehér porszerű anyag.

#### 3.2.1.3. Filmképző terpolimer szintézise

A terpolimereket különböző egy-, valamint két kettőskötést tartalmazó monomerekből, gyökös polimerizációval, homogén toluolos oldatban állítottuk elő. Iniciátorként AIBN-t alkalmaztunk. Monovinil monomerként ( $M_1, M_2, M_3, \dots$ ) butil-akrilátot, metil-metakrilátot, metakrilsavat, sztiroilt; divinil monomerként ( $M_d$ ) dipropilénglikol-diakrilátot, dipropilénglikol-dimetakrilátot valamint biszfenol-A-dimetakrilátot alkalmaztunk. Az eredményként bemutatott minták esetén a 2. táblázatban szereplő összetételt alkalmaztuk:

## 2. táblázat

Butil-akrilát–metil-metakrilát–dipropilén-glikol-diakrilát  
terpolimer szintézisének paraméterei

Minta jele	$M_1, M_2, M_d$ molaránya a feed-ben	$c^a$ (mol/dm <sup>3</sup> )	AIBN <sup>b</sup> (mol %)	Reakció idő $t_r$ (min)
B23-I	2,6/3,4/1,8	0,25	2,5	640
B24-I	2,6/3,4/1,8	0,25	5	640
B25-I	2,8/3,2/1,8	0,25	5	640

$M_1$ : Butil-akrilát,  $M_2$ : Metil-metakrilát,  $M_d$ : dipropilén-glikol-diakrilát, <sup>a</sup> Összmonomer-koncentráció, <sup>b</sup> AIBN mennyisége az összmonomerre (mol) vonatkoztatva.

Az iniciátort (AIBN) és a monomereket toluolban feloldottuk, majd háromnyakú, duplafalú lombikba töltöttük. A polimerizáció elindítása előtt nitrogénárammal oxigénmentesítettük az oldatot. A polimerizációt 80 °C-on hajtottuk végre. A reakciókörülményeket úgy választottuk meg, hogy gélesedés ne következzen be.

A terpolimer kicsapása négyszeres mennyiségű hideg metanollal történt. A szintelen, ragacsos termékről dekantáltuk az oldószerkeletet, végül a gyantaszerű anyagot vákuumbepárlón, 40 °C-on szárítottuk.

A legjobb tulajdonságú filmet képző terpolimert léptéknöveléssel négy literes reaktorlombikban is előállítottuk.

### 3.2.2. Fotoiniciált tömbpolimerizáció / Polimer nanokompozit előállítása

A nanokompozitot két fő alkotóelemből állítottuk elő, a gyári, iniciátort tartalmazó mátrix és az általunk szintetizált organofiller (lásd 3.2.1.1. fejezet) felhasználásával.

A fenti anyagok tömegaránya gyanta/organofiller = 3:1. A nanorészecskéket a gyantafázisban történő tökéletes eloszlathoz toluolban oldottuk/duzzasztottuk (2 nap). A megduzzadt nanorészecskéket a gyantával összekevertük, az alapos keverést követően az oldószert rotációs vákuum desztillációval távolítottuk el (5–6 mbar, 25 °C, 30 min). A nanokompozit tömb polimerizációját szobahőmérsékleten, Dentacolor XS Kulzer típusú fogászati lámpában, fotopolimerizáció révén valósítottuk meg. A fotopolimerizáció iniciálása 435 nm hullámhosszúságú fénnel történt, a besugárzás időtartama 90 sec.

### 3.3. Alkalmazott készülékek

A reakciók követésére, az előállított vegyületek szerkezetének igazolására, molekulatömegük meghatározására, részecskeméretük oldószerben illetve száraz állapotban történő megállapítására, valamint a mechanikai tulajdonságok vizsgálatára a következő modern módszereket használtuk.

#### 3.3.1. Mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR)

A térhálós polimer nanorészecskék szerkezetét és a polimerlánc elreagálatlan, maradék vinil-csoport tartalmát NMR spektroszkópiával vizsgáltuk. Az  $^1\text{H}$ -NMR spektrumokat Bruker 200 SY spektrométerrel rögzítettük. Oldószerként deuterált kloroformot ( $\text{CDCl}_3$ ) használtunk. A kémiai eltolódás referencia csúcsa a  $\text{CDCl}_3$  oldószerben jelenlévő  $\text{CHCl}_3$  jele ( $\delta = 7,26$  ppm) volt.

#### 3.3.2. Méretkizárásos kromatográfia (SEC)

A szintetizált polimerek átlagos molekulatömegének és molekulatömeg-eloszlásának meghatározására méretkizárásos kromatográfias módszert alkalmaztunk.

Az általunk használt SEC készülék jellemzése:

- Waters 600 E HPLC pumpa,
- Waters 712 WISP automata mintaadagoló,
- 4 db 7,8 x 300 mm gél kolonna (Styragel HR3, HR4, HR5, és HR6),
- detektorok: Waters 410 RI és Waters 490E UV,
- eluens: Tetrahidro-furán, áramlási sebessége:  $1\text{ cm}^3/\text{perc}$ ,
- mintatérfogat: 20  $\mu\text{l}$ , koncentrációja:  $c = 0.5\%$  m/m.

A kromatogramok kiértékelése *Millenium 32* program segítségével történt. A készüléket ismert molekulatömegű polisztirol standardok segítségével kalibráltuk. A meghatározott molekulatömegek nem abszolút értékek, de „polisztirol ekvivalensek”.

#### 3.3.3. Dinamikus fényszórás (DLS)

Méréseinkhez BROOKHAVEN készüléket használtunk, melynek főbb részei: BI-200 SM típusú goniométer, BI 9000 AT típusú digitális korrelátor, illetve az UNIPHASE  $\mu\text{GREEN LASER}$  ( $\lambda = 532$  nm).

A részecskék hidrodinamikai átmérőjét és a méreteloszlást dinamikus fényszórás (DLS) mérésekkel határoztuk meg,  $90^{\circ}$ -os szórási szög ( $\theta$ ) mellett,  $25^{\circ}\text{C}$ -on. A mérési eredményeket NNLS (non negative constrained least squares/legkisebb négyzetek) módszerrel értékeltük ki. A vizsgálatokhoz a makromolekulák  $0.01\text{--}0.4\text{ mg/cm}^3$  koncentrációjú toluolos oldatát használtuk.

### **3.3.4. Transzmissziós Elektron mikroszkópia (TEM)**

A száraz, szilárd állapotú kopolimer nanorészecskék méretének meghatározásához JEOL 2000 FX-II típusú készülékkel transzmissziós elektron mikroszkópos vizsgálatokat végeztünk. TEM minta készítésénél a következőképpen jártunk el. A polimer minta kloroformos oldatához ( $0,5\text{ mg/ml}$ ) néhány csepp metanolt adtunk (kezdődő opálosodásig), majd az így elkészített mintát szénrel-festett rézhálóra cseppentettük. A metanolt, a TEM minta száradása során tapasztalt aggregáció visszaszorítása miatt használtuk. A legkisebb móltömegű minta esetén még néhány csepp,  $0,08\text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú tenzidoldatot is adtunk a polimer oldathoz. A mintát szobahőmérsékleten hagytuk megszáradni és a továbbiakban semmiféle módosítást (pl. festés) nem végeztünk a mintákon. A legjellemzőbb részecskeméret (átmérő), valamint a részecskeméret eloszlás meghatározása a vizsgált részecskékről készített TEM képek alapján vizuálisan történt.

### **3.3.5. Pásztázó Elektron mikroszkópia (SEM)**

A polimer nanorészecskék morfológiájára és filmképző sajátosságára, valamint a nanokompozit törési felületének tanulmányozására pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvételekből következtettünk. A vizsgálatokat Hitachi 3000N típusú mikroszkóppal végeztük.

Minta előkészítésnél a következőképpen jártunk el:

- a) A nanorészecskék méretének, morfológiájának tanulmányozásához szeparált részecskékből álló polimer mintára volt szükség. Ehhez a vizsgálatához a **3.3.4. fejezet**ben bemutatott mintakészítés szerint jártunk el.
- b) A polimerek filmképző sajátosságának tanulmányozásához tiszta kloroformos polimer oldatot cseppentettük a szénrel festett rézhálóra, majd szobahőmérsékleten szárítottuk.

- c) A nanokompozit törési felületének tanulmányozására a hajlító vizsgálat során eltört próbatesteket használtuk, melyek törési felületét az elektronmikroszkópos vizsgálatot megelőzően Au-réteggel vontuk be.

A felvételeket 30 kV gyorsító feszültség mellett különböző nagyításokat alkalmazva készítettük.

### 3.3.6. Polimerizációs zsugorodás mérése

A gyári anyag, a mátrix (gyári anyag gyanta fázisa) valamint a nanokompozit polimerizációs zsugorodásának meghatározása kétféle módszerrel történt:

- a) Piknométerrel végzett méréshez a mintát bemértük az üvegeszközbe, majd desztillált vízzel jelre töltöttük. Ezt követően behelyeztük a fotopolimerizációs lámpába és 90 másodpercig, 435 nm hullámhosszúságú fénnel besugároztuk. A mérési adatok segítségével meghatároztuk a vizsgált anyag sűrűségét a polimerizáció előtt és után, majd ebből számoltuk a polimerizáció során bekövetkező térfogat változást.
- b) Zsugorodásmérő feltétellel ellátott analitikai mérleggel (lásd **14. ábra**) végzett mérésekhez, a mintatartó tálcán elhelyezett 0,5 cm magas üvegedénykébe mértük a vizsgálandó anyagot. A fotopolimerizáció ebben az esetben is a korábban ismertetett fogászati lámpában történt (435 nm, 90 sec). A mérés alapja az Archimedes törvény, a számítás automatikusan történt.



**14. ábra**

Polimerizációs kontrakció méréséhez alkalmazott eszköz

A vizsgálatokat mindkét esetben temperált körülmények között, 25 °C-on végeztük. A különböző módszerrel kapott eredmények nagyon jó egyezést mutattak, így a kezdeti mérések után kizárólag az olcsóbb és rövidebb elemzési idővel jellemezhető b) módszert alkalmaztuk.

### 3.3.7. Hajlító vizsgálat

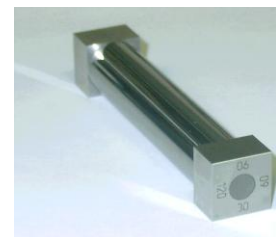
A mechanikai tulajdonságok meghatározására hajlító vizsgálatokat végeztünk. A vizsgálatok kivitelezése az EN ISO 178 szabványnak [112] megfelelően történt. A nanokompozitok hajlítási jellemzőit számítógép vezérelt 5540 Instron típusú szakítógéppel végzett mérések alapján határoztuk meg.

A hajlító vizsgálatot leggyakrabban a hajlító feszültség és a hajlító modulus meghatározása céljából szokták elvégezni, de a vizsgálat során egyéb fontos anyagi jellemzők – pl. Young modulus – is megállapíthatók. A vizsgált anyag mechanikai tulajdonságáról értékes információkat hordoz a feszültség–megnyúlás diagram is.

A viszkózusan folyó polimer nanokompozitokból, speciálisan erre a célra készített öntőformában 10–14 db, egyenként 20 mm · 2 mm · 2 mm nagyságú, hasáb alakú próbatestet készítettünk 90 sec fotopolimerizációs idő alkalmazásával. A próbatesteket adott programmal hajlítottuk hárompontos hajlítási módszerrel (alátámasztási pontok távolsága: 18 mm). A program a próbatestek pontos méreteivel számolva határozza meg a vizsgált hajlítási paramétereket.

### 3.3.8. Keménységmérés

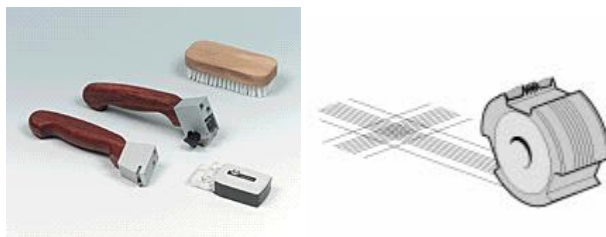
A vizsgált polimer oldatból egyenletes rétegvastagságú bevonatot készítettünk üveg-próbalap felületre, kézi filmkiöntő készülék segítségével (**15. ábra**). Az így kialakított próbalapot vízszintes állapotban szárítottuk. A keménységvizsgálat Persoz-féle ingával történt. A festékbevonatok keménységének jellemzésére az inga-csillapodás sebessége (időtartam, ami alatt a lengés amplitúdója eredeti értékének felére csökken) felhasználható.



**15. ábra**  
Filmöntő henger

### 3.3.9. Adhézió mérése

A tapadás vizsgálatához a polimer oldatból **3.3.8. pont**ban ismertetett módon, egyenletes rétegvastagságú bevonatot készítettünk. Teljes száradás után a filmréteget az alapig, egyenes vonalban, hossz- és rá merőleges keresztirányban átvágtuk, majd a felületet kefével a metszések irányában megdörzsöltük. A nem tapadó részek a hordozóról leválnak. A bevonat állapota alapján tapadási fokozatok állapíthatók meg.



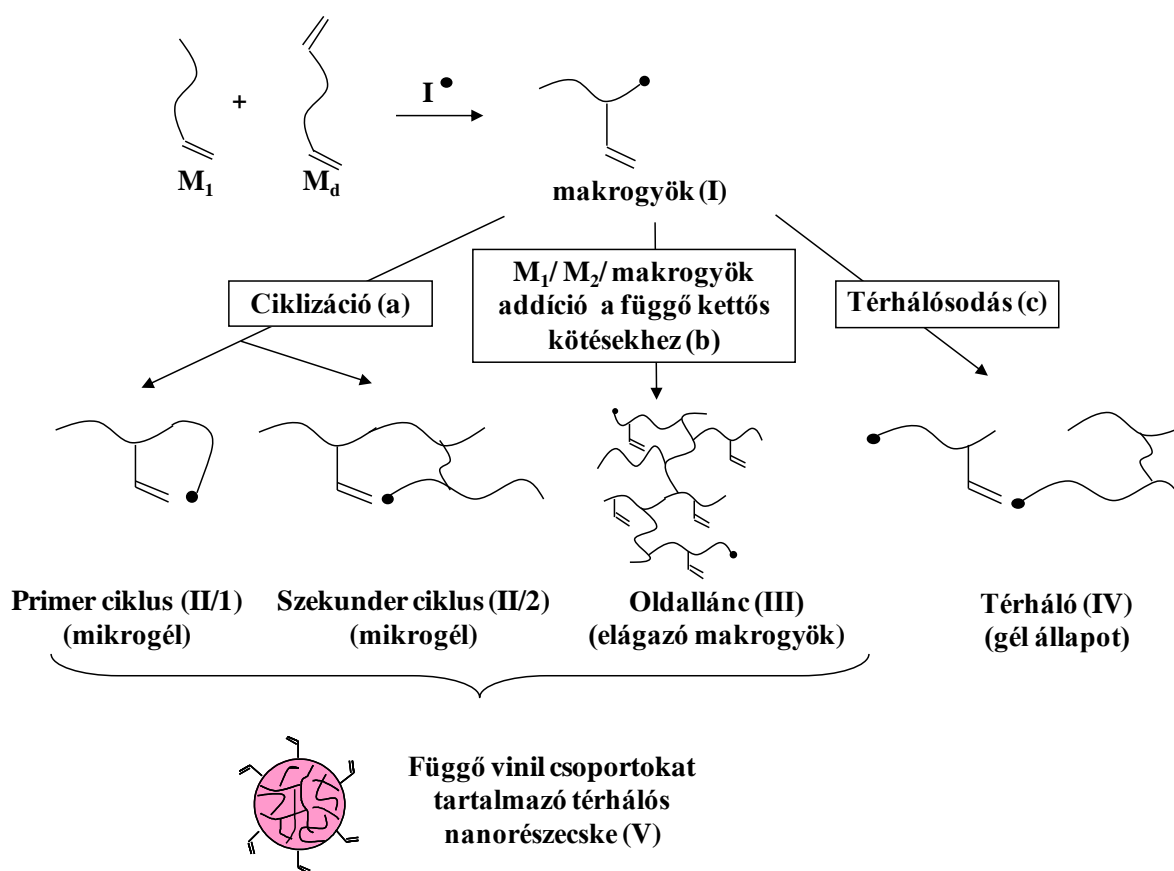
**16. ábra**

Rácsvágó készülék

## 4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

### 4.1. Sztírol–Etilénglikol-dimetakrilát polimer nanorészecskék szintézise és vizsgálata

A sztírol reakcióját etilénglikol-dimetakriláttal és más térhálósító komonomerrel többen is vizsgálták, így számos cikk megtalálható ezen a tudományterületen. [113] A **17. ábrán** összefoglaltuk a nemlineáris szabadgyökös kopolimerizáció során végbemenő folyamatokat.



**17. ábra**

Nemlineáris, szabadgyökös kopolimerizáció folyamatai

$M_1$  monovinil monomert,  $M_d$  divinil monomert,  $I$  iniciátor,  $\bullet$  szimbólum a gyök helyét, függőleges vonalon lévő párhuzamos egyenesek a függő kettős kötések jelölik

[A.Uveges, M. Szalóki, J. F. Hartmann, Cs. Hegedus, J. Borbely, *Macromolecules*, 41, (4) 1223. (2008)]



Az irodalomból jól ismert, hogy monovinil monomer kis mennyiségű divinil monomerrel történő szabadgyökös kopolimerizációja gyakran vezet gélesedéshez [114]. Oldható, térhálós mikrogél maggal rendelkező, erősen elágazó szerkezetű, valamint csillag alakú kopolimerek szintézise számos polimerizációs technikával megvalósítható. Az előállítás történhet kationos, anionos, stabilgyökös kváziélő polimerizáció (SFRP = **S**table **F**ree **R**adical **P**olymerization), kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció (ATRP = **A**tom **T**ransfer **R**adical **P**olymerization) és reverzibilis addíciós fragmentációs láncátadásos polimerizáció (RAFT = **R**eversible **A**ddition **F**ragmentation **C**hain **T**ransfer **R**adical **P**olymerization) alkalmazásával egyaránt.

A közelmúltban Sherrington és társai ismertettek egy könnyebb, úgynevezett “Strachlyde” utat, mellyel oldható, elágazó szerkezetű kopolimer szintetizálható. [115] Az anyagokat szabadgyökös kopolimerizációval állították elő, monovinil és divinil monomerek – metil-metakrilát (MMA) és etilénlikol-dimetakrilát (EGDM) –, valamint egy láncátadó ágens – tiol – alkalmazásával. A láncátadó ágens jelenlétében az elsődleges láncok molekula tömege jelentősen csökken és a gélesedés elkerülhető még nagy konverziók esetén is. Armes [116] és Zhu [117] nemrég kiterjesztették az elágazó szerkezetű kopolimerek szintézisére irányuló “Strathclyde” modellt többfajta (pszeudo-)élő polimerizációra is.

Sato és társai homogén oldatban, különféle divinil monomerekkel (például: divinil-adipát, etilénlikol-dimetakrilát, divinil-benzol) dimetil 2,2'-azo-bis-izo-butirát (MAIB) iniciátor jelenlétében végrehajtott polimerizációkat vizsgáltak. A reakciók során nagy mennyiségű iniciátor alkalmazásával kerültk el a térhálósodást. Az iniciátor-fragment tartalmazó gyökös polimerizáció (IFIRP = **I**nitiator-**F**ragment **I**ncorporation **R**adical **P**olymerization) oldható, erőteljesen elágazó „hyperbranched” polimer nanorészecskék keletkezését eredményezte. [118]

Qiao és társai csillag-alakú kopolimerek hagyományos szabad gyökös polimerizációval történő előállítását közölték. Kísérleteik során a monovinil monomer és a térhálósító reaktivitásának különbözőségét kihasználva jutottak eredményre. Csillag-alakú metil-akrilát–etilénlikol-dimetakrilát mikrogéleket állítottak elő, kis mennyiségű térhálósítót alkalmazva “one-pot” szabadgyökös polimerizációval. [119] Hagyományos szabadgyökös polimerizáció alkalmazásával a fent említett

polimerizációs technikák esetén jelentkező problémák zöme kiküszöbölhető, mint például a monomerek és oldószeres korlátozott választhatósága, nagyon szigorú reakciókörülmények, magas költségek, fémkatalizátorok eltávolításának megvalósítása, stb.

Összegezve megállapítható, hogy mono- és divinil monomerek oldatban történő szabadgyökös polimerizációja során gyakran gélesedés következik be, mely oldhatatlan térhálós polimert eredményez, kivéve akkor, ha a szintézis során a térhálósító monomer aránya alacsony és/vagy a konverzió kicsi, illetve ha az iniciátor nagy mennyiségben van alkalmazva, vagy láncátadó szereket használnak.

Kutatásaink fő célja az volt, hogy nagy mennyiségű térhálósító monomert alkalmazva, makrogélesedés elkerülésével állítsunk elő oldható, elágazó szerkezetű kopolimer nanorészecskéket. Továbbá fenti feltételek mellett célul tűztük ki a lehető legmagasabb konverzió elérését is.

#### **4.1.1. Előkísérletek**

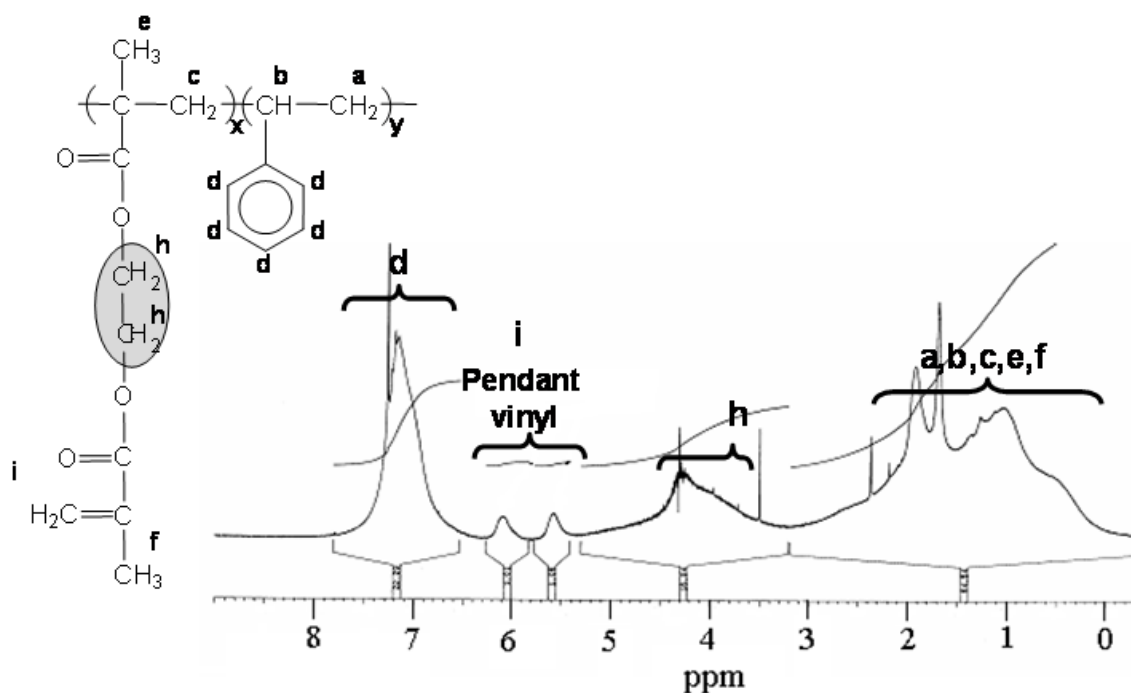
Kísérleteket végeztünk annak érdekében, hogy megállapítsuk a különböző összetételű reakcióelegyek gélesedési idejét. A gélesedési idő megadja azt a maximális reakcióidőt, melyen belül makrogélesedés nélkül, oldható polimer szintézise lehetséges. Kísérleteket végeztünk  $0,556 \text{ mol/dm}^3$  és  $0,278 \text{ mol/dm}^3$  összmonomer koncentrációjú reakcióelegyekkel, melyekben az alkalmazott monomerek mólaránya ST/EGDM = 1/1, az iniciátor mennyisége pedig 5, 10 és 20 mol% az összmonomer anyagmennyiségére vonatkoztatva. Vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy  $0,278 \text{ mol/dm}^3$  összmonomer koncentrációt alkalmazva, a gélesedés 24 órás reakcióidő alatt sem következett be, még 20% iniciátor alkalmazása mellett sem. A reakcióelegy összmonomer koncentrációját megduplázva ( $0,556 \text{ mol/dm}^3$ ), a gélesedési idő az irodalomból ismert módon változott [113], vagyis az iniciátor mennyiségének növelésével csökkent. Megállapítottuk, hogy az iniciátor-koncentráció kis mértékben, míg az összmonomer-koncentráció erőteljesen befolyásolja a gélesedési időt. Az eredményeket a **3. táblázat**ban foglaltuk össze.

## 3. táblázat

Gélesedési idő változása az AIBN koncentráció függvényében

$n_{ST} / n_{EGDM}$ a feed-ben	$c_{ST+EGDM}^a$ (mol/dm <sup>3</sup> )	AIBN <sup>b</sup> (mol %)	Gélesedési idő $t_{gél}$ (min)
1/1	0,278	5	-----
	0,278	10	-----
	0,278	20	-----
	0,556	5	250
	0,556	10	200
	0,556	20	170

A képződött kopolimer szerkeztét <sup>1</sup>H-NMR spektroszkópiás mérésekkel azonosítottuk. A sztírol–etilénglikol-dimetakrilát kopolimer sematikus struktúrája, valamint a kopolimer <sup>1</sup>H-NMR spektruma a hozzá tartozó asszignációkkal a **18. ábrán** látható.



18. ábra

ST-EGDM kopolimer minta reprezentatív <sup>1</sup>H NMR spektruma CDCl<sub>3</sub> oldószerben([mon] = 0,556 mol/dm<sup>3</sup>, reakció idő = 120 min, [I] = 5 mol%.)

A kopolimer szerkezeti egységei könnyen beazonosíthatók az  $^1\text{H-NMR}$  spektrumok alapján. [113] A sztirolból származó aromás protonok (**d**) jelei 6,6–7,4 ppm között jelennek meg, a ST és EGDM monomerek alifás protonjainak (**a,b,c,e**) jelei -0,3–3,2 ppm között találhatóak. Az 5,3–5,7 ppm és 5,8–6,2 ppm közötti jelek az EGDM monomerből származó, elreagálatlanul maradt függő vinil csoportok mágneseesen nem ekvivalens protonjainak (**i**) tulajdoníthatók. Az EGDM monomer metilén csoportjainak (**h**) jele 3,2–5,2 ppm között jelenik meg. Megállapítottuk, hogy az előállított polimerek mindegyike tartalmaz a polimer molekulán függő, elreagálatlan vinil csoportokat, vagyis az etilén-glikol-dimetakrilát monomer „második” vinil csoportjának kisebb a reaktivitása, mint a sztírol vinil csoportjának.

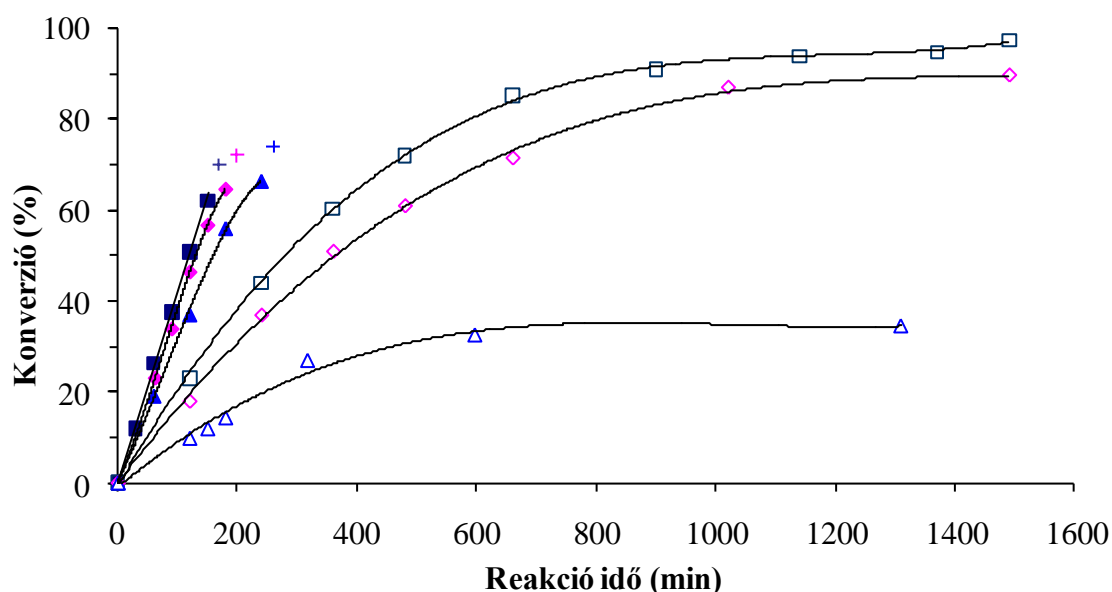
#### 4.1.2. Konverzió

A **19. ábrán** mutatjuk be a konverzió változását a reakcióidő függvényében. A vizsgált reakciók kísérleti körülményei a következők voltak: a ST/EGDM monomerarány a feed-ben = 1/1; az összmonomer koncentráció  $0,556 \text{ mol/dm}^3$  és  $0,278 \text{ mol/dm}^3$ ; az iniciátor koncentráció 5 mol%, 10 mol% és 20 mol%. A konverziót a gélesedési pontig vizsgáltuk. A kísérleti adatok felhasználásával megszerkesztett görbék mindegyike zéró-konverzióánál metszi az  $y$ -tengelyt, mely alátámasztja, hogy a kopolimerizáció során inhibíció nem történt. Az alacsonyabb összmonomer koncentrációjú reakcióelegyek vizsgálatakor kapott görbék, jellegüket tekintve telítési görbékhez hasonló lefutásúak, azaz három jól elkülöníthető szakaszra bonthatóak. Az első szakaszban a konverzió lineárisan nő egy kritikus reakcióideig, majd ez a növekedés lelassul (2. szakasz), végül teljesen abbamarad. Ez a hármas tagoltság a  $0,556 \text{ mol/dm}^3$  összmonomer koncentrációjú oldatok esetén a megfigyelési időn belül nem tapasztalható. Az eredmények azt mutatják, hogy nagyobb összmonomer koncentrációk esetén a görbék lineáris szakasza sokkal meredekebb, azaz a reakciók sebessége nagyobb, mint hígabb oldatokban, függetlenül az alkalmazott AIBN koncentrációtól. Ezek mellett – amint az **19. ábrán** is jól látható – azt tapasztaltuk, hogy nagyobb AIBN koncentrációt alkalmazva a polimerizációs reakció sebessége nagyobb.

Tapasztalataink azt mutatják, hogy alacsony monomerkoncentráció ( $0,278 \text{ mol/dm}^3$ ) és alacsony iniciátorkoncentráció (5%) alkalmazása mellett a

polimerizáció nagyon lassú, a maximálisan kapott konverzió 35%, mely körülbelül 700 min reakcióidővel érhető el. Ugyanakkor alacsony monomerkoncentráció és nagy iniciátorkoncentráció (20 mol%) együttes alkalmazásával igen nagy konverzió érhető el (97%).

Összegezve megállapítható, hogy  $0,556 \text{ mol/dm}^3$  összmonomer koncentráció alkalmazása esetén az elérhető, gélesedés nélküli legmagasabb konverzió 66%, míg  $0,278 \text{ mol/dm}^3$  összmonomer koncentrációjú oldatban közel 100%.



**19. ábra**

Konverzió változása a reakcióidő függvényében sztírol (ST), etilén-glikol-dimetakrilát (EGDM) kopolimerizációja során

(Oldószer: toluol; iniciátor: AIBN; AIBN mennyisége az összmonomer móljaira vonatkoztatva: (□) 20 mol%; (◇) 10 mol%; (△) 5 mol%. A zárt szimbólumok a  $0,556 \text{ mol/dm}^3$ , míg a nyitott szimbólumok a  $0,278 \text{ mol/dm}^3$  összmonomer koncentrációt jelölik.

A gélesedési idő jelölésének szimbóluma: +.)

#### 4.1.3. Függő vinil csoport/ reaktivitás

A polimereken lévő reaktív csoportok százalékos mennyiségét a  $^1\text{H-NMR}$  spektrumok felhasználásával a **4.1. egyenlet** alapján számítottuk. A polimer nanorészecskéken elreagálatlanul maradt vinil csoportok százalékos mennyisége (P%) összefüggésben van a feed-ben lévő EGDM teljes vinil tartalmával. A P% számítása a

függő vinil csoporthoz (2 proton), valamint az EGDM oldalláncok metilén csoportjaihoz (4 proton) rendelhető integrál értékek alapján történt (lásd. **18. ábra (i)** és **(h)** jelek).

$$P\% = \frac{I_{CH_2=}/2}{I_{-(CH_2)_2-}/4} \cdot 100, \quad (4.1)$$

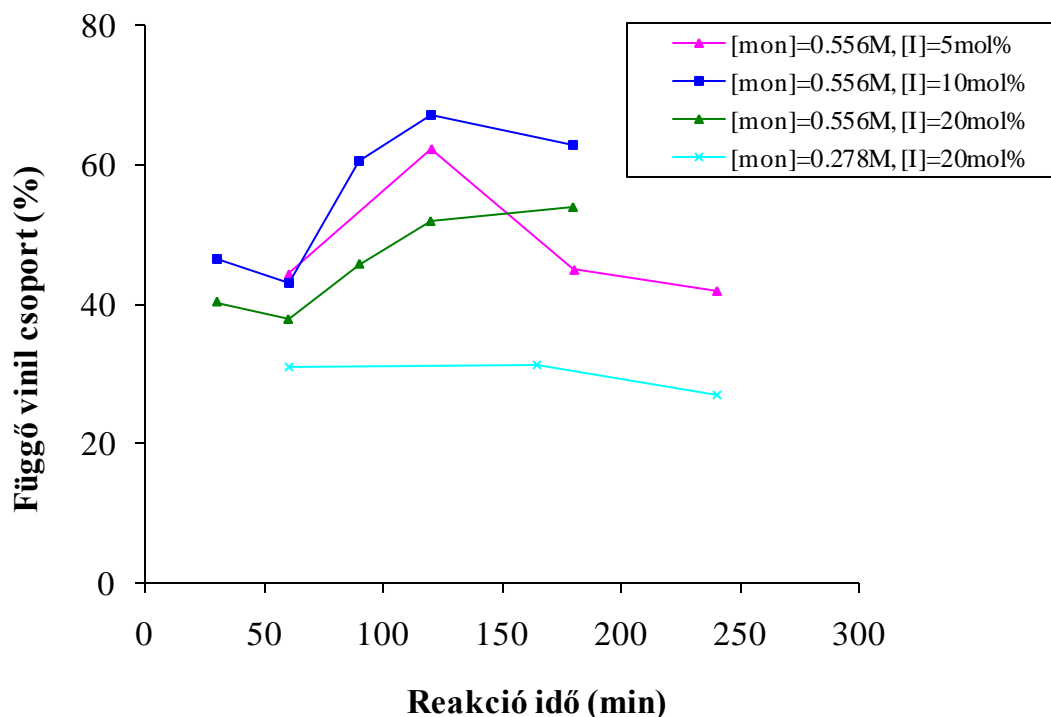
ahol  $I_{CH_2=}$  és  $I_{-(CH_2)_2-}$  elreagálatlan vinil csoportok és az EGDM oldalláncok metilén csoportjainak protonjaihoz tartozó jelek integráljai.

A széles polimer jelek alapján történő számításból adódó hiba megállapítása érdekében, minden egyes kopolimer  $^1\text{H-NMR}$  spektrumát háromszor integráltuk, majd mindhárom alapján elvégeztük a P% számítását. A tipikus hiba 5 százalékon belül volt.

Alaputatásainkban először azt vizsgáltuk, hogy a kopolimer vinil-tartalma, azaz reaktivitása, hogyan változik a reakcióidő függvényében. Távlati céljaink között szerepelt a kopolimerek további gyökös polimerizációs reakciókban (utópolimerizáció, tömbpolimerizáció kompozitban) történő felhasználása.

Első kísérletsorozatban a feed-ben alkalmazott összmonomer koncentráció  $0,556 \text{ mol/dm}^3$ , az AIBN koncentráció pedig 5, 10 és 20 mol% volt. A polimerizáció során, különböző reakcióidőnél vett mintaoldatból történő polimerszintézis eredményei nagymértékű szórást mutattak, mely a mintavételből adódó hibára vezethető vissza. Pipettával történő mintavétellel oxigén juthatott a rendszerbe, leeresztőcsapos duplafalú lombik alkalmazásánál pedig a csapban lévő rossz keverés, rossz hőeloszlás vezetett hibás eredményhez. A hiba kiküszöbölésére továbbiakban minden kísérleti eredményhez külön precízen elvégzett reakcióval jutottunk. A reakciók többszöri ismétlése révén kapott eredmények jó egyezést mutatattak. Második kísérletsorozatban  $0,278 \text{ mol/dm}^3$  összmonomer koncentrációt és 20 mol% iniciátor koncentrációt alkalmaztunk. A reakcióidő hatását a polimer reaktivására a **20. ábrán** szemléltetjük. Az ábrán jól látható, hogy az első kísérletsorozat eredményeként kapott görbék lefutása hasonló, jellegüket tekintve nagymértékű eltérést mutatnak a második kísérletsorozat eredményétől. Következésképpen megállapítható, hogy az összmonomer koncentráció nagymértékben befolyásolja a nemlineáris gyökös polimerizáció során végbemenő folyamatokat (ciklizáció,

$M_1/M_d$ /makrogyök addíció, térhálósodás).  $0,556 \text{ mol/dm}^3$  kiindulási összmonomer koncentráció alkalmazása kismértékű P% csökkenést eredményez a kopolimerizáció kezdeti szakaszában. A P% csökkenés arra enged következtetni, hogy a kezdeti időpillanatban a nagyszámú makrogyök képződés kedvez a makrogyök-makrogyök addíciós folyamatoknak. Később a polimergyökökre történő  $M_1$  és  $M_d$  addíció válik kedvezményezetté, mely a reakció előrehaladtával P% növekedéshez vezet.



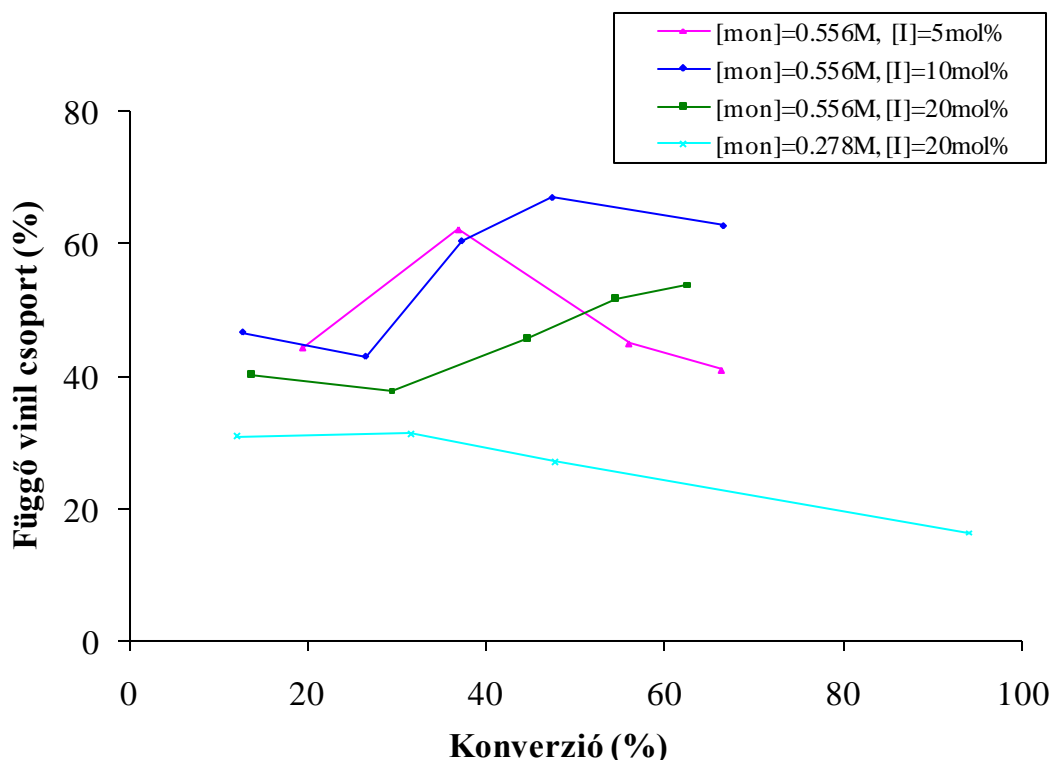
20. ábra

ST-EGDM kopolimerok függő vinil csoport (P%) tartalmának változása a reakcióidő függvényében

A legreaktívabb kopolimer ( $P\% = 67,1$ )  $0,556 \text{ mol/dm}^3$  kiindulási összmonomer és  $10 \text{ mol}\%$  iniciátor koncentráció alkalmazásával  $120$  perces reakcióval állítható elő. Megfigyelhető továbbá, hogy  $5$  és  $10 \text{ mol}\%$  iniciátor alkalmazása mellett, a görbéknek maximuma van, mely után első esetben meredek, második esetben kismértékű P% csökkenés tapasztalható a térhálósodás bekövetkeztéig. A képződő polimergyökök kevesebb elágazást tartalmazó laza szerkezetű láncok, melyek kellőképpen flexibilisek, ami kedvez a primer és szekunder ciklizációs reakcióknak. Nagy

iniciátorkoncentráció alkalmazása mellett (20 mol%) feltételezhetően erősen elágazó szerkezetű óriásmolekulák képződnek számos makrogökök addíció révén, melyekben a ciklizációs folyamatok szériusan gátoltta válnak. A kopolimerizáció során alacsony összmonomer koncentráció ( $0,278 \text{ mol/dm}^3$ ) és magas iniciátor koncentráció (20%) együttes alkalmazásával, a P% a reakcióidő növelésével folyamatos, kismértékű csökkenést mutat. A reakcióparaméterek kedvezően befolyásolják a reakció kezdeti időpillanatában képződő makrogökökre történő  $M_1$ ,  $M_d$  és makrogökök addíciót is. A primer, illetve szekunder ciklizációs folyamatok végbemenetele feltételezhetően meredekekebb P% csökkenést eredményezne, hiszen minden egyes ciklusképződés egy-egy vinil csoportot „fogyaszt”. A térhálósodás lehetősége szintén nem indokolt, hiszen a keletkező kopolimerek oldhatósága jó.

A kopolimer függő vinil csoport tartalmát (P%) ábrázoltuk a konverzió függvényében is, melyet a **21. ábra** szemléltet.



**21. ábra**

Függő vinil-csoportok tartalom – konverzió függvény  
ST-EGDM kopolimerekben



A görbék jellege megegyezik a **20. ábrán** feltüntetett függő vinil csoport – reakcióidő görbék lefutásával, mely a konverzió–reakcióidő függvények linearitásával értelmezhető (**19. ábra**). Megfigyelhető, hogy nagyobb iniciátorkoncentráció alkalmazása esetén a görbék a vízszintes tengely mentén a nagyobb konverziók irányába tolódtak el. Oka, hogy az iniciátor koncentráció növelésével a reakció sebessége nő.

Az is megfigyelhető, hogy a közel 100% konverzióval előállított kopolimer ( $[mon] = 0,278 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[I] = 20 \text{ mol\%}$ ,  $t_r = 24 \text{ h}$ ) szintén tartalmaz elreagálatlan kettős kötéseket, vagyis reaktív maradt. A polimeren lévő reaktív csoportok jelenléte lehetőséget teremt további úgynevezett utópolimerizációs reakciók végrehajtására.

#### Divinil-monomer hatása a függő vinil csoport tartalomra

Vizsgáltuk a divinil monomer ( $M_D$ ) hatását a képződő kopolimer reaktivására. A kísérletek során alkalmazott állandó paraméterek: összmonomerkoncentráció a feed-ben  $0,556 \text{ mol/dm}^3$ , AIBN koncentráció  $5 \text{ mol\%}$ , hőmérséklet  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kisebb EGDM koncentrációk mellett  $180 \text{ min}$ , nagyobb divinil-monomer tartalom mellett  $30 \text{ min}$  reakcióidőt alkalmaztunk. Az eredményeket a **4. táblázatban** foglaltuk össze.

#### 4. táblázat

Divinil monomer mennyiségének hatása a képződő kopolimer reaktivására

$n_{ST} / n_{EGDM}$ a feed-ben	reakció idő $t_r$ (min)	konverzió (%)	függő vinil tartalom (%)
9/1	180	6,6	23,3
8/2		15,8	26,0
7/3		18,8	41,1
5/5		55,9	45,0
3/7	30	10,0	60,1
2/8		18,6	71,9
1/9		20,4	91,7

Megállapítottuk, hogy az etilén-glikol-dimetakrilát mennyiségének növelésével a konverzió és a polimer függő-vinil csoport tartalma is nő. Megfigyelhető továbbá, hogy nagy EGDM monomerarány alkalmazásával, 30 perc reakcióidővel, közepes konverzió mellett, a képződő kopolimer igen reaktív, függő vinil csoport tartalma 91,7%. Vagyis az alkalmazott reakciókörülmények mellett elsősorban lineáris kismértékben elágazó polimermolekulák képződnek.

#### **4.1.4. Molekulatömeg ( $M_w$ ) és polidiszperzitás (PDI)**

Részletesen vizsgáltuk a reakció paramétereinek hatását a kapott polimerek molekulatömegére.

A kopolimer képzési reakciók tanulmányozása, optimalálása érdekében a következő paraméterek hatását vizsgáltuk: reakcióidő ( $t_r$ ), iniciátor koncentráció (I), összmonomer koncentráció, monomerarány ( $n_{ST}/n_{EGDM}$ ).

Annak tanulmányozására, hogyan függ a kopolimer molekulatömege a fent említett paramétereiktől, polimerizációs reakciókat végeztünk  $0,556 \text{ mol/dm}^3$  és  $0,273 \text{ mol/dm}^3$  összmonomer koncentrációjú reakcióelegyekkel. Mindkét esetben vizsgáltuk az AIBN iniciátor mennyiségének (5, 10 és 20 mol%) móltömegre gyakorolt hatását is.

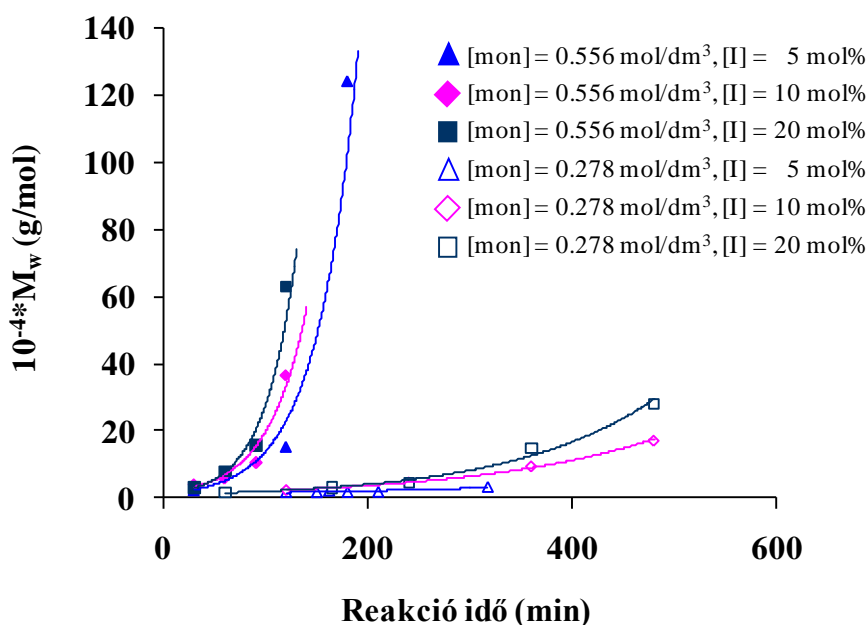
A termékek átlagos molekulatömegét és molekulatömeg-eloszlását méretkizárásos kromatográfiával (SEC) határoztuk meg, majd ábrázoltuk a reakcióidő függvényében (**22.** és **23. ábra**).

#### *A reakcióparaméterek hatása a molekulatömegre*

Általánosságban elmondhatjuk, hogy a kopolimerek molekulatömegét a reakció idő egyértelműen befolyásolja. A kapott kopolimerek átlagos molekulatömegének reakcióidőtől való függését a **22. ábra** szemlélteti. A kopolimerek molekulatömege a reakcióidő növelésének függvényében exponenciálisan nő, mely a nemlineáris kopolimerizáció mechanizmusával értelmezhető.

Látható, hogy a kiindulási monomerkoncentráció megválasztásával is jelentősen befolyásolható a képződő kopolimer molekulatömege.  $0,279 \text{ mol/dm}^3$  összmonomer koncentráció mellett preparált kopolimerek átlagos molekulatömegét ábrázolva a reakcióidő függvényében kisebb meredekségű görbéket, míg  $0,556 \text{ mol/dm}^3$  mellett rendre nagyobb meredekségű exponenciális görbéket kaptunk eredményül.

A **22. ábra** alapján az iniciátor koncentráció molekulatömege gyakorolt hatása is egyértelműen megfigyelhető. Az AIBN koncentráció növekedésével a képződő kopolimerek átlagos molekulatömege nő. Tapasztalataink szerint alacsony monomerkoncentráció ( $0,278 \text{ mol/dm}^3$ ) és iniciátorkoncentráció (5%) mellett a polimerizáció nagyon lassú, csak kis mennyiségű és alacsony móltömegű polimer preparálható. Ugyanakkor alacsony monomerkoncentráció és nagy iniciátorkoncentráció (20 mol%) együttes alkalmazásával igen nagy konverzió érhető el (közel 100%) gélesedés nélkül, az így előállított polimer molekulatömege extrém nagy (lásd **28. ábra** 3. minta).

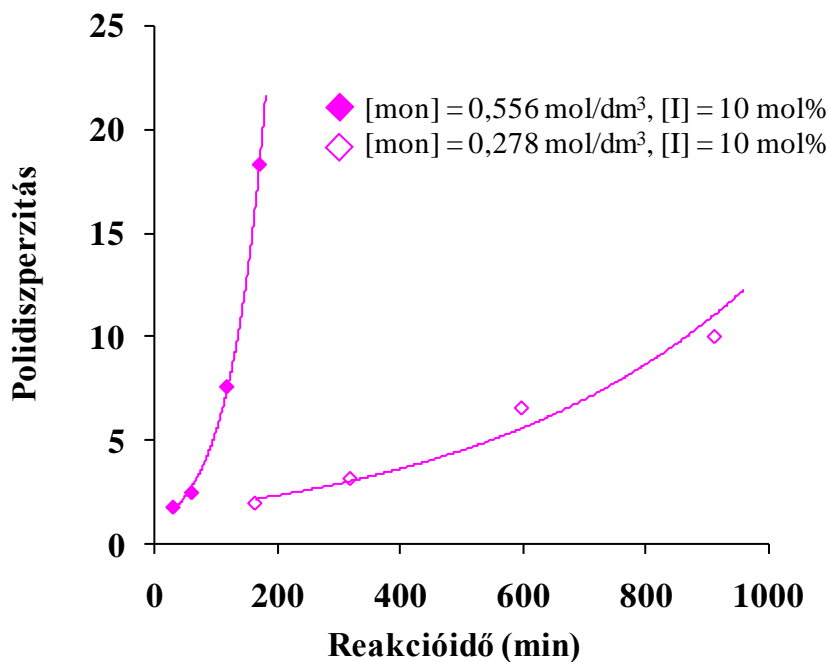


**22. ábra**

$10^{-4} \cdot M_w$ -reakcióidő összefüggés ábrázolása  
ST-EGDM kopolimerek esetén (ST/EGDM = 1/1)

### Reakcióparaméterek hatása a polidiszperzitásra

A méretkizárásos kromatográfia eredményeként kapott polidiszperzitás értékeket a reakcióidő függvényében ábrázoltuk, mely a **10. ábrán** látható. A molekulatömeg-reakcióidő függvényekhez hasonlóan exponenciális jellegű görbéket kaptunk eredményül. Megfigyelhető, hogy nagyobb kiindulási összmonomer koncentráció esetén, a  $PDI-t_r$  görbe meredeksége sokkal nagyobb.



23. ábra

Polidiszperzítás–reakcióidő függvény ST-EGDM kopolimerек esetén  
(ST/EGDM = 1/1)

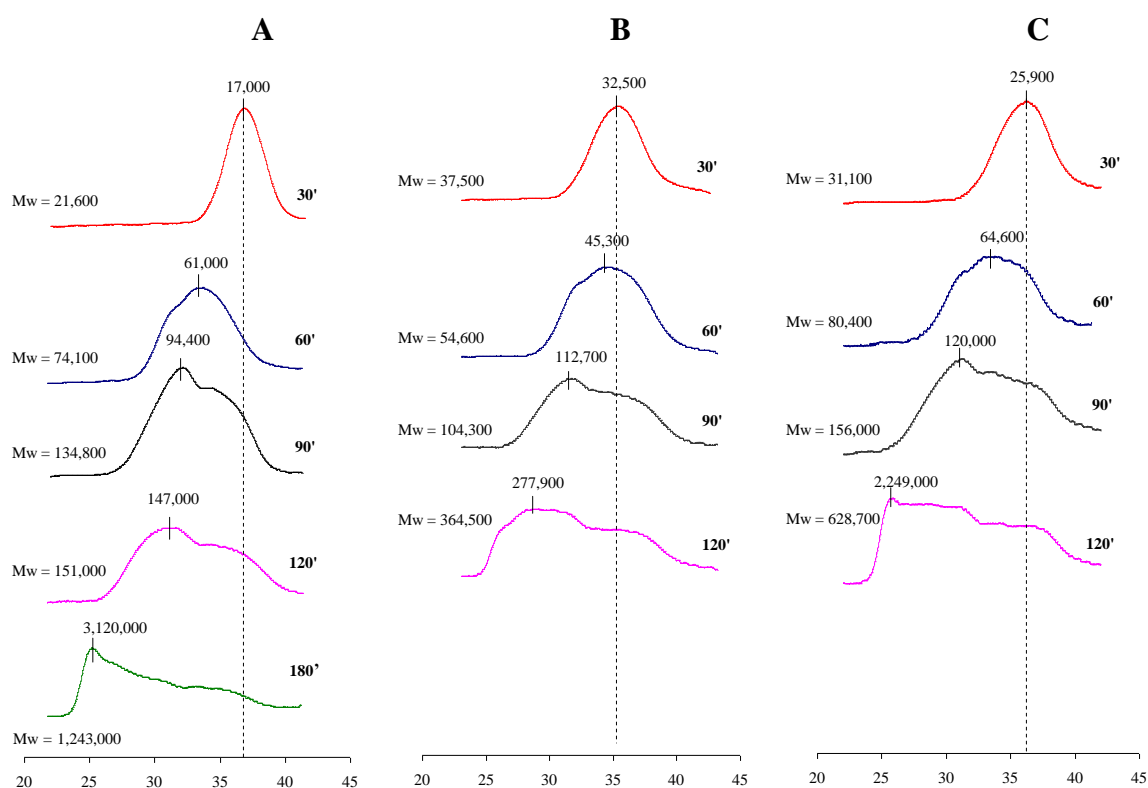
Fontosnak tartottuk, hogy az előzőekben ismertetett tömegszerinti átlagos molekulatömegek mellett, a kopolimer minták SEC-kromatogramjai is bemutatásra kerüljenek, ugyanis átfogóbb képet ad az egyes kopolimermintákról.

A **24. ábrán** foglaljuk össze a  $0,556 \text{ mol/dm}^3$  kiindulási összmonomer-koncentráció és 5 mol% (A), 10 mol% (B) valamint 20 mol% (C) iniciátor koncentráció mellett, különböző reakcióidővel szintetizált kopolimerек kromatogramjait.

Mindhárom esetben megfigyelhető, hogy a kezdetben monomodális eloszlási görbék a reakció előrehaladtával kiszélesednek, majd bimodális-, később multimodális eloszlást mutatnak és egyre inkább eltolódnak a kisebb elúciós idők, vagyis a nagyobb móltömegek irányába.

Ha megfigyeljük a **24. ábra A** oszlopát, látható, hogy 30 perc reakcióidővel szintetizált kopolimer eloszlási görbéje monomodális és szimmetrikus, az eloszlási görbéhez tartozó maximum  $17000 \text{ Da}$ . 90 és 120 perc reakcióidő mellett szintetizált

kopolimerek SEC-görbéi bimodális eloszlást mutatnak. A 120 perc reakció idővel szintetizált kopolimernek a maximumhoz tartozó molekulatömege 147000 Da. 180 perc reakcióidő mellett képződött polimer esetén a görbe maximumához 3120000 Da rendelhető. Fenti eredmények is alátámasztják, hogy nemlineáris kopolimerizációs reakciók során, a kezdetben képződő makrogyökök  $M_1/M_d$  addíció révén folyamatosan nőnek, ugyanakkor mindig képződnek újabb és újabb kismolekulák, valamint makrogyök addícióval is számolni kell. A ciklizációs folyamatok nem járnak móltömegváltozással, így azokra az eloszlási görbékből következtetések nem vonhatók le.



24. ábra

ST-EGDM kopolimerek GPC kromatogramjai

( $[mon] = 0,556 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[I] = 5 \text{ mol\%}$  (A),  $10 \text{ mol\%}$  (B) és  $20 \text{ mol\%}$  (C)).

### Divinil-monomer hatása a móltömege ( $M_w$ ) és a polidiszperzítésra

Vizsgáltuk a divinil monomer mennyiségének hatását a képződő kopolimer átlagos molekulatömegére. Polimerizációs reakciókat végeztünk állandó kiindulási összmonomer koncentráció alkalmazása mellett a monomerösszetétel változtatásával. Az eredményeket az **5. táblázat**ban foglaltuk össze. A reakcióidő megválasztásánál

elsődleges szempont volt, hogy polimerizáció során makrogélesedés ne következzen be. Megfigyelhető, hogy a reakcióelegy etilén-glikol-dimetakrilát tartalmát növelve, a kapott termék átlagos molekulatömege és polidiszperzitása nő.

### 5. táblázat

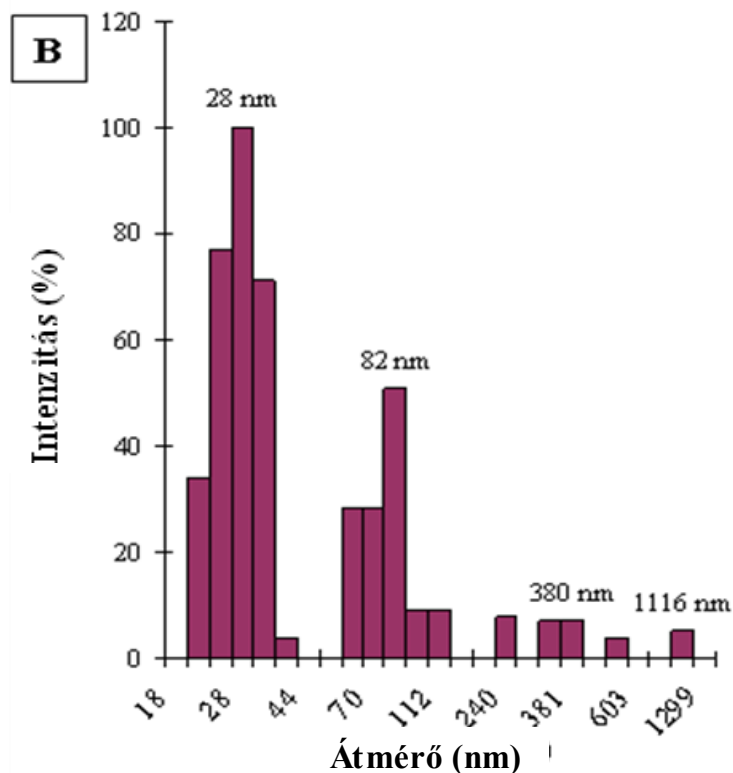
Divinil monomer mennyiségének hatása a képződő kopolimer tömegszerinti átlagos molekulatömegére

$n_{ST}/n_{EGDM}$ a feed-ben	Reakció idő $t_r$ (min)	$M_w$ (Da)	(PDI)
9/1	180	10800	1,21
8/2	180	18400	1,46
7/3	180	32800	1,67
5/5	60	74100	
3/7	30	80400	2,19
2/8	15	81750	2,42
1/9	15	93200	2,79

Összességében elmondható, hogy a reakciókörülmények változtatásával a képződő kopolimer átlagos molekulatömege, polidiszperzitása és reaktivitása (**4.1.4. fejezet**) tág határok között változtatható.

#### 4.1.5. Részecskeméret meghatározása oldatban/DLS

Toluolban oldott kopolimer minták hidrodinamikai átmérőjét dinamikus fényszórással vizsgáltuk. A DLS mérések eredménye alapján megállapítható, hogy a kis reakcióidő mellett szintetizált anyagok unimodális, a reakcióidő növelésével bi- illetve multimodális méreteloszlást mutattak.



25. ábra

ST-EGDM kopolimer méreteloszlása toluolban

Reakcióparaméterek: ST/EGDM = 1/1, [mon] = 0,556 mol/dm<sup>3</sup>, [I] = 5 mol%, t<sub>r</sub> = 120 min.

Mérési paraméterek: T = 25 °C, Θ = 90°, λ = 532 nm

A **25. ábrán** egy multimodális méreteloszlást mutató kopolimer minta részecskemérete látható az intenzitás függvényében. Megállapítható, hogy a minta a polimermolekulák méretét tekintve igen összetett. A legnagyobb intenzitású csúcsot adó molekulák 20–44 nm közötti átmérővel rendelkeznek, melyek mellett igen nagy (1 μm körüli) kopolimer részecskék jelenléte is megfigyelhető.

A továbbiakban a polimerek részecskeméret eloszlásra kapott eredmények legintenzívebb csúcsához rendelhető méreteloszlást használtuk fel, hogy az egyes minták DLS-eredményei összevethetővé és a nagy mennyiségű adat feldolgozhatóvá váljon. Az átlagos hidrodinamikai átmérők értékének meghatározásához a kopolimer oldatok DLS mérését háromszor végeztük el, majd a méreteloszlási görbék legintenzívebb csúcsának maximumát ( $d_{\text{peak}}$ ) átlagoltuk. Az eredményeket az **6. táblázat**ban foglaltuk össze.

## 6. táblázat

Átlagos hidrodinamikai átmérők DLS módszerrel meghatározva

Kísérleti körülmények: (A): ST/EGDM = 1/1, [mon] 0,556 mol/dm<sup>3</sup>, [I] = 5 mol%;

(B): ST/EGDM = 1/1, [mon] 0,556 mol/dm<sup>3</sup>, [I] = 10 mol%;

(C): ST/EGDM = 1/1, [mon] 0,556 mol/dm<sup>3</sup>, [I] = 20 mol%;

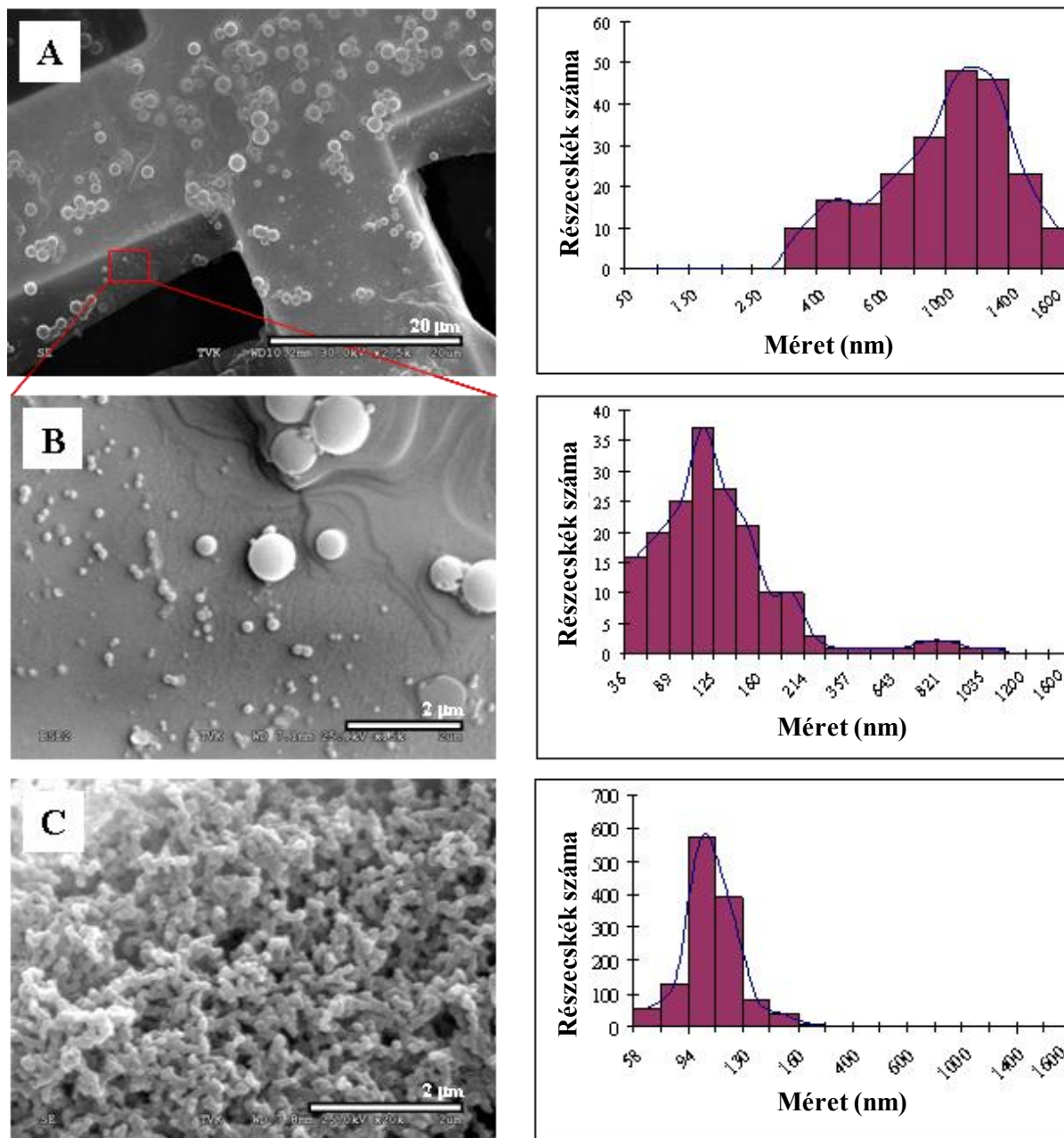
reakció idő (min)	Átlagos hidrodinamikai átmérő (nm)					
	(A)	ST-EGDM	(B)	ST-EGDM	(C)	ST-EGDM
30		12±1		14±1		16±1
60		28±2		24±2		28±1
90		40±2		36±3		88±3
120		46±2		48±3		146±5
180		154±10		142±5		168±5

Látható, hogy a kopolimer mintákban legnagyobb gyakorisággal előforduló molekulák hidrodinamikai átmérője a reakcióidő növelésével nő. A reakció kezdetén ( $t_r = 30$  min), valamint nagyobb reakcióidőknél ( $t_r = 120$  és  $180$  min) preparált kopolimerek esetén az iniciátor mennyisége is befolyásolja a részecskeméretet. Nagyobb mennyiségű iniciátort alkalmazva a legnagyobb gyakorisággal képződő polimer molekulára jellemző részecskeméret nő.

### 4.1.6. Részecskeméret meghatározása szilárd állapotban/SEM

A ST-EGDM kopolimer mintában lévő részecskék mérete és méreteloszlása, a pásztázó elektron mikroszkóppal készített felvételek és a hozzájuk tartozó hisztogramok alapján a **26. ábrán (A-C képek)** kerül bemutatásra. A **26. ábra A** felvétele a minta egészére jellemző átfogó kép, a **B** felvétel pedig annak egy kinagyított része. **A** és **B** képeket tanulmányozva elmondható, hogy a polimer minta egyaránt tartalmaz nagyméretű (300–1600 nm) és kisebb méretű (36–300 nm) részecskéket. Ugyanezt a mintát alaposan tanulmányozva megállapítottuk, hogy a SEM mintában kis részecskék nagyszámú aggregációjával képződő klaszterek is megtalálhatók (**26. ábra C kép**).





26. ábra

ST/EGDM kopolimer pásztázó elektron mikroszkóppal készített felvételei a hozzájuk tartozó méreteloszlásokkal (A, B és C)

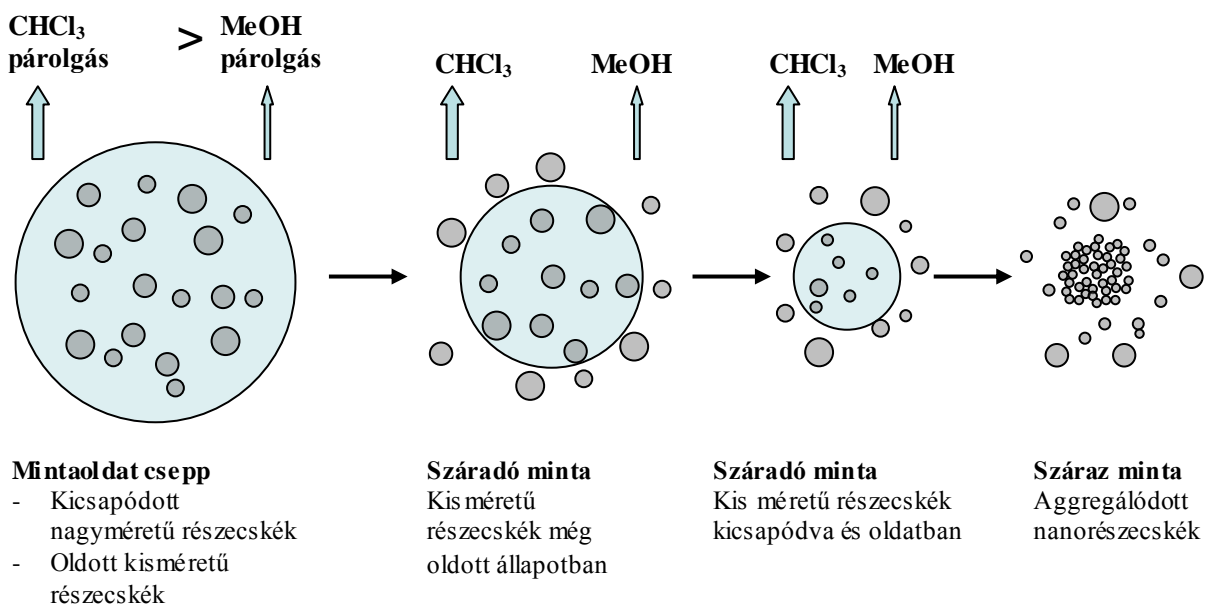
Reakcióparaméterek: ST/EGDM = 1/1, [mon] = 0,556 mol/dm<sup>3</sup> [I] = 5 mol%, t<sub>r</sub> = 120 min.

Tapasztalataink szerint az individuális, nagyméretű, gömbszimmetrikus részecskék csak a rézháló fölötti szénrétegen található meg (26. ábra A kép). Szükségszerűen a kisebb részecskék szintén megtalálhatók ezen a képen (nem kontrasztos pontok). Meg

kell jegyeznünk, hogy a **26. ábra A** felvételénél alkalmazott nagyítás mellett a kis részecskék mérete és mennyisége nem határozható meg, ezért a képhez tartozó hisztogramon a kis részecskék nincsenek feltüntetve.

15 k nagyításnál látható, hogy a rézháló fölötti szénrétegen individuális kis részecskék (36-300 nm) is megtalálhatók (**26. ábra B kép**).

A rézháló rácsközi területén megfigyelhető a részecskék csoportosulása a szénrétegen, mely az előzőekben bemutatottaktól teljesen eltérő képet mutat (**26. ábra C kép**). Az agglomerátumok jellemzően 50–150 nm méretű, nagyon hasonló szerkezetű polimer részecskékből állnak. Az agglomerátum képződéshez vezető folyamatot (az oldószernek különböző párolgási sebességéből adódó frakcionált kicsapódás) a **27. ábrán** mutatjuk be.



**27. ábra**

SEM minta készítése során lejátszódó “frakcionált kicsapódás és aggregáció” folyamatának sematikus ábrája

## 4.2. Kis-, közepes- és nagy móltömegű ST-EGDM kopolimer minták előállítására és vizsgálata

A rendelkezésünkre álló nagy mennyiségű primer adat tanulmányozása (lásd **4.1. fejezet**) után arra a következtetésre jutottunk, hogy három jellemző polimerminták eredményeinek alapos tanulmányozásával és az eredmények összevetésével egy leegyszerűsített, ugyanakkor átfogó képet tudunk bemutatni a nemlineáris szabadgyökös polimerizáció során végbemenő folyamatokról.

A kutatás ezen fejezetében egy kis-, egy közepes- és egy extrém nagy móltömegű minta vizsgálatára fókuszáltunk. A tanulmányozott polimerminták NMR mérési eredményei alapján kiszámítottuk az elreagálatlan függő vinil csoportok mennyiségét. Vizsgáltuk a polimer nanorészecskék méretét duzzadt állapotban (DLS) és száraz formában (TEM, SEM), valamint tanulmányoztuk a polimerek morfológiáját és filmképző sajátságait (SEM). A könnyebb áttekinthetőség érdekében a kiválasztott polimerek reakciókörülményeit az **7. táblázat**ban foglaltuk össze és az egyszerűség kedvéért a későbbiekben a kis-, közepes- és nagy móltömegű mintákat rendre *1-*, *2-* és *3 mintaként* jelöltük.

### 7. táblázat

Kis-, közepes- és nagy molekulatömegű kopolimer minták reakciókörülményei

Polimer jele	[mon] <sup>a</sup> (mol/dm <sup>3</sup> )	n <sub>ST</sub> /n <sub>EGDM</sub>	AIBN <sup>b</sup> (mol %)	Reakció idő (min)
<i>1. Minta</i>	0,556	1/1	5	30 min
<i>2. Minta</i>	0,556	1/1	20	90 min
<i>3. Minta</i>	0,278	1/1	20	22 óra

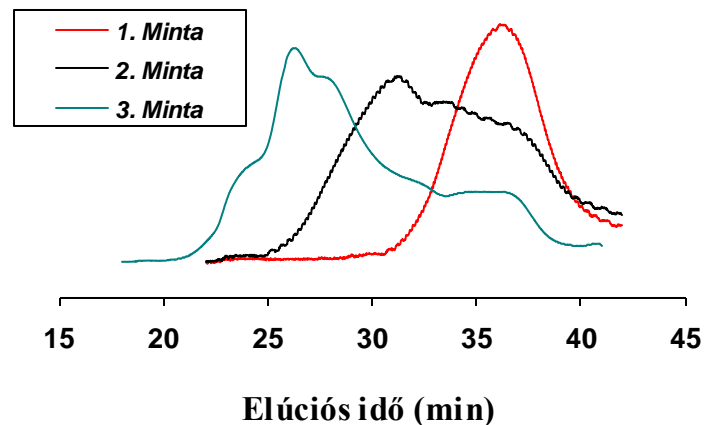
<sup>a</sup> Összmonomer koncentráció a feed-ben

<sup>b</sup> AIBN mennyisége a monomerek teljes mennyiségére (mol) nézve

#### 4.2.1. Molekulatömeg ( $M_w$ ) és polidiszperzitás (PDI) vizsgálata

A szintetizált kopolimer minták SEC analízisének eredményeit a **28. ábra** és a **8. táblázat** tartalmazza. A **28. ábrán** megfigyelhető, hogy a kis-, közepes- és nagy móltömegű minták kromatogramjának alakja jellemző különbséget mutat. Az *1. minta*

eloszlási görbéje szimmetrikus, a 2. *mintáé* egy kiszélesedett bimodális görbe, míg a 3. *mintáé* multimodális eloszlást mutat. Megfigyelhető, hogy a SEC görbék egyre inkább eltolódnak a kisebb elúciós idők, vagyis a nagyobb móltömegek irányába. A görbék lefutásának különbözősége és az elúciós idő mentén történő eltolódás hűen tükrözi a minták polidiszperzitásának és móltömegének nagy különbségeit.



**28. ábra.**

Kis- (1. *Minta*), közepes- (2. *Minta*) és nagy (3. *Minta*) móltömegű ST-EGDM kopolimer minták SEC kromatogramjai

A polimer minták tömegszerinti átlag molekulatömegét ( $M_w$ ), a maximumhoz tartozó molekulatömeget ( $M_{w,p}$ ) és a polidiszperzitást (PDI) a **8. táblázat**ban foglaltuk össze. Látható, hogy a móltömeg növekedésével a polidiszperzitás szintén nő. A 3. *mintáé* esetén ~3.6 millió Da átlagmolekulatömeghez már igen nagy polidiszperzitás (PDI = 49) tartozik. A nagy polidiszperzitás eredményezi, hogy az eloszlási görbe maximumához tartozó molekulatömeg ~1.3 millió Da, a következő csúcshoz rendelhető móltömeg pedig már ~13.2 millió Da.

Meg kell jegyeznünk, hogy a **8. táblázat**ban bemutatott 3. *mintáé* PDI adata csupán minőségi információkat hordoz, mivel a multimodális rendszerek polidiszperzitásának jellemzése egyetlen számított értékkel nem alapos.

## 8. táblázat

Kis- (1. Minta), közepes- (2. Minta) és nagy (3. Minta) móltömegű ST–EGDM kopolimer átlagos molekulatömege és polidiszperzitása

Kopolimer jele	1.Minta	2.Minta	3.Minta
$M_w^a$ (Da)	21,600	156,000	3,628,400
$M_{w,p}^a$ (Da)	17,000	120,000	1,393,000
PDI	1.5	3.3	49.0
GPC görbe alakja <sup>b</sup>	mo	v	mu
Konverzió (%)	9.5	37.6	94.5

<sup>a</sup> paraméterek meghatározása polisztirol kalibráció alapján; az eredmények nem abszolút értékek, de “polisztirol ekvivalensek” (p = peak).

<sup>b</sup>Magyarázat: mo = monomodális, v = váll; mu = multimodal.

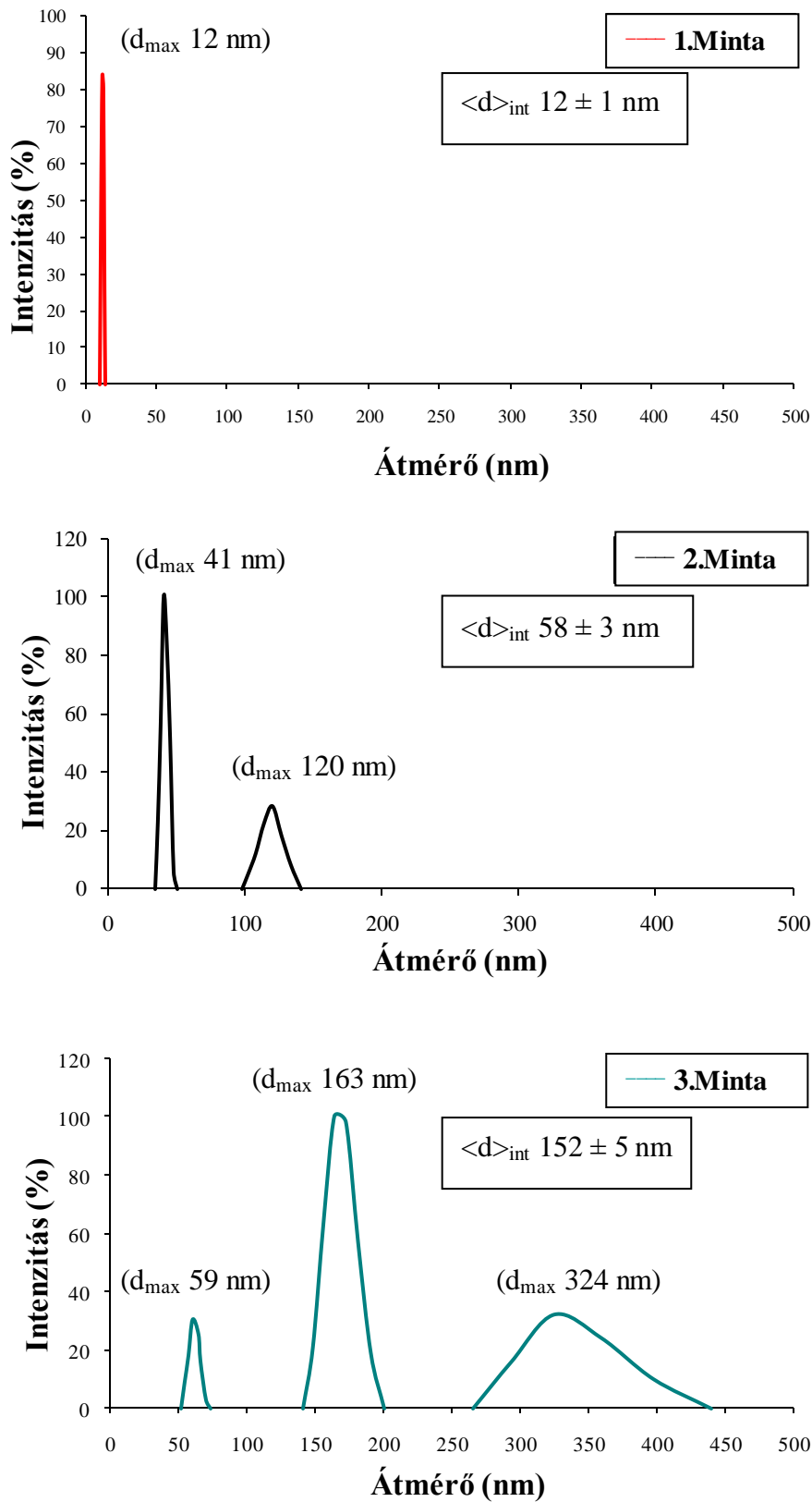
### 4.2.2. Kis-, közepes- és nagy móltömegű kopolimerek reaktivitása

A kopolimer nanorészecskék reaktivitásának meghatározása <sup>1</sup>H-NMR spektrumok alapján történt. A függő vinil csoportok százalékos mennyiségének számítása a **4.1.3 fejezet**ben ismertetett módon történt. Az 1., 2. és 3. minták függő kettős kötés tartalma (P%) rendre 54.3%, 47.5%, és 16.3%.

### 4.2.3. Részecskeméret meghatározás oldott állapotban/DLS

A kis-, közepes-, és nagy móltömegű, toluolban oldott ST–EGDM minták DLS mérési eredményei a **29. ábrán** kerülnek bemutatásra. A méreteloszlás számítása NNLS módszerrel (Non-Negatively Constrained Least Squares) történt.

Az 1., 2. és 3. minták átlagos hidrodinamikai átmérői ( $\langle d \rangle_{int}$ ) rendre  $12 \pm 1$  nm,  $58 \pm 3$  nm és  $152 \pm 5$  nm. A minták jellemző eloszlási görbéi nagy eltérést mutatnak. Az 1. minta eloszlási görbéje monomodális, szűk méreteloszlású (11,3 nm–14,4 nm), az intenzitás maximumhoz tartozó átmérő 12 nm. Az átlag átmérő ( $\langle d \rangle_{int}$ ) szintén 12 nm. A maximumhoz tartozó átmérő és az átlagátmérő egyezése a kopolimer minta alacsony polidiszperzitásra utal. A 2. minta eloszlási görbéje bimodális, a detektált részecskék átmérője 37–51 nm, illetve 102–134 nm. Az eloszlási görbe két csúcsának intenzitás maximumához 41 nm és 120 nm átmérő tartozik. Az átlagátmérő 58 nm. Ezek együttesen a minta nagy polidiszperzitására utalnak.



**29. ábra**

Intenzitás – részecskeméret eloszlás függvény

Mérési paraméterek:  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Theta = 90^\circ$ ,  $\lambda = 532 \text{ nm}$

A 3. minta erősen polidiszperz sajátosságát jól tükrözi, hogy a polimer nanorészecskék átmérője 54 nm-től 440 nm-ig terjed. Az eloszlási görbe több maximummal jellemezhető (59 nm, 163 nm, 324 nm), az átlagátmérő 152 nm.

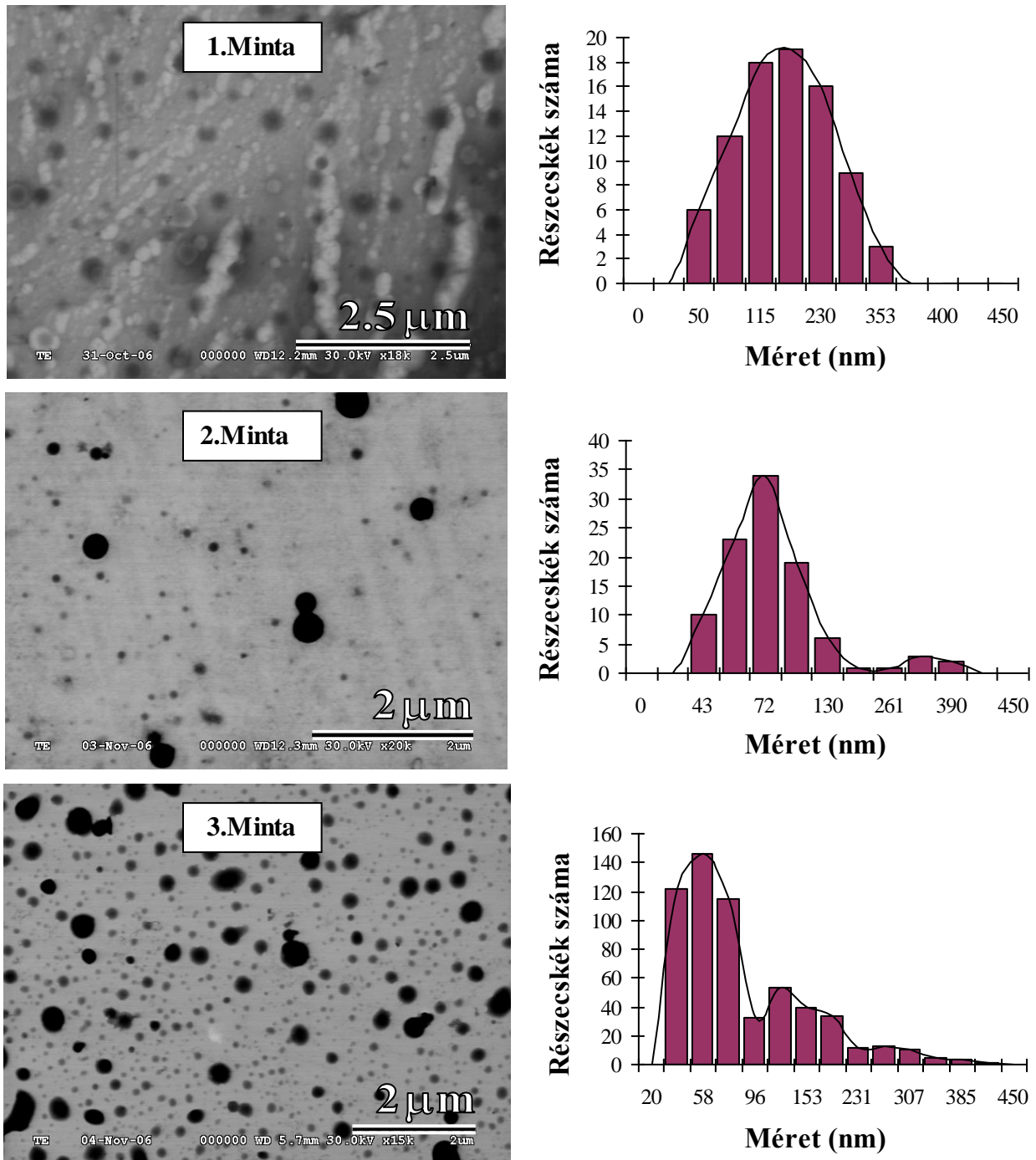
Összességében elmondható, hogy a fényszórásméréssel kapott eredmények jól összeegyeztethetők a SEC mérés eredményeivel.

#### **4.2.4. Részecskeméret szilárd állapotban/TEM**

A **30. ábra** szemlélteti a kis-, közepes- és nagy móltömegű polimerminták Transzmissziós Elektron Mikroszkóppal készített felvételeit illetve a képek alapján meghatározott méreteloszlási görbéket. Az *1. mintáról* készített kép háttérben megjelenő egyenetlenség okának felderítésére elemanalízissel kerestük a választ. Az eredményekből arra a következtetésre jutottunk, hogy a hártyszerű képződmény megjelenését a mintakészítéshez használt tenzid okozta. Az *1. minta* részecskeméret eloszlása monomodális, de széles méreteloszlást mutat, a polimermintát 50–353 nm átmérőjű részecskék alkotják és a legnagyobb gyakorisággal jellemezhető kopolimer részecskék átmérője 180 nm. Ugyanakkor a mintáról készített kép kevésbé kontrasztos, a részecske határvonala elmosódott képet mutat, mely arra enged következtetni, hogy a polimer nanorészecskék „kilapult” formában vannak jelen. A lapított forma képződése viszont csak abban az esetben lehetséges, ha a keletkezett polimer nem térhálós szerkezetű.

Az NMR spektrum alapján számított függő vinil csoport tartalom 54.3%, mely azt jelenti, hogy az elsődlegesen keletkezett polimer láncok vinil csoportjainak kevesebb mint 50%-a reagált el. Vagyis a szintézis korai szakaszában ( $t_r = 30$  min, konverzió = 9,4%) a kopolimer pendant vinil csoport tartalma elsősorban  $M_1$ ,  $M_d$  monomer és makroglyök addíció révén csökken, mely elágazó polimer szerkezetet eredményez. Elvárásainkkal ellentétben a kopolimer minta mérete szilárd állapotban nagyobb (180 nm), mint az oldatban mért hidrodinamikai átmérő (12 nm, lásd **29. ábra**, *1. Minta*). Véleményünk szerint a jelentős különbség elsődleges oka, hogy a TEM minta készítése során az oldatban globuláris formát képező polimer az elágazottság mértékének megfelelően kigombolyodott, a polimer és a szénréteg között fellépő erős adhéziós erő következtében. Jelen esetben a DLS mérés minta készítési

módszere is hibát okozhatott, ugyanis a toluolos polimeroldat teljesen transzparens, hogy mérhető legyen kezdődő opálosodásig metanolt adagoltunk hozzá. Vagyis a valós hidrodinamikai átmérő helyett kisebb méretet határoztunk meg.



30. ábra

Kis-, közepes- és nagy móltömegű ST-EGDM kopolimer nanorészecskék TEM képe és méreteloszlási diagramja



A *2. minta* TEM képe alapján elkészített eloszlási görbe bimodális méreteloszlást és az *1. mintához* képest nagyobb polidiszperzitást mutat. Az eloszlási görbe maximumaihoz tartozó részecskeméret 72 nm és 310 nm, melyek rendre 1,8 illetve 2,5-szer nagyobbak az oldatban mért részecske átmérőhöz képest (lásd **29. ábra**, *2. minta*). A fentiek valamint a P% csökkenése (47,5%) alapján feltételezzük, hogy a *2. minta* térhálósabb szerkezetű, mint az *1. minta*, mely hipotézist a TEM kép kontrasztosabb jellege is alátámasztja.

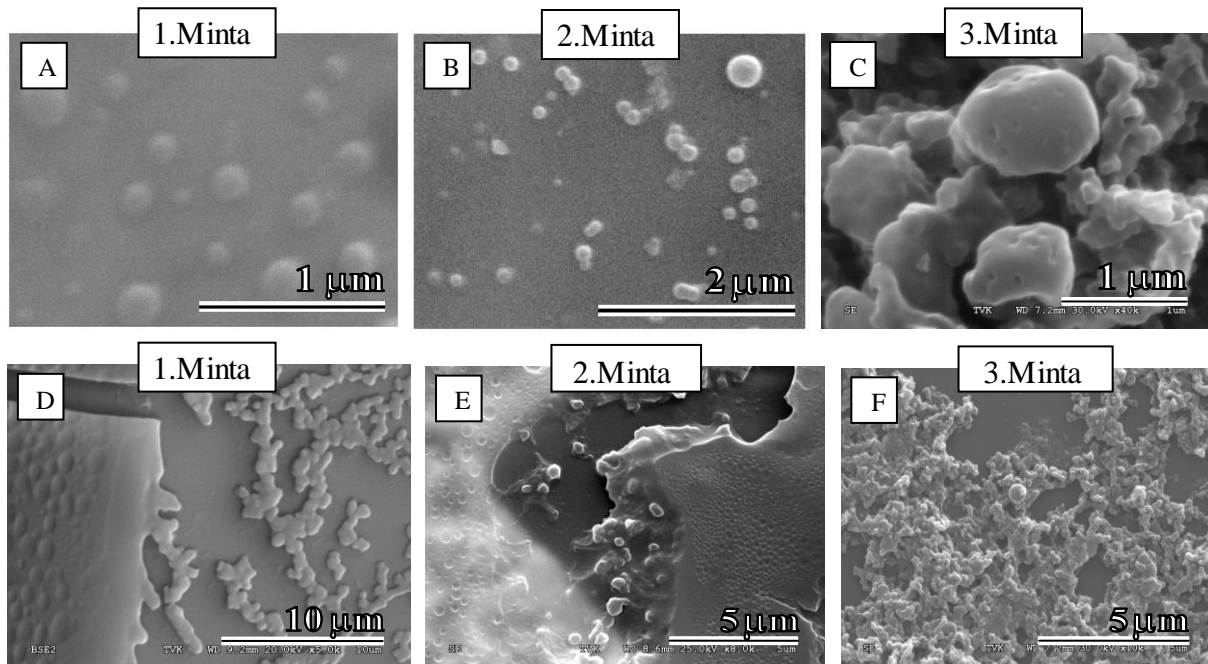
A *3. minta* esetén a TEM kép alapján készített eloszlási görbe multimodális eloszlást és még nagyobb polidiszperzitást mutat. Az eloszlási görbe maximumaihoz tartozó részecskeméret 58 nm, 115 nm és 269 nm, melyek jól megközelítik az oldatban mért részecskeátmérőket (lásd **29. ábra** *3. minta*). A vizsgált polimermintában az NMR spektrum alapján számított függő vinil csoport tartalom csak 16,3%. A hosszú reakcióidő és a magas iniciátorkoncentráció lehetővé teszi, hogy a polimer EGDM egységeinek második vinil csoportja is elreagáljon. A fentiekből arra következtethetünk, hogy a polimer nanorészecskék térhálós szerkezetűek. A szilárd állapotban mért részecskeméret jól korrelál az oldatban mért hidrodinamikai átmérővel (59 nm, 163 nm és 324 nm), mely ugyancsak azt támasztja alá, hogy a részben térhálós szerkezet a lapított formát és az erősen duzzadt állapotot egyaránt megakadályozza.

Mivel a TEM vizsgálat a polimer részecskék morfológiájáról csak kevés információt ad – a vizsgált részecskék túlnyomórészt kör keresztmetszetűek –, fontosnak tartottuk Pásztázó Elektron Mikroszkópos vizsgálatok elvégzését is.

#### **4.2.5. Részecskeméret szilárd állapotban, morfológia, filmképző sajátosságok / SEM**

A SEM vizsgálatok eredményeit a **31. ábra** képei szemléltetik. Vizsgálataink azt mutatják, hogy az *1. és 2. polimer mintákat* különböző méretű, de jellemzően szabályos, kör keresztmetszetű részecskék alkotják, míg a *3. minta* szabálytalan, elnyúlt formájú és szamócához hasonlatos alakú polimer részecskéket is tartalmaz (**30. ábra A, B és C kép**). Ugyanakkor az is megfigyelhető, hogy az *1. mintáról* készített kép kevésbé kontrasztos, ami a polimer részecskék jelentősen kilapult (nem gömbszimmetrikus) formájára jellemző. A lapított forma (látszólagosan nagyobb méret) kialakulását a térhálómentes struktúra teszi lehetővé. A *2. minta* móltömege

nagyobb és részben térhálós jellegű, a róla alkotott kép kontrasztosabb és nagyobb polidiszperzitást mutat.

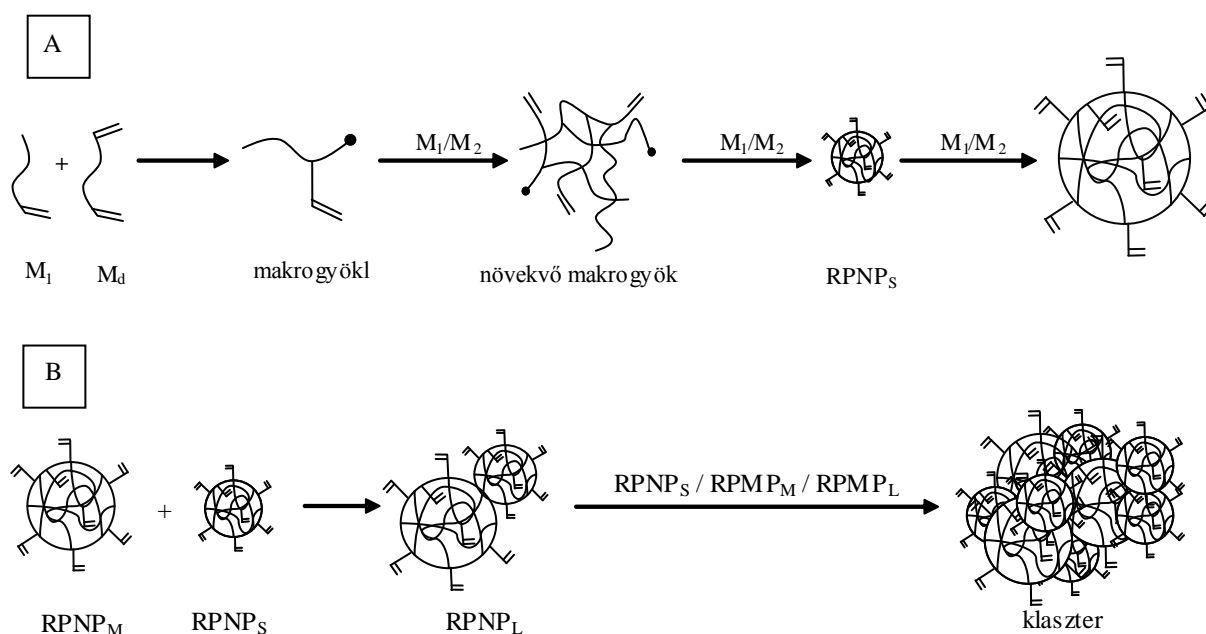


**31. ábra**

Kis-, közepes- és nagy móltömegű ST-EGDM kopolimerek morfológiájának (A, B és C felvételek), valamint filmképző sajátosságainak (D, E és F felvételek) bemutatása

A 3. minta esetén készített SEM felvétel nem jellemző a polimerminta egészére (elsősorban gömbszimmetrikus részecskék alkotják), de fontosnak tartottuk az ismertetését ahhoz, hogy megérthetőbbé váljon a szintézis során végbemenő részfolyamatok összessége. Az asszimmetrikus, nagyméretű részecskék megjelenése azzal értelmezhető, hogy a hosszú reakcióidő és nagy iniciátorkoncentráció lehetővé teszi a propagáció során képződő különböző móltömegű reaktív, erősen elágazásos, és részben térhálós szerkezetű polimer “mikrogélek” interpartikuláris reakcióját. A TEM képeken ilyen nagyméretű, szabálytalan alakú polimer részecskék nem láthatók, ugyanis jellemzően a rézháló fölötti szénrétegen tapadtak meg. A 32. ábra szemlélteti a gömb alakú és az asszimmetrikus polimer nanorészecskék képződésének lehetőségét. A 31. ábra D, E és F képeiből a tanulmányozott polimerek filmképző sajátosságaira következtethetünk. Mintakészítéshez nagyobb polimerkoncentrációt alkalmaztunk

(1 mg/ml) és tenzidet még a kis móltömegű polimermintához sem adtunk. Megfigyelhető, hogy az *1. minta* lágy körvonalakkal jellemezhető folytonos filmet képez, mely becsült vastagsága 80 nm. A *2. minta* szintén képes folytonos film képzésére, azonban a film körvonala “fogazottabb”. A *3. mintából* ugyanilyen körülmények között folytonos film nem képezhető. A vizsgált minták filmképző sajátosságainak különbsége szintén a polimerek móltömegének és térhálósűrűségének különbözőségére vezethető vissza.



**32. ábra**

Szimmetrikus (A) és aszimmetrikus (B) polimer nanorészecskék képződésének sematikus ábrája

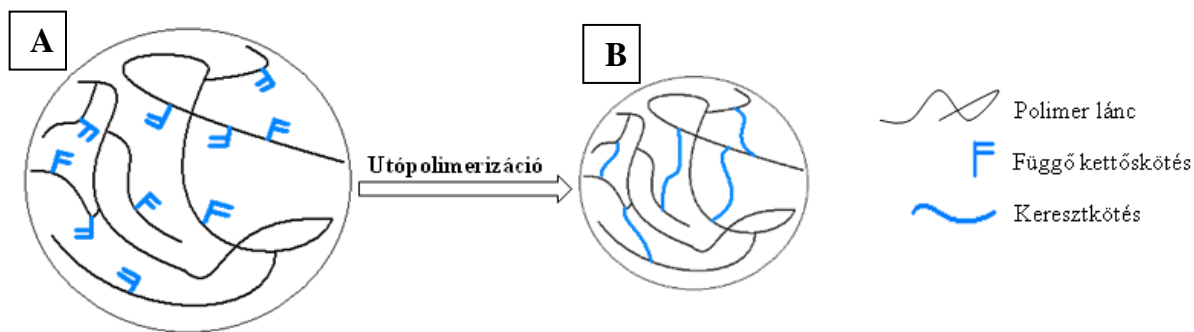
(RPNP: reaktív polimer nanorészecske; S: kis, M: közepes, L: nagy)

[A. Uveges, J. F. Hartmann, L. Daroczi, J. Borbely, *Colloid Polym Sci* 287(4), 471, (2009)]

### 4.3. ST-EGDM nanorészecskék utópolimerizációja

#### 4.3.1. Célkitűzés

Célunk intrapartikuláris utópolimerizáció megvalósítása volt, mely során a polimer részecskék vinil csoportjai reagálnak egymással keresztkötést képezve. A reakció eredményeként térhálós szerkezetű, kompakt részecske, nanogél képződését vártuk. A **33. ábrán** az intrapartikuláris utópolimerizáció sematikus ábrája látható.



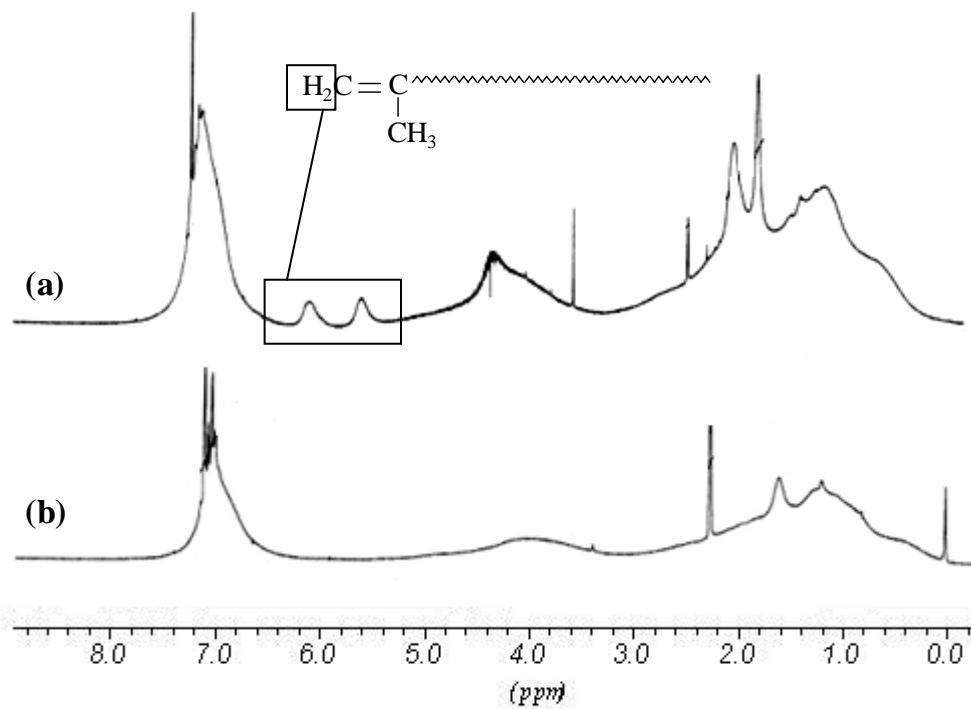
**33. ábra**

Az intrapartikuláris utópolimerizáció sematikus ábrája

A: Reaktív kopolimer nanorészecske; B: Nemreaktív kopolimer nanorészecske

#### 4.3.2. Utópolimerizációs reakció eredményei

A post-polimerizációs reakciókat „szűk” polidiszperzitású, frakcionált ST–EGDM kopolimerekkel igen híg toluolos oldatban, 60 °C-on, nagy mennyiségű AIBN jelenléte mellett hajtottuk vége.



**34. ábra**

Frakcionált ST–EGDM kopolimer (RPNP<sub>s</sub>) utópolimerizáció előtt (A)

és utópolimerizáció után (B) készített <sup>1</sup>H-NMR spektruma

Kísérleti körülmények: c<sub>RPNP<sub>s</sub></sub> = 0,15 g/100 ml toluol, m<sub>AIBN</sub>/m<sub>RPNP<sub>s</sub></sub> = 3, T = 60°C, t<sub>r</sub> = 24 h

A reakció kísérleti körülményeit a **3.2.1.2. fejezetben** részletesen tárgyaltuk. A kiindulási kopolimerekre jellemző, valamint az utópolimerizációs reakcióban kapott kopolimer  $^1\text{H-NMR}$  spektruma a **34. ábrán** látható. A **34. (a) ábrán** nagyon jól megfigyelhetők 5,3–5,7 ppm és 5,8–6,2 ppm közötti olefin protonokra jellemző jelek. A **31. (b) ábrán** az olefin protonokra jellemző jelek már nem figyelhetők meg, ami azzal értelmezhető, hogy a kérdéses csoportok az utópolimerizáció során elreagáltak.

Megvizsgáltuk három, móltömegüket tekintve igen különböző kopolimer minta esetén, hogy az utópolimerizáció a móltömegre milyen hatással van. Amint arra a fejezet elején utaltunk, célunk intrapartikuláris reakció volt, ami természetesen nem jár molekulatömeg változással. Feltételezésünk szerint azonban, a reakció eredményeként kompaktabb kopolimer részecskék keletkeznek, melyek térhálósűrűsége nagyobb, így kisebb mértékben duzzad. Mindezek következtében hidrodinamikai átmérője kisebb, azaz a méretkizárásos kromatográfiás méréssel meghatározott átlagos molekulatömeg látszólag csökken. A polimer minták utópolimerizációs reakció előtti és utáni tömegszerinti átlag molekulatömegét ( $M_w$ ) és a polidiszperzitást (PDI) a **9. táblázatban** foglaltuk össze.

### 9. táblázat

ST–EGDM kopolimerek átlagos molekulatömege ( $M_w$ ) és polidiszperzitása (PDI) utópolimerizáció előtt és utópolimerizáció után

Kísérleti körülmények:  $c_{\text{RPNPs}} = 0,15 \text{ g/100 ml toluol}$ ,  $m_{\text{AIBN}}/m_{\text{RPNPs}} = 3$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $t_r = 24 \text{ h}$

	Utópolimerizáció előtt		Utópolimerizáció után	
	$M_w$	PDI	$M_w$	PDI
1	36853	1,79	23532	1,51
2	116875	2,06	68637	1,70
3	1954000	2,51	637500	1,83

A várakozásnak megfelelően megfigyelhető, hogy az utópolimerizációs reakció eredményeként mindhárom esetben csökkent az átlagos molekulatömeg és a polidiszperzitás is.

További kísérleteink során azt vizsgáltuk, hogy az iniciátor mennyisége, milyen hatással van az utópolimerizációra. A reakciók során a polimer tömegéhez képest két-,

és háromszoros mennyiségű iniciátor mennyiséget alkalmaztunk. Az eredményeket a **10. táblázatban** foglaltuk össze.

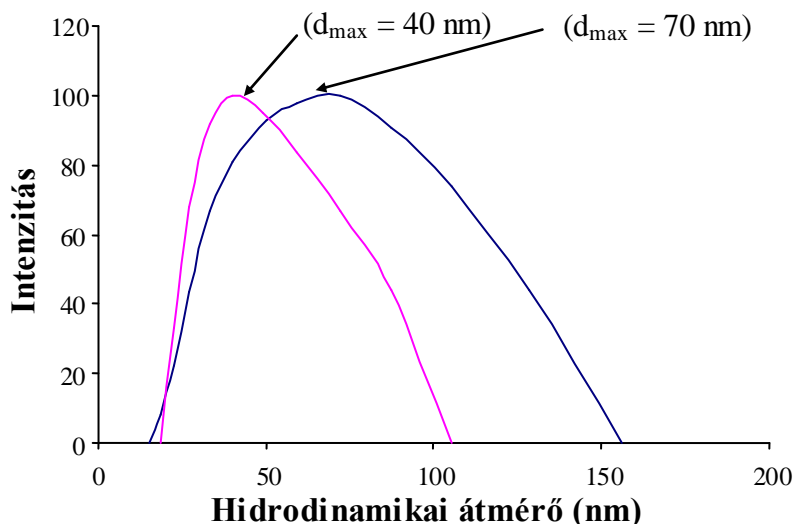
### 10. táblázat

#### Iniciátor mennyiségének hatása az utópolimerióra

Kísérleti körülmények:  $c_{\text{RPNPs}} = 0,15 \text{ g/100 ml toluol}$ ,  $m_{\text{AIBN}}/m_{\text{RPNPs}} = 3$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $t_r = 24 \text{ h}$

	$c_{\text{RPNPs}}$	$m_{\text{AIBN}}/m_{\text{RPNPs}}$	Reakcióidő (óra)	$M_w$ (Da)	$M_w$ (Da)
	(g/100 ml toluol)			utópolimerizáció előtt	utópolimerizáció után
4	0,15	2	24	16000	14700
5	0,15	3	24		6500

Megállapítottuk, hogy az iniciátor mennyisége nagymértékben befolyásolja a képződő polimer átlagos molekulatömegét. Míg kétszeres mennyiségű AIBN esetén a kiindulási kopolimer molekulatömege 16000 Da-ról csupán 14700 Da-ra csökkent, addig háromszoros mennyiségű iniciátor mellett a molekulatömeg 6500 Da-ra változott. Fentebb említettük, hogy tulajdonképpen nem molekulatömeg változásról, hanem a merevebb, kompaktabb polimer szerkezet miatt fellépő kisebb hidrodinamikai átmérőről van szó. A **8. táblázatban** bemutatott nagy móltömegű minta (3. kísérlet) hidrodinamikai átmérőjét dinamikus fényszórás méréssel is (DLS) meghatároztuk. Az utópolimerizáció előtt és után meghatározott intenzitás–részcskeméret eloszlási görbét a **35. ábrán** mutatjuk be. Megfigyelhető, hogy a vizsgált kopolimer hidrodinamikai mérete az utópolimerizáció következtében csökkent. A  $d_{\text{max}}$  eltolódott a kisebb méretek irányába, a kiindulási kopolimer intenzitás maximumához tartozó átmérő az utópolimerizáció következtében 70 nm-ről 40 nm-re csökkent. Továbbá az is megfigyelhető, hogy a függvény a reakciót követően szűkebb eloszlást (20 nm–110 nm), azaz a polidiszperzitás csökkenését mutatja.



35. ábra

ST-EGDM kopolimer részecskeméret eloszlása utópolimerizáció előtt (—) és utópolimerizáció után (—)

Mérési paraméterek:  $\Theta = 90^\circ$ ,  $\lambda = 532$  nm,  $T = 25$  °C

#### 4.4. Nanokompozit előállítása és vizsgálata

A fogászatban használt kompozitok folyamatos tökéletesítése fontos feladat. A fejlesztések célja például a polimerizáció során fellépő zsugorodás csökkentése, a fog szövetekhez közeli esztétikai és mechanikai tulajdonságok elérése. A kompozitok tulajdonságait három fő összetevője a mátrix, a töltőanyag és a kapcsoló szilán vegyületek határozzák meg. Az új típusú kompozitok kifejlesztésének lehetséges útja a nanotechnológia, mely révén az anyagok funkcionalitása magasabb szinten tervezhető és szabályozható. Az általunk végzett vizsgálat modell értékű, mely a mátrix módosításán keresztül próbálja a nanotechnológia eszközével az anyagmodell fizikai paramétereit befolyásolni.

Kísérleteink során a mátrix módosítása reaktív polimer nanorészecskék bekeverésével történt, melyeket mono-, és bifunkciós monomerek polimerizációjával előállítottunk elő (lásd **3.2.1.1. fejezet**).

Az egyszerűség kedvéért a továbbiakban *mátrix* alatt a fotoiniciátort tartalmazó monomerkeveréket, azaz a kereskedelmi anyag (Venus Flow) töltőanyagmentes

gyantafázisát; *organofiller* alatt pedig az általunk szintetizált reaktív ST–EGDM kopolimer nanorészecskéket értjük.

#### **4.4.1. Előkísérletek**

Kísérleteket végeztünk annak érdekében, hogy a **4.1. fejezet**ben ismertetett kopolimerek közül kiválasszuk a legmegfelelőbb organofillert a nanokompozit előállításához. Tapasztalataink azt mutatták, hogy a kopolimerek monomer összetétele nagyon meghatározó jellemző. A nagy EGDM tartalmú kopolimerek (ST/EGDM = 1/9; 2/8; 3/7; 4/6; 5/5) elosztatása nehézkes a mátrixban; a kopolimer kis mértékben duzzad, részben szilárd fázisban marad, mert a mátrix-monomerek számára nehezen átjárható. A keletkező kompozit nem egységes. A kis EGDM tartalmú (ST/EGDM = 9/1; 8/2; 7/3) kopolimerek nagyon jól homogenizálhatók a mátrix monomerekben, ugyanakkor erősen duzzadnak, részben oldódnak, ezáltal a kompozit viszkozitása nagymértékben megnő. A nagy viszkozitás hátrányos tulajdonság, mert a továbbiakban nem, vagy csak kis mennyiségben keverhető hozzá szerves töltőanyag, ami a mechanikai tulajdonságok javítására hivatott. Legmegfelelőbb organofillernek a ST/EGDM = 7/3 összetételű kopolimer bizonyult.

#### *Organofiller oldhatósági és duzzadási tulajdonságainak vizsgálata*

Vizsgáltuk a kopolimerek oldhatósági és duzzadási tulajdonságait több szerves oldószerben (toluol, kloroform, tetrahidrofurán) és monomerben (trietilén-glikol-dimetakrilát, trimetilolpropán-trimetakrilát, etilén-glikol-dimetakrilát). Az általunk szintetizált reaktív nanorészecskék mindegyike jól duzzadt a fent említett anyagokban, illetve a kevésbé térhálós anyagok szignifikánsan oldódtak. A tapasztalatok azt mutatták, hogy a kopolimerizáció során kialakult keresztkötések nem teszik teljesen merevvé a térhálós szerkezeteket, azaz a polimer részecskék a kis molekulájú anyagok (oldószerek, monomerek) számára jól átjárhatók. Ezáltal lehetőség nyílik a hagyományos mátrix monomerekkel való kombinálásukra.

Nanokompozit előállításakor a **3.2.2. fejezet**ben leírtak szerint jártunk el. A nanokompozit tömbpolimerizációját szobahőmérsékleten, fotopolimerizáció révén valósítottuk meg (90 sec, 445 nm). Feltételezésünk szerint a tömb polimerizáció eredményeként teljesen egységes, térhálós anyag képződik (**36. ábra**), melyben a



nanorészecskék kovalens kémiai kötésekkel kapcsolódnak a gyantát alkotó monomerekből felépülő polimer térhálóhoz.



36. ábra

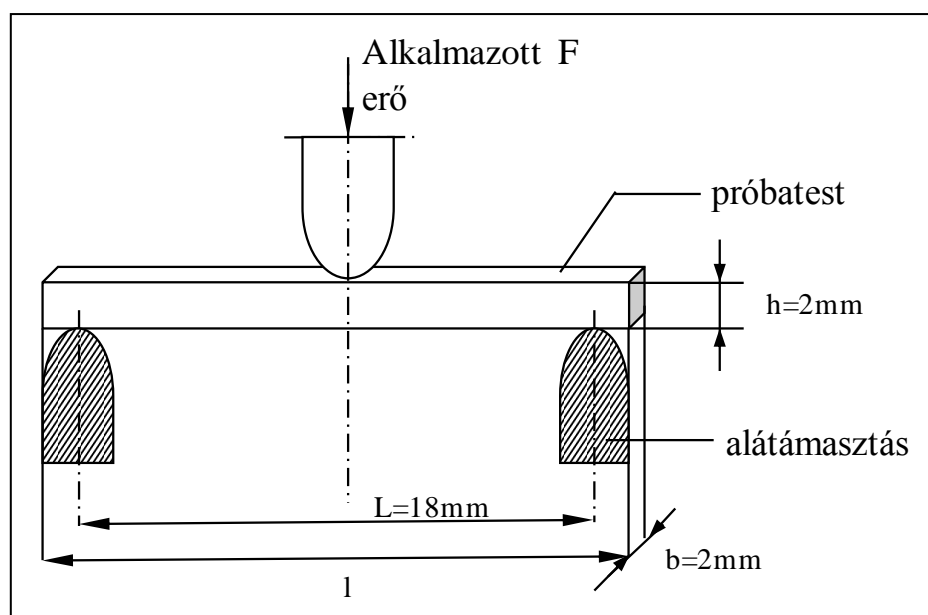
Nanokompozit fotopolimerizációjának sematikus ábrája

#### 4.4.2. Mechanikai tulajdonságok vizsgálata

Vizsgáltuk az általunk készített nanokompozit mechanikai tulajdonságait, amin elsősorban a hajlítási jellemzők meghatározását értjük. A műanyagok hajlító vizsgálatára vonatkozó EN ISO 178 szabvány alapján meghatározott próbatest méreteit, valamint a (4.2) képletben szereplő jelöléseket a **37. ábra** szemlélteti.

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (4.2)$$

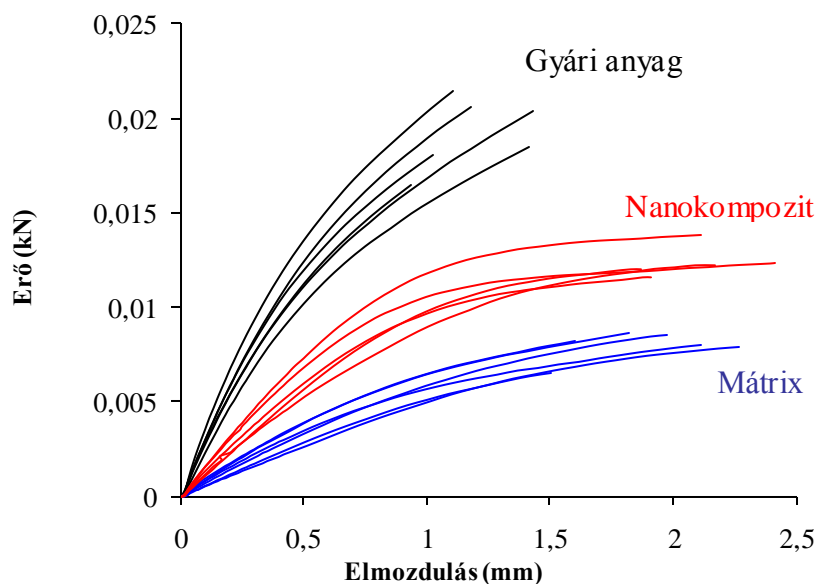
$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}}$$



37. ábra

A hajlító próbatest méretei

A hajlító vizsgálat során kapott mérési eredményeket a **38. ábrán** mutatjuk be. Az erő–elmozdulás diagramok – melyekben a hajlító erőt ábrázoljuk a lehajlás (mm) függvényében – értékes információkkal szolgálnak a vizsgált anyagok hajlító igénybevétellel szemben tanúsított viselkedéséről. A **38. ábrán** egy töltőanyagot is tartalmazó, kereskedelemben kapható fogászati kompozit (mátrix + szerves töltőanyag), ugyanezen termék gyanta fázisa (mátrix), valamint az általunk készített nanokompozit görbéi láthatók (mátrix + nanofiller). A nanokompozit, mely tulajdonképpen reaktív polimer nanorészecskékkel módosított, szerves töltőanyagtól mentes gyantafázis, feszültség-elmozdulás görbéi a gyári fogtömő anyag (késztermék) és a gyári gyantafázis görbéi között helyezkednek el. Az is megfigyelhető, hogy a nanokompozit görbéinek meredeksége a kezdeti szakaszban nagyobb, mint a mátrix (gyári gyantafázis) görbéinek meredeksége. Ez azt jelenti, hogy a nanokompozit erősebb a mechanikai igénybevétellel szemben, ugyanakkor kedvező rugalmassági tulajdonságait megtartotta, amit a maximális lehajlási értékek hasonlósága (2 mm körüli) mutat.



**38. ábra**

Erő–elmozdulás diagramok a gyári anyag (mátrix + szerves töltőanyag), a nanokompozit (mátrix + RPNPs) és a gyantafázis (mátrix) esetén  
(RPNPs = ST-EGDM 7/3)

A fent bemutatott anyagok hajlító szilárdságát, valamint hajlító rugalmassági modulusát a mért eredmények alapján, az EN ISO 178 szabvány segítségével határoztuk meg. A mérés eredményeként a nanokompozit hajlító szilárdsága 28,0 MPa, hajlító rugalmassági modulusa pedig 756,0 MPa. Az eredményeket a **11. táblázatban** foglaltuk össze.

### 11. táblázat

A gyári anyag, a gyantafázis és a nanokompozit hajlítási jellemzőinek összehasonlítása (RPNPs = ST-EGDM 7/3; a táblázatban szereplő adatok az egyes mintákból készített 10–14 próbatest mérési eredményeinek átlagértéke.

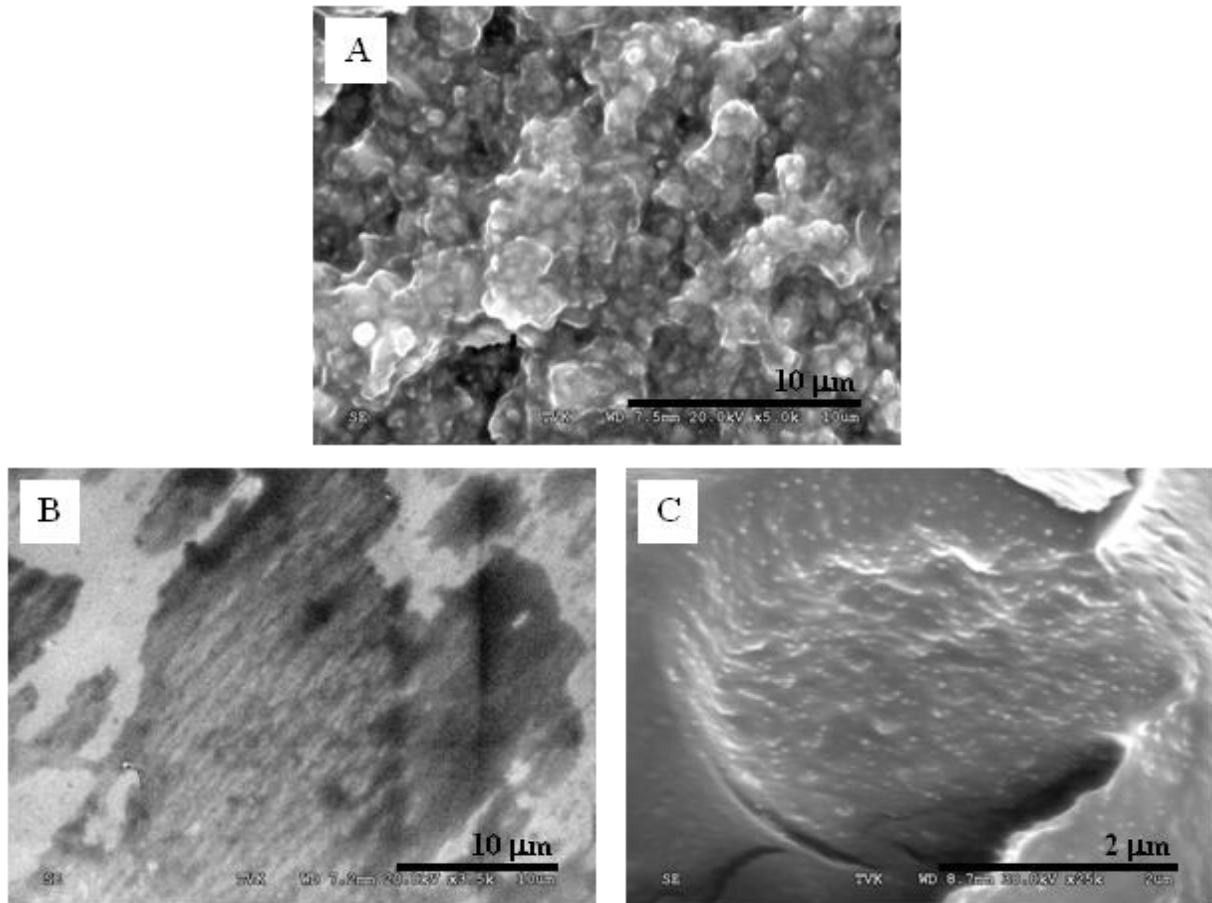
<b>Minta</b>	<b>Hajlító szilárdság (MPa)</b>	<b>Young Modulus (MPa)</b>
Gyári anyag	51,0	1970,6
Mátrix	22,8	541,6
Nanokompozit	28,0	756,0

Összességében elmondható, hogy a reaktív polimer nanorészecskéket tartalmazó nanokompozit mechanikai tulajdonságai, szívóssága messzemenően kedvezőbb, mint a mátrixé (23%-kal nagyobb hajlító feszültség és 40%-kal magasabb Young modulus), mely a nanorészecskék és a mátrix monomerek között kialakuló erős, elsőrendű kémiai kötéseknek tulajdonítható.

#### 4.4.3. Törési felület vizsgálata (SEM)

A **39. ábrán** három, minőségileg teljesen különböző próbatest törési felületéről készített pásztázó elektron mikroszkópos felvétel látható. A **39. ábra (A)** képen megfigyelhető, hogy a gyári anyag törési felülete igen robosztus megjelenésű. A képen jól kivehető a gyantafázisban egyenletesen eloszló, nagy mennyiségű, különböző méretű részecskéket tartalmazó szerves töltőanyag. A gyártó által megadott anyagi jellemzők a szerves töltőanyag mennyisége (60%) és a szerves töltőanyag mérete (néhány száz nanométertől 2 µm-ig terjedő mérettartomány). A gyári anyag gyantafázisáról (mátrix) készített felvétel a **37. ábra (B)** képen látható. A mátrix

anyagot a kereskedelmi forgalomban lévő gyári kompozit töltőanyag-mentesítésével készítettük. A képen látható, hogy a szerves töltőanyag eltávolítása teljes mértékben megtörtént. A **39. ábra C** képe az általunk készített nanokompozit törési felületéről készült. Megfigyelhető, hogy az általunk szintetizált reaktív polimer nanorészecskék egyenletesen oszlanak el a gyantafázisban.



**39. ábra**

A gyári anyag (A), a mátrix (B) és a nanokompozit (C) törési felületéről készített SEM felvételek

#### **4.4.4 Polimerizációs zsugorodás vizsgálata**

Vizsgáltuk a nanokompozitok és összehasonlításként a gyári fogtömőanyag valamint a mátrix polimerizációs zsugorodását. Az eredményeket a **12. táblázat**ban foglaltuk össze. Megfigyelhető hogy az általunk készített nanokompozitok mindegyikének kisebb a térfogatos zsugorodása, mint a mátrix anyagé. A mátrix

polimerizációs zsugorodása 40–50%-kal csökkenthető a reaktív polimer nanorészecskékkel való módosítás révén. A kontrakció mértékének csökkenése azzal értelmezhető, hogy a nanorészecskék térhálós szerkezetüknek köszönhetően további térhálósító reakciók révén már nem, vagy csak igen kis mértékben zsugorodnak. A módosított mátrix polimerizációs zsugorodása elsősorban a nanorészecskék közötti teret kitöltő gyanta polimerizációjából adódik.

### 12. táblázat

A gyári anyag (gyantafázis + töltőanyag), a gyantafázis (mátrix) és az általunk előállított nanokompozitok polimerizációs zsugorodása (A táblázatban szereplő adatok mintánként öt mérés átlagértékei, <sup>a</sup>ST/EGDM = 9/1, <sup>b</sup>ST/EGDM = 8/2, <sup>c</sup>ST/EGDM = 3/7)

Minta	Nanorészecske vinil csoport tartalma (%)	Polimerizációs zsugorodás (%)
Gyári anyag	-----	5,16
Mátrix	-----	8,14
Nanokompozit (1) <sup>a</sup>	23,3	4,04
Nanokompozit (2) <sup>b</sup>	26,0	4,05
Nanokompozit (3) <sup>c</sup>	60,1	4,84

A táblázat adataiból az is kitűnik, hogy a polimer nanorészecske reaktivitása, azaz a polimerben lévő elreagálatlan vinil csoportok mennyisége is hatással van a polimerizációs zsugorodásra. Minél kisebb a nanokompozitban alkalmazott polimer reaktivitása, annál kisebb a kompozit polimerizációs kontrakciója. Az is megfigyelhető, hogy a nanokompozitok polimerizációs zsugorodása kisebb a gyári, szervesetlen töltőanyagot is tartalmazó fogászati kompozit zsugorodásánál. Az eredmények alapján feltételezhető, hogy a nanokompozitba szervesetlen töltőanyagot keverve elérhetővé válhat a felhasználói igények 2%-os zsugorodási határértéke.

## 4.5. Filmképző terpolimerek szintézise és vizsgálata

Az oldószeres lakkok és festékek felhasználása során jelentős mennyiségű illékony szerves (VOC) és toxikus légszennyező anyag távozik, ami a termékek 30–80%-át is elérheti. Az emisszió csökkentése környezetvédelmi okokból szükséges, az USA-ban, az EU tagállamokban is jogszabályok rögzítik a megfelelő kibocsátás mértékét. [120]

Ennek érdekében fejlesztések folynak nagy testtartalmú festékek (max 30% oldószer), oldószermentes porlakkok, illetve vizes diszperziós rendszerek előállítására. A festékek VOC tartalmának csökkentése érdekében kompromisszumot kell kötnünk. Porlakkok felvitele során speciális eszközök használata szükséges és elektrosztatikus felvitel esetén a Faraday-hatással is számolni kell. Filmréteg keletkezéséhez olvadáspont fölé kell melegíteni a test felületét, és csak vastagrétegű festésre alkalmazható. Az emulziós festékek korlátozott mértékben használhatók korrózió gátló és kemény filmrétegek előállítására, időjárással szemben kevésbé ellenállóak. Ugyanakkor az oldószeres rendszerek előnyös technikai alkalmazási lehetőségeik miatt továbbra is forgalomban maradnak csökkentett oldószer felhasználás mellett. Környezetünk megvédése érdekében viszont áldozatokat kell hoznunk, és ahol lehet, környezetkímélő megoldásokat kell alkalmaznunk. Magas testtartalmú festékek kötőanyagainak előállításakor lehetőleg kis viszkozitás mellett kell jó tapadó képességet és megfelelő keménységet elérnünk.

A felhasznált lakkok, valamint a festékek kötőanyagai az esetek döntő többségében filmképzők, pl. oldható kopolimerek oldatai. A fejlesztések célja az, hogy csökkentsük az oldószeres rendszerek szerves oldószer tartalmát a felhasználhatóság romlása nélkül.

Célunk olyan kopolimerek előállítása, melyek tömény oldatai kis viszkozitásúak, valamint a belőlük készített filmek megfelelő keménységűek és tapadó képességűek, ezáltal felhasználhatók magas testtartalmú (70–75%) festékek kötőanyagaiként.

### 4.5.1. Előkísérletek

A 4.1. és 4.2. fejezetekben bemutatott kísérleteink során keresztkötéseket tartalmazó ST–EGDM kopolimer nanorészecskék keletkezését észleltük. Az így előállított polimerek oldatának viszkozitása lényegesen kisebb, mint a lineáris

polimereké, azaz azonos viszkozitású oldatok készítéséhez jelentősen kevesebb szerves oldószer szükséges.

A terpolimerek tervezése és előállítása során felhasználtuk a nemlineáris kopolimerek szintézise közben összegyűjtött tapasztalatokat. Az általunk mélyrehatóan vizsgált ST-EGDM kopolimer analógiájára filmképző terpolimereket szintetizáltunk.

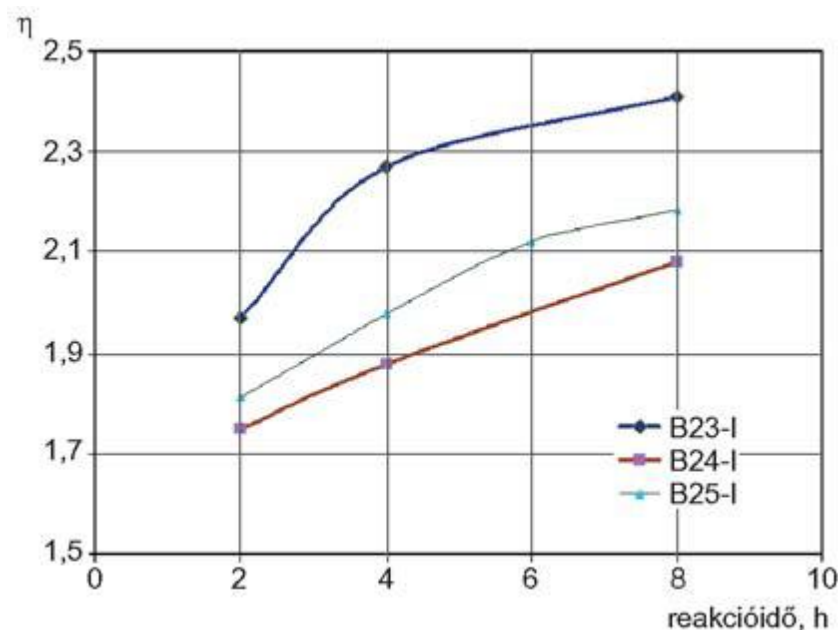
Változtattuk a monomerek minőségét, arányát, a monomerkoncentrációt, a hőmérsékletet és az iniciátor mennyiségét. A reakciók során arra törekedtünk, hogy a reakcióelegy ne gélesedjen. Ehhez megfelelő reakcióidő, iniciátor, valamint  $M_d$  koncentráció kombinációt kellett kidolgozni. A monovinil vegyületek mennyiségét és arányát úgy állítottuk be, hogy a polimerből előállított film keménysége, valamint fémfelülethez való tapadása megfelelő legyen. A divinil monomer hozzáadásával az előállított kötőanyag reológiai tulajdonságait befolyásoltuk, mivel általa kompaktabb molekulaszervezet jön létre – a képződő polimer lánc elágazó és részben térhálós szerkezetű. Második lépésben a már nem gélesedő reakció paramétereit úgy alakítottuk, hogy a konverzió minél nagyobb legyen (közel 100%-os), valamint a függő kettős kötések elreagáljanak.

Az eredmények bemutatásához három mintát (B23-I, B24-I és B25-I) választottunk ki, melyek szintézisét a **3.2.1.3. fejezet**ben ismertettünk.

#### ***4.5.2. A reakcióelegy viszkozítása***

Az irodalomból jól ismert, hogy polimerizáció során a képződő polimerláncok növekedésének következtében a reakcióelegy viszkozítása nő. Kísérleteink során, a polimerizáció nyomon követése céljából két óránként mértük a reakcióelegy viszkozitását. A méréseket módosított Ostwald-féle viszkoziméterrel 25 °C hőmérsékleten végeztük. Az eredményeket a **40. ábrán** foglaltuk össze. A kezdetben közel azonos viszkozitású polimer oldatok viszkozitásban két óra reakcióidő elteltével jelentős különbség mutatkozik, mely különbség a polimerizáció végéig fennáll. Meghatároztuk a mintaoldatok polimer tartalmát. A polimer mennyiségének ismeretében kiszámítottuk a konverziókat. Megállapítottuk, hogy nyolc óras

reakcióidő mellett a konverzió 96–99%-os, ezért a polimerizációt nem folytattuk tovább.



40. ábra

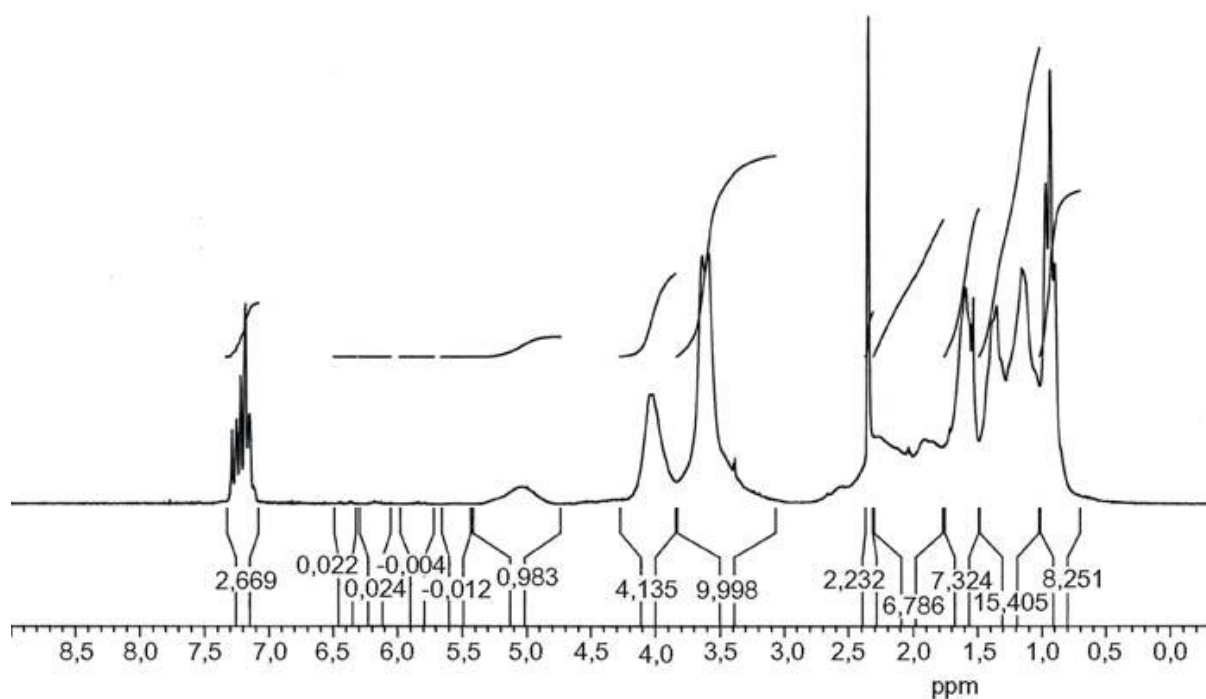
A reakcióelegy viszkozitásának változása a reakcióidő függvényében

#### 4.5.3. Szerkezet és reológiai tulajdonságok

Kísérleteink során alapvető követelmény volt az előállítani kívánt kötőanyaggal szemben, hogy ne tartalmazzon telítetlen kötéseket, sem elreagálatlan vinil csoportok formájában, sem pedig maradék monomer által. A fentiek vizsgálatára  $^1\text{H-NMR}$  méréseket végeztünk. Egy jellemző  $^1\text{H-NMR}$  spektrumot a **41. ábrán** mutatunk be. Megfigyelhető, hogy polimer függő kettős kötéseire jellemző két egymás mellett lévő azonos intenzitású jel 6 ppm környékén a spektrumban nagyon kis intenzitású jelként jelenik meg, azaz a polimerben elhanyagolható a telítetlenség mértéke. Mivel a monomerekre jellemző éles csúcs nem figyelhető meg ebben a tartományban, a polimer tisztítása sikeres, maradék monomert nem tartalmaz.

Megjegyzés: Mivel az itt bemutatott kísérletek során az  $^1\text{H-NMR}$  spektrum alapján történő teljes szerkezetazonosítás nem volt célunk, mellőztük a jellemző csoportok protonjainak megjelölését, a spektrum teljes kiértékelését.





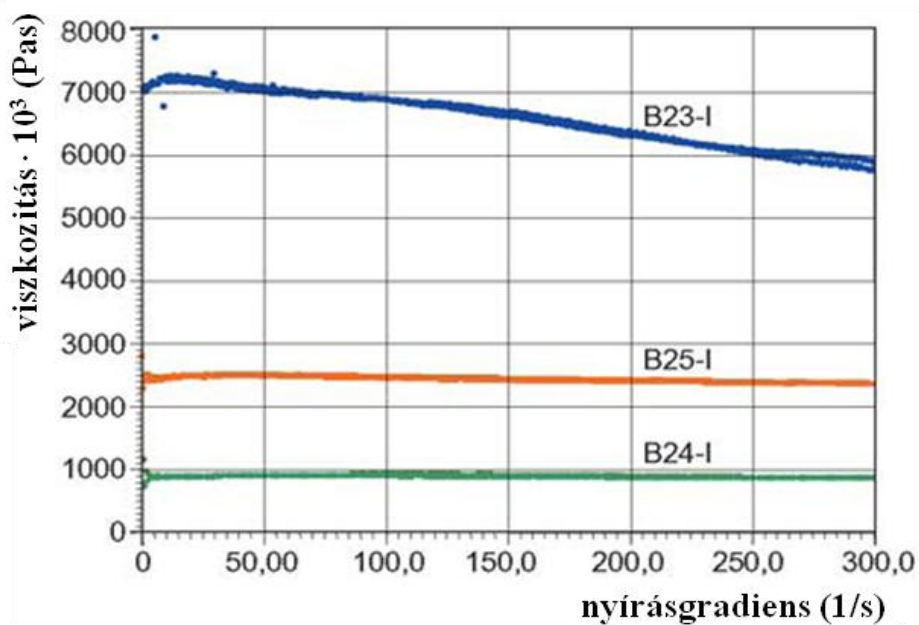
**41. ábra**

Kötőanyag polimer  $^1\text{H-NMR}$  spektruma

Minta jele: B23-I

A továbbiakban vizsgáltuk a polimer oldatok reológiai tulajdonságait, TA Instruments AR 550 típusú reométerrel felvett viszkozitásgörbék alapján, melyeket a **42. ábrán** mutatunk be. A vizsgálatokhoz a polimerminták 70%-os toluolos oldatát használtuk fel. A reakcióelegyek (lásd **40. ábra**) és a 70%-os polimer oldatok esetén is a B24-I minta oldatviszkozitása volt a legalacsonyabb. A B23-I és B24-I mintákból készített oldatok viszkozitása nagy eltérést mutat. Mivel azonos reakciókörülmények között történt a polimerizáció és a kiindulási reakcióelegy összetétele csak az iniciátor koncentrációban különbözött, megállapítható, hogy a reakció inicializálásának nagy szerepe van az oldat viszkozitása szempontjából.

A B24-I minta esetén vizsgáltuk a 80%-os és az 50%-os polimer minta viszkozitását is. Kedvező oldat viszkozitást, rendre 15 Pas és 0,058 Pas viszkozitást kaptunk eredményül.



42. ábra

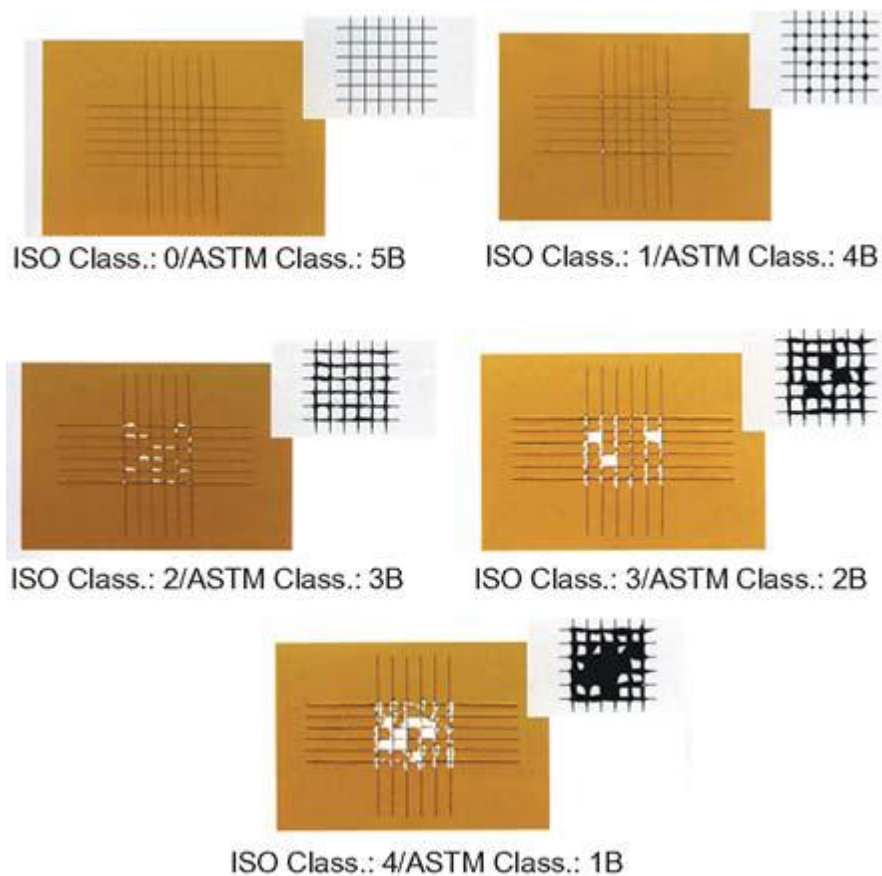
Kötőanyag terpolimerek 70%-os oldatának viszkozitás görbéi

Mérési paraméterek:  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lap-lap mérőfej

#### 4.5.4. Keménység és tapadás

Ahhoz, hogy egy kötőanyag nagy testtartalmú festékként alkalmazható legyen, az egyik legfontosabb kritérium a polimer oldat alacsony viszkozitása, amint azt a **4.5.3. pont**ban ismertettük. További igen fontos kritériumok a kötőanyag oldatából készített filmréteg jó tapadása, valamint a száraz film megfelelő keménysége. A tapadást befolyásoló körülmények egyike a molekula mérete és alakja. A molekula növekedésével csökken a molekula mozgékonyága, amely a nem poláris anyagoknál a diffúzió, poláris anyagoknál a dipolorientáció mérséklődését eredményezi. A molekula méretének növekedésével nő a bevonatok mechanikai szilárdsága, azonban tapadása csökken.

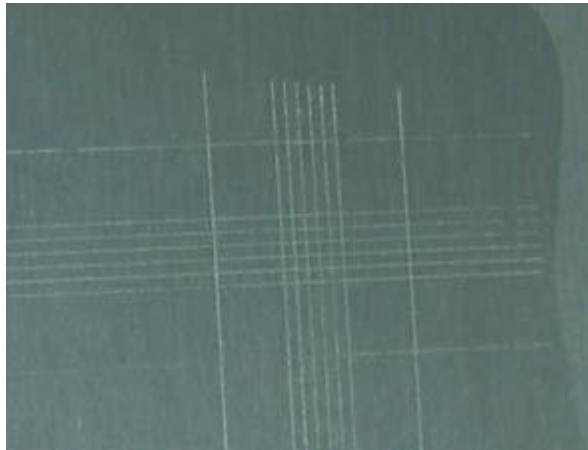
Az adhéziót rácsvágó módszerrel, illetve hajlítással vizsgáltuk. Az utóbbi a bevonat rugalmasságára is felvilágosítást ad. Rácsvágó módszer alkalmazása esetén, a kiértékelés tapadási fokozatok (**43. ábra**) megállapításával, a bevonat állapota alapján történik.



**43. ábra**

Összehasonlító ábra a tapadás minősítéséhez

A B23–I, a B24–I és a B25–I mintából készített filmek esetén a tisztított alumínium lemezhez történő tapadás nagyon jó – a szabvány által felállított legjobb tapadási fokozatba sorolható (ASTM Class.: 5B) – eredményt adott. A B23–I mintából készített filmfelület tapadását a **44. ábrán** szemléltetjük. Megfigyelhető, hogy rácsvágást követően a polimer film a rács közökben, a vágás mentén és a rácspontokban is épen maradt, nem vált el a felülettől.



**44. ábra**

B23–I mintából készített film tapadásának vizsgálata rácsvágó módszerrel

Polimer oldat rétegvastagsága filmhúzásnál: 60  $\mu\text{m}$ ,  $T_{\text{szárítás}}$  = szobahőmérséklet,

Száradási idő = 1 nap

A film keménységét Persoz-féle ingával vizsgáltuk, a keménység jellemzésére a csillapodás sebességét használtuk fel. A terpolimerekből készített filmek keménysége széles intervallumban változott. Kis keménységű filmek esetén 80 s körüli eredményeket kaptunk, de mértünk igen nagy keménységet például 307 s csillapodási időt is. (A standardként használt üveglemez keménysége 400 s.) Megjegyzendő, hogy a festékfilmek keménysége a filmet alkotó polimerek kémiai összetétele és szerkezete mellett, függ a filmkészítéshez használt oldószer, illetve oldószerkelet minőségétől, a száradás idejétől és módjától valamint a filmvastagságtól is. Fentebb bemutatott három minta esetén (B23–I, B24–I, B25–I) a mért keménység rendre 190 s, 190 s és 207 sec. Az eredmények közel azonosnak tekinthetők a gyakorlatban alkalmazott oldószeres festékekből készített festékfilmek keménységével. Összességében elmondható, hogy jó reológiai tulajdonsággal rendelkező, 70–75%-os polimer oldatot állítottunk elő, mely fém felülethez jól tapadó megfelelő keménységű filmréteget képez.

## 5. Összefoglalás

Munkánk során egyfunkciós sztirol (ST) és kétfunkciós etilén-glikol-dimetakrilát (EGDM) monomerek felhasználásával, oldatban történő szabadgyökös polimerizációval oldható, valamint oldószerben jól duzzadó kopolimereket állítottunk elő. Megállapítottuk, hogy az iniciátor koncentráció kis mértékben, míg az összmonomer koncentráció erőteljesen befolyásolja a gélesedési időt. Eljárást dolgoztunk ki, mely segítségével a nemlineáris polimerizáció során, a szakirodalomban eddig nem ismert módon, lehetőség nyílik nagy konverzió elérésére (közel 100%) makro-gélesedés bekövetkezése nélkül. Azonosítottuk a képződött kopolimer szerkezetét  $^1\text{H-NMR}$  spektroszkópiás mérésekkel és megállapítottuk, hogy az előállított polimerek mindegyike tartalmaz a polimer molekulán függő, elreagálatlan vinil csoportokat. A spektrumok alapján kiszámítottuk a polimereken lévő reaktív csoportok százalékos mennyiségét, és megvizsgáltuk, hogy ezek mennyisége hogyan változik a reakcióidő függvényében. Megállapítottuk továbbá, hogy az EGDM mennyiségének növelésével nőtt a polimerek elreagálatlan vinil csoport tartalma. A kopolimerek átlagos molekulatömegét és polidiszperzitását méretkizárásos kromatográfiával vizsgáltuk és megállapítottuk, hogy a reakciókörülmények változtatásával mindkét paraméter tág határok között változhat ( $M_w$ : 21.600 Da–3.628.400 Da; PDI: 1,5–49). Megmutattuk, hogy az átlagos molekulatömeg és a polidiszperzitás, adott monomer összetétel mellett a reakcióidő függvényében exponenciálisan nőtt. Megfigyeltük, hogy a reakcióelegy EGDM tartalmát növelve, a kapott termék átlagos molekulatömege és a polidiszperzitása nőtt. Meghatároztuk a térhálós kopolimer nanorészecskék méretét oldott/duzzadt állapotban (DLS), valamint szilárd formában (TEM). Megfigyeltük, hogy kis és közepes móltömegű polimer minták esetén nagy különbség adódott a hidrodinamikai átmérő és a szilárd minta mérete között, míg a hosszú reakcióidővel előállított nagy móltömegű mintánál ezen értékek nagyon jó egyezést mutattak. Ezt a megfigyelésünket összevetve a polimerek elreagálatlan vinil csoport tartalmával megállapítottuk, hogy a nagy móltömegű kopolimer térhálós szerkezetű, míg a kis és közepes móltömegű minták erősen elágazásos polimer struktúrával rendelkeztek. SEM módszer segítségével megvizsgáltuk a nanorészecskék morfológiáját. Megállapítottuk, hogy a nagy

móltömögű polimer minta kisméretű, szabályos gömbszimmetrikus nanorészecskék mellett nagyméretű aszimmetrikus részecskéket is tartalmazott. Ezen megfigyelést a propagáció során képződő különböző móltömögű, reaktív, erősen elágazó, és részben térhálós szerkezetű polimer “mikrogélek” interpartikuláris reakciójával értelmeztük. Megállapítottuk, hogy a polimerizációs részfolyamatok irányításával a polimer anyag szerkezete és morfológiája, ezáltal makroszkopikus tulajdonságai (filmképzés) is céltudatosan befolyásolhatók.

Megvizsgáltuk az általunk előállított reaktív polimer nanorészecskék utópolimerizációs reakcióját híg toluolos oldatban. Megvalósítottuk a polimer nanorészecskék intrapartikuláris utópolimerizációs reakcióját, melynek bizonyítéka, hogy a kopolimer látszólagos átlagos molekulatömege és hidrodinamikai átmérője a reakció eredményeként kisebb lett, valamint vinil csoportjai elreagáltak (<sup>1</sup>H-NMR). Megvizsgáltuk az iniciátor mennyiségének hatását az utópolimerizációs reakcióra és megállapítottuk, hogy nagyobb iniciátor koncentráció alkalmazása mellett a képződő termék átlagos molekulatömege kisebb lett.

Vizsgálataink főként az egy- és kétfunkciós monomerekből szintetizált kopolimer nanorészecskék tanulmányozására, valamint a reakciókörülmények optimalizálására irányultak alapkutató jelleggel. További kísérleteink azonban azt mutatják, hogy fogászati vagy festékipari alkalmazásuk esetén gyakorlati szempontból is fontosak lehetnek.

*A helyreállító fogászatban* használatos korszerű tömőanyagok fényre kötő monomerekből készülnek, amelyeknél ma is probléma a polimerizáció során bekövetkező kontrakció. Az új típusú kompozitok kifejlesztésének lehetséges útja a nanotechnológia, mely révén az anyagok funkcionalitása magasabb szinten tervezhető és szabályozható. Különböző összetételű nanokompozitokat állítottunk elő fogászati kompozitok gyantafázisa (mátrix) és az általunk előállított reaktív ST-EGDM nanorészecskék (erősítő anyag) felhasználásával. Kísérleteink alátámasztják azon feltételezésünket, hogy a nanorészecskék szerkezetüknek köszönhetően a mátrix anyagával duzzaszthatók és funkciós – vinil – csoportjaik révén fotopolimerizálhatók. A tömb polimerizáció eredményeként teljesen egységes, térhálós anyag képződött. Megállapítottuk, hogy a gyantamódosítás eredményeként a mátrix polimerizációs

zsugorodása akár 50%-kal is csökkenthető. Megvizsgáltuk, hogy a polimer nanorészecske reaktivitása (elreagálatlan függő vinil csoport tartalma) miként befolyásolja a térfogatos zsugorodást. Megállapítottuk, hogy minél kevesebb a függő kettős kötés a kopolimer részecskékben, annál kisebb a kompozit polimerizáció következtében történő zsugorodása. Megmutattuk, hogy a reaktív polimer nanorészecskéket tartalmazó nanokompozit mechanikai tulajdonságai, szívóssága messzemenően kedvezőbb (23%-kal nagyobb hajlító feszültség és 40%-kal magasabb Young modulus), mely a nanorészecskék és a mátrix monomerek között kialakuló erős, elsőrendű kémiai kötéseknek tulajdonítható.

Gyakorlati szempontból megoldást nyújthat a fogászatban alkalmazott monomerekből (bisGMA, UDMA, stb.) előállított reaktív nanorészecskékkel történő mátrixmódosítás megvalósítása.

*A lakk- és festékipar* termékeiben fokozatosan csökkenteni kell az illékony szervesanyag tartalmat (VOC), ezért az utóbbi időben egyre nagyobb érdeklődés mutatkozik az egy- és kétfunkciós monomerek kopolimerizációja iránt.

Az általunk mélyrehatóan vizsgált ST/EGDM kopolimer analógiájára filmképző (butil-akrilát–metil-metakrilát–dipropilénglikol-dimetakrilát) terpolimert szintetizáltunk. Megállapítottuk, hogy a terpolimerből tömény (70%-os) oldat készíthető, melynek viszkozitása csak kismértékben nőtt a koncentrációval. A polimer oldatból képzett film fizikai sajátságai (keménység, adhézió, rugalmasság) igen jó eredményeket mutattak, így várhatóan minden szempontból megfelel az új elvárásoknak.

## 6. Summary

### **Production and analyses of ST/EGDM copolymer nanoparticles**

Styrene–ethylene glycol dimethacrylate copolymers were prepared by free-radical polymerization reaction. It was established that the initiator concentration has a limited influence, whereas total monomer concentration has a significant influence on the gelation time. By optimising the reaction parameters a procedure was developed (low total monomer concentration ( $0.278 \text{ mol/dm}^3$ ) and high initiator concentration (20 mol%), which gives an opportunity so far unknown in the literature to achieve very high conversion (almost up to 100%) in non-linear polymerisation.  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy measurements were performed to identify the structure of the copolymers produced. It was established that every produced polymer contains unreacted vinyl groups attached to the polymer molecule, which means the reactivity of the “second” vinyl group of ethylene glycol dimethacrylate monomer is smaller than the vinyl group’s attached to the styrene monomer. According to the spectra the percentage contents of reactive groups on polymers were determined and it was found that percentage followed a maximum curve in function to higher reaction time and higher conversion by applying an initial monomer concentration of  $0.556 \text{ mol/dm}^3$ . However, in the course of polymerisation their quantity showed a gradually decreasing tendency at low total monomer concentration ( $0.278 \text{ mol/dm}^3$ ) and high initiator concentration (20%) and increased reaction time. The influence of the divinyl-monomer on the reactivity of copolymer being produced was investigated. It was established that in proportionate with higher ethylene glycol dimethacrylate quantity, the share of unreacted vinyl groups attached to polymers increased as well. Those results provide the performance of further polymerisation (post-polymerisation, core-shell polymerisation) reactions with useful information. It was established by altering reaction conditions that the average molecular mass and polydispersity of the copolymer being produced may change within a very wide range ( $M_w$ : 21.600 Da – 3.628.400 Da; PDI: 1,5 - 49).

It was demonstrated that at certain monomer feed the average molecular mass and the polydispersity grew exponentially in function of reaction time owing to non-linear polymerisation. In addition, it was also noticed that if the ratio of ethylene glycol



dimethacrylate in the feed increased, then the average molecular mass and polydispersity of the resulting products also raised.

The size of crosslinked copolymer nanoparticles was determined in dissolved/swollen state by DLS and in solid state by TEM methods. It was observed that in the case of polymer samples with low or medium molecular mass there was large difference between hydrodynamic diameter and the solid-state size, while in samples with high molecular mass those values correlated with each other. After comparing this observation to the share of unreacted vinyl groups in polymers, we found that the copolymer with high molecular mass had crosslinked structure, whereas samples with low and medium molecular mass had highly branched structure.

SEM method was applied to determine the morphology of nanoparticle. It was established that polymer samples with high molecular mass contained not only small-sized nanoparticles with regular spherical geometry, but also large, asymmetric particles as well. This observation was interpreted as a result of interparticular reaction of reactive, highly branched, and partly crosslinked polymer “micro gels” of various molecular masses produced during propagation; long reaction time and high initiator concentration triggered such reactions. It was found that by controlling sub-processes in polymerisation, we could influence polymer structure and morphology, and therefore macroscopic characteristics (film formation) purposefully.

Post-polymerisation of the reactive polymer nanoparticles that we had produced was examined in toluene. It was proved that post-polymerisation could be controlled by choosing proper reaction parameters (intra- or interparticular). Intraparticular post-polymerisation of polymer nanoparticles was executed and it was established that the apparent average molecular mass and hydrodynamic diameter of the reaction product reduced; in addition, vinyl group reaction of polymers was also supported by  $^1\text{H}$  NMR and it was proven that all unsaturated bonds had reacted. Accordingly, it is noted that SEC molecular mass measurements performed with linear polymer standards did not deliver realistic data for branched and crosslinked nanomaterials.

The effect of the quantity of initiator on post-polymerisation was investigated and it was found that the more initiator was applied in the reaction, the lower average molecular mass of the product was obtained. It means that the molecular mass of

polymer nanoparticles did not change, only the hydrodynamic diameter reduced in the course of post-polymerisation due to the higher network degree.

Nanocomposites of various compositions were produced by using resins of dental composites (matrix) and reactive copolymer nanoparticles we had produced (reinforcing material). The experiments performed supported our supposition that owing to their structures nanoparticles can be expanded with matrix matter and can be photopolymerised through function groups (vinyl groups). As a result of block polymerisation, homogeneous, crosslinked matter developed in which nanoparticles formed covalent chemical bonds to connect to the polymer network made of monomers forming the resin. It was established that the rate of shrinkage in matrix polymerisation was reduced (4.04-4.84%) due to the modified resin triggered by nanoparticles, which was an improvement up to 50%. It was understood that owing to their crosslinked structures nanoparticles shrank just a little bit or did not shrink at all in further crosslinking reactions, and therefore modified matrix polymerisation shrank primarily due to polymerisation of resin filling the interspace among nanoparticles. The way polymer nanoparticle reactivity (unreacted vinyl group content) influenced volume shrinking was investigated. It was found that the shrinkage of composite decreased with decreasing the content of reactive group in the nanoparticles.

Having analysed mechanical properties of nanocomposites, it was established that nanoparticles had a beneficial influence on bending strength of the base resin. According to the literature, composites containing pre-polymers (ground polymer) have significantly lower bending strength. It was demonstrated that the mechanical properties and tenacity of nanocomposites containing reactive polymer nanoparticles are far more advantageous (have bending stress 23% higher and Young modulus 40% higher), attributable to strong chemical primary bonds established between nanoparticles and matrix monomers.

## 7. Irodalomjegyzék

- [1] (a) K. E. Drexler, *Nanosystems - Molecular machinery, manufacturing, and computation*, New York, NY: John Wiley & Sons, Inc, (1992)  
(b) T. Liu, J. Tang, H. Zhao, Y. Deng, L. Jiang, *Langmuir* 18, 5624. (2002)
- [2] K. S. Soppimath, T. M. Aminabhavi, A. R. Kulkarni, W. E. Rudzinski, *J. Controlled Release* 70, 1. (2001)
- [3] J. M. Chan, P.M. Valencia, L. Zhang, R. Langer O. C. Farokhzad, *Methods Mol. Biol.* 624:163-75. (2010)
- [4] C. T. Benjamin, D. Michelle, K. L. Samuel. W. Ying-Ying, S. S. Jung, Y. Ming, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A.* 106(46):19268-73 (2009)
- [5] S. Qunhui, D. Yulin, L. W. Zhong, *Macromol. Mater. Eng.* 289, 288. (2004)
- [6] R. Faridi-Majidi, N. Sharifi-Sanjani, *J. Appl. Polym. Sci.* 106, 3515. (2007)
- [7] G. Teng, M. D. Soucek, *Polymer* 42, 2849. (2001)
- [8] M. Antonietti, K. Landfester, *Prog. Polym. Sci.* 27, 689. (2002)
- [9] K. Landfester, *Macromol. Rapid Commun.* 22, 896. (2001)
- [10] K. Landfester, *Annu. Rev. Mater. Res.* 36, 231. (2006)
- [11] K. Landfester, *Angew. Chem. Int. Edit.* 48, (25), 4488. (2009)
- [12] P. J. Blythe, A. Klein, E. D. Sudol, M.S. El-Aasser, *Macromolecules* 32, 6952. (1999)
- [13] Y. D. Luo, C. A. Dai, W. Y. Chiu, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 46 1014. (2008)
- [14] K. Ando, H. Kawaguchi, *J. Colloid Interface Sci.* 285, 619. (2005)
- [15] J. Jeng, C. A. Dai, W. Y. Chiu, C. S. Chern, K. F. Lin, P. Y. Young, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 44, 4603. (2006)
- [16] C. Y. Li, W. Y. Chiu, T. M. Don, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 43, 4870. (2005)
- [17] J. C. Ramirez, J. Herrera-Ordóñez, V. A. Gonzalez, *Polymer* 47, 3336. (2006)
- [18] H. Wang, S. Zhang, M. Wang, X. Ge, *Chemistry Letters* 37, 1158. (2008)
- [19] U. Yildiz, K. Landfester, M. Antonietti, *Macromol. Chem. Phys.* 204, (16) 1966. (2003)
- [20] E. M. Ivanova, I. V. Blagodatskikh, O. V. Vasil'eva, A. I. Barabanova, A. R. Khokhlov, *Polym. Sci. Ser. A+*, 50, (1) 9. (2007)
- [21] C-S. Chern, H-T. Chang, *Polym. Int.* 51, (12) 1428. (2002)

- [22] L. Song, X. Ge, M. Wang, Z. Zhang, S. Li, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 44, (8) 2533. (2006)
- [23] D. Mouran, J. Reimers, F. J. Schork, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 34, (6), 1073. (1996)
- [24] D. T. Barnett and F. J. Schork, *Chem. Eng. Commun.* 80, (1) 113. (1989)
- [25] I. Aizpurua, M. J. Barandiaran, *Polymer* 40, (14), 4105. (1999)
- [26] S. Wang, F. J. Schork, *J. Appl. Polym. Sci.* 54, (13), 2157. (1994)
- [27] C. Graillat, A. Guyot, *Macromolecules* 36 (17) 6371. (2003)
- [28] J. P. Russum, N. D. Barbre, C. W. Jones, F. J. Schork, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 43, 2188. (2005)
- [29] K. Landfester, M. Willert, M. Antonietti, *Macromolecules* 33 (7), 2370. (2000)
- [30] J. K. Oh, C. Tang, H. Gao, N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (16), 5578. (2006)
- [31] G. Qi, C. W Jones, F. J. Schork, *Macromol. Rapid Comm.* 28, (9) 1010. (2007)
- [32] D. Crespy, K. Landfester, *Polymer* 50, (7), 1616. (2009)
- [33] M. F. Zambaux, F. Bonneaux, R. R. Gref, P. Maincent, E. Dellacherie, M. J. Alonso, P. Labrude, C. Vigneron, *J. Control. Rel.* 50, 31. (1998)
- [34] T. Niwa, H. Takeuchi, T. Hino, N. Kunou, Y. Kawashima, *J. Control. Rel.* 25, 89. (1993)
- [35] P. Wehrle, B. Magenheimer, S. Benita, *J. Pharm. Biopharm.* 41,19. (1995)
- [36] J. W. Tester, R. L. Danheiser, R. D. Weintstein, in “*GreenChemical Syntheses and Processes*” (P. T. Anastas, L. G. Heine, and T. C. Williamson, Eds.). ACS, Washington, DC, (2000)
- [37] Z. Keresztessy, M. Bodnár, E. Ber, I. Hajdu, M. Zhang, J. F. Hartmann, T. Minko, J. Borbély, *Colloid Polym. Sci.* 287, 759. (2009)
- [38] I. Hajdu, M. Bodnár, G. Filipcsei, J. F. Hartmann, L. Dróczi, M. Zrínyi, J. Borbély, *Colloid Polym. Sci.* 286, 343. (2008)
- [39] S. I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. S. Li, K. E. Huggins, M. Keser, A. Amstutz, *Science* 276, 384. (1997)
- [40] M. Moffitt, K. Khougaz, A. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.* 29, 95. (1996)
- [41] S. E. Webber, *J. Phys. Chem. B* 102, 2618. (1998)

- [42] J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober, G. P. Mao, *Science* 273, 343. (1996)
- [43] G. J. Liu, *Curr. Opin. Colloid. Inter.* 3, 200. (1998)
- [44] R. S. Kanga, T. E. Hogen-Esch, E. Randrianalimanana, A. Soum, M. Fontanille, *Macromolecules* 23, 4235. (1990)
- [45] L. Dai, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 39, 273. (1999)
- [46] P. W. Zhu, D. H. Napper, *Macromol. Chem. Phys.* 200, 1950. (1999)
- [47] P. W. Zhu, D. H. Napper, *Langmuir* 16, 8543. (2000)
- [48] S. A. Jenekhe, X. L. Chen, *Science* 283, 372. (1999)
- [49] J. Zhou, Z. Li, G. Liu, *Macromolecules* 35, 3690. (2002)
- [50] S. Blomberg, S. Ostberg, E. Harth, A. W. Bosman, B. V. Horn, C. J. Hawker, *J. Polym. Sci. A* 40, 1309. (2002)
- [51] F. Cheng, K. Zhang, D. Chen, L. Zhu, M. Jiang, *Macromolecules* 42, (18), 7108. (2009)
- [52] J. Li, S. Yu, P. Yao, M. Jiang, *Langmuir* 24 (7), 3486. (2008)
- [53] A. Formhals, U.S. Patent 1, 975, 504. (1934)
- [54] J. Doshi, G. Srinivasan, D. H. Reneker, *Polym. News* 20, 206. (1995)
- [55] D. H. Reneker, I. Chun, *Nanotechnology* 7, 216. (1996)
- [56] Y. Yang, K. W. Leong, *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology* 2 (5) 441. (2010)
- [57] M. X. Wan, J. C. Li, *J. Polym. Sci. A* 37, 4605. (1999)
- [58] H. Qiu, M. Wan, B. Matthews, L. Dai, *Macromolecules* 34, 675. (2001)
- [59] K. Kageyama, J.-I. Tamazawa, and T. Aida, *Science* 285, 2113, (1999)
- [60] M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, U. Gösele, *Science* 296, 1997. (2002)
- [61] L. Dai, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 39, 273. (1999)
- [62] R. Yang, D. F. Evans, W. A. Hendrickson, *Langmuir* 11, 211. (1995)
- [63] S. C. Tjong, *Mat. Sci. Eng. R* 53, 73. (2006)
- [64] B. Kátai, L. Mészáros, T. Bárány, *Építőanyag* 60, 8. (2008)
- [65] R. A. Vaia, H. D. Wagner, *Mater. Today* 7, 32. (2004)
- [66] H. Fischer, *Mater. Sci. Eng. C* 23, 763. (2003)
- [67] M. Alexandre, P. Dubois, *Mat. Sci. Eng. R* 28, 1. (2000)

- [68] P. Uthirakumar, M. K. Song, C. Nah, Y. S. Lee, *Eur. Polym. J.* 41, 211. (2005)
- [69] M. Mazur, *Thin Solid Films* 472, 1. (2005)
- [70] Y. H. Liao, O. Marietta-Tondin, Z. Liang, C. Thang, B. Wang, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 385, 175. (2004)
- [71] Z. Tong and Y. Deng, *Polymer* 48, (15) 4337. (2007)
- [72] M. Pishvaei, F. F. Tabrizi, *Iranian Polymer Journal*, 19, (9) 707. (2010)
- [73] G. Lagaly, *Appl. Clay Sci.* 15, 1. (1999)
- [74] L. N. Ludueña, V. A. Alvarez, A. Vazquez, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 460-641, 121. (2007)
- [75] J. W. Cho, D. R. Paul, *Polymer* 42, 1083. (2001)
- [76] H. R. Dennis, D. L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J. L. White, J. W. Cho, Paul D. R., *Polymer* 42, 9513. (2001)
- [77] E. J. Siochi, D. C. Working, C. Park, P. T. Lillehei, J. H. Pouse, C. C. Topping, A. R. Bhattacharyya, S. Kumar, *Compos. Part B-Eng.* 35, 439. (2004)
- [78] X. Meng, Z. Wang, Z. Zhao, X. Du, W. Bi, T. Tang, *Polymer* 48, 2508. (2007)
- [79] G. E. Ham, *J. Polym. Sci.* 54, 1. (1961)
- [80] G. E. Ham, *J. Polym. Sci.* 61, 9. (1962)
- [81] W. G. Barb, *J. Polym. Sci.* 11, 117. (1953)
- [82] J. A. Senier, M. Litt, *Macromolecules* 4, 308. (1971)
- [83] F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1594. (1944)
- [84] T. Kelen, F. Tüdös *J. Macromol. Sci., Chem.* A-9, 1, (1975)
- [85] R. R. Braga, J. L. Ferracane, *Crit. Rev. Oral. Biol. M.* 15, 176. (2004)
- [86] C. J. Kleverlaan, A. J. Feilzer, *Dent. Mater.* 21, 1150. (2005)
- [87] J. G. Kim, C. M. Chung, *Biomaterials* 24, 3845. (2003)
- [88] C. Raquois, J. F. Tassin, S. Rezaiguia, A.V. Gindre, *Prog. Org. Coat.* 26, 239. (1995)
- [89] F. Fornasiero, M. Ung, C. J. Radke, J. M. Prausnitz, *Polymer* 46, 4845. (2005)
- [90] O. Wichterle, D. Lim, *Nature* 185, 117. (1960)
- [91] G. Erdodi, J. P. Kennedy, *Prog. Polym. Sci.* 31, 1. (2006)
- [92] K. Dusek, J. Spevacek, *Polymer* 21, 750. (1980)
- [93] J. Spevacek, K. Dusek, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 18, 2027. (1980)

- [94] K. Dusek, M. Ilavsky, *J. Polym. Sci. Pol. Symp.* 53, 57. (1975)
- [95] K. Dusek, H. Galina, J. Mikes, *Polym. Bull.* 3, 19. (1980)
- [96] H. Tobita, A. E. Hamielec, *Polymer* 31, 1546. (1990)
- [97] R. S. Whitney, W. Burchard, *Macromol. Chem.* 181, 869. (1980)
- [98] H. Tobita, A. E. Hamielec, *Integration of Fundamental Polym. Sci. and Technology*, 4, 33. (1989)
- [99] N. B. Graham, *Macromol. Chem, Macromol. Symp.* 93, 293. (1995)
- [100] J. E. Elliott, L. G. Lovell, C. N. Bowman, *Dent. Mater.* 17, 221. (2001)
- [101] J. E. Elliott, C. N. Bowman, *J. Phys. Chem. B*, 106, 2843. (2002)
- [102] J. E. Elliot, C. N. Bowman, *Macromolecules* 35, 7125. (2002)
- [103] K. V. Anseth, C. M. Wang, C. N. Bowman, *Macromolecules* 27, 650. (1994)
- [104] L. G. Lovell, S. M. Newmann, M. M. Donaldson, C. N. Bowman, *Dent. Mater.* 19, 458. (2003)
- [105] J. E. Elliott, C. N. Bowman, *Macromolecules* 34, 4642. (2001)
- [106] C. M. Chung, J. G. Kim, M. S. Kim, K. M. Kim, K. N. Kim, *Dent. Mater.* 18, 174. (2002)
- [107] M. S. Soh, A. U. Yap, *J. J. Dent.* 32, 321. (2004)
- [108] E. K. Viljanen, L. V. J. Lassila, M. Skrifvars, P. K. Vallittu, *Dent. Mater.* 21, 172. (2005)
- [109] D. Skrtik, J. M. Antonucci, *Biomaterials* 24, 2881. (2003)
- [110] L. Sideridou, V. Tserki, G. Papanastasiou, *Biomaterials* 24, 655. (2003)
- [111] J. Ikeda, Y. Hasei, Y. Yasuda, H. Aota, A. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.* 94, 1086. (2004)
- [112] EN ISO 178 Flexural Test ASTM D790
- [113] (a) E. Szuromi, M. Berka, J. Borbely, *Macromolecules* 33, 3993. (2000)  
(b) G. Hild, R. Okasha, *Macromol. Chem.* 186, 389. (1985)  
(c) G. Hild, R. Okasha, P. Rempp, *Macromol. Chem.* 186, 407. (1985)
- [114] (a) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 63(11), 3083. (1941)  
(b) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 63(11), 3091. (1941)  
(c) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 63(11), 3096. (1941)

- [115] (a) N. O'Brien, A. McKee, D. C. Sherrington, A. T. Slark, A. Titterton, *Polymer* 41, 6027. **(2000)**
- (b) P. A. Costello, I. K. Martin, A. T. Slark, D. C. Sherrington, A. Titterton, *Polymer* 43, 245. **(2002)**
- (c) F. Isaure, P. A. G. Cormack, D. C. Sherrington, *J. Mater. Chem.* 13, 2701. **(2003)**
- (d) A. T. Slark, D. C. Sherrington, A. Titterton, I. K. Martin, *J. Mater. Chem.* 13, 2711. **(2003)**
- (e) F. Isaure, P. A. G. Cormack, D. C. Sherrington, *Macromolecules* 37, 2096. **(2004)**
- [116] (a) V. Bütün, I. Bannister, N. C. Billingham, D. C. Sherrington, S. P. Armes, *Macromolecules* 38, 4977. **(2005)**
- (b) Y. Li, S. P. Armes, *Macromolecules* 38, 5002. **(2005)**
- (c) Y. Li, S. P. Armes, *Macromolecules* 38, 8155. **(2005)**
- (d) I. Bannister, N. C. Billingham, S. P. Armes, S. P. Rannard, P. Findlay, *Macromolecules* 39, 7483. **(2006)**
- (e) C-D. Vo, J. Rosselgong, S. P. Armes, *Macromolecules*, 40, 7119. **(2007)**
- [117] (a) A. R. Wang, S. Zhu, *Polym. Eng. Sci.* 45, 720. **(2005)**
- (b) A. R. Wang, S. Zhu, *J. Polym. Sci.* 43, 5710. **(2005)**
- [118] (a) T. Sato, M. Hashimoto, M. Seno, T. Hirano, *Eur. Polym. J.* 40, 273. **(2004)**
- (b) T. Hirano, K. Tanaka, H. Wang, M. Seno, T. Sato, *Polymer*, 46, 8964. **(2005)**
- (c) T. Hirano, H. Ihara, T. Miyagi, H. Wang, M. Seno, T. Sato, *Macromol. Chem. Phys.* 206, 860. **(2005)**
- [119] A. K. Ho, L. Lin, P. A. Gurr, M. F. Mills, G. G. Qiao, *Polymer*, 46, 6727. **(2005)**
- [120] USA: National VOC Emission Standard (Section 183 e); EU: Council Directive (1999/13/EC).



## 8. Tudományos közlemények és konferencia részvételek (Publications)

### 8.1. Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények (Publications connected to this thesis):

1. Üveges Andrea, Borók Imre, Szatmári Mihály, Borbély János  
**Makromolekuláris nanorészecskék környezetbarát filmképzők céljára**  
*Műanyag és Gumi* **2003**, 40 (8), 246-248.
2. Andrea Uveges, John F. Hartmann, Janos Borbely  
**Nanosystems for film formation**  
*ACS Polymer Preprints* **2004**, 45 (2), 164-165.
3. Andrea Uveges, John F. Hartmann, Janos Borbely  
**Polymeric Nanoparticles by Crosslinking Copolymerization**  
*ACS Polymer Preprints*, **2006**, 47 (1), 425-426.
4. Andrea Uveges, John F. Hartmann, Janos Borbely  
**Synthesis of Nanoparticles by Crosslinking Copolymerization**  
*Nanotech Conference Publications* **2007**, (2), 172-175.
5. Andrea Uveges, Katalin Bukovinszki, Melinda Szaloki, Csaba Hegedus, Janos Borbely  
**Nanocomposites for Restorative Dentistry**  
*Nanotech Conference Publications* **2007**, (2), 717-720.
6. Szalóki Melinda\*, Dr. Bukovinszki Katalin, Üveges Andrea\*, Dr. Hegedűs Csaba, Dr. Borbély János  
**Fogászati kompozitok gyantájának módosítása reaktív polimer nanorészecskékkel**  
*Fogorvosi Szemle* **2007**, 100 (6), 307-312.  
\*Szerzők ugyanolyan arányban vettek részt a munkában
7. Andrea Uveges, Melinda Szaloki, John F. Hartmann, Csaba Hegedus, Janos Borbely  
**Synthesis of Polymeric Nanoparticles by Crosslinking Copolymerization**  
*Macromolecules* **2008**, 41 (4), 1223-1228.  
IF: 4,277  
7.1. Liu GF, Liu P.: *Colloid. Surface. A*, **354** (1-3), 377-381 (2010).

8. [Andrea Uveges](#), John F. Hartmann, Lajos Daroczi, Janos Borbely  
**Synthesis of Crosslinked Polymer Nanoparticles Suitable for the Formation of Nanolayer Organic Films**  
*Colloid and Polymer Science* **2009** 287 (4), 471-479.  
IF: 2,057

## **8.2. Az értekezés témájához kapcsolódó konferencia-részvételek (*Lectures and posters connected to this thesis*):**

1. [Üveges Andrea](#), Borók Imre, Szatmári Mihály, Borbély János  
**Légszennyező emisszió csökkentése nanorendszerek alkalmazásával**  
*9<sup>th</sup> International Conference of Chemistry, Kolozsvár, 2003.*  
(előadás/lecture)
2. [Andrea Uveges](#), John F. Hartmann, [Janos Borbely](#)  
**Nanosystems for film formation**  
*228<sup>th</sup> ACS Meeting, Philadelphia, USA, August 22-26, 2004.*  
(előadás/lecture)
3. [Andrea Uveges](#), John F. Hartmann, [Janos Borbely](#)  
**Nanosystems for film formation**  
*228<sup>th</sup> ACS Meeting, Philadelphia, USA, August 22-26, 2004.*  
(előadás/lecture)
4. [Üveges Andrea](#), [Bodnár Magdolna](#), Borbély János  
**Makromolekulás nanorendszerek előállítása**  
*MECHANOPLAST I. Országos Doktorandusz Konferencia, Budapest, Június 1, 2004.*  
(előadás/lecture)
5. [Borbély János](#), [Bodnár Magdolna](#), Borók Imre, Fleischer Éva, Molnár Réka, Novák Levente, [Üveges Andrea](#), Soós János, Szalóki Melinda  
**Nanorészecskék előállítása biopolimerekből**  
*DAB Polimer Munkabizottság, Debrecen, 2004.*  
(előadás/lecture)
6. [Andrea Uveges](#), John F. Hartmann, Janos Borbely  
**Nanosystems for film formation**  
*17<sup>th</sup> Polymer Networks 2004, Bethesda, USA, August 15-19, 2004.*  
(poszter/poster)

7. Andrea Uveges, Mihaly Szatmari, Janos Borbely  
**Nanosystems for coating purposes**  
*Poranal, Balatonfüred, Hungary, September 5-7, 2004.*  
(poszter/poster)
8. Üveges Andrea, Makay Andrea, Szatmári Mihály, Borbély János  
**Nanorendszerek filmképzés céljára**  
*IX. Szemcseméret-analitikai, Környezetvédelmi és Portechnológiai Szimpózium, Balatonfüred, 2004.*  
(poszter/poster)
9. Andrea Uveges, Janos Borbely  
**Preparation of crosslinked nanoparticles for film formation**  
*International Symposium on Polymer Conetworks, Budapest, Hungary, September 15-13, 2005.*  
(poszter/poster)
10. Andrea Uveges, Magdolna Bodnar, Janos Borbely  
**Polymeric Nanoparticles by Crosslinking Copolymerization**  
*231<sup>th</sup> ACS Meeting, Atlanta, USA, 2006.*  
(poszter/poster)
11. Andrea Uveges, Katalin Bukovinszki, Melinda Szaloki, Csaba Hegedus, Janos Borbely  
**Reactive Polymer Nanoparticles for Restoration Materials in Dentistry**  
*IADR PEF Conference, Dublin, Ireland, September 13-16, 2006.*  
(poszter/poster)
12. Andrea Uveges, John F. Hartmann, Janos Borbely  
**Formation of soluble nanoparticles by free radical copolymerization of styrene and ethylene glycol dimethacrylate**  
*EPF, Portoroz, Slovenia, July 2-6, 2007.*  
(előadás/lecture)
13. Katalin Bukovinszki, Andrea Uveges, Melinda Szaloki, Csaba Hegedus, Janos Borbely  
**The influence of reactive polymeric nanoparticles on physical properties of dental resins**  
*EPF, Portoroz, Slovenia, July 2-6, 2007.*  
(poszter/poster)
14. Andrea Uveges, John F. Hartmann, Janos Borbely  
**Investigation of common effect of the monomer and initiator concentrations on the growing of macromolecular nanoparticles**  
*9th Conference on Colloid Chemistry, Siófok, Hungary, October 3-5, 2007.*  
(poszter/poster)

15. Katalin Bukovinszki, Andrea Uveges, Melinda Szaloki, Janos Borbely, Csaba Hegedus  
**The influence of reactive polymeric nanoparticles on physical properties**  
*9th Conference on Colloid Chemistry, Siófok, Hungary, October 3-5, 2007.*  
(poszter/poster)
16. Üveges Andrea  
**Polimer nanorészecskék szintézise**  
*VIII. Téli Iskola, Balatonfüred, Február 6-8, 2008.*  
(előadás/lecture)
17. Andrea Uveges, John F. Hartmann, Janos Borbely  
**Effect of the reaction conditions on the size and morphology of cross-linked polymer nanoparticles**  
*235<sup>th</sup> ACS Meeting, New Orleans, LA, USA, April 6-10, 2008.*  
(előadás/lecture)
18. Katalin Bukovinszki, Melinda Szaloki, Andrea Uveges, Zsolt Dudas, John F. Hartmann, Csaba Hegedus, Janos Borbely  
**Nano-Sized organofillers for restorative dentistry**  
*235<sup>th</sup> ACS Meeting, New Orleans, LA, USA, April 6-10, 2008.*  
(előadás/lecture)
19. Üveges Andrea  
**Polimer alapú nanorendszerek szintézise és vizsgálata**  
*MTA Kolloidkémiai és Anyagtudományi Munkabizottság ülése, Siófok, Május 22-23, 2008.*  
(előadás/lecture)
20. Katalin Bukovinszki, Melinda Szaloki, Andrea Uveges, Zsolt Dudas, John F. Hartmann, Csaba Hegedus, Janos Borbely  
**Nano-Sized Organofillers for Restorative Dentistry**  
*Nanotech 2008, Boston, Ma, US, 1-5 June, 2008.*  
(poszter/poster)
21. Andrea Uveges, John F. Hartmann, Janos Borbely  
**Nanolayer Film Formation of Cross-Linked Polymer Nanoparticles**  
*PNG Conference, Larnaca, Ciprus, Junius 22-26, 2008.*  
(poszter/poster)
22. Melinda Szaloki, Andrea Uveges, Katalin Bukovinszki, Csaba Hegedus, John F. Hartmann, Janos Borbely  
**Nano-Sized Organofillers for Restorative Dentistry**  
*PNG Conference, Larnaca, Ciprus, Junius 22-26, 2008.*  
(poszter/poster)

### 8.3. Egyéb publikációs tevékenység (Publications not connected to this thesis):

1. Üveges Andrea, Kiss Anna, Nemes Sándor, Novák Levente, Borbély János  
**Polimerek alkalmazása környezetvédelmi technológiákban**  
*Műanyag és Gumi 2001, 38 (12), 456-461.*
2. Üveges Andrea, Borók Imre, Berka Márta, Borbély János  
**Makromolekuláris kolloidok előállítása emulzióban**  
*Műanyag és Gumi 2002, 39 (8), 246-250.*

### 8.4. Egyéb konferencia-részvétel (Lectures and posters not connected to this thesis):

1. Janos Borbely, Andrea Uveges  
**Size shaped microgels**  
*The 7<sup>th</sup> Meeting of the UK Polymer Colloids Form, Guildford, UK, 2001.*  
(előadás/lecture)
2. Borbély János, Kiss Anna, Nemes Sándor, Novák Levente, Üveges Andrea  
**Polimerek alkalmazása Környezetvédelmi technológiákban**  
*Műanyag Kollokvium, Szeged, 2001.*  
(előadás/lecture)
3. Janos Borbely, Anna Kiss, Sandor Nemes, Levente Novak, Andrea Uveges  
**Development of Environmental Technologies**  
*Poranal, Eger, 2001.*  
(előadás/lecture)
4. Janos Borbely, Marta Berka, Imre Borok, Anna Kiss, Levente Novak, Andrea Uveges  
**Engineering of size shaped hydrogel particles from biopolymers**  
*Europol Conference, Cargano, Italy, 2002.*  
(előadás/lecture)
5. Janos Borbely, Marta Berka, Karoly Antal, Imre Borok, Anna Kiss, Levente Novak, Andrea Uveges  
**Development of Environmental Techniques by Macromolecular Colloids Interfaces Against Pollution, Miskolc-Lillafüred, 2002.**  
(előadás/lecture)

6. Janos Borbely, Karoly Antal, Marta Berka, Imre Borok, Andrea Kiss, Anna Kiss, Levente Novak, Andrea Uveges  
**Development of environmental techniques**  
*Interfaces Against Pollution, Miskolc-Lillafüred, 2002.*  
(előadás/lecture)
7. Janos Borbely, Marta Berka, Imre Borok, J. E. Fleischer Radu, L. Hussami, Anna Kiss, Levente Novak, Andrea Uveges  
**Design of colloid particles**  
*8<sup>th</sup> Conference on Colloid Chemistry, Keszthely, Hungary, 2002.*  
(előadás/lecture)
8. Imre Borok, Andrea Uveges, Marta Berka, Levente Novak, Janos Borbely  
**Synthesis of macromolecular colloid particles by inverse emulsion polymerization**  
*8<sup>th</sup> Conference on Colloid Chemistry, Keszthely, Hungary, 2002.*  
(poszter/poster)
9. Andrea Uveges, Imre Borok, Marta Berka, Janos Borbely  
**Engineering and preparation of core-shell colloid particles**  
*8<sup>th</sup> Conference on Colloid Chemistry, Keszthely, Hungary, 2002.*  
(poszter/poster)

#### 8.5. Szabadalom (Patents)

1. Janos Borbely, Andrea Uveges, Mihaly Szatmari  
**Polymeric Product for Film Formation**  
*U. S. Patent 7772343 (2010). (elfogadva)*  
*Európai szabadalomként is bejelentve (2003).*
  - 1.1. United States Patent 7538159  
Wang, Xiaorong
  - 1.2. United States Patent 7553909  
Wang, Xiaorong
  - 1.3. United States Patent 7560510  
Wang, Xiaorong
2. Janos Borbely, Andrea Uveges, Katalin Bukovinszki, Melinda Szaloki, Csaba Hegedus  
**Nanocomposites for Restorative Dentistry**  
*U.S. Patent, Serial No. 60/861,208 (2006). (benyújtva)*