



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

*Doktori (Ph. D.) értekezés*

**Bodnár Ildikó**

Témavezető:

**Dr. Zsuga Miklós**

*egyetemi tanár*

*a kémia tudomány doktora*

Debreceni Egyetem,  
Alkalmazott Kémiai Tanszék

Debrecen, 2002.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem **Kémia** Doktori Iskola ***Makromolekuláris és Felületi kémia (K/IV)*** programja keretében készítettem 1999-2002. között és ezennel benyújtom a Debreceni Egyetem doktori Ph. D. fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 200.....

Doktorjelölt: .....

**Bodnár Ildikó**

Tanúsítom, hogy **Bodnár Ildikó** doktorjelölt 1999-2002. között a fent megnevezett doktori program keretében irányításommal végezte munkáját.

Az értekezésben foglaltak a jelölt önálló munkáján alapulnak, az eredményekhez önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult.

Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 200.....

Témavezető: .....

**Dr. Zsuga Miklós**

egyetemi tanár

a kémia tudomány doktora

## Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Zsuga Miklós egyetemi tanár úrnak munkám irányításáért, útmutatásáért, az értekezésem összeállításához adott segítségéért és baráti tanácsaiért.

Hálás köszönettel tartozom Dr. Borda Jenőnek a tanszéken eltöltött éveim alatt nyújtott oktató-nevelő szándékú segítségéért, célirányos útmutatásáért és bátorításáért.

Köszönettel tartozom Dr. Kéki Sándornak a MALDI-TOF MS mérések elvégzéséért és szakmai segítségéért, valamint Dr. Deák Györgynek és Dr. Sipos Lászlónak a méretkiszorításos kromatográfiás vizsgálatokban nyújtott segítségükért.

Szeretném köszönetemet kifejezni Rózsáné Lukács Julianna, Kiss Karola és Berzovicz Cecília vegyésztechnikusoknak a munkám során nyújtott odaadó segítségükért és baráti támogatásukért.

Köszönöm az Alkalmazott Kémiai Tanszék valamennyi dolgozójának, hogy munkámban támogattak.

A dolgozat elkészítésében anyagi segítséget nyújtottak az OTKA- (T037448, T030519, T30138, M36872, M28369) és az FKFP (04441/1997) - pályázatok.

Szeretném megköszönni szüleimnek, családomnak és barátomnak odaadó támogatásukat és szeretetüket, nélkülük ez a dolgozat nem jött volna létre.

# Tartalomjegyzék

|                                                                                                                                |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. BEVEZETÉS.....</b>                                                                                                       | <b>1</b>  |
| <b>2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK.....</b>                                                                                             | <b>3</b>  |
| 2.1. A TEJSAV ÉS JELENTŐSÉGE.....                                                                                              | 3         |
| 2.2. A POLITEJSAV JELENTŐSÉGE ÉS ELŐÁLLÍTÁSA .....                                                                             | 6         |
| 2.3. A POLITEJSAV FIZIKAI ÉS MECHANIKAI TULAJDONSÁGAI ÉS AZOK JELENTŐSÉGE .....                                                | 18        |
| 2.4. A POLITEJSAV ÉS A POLITEJSAV POLIMEREK ALKALMAZÁSI TERÜLETEI .....                                                        | 21        |
| 2.5. A POLITEJSAV ALAPÚ URETÁNOK ELŐÁLLÍTÁSA.....                                                                              | 22        |
| 2.6. A PLA ÉS A POLITEJSAV-URETÁN POLIMEREK BIOLÓGIAI LEBONTHATÓSÁGA ÉS A<br>LEBONTÁS JELENTŐSÉGE .....                        | 26        |
| <b>3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK .....</b>                                                                                      | <b>31</b> |
| 3.1. A TEJSAV MONOMER REAKCIÓJA MDI-VEL .....                                                                                  | 31        |
| 3.2. A TEJSAV POLIKONDEZNÁCIÓJA .....                                                                                          | 38        |
| 3.2.1. <i>A politejsav előállítása polikondenzációval és a termékek szerkezetvizsgálata .....</i>                              | <i>38</i> |
| 3.2.2. <i>A politejsav előállítása mikrohullámú aktiválással .....</i>                                                         | <i>44</i> |
| 3.3. A POLITEJSAV REAKCIÓJA DIIZOCIANÁTOKKAL, A REAKCIÓK VIZSGÁLATA .....                                                      | 47        |
| 3.3.1. <i>A politejsav reakciója diizocianátokkal .....</i>                                                                    | <i>47</i> |
| 3.3.2. <i>A reakció optimalása és a termékek szerkezetvizsgálata .....</i>                                                     | <i>50</i> |
| 3.4. POLITEJSAV–TOLUILÉN-DIIZOCIANÁT–POLIETILÉN-/POLIPROPILÉN-GLIKOL MULTIBLOKK-<br>KOPOLIMEREK SZINTÉZISE ÉS VIZSGÁLATA ..... | 59        |
| 3.4.1. <i>A kopolimerek szintézise és a termékek szerkezetvizsgálata.....</i>                                                  | <i>59</i> |
| 3.4.2. <i>A kopolimerek mechanikai tulajdonságainak vizsgálata.....</i>                                                        | <i>62</i> |
| <b>4. KÍSÉRLETI RÉSZ.....</b>                                                                                                  | <b>73</b> |
| 4.1. FELHASZNÁLT ANYAGOK .....                                                                                                 | 73        |
| 4.2. ALKALMAZOTT KÉSZÜLÉKEK .....                                                                                              | 75        |
| 4.3. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK .....                                                                                                 | 77        |
| <b>5. ÖSSZEFOGLALÁS .....</b>                                                                                                  | <b>81</b> |
| <b>6. SUMMARY .....</b>                                                                                                        | <b>85</b> |
| <b>7. IRODALOMJEGYZÉK .....</b>                                                                                                | <b>89</b> |
| <b>8. MELLÉKLET.....</b>                                                                                                       | <b>93</b> |

## **1. Bevezetés**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 2. Irodalmi előzmények

### 2.1. A tejsav és jelentősége

Kísérleteinkben a politejsav előállítására tejsav (LA) monomert használtunk, amely 80-90 %-os vizes oldat formájában kerül forgalomba. Ebben az alfejezetben a tejsav alapvető tulajdonságairól, jellemzőiről, jelentőségéről és alkalmazási területeiről szeretnénk szólni<sup>1-6</sup>.

A tejsav kémiai neve: 2-hidroxi-propionsav, 2-hidroxi-propánsav,  $\alpha$ -oxi-propionsav, etilidén-tejsav

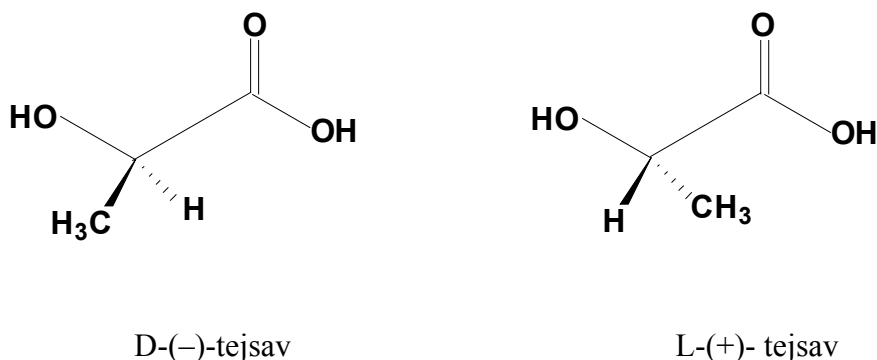
A tejsav képlete:

a) összegképlet:  $C_3H_6O_3$

b) szerkezeti képlet: 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

#### A tejsav tulajdonságai:

A tejsavat Scheele fedezte fel 1780-ban az aludttejben. Sztereokémiáját Wislicenus derítette fel 1873-ban. Molekulatömege: 90,08 g/mol. A tejsav királis vegyület, egy aszimmetrikus szénatomot tartalmaz. Két egymástól eltérő optikai aktivitású sztereoizomer módosulatban létezik, amelyek az erjesztéstől függően képződnek. Sztereoizomerjeinek szerkezeti képletét az **1. ábrán** szemléltetjük.



**1. ábra**

A tejsav sztereoizomerjei

A jobbra forgató tejsav (L-tejsav, hústejsav) és a balra forgató tejsav (D-tejsav) olvadáspontja egyaránt 53 °C.

Mindkét optikai izomer vízben és alkoholban igen jól, éterben kevésbé oldódik, kloroformban oldhatatlan. Tulajdonságaik azonosak, csak az optikai forgatás iránya különböző (tükörképi párok). Az L-(+)-tejsav fiziológiai alkotórésze a szervezetnek, a glikolízis melléktermékeként számos szövetben, de főleg az izomban van jelen, ezért nevezik hústejsavnak. Kémiaiilag kötött alakban a murein tartalmazza. A teljesen tiszta tejsav színtelen, erősen nedvszívó kristályokat alkot. Általában azonban színtelen vagy gyengén sárgás színű, csaknem szagtalan, szirupsűrűségű, savanyú, nedvszívó folyadékként forgalmazzák.

A tejsav a hidroxikarbonsavak közé tartozik, amely fémekkel alkoholátokat és sókat is alkot. Hidroxilcsoportja savakkal, karboxilcsoportja pedig alkoholokkal ad észtereket. Sóit laktátoknak nevezzük, amelyek fontosak az ipar számára. A tejsav dimerje a laktid.

#### ***A tejsav előfordulása:***

A tejsav szénhidrátokból (cukrokból) keletkezik a tejsavbaktériumok okozta erjedés (tejsavas erjedés) során. Pl.: a tej megsavanyodásakor az édes tejben levő tejcukor a *Bacterium acidi lactici* hatására alakul át tejsavvá. Hasonlóképpen szénhidrátokból keletkezik a tejsav a sajtban, a savanyú káposztában, a savanyú uborkában, stb. A tejsavas erjedésnek fontos szerepe van az élelmiszerek tartósításában. Az egészségre ártalmatlan tejsavbaktériumok erjedés közben elszaporodnak, elnyomják a kórokozó, ill. káros erjedést előidéző baktériumokat, amelyekre a savanyúvá váló közeg amúgy is igen hátrányos.

A szájban, a belekben, a hüvelyben képződő tejsav enyhe fertőtlenítő hatású, ezért távol tartja a baktériumokat. Az izmokban a glikogén lebontásának termékeként jön létre. Erős izommunka során az izmok tejsavtartalma megnő, fáradtság érzését kelti és csökkenti az izmok munkaképességét (izomláz). Pihenéskor a vérkeringés eltávolítja a tejsavat, az izmok pedig ismét munkaképessé válnak. A gyomornedvben kis mennyiségben levő tejsav kedvezően hat, nagyobb mennyiségben való képződése azonban kóros elváltozásokra utal.

#### ***A tejsav ipari előállítása:***

A tejsavat nádcukorból, vagy malátacukorból állítják elő, tejsavas erjesztéssel. Megkülönböztetik a homo- és heterofermentatív tejsavas erjesztést. Az első eljárásnál glükózból tiszta tejsav keletkezik az (1) egyenlet szerint:



Itt a cukor lebomlása először a glikolízis mechanizmusa szerint indul meg és a képződő piroszőlősav végül a laktát-dehidrogenáz hatására redukálódik tejsavvá.

A heterofermentáció ezzel szemben három különböző bomlásterméket ad: a tejsavat, etanolt és szén-dioxidot, a **(2)** egyenlet szerint:



Az általános eljárás szerint az erjedő folyadékot 50 °C-on tartják, és iszapolt krétát, vagy cink-oxidot kevernek hozzá, hogy a keletkezett savat semlegesítsék. Túlságosan savanyú közegben a tejsavbaktériumok nem szaporodnak. A keletkezett tejsavas sót átkristályosítással tisztítják, majd vízben oldják, s a kalciumot kénsavval, a cinket kén-hidrogénnel leválasztva, a szabadabbá váló tejsav oldatát szűrőssel elválasztják, s óvatosan a kívánt töménységre bepárolják. A kereskedelmi áru mindig víztartalmú, a gyógyszerkönyvben előírt készítmény is csak 72,0-75,8 % tejsavat tartalmaz, ill. összes savtartalma (tejsav és laktil-tejsav együtt) ugyancsak tejsavban kifejezve 88,0-92,0 %.

A fermentációs módszer mellett ismert a petrokémiai termékekből történő előállítás is, melyet a következő alfejezetben tárgyalunk (**2. ábra**). A tejsavat – hidroxikarbonsav lévén – kémiai szintézissel a megfelelő halogénezett karbonsav hidrolízisével, vagy olefinkarbonsavak hidratálásával is elő lehet állítani.

#### ***A tejsav felhasználása:***

Az 50 %-os, nem tiszta készítmény a kelmefestőiparban párok készítésére, a cserzőiparban a mésznek a bőrtől való eltávolítására, továbbá fa pácolására, stb. használatos. Az erjedési iparban a levek savanyítására, az élesztőgyártásban a vajsavbaktérium kiküszöbölésére, az üdítőitalok készítésében eszenciák, kivonatok, szirupok előállítására használják. Fontos szerepe van a sajtgyártásban, a sütőiparban, az ércék flotálásában is. Az analitikai kémiában reagens, a kozmetikában vizes oldatban hajvizet, lemosószereket készítenek belőle, főleg a fejbőr kiütései és viszketegség ellen.

A D,L-tejsav és főleg D-(–)tejsav a gyógyszerészetben a legáltalánosabban savanyító ágens, de csecsemőtápszereknél használata tilos. Injekciókban hatékonyan alkalmazzák hidrogén-karbonát forrásként savtúltengés kezelésére. Enyhén fertőtlenítő hatású, bőrkenőcsökben az ecetsavval és a hangyasavval ellentétben nem irritálja a bőrt. Szalicilsavval keverve alkalmas szemölcsök kezelésére, valamint tyúkszemek lemaratására.

Alkalmazzák orális szirupok, tabletták hatóanyagaként, illetve hordozóanyagként is. Fontos nőgyógyászati betegségekkel szembeni felhasználása, 5 %-os oldatát alkalmazzák hüvelyöblítésre, illetve az ún. Leucorrhea nevű betegség kezelésére. Az L-tejsavnak terápiás hatása van a Psoriasis ellen. Továbbá széles körben alkalmazzák különböző kozmetikumokban, ugyanis – mint említettük – nem irritálja a bőrt, arra lágyító és kondicionáló hatást fejt ki.

## **2.2. A politejsav jelentősége és előállítása**

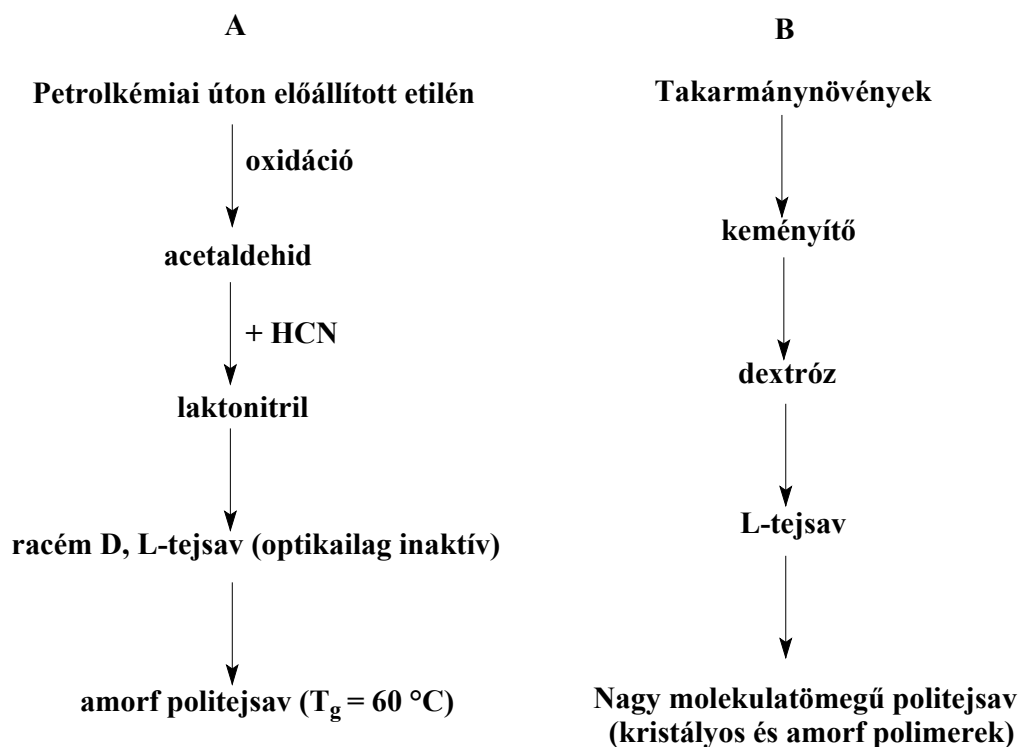
Az utóbbi évtizedekben jelentősen megnőtt a biológiailag lebontható és biokompatibilis polimerek jelentősége és alkalmazása. Számos területen elsősorban környezetvédelmi megfontolásokból fejlesztik és alkalmazzák ezeket az anyagokat.

A politejsav a fenti polimerek rendkívül fontos képviselője és a világ számos országában előállított mennyisége egyre növekszik, és alkalmazása nagy léptekkel halad előre.

Az alifás poliészterek tejsavból történő előállításának első úttörője Carothers volt, aki 1932-ben végzett kísérletei során alacsony átlagos molekulatömegű és nem túl jó mechanikai tulajdonságú anyagokat állított elő<sup>7</sup>.

Ezt követően a DuPont cégnek 1954-ben nagyobb átlagos molekulatömegű terméket sikerült előállítania<sup>8</sup> és 1972-ben Ethicon már orvosi alkalmazásra szánt biokompatibilis, nagy szakítószilárdságú polimereket szintetizált<sup>1</sup>. Ezek már tejsav-glikolsav kopolimerek voltak, melyek lassan hidrolizálva bomlottak le az alkotó savakra a szervezetben. Elsősorban implantátumokként, valamint gyógyszerkioldódás szabályozására használták ezeket az anyagokat.

A gyártás megfizethetetlen ára miatt az 1980-as évekig más területeken nem alkalmazták ezeket a polimereket. Ugyanis a monomer tejsav addig ismert, petrokémiai úton történő előállítása rendkívül drága eljárás volt (a termék D,L-tejsav), ami a politejsav előállítását is meghatározta. A nagy előrelépést egy új technológia bevezetése jelentette, mely takarmánynövényekből (kukorica, búza, burgonya, cukorrépa, stb.) nyert szénhidrátok (pl. D-glükóz, stb.) baktériumokkal végzett fermentációjával állított elő L-tejsavat<sup>1,9</sup>. Ez jelentős fejlődést indított el ezen a területen, és lehetővé tette mind a monomer tejsav, mind a politejsav nagyüzemi gyártását. A tejsav előállításának fent említett két módját a **2. ábrán** szemléltetjük<sup>1</sup>.



**2. ábra**

A tejsav monomer előállítása petrolkémiai termékekből (A), illetve fermentációval, takarmánynövényekből kiindulva (B)

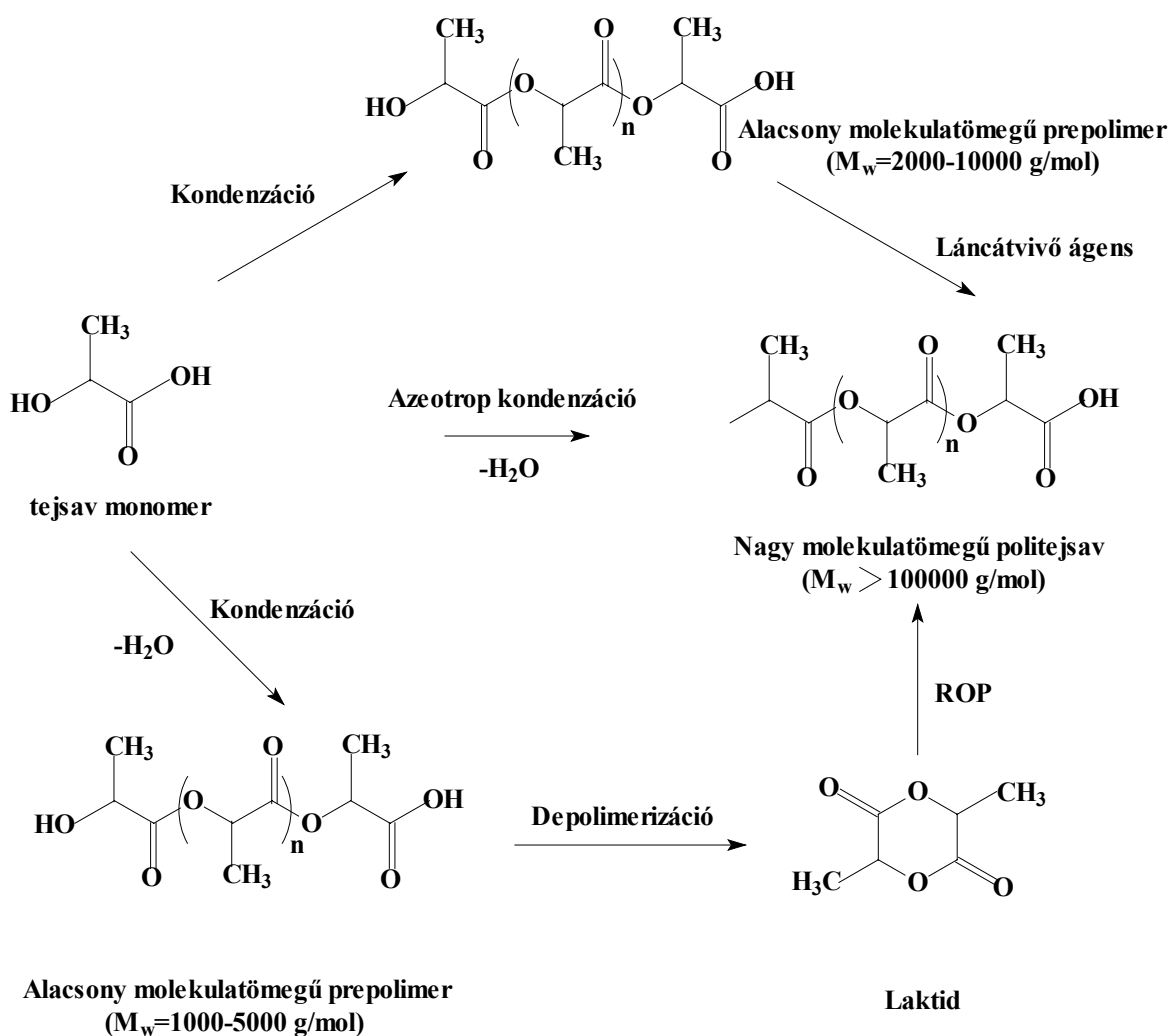
A takarmánynövényeken alapuló tejsav előállítás forradalmasította a politejsav gyártását, megnyitva így az utat a közszükségleti műanyagok, csomagolóanyagok gyártása előtt. Napjainkban ez a technológia az alkalmazott módszerek 80 %-át teszi ki. Természetesen a technológia olcsóbb lett, s így a termékeket is jóval alacsonyabb áron tudták forgalmazni. A világon több nagyvállalat állít elő politejsavat, melyek közül jelenleg a Cargill J. V. Inc. (Minneapolis) a legnagyobb kapacitással bíró vállalat<sup>1</sup>. A világon előállított politejsav mennyisége 2000-ben 110 millió tonna volt, ebből 30 millió tonnát az USA, 28 millió tonnát az európai országok tejsavgyártó cégei és 20,7 millió tonnát Japán és Dél-Korea állított elő<sup>2</sup>. Ez a mennyiség 2008-ra várhatóan 390 millió tonnára fog emelkedni, a termék ára pedig kilogrammonként a 2001-ben érvényes 4,09 euróról kb. 1,7 euróra fog csökkenni<sup>2</sup>.

A PLA előállítás ilyen körülmények között várhatóan háttérbe szorítja majd a le nem bomló műanyagok előállítását és forradalmasíthatja a műanyagipart.

A gyártástechnológiát tekintve, a politejsav előállítására alapvetően két módszert különböztetünk meg<sup>1</sup>.

A Cargill cég által kifejlesztett technológia oldószermentes folyamat során új desztillációs technikával állított elő politejsavat. Az eljárás nagy jelentősége, hogy a kiindulási tejsavból alacsony molekulatömegű oligomereket állított elő kondenzációs úton, melyből szabályozott depolimerizációval laktidot nyert. A laktid gyűrűfelnýtásos polimerizációjával pedig nagy molekulatömegű politejsavat állított elő. A köztitermék laktidot nem kellett kinyerni, így a technológia folyamatos volt<sup>10</sup>.

A másik eljárást a Mitsui Toatsu japán vállalat fejlesztette ki, mely segítségével nagy molekulatömegű politejsavat állítottak elő, oldószeres közegben, azeotrop desztillációt alkalmazva a polikondenzáció során. A reakcióban keletkező vizet folyamatosan eltávolították<sup>11</sup>. A fent említett módszereket alkalmazva a politejsav képződés összefoglaló ábráját a **3. ábrán** mutatjuk be<sup>1</sup>.



**3. ábra**

A politejsav előállításának lehetséges módszerei

A továbbiakban a politejsav kémiai szintézisének részleteit tárgyaljuk. Alapvetően két módszert különböztetünk meg<sup>2</sup>:

1. A tejsav dimerjének, a laktidnak gyűrűfelnyitásos polimerizációja (**Ring-Opening Polymerization = ROP**).
2. A tejsav termikus polikondenzációja

A két módszer közötti alapvető különbség az, hogy eltérő fizikai és mechanikai tulajdonságú polimereket eredményeznek. Az ROP-val általában nagyobb molekulatömegű politejsavat lehet előállítani, de a termikus módszerrel is nyerhető nagy molekulatömegű polimer, megfelelő katalizátorok alkalmazásával.

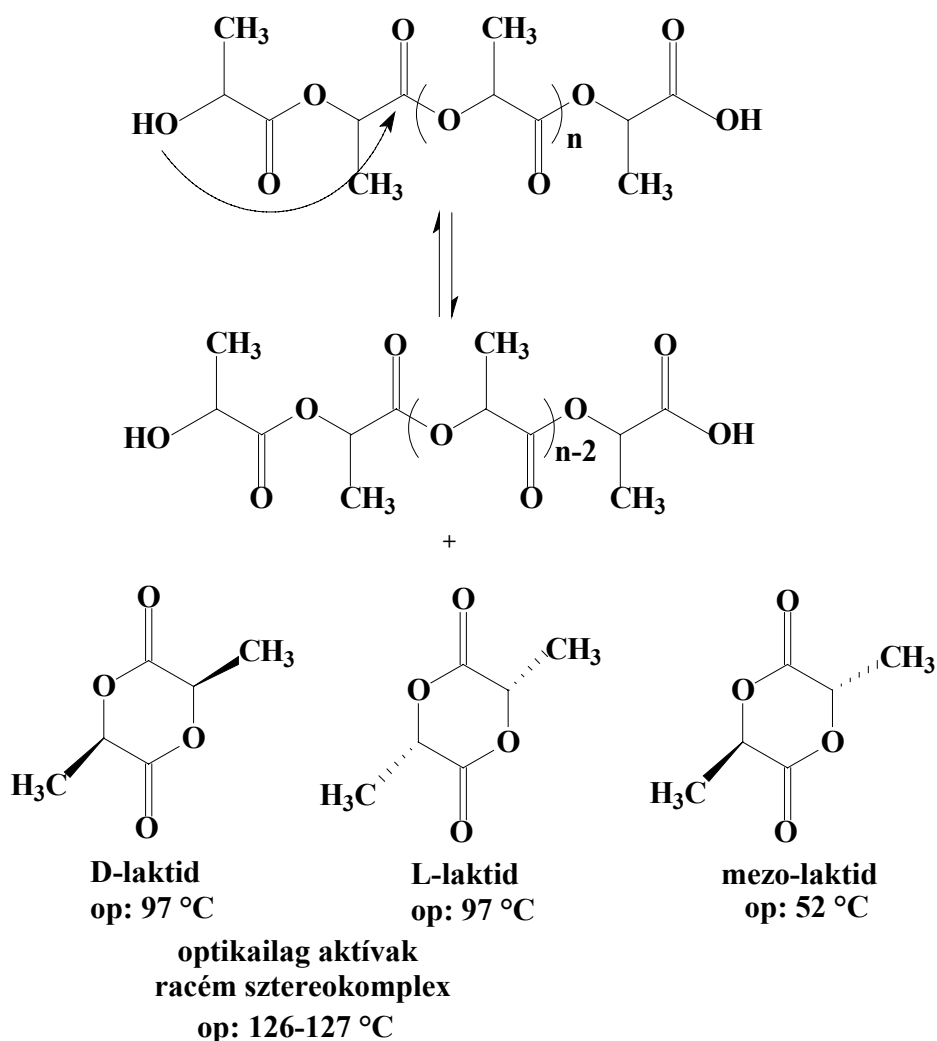
### **A politejsav előállítása ROP-val:**

A politejsav előállításának egyik útja a laktidok gyűrűfelnyitásos polimerizációja, melynek segítségével meglehetősen enyhe körülmények között, rövid reakcióidővel nyerhető nagy molekulatömegű polimer. A láncnövelés független a láncátadó és lánczáró lépésektől és a molekulatömeg megjósolható a monomer és az iniciátor mólarányából<sup>12</sup>. Az ROP kiindulási monomerjeinek, a laktidok képződésének mechanizmusát a **4. ábrán** szemléltetjük.

A szakirodalomban nagyszámú publikációt találtunk ebben a témában<sup>12-33</sup>. Ezek részletesen tárgyalják a fenti módszert, vizsgálva az optimális reakciókörülményeket, iniciátorokat, valamint a kapott termék tulajdonságait, alkalmazhatóságát. Az alkalmazott iniciátorok, valamint a reakciómechanizmus alapján az ROP következő négy típusát különböztetjük meg<sup>13</sup>:

- kationos polimerizáció (1.)
- anionos polimerizáció (2.)
- enzimatis polimerizáció
- koordinációs polimerizáció

Ezek közül a leggyakrabban kationos és az anionos polimerizációt alkalmazzák.



4. ábra

A laktidok képződésének mechanizmusa

#### 1. A kationos polimerizáció:

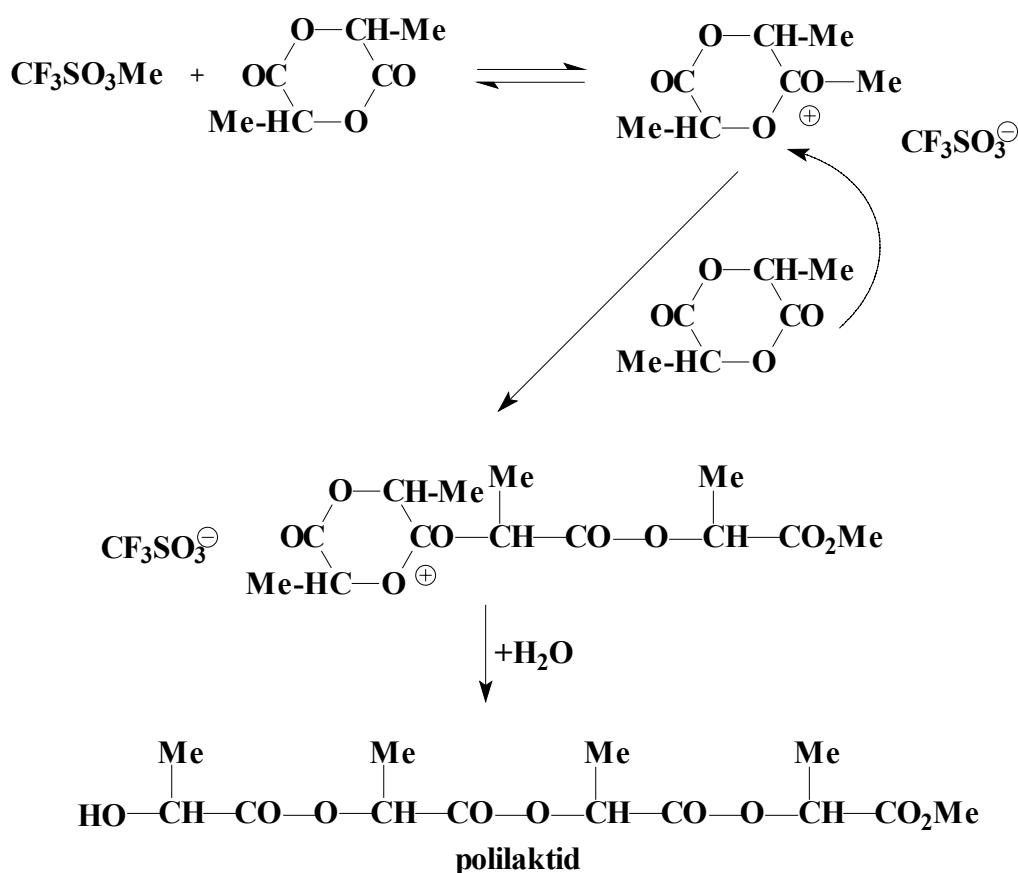
Az ROP kationos polimerizáció mechanizmusát a **5. ábrán** mutatjuk be. Eszerint a kationos mechanizmus<sup>12-13,22,28</sup> során a karbonilcsoport oxigénatomja protonálódik vagy alkileződik, mely az O-CH kötés elektrofil aktiválását eredményezi. Ez a kötés egy másik monomer nukleofil támadása által hasad, mely folyamat minden láncnövekedési lépésben ismétlődik, míg egy monofunkciós nukleofil ágens (pl. víz) le nem zárja a láncot<sup>13</sup>.

Ez a mechanizmus magában foglal egy, a királis szénatomon bekövetkező nukleofil szubsztitúciót. Azt találták, hogy optikailag tiszta poli-L-laktid csak 50 °C alatti hőmérsékleten állítható elő<sup>22</sup>.

Magasabb hőmérsékleten a kationos polimerizáció többé-kevésbé racemizációval jár, mely a termék polilaktid mechanikai és fizikai tulajdonságait nagymértékben befolyásolja. Természetesen a kationos polimerizáció 50 °C alatti hőmérsékleten elég lassú, így preparatív szempontból nem alapvető fontosságú eljárás.

A legfontosabb kationos iniciátorok<sup>12,13</sup>:

- protonsavak (HCl, RCO<sub>2</sub>H, RSO<sub>3</sub>H)
- Lewis-savak (AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>)
- alkilezőszerek (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>, trialkil-oxónium sók vagy alkil-szulfonátok)



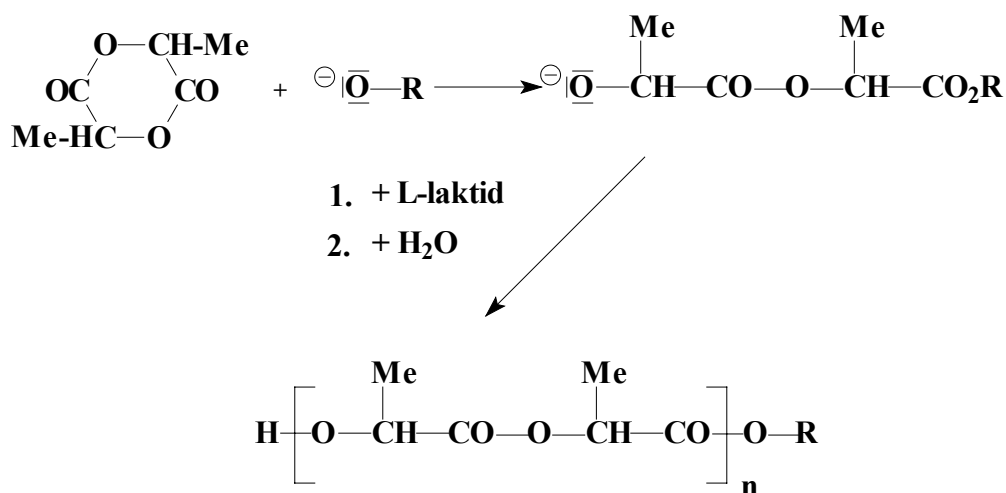
5. ábra

A kationos polimerizáció mechanizmusa

## 2. Az anionos polimerizáció:

A laktidok anionos polimerizációját leggyakrabban alkálifém-alkoxidokkal iniciálják, de magasabb hőmérsékleten karboxilátok is alkalmazhatóak<sup>13,26-27</sup>.

Mind a láncindító, mind a láncnövelő lépésben az anionok – mint nukleofil reaktánsok – reagálnak a laktid karbonilcsoportjával, melynek hatására a CO-O kötés hasad. A részletes mechanizmust a **6. ábrán** szemléltetjük<sup>13</sup>.



**6. ábra**

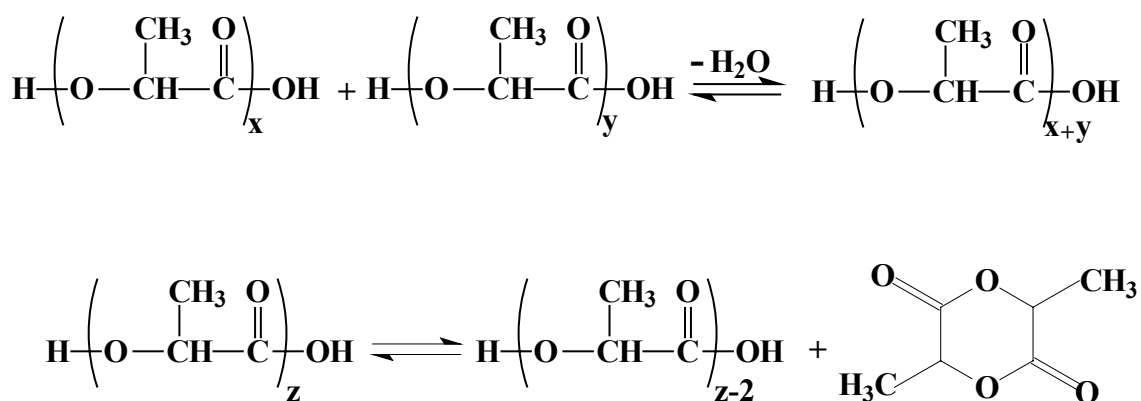
Az anionos polimerizáció mechanizmusa

Az anionos polimerizáció elkerülhetetlen mellékreakciója a racemizáció. Természetesen a racemizáció nem jelent problémát, ha a kiindulási monomer D,L-laktid. A laktidanion is képes új lánc indítására, így a monomer deprotonálódása is okozhat láncátadó lépést<sup>13</sup>.

### **A politejsav előállítása polikondenzációval:**

A politejsav előállításának másik módszere a tejsav termikus polikondenzációja. A direkt polikondenzáció alkalmazásával az irodalomban számos közlemény foglalkozik, és szisztematikus fejlődési vonal figyelhető meg a módszer javulását illetően<sup>34-43</sup>.

1995-ig a kutatók szerint termikus polikondenzációval nem lehetett nagy tömeg szerinti átlagos molekulatömegű ( $M_w$ ), hasznos fizikai és mechanikai tulajdonságú polimereket előállítani ( $M_w > 70000$  g/mol), ugyanis rendkívül nehéz szabályozni a dehidratációs egyensúlyt, hogy az észterképzés, illetve a politejsav-képződés irányába menjen<sup>35-38,42</sup>. Az előbb említett folyamatokat a **7. ábrán** mutatjuk be.

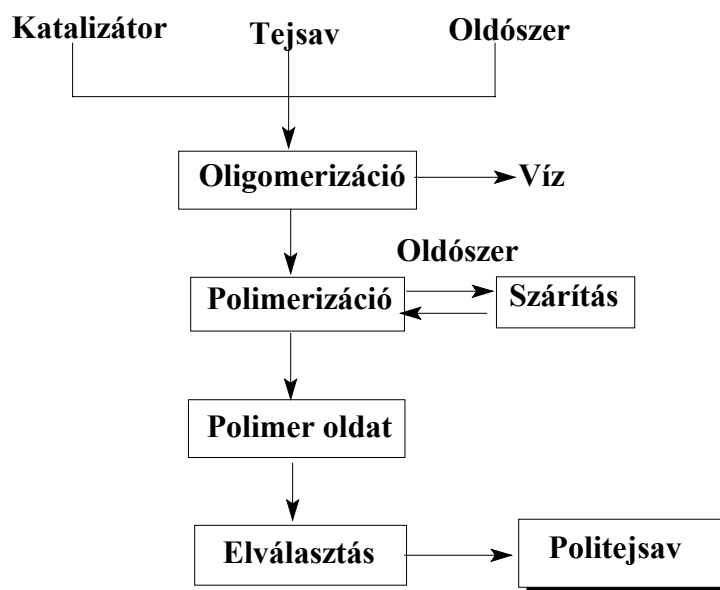


7. ábra

A polikondenzáció során lejátszódó folyamatok

Az egyensúly szabályozásának és a molekulatömeg növelésének céljából segíteni kell a dehidratációs lépést és gátolni a laktidképződést, ami rendkívül nehéz. A vizsgálatok alapján katalizátor alkalmazása nélkül a termikus polikondenzáció csak oligomerek ( $M_w=500-1000$  g/mol) keletkezését teszi lehetővé.

A japán Mitsui Chemicals Cooperation kutatói kifejlesztettek egy módszert, melynek segítségével kedvező tulajdonságú, nagy átlagos molekulatömegű politejsavat szintetizáltak, és ebben speciális katalizátorok és szerves oldószerek alkalmazása volt segítségükre<sup>34</sup>. Részletesen vizsgálták a reakciókörülmények hatását, a katalizátorokat, valamint az alkalmazott oldószer hatását is. Az oldószer hatását tanulmányozva megállapították, hogy az aprotikus szénhidrogének gyorsítják a polimerizációs reakciót, valamint alkalmazásukkal nagyobb molekulatömegű polimerek keletkeznek. Azt tapasztalták, hogy magasabb forráspontú oldószerek alkalmazásával a polimerizáció mértéke nőtt. Nagyon sokféle katalizátor alkalmazásával próbálkoztak, pl.: fémek, fémvegyületek (oxidok, halogenidek), protonsavak, szerves savak sói, stb. Megállapították, hogy az önvegyületek előnyösen befolyásolják a reakció sebességét és a termék molekulatömegét. Ezen katalizátorok alkalmazásával 300000 g/mol illetve annál nagyobb tömeg szerinti átlagos molekulatömegű, fehér, porszerű politejsavat állítottak elő, 80-85 %-os hozammal. Magnézium-, titán- és alumíniumvegyületeket alkalmazva 10000 g/mol, míg cinkvegyületek vagy protonsavak alkalmazásával 10000 g/mol és 100000 g/mol közötti tömeg szerinti átlagos molekulatömegű politejsavat nyertek. Az eljárás vázlatát a **8. ábrán** szemléltetjük.



8. ábra

A direkt polikondenzáció folyamatábrája

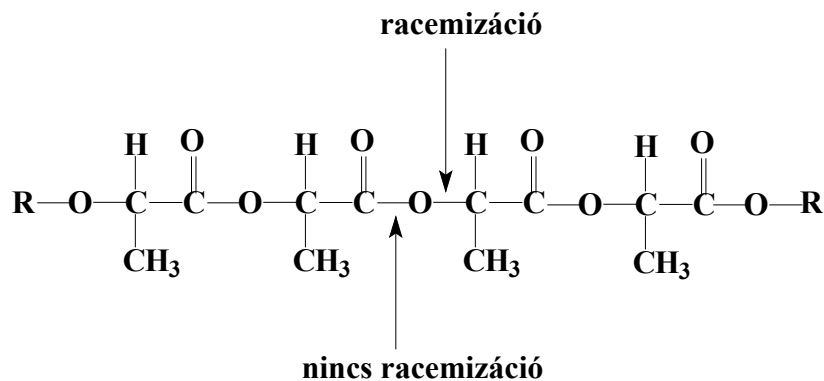
A gyártás során a kiindulási L-tejsavat katalizátor és oldószer jelenlétében polimerizálták 2 órán át 140 °C-on, miközben a reakció során keletkező vizet folyamatosan eltávolították. Az azeotrop desztillációt 130 °C-on folytatták, 20-40 óra reakcióidővel. Az oldószer tisztítás és szárítás után recirkuláltatták. A katalizátort kicsapás után szűréssel távolították el. A reakcióelegyből metanollal csapták ki a politejsavat, melyet metanollal mostak, szűrtek és vákuumban szárítottak. A polimerek szerkezetét azonosították és megvizsgálták mechanikai tulajdonságaikat. Különböző hidroxisavakat alkalmazva kopolimereket is előállítottak, valamint ROP-val is szintetizáltak polimereket, hogy a két módszert összehasonlítsák.

Kísérleteik alapján megállapították, hogy a termikus polikondenzációval előállított polimerek kedvezőbb tulajdonságúak, belőlük sokféle közszükségleti műanyag (csésze, fólia, evőeszközök, filmek) állítható elő, melyek időjárás-állósága is kiváló. A módszer további előnye, hogy nem igényel rendkívül nagy tisztaságú kiindulási monomert, ellentétben az ROP-val, ahol az alkalmazott laktid-monomer nagy tisztasága alapvető fontosságú. A polilaktid előállítása során szennyeződésként katalizátormaradványok és kisebb molekulatömegű termékek, valamint laktid lehet jelen. Végül, de nem utolsónak sorban megállapították, hogy ezzel a módszerrel kedvezőbb körülmények között, és könnyebben hozzáférhető monomerekkel állíthatók elő kopolimerek<sup>34</sup>.

Finn kutatók hasonló céllal vizsgálták ezt a módszert, és kísérleteikben katalizátor alkalmazása nélkül szintén csak alacsony molekulatömegű oligomereket szintetizáltak, de számos hasonló és más katalizátort (savak, Lewis-savak) is kipróbáltak, melyek segítségével kb. 30000 g/mol tömeg szerinti átlagos molekulatömegű polimereket állítottak elő 12 órás reakcióidővel, nitrogénatmoszférában<sup>41</sup>. Azt tapasztalták, hogy a kénsav minden alkalmazott hőmérsékleten (180-220 °C) a polikondenzáció leghatékonyabb katalizátora. Segítségével nő a molekulatömeg és a termék kristályossága 50 % feletti. Az ón-oktoát segítségével is meglehetősen nagy molekulatömegű politejsav nyerhető, de az így kapott polimer amorf, és alkalmazásával nő a racemizáció veszélye. Mennyiségének növelésével a molekulatömeg is nő. A termékek szerkezetét <sup>13</sup>C-NMR-rel azonosították, DSC-vel (Differential Scanning Calorimetry) vizsgálták a termikus tulajdonságokat, az átlagos molekulatömegét pedig <sup>13</sup>C-NMR-rel, titrimetriás módszerrel, valamint SEC-kel (Size Exclusion Chromatography) határozták meg. A <sup>13</sup>C-NMR-el, és a titrimetriás módszerrel kapott értékek jó egyezést mutattak, de a SEC-kel mért értékek adott polimerre mindig magasabbak voltak, mint az előző két módszerrel kapottak. Megállapították, hogy a polikondenzáció hőfokának növelésével a molekulatömeg is nő. A legnagyobb molekulatömegű polimer 200 °C-on, kénsav katalizátor jelenlétében állítható elő ( $M_{w,SEC}=30600$  g/mol).

Itt szeretnénk szólni a polikondenzációs reakciót kísérő mellékreakciókról, melyek károsan befolyásolják a termék tulajdonságait, és termékkeveréket eredményeznek.

A hőmérséklet emelésével, illetve a hosszú reakcióidő alkalmazásával megnő a depolimerizáció valószínűsége, és meghaladhatja a polimerizáció mértékét. Ebben az esetben belső észtercsere következhet be<sup>41</sup>. Ezt szemléltetjük a **9. ábrán**.



**9. ábra**

A kötések lehetséges szakadási helyei belső észtercsere esetén

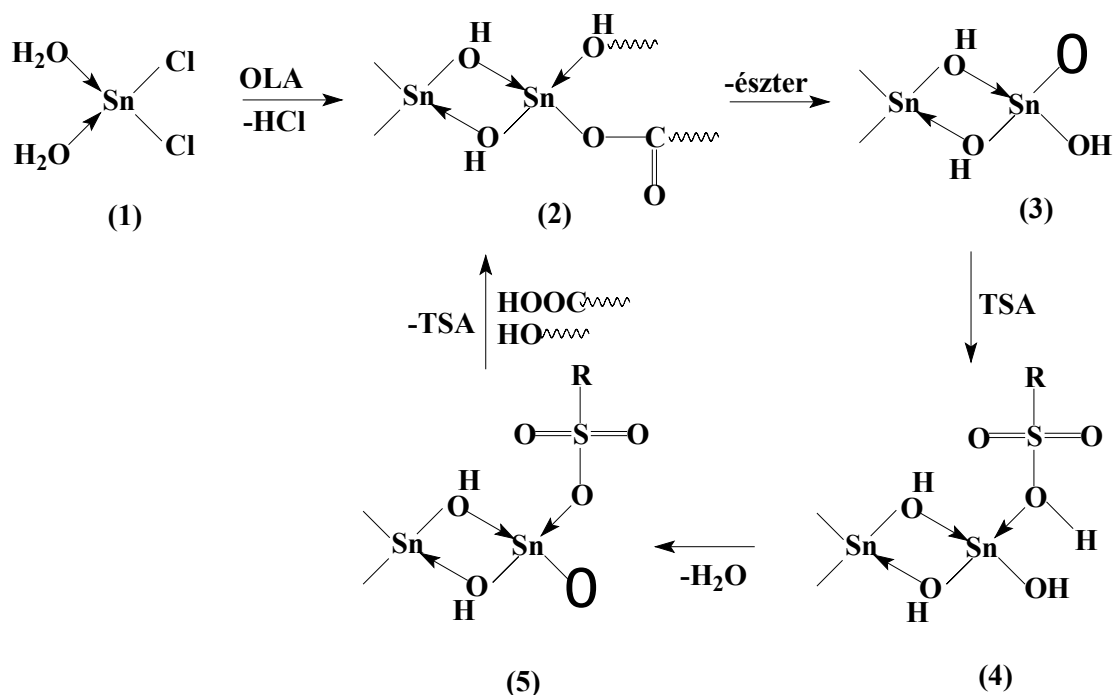
E folyamat során egy észterkötés hasad és egy újabb keletkezik. Ha a karbonil-oxigén kötés hasad, akkor nem következik be racemizáció, viszont ha az alkil-oxigén kötés, akkor racemizációval kell számolni. A hőmérséklet emelésével megnő ez utóbbi folyamat valószínűsége. A kénsav nem katalizálja ezt a folyamatot, de pl. a foszforsav igen. A Lewis-sav katalizátorok (pl. ón-oktoát) szintén elősegítik az ilyen káros mellékreakciók végbemenetelét, és annak ellenére, hogy nagy molekulatömegű polimer keletkezik racemizáció is bekövetkezhet, ami termékeveréket eredményez. A fenti mellékreakciók elkerülhetők a hőmérséklet alacsonyabb értéken tartásával, rövidebb reakcióidővel, valamint inert atmoszféra alkalmazásával.

A polikondenzáció során, a fenti drasztikus reakciókörülmények mellett (magas hőmérséklet, hosszú reakcióidő, katalizátor, szerves oldószer) általában a reakcióelegy elszíneződésével is számolni kell. Egy másik japán kutatócsoport néhány évvel ezelőtt új típusú katalizátorrendszert fejlesztett ki, mely lehetővé teszi nagy átlagos molekulatömegű politejsav direkt polikondenzációval történő előállítását, illetve számos egyéb, korábban felmerült problémát is kiküszöböl (elszíneződés, racemizáció)<sup>42</sup>. Többféle katalizátort (fémek és nemfémek, szerves és szervetlen vegyületek, homogén és heterogén katalizátorok) vizsgáltak és optimalták a reakciókörülményeket.

A leghatékonyabb katalizátornak az ón(II)-klorid-dihidrát bizonyult, melyet para-toluol-szulfonsavval (TSA) aktiváltak. Ez a katalizátorrendszer megakadályozza a káros elszíneződést okozó mellékreakciókat, ugyanis azt tapasztalták, hogy csak ón(II)-klorid-dihidrát alkalmazásakor a reakcióelegy először sárgul, majd barnul, s végül fekete, viaszszerű termék keletkezik, alacsony hozammal.

A katalizátor para-toluol-szulfonsavval történő aktiválásakor a káros elszíneződéseket viszont nem tapasztalták. Fontos a TSA mennyiségének optimális alkalmazása, ellenkező esetben az katalizátorméregként hat. Az aktivált katalizátor működésének mechanizmusát a **10. ábrán** mutatjuk be.

A mechanizmus lényege, hogy a katalizátor magja a polimer végcsoportjait koordinálja (2). A molekulatömeg növekedésével a végcsoportok száma csökken, és a katalizátor koordinációs helyein üresedés következik be (3), mely mellékreakciókat indít el. TSA alkalmazásával a katalizátor koordinációs helyei kötöttek lesznek (4), tehát a mellékfolyamatok elkerülhetők.



Ahol: **0** = üres koordinációs hely

## 10. ábra

## Az Sn(II)-klorid-TSA katalizátorrendszer által segített polikondenzációs folyamat hipotetikus mechanizmusa

Fontos, hogy a reakciókörülmények a TSA stabilitását biztosítsák, ugyanis magas hőmérsékleten a TSA bomlik (4-5), és ebben az esetben nem fejt ki kedvező hatását.

Ezért is van nagy jelentősége a reakciókörülmények optimalálásának. Kísérleteik során első lépésben a monomer tejsav észtercsoportjának köszönhetően, autokatalitikus folyamatban 150 °C-on atmoszférikus nyomáson, majd vákuumban, 8 óra alatt oligotejsavat (OLA) állítottak elő, majd folytatták a polikondenzációs reakciót a fenti katalizátorrendszer jelenlétében, szintén vákuumban.

A folyamat során kis mennyiségű laktid keletkezett, melyet kloroformos kicsapással távolítottak el. A polimert dietil-éterrel csapták ki, majd szűréssel nyerték ki a reakcióelegyből. A korábbi folyamatok nagy hátránya volt a hosszú reakcióidő és az eljárás komoly költsége, melyet a szerves oldószerek használata és azok nehézkes eltávolítása okozott. Ez az eljárás az OLA-ból 180 °C-on 5 óra alatt közel 70 %-os hozammal 100000 g/mol-nál nagyobb tömeg szerinti átlagos molekulatömegű polimert eredményezett, mely szintén fehér por volt.

Láthattuk, hogy a politejsav előállítására számos eljárást fejlesztettek ki az elmúlt évtizedekben, melyek segítségével a szükséges molekulatömegű és fizikai tulajdonságú polimerek állíthatók elő. Ezen célok eléréséhez alapvető fontosságú a reakcióparaméterek betartása, illetve, ha nagy molekulatömegű politejsavra van szükség, akkor alkalmas katalizátorok, vagy katalizátorrendszerek használata.

### **2.3. A politejsav fizikai és mechanikai tulajdonságai és azok jelentősége**

A polimerek fizikai tulajdonságait számos tényező befolyásolja, például a szerkezet, molekuláris jellemzők, kristályosság, morfológia, láncorientáció mértéke, stb<sup>9</sup>. A fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságok pedig a felhasználhatóságukat határozzák meg.

A politejsav esetén két különböző formát különböztetünk meg: poli-L-tejsavat (PLLA), mely kristályos és a poli-D,L-tejsavat (PDLLA), mely amorf polimer. Mindkét forma termoplasztikus, de egyéb fizikai és mechanikai tulajdonságaik alapvetően különböznek. A PLLA és a PDLLA tulajdonságai közötti alapvető különbségeket az **1. táblázatban** adjuk meg<sup>9</sup>.

Természetesen adott forma esetén az előállítás körülményei is jelentősen befolyásolják a polimerek tulajdonságait. A politejsav előállítására szolgáló két alapvető módszer alkalmazásával nyert kristályos polimerek egyes tulajdonságai különböznek, melyet a **2. táblázatban** szemléltetünk néhány jellemző értékkel<sup>34</sup>.

### 1. táblázat

A PLLA és a PDLLA fizikai tulajdonságainak összehasonlítása

| Fizikai tulajdonság                               | PLLA                  | PDLLA                |
|---------------------------------------------------|-----------------------|----------------------|
| <i>Olvadáspont (°C)</i>                           | 170-190               | -                    |
| <i>Egyensúlyi olvadáspont (°C)</i>                | 200-215               | -                    |
| <i>Üvegesedési hőmérséklet (°C)</i>               | 50-60                 | 50-60                |
| <i>Olvadási entalpia</i>                          |                       |                      |
| $\Delta H_m(x=100\%)$ (J/g)                       | 93                    | -                    |
| <i>Sűrűség (g/cm<sup>3</sup>)</i>                 | 1,25-1,29             | 1,27                 |
| <i>Oldhatósági paraméter</i>                      |                       |                      |
| $(25^\circ\text{C})/(\text{J}/\text{cm}^3)^{0,5}$ | 22,7                  | 21,1                 |
| $[\alpha]_D^{25}$ kloroformban                    | -155±1                | 0                    |
| <i>Vízgőzáteresztő képesség</i>                   |                       |                      |
| (g/m <sup>2</sup> /nap)                           | 82-172                | -                    |
| <i>Szakítószilárdság (kg/mm<sup>2</sup>)</i>      | 12-230 <sup>a</sup>   | 4-5 <sup>b</sup>     |
| <i>Young-modulus (kg/mm<sup>2</sup>)</i>          | 700-1000 <sup>a</sup> | 150-190 <sup>b</sup> |
| <i>Szakadási nyúlás (%)</i>                       | 12-26 <sup>a</sup>    | 5-10 <sup>b</sup>    |

ahol a = szálal elrendeződés, b = nem orientált film

### 2. táblázat

Polikondenzációval és ROP-val előállított politejsav tulajdonságainak összehasonlítása

| Tulajdonság                                            | Polikondenzációval<br>előállított PLLA | ROP-val előállított<br>PLLA |
|--------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|
| <i>Tömegszerinti átlagos<br/>molekulatömeg (g/mol)</i> | 140000                                 | 140000                      |
| <i>Üvegesedési hőmérséklet (°C)</i>                    | 58                                     | 59                          |
| <i>Olvadáspont (°C)</i>                                | 163                                    | 178                         |

Látható, hogy azonos molekulatömeg esetén is a két módszerrel nyert polimerek üvegesedési hőmérséklete közel azonos, de olvadáspontjukban különbség látható.

A szakirodalom alapján a mechanikai tulajdonságokat alapvetően négy tényező határozza meg adott politejsav esetén<sup>2</sup>:

1. A reakcióparaméterek szabályozása (katalizátor koncentrációja, polimerizáció hőfoka, tartózkodási idő, kiindulási anyag tisztasága, reaktor típusa, stb.)
2. Egyéb monomerekkel kopolimerek előállítása: ugyanis a tejsav rész biológiai lebonthatósága és biokompatibilitása a kopolimernél is megmarad (komonomer pl.  $\epsilon$ -kaprolakton, hidroxisavak).
3. Kompozitok előállítása, ahol a politejsav és az alkotó anyagok között csak fizikai kölcsönhatás van és nincs kémiai kapcsolat.
4. Adalékanyagok (csúsztatók, töltőanyagok, lágyítók, színezőanyagok, stb.) hozzáadásával a kedvező tulajdonságok elérése (pl. az üvegesedési hőmérséklet adalékanyagokkal befolyásolható, az irodalomban triacetil-n-butilcitrát növekvő aránya mellett az üvegesedési hőmérséklet csökkenését tapasztalták, valamint a reológiai tulajdonságok is javíthatók térhálósítók (pl. peroxidok) alkalmazásával<sup>1</sup>).

A politejsav polimereknek jó fizikai és mechanikai tulajdonságaik vannak<sup>9</sup>, a többi biopolimer árát figyelembe véve olcsóbbak és más polimerekkel (pl. kristályos polisztirol (PS), polietilén-tereftalát (PET)) összehasonlítva a következő megállapításokat tehetjük<sup>1</sup>:

1. A rugalmassági modulus PLA esetén nagyobb, mint PS esetén.
2. A PLA zsíros ételekkel és tejtermékekkel szembeni ellenállóképessége megegyezik a PET-ével.
3. A PLA kiváló aroma és íztartó anyag.
4. A PLA hőstabilitása jó.
5. A PLA amorf és biaxiális filmek tisztasága és átláthatósága felülmúlja a PET-ét.
6. A PLA filmek és egyéb anyagok jól nyomtathatók.

Már korábban említettük, hogy a PLA polimerek tulajdonságai javíthatók más monomerekkel történő kopolimerek előállításával. Azonban nemcsak más monomerekkel való kopolimerek előállítása jár a tulajdonságok változásával, hanem az is, ha a PLA előállítására monomer keveréket használnak, pl. L- és D,L-laktidot. A csomagolóiparban például az L- és D,L-laktid 90:10 arányú keverékéből ROP-vel nyert polilaktid előnyösen alkalmazható<sup>44</sup>.

Hasonló arányú, 70:30 monomerkeverékből kiindulva állítottak elő kutatók kopolimert, melyet a gyógyászatban kedvező tulajdonsága miatt implantátumként előnyösen alkalmaztak<sup>45</sup>. Irodalmi adatok alapján a 80:20 arányú monomerkeverék alkalmazása is jó fizikai és mechanikai tulajdonságokkal rendelkező kopolimert eredményezett<sup>46</sup>.

A kutatások alapján nemcsak a laktidok keverékéből kiinduló eljárásoknak van jelentősége, hanem azon módszereknek is, melyek L-tejsav és ciklikus oligo-L-tejsav 80:20 arányú keverékéből állítanak elő kopolimert<sup>47</sup>. Ezzel az eljárással filmszerű anyagokat nyertek.

#### **2.4. A politejsav és a politejsav polimerek alkalmazási területei**

Kedvező tulajdonságaik alapján a politejsavat számos területen alkalmazzák. Biokompatibilitásából és lebonthatóságából adódóan alapvetően az orvostudomány és a gyógyszerészet kezdte alkalmazni előbb a politejsavat, majd polimerjeit<sup>9</sup>. Összefoglaló néven ezen anyagokat biopolimereknek nevezzük, melyeket többféleképpen is csoportosít a szakirodalom. A gyógyászatban inkább felszívódó anyagoknak nevezik ezeket a polimereket és nem biodegradábilis anyagoknak. Megkülönböztethetünk természetes (pl.: cellulóz, keményítő, kollagén, stb.) és mesterséges (pl.: polilaktidok, poliolok, polikarbonátok) eredetű biopolimereket, valamint a felhasználásuk alapján gyógyászati (kollagén, poli-D,L-laktid, stb.), ökológiai (cellulóz, polietilén-szukcinát, polibutilén-szukcinát, stb.) és az előbbi területek mindegyikén használható polimereket (poli-L-laktid, poli-ε-kaprolakton, keményítő).

A fenti polimerek számos fontos követelménynek kell, hogy megfeleljenek ahhoz, hogy biztonságosan tudják őket alkalmazni az egyes területeken. Ezek a következők: ne legyenek mérgezőek, fontos a hatékonyság és a tartósság, a sterilizálhatóság és az, hogy ne legyenek testidegenek (pl. a szilikon és a polietilén nem toxikus, de nem biokompatibilis<sup>9</sup>).

A gyógyászatban számos területen nyernek alkalmazást:

- megelőző kezelések
- sebészeti eljárások
- klinikai vizsgálatok
- gyógyszerészeti kutatások
- szövettervezés

Nagyon sokféle eszközt készítenek a politejsavból: fecskendő, vér tárolására alkalmas zsákokat, katétereket, sebészeti varrócérnát, implantátumokat, műszerveket, égési sérüléseket szenvedett betegeknél bőrpótló szövetet, valamint előnyösen használhatók a gyógyszerészetben, pl. gyógyszerhatóanyag kioldódásának szabályozására (retard hatású gyógyszerek).

A gyógyászati alkalmazás mellett fontos terület az ökológiai alkalmazás is, hiszen környezetvédelmi szempontból alapvető fontosságú a biológiailag lebomló anyagok bevezetése és alkalmazása. Itt is több területet különböztethetünk meg<sup>2,9</sup>:

- mezőgazdaság, erdészet, halászat
- közszükségleti műanyagárak előállítása (csésze, palack, evőeszköz, stb.)
- csomagolóipar<sup>44</sup> ( táskák, csomagolóanyagok, fóliák, stb.)
- piperecikkek, higiéniai termékek
- sportszerek

## **2.5. A politejsav alapú uretánok előállítása**

Korábban már említettük, hogy a nagy molekulatömegű politejsav polimereknek kedvező mechanikai tulajdonságaik vannak. Nagy molekulatömegű polimerek előállításának egyik módja a laktidok gyűrűfelfnyitós (ROP) polimerizációja. Ennek a módszernek viszont több hátránya is van, nagy tisztaságú monomert igényel, így rendkívül drága az eljárás, valamint a reakció terméke kis hozammal keletkezik. A tervezett polimerek előállításának másik útja az, ha első lépésben polikondenzációval oligomereket, vagy valamilyen prepolimert állítanak elő, majd a molekulatömeget láncösszekötő (etilén-karbonát, heterociklusos vegyületek, diizocianátok) segítségével növelik. Ez a módszer nem igényel nagy tisztaságú kiindulási anyagot, így lényegesen olcsóbb eljárás, és közel 100 %-os kitermelés érhető el.

Közismert, hogy az izocianátok reakcióképes vegyületek, reagálnak minden aktív hidrogént tartalmazó vegyülettel, így a hidroxil- illetve karboxilvégű politejsavval is, mely reakcióban uretán típusú vegyület keletkezik<sup>48-49</sup>. Politejsavból biológiailag lebontható poliuretánok előállítására vonatkozóan az 1990-es évek elejétől kezdve jelentek meg közlemények<sup>50-57</sup>. Ezek közös jellemzője, hogy a politejsavat, vagy valamilyen prepolimert diizocianátokkal reagáltatva alakították ki a tervezett poliuretánt.

Diizocianátként elsősorban hexametilén- illetve toluilén-diizocianátot (HMDI és TDI) használtak, viszonylag drasztikus körülmények (magas hőmérséklet, hosszú reakcióidő) között. 4,4'-difenilmetán-diizocianátot (MDI), mint izocianátot csak két esetben alkalmaztak<sup>46,49</sup>, s recepturális leírást nem adtak meg. A toluilén-diizocianáttal (TDI) végzett kísérletek is bonyolultnak, illetve meglehetősen hiányosnak bizonyultak (pl. nem tisztázták a termék szerkezetét).

Egy európai szabadalomban<sup>50</sup> találtunk hasonló típusú polimer előállítását célzó kísérleteket, amelyekben a kiindulási anyag L-, D,L- illetve D-tejsav volt. Első lépésben oligotejsavat nyertek, melynek átlagos molekulatömege  $M_w=500-10000$  g/mol között volt, majd ezt diizocianátokkal (főleg HMDI, TDI) reagáltatták, katalizátor (ón-oktoát, dibutil-ón-dilaurát, dibutil-ón-diacetát, 1,4-diazo(2,2,2)-biciklootán) jelenlétében, vagy anélkül, 50-220 °C-on, de főleg 80-160 °C-on. A fenti kísérleteket – a termék könnyebb kinyerésének érdekében – egyes esetekben oldószeres közegben is folytatták, de ezek csak 10-66 órás reakcióidővel, folyamatos hőmérséklet-emelés mellett vezettek eredményre. Sőt egyes kísérletekben még hónapokig szobahőmérsékleten tartották az előállított terméket, majd megmelegítették és ennek eredményeképpen végül egy sárga színű, rideg, törékeny habot kaptak. A paraméterek változtatásával nemcsak habszerű, de gumiszerű anyag is keletkezett, melynek valószínűleg az oka a térhálósodás, mint mellékreakció megjelenése volt. Megállapították, hogy a reakcióidő és a hőmérséklet emelésével a termékek színe a világossárgából kiindulva sötétedik. A szabadalomban MDI használatáról is írnak, de recepturális leíratokban ez a diizocianát nem szerepel. TDI-t csak katalizátor nélkül alkalmaztak, tehát a leggyakrabban alkalmazott láncnövelő a HMDI volt. Céljuk az volt, hogy csomagolóanyagként, mezőgazdasági fóliaként, illetve műtrágyabevonó anyagként felhasználható anyagot nyerjenek. Termékként gumi és habszerű anyagokat kaptak.

Koreai szerzők 7000 g/mol szám szerinti átlagos molekulatömegű ( $M_n$ ) politejsavat állítottak elő L-tejsavból, különféle katalizátorok (cink-acetát, dibutil-ón-oxid, antimon-trioxid) alkalmazása mellett, 24 óra alatt 160 °C-on, majd a polikondenzációs reakció utolsó fázisában a reakcióelegyhez diizocianátot (HMDI) adva képeztek poliuretánt<sup>51</sup>. A politejsavat a HMDI-vel rövid ideig (10 perc) magas hőmérsékleten (160 °C) hevítették inert atmoszférában. A terméket kloroformban oldották, metanollal csapták ki, majd szűrés után szobahőfokon vákuumban szárították.

Kísérleteik alapján megállapították, hogy 20 perces reakcióidőnél a termék már nem oldódik kloroformban, így a reakció során valószínűleg térhálósodás is bekövetkezik. Azaz a HMDI a már kialakult uretán kötésekkel úgynevezett allofanát-szerkezetet alakít ki, mely térhálós termék kialakulását eredményezi. Alacsonyabb hőmérsékleten (140 °C) 20 perces reakcióidőnél már nem tapasztalták a térhálósodást, tehát magas hőmérsékleten egyértelműen megnő a mellékreakciók valószínűsége.

A térhálósodás több hátránnyal is jár, ugyanis a termék oldhatatlan lesz, tehát szerkezetét nem lehet azonosítani, tulajdonságai kedvezőtlen irányba változnak. A legnagyobb hátrány, hogy a térhálósodás csökkenti a termék biológiai lebonthatóságát. Vizsgálataik alapján a leghatékonyabb katalizátor az antimon-trioxid volt, ennek segítségével tudták a legnagyobb molekulatömegű poliuretánt előállítani. A másik két katalizátorral lényegesen alacsonyabb molekulatömegű poliuretán keletkezett. Továbbá megállapították, hogy az -NCO/-OH arány növelésével a termék molekulatömege is növekszik. Termékük sárga színű, kemény anyag volt (a térhálósodás mértékétől függően). A termékek átlagos molekulatömegét SEC-kel határozták meg ( $M_n=33000$  g/mol,  $M_w=76000$  g/mol). A szerkezet azonosítására  $^1\text{H-NMR}$ -t, röntgendiffrakciós módszert használtak, illetve a termikus tulajdonságok vizsgálatára DSC-méréseket végeztek.

Finn szerzők hasonló megfontolások alapján állítottak elő ilyen jellegű poliuretánokat L-tejsav és 1,4-butándiol reakciójában nyert prepolimerből, HMDI-vel való reakcióban<sup>52,53</sup>. A reakció során szintén inert atmoszférát alkalmaztak, de a többi reakciókörülményt nem adták meg. A  $M_n=4500$  g/mol átlagos molekulatömegű prepolimerből  $M_n=32000$  g/mol átlagos molekulatömegű poliuretánt állítottak elő, kb. 95 %-os hozammal. A molekulatömeg-meghatározás szintén SEC-kel történt. Szerkezetvizsgálati módszerként  $^{13}\text{C-NMR}$ -t és infravörös spektroszkópiát (IR) alkalmaztak, valamint DSC- és reológiai méréseket is végeztek<sup>53</sup> a termékek tulajdonságainak vizsgálatára. Megállapították, hogy a kapott amorf termékek üvegesedési hőmérséklete 53 °C, termoplasztikusak, hidrolitikus úton lebomlanak, valamint mechanikai tulajdonságaikban (szakítóvizsgálat során kapott jellemzők alapján) a poli-L-laktid tulajdonságaihoz állnak közel. A DSC vizsgálatok azt mutatták, hogy kedvező mechanikai tulajdonságaikat 50 °C felett elvesztik. Ezen termékek ott alkalmazhatók sikeresen, ahol biokompatibilis és biológiailag lebomló anyagokra van szükség. Alkalmazásuk elsősorban a gyógyászatban nyerhet teret, hiszen ezen politejsav alapú uretánok nem testidegenek.

Japán kutatók poliuretánokkal analóg polimereket állítottak elő, majd részletesen vizsgálták a polimerek lebonthatóságát<sup>54</sup>. A biodegradábilis és biokompatibilis poliuretánok lebontását a következő fejezetben tárgyaljuk, így itt csak a szintézis körülményeiről szeretnénk szólni. Polietilén-glikol (PEG) és 2-klór-propionsav nátriumsójának reakciójában 80-90 °C-on, N,N-dimetil-formamid oldószerben poli-D,L-tejsav-poliol prepolimert állítottak elő, majd polimer MDI (pMDI) segítségével, katalizátor (triethylén-diamin) jelenlétében, 70 °C-on, vízmentes közegben növelték a láncot. A szerkezetet <sup>1</sup>H-NMR-el azonosították, de a termék molekulatömegét nem határozták meg.

A már említett finn kutatócsoport 1997-ben további vizsgálatokat végzett politejsav alapú poliuretánok előállítására, és kísérleteikben tejsav-ε-kaprolakton (LA-CL) hidroxil-végű telekelikus prepolimereket állítottak elő 210 °C-on, ön-oktoát katalizátor alkalmazása mellett, majd HMDI-vel uretán elasztomereket szintetizáltak<sup>55</sup>. A HMDI-vel történő reakciót 180 °C-on végezték és a reakció követésének céljából 10 percenként mintát vettek a reakcióelegyből. A minták molekulatömegét méretkiszorításos kromatográfiával határozták meg, majd IR segítségével azonosították a szerkezetüket. Részletesen vizsgálták a monomerek arányának (LA/CL) hatását a kopolimer tulajdonságaira, molekulatömegére. Megállapították, hogy a termékként kapott poliészter-uretán polimerek amorf tulajdonságúak, és a kaprolakton komponens arányának növelésével üvegesedési hőmérsékletük csökken. A kapott elasztomerek tulajdonságai széles tartományban befolyásolhatók a monomerek arányának változtatásával. Fontos megállapításuk volt az is, hogy a tejsavrész arányának növelésével megnő a termékek biológiai lebonthatósága.

Kínai szerzők is előállítottak politejsav alapú uretánokat a fent említett két lépést alkalmazva<sup>56</sup>. Első lépésben  $M_n=5800$  g/mol átlagos molekulatömegű politejsav prepolimert szintetizáltak, majd a láncnövelést MDI-vel hajtották végre, 175 °C-on, ön-oktoát katalizátor jelenlétében, melynek eredményeképpen  $M_n=15000$  g/mol molekulatömegű poliuretánt kaptak. DSC-mérések alapján, a láncnövelés eredményeképpen a prepolimer 48,6 °C-os üvegesedési hőmérséklete 67,9 °C-ra emelkedett, valamint hőállósága is számottevően javult. A DSC-mérések és a röntgendiffrakciós vizsgálatok azt is igazolták, hogy a láncnövelés eredményeképpen a prepolimer kristályossági foka csökkent. Tehát a politejsav polimerek tulajdonságai láncnöveléssel jelentősen befolyásolhatók. Kísérleteik nagyon hasonlóak voltak az általunk végzetekhez, de a mi eredményeink korábban kerültek közlésre.

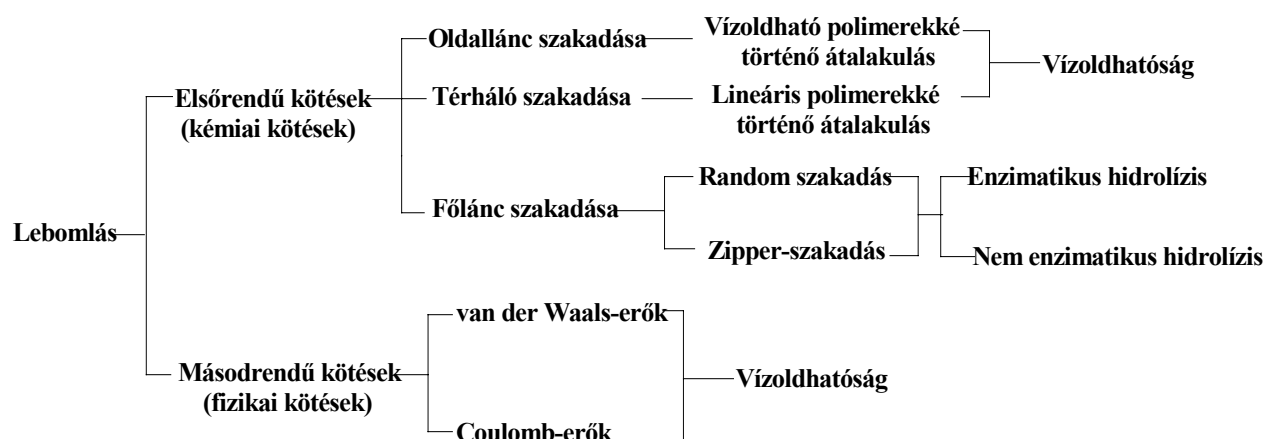
Egy későbbi közleményben a fenti szerzők egyike részletesen vizsgálta hasonló prepolimerből nyert uretánok hőállóságát, illetve kísérleteiben e tulajdonságon próbált javítani<sup>57</sup>. A prepolimer előállítására az  $\epsilon$ -kaprolakton mellett mandulasavat is használt. Megállapította, hogy a mandulasav rész arányának növelésével a termék hőállósága is növekszik. Szintén vizsgálta a mechanikai tulajdonságok alakulását a monomerek arányától függően.

## 2.6. A PLA és a politejsav-uretán polimerek biológiai lebonthatósága és a lebontás jelentősége

### A politejsav lebonthatósága:

A 2.4. alfejezetben tárgyalt alkalmazási területek alapja tehát az, hogy a politejsav polimerek a szervezetben, illetve a természetben anorganikus, vagy organikus úton lebomlanak, megszabadítva így a környezetet a káros és veszélyes hulladékoktól. A lebomlásnak több típusát különbözteti meg a szakirodalom<sup>9</sup>: termikus aktiválás, fotolízis, radioaktív lebomlás, oxidáció, hidrolízis (enzimatis, nem enzimatis). Ez utóbbi igen nagy jelentőséggel bír és a továbbiakban alapvetően ezt a módszert tárgyaljuk.

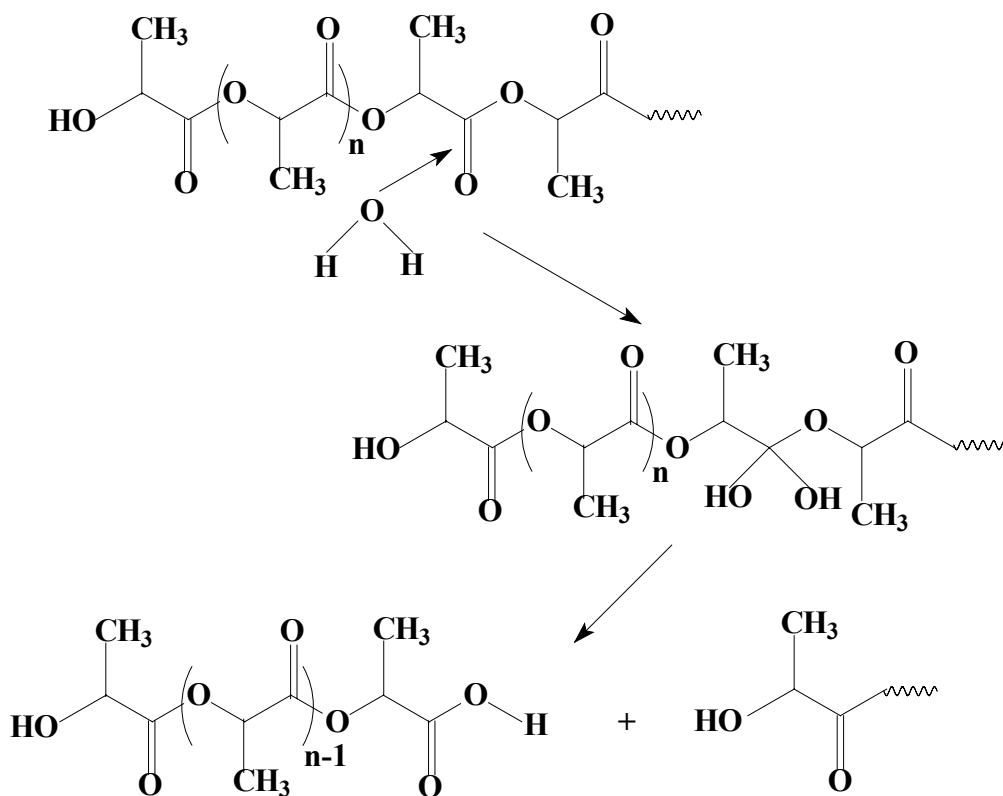
A biopolimerek lebomlása során általánosan a **11. ábrán** feltüntetett átalakulások mennek végbe<sup>9</sup>. Látható, hogy a bomlás során a különböző kötések egymás után szakadnak fel, majd ennek eredményeképpen vízdoldható komponensek maradnak vissza.



11. ábra

A biológiai lebomlás során bekövetkező átalakulások

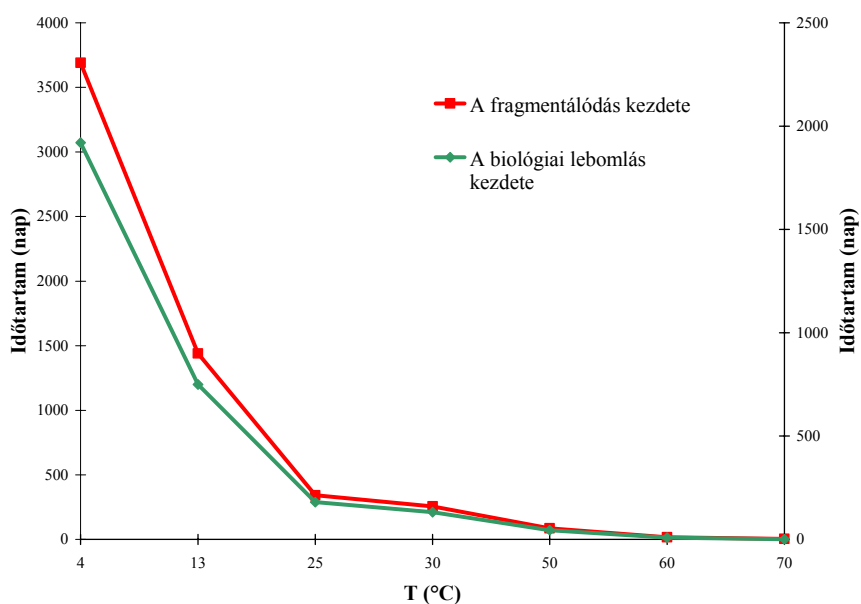
Carothers és munkatársai a politejsav nedvességgel szembeni érzékenységet már 1932-ben tapasztalták<sup>1</sup>. A lebontás eredményeképpen kisebb molekulatömegű oligomerek, majd szén-dioxid és víz keletkezik. A politejsav hidrolízisét a **12. ábrán** szemléltetjük<sup>1</sup>.



**12. ábra**

A politejsav hidrolízise

A hidrolitikus lebonthatóságot a hőmérséklet és a nedvesség mértéke is befolyásolja, de a napfény jelenléte nem szükséges a lebontáshoz<sup>1-2</sup>. A **13. ábrán** néhány irodalmi adat felhasználásával készült diagramot mutatunk be, ahol a hőmérséklet hatását szemléltetjük a vizsgálat elindulásától a fragmentáció, illetve a tényleges lebomlás kezdetére<sup>1</sup>. A polilaktidok szobahőmérsékleten és semleges közegben, nedvesség jelenlétében viszonylag nagymértékben hidrolizálnak, és hidrolitikus enzimek jelenléte nem szükséges a lebomláshoz.



13. ábra

A politejsav polimerek biológiai lebomlásának ideje

#### ***A politejsav alapú uretánok lebonthatósága:***

A politejsav alapú poliuretánok lebomlásával a szakirodalomban több publikáció is foglalkozik<sup>51-52,54</sup>.

A már említett finn kutatócsoport például a hidrolitikus lebonthatóságot vizsgálta, melynek során megállapították, hogy 37 °C-on (pH=7), 1 hét alatt a politejsav alapú poliuretán átlagos molekulatömege 49000 g/mol-ról 43000 g/mol-ra csökkent, továbbá, hogy 8 hét után a poliuretán molekulatömege már 5000 g/mol volt<sup>52</sup>.

A biológiai lebonthatósággal részletesen foglalkozott a már idézett japán kutatócsoport, akik az előállított politejsav alapú poliuretánt gombák segítségével bontották le<sup>54</sup>. A következő gombatörzseket alkalmazták: *Penicillium citrinum*, *Penicillium funiculosum*, *Aspergillus niger*, *Cladosporium herbarum*, *Trichoderma sp.*, *Rhizopus stolonifer*, *Chaetosporum globosum*. A poliuretán polimereket 25 °C-on összekeverték a táptalajjal, mely a gombaspórákat is tartalmazta, és <sup>1</sup>H-NMR-el követték nyomon a vizsgált anyagok szerkezetét. Kísérleteik során megállapították, hogy a polimer komponenseinek aránya jelentősen befolyásolja annak lebonthatóságát. A politejsav és a PEG arányának növekedésével a lebontás mértéke nő, viszont a polimer MDI arányának növelésével csökken.

Továbbá megállapították, hogy a lebomlás során csak a poliol rész alakul szén-dioxiddá, az uretán rész csak bakteriális lebomlás eredményeképpen hasad.

Összefoglalva a politejsav és polimerjeinek biológiai lebonthatóságát a szakirodalom számos publikációja igazolja, mely alapvető hatással van széles körű alkalmazhatóságára és környezetvédelmi jelentőségére.



### 3. Eredmények és értékelésük

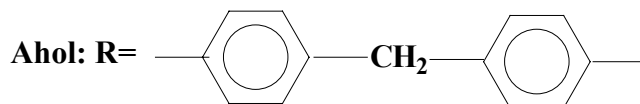
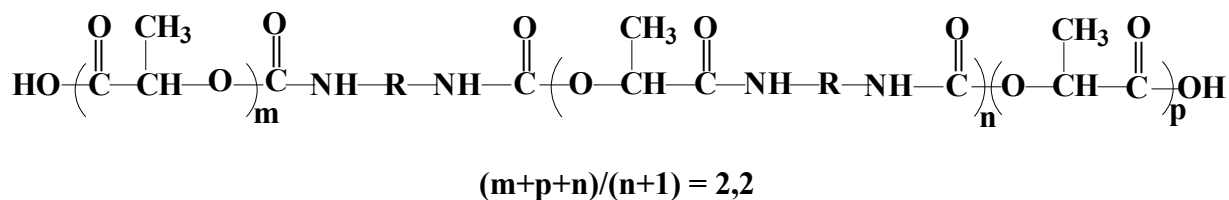
#### 3.1. A tejsav monomer reakciója MDI-vel

Kutatásaink fő célja új típusú, politejsav alapú polimerek előállítása volt. A politejsav, mint alapanyag vizsgálata mellett fontosnak tartottuk magának a tejsav monomernek a vizsgálatát, reakcióképességének megismerését is, amin – későbbi kísérleteink miatt – elsősorban diizocianátokkal (MDI, TDI) szembeni reaktivitását értjük.

A tejsavnak két reakcióképes funkciós csoportja van. A szakirodalom alapján ezen hidroxil- illetve karboxilcsoportok reaktivitásában – pl. diizocianátokkal szemben is – jelentős a különbség. A hidroxilcsoport kb. egy nagyságrenddel nagyobb sebességgel reagál az izocianátcsoporttal, mint a karboxilcsoport<sup>48</sup>.

A monomer reaktivitásának tanulmányozásakor fő célunk az volt, hogy megvizsgáljuk a tejsav és a diizocianát reakciójában keletkező termékeket, a kooligomerek szerkezetét és javaslatot tegyünk a kooligomerizáció mechanizmusára. Tejsavként D,L-tejsavat használtunk, a diizocianátok közül pedig az MDI-t választottuk reagensként, valamint enyhe reakciókörülményeket alkalmaztunk (alacsony hőmérséklet, és rövid reakcióidő), hogy a felesleges mellékreakciókat elkerüljük.

Vizsgálataink alapján a D,L-tejsav és az MDI reakciójában elsősorban lineáris kooligomerek keletkeznek, de egyidejűleg számos más reakció is végbe megy, melyeket megpróbáltunk feltérképezni. A lineáris kooligomerek feltételezett szerkezetét a **14. ábrán** szemléltetjük.



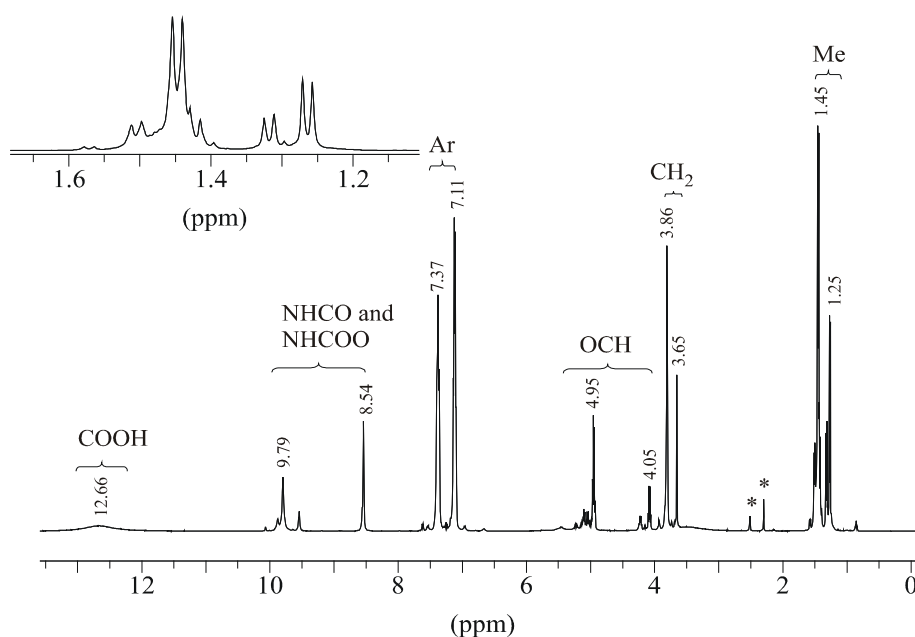
**14. ábra**

LA-MDI kooligomerek szerkezete

A kísérleteinkben optimális mólaránynak az LA:MDI=2:1 bizonyult. 10 perces reakcióidő mellett, 110 °C-on toluolban végeztük a reakciókat, ön-októát katalizátor alkalmazásával. A reakciók befagyasztására metanolt, vagy etanolt használtunk.

A képződött kooligomerek szerkezetét kezdetben  $^1\text{H}$ -NMR és  $^{13}\text{C}$ -NMR segítségével vizsgáltuk. Az LA-MDI reakció termékeinek  $^1\text{H}$ -NMR spektrumát a **15. ábrán** mutatjuk be. A reakció végbemenetelét az uretán (NHCOO) és az amid (NHCO) protonok jelenléte igazolja (8,5-10,1 ppm). A spektrum alapján meghatároztuk az átlagos LA/MDI arányt (**3**), ahol  $I_m$  és  $I_{Ar}$  a metil- és az aromás jelek integrálértékei,  $N_m$  és  $N_{Ar}$  pedig a metil- és aromás protonok száma. Ezek alapján az arány 2,2-nek adódott, mely jól közelíti a kiindulási LA/MDI arányt.

$$n_{\text{LA/MDI}} = I_m N_{Ar} / I_{Ar} N_m \quad (3)$$

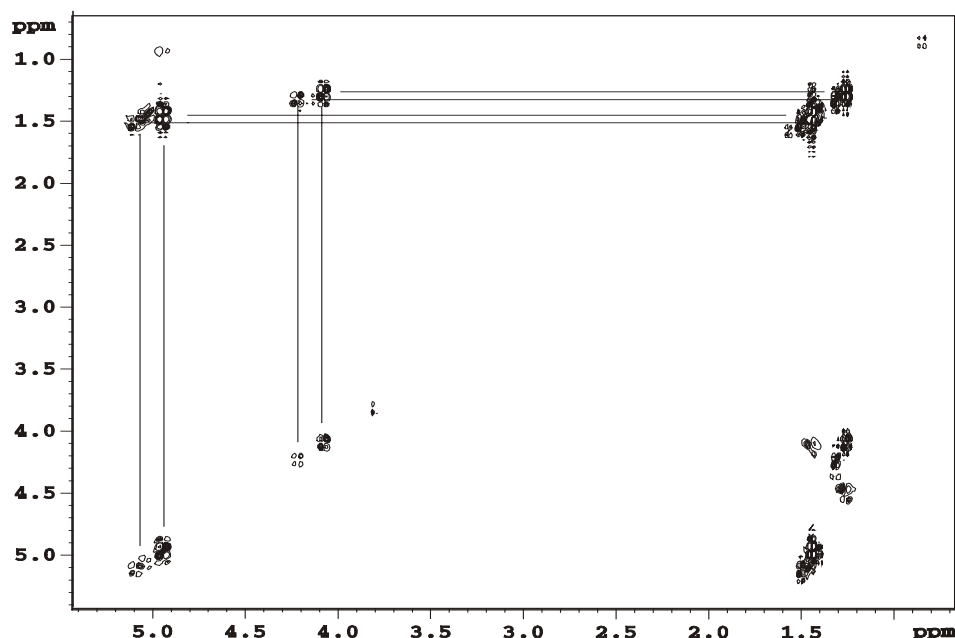


**15. ábra**

LA-MDI kopolimer  $^1\text{H}$ -NMR spektruma (\* oldószer szennyeződés)

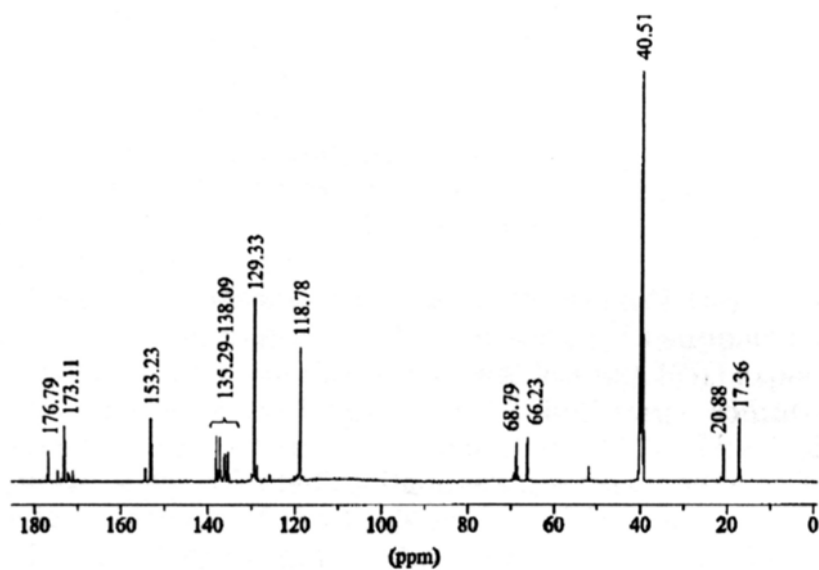
A szerkezet igazolására kétdimenziós NMR méréseket is terveztünk. Az LA-MDI reakció termékeinek  $^1\text{H}$ -DQF-COSY spektrumát a **16. ábrán** tüntetjük fel. A spektrum alapján az összes metilcsoport az OCH-csoporthoz tartozik. Ezzel a kvartett szerkezetet igazolható. A két legintenzívebb metil-dublett (1,45 és 1,25 ppm), valamint a metin-kvartettek (4,95 és 4,05 ppm) két független spinrendszer jelenlétét bizonyítják.

A szerkezet további igazolására  $^{13}\text{C}$ -NMR méréseket is végeztünk, az LA-MDI reakció termékeinek spektrumát a **17. ábrán** szemléltetjük. A spektrumban látható, jellemző kémiai eltolódási értékeket a **3. táblázatban** adjuk meg.



**16. ábra**

Az LA-MDI reakció termékeinek  $^1\text{H}$ -DQF-COSY spektruma



**17. ábra**

LA-MDI reakció termékeinek  $^{13}\text{C}$ -NMR spektruma

## 3. táblázat

LA-MDI reakció termékek  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumának kémiai eltolódás értékei

| Jellemző csoportok | Kémiai eltolódás (ppm)          |
|--------------------|---------------------------------|
| Metil-             | 17,36 és 20,88                  |
| Metin-             | 68,79 és 66,23                  |
| Metilén-           | 40,51                           |
| Aromás CH-         | 138,09-135,29; 129,33 és 118,78 |
| Karbamoil-         | 153,23 és 153,01                |
| Karboxil-          | 176,79                          |
| Laktát-karboxil-   | 173,11                          |

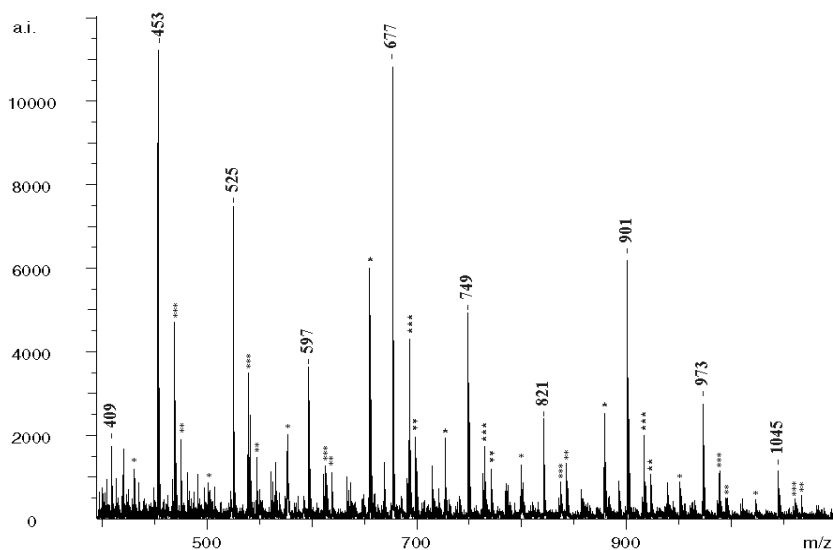
Az NMR spektrumok alapján megállapítottuk, hogy a termék egy keverék, mely hasonló arányú kooligomerekből épül fel, de ezek mikrostruktúrája különbözik.

A mikrostruktúra megállapítására MALDI-TOF MS méréseket terveztünk. A reakciók leállítására metanolt vagy etanolt alkalmaztunk. Az LA-MDI reakció során keletkezett kooligomerek MALDI-TOF MS spektrumát a **18. ábrán** mutatjuk be, ebben az esetben metanollal állítottuk le a reakciót.

A spektrumon a következő jellemző csúcsokat figyelhetjük meg:  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ,  $[\text{M}+\text{K}]^+$ ,  $[\text{M}+2\text{Na}-\text{H}]^+$ , ahol a Na és a K, mint kationizáló ágens van jelen. Az  $[\text{M}+\text{H}]^+$  és az  $[\text{M}+2\text{Na}-\text{H}]^+$  csúcsok a karbonsavakra jellemzőek. A 300-400 Da-nál kisebb tömegeket nem lehet detektálni a mátrix, illetve a mátrix-klaszter ionok jelenléte miatt.

A spektrumot tanulmányozva a következő megállapításokat tehetjük:

A 435 Da-nál megjelenő csúcs az LA-MDI-LA szerkezetet igazolja, azaz a tejsav hidroxil-csoportja reagál az MDI-vel, mely reakció eredményeképpen uretánkötés jön létre. 409 Da-nál egy kis intenzitású csúcs figyelhető meg, mely az alábbi reakcióhoz tartozik:  $M_{\text{LA-MDI-LA}} - M_{\text{szén-dioxid}}$ , azaz az egyik tejsav molekula karboxilcsoportja reagált az MDI-vel, s így uretán- és amidkötések keletkeztek. A 709, 1045 és 1341 Da-nál jelentkező tömegcsúcsok pedig azt igazolják, hogy a tejsav mindkét csoportja reagált. Az 1341 Da-nál lévő csúcs intenzitása nagyon kicsi, de ez egy jellemző csúcs, ugyanis akkor jelentkezik, ha a reakciót dekarboxilezés is kíséri.



18. ábra

#### LA-MDI reakció termékeinek MALDI-TOF MS spektruma

(A spektrumon feltüntetett tömegek az  $M+Na^+$  adduktokhoz, valamint a \*, \*\*, \*\*\* jelzésűek a  $(M+H)^+$ ,  $(M+2Na-H)^+$ ,  $(M+K)^+$  adduktokhoz tartoznak, mátrixként 2,5- dihidroxi-benzoetsavat (DHB) használtunk, illetve a mintához nem adtunk kationizáló ágenszt, a. i.: abszolút intenzitás)

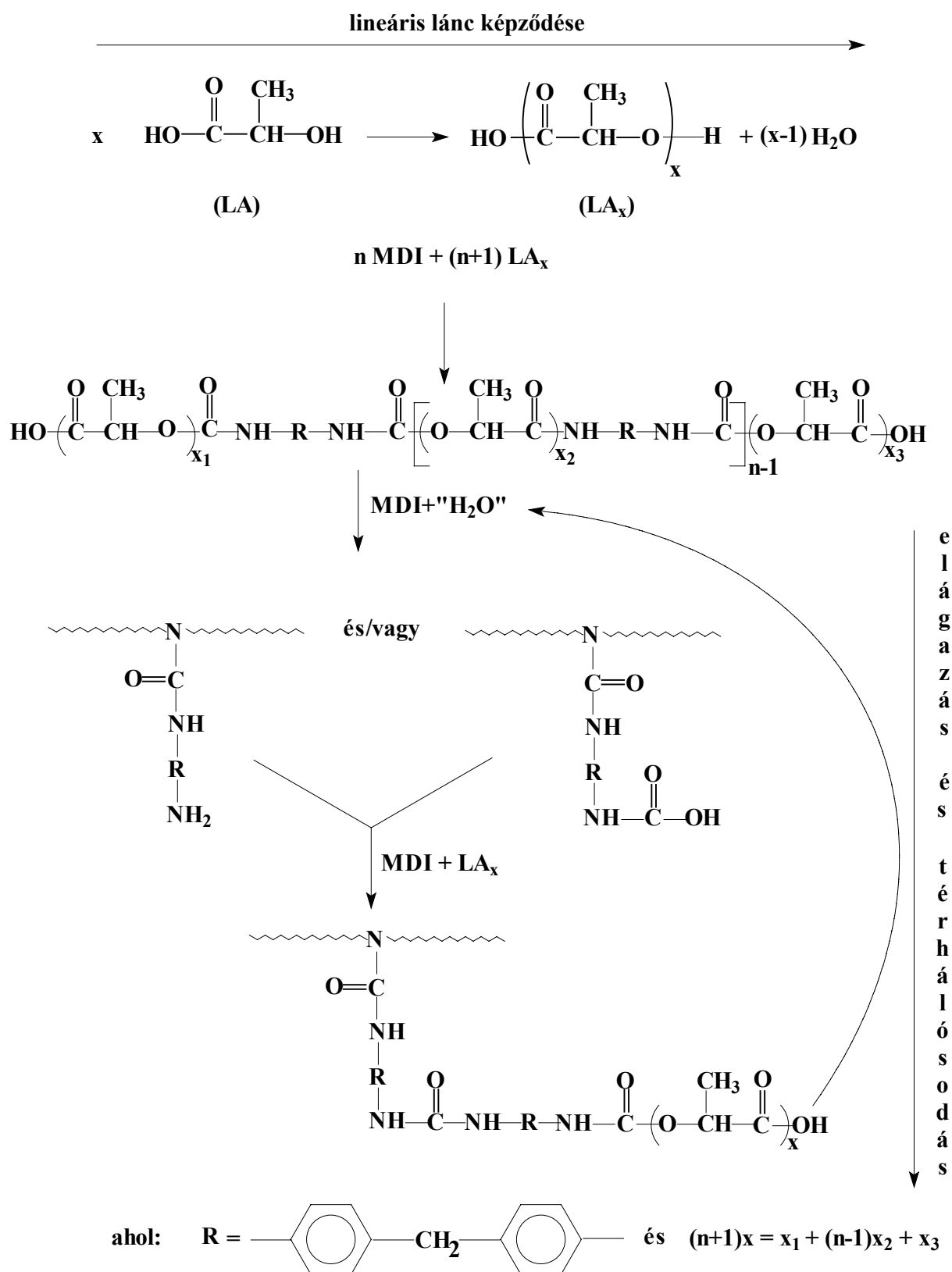
A tejsav úgynevezett önészterezése is bekövetkezhet, ezt a reakciót a (4) egyenletben leírt sorozatok igazolják, ahol **296 Da** = MDI+LA-CO<sub>2</sub> (azaz a tejsav karboxilcsoportja és az MDI reakcióját CO<sub>2</sub>-kilépcs kíséri), **72 Da** az ismétlődő tejsavegység tömege, **n<sub>1</sub>** és **n<sub>2</sub>** pedig az ismétlődő egységek száma.

$$M = 453 + 296n_1 + 72 n_2 \quad (4)$$

A 18. ábrán egy másik jellemző sorozatot is megfigyelhetünk (5), 677, 901 és 973 Da-nál, ahol **224 Da** = MDI+H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (azaz az MDI egyik izocianát-csoportja reagál a vízzel, miközben CO<sub>2</sub> lép ki).

$$M = 453 + 224n_1 + 72 n_2 \quad (5)$$

A szerkezetvizsgálat eredményeképpen a reakciók szemléltetésére a 19. ábrán látható mechanizmust írtuk fel. Megfigyelhetjük, hogy a tejsav és az MDI reakciójában elsősorban lineáris kooligomerek keletkeznek. A lineáris láncú kooligomerek keletkezésével párhuzamosan a tejsav önészterezése is bekövetkezhet, melynek során keletkező homooligomerek is beépülhetnek a lineáris láncba.

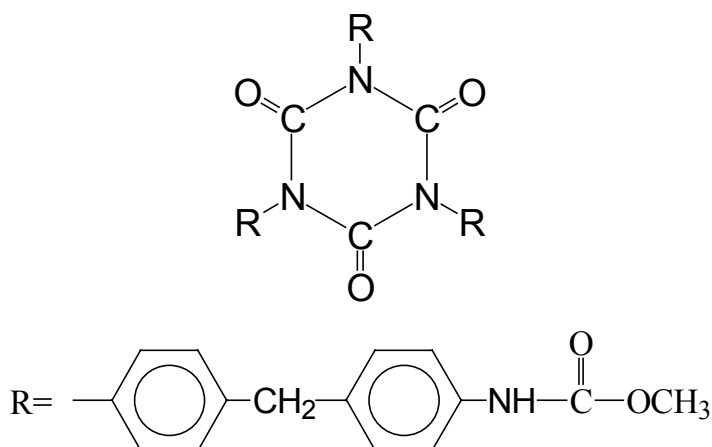


## 19. ábra

### A tejsav és az MDI reakciójának feltételezett mechanizmusa

Továbbá a lineáris lánc reagálhat az MDI-vel, illetve a tejsavoldat vizének az MDI-vel való reakciójában amino- és karbamoidkötés keletkezhet. Ezen új kötések az MDI-vel már térháló kialakulását eredményezik.

A diizocianátok nagy reakciókészsége jól ismert, különösen katalizátorok hatására<sup>44</sup>. Így ha a fenti reakció során ön-oktoát katalizátort alkalmazunk, akkor az MDI oligomerizációjával is számolnunk kell, melynek során trimer molekula keletkezik (**20. ábra**).



**20. ábra**

Az MDI trimerizációja

Azt tapasztaltuk, hogy a trimerizáció 10 perces reakcióidő esetén nem következik be, de 3 óra elteltével már megfigyelhető a trimer molekulák kialakulása. A MALDI-TOF MS spektrum alapján megállapítottuk, hogy a tejsav MDI-vel lejátszódó reakciója során a trimerizáció, mint mellékreakció nem számottevő.

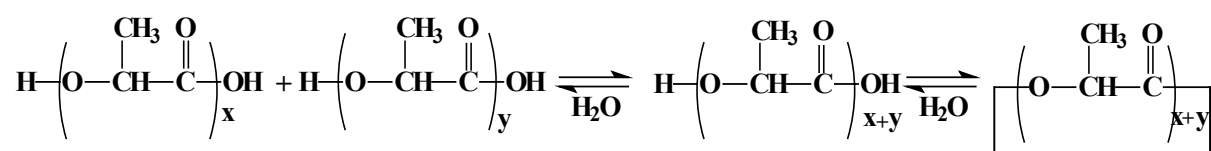
A fent említett reakciók a paraméterek változtatásával befolyásolhatók, és azok megfelelő megválasztásával a mellékreakciók elkerülhetők. Megállapítottuk, hogy a MALDI-TOF MS módszer alkalmas az egyedi oligomerek szerkezetének felderítésére és a keletkező termékkeverék azonosítására<sup>58</sup>.

### 3.2. A tejsav polikondenzációja

#### 3.2.1. A politejsav előállítása polikondenzációval és a termékek szerkezetvizsgálata

A biológiailag lebontható politejsav előállításának egyik alapvető módszere a termikus polikondenzáció<sup>34-43</sup>. A kísérleti körülményekkel befolyásolhatók a kapott polimerek tulajdonságai, például a reakció hőmérsékletével és a reakció idejével szabályozható a gyűrű-lánc egyensúly.

Vizsgálataink szerint bizonyos hőmérséklet felett már gyűrűs oligomerek képződésével is számolni kell. A gyűrűs oligomerek jelentősen befolyásolják a kapott termék tulajdonságait, ezért alapvető fontosságú a gyűrű-lánc egyensúly vizsgálata, mely egyensúly a **21. ábra** szerint írható fel.



**21. ábra**

A politejsav képződés egyensúlyi reakciója

Kísérleteinkben a vizsgált politejsavat termikus polikondenzációval, katalizátor alkalmazása nélkül állítottuk elő, hogy így olcsón, megfelelő molekulatömegű, a további reakciók vizsgálatakor előnyösen alkalmazható polimereket (oligomereket) nyerjünk. A katalizátor alkalmazását azért kerültük, hogy a további uretánképzési reakciókban a katalizátor ne zavarjon.

A kiindulási anyag a D,L-tejsav 80 %-os, illetve a későbbiekben az L-tejsav 90 %-os vizes oldata, valamint ezen monomerek különböző arányú keveréke volt.

Részletesen vizsgáltuk a reakció paramétereinek hatását a kapott polimerek molekulatömegére és tulajdonságaira.

A termékek átlagos molekulatömegét és molekulatömeg-eloszlását méretkiszorítós kromatográfiával határoztuk meg. A termékek szerkezetét, és a képződésükhöz vezető reakciók mechanizmusát MALDI-TOF MS módszerrel tanulmányoztuk.

### ***A hőmérséklet befolyásoló hatása a D,L-tejsav termikus polikondenzációjára, a termékek MALDI-TOF MS vizsgálata***

Alap kutatásainkban először a hőmérséklet befolyásoló hatását vizsgáltuk. A reakció során vízkilépés közben alakul ki a polimerlánc, így a vizsgált hőmérséklet-tartomány alsó értéke 100 °C volt, a legmagasabb érték pedig 220 °C, ugyanis a szakirodalom alapján<sup>30,38</sup> 200 °C felett már jelentősen megnő a káros mellékfolyamatok valószínűsége.

Az első kísérletsorozatban a reakcióidő minden minta esetében állandó (24 óra) volt, hogy a hőmérséklet befolyásoló hatását egyértelműen tudjuk követni. A reakció során a kiindulási tejsavoldat víztartalmát, illetve a reakcióban keletkező vizet folyamatosan távolítottuk el.

A hőmérséklet befolyásoló hatását a **4. táblázatban** szemléltetjük. Vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy a 24 órás reakcióidő elegendő ahhoz, hogy a reakció elérje az egyensúlyi állapotot.

#### **4. táblázat**

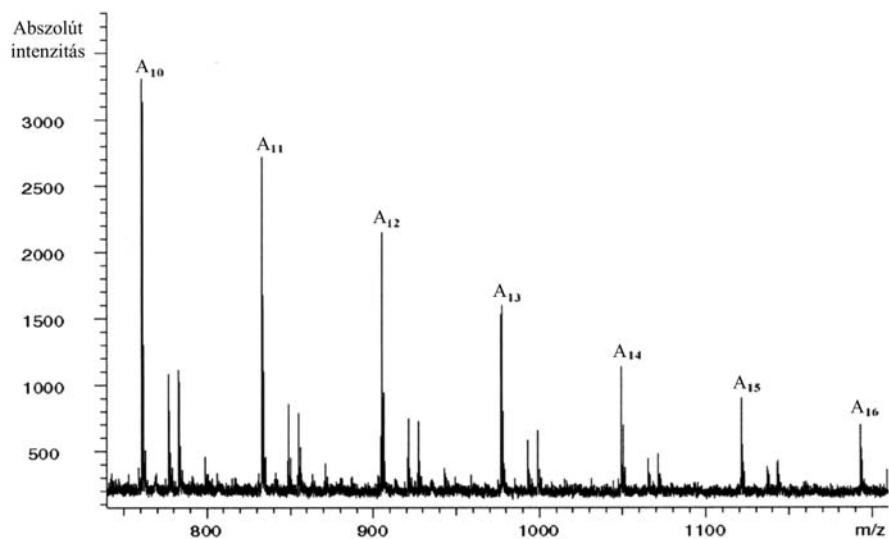
A hőmérséklet befolyásoló hatása a tejsav termikus polikondenzációjára

(Reakcióidő: 24 óra, kiindulási tejsavoldat-mennyiség: 5 g,

\*a megjelölt minták esetében a víz jelentős része nem távozott el, így nem számoltunk kitermelést.)

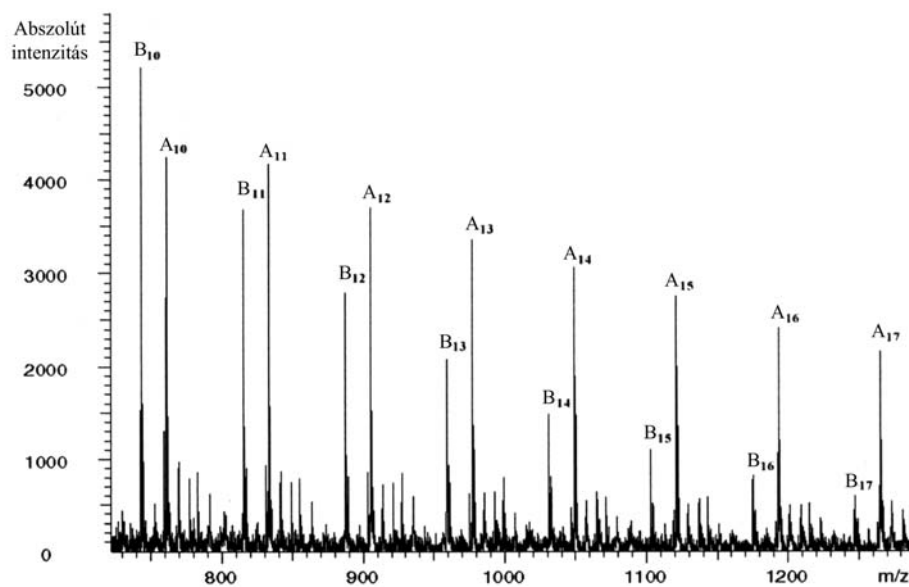
| Hőmérséklet (°C) | A kapott termék<br>tömege (g) | Kitermelés (%) | Számszerinti átlagos         |
|------------------|-------------------------------|----------------|------------------------------|
|                  |                               |                | molekulatömeg<br>(g/mol)/SEC |
| 100              | 3,65                          | *              | <500                         |
| 120              | 3,47                          | *              | <500                         |
| 150              | 3,16                          | 98,9           | 500                          |
| 180              | 2,96                          | 92,4           | 700                          |
| 200              | 2,76                          | 86,2           | 900                          |
| 220              | 2,40                          | 75,0           | 1000                         |

A tejsav polikondenzációja során kapott termékek szerkezetét MALDI-TOF MS módszerrel vizsgáltuk. Két jellemző MALDI-TOF MS spektrumot a **22. és a 23. ábrán** mutatunk be.



22. ábra

A D,L-tejsav 100 °C-on végzett termikus polikondenzációja során keletkezett termékek  
MALDI-TOF MS spektruma (A: lineáris oligomerek sorozata)



23. ábra

A D,L-tejsav 200 °C-on végzett termikus polikondenzációja során keletkezett termékek  
MALDI-TOF MS spektruma  
(A: lineáris oligomerek sorozata, B: gyűrűs oligomerek sorozata)

A **23. ábra** a 200 °C-on végzett kísérlet eredményeképpen nyert termék szerkezetét szemlélteti. A spektrum alapján ez a termék egy keverék, ugyanis két nátriummal kationizált sorozatot ( $M_A$  és  $M_B$ ) figyelhetünk meg.

$$M_A = 72x + 41 \text{ és } M_B = 72x + 23 \text{ azaz } M_A - M_B = 18 \quad (6)$$

A (6) egyenletben  $M_A$  a lineáris láncú oligomerek tömegeiből, míg  $M_B$  a gyűrűs forma tömegeiből áll, valamint  $x$  az ismétlődő egységek számát adja meg, **72 Da** pedig a tejsavegység tömege.

Alacsonyabb hőmérsékleten végezve a polikondenzációt (100 és 120 °C) a jelzett intenzitású csúcsok az  $M_A$  sorozathoz tartoznak (**22. ábra**). Az  $M_B$  sorozat intenzitása ekkor alig haladja meg a zajszintet, azaz ezen a hőmérsékleten a gyűrűképződéssel még nem kell számolni.

Összegezve megállapítható, hogy alacsonyabb hőmérsékleten lineáris, míg magasabb hőmérsékleten lineáris és gyűrűs forma is keletkezik. A gyűrűképződés mértéke magasabb hőmérsékleten nagyobb<sup>59,60</sup>.

#### ***Más reakciókörülmények befolyásoló hatása a D,L-tejsav termikus polikondenzációjára***

A polikondenzációs reakciók tanulmányozásakor nemcsak a hőmérséklet befolyásoló hatását vizsgáltuk, hanem azt is, hogy a keletkező vizet hogyan lehetne hatékonyabban eltávolítani. Ugyanis a víz eltávolításának hatékonysága egyértelműen befolyásolja a reakció előrehaladtát, a reakció idejét, illetve a keletkező polimerek molekulatömegét.

A jó megoldást a vákuum alkalmazása jelentette, mely segítségével a reakcióidő lényegesen csökkenthető. Ugyanis a 24 órás kísérletekhez képest vákuumban fele, illetve negyed annyi idő alatt végbemegy a polikondenzáció. Kísérleteink néhány eredményét a **5. táblázatban** összegezzük.

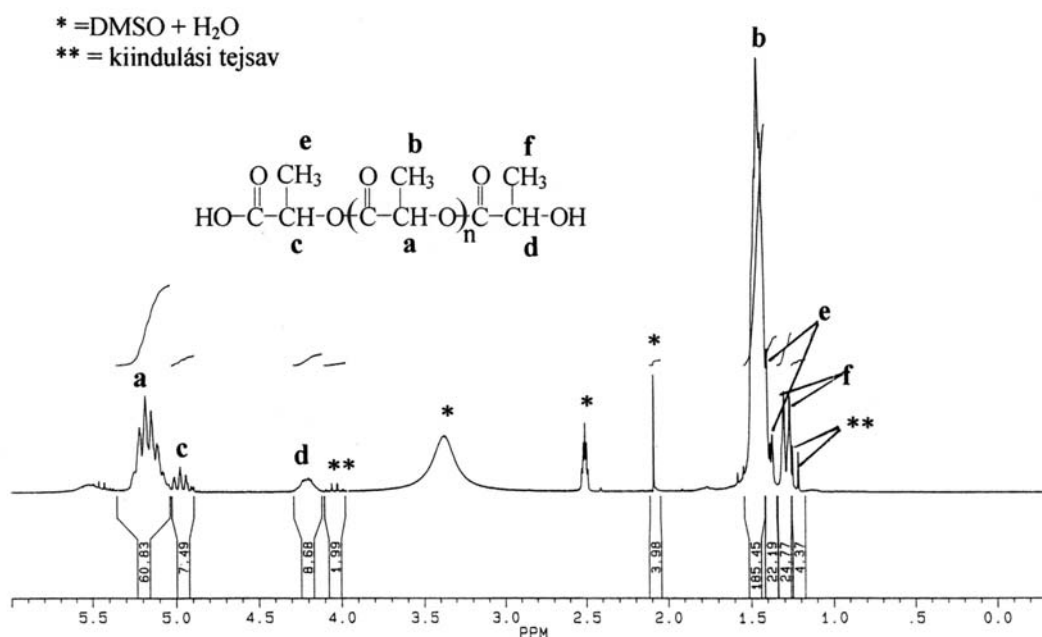
Láthatjuk, hogy a hőmérséklet emelése mellett a vákuumozás idejének növelésével is növelhető a molekulatömeg. A kitermelés a molekulatömeg növekedésével csökken.

A termékek szerkezetét IR és <sup>1</sup>H-NMR segítségével azonosítottuk, egy jellemző <sup>1</sup>H-NMR spektrumot a **24. ábrán** mutatunk be, ahol a jellemző csoportok protonjait megjelöltük.

## 8. táblázat

Különböző hőmérsékleten és eltérő körülmények között előállított poli-D,L-tejsav minták  
(Kiindulási tejsavoldat-mennyiség: 5 g, \*a megjelölt minta esetében a víz jelentős része nem távozott el, így nem számoltunk kitermelést.)

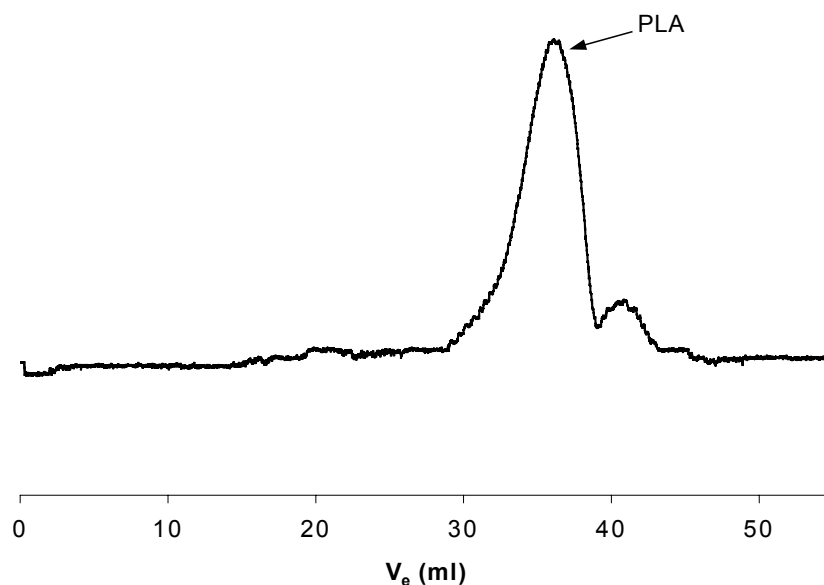
| Minta | Hőmér-<br>séklet<br>(°C) | Vákuum<br>alkalmazásának<br>ideje (óra) | Nitrogé-<br>nezés<br>ideje (óra) | A kapott<br>termék<br>tömege<br>(g) | Kitermelés<br>(%) | Számsze-<br>rinti átlagos<br>molekula-<br>tömeg<br>(g/mol)/SEC |
|-------|--------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------|----------------------------------------------------------------|
| 1.    | 120                      | 6                                       | 6                                | 3,27                                | *                 | <500                                                           |
| 2.    | 160                      | 6                                       | 6                                | 3,12                                | 97,4              | 500                                                            |
| 3.    | 160                      | 13                                      | -                                | 3,07                                | 95,8              | 560                                                            |
| 4.    | 180                      | 6                                       | 3                                | 2,95                                | 92,1              | 600                                                            |
| 5.    | 180                      | 6                                       | 4                                | 2,90                                | 90,7              | 630                                                            |
| 6.    | 180                      | 13                                      | -                                | 2,86                                | 89,5              | 800                                                            |
| 7.    | 190                      | 13                                      | -                                | 2,70                                | 84,4              | 900                                                            |
| 8.    | 200                      | 6                                       | 2                                | 2,65                                | 82,8              | 1000                                                           |



24. ábra

Termikus polikondenzációval előállított poli-D,L-tejsav minta <sup>1</sup>H-NMR spektruma

A termékek molekulatömegét és molekulatömeg-eloszlását méretkiszorításos kromatográfiával határoztuk meg. Egy jellemző SEC-kromatogramot a **25. ábrán** mutatunk be.



**25. ábra**

Termikus polikondenzációval előállított poli-D,L-tejsav minta SEC-kromatogramja

(Kalibráció: Polisztirol standardok,  $M_n=560$  g/mol,  $M_w=900$  g/mol, Polidiszperzitás: 1.62,  $V_e$ = elúciós térfogat)

Megfigyeltük, hogy a magas hőmérséklet és a hosszú reakcióidő alkalmazásával egyértelműen megnő a káros mellékfolyamatok valószínűsége. Ezen elsősorban a reakcióelegy sötétedését, elszíneződését értjük. A fenti probléma kiküszöbölésére inert atmoszférát (nitrogén) alkalmaztunk a reakciók kivitelezésekor. Megállapítottuk, hogy az inert atmoszféra megakadályozza az elszíneződést, s így világossárga mézszerű anyagokat tudtunk előállítani, melyeket a minőségi romlás (pl. hidrolízis) megakadályozása érdekében jól zárható üvegedényekben tároltunk napfénytől védett helyen.

#### ***A kiindulási monomer befolyásoló hatása a tejsav termikus polikondenzációjára***

A korábbiakban már említettük, hogy nemcsak D,L-tejsavat, hanem L-tejsavat és ezen monomerek különböző arányú keverékét is alkalmaztuk a polimerek előállítására. Az L-tejsav töményebb vizes oldat formájában kerül forgalomba, s mivel kisebb a víztartalma a polikondenzáció során kevesebb vizet kell kezdetben eltávolítani, így a polimer lánc kialakulása gyorsabban indul meg.

Azaz a reakcióidő, állandó paraméterek betartása mellett poli-L-tejsav előállításakor rövidebb: kb. 6-7 óra vákuumozás és 2 óra nitrogénezés. A keletkezett polimer szám szerinti átlagos molekulatömege valamivel nagyobb, kb. 1200-1500 g/mol, színe a rövidebb reakcióidő miatt világosabb.

A monomerek különböző arányú keverékének alkalmazása esetén előállított polimerek szám szerinti átlagos molekulatömege nem tér el jelentősen az előzőekben nyert homopolimerek molekulatömegétől, lényeges különbség majd a belőlük szintetizált multiblokk-kopolimerek tulajdonságaiban lesz, melyet a 3.4.2. alfejezetben részletesen tárgyalunk.

### 3.2.2. A politejsav előállítása mikrohullámú aktiválással

A tejsav polikondenzációja során víz lép ki, ezáltal a monomeregységek polimerláncra kapcsolódnak. A reakció kivitelezésekor a termikus módszer mellett egy új technika alkalmazásával próbálkoztunk, mégpedig mikrohullámú gerjesztéssel segítettük elő a víz eltávolítását a kiindulási tejsavoldatból. A tejsav és a belőle keletkező oligomerek is poláris természetűek, így a technika alkalmazásának elvi akadálya nem volt. A szakirodalomban már alkalmaztak mikrohullámú gerjesztést poliamidok és poliimidek előállítására<sup>61</sup>.

A módszer hatékonyságának vizsgálata céljából a termikus módszerrel és a mikrohullámú gerjesztéssel nyert polimereket egyaránt vizsgáltuk és összehasonlítottuk a két módszerrel nyert termékeket. Az állandó paraméterek biztosítása céljából a mikrohullámú kísérleteknél is D,L-tejsavat alkalmaztunk kiindulási monomerként. Mindkét módszernél azonos mennyiségű (5 g 80 %-os oldat) monomerből indultunk ki. Kísérleteinket háztartási mikrohullámú sütőben végeztük állandó, 800 W teljesítményt alkalmazva. A kísérleteinkben az edények mérete (20 cm<sup>3</sup>) minden esetben azonos volt, továbbá azonos helyen, a forgótányér közepén helyezkedtek el a mintatartó edények.

A keletkezett polimerek szerkezetét MALDI-TOF MS módszerrel vizsgáltuk. Átlagos molekulatömegüket és molekulatömeg-eloszlásukat SEC-kel határoztuk meg.

A mikrohullámú gerjesztéssel megvalósított kísérleteink során a reakcióidő 10, 20 és 30 perc volt. A kapott termékek hozama a reakcióidő növelésével csökkent, melyet a **6. táblázatban** szemléltetünk.

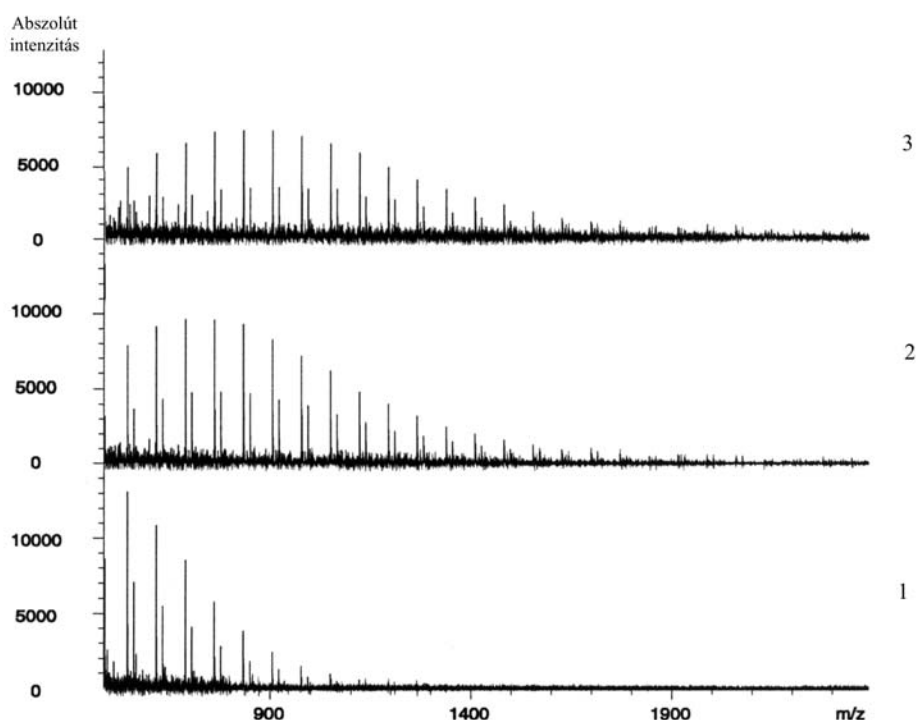
A **26. ábrán** a D,L-tejsav különböző ideig végzett mikrohullámú polikondenzációja során keletkezett termékek MALDI-TOF MS spektrumait mutatjuk be.

## 6. táblázat

A D,L-tejsav mikrohullámú polikondenzációja során előállított termékek hozama és átlagos molekulatömege

(Kiindulási tejsavoldat-mennyiség: 5 g, az alkalmazott teljesítmény minden minta esetében 800 W volt.)

| A reakció ideje (perc) | A kapott termék tömege (g) | Kitermelés (%) | Számszerinti átlagos molekulatömeg (g/mol)/SEC |
|------------------------|----------------------------|----------------|------------------------------------------------|
| 10                     | 3,08                       | 96,2           | 400                                            |
| 20                     | 2,70                       | 84,3           | 600                                            |
| 30                     | 2,02                       | 63,2           | 900                                            |



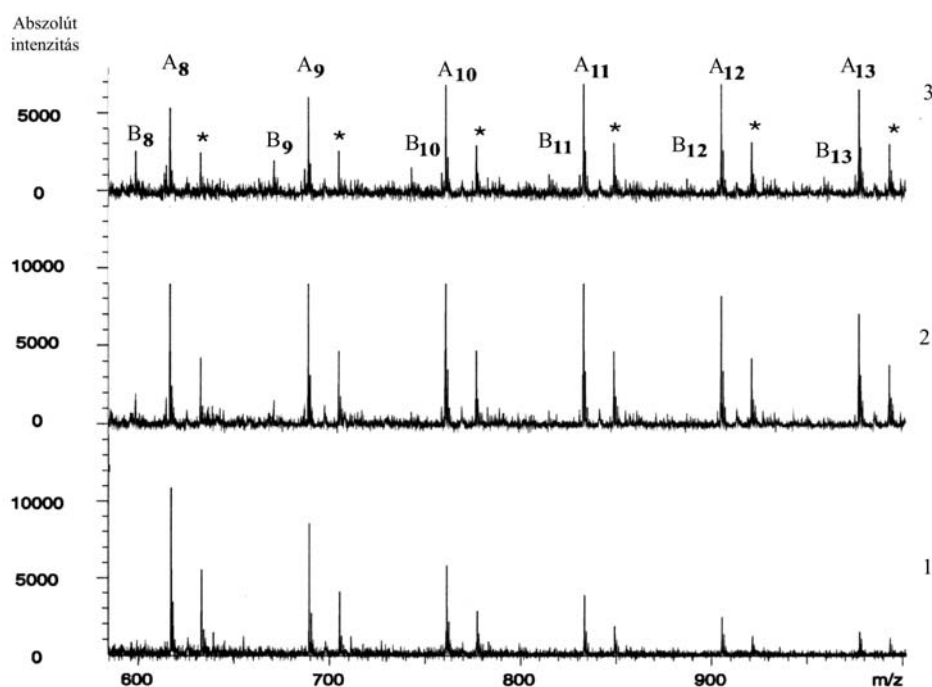
26. ábra

A D,L-tejsav mikrohullámú gerjesztéssel végzett polikondenzációja során kapott termékek MALDI-TOF MS spektruma

(reakcióidő: 10 perc (1), 20 perc (2), 30 perc (3), kiindulási tejsavoldat-mennyiség: 5 g)

A **26. ábrán** egyértelműen megfigyelhető az, hogy a reakcióidő növelésével a képződött oligomerek molekulatömege nő. Továbbá megállapítottuk, hogy 20 perces reakcióidő után a keletkezett oligomerek molekulatömege közel megegyezik a 150 °C-on 24 órás reakcióidővel termikusan előállított oligomerek molekulatömegével. Azaz a reakcióidő a mikrohullámú gerjesztés alkalmazásával nagymértékben csökkenthető, ugyanakkor a kitermelés is hasonló, vagy alig csökkent.

A **27. ábrán** az előző MALDI-TOF MS spektrumot (**26. ábra**) nagyítva adjuk meg, továbbá feltüntetjük az egyes sorozatokat, illetve indexben a polimerizáció fokát.



**27. ábra**

A D,L-tejsav mikrohullámú gerjesztéssel végzett polikondenzációja során kapott termékek nagyított MALDI-TOF MS spektruma

(Reakcióidő: 10 perc (**1**), 20 perc (**2**), 30 perc (**3**), kiindulási tejsavoldat-mennyiség: 5 g,

A: lineáris, B: gyűrűs oligomerek, az indexek a polimerizáció fokát fejezik ki,

\*káliummal kationizált csúcsok)

A **27. ábra** alapján igazolható, hogy a reakcióidő növelésével a gyűrűs oligomerek keletkezése előtérbe kerül, és 20 perces reakcióidőnél képződésük egyértelműen kimutatható.

A 30 perces reakciónál a gyűrűs oligomerek mennyisége már megközelíti a lineáris oligomerek mennyiségét. Az is megfigyelhető, hogy a gyűrűs oligomerek mennyisége csökken a lánc hosszának növekedésével.

Vizsgálataink alapján elmondhatjuk, hogy a politejsav előállítására kidolgoztunk egy gyors, a szakirodalomban eddig nem alkalmazott módszert, melynek során mikrohullámú aktiválással váltottuk fel a termikus eljárást. A termikusan és a mikrohullámmal előállított polimereket MALDI-TOF MS technikával vizsgáltuk és összehasonlítottuk a két eltérő módszerrel kapott termékeket.

Megállapítottuk, hogy a mikrohullámú technikával hatékonyabban és gyorsabban nyerhető kellően nagy molekulatömegű politejsav, még katalizátor alkalmazása nélkül is<sup>60,62</sup>.

### **3.3. A politejsav reakciója diizocianátokkal, a reakciók vizsgálata**

#### **3.3.1. A politejsav reakciója diizocianátokkal**

A Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszékén az elmúlt évtizedben már állítottak elő politejsavat, kezdetben ROP-vel, majd néhány esetben polikondenzációs úton.

A politejsav, biológiai lebonthatósága miatt rendkívüli jelentőséggel bír és a belőle szintetizált anyagok hasonló tulajdonságokat mutatnak.

Célunk politejsav alapú, lineáris láncú polimerek előállítása volt, melyeknek várhatóan kedvezőek a mechanikai és ökológiai tulajdonságaik. Laboratóriumunkban a polikondenzációval szintetizált politejsavat diizocianátokkal, mint láncösszekötők segítségével alakítottuk tovább, hogy kedvező tulajdonságú anyagokat állítsunk elő. Ugyanis a diizocianátok rendkívül reakcióképes vegyületek, reagálnak minden aktív hidrogént tartalmazó vegyülettel, így a hidroxil- és karboxilcsoportokat tartalmazó politejsavval is. A keletkező uretán típusú vegyületek jelentősége környezetvédelmi szempontból egyre fokozódik, hiszen nemcsak a politejsav, de maga az uretánkötés is biodegradábilis (lásd 2.5. fejezet). Diizocianátként elsősorban MDI-t és TDI-t alkalmaztunk.

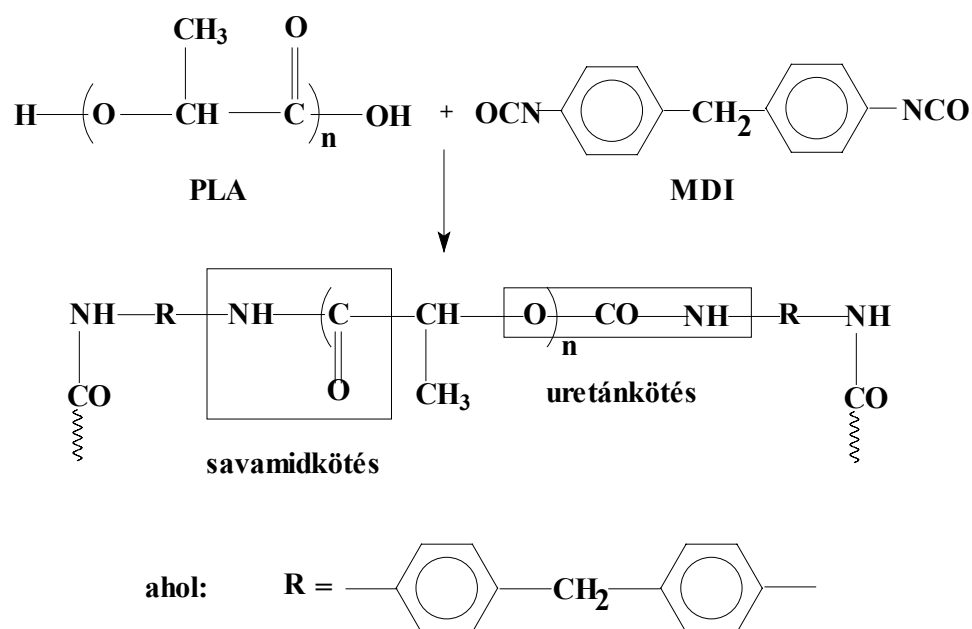
Az irodalmi leírásokban nem találtunk könnyen kivitelezhető eljárást szabályozott szerkezetű, hasonló polimerek előállítására a fenti diizocianátok alkalmazásával<sup>46-53</sup>, így az irodalmi eredményeket alapul véve új eljárás kidolgozását terveztük.

Részletesen vizsgáltuk a reakció körülményeinek hatását a kapott polimerek molekulatömegére, molekulatömeg-eloszlására és tulajdonságaira.

A termékek szerkezetét IR, NMR segítségével azonosítottuk, valamint átlagos molekulatömegüket és molekulatömeg-eloszlásukat SEC-kel határoztuk meg.

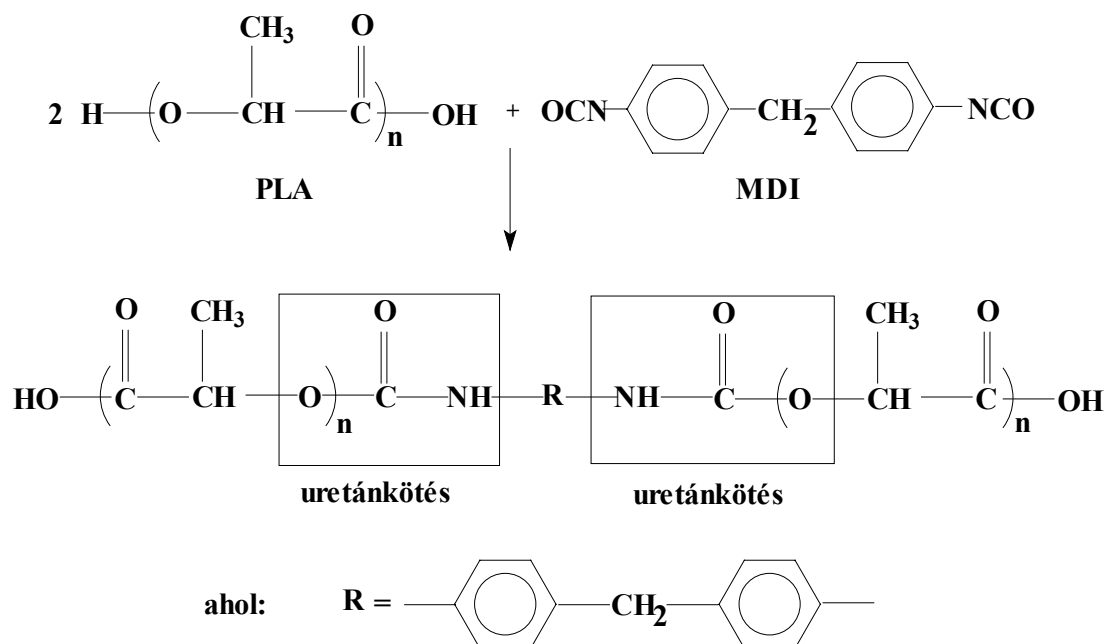
A politejsav és a diizocianátok reakciójában elvileg lineáris láncú polimerek keletkeznek uretán- és savamidkötések kialakulása közben.

A politejsav és az MDI reakcióját a **28. ábrán** szemléltetjük, ahol a kialakuló kötések bekereteztük. Ismert, hogy az diizocianát gyorsabban reagál a hidroxilcsoporttal, mint a karboxilcsoporttal<sup>48-49</sup>, így a **29. ábrának** megfelelő kapcsolódás is előfordulhat. Mivel az uretánkötések kialakulásának nagyobb a valószínűsége, a savamidkötés ki sem alakul, és kis átlagos molekulatömegű oligomer keletkezik.



**28. ábra**

A politejsav reakciója MDI-vel



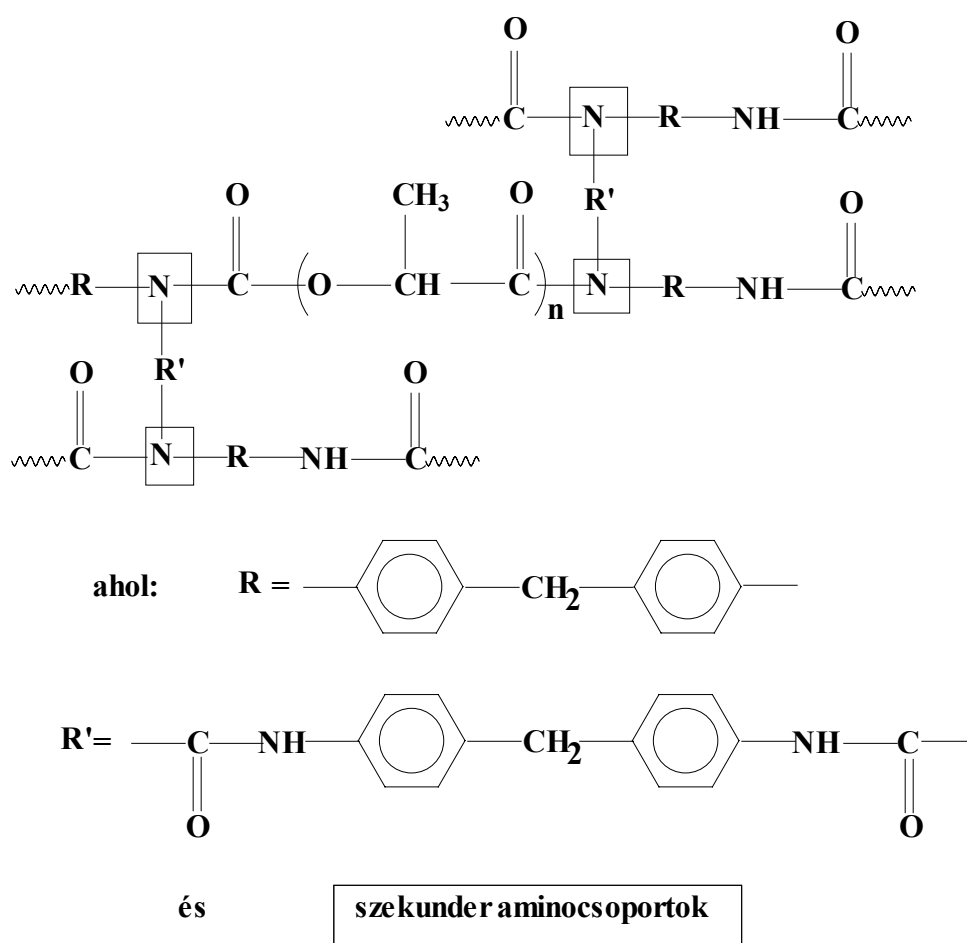
29. ábra

Az MDI és a politejsav hidroxilcsoportjának reakciójában képződött polimerek lehetséges szerkezete

További gondot jelenthet, hogy a diizocianát feleslege képes reagálni a kialakult láncban lévő aktív hidrogénekkal (szekunder-aminocsoportok). Ha ezen elágazások révén hasonló lineáris egységek kapcsolódása következik be, keresztkötéseket tartalmazó térhálós polimer jön létre. A térhálós polimer lehetséges szerkezetét MDI alkalmazása esetén a **30. ábrán** szemléltetjük.

A térhálós polimer előállítása nem volt célunk, mert ez rontja a termoplasztikus tulajdonságokat, legfeljebb ritka térháló engedhető meg, amikor elasztikus tulajdonságú anyag keletkezik. Hasonló reakciók játszódhatnak le TDI alkalmazása esetén is.

Tehát nagyon fontos, hogy a reakciókörülményeket úgy válasszuk meg, hogy a fenti mellékreakciók elkerülhetők legyenek. Ezért lényeges a reakció optimális körülményeinek vizsgálata és ismerete.



30. ábra

A térhálós termék lehetséges szerkezete MDI alkalmazása esetén

### 3.3.2. A reakció optimalizálása és a termékek szerkezetvizsgálata

#### *A reakció körülményeinek optimalizálása:*

A polimerképzési reakció optimalizálása érdekében a következő paraméterek hatását vizsgáltuk: reakcióidő (**a**), hőmérséklet (**b**), katalizátor (**c**), diizocianát feleslege (**d**).

Kezdetben oldószer nélküli reakciókat végeztünk, de ezek nem vezettek eredményre, ezért a megfelelő hőmérséklet elérése végett és oldékonysági okokból aromás oldószereket használtunk. A legmegfelelőbbnek a toluol bizonyult. Végeztünk kísérleteket xilolban is, de ezek a kívánt eredményt nem adták.

A toluol azért is előnyös volt, mert ebben a termék a legtöbb esetben kicsapódott és azt egyszerű szűréssel el tudtuk választani. Fontos szempont volt az oldószer vízmentességének biztosítása is a reakciót zavaró mellékreakciók elkerülése érdekében. A toluolt fémnátriumon tároltuk.

a) A reakció idejének hatása

A kapott polimerek molekulatömegét és tulajdonságait a reakcióidő egyértelműen befolyásolja, melyet a **7. táblázatban** mutatunk be.

**7. táblázat**

A reakcióidő hatása a PLA-MDI és a PLA-TDI reakciókra

(Hőmérséklet: 110 °C, oldószer: toluol, katalizátor: ón-oktoát; MDI:  $M_{n, PLA} = 600$  g/mol, diizocianát feleslege: 2x; TDI:  $M_{n, PLA} = 550$  g/mol, diizocianát feleslege: 3x)

| Diizocianát | Reakcióidő<br>(óra) | Kitermelés (%)<br>[Oldhatatlan hányad] | $M_n$<br>(g/mol)                 | Poldiszperzítás<br>( $M_w/M_n$ ) |
|-------------|---------------------|----------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| MDI         | 2                   | 76 [0]                                 | 8000                             | 1.53                             |
|             | 3                   | 81 [0]                                 | 9300                             | 1.48                             |
|             | 4*                  | 73 [18]                                | 12800                            | 1.55                             |
|             | 5*                  | 80 [25]                                | 11600                            | 1.44                             |
|             | 7*                  | 84 [37]                                | 10100                            | 1.39                             |
|             | 12                  | -                                      | Oldhatatlan, térhálós<br>polimer | -                                |
| TDI         | 3                   | 70 [0]                                 | 12100                            | 1.21                             |
|             | 4                   | 64 [0]                                 | 10800                            | 1.23                             |
|             | 6                   | 76 [0]                                 | 19100                            | 1.18                             |
|             | 8*                  | 95 [34]                                | 15000                            | 1.22                             |
|             | 10*                 | 85 [36]                                | 11700                            | 1.17                             |
|             | 14*                 | 86 [45]                                | 11800                            | 1.27                             |

\* a minták csak részben oldódnak N,N-dimetil-formamidban

Fontos megjegyeznünk, hogy az előállított termékek közül néhány csak részben oldódik N,N-dimetil-formamidban (DMF), mely oldószerben a SEC-vizsgálatok történtek. Ezek a térhálós szerkezetű polimerreszeket tartalmazó termékek, míg a csak lineáris szerkezetű polimerekből álló termékek tökéletes oldhatóságot mutattak.

A dinamikus fényszórásos vizsgálatok (DLS) alapján, melyek oldószere szintén a DMF volt, megállapítottuk, hogy a lineáris polimerek esetén a részecskék mérete 4 nm-nél kisebb. A minták oldhatalan részének hozamát (**kitermelés<sub>oldhatalan</sub>**) a (7) egyenlet szerint számoltuk, ahol **m<sub>oldhatalan</sub>** az oldhatatlan rész tömege, **m<sub>elméleti</sub>** pedig a minták elméleti tömege (a reaktánsok tömegének összege) és ezek értékeit a táblázatokban fel is tüntettük.

$$\mathbf{kitermelés_{oldhatalan}} = \mathbf{m_{oldhatalan}} / \mathbf{m_{elméleti}} \quad (7)$$

A **7. táblázat** adatai alapján megállapítottuk, hogy a reakció idejének növelésével a polimer molekulatömege növekedett, de túl hosszú reakcióidő után a molekulatömeget nem tudtuk meghatározni, mert oldhatalan, kemény térhálós anyagot kaptunk termékként. Ennek megfelelően a reakció idejét a további kísérletekben MDI esetén 3-5, TDI esetén pedig 6-8 órára terveztük, ugyanis ekkor kaptuk a legnagyobb molekulatömegű és DMF-ben könnyen oldódó lineáris poliuretánt. Megjegyezzük, hogy a polidiszperzitás értékek a TDI esetén lényegesen kisebbek, azaz TDI alkalmazásával homogénebb polimerek keletkeznek.

#### *b) A hőmérséklet befolyásoló hatása*

A reakció idejének figyelembevételével meg kellett határoznunk az optimális hőmérsékletet is. Ennek érdekében a többi paramétert nem változtattuk. Eredményeinket a **8. táblázatban** mutatjuk be. A 110 °C-nál magasabb hőmérsékletet oldószer nélküli hevítésekkel biztosítottuk.

Megállapítottuk, hogy a hőmérséklet is jelentősen befolyásolja a lineáris termék molekulatömegét és kísérleteink alapján az optimális hőmérséklet mindkét diizocianát alkalmazása esetén 110 °C, azaz a toluol forráspontja. Magasabb hőmérsékleten a térhálós rész aránya megnő.

## 8. táblázat

A hőmérséklet hatása a PLA-MDI és a PLA-TDI reakciókra

(Oldószer: toluol, katalizátor: ón-oktoát; MDI:  $M_{n, PLA} = 600$  g/mol, diizocianát feleslege: 2x, reakcióidő: 3 óra;  
TDI:  $M_{n, PLA} = 550$  g/mol, diizocianát feleslege: 3x, reakcióidő: 6 óra.)

| Diizo-<br>cianát | Hőmérséklet<br>(°C) | Kitermelés (%)<br>[Oldhatatlan hányad] | $\bar{M}_n$<br>(g/mol)           | Poldiszperzitás<br>( $M_w/M_n$ ) |
|------------------|---------------------|----------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| MDI              | 90                  | 58 [0]                                 | 1000                             | 1.28                             |
|                  | 110                 | 81 [0]                                 | 9300                             | 1.29                             |
|                  | 130*                | 71 [12]                                | 8400                             | 1.31                             |
|                  | 145*                | 78 [28]                                | 7900                             | 1.27                             |
|                  | 160                 | -                                      | Oldhatatlan,<br>térhálós polimer | -                                |
| TDI              | 90                  | 77 [0]                                 | 12000                            | 1.19                             |
|                  | 110                 | 76 [0]                                 | 19100                            | 1.18                             |
|                  | 130*                | 81 [14]                                | 14300                            | 1.21                             |
|                  | 160*                | 57 [26]                                | 3900                             | 1.05                             |

\* oldószer nélküli, összehevítéses reakciók

### c) A katalizátor befolyásoló hatása

Ahhoz, hogy a reakció kellő sebességgel játszódjon le, szükség volt katalizátor alkalmazására is. Többféle katalizátort próbáltunk ki. Az ezekkel elért eredményeket a **9. táblázatban** mutatjuk be. A legmegfelelőbb katalizátornak egyértelműen az ón-oktoát bizonyult, mert bár az így kapott lineáris poliuretán polidiszperzitása nem a legjobb, de molekulatömege a többiekéhez képest kiemelkedően magasabb.

Katalizátorként az uretánkémiában előnyösen alkalmaznak szerves fémvegyületeket<sup>49</sup>. A katalitikus hatás lényege, hogy az ón-oktoát komplex vegyületet képez az izocianát elektronhiányos szénatomjával, illetve a poliol hidroxilcsoportjaival és az így létrejövő komplex köztitermék befolyásolja az uretánképző poliaddíciós reakciót.

## 9. táblázat

A katalizátor hatása a PLA-MDI és a PLA-TDI reakciókra

(Hőmérséklet: 110 °C, oldószer: toluol; MDI:  $M_{n, PLA} = 600$  g/mol, diizocianát feleslege: 2x, reakcióidő: 3 óra;TDI:  $M_{n, PLA} = 550$  g/mol, diizocianát feleslege: 3x, reakcióidő: 6 óra.)

| Diizocianát | Katalizátor              | Kitermelés<br>(%) | $\bar{M}_n$<br>(g/mol) | Poldiszperzítás<br>( $M_w/M_n$ ) |
|-------------|--------------------------|-------------------|------------------------|----------------------------------|
| MDI         | ón-oktoát                | 83                | 23500                  | 1.29                             |
|             | dibutil-ón-dilaurát      | 60                | 7500                   | 1.15                             |
|             | N,N-diizopropil-etilamin | 58                | 7000                   | 1.33                             |
|             | N,N-dimetil-etanolamin   | 45                | 1000                   | 1.24                             |
| TDI         | ón-oktoát                | 76                | 19100                  | 1.18                             |
|             | dibutil-ón-dilaurát      | 52                | 8100                   | 1.17                             |
|             | N,N-diizopropil-etilamin | 40                | 9900                   | 1.48                             |
|             | N,N-dimetil-etanolamin   | 41                | 4600                   | 1.14                             |

## d) A diizocianát feleslegének befolyásoló hatása

A kapott polimerek molekulatömegét az alkalmazott diizocianát feleslege is egyértelműen befolyásolja, melyet a **10. táblázatban** szemléltetünk. A diizocianát feleslegének változtatásával a molekulatömeg maximumgörbe szerint változik. Így mind MDI és mind TDI alkalmazásakor a háromszoros felesleg használata optimális, ugyanis e fölött már térhálósodás van (**30. ábra**).

### 10. táblázat

A diizocianát feleslegének hatása a PLA-MDI és a PLA-TDI reakciókra

(Hőmérséklet: 110 °C, oldószer: toluol, katalizátor: ón-oktoát; MDI:  $M_{n, PLA} = 600$  g/mol, reakcióidő: 3 óra; TDI:  $M_{n, PLA} = 550$  g/mol, reakcióidő: 6 óra)

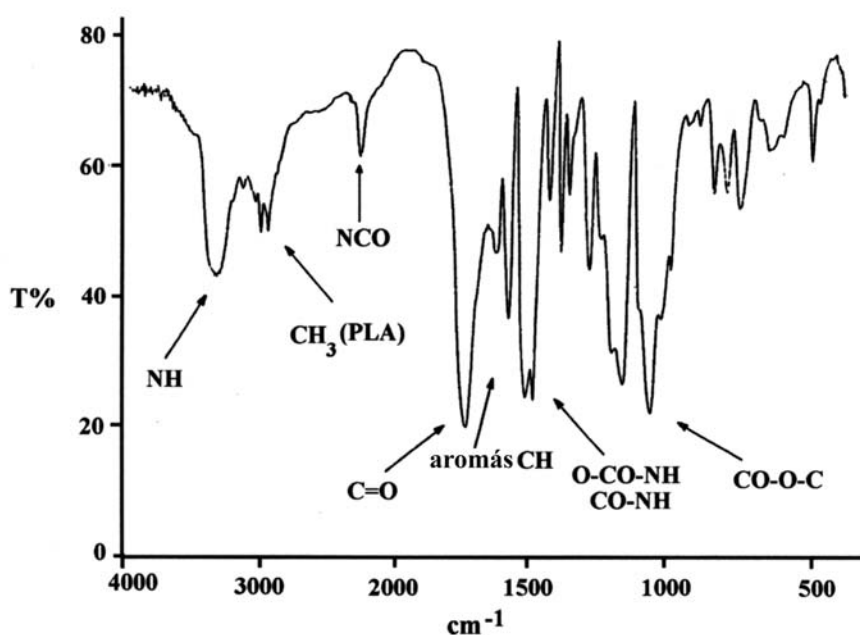
| Diizocianát | Diizocianát<br>feleslege | Kitermelés<br>(%)<br>[Oldhatatlan hányad] | $\bar{M}_n$<br>(g/mol) | Poldiszperzitás<br>( $M_w/M_n$ ) |
|-------------|--------------------------|-------------------------------------------|------------------------|----------------------------------|
| MDI         | 2                        | 81 [0]                                    | 9300                   | 1.44                             |
|             | 3                        | 84 [0]                                    | 29700                  | 1.31                             |
|             | 5*                       | 58 [22]                                   | 8600                   | 1.43                             |
| TDI         | 2                        | 55 [0]                                    | 1000                   | 1.12                             |
|             | 3                        | 76 [0]                                    | 19100                  | 1.18                             |
|             | 5*                       | 60 [26]                                   | 12600                  | 1.18                             |

\* a minták csak részben oldódnak N,N-dimetil-formamidban

#### A reakció termékeinek szerkezetvizsgálata és molekulatömegük meghatározása:

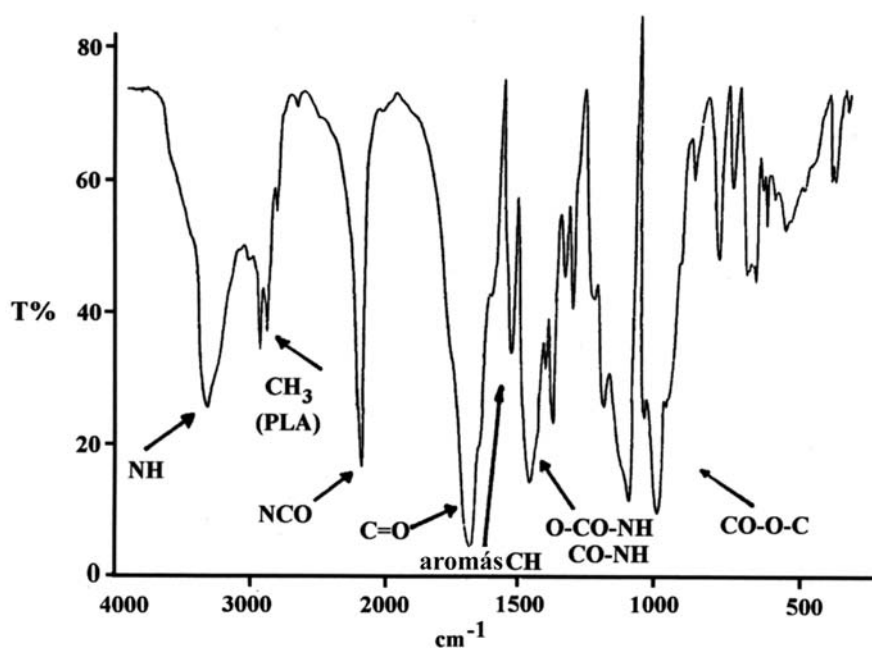
Az általunk előállított polimerek szerkezetét IR és NMR spektroszkópiával azonosítottuk.

A **31. és 32. ábrán** a PLA-MDI illetve a PLA-TDI reakciók termékeinek IR spektrumait mutatjuk be. A jellemző kötések igazoló sávokat az ábrán megjelöltük.



31. ábra

PLA-MDI reakció termékeinek IR spektruma



32. ábra

PLA-TDI reakció termékeinek IR spektruma

A spektrumok igazolják a PLA-MDI, illetve a PLA-TDI láncok kialakulását, továbbá azt, hogy a kapott uretánoknak aktív izocianát végcsoportjaik vannak, melyek a további kísérleteinkben fontos szerepet játszottak. Erről a következő alfejezetben részletesen szólnunk.

A termékek szerkezetének azonosítása céljából <sup>1</sup>H-NMR vizsgálatokat is végeztünk, hogy a jellemző kötéseknek protonjainak kémiai eltolódása alapján igazoljuk a polimerek szerkezetét. A spektrumok alapján meghatározott kémiai eltolódás-értékeket, valamint a megfelelő multiplicitásokat a **11.** és a **12. táblázatokban** foglaljuk össze. A táblázatokhoz egy-egy szerkezeti képletet is mellékelünk, melyeken a jellemző protonokat számokkal jelöltük meg.

Megállapítottuk, hogy a jellemző kötések megléte igazolható, azaz lineáris szerkezetű politejsav alapú poliuretánokat állítottunk elő MDI és TDI alkalmazásával.

### 11. táblázat

A PLA-MDI reakció termékeinek  $^1\text{H}$ -NMR spektruma alapján kapott kémiai eltolódás értékek és multiplicitások

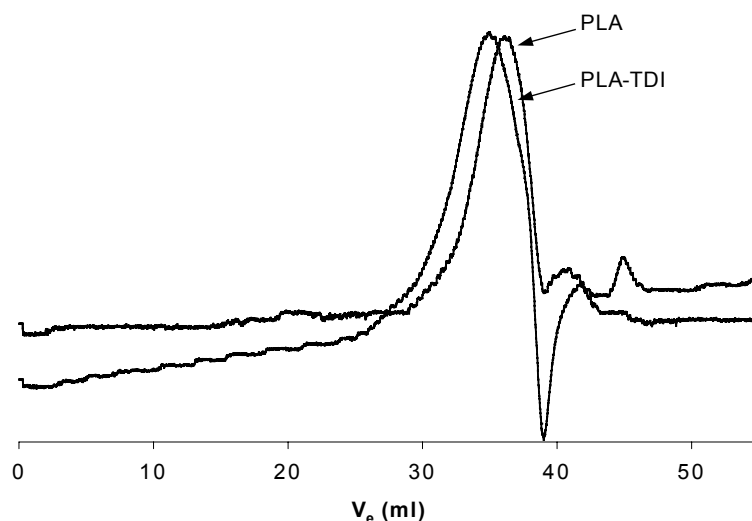
| PLA-MDI           |          |                |               |
|-------------------|----------|----------------|---------------|
|                   |          |                |               |
|                   | Protonok | $\delta$ (ppm) | Multiplicitás |
| $^1\text{H}$ -NMR | 1        | 1,3-1,5        | d             |
|                   | 2        | 5,0-5,3        | q             |
|                   | 3        | 5,3-5,5        | q             |
|                   | 4        | 1,5-1,6        | d             |
|                   | 5        | 8,45-8,65      | s             |
|                   | 6        | 7,0-7,4        | m             |
|                   | 7        | 3,6-4,1        | s             |
|                   | 8        | 9,8-10,2       | s             |

### 12. táblázat

A PLA-TDI reakció termékeinek  $^1\text{H}$ -NMR spektruma alapján kapott kémiai eltolódás értékek és multiplicitások

| PLA-TDI           |          |                |               |
|-------------------|----------|----------------|---------------|
|                   |          |                |               |
|                   | Protonok | $\delta$ (ppm) | Multiplicitás |
| $^1\text{H}$ -NMR | 1        | 1,4-1,6        | d             |
|                   | 2        | 5,0-5,3        | q             |
|                   | 3        | 5,3-5,5        | q             |
|                   | 4        | 1,6-1,7        | d             |
|                   | 5        | 6,9-7,7        | m             |
|                   | 6        | 1,95-2,4       | m             |
|                   | 7        | 7,9-8,5        | s             |
|                   | 8        | 9,9-10,2       | s             |

A reakció termékeinek átlagos molekulatömegét és molekulatömeg-eloszlását SEC-kel határoztuk meg. Standardként polisztirolt használtunk, oldószerként pedig DMF-et. Egy jellemző kromatogramot a **33. ábrán** mutatunk be.



**33. ábra**

A PLA és a PLA-TDI reakció termékeinek SEC-kromatogramja  
( $V_e$ = elúciós térfogat)

A retenciós időbeli eltolódások egyértelműen igazolják a molekulatömeg növekedését. A **33. ábrán** összehasonlításképpen a kiindulási politejsav molekulatömeg-eloszlását is feltüntettük.

Kísérleteink alapján megállapítottuk, hogy a reakcióparaméterek jelentősen befolyásolják a kapott termék tulajdonságait.

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

Megállapítottuk, hogy a fenti anyagok a várttól eltérően nem mutatnak elasztikus tulajdonságokat, de aktív izocianát-csoportjuk van, melyeket elsősorban a reakció során alkalmazott diizocianát-felesleg határoz meg, és ez lehetővé teszi további kémiai reakciók kivitelezését, s így a polimerlánc növelését, illetve tulajdonságainak változtatását<sup>63,64</sup>.

### **3.4. Politejsav–toluilén-diizocianát–polietilén-/polipropilén-glikol multiblokk-kopolimerek szintézise és vizsgálata**

#### **3.4.1. A kopolimerek szintézise és a termékek szerkezetvizsgálata**

##### ***A kopolimerek szintézise:***

Az előző fejezetben leírt módon előállított, a politejsav és diizocianát reakciójában nyert polimerek végcsoportja a szerkezetvizsgálat alapján izocianát. Így kísérleteink folytatásaként kémiai reakciókban alakítottuk tovább a kapott termékeket, hogy lágyabb, könnyebben kezelhető és széles körben alkalmazható anyagokat állítsunk elő. Elsősorban a termoplaszticitás hiánya jelentett gondot.

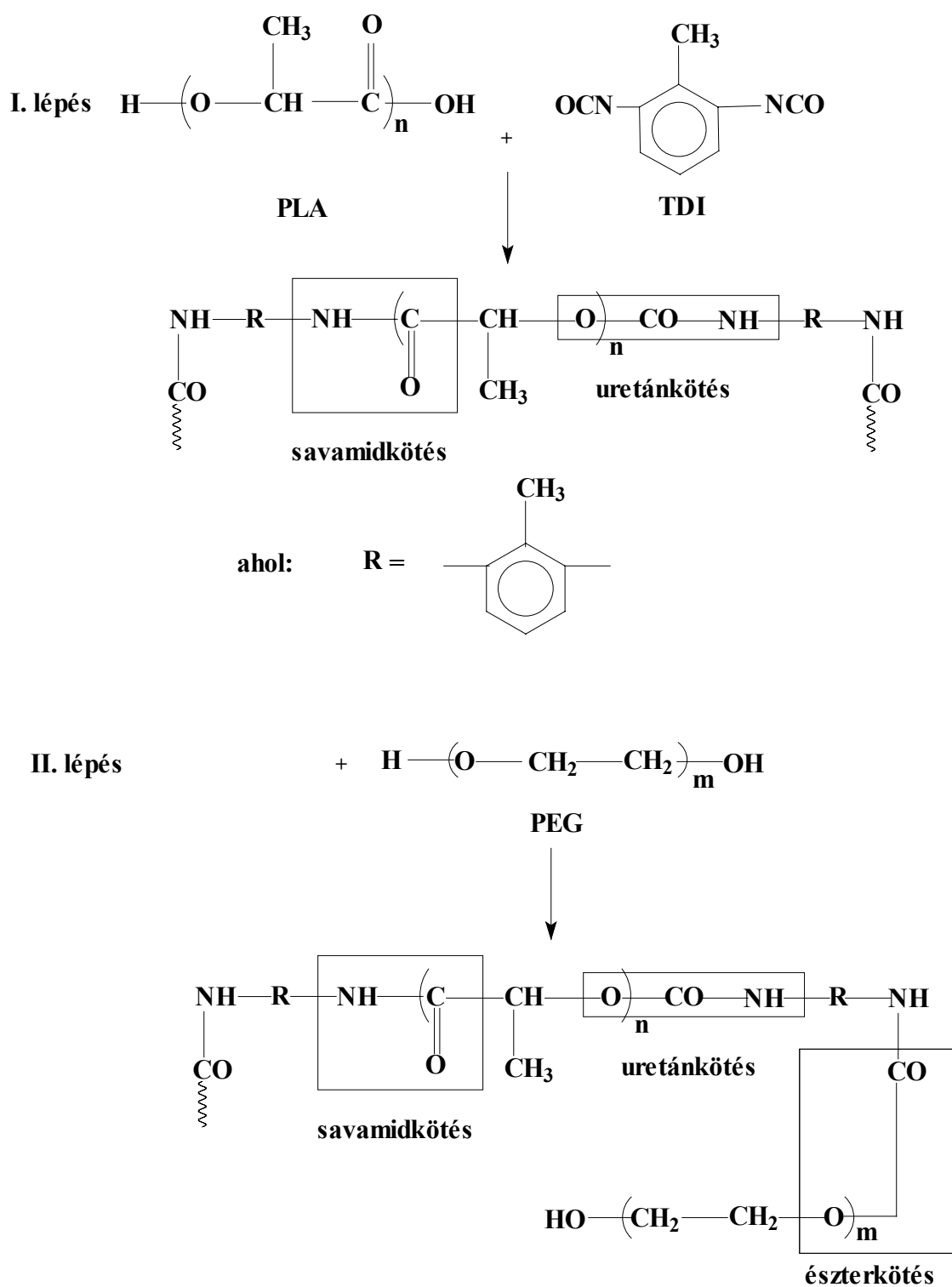
A láncnövelésre és egyben lágyításra is polietilén- illetve polipropilén-glikolokat (PEG és PPG) használtunk, melyek széles molekulatömeg-tartományban (400-8000 g/mol) álltak rendelkezésünkre.

TDI alkalmazása esetén a reakció egyenlete a **34. ábra** szerint írható fel. Az MDI alkalmazásával nyert polimerek elastikus tulajdonságai a várttól eltértek, azok kemény, merev, illetve egyes esetekben ragacsos, nem egységes anyagok voltak, így reakcióinkban elsősorban TDI-t alkalmaztunk diizocianátként.

A reakciók kivitelezésekor első lépésben a kiindulási politejsavat az előző fejezetben meghatározott optimális körülmények között katalizátor jelenlétében TDI-vel reagáltattuk, majd különböző molarányban poliolt (PEG, PPG) adtunk a reakcióelegyhez. Így folytattuk a reakciót ugyanazon a hőfokon, adott ideig, további katalizátor hozzáadása nélkül.

A kapott multiblokk-kopolimerek fóliaszerű, elastikus anyagok, melyek tulajdonságait és előállításuk körülményeinek optimalizálását a következő alfejezetben (3.4.2.) részletesen tárgyaljuk.

Az előállított multiblokk-kopolimerek potenciálisan biodegradábilisak, a szakirodalom alapján a természetben lassú folyamatok során gombák és baktériumok segítségével várhatóan lebomlanak<sup>51-52,54</sup>.

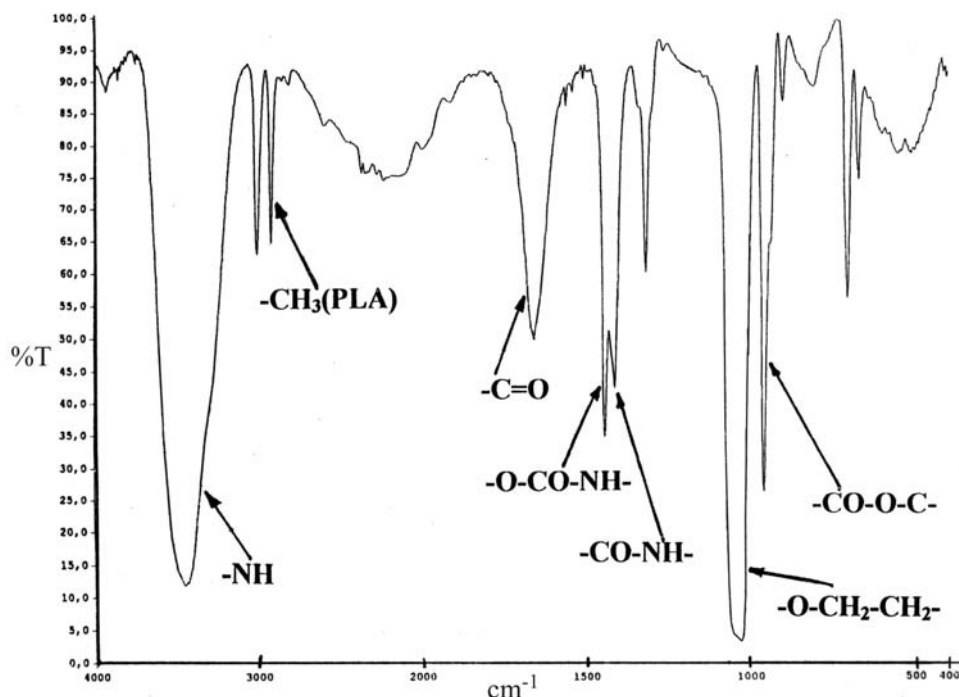


### 34. ábra

### A PLA-TDI-PEG multiblokk-kopolimer előállításának reakcióegyenlete

### A kopolimerek szerkezetvizsgálata:

A termékek szerkezetét IR segítségével azonosítottuk. A PLA-TDI-PEG multiblokk-kopolimer IR spektrumát a **35. ábrán** szemléltetjük.

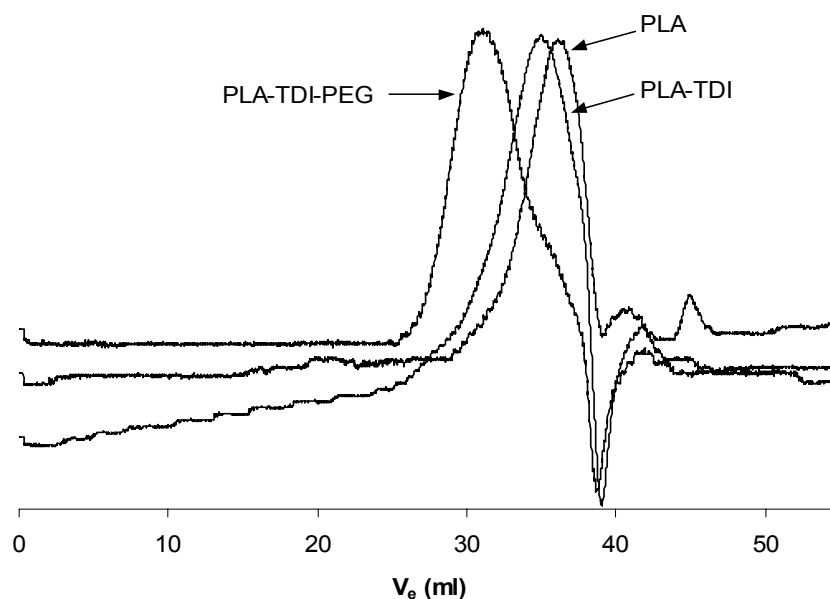


**35. ábra**

PLA-TDI-PEG multiblokk-kopolimer IR-spektruma

A spektrumon a jellemző kötések igazoló sávokat megjelöltük. Megfigyelhetjük, hogy az izocianát végcsoport jelenlére utaló sáv eltűnt, illetve megjelent a PEG beépülését igazoló sáv, azaz a reakció egyértelműen végbement.

Meghatároztuk a multiblokk-kopolimerek átlagos molekulatömegét és molekulatömeg-eloszlását (SEC). A **36. ábrán** a PLA-TDI-PEG multiblokk-kopolimer SEC-kromatogramját mutatjuk be, melyen egyidejűleg a kiindulási PLA, illetve a PLA-TDI polimer molekulatömeg-eloszlását is feltüntettük. A kromatogramon a retenció időbeli eltolódások igazolják a molekulatömeg növekedését, azaz a reakció lejátszódott, melynek eredményeképpen homogén eloszlású multiblokk-kopolimer keletkezett<sup>64</sup>. A számszerinti átlagos molekulatömeg: 40000-60000 g/mol.

**36. ábra**

A PLA-TDI-PEG multiblokk-kopolimer SEC-kromatogramja

(V<sub>e</sub>=elúciós térfogat)

### 3.4.2. A kopolimerek mechanikai tulajdonságainak vizsgálata

A multiblokk-kopolimerekből készített fóliák mechanikai tulajdonságait is megvizsgáltuk, amin elsősorban a húzási jellemzők meghatározását és a keménységmérést értjük. Megállapítottuk, hogy a reakció körülményeinek változtatásával a kapott anyagok mechanikai tulajdonságai széles tartományban változtathatók. Így elsődleges célunk volt azon optimális reakciókörülmények meghatározása, melyek betartása mellett kedvező tulajdonságú anyagok állíthatók elő. A továbbiakban a paramétereknek a termékek mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatását mutatjuk be. Ez utóbbiak meghatározására szabványos vizsgálatokat végeztünk. Vizsgálataink alapján a fenti reakcióra a következő paraméterek gyakorolnak hatást:

- a részreakciók ideje
- a diizocianát aránya, feleslege
- a poliols típusa, molekulatömege, aránya
- a politejsav molekulatömege, aránya
- katalizátor alkalmazása
- a reakció végén blokkoló ágens használata

*a) A reakció idejének hatása a keménység értékére és a húzási jellemzőkre*

A kapott fólia tulajdonságait döntően meghatározza, hogy az egyes részreakciókat mennyi ideig végeztük. Az első reakciólépés ideje a korábbi vizsgálatok alapján optimálisan 3-5 óra, a másodiké pedig további 2-3 óra. Ilyen intervallumban változtatva a reakciók idejét a szakítási jellemzők és keménységértékek a **13. táblázat** adatainak megfelelően változtak.

**13.táblázat**

A reakcióidő hatása a keménység értékére és a húzási jellemzőkre

(  $M_{n,PLA}=800$  g/mol;  $M_{n,PEG}=1540$  g/mol; PLA:TDI:PEG=1:6:0,5 (n/n); katalizátor: ön-oktoát ( $1 \times 10^{-4}$  mol);  
láncvég-blokkolás: nincs, ami azt jelenti, hogy a reakció végén a polimert nem kezeltük metil-alkohollal, így  
láncvégi, szabad izocianát csoportok lehetségesek)

| Minta | Idő<br>(óra) | Szakító-<br>szilárdság<br>(MPa) | Szakadási<br>nyúlás<br>(%) | Rugalmassági<br>modulus<br>(MPa) | Shore A<br>keménység |
|-------|--------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------|
| 1.    | 2+2          | 5,7                             | 332                        | 53                               | 92                   |
| 2.    | 3+2          | 15,3                            | 305                        | 197                              | 93                   |
| 3.    | 6+2          | 0,2                             | 84                         | 6                                | 75                   |
| 4.    | 3+1          | 5,0                             | 322                        | 65                               | 90                   |
| 5.    | 3+3          | 7,6                             | 342                        | 75                               | 91                   |

A tapasztalat alapján kellően nagy szakítószilárdságú fólia előállításához 3+2 óra reakcióidő szükséges, ugyanis ebben az esetben a szakítószilárdság értékek egy nagyságrenddel nőnek, s a kapott termék megfelelő rugalmasságú, erős fólia.

Ha az első részreakció idejét növeltük, a szakítószilárdság csökkent, ragadós, nyúlósabb anyag keletkezett. Ha a második részreakció idejét növeltük, akkor pedig a poliol hatására gélesedés indult be, azaz a polimer magába zárta az oldószert és duzzadni kezdett.

*b) A diizocianát feleslegének hatása a keménység értékére és a húzási jellemzőkre*

Kísérleteinkben a diizocianátot feleslegben alkalmaztunk, melyet a **14. táblázatnak** megfelelően változtattunk.

**14.táblázat**

A diizocianát feleslegének hatása a keménység értékére és a húzási jellemzőkre

(<sup>a</sup>A termék ragacsos anyag, ami nem áll össze fóliává.

<sup>b</sup> $M_{n,PLA}=800$  g/mol;  $M_{n,PEG}=1540$  g/mol; PLA:PEG=1:1 (n/n); idő: 3+2 óra; katalizátor: ón-oktoát ( $1 \times 10^{-4}$  mol);  
láncvég-blokkolás: nincs.

<sup>c</sup> $M_{n,PLA}=800$  g/mol;  $M_{n,PPG}=2000$  g/mol; PLA:PPG=1:0.5 (n/n); idő: 3+2 óra; katalizátor: ón-oktoát ( $1 \times 10^{-4}$  mol);  
láncvég-blokkolás: nincs.

<sup>d</sup> $M_{n,PLA}=800$  g/mol;  $M_{n,PPG}=2000$  g/mol; PLA:PPG=1:0.2 (n/n); idő: 3+2 óra; katalizátor: ón-oktoát ( $1 \times 10^{-4}$  mol); láncvég-blokkolás: nincs.)

| Minta           | Diizoci-<br>anát<br>felesleg | Szakító-<br>szilárdság<br>(MPa) | Szakadási<br>nyúlás<br>(%) | Rugalmassági<br>modulus<br>(MPa) | Shore<br>A<br>keménység |
|-----------------|------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| 1. <sup>a</sup> | 2                            | -                               | -                          | -                                | -                       |
| 2. <sup>b</sup> | 3                            | 1,3                             | 678                        | 1                                | 85                      |
| 3. <sup>c</sup> | 6                            | 15,3                            | 305                        | 197                              | 93                      |
| 4. <sup>d</sup> | 2                            | 0,5                             | 289                        | 1                                | 78                      |
| 5. <sup>d</sup> | 6                            | 16                              | 288                        | 227                              | 96                      |

Látható, hogy a diizocianát feleslegének növelésével a szakítószilárdság nő, tehát a diizocianát, mint kemény szegmens, merevítő hatású, így a kapott termék sokkal masszívabb, nagy szilárdságú fólia. A szakítószilárdság hatszoros feleslegnél kimagasló értékű, különösen, ha a polioli polipropilén-glikol. Ez a felesleg szükséges az első reakciótermék végcsoportjának biztosítására, s ahhoz, hogy a polioli kémiaiilag épülhessen be a láncba. Az ennél nagyobb diizocianát-felesleg törekennyé teszi a kopolimert.

*c) A polioli típusának, molekulatömegének és arányának hatása a keménység értékére és a húzási jellemzőkre*

Fontos szerepe van az alkalmazott polioli típusának, molekulatömegének, és annak, hogy ezeket milyen arányban alkalmaztuk a reakcióinkban. Eredményeinket a **15. táblázatban** megadott értékekkel mutatjuk be.

### 15.táblázat

A polioli típusának, molekulatömegének és arányának hatása a keménység értékére és a húzási jellemzőkre

( $M_{n,PLA}$ =800 g/mol; katalizátor: ón-oktoát ( $1 \times 10^{-4}$  mol); láncvég-blokkolás: nincs.

<sup>a</sup>PLA:TDI=1:2 (n/n), ha a polioli PEG; idő: 3+3 óra; <sup>b</sup>PLA:TDI=1:6 (n/n), ha a polioli PEG; Idő: 3+3 óra

<sup>c</sup>PLA:TDI=1:6 (n/n), ha a polioli PPG; idő: 3+2 óra)

| Minta            | A polioli típusa | $M_{polioli}$ (g/mol) | Polioli/politejsav arány (n/n) | Szakító-szilárdság (MPa) | Szakadási nyúlás (%) | Rugalmassági modulus (MPa) | Shore A keménység |
|------------------|------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------------|-------------------|
| 1. <sup>a</sup>  | PEG              | 400                   | 1                              | 1,4                      | 348                  | 8                          | 83                |
| 2. <sup>a</sup>  | PEG              | 1540                  | 0,5                            | 2,2                      | 648                  | 5                          | 85                |
| 3. <sup>b</sup>  | PEG              | 1540                  | 0,5                            | 15,3                     | 305                  | 197                        | 93                |
| 4. <sup>a</sup>  | PEG              | 4000                  | 0,25                           | 2,8                      | 791                  | 6                          | 86                |
| 5. <sup>a</sup>  | PEG              | 6000                  | 0,2                            | 3,2                      | 509                  | 23                         | 88                |
| 6. <sup>c</sup>  | PPG              | 400                   | 2                              | 13,4                     | 211                  | 140                        | 94                |
| 7. <sup>c</sup>  | PPG              | 2000                  | 0,5                            | 16,0                     | 288                  | 227                        | 95                |
| 8. <sup>c</sup>  | PPG              | 4000                  | 0,25                           | 12,9                     | 114                  | 513                        | 95                |
| 9. <sup>c</sup>  | PPG              | 6000                  | 0,2                            | 12,3                     | 171                  | 326                        | 96                |
| 10. <sup>c</sup> | PPG              | 8000                  | 0,15                           | 10,6                     | 174                  | 243                        | 96                |

A PEG és PPG polioloikat vizsgálva a szakítóértékek nagyságrendileg különböznek. A PPG alkalmazásával a szakítószilárdság általában egy nagyságrenddel nő. A PPG használatával, illetve az izocianát feleslegének növelésével a keménység is nő, a szakadási nyúlás viszont kisebb, a fólia merevebb.

Mint láthatjuk, a polioli molekulatömege is jelentősen befolyásolja a kapott húzási és keménységi jellemzőket. A polioli molekulatömegének növekedésével a szakítószilárdság nő, ami a PEG esetén egyértelműen látszik, viszont PPG esetén a növekedés megállapításához figyelembe kell vennünk, hogy itt már csökkenteni kellett az arányokon is hogy nagyobb molekulatömegű polioli alkalmazásakor a gélesedést elkerüljük.

A táblázatban foglalt eredményekből az is kitűnik, hogy a poliol aránya fontos szerepet játszik a kapott termék mechanikai tulajdonságaiban. A PEG alkalmazásakor, ha adott molekulatömeg esetén növeltük, vagy csökkentettük a poliol mennyiségét, túl ragacsos, vagy a másik határesetben túl törékeny anyagokat kaptunk. A poliol molekulatömegének befolyásoló hatását figyelembe véve célunk az volt, hogy megtaláljuk azt az arányt az adott molekulatömegű poliolra, mely alkalmazásával kellően rugalmas, és jó mechanikai tulajdonságú fóliát állíthatunk elő (**15. táblázat**, 3. és 7. minta).

*d) A politejsav molekulatömegének és arányának hatása a keménység értékére és a húzási jellemzőkre*

A kiindulási PLA is jelentősen befolyásolja a kapott termék tulajdonságait. Ugyanis a politejsav kemény szegmensként szerepel a polimerláncban, és mennyiségének növelésével a fólia egyre törékenyebbé válik.

A PLA molekulatömegének az általunk vizsgált tartományban (400-1500 g/mol) nincs hatása a húzási jellemzőkre, de a mennyiségének igen.

Megállapítottuk, hogy kétszeres PLA feleslegnél a termék már rendkívül törékeny, tehát érvényesül a merevítő hatás, amihez hozzájárulhat a PEG/PPG arányának hatása is. Optimális arány a PLA ekvivalens mennyiségének alkalmazása.

*e) A katalizátor alkalmazásának hatása a keménység értékére és a húzási jellemzőkre*

A vizsgált reakciókat ön-októát katalizátor segítségével, illetve katalizátor nélkül végeztük, hogy katalizáló hatását tanulmányozni tudjuk. Az alapreakciónál korábban már megállapítottuk, hogy többféle katalizátor közül ez a legmegfelelőbb<sup>63,64</sup>.

Megállapítottuk, hogy az első részreakciót katalizátorral célszerű végezni, mert anélkül nyúlós, kezelhetetlen anyag keletkezik. A második reakciónál a katalizátor további használatát kerülni kell, mert az törékenyvé teszi a termékeket.

*f) A blokkolás alkalmazásának hatása a keménység értékére és a húzási jellemzőkre*

A második részreakció végén blokkolás alkalmazásával is próbálkoztunk, ugyanis a diizocianát felesleg alkalmazásával a termék polimerlánc izocianát végcsoportú, ha a második reakcióban az a poliollal nem reagál el teljesen.

Ebből adódóan a fólia kedvező tulajdonságai, színe és fényállósága változhatnak. A blokkolást metanollal végeztük úgy, hogy a reakció végén  $1\text{ cm}^3$ -t adagoltunk az oldathoz. A beadagolás után szemmel látható polimerkiválást nem tapasztaltunk, tehát valószínűleg csak kevés számú izocianát végcsoport lehet jelen, de stabilizálási szempontból mindenképpen előnyös a blokkolás alkalmazása.

A blokkolás alkalmazásával a szakítószilárdság nem változott számottevően, de a fólia fényállósága javult.

*g) A PLA-TDI-PEG/PPG fóliák szakítási jellemzőinek összehasonlítása standardokkal*

Az összehasonlításhoz olyan standardokat választottunk, melyek az általunk előállított kopolimerhez hasonló tulajdonságúak, tehát préselve fólia vastagságúak, rugalmasak (pl. lágy PVC, kis sűrűségű PE és a poliuretán elasztomer).

A standardoknál az adott típusú műanyag granulátumból lapokat préseltünk, illetve az elasztomer esetében két komponens összekeverésével öntöttünk ki teflonedénybe keverékeket és az eddigiekben alkalmazott szakítóprogram segítségével vizsgáltunk 3-3 próbateetet.

Adott standardból több típust is vizsgáltunk, és a kapott eredményeket a **16. táblázatban** foglaljuk össze.

A kapott szakítási értékekből, elsősorban a szakítószilárdság értékeket összevetve megállapítottuk, hogy az általunk előállított új kopolimerek szakítószilárdsága jobb a vizsgált, hasonló tulajdonságú, fóliaszerű műanyagoknál, a keménység-értékek nagyobbak, a fólia rugalmasabb, de így is nagy szilárdságú.

Nagyon fontos azt is megemlítenünk, hogy az általunk szintetizált kopolimerek biodegradábilisak, ami környezetvédelmi szempontból alapvető fontosságú.

## 16.táblázat

A standard műanyagminták húzási jellemzőinek mérése és összehasonlításuk az általunk előállított kopolimerekkel

(\* Polietilén esetén csak Shore D keménység határozható meg, \*\* saját készítmények, <sup>a</sup> különböző módon adalékolt polivinil-klorid típusok, <sup>b</sup> különböző polietilén típusok, melyek keménységükben, feldolgozhatóságukban és adalékanyagaikban térnek el)

| Minta                                    | Szakító-szilárdság (MPa) | Szakadási nyúlás (%) | Rugalmasági modulus (MPa) | Shore A keménység |
|------------------------------------------|--------------------------|----------------------|---------------------------|-------------------|
| Polivinil-klorid I. <sup>a</sup>         | 10,6                     | 485                  | 5                         | 87                |
| Polivinil-klorid II. <sup>a</sup>        | 8,8                      | 297                  | 9                         | 85                |
| Polivinil-klorid III. <sup>a</sup>       | 5,2                      | 385                  | 4                         | 84                |
| Kissűrűségű polietilén I. <sup>b</sup>   | 8,8                      | 530                  | 132                       | *                 |
| Kissűrűségű polietilén II. <sup>b</sup>  | 8,7                      | 473                  | 149                       | *                 |
| Kissűrűségű polietilén III. <sup>b</sup> | 6,9                      | 408                  | 136                       | *                 |
| PUR elasztomer                           | 0,8                      | 166                  | 1                         | 55                |
| PLA-TDI-PEG**                            | 15                       | 304                  | 197                       | 93                |
| PLA-TDI-PPG**                            | 16                       | 288                  | 227                       | 95                |

#### *h) Szálerősítés vizsgálata*

Megvizsgáltuk, hogy az általunk előállított fóliák erősíthetők-e szénszállal. Egy erre a célra készített teflonedénybe adott mennyiségű szénszálat helyeztünk, és erre öntöttük ki a reakcióelegyet, majd az oldószer elpárolgásával kompozit anyag maradt vissza. Ezen anyagok szakítóvizsgálatait szintén elvégeztük, és az eredményeket a **17. táblázatban** foglaltuk össze.

**17.táblázat**

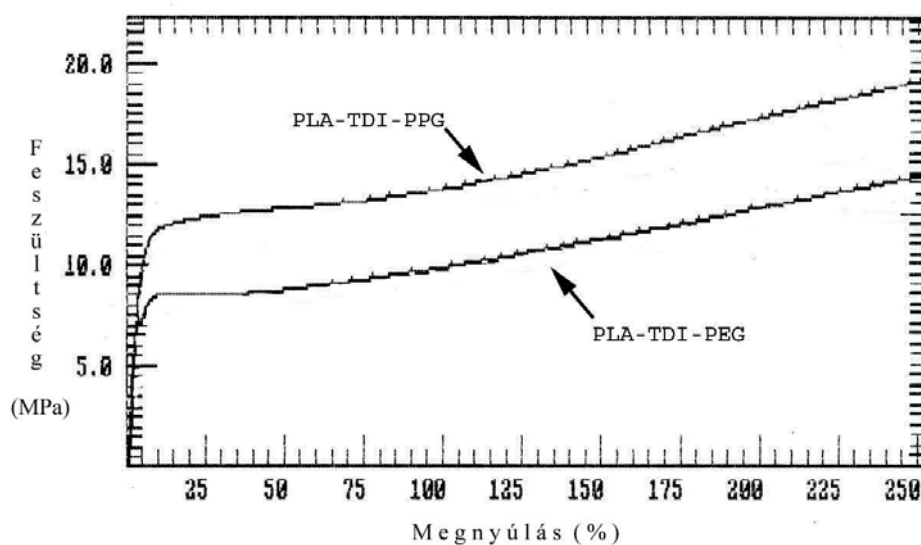
A szénszálerősített minták szakítási jellemzőinek mérése

| <b>Minta</b>                     | <b>Szénszál<br/>mennyisége<br/>(%m/m)</b> | <b>Szakító-<br/>szilárdság<br/>(MPa)</b> | <b>Rugalmassági<br/>modulus<br/>(MPa)</b> |
|----------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|
| PLA-TDI-PEG                      | -                                         | 15                                       | 197                                       |
| Szénszálerősített<br>PLA-TDI-PEG | 1,6                                       | 28                                       | 1758                                      |
| Szénszálerősített<br>PLA-TDI-PEG | 3,5                                       | 39                                       | 2070                                      |
| PLA-TDI-PPG                      | -                                         | 16                                       | 227                                       |
| Szénszálerősített<br>PLA-TDI-PPG | 1,6                                       | 36                                       | 1847                                      |
| Szénszálerősített<br>PLA-TDI-PPG | 3,5                                       | 41                                       | 1948                                      |

Vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy az általunk használt, CF 48K jelzésű kezeletlen szénszál a kopolimerhez kiválóan tapad. Az **17. táblázat** adatai egyértelműen igazolják, hogy a szálerősítés hatására nőtt a vizsgált kopolimerek szakítószilárdsága.

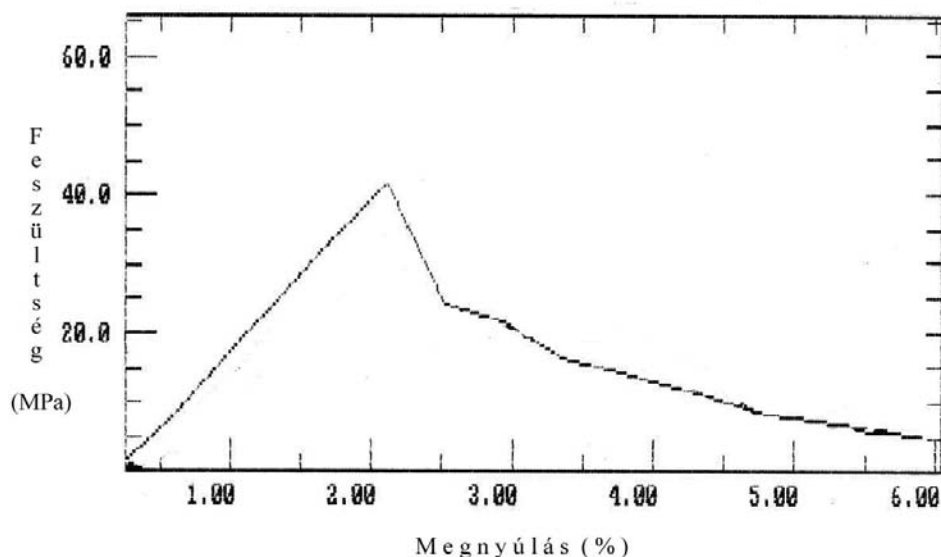
#### *i., Feszültség-nyúlás diagramok és értékelésük:*

A vizsgált anyagok húzóigénybevétellel szemben tanúsított viselkedéséről értékes információkat adnak a feszültség-nyúlás diagramok, melyeken a húzóerőt ábrázoljuk a nyúlás %-ának függvényében. A **37. ábrán** a két különböző poliollal készült kopolimer görbéje látható, melyen bejelöltük az egyes típusokat.

**37. ábra**

A PLA-TDI-PEG és PLA-TDI-PPG kopolimerek feszültség-nyúlás diagramja

Látható, hogy ez a diagram a hőre lágyuló műanyagok diagramjával analóg, melyeket a rugalmas alakváltozás és a folyáshatárnál mért nagyobb feszültség jellemez. Összehasonlításképpen a szénszállal erősített kopolimer feszültség-nyúlás diagramját is bemutatjuk a **38. ábrán**.

**38. ábra**

A szénszálerősített PLA-TDI-PEG kopolimer feszültség-nyúlás diagramja

Ez a diagram már a hőre keményedő műanyagok feszültség-nyúlás diagramjához hasonlít, ahol csak igen kis rugalmas alakváltozás figyelhető meg, és egy éles törés, ott ahol az anyag elszakad.

*j) A tejsav monomerek keverékének hatása a húzási jellemzőkre*

A 2. fejezetben már szóltunk arról, hogy próbálkoztak laktidok keverékének polimerizációjával is. Ez adta az ötletet, hogy a politejsav előállítására nem csak tiszta D,L-tejsavat, hanem L-tejsavat, és a két monomer különböző arányú keverékét is alkalmazzuk. Az előállított polimerekből készült multiblokk-kopolimerek mechanikai tulajdonságait megvizsgáltuk, melynek eredményeit a **18. táblázatban** foglaltuk össze.

**18. táblázat**

A különböző tejsav-monomerek és azok keverékeinek hatása a kopolimerek húzási jellemzőire ( $M_{n,PLA}=800$  g/mol; katalizátor: ón-oktoát ( $1 \times 10^{-4}$  mol); láncvég-blokkolás: nincs.  
reakcióidő: 3+2 óra)

| Minta | A kopolimer összetétele és a komponensek aránya | Szakító-szilárdság (MPa) | Szakadási nyúlás (%) | Rugalmas-sági modulus (MPa) | Shore A keménység |
|-------|-------------------------------------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------------|-------------------|
| 1.    | P(D,L)LA:TDI:PEG1540=1:2:1                      | 2,2                      | 648                  | 5                           | 85                |
| 2.    | P(D,L)LA:TDI:PEG1540=1:6:1                      | 15,3                     | 305                  | 197                         | 93                |
| 3.    | P(D,L)LA:TDI:PPG2000=1:6:1                      | 16,0                     | 288                  | 227                         | 95                |
| 4.    | P(L)LA:TDI:PEG1540=1:3:1                        | 2,25                     | 177                  | 86                          | 89                |
| 5.    | P(L)LA:TDI:PEG1540=1:6:1                        | 11,5                     | 114                  | 269                         | 92                |
| 6.    | P(D,L-L=25:75)LA:TDI:PEG1540=1:3:1              | 8,3                      | 346                  | 29                          | 90                |
| 7.    | P(D,L-L=25:75)LA:TDI:PEG1540=1:6:1              | 18,4                     | 205                  | 317                         | 96                |

Láthatjuk, hogy poli-L-tejsav alkalmazásakor a húzási jellemzők alulmaradnak a poli-D,L-tejsavval készült kopolimerekéhez képest, viszont a D,L-tejsav számottevően olcsóbb alapanyag, így kísérleteinkben leginkább ezt a monomert használtuk.

A monomerek keverékének polikondenzációjával előállított terméket felhasználva viszont a kopolimer fólia húzási jellemzői javulnak. Azaz a fenti tejsavpolimer [P(D,L-L=25:75)LA] alkalmas jó mechanikai tulajdonságú multiblokk-kopolimerek előállítására.

#### k) Reprodukálhatóság vizsgálata

Természetesen a vizsgálatainkban fontos szerepe volt annak is, hogy mennyire reprodukálhatóak – adott paraméterek betartása mellett – a kapott fólia minőségi és szakadási jellemzői. Ezért az adott kísérleteket többször megismételtük, hogy információkat szerezzünk erre a kérdésre is. Adott típusú mintát egymást követően ötször állítottunk elő azonos paraméterek mellett, majd ezekből egyenként három-három próbatestet vágunk ki, s ezen három próbatest szakítóvizsgálat eredményeinek átlagait adjuk a meg a **19. táblázatban**. A táblázat adataiból kitűnik, hogy adott típusú kopolimer előállítása jól reprodukálható, a kísérletek hibája max. 10 % körüli.

### 19. táblázat

A reprodukálhatóság vizsgálati eredményeinek átlagértékei és azok szórása

( $M_{n,PLA}=800$  g/mol; katalizátor: ón-oktoát ( $1 \times 10^{-4}$  mol); láncvég-blokkolás: nincs,

<sup>a</sup>PLA:TDI: =1:2(n/n); idő: 3+3 óra; <sup>b</sup>PLA:TDI=1:6(n/n), idő: 3+2 óra;

A korrigált empirikus szórást a következő képlet alapján számoltuk:

$$\sigma = \sqrt{\sum(x_i - x_{\text{átlag}})/n-2}, \text{ ahol: } x_{\text{átlag}} = \sum x_i/n; \text{ és } n = \text{a mérések száma}$$

| Minta           | Szakító-<br>szilárdság<br>(MPa) | Szakadási<br>nyúlás<br>(%) | Rugalmassági<br>modulus<br>(MPa) | Shore<br>A<br>keménység |
|-----------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| 1. <sup>a</sup> | 1,38±0,09                       | 861,70±106,2               | 4,80±0,50                        | 82,8±0,99               |
| 2. <sup>a</sup> | 1,47±0,07                       | 720,30±23,80               | 4,20±0,18                        | 82,2±0,97               |
| 3. <sup>a</sup> | 2,29±0,11                       | 546,62±27,81               | 4,74±0,13                        | 86,4±0,63               |
| 4. <sup>a</sup> | 2,17±0,15                       | 678,66±48,19               | 4,60±0,18                        | 84,8±0,52               |
| 5. <sup>b</sup> | 6,06±0,14                       | 292,62±34,12               | 5,52±0,15                        | 88,4±0,62               |
| 6. <sup>b</sup> | 5,99±0,14                       | 291,56±18,84               | 5,08±0,15                        | 88,6±0,63               |

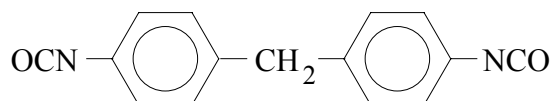
## 4. Kísérleti rész

### 4.1. Felhasznált anyagok

#### 1. Reaktánsok

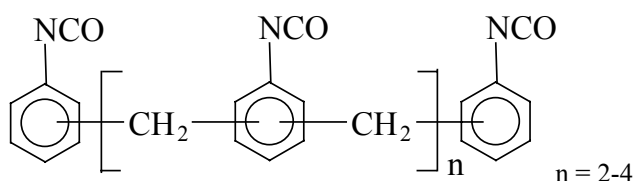
- D,L-tejsav: 80 %-os vizes oldat, Reanal Vegyészeti Gyár Rt. terméke
- L-tejsav: 90 %-os vizes oldat, Fluka termék.
- MDI: A hazai izocianát gyártást alapul véve igyekeztünk olyan vegyületeket választani izocianát komponensként, amelyek könnyen hozzáférhetőek és megfelelő mennyiségben is tisztán rendelkezésünkre állnak. Így esett egyik választásunk a BorsodChem Rt. által gyártott monomer MDI-re (4,4'-difenilmetán-diizocianát).

Szerkezete:



Szobahőmérsékleten szilárd, fehér vagy világossárga anyag. Olvadáspontja 38 °C, forráspontja 0,7 kPa nyomáson 196 °C, nyílttéri lobbanáspontja 196 °C, sűrűsége 1,324 g/cm<sup>3</sup>. Az ipari termék mintegy 70-75 % monomer mellett dimer- és oligomer-MDI-t tartalmaz.

A polimer MDI képlete:

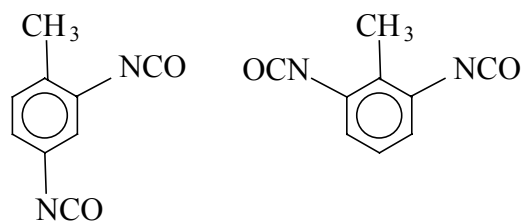


Rendkívül reaktív, de könnyen kezelhető, így kísérleteinkben előnyösen tudtuk alkalmazni. Nagyon fontos a megfelelő tárolása (inert atmoszféra, hűtőszekrény), hiszen könnyen és hevesen reagál a levegő nedvességtartalmával, és ez a reaktivitását a felhasználáskor befolyásolja.

- TDI:

Az általunk alkalmazott másik fontos izocianát komponens a toluilén-diizocianát volt, amely általában 2,4- illetve 2,6- izomerek keveréke. Ez a vegyület szintén a BorsodChem Rt. terméke.

Szerkezete:



2,4-toluilén-diizocianát

2,6-toluilén-diizocianát

Az iparban általában a TDI 80/20 és 65/35 jelű terméket hozzák forgalomba, ami azt jelenti, hogy a fő termék 2,4-izomer mellett 2,6-izomer is jelen van az adott százalékban. Ez azért gond, mert a 2,6- izomer reakció készsége csak hetede a 2,4- izomerének.

- PEG: Az alkalmazott polietilén-glikolok széles molekulatömeg-tartományban (400-6000 g/mol) álltak rendelkezésünkre, forgalmazójuk a BorsodChem Rt.
- PPG: Az alkalmazott polipropilén-glikolok széles molekulatömeg-tartományban (400-8000 g/mol) álltak rendelkezésünkre, forgalmazójuk a BorsodChem Rt.
- Dihidroxibenzoesav: A MALDI-TOF MS méréseknél mátrixként alkalmaztuk. Gyártója: Aldrich.
- Lítium-klorid: Ionizáló ágens a MALDI-TOF MS méréseknél. Gyártója: Aldrich.
- Szénszál: A szálerősítéses vizsgálatoknál CF 48K jelzésű, kezeletlen, gyanta nélküli szénszálat alkalmaztunk, mely termék gyártója a Zoltek Viscosa, Nyergesújfalu.

## 2. Katalizátorok

- Ón-oktoát: BorsodChem Rt. terméke.
- Dibutil-ón-dilaurát: BorsodChem Rt. terméke.
- N,N-diizopropil-etilamin: BorsodChem Rt. terméke.
- N,N-dimetil-etanolamin: BorsodChem Rt. terméke.

## 3. Oldószerek

- Toluol: Desztilláció után fémnátriumon tartottuk az oldószert a vízmentesség biztosítása céljából. Az oldószer a Spektrum 3D Kft. terméke.

- Xilol: Desztilláció után fémnátriumon tartottuk az oldószert a vízmentesség biztosítása céljából. Az oldószer a Spektrum 3D Kft. terméke.
- N,N-dimetil-formamid: SEC-, MALDI-TOF MS és fényszórás fotometria vizsgálatoknál alkalmazott oldószer. Gyártója: Spektrum-3D Kft.
- Tetrahidro-furán: SEC- és MALDI-TOF MS vizsgálatoknál alkalmazott oldószer. Gyártója: Acidum-2 Kft.
- Kloroform: Átkristályosításoknál, illetve tisztításoknál alkalmazott oldószer. Gyártója: Scharlau.
- Metanol: Átkristályosításoknál, illetve tisztításoknál alkalmazott oldószer. Gyártója: Spektrum-3D Kft.
- Etanol: Átkristályosításoknál, illetve tisztításoknál alkalmazott oldószer. Gyártója: Spektrum-3D Kft.
- Diklór-etán: Átkristályosításoknál, illetve tisztításoknál alkalmazott oldószer. Gyártója: Acidum-2 Kft.

#### **4.2. Alkalmazott készülékek**

Szintetikus munkánk során a modern preparatív szerves kémia makro- és félmikro-módszereit alkalmaztuk.

A reakciók követésére, az előállított vegyületek szerkezetének igazolására, molekulatömegük meghatározására, valamint a mechanikai tulajdonságok vizsgálatára a következő modern módszereket használtuk:

##### ***Méretkiszorításos kromatográfia (SEC)***

A polimerek molekulatömegeit és a molekulatömeg eloszlást méretkiszorításos kromatográffal határoztuk meg.

Az általunk használt SEC készülék jellemzése:

- Waters 600 E HPLC pumpa,
- Waters 712 WISP automata miniatadagoló
- 5 db 7,8 x 300 mm, 10  $\mu$ m-es Merck Hibar<sup>®</sup> kolonna (PS1, PS20, PS40, PS400)
- Detektor: Waters 410 RI
- Eluens: tetrahidro-furán/dimetil-formamid, áramlási sebessége: 1 cm<sup>3</sup>/perc
- Mintatérfogat: 20  $\mu$ l, koncentrációja: 5 mg/cm<sup>3</sup>

A kromatogramok kiértékelése: Millennium<sup>32</sup> program segítségével történt. A készüléket ismert molekulatömegű polisztirol standardok segítségével kalibráltuk.

### ***Mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR)***

Az <sup>1</sup>H-NMR és <sup>13</sup>C-NMR spektrumokat Bruker WP360 SY, illetve Bruker DRX-500 spektrométerrel rögzítettük. Oldószerként deuterált dimetil-szulfidot és kloroformot használtunk. A kémiai eltolódás referencia csúcsa a tetrametil-szilán (TMS) jele ( $\delta = 0$  ppm) volt.

### ***Infravörös spektrometria***

Az alkalmazott készülék PerkinElmer Paragon 1000 PC típusú Fourier-transzformációs készülék volt (KBr tabletta, illetve maga a vizsgált polimer-fólia).

### ***Fényszórás fotometria***

Méréseinkhez BROOKHAVEN fotométert használtunk, melynek főbb részei: BI-200 SM típusú goniométer, BI-9000 AT típusú digitális korrelátor, illetve az UNIPHASE  $\mu$ GREEN-LASER ( $\lambda = 533,4$  nm).

### ***MALDI-TOF spektrometria***

A MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization) méréseket Bruker BIFLEX III<sup>TM</sup> tömegspektrométerrel végeztük, mely repülési idő (Time Of Flight) mérésén alapuló ionizátorral van felszerelve<sup>65-73</sup>.

Minden esetben 19 kV gyorsító feszültséget alkalmaztunk, ún. PIE<sup>TM</sup> (Pulsed Ion Extraction) használata mellett. A pozitív ionokat ún. reflektoron módban detektáltuk, valamint nitrogén lézert (337 nm) használtunk a deszorpció kiváltására 4 Hz-n (180-220 lövés/perc). Mátrixként benzoe- vagy akrilsav származékait alkalmaztuk. A vizsgált oldat 5 mg/cm<sup>3</sup> koncentrációjú volt, a kalibrációt pedig polietilén-glikol standarddal ( $M_n=1450$  g/mol) végeztük.

### ***Mikrohullámú vizsgálatok***

A mikrohullámú vizsgálatokat NILE típusú, háztartási mikrohullámú sütővel végeztük, 800 W folyamatos teljesítmény alkalmazása mellett.

### **Húzóvizsgálatok**

A húzóvizsgálatokat MSZ ISO 527-1 szabvány<sup>74</sup> alapján végeztük. Az alkalmazott készülék számítógép-vezérelt INSTRON 4302 típusú szakítógépet volt, melynek segítségével az általunk előállított kopolimerek húzási jellemzőit, illetve húzódiagramját határoztuk meg.

A húzóvizsgálatot leggyakrabban a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás meghatározása céljából szokták elvégezni, de a vizsgálat során egyéb fontos anyagjellemzők is – így pl. a folyáshatár, folyáshatárhoz tartozó nyúlás, a rugalmassági modulus – megállapíthatók. Ugyancsak értékes támpontot ad a vizsgált anyag húzóigénybevétel esetén mutatott viselkedéséről a feszültség-nyúlás diagram is<sup>75,77</sup>.

A fóliákból 3-3 próbatestet vágunk ki, melyeket adott programmal szakítottunk, ez a program a próbatest méreteivel számolva határozza meg a vizsgált húzási paramétereket. A fóliák vastagsága 0,3-1,2 mm között változott.

### **Keményiségmérés**

A keménységmérést MSZ ISO 868 szabvány<sup>76</sup> alapján végeztük Zorn típusú keménységmérővel, mely lágyabb anyagok vizsgálatára alkalmas. Méréseink során Shore A keménységet határoztunk meg.

A vizsgálat során a nyomótű benyomódását mértük az adott anyagba, meghatározott körülmények között. A keménység fordítottan arányos a nyomótű benyomódásával, függ az anyag rugalmassági modulusától és viszkoelasztikus tulajdonságaitól<sup>77</sup>.

## **4.3. Kísérleti módszerek**

### **1. Tejsav-MDI reakció**

Kétnyakú, elvezető csővel és mágneses keverővel felszerelt lombikba bemértünk 2,27 g (0,022 mol) 80 %-os D,L-tejsav vizes oldatot és 2,7 g (0,011 mol) MDI-t adtunk hozzá, majd 10 cm<sup>3</sup> meleg toluolban oldottuk. A hőmérsékletet 110 °C-on tartottuk 10 percig, a fűtést külső szilikonolaj-fürdővel biztosítottuk.

Ezt követően a reakció leállítása céljából 1 cm<sup>3</sup> metanolt vagy etanolt adtunk az elegyhez. A kivált terméket szűrővel távolítottuk el, majd az át nem alakult tejsav, illetve diizocianát eltávolítása céljából a szilárd anyagot kétszer diklór-etánnal mostuk, szárítottuk.

Kitermelés: 80-85 %. A termék fehér, porszerű anyag, mely N,N-dimetil-formamidban jól oldódik.

## 2. Az MDI oligomerizációja

Az előző receptben megadott lombikban 1 g (0,004 mol) MDI-t 10 cm<sup>3</sup> meleg toluolban oldottunk, majd 0,04 g (1×10<sup>-4</sup> mol) ón-oktoát katalizátort adtunk az oldathoz.

Az oldatot 110 °C-on 3 óráig kevertettük, majd 1 cm<sup>3</sup> metanollal blokkoltuk a reakciót. A keletkezett terméket szűrővel távolítottuk el, majd szárítottuk.

Kitermelés: 15-20 %. A termék fehér por, mely részben oldódott tetrahydro-furánban, és tökéletesen N,N-dimetil-formamidban.

## 3. Politejsav előállítása termikusan

Mágneses keverővel, nitrogén bevezetéssel, illetve elvezető csővel felszerelt háromnyakú lombikba bemértünk 5 g (0,044 mol) 80 %-os D,L-tejsav oldatot és különböző hőfokon (100-220 °C) különböző ideig (5-24 óra) kevertettük, miközben az elvezető csövön át a fejlődő víz folyamatosan eltávozott. Egyes kísérleteinkben vákuumozással segítettük elő a víz eltávozását, ebben az esetben a reakcióidő lényegesen csökkent. A vákuumozás alkalmazása után a reakció végén nitrogén folyamatos átvezetésével biztosítottuk a melléreakciók elkerülését.

Kitermelés: 75-90 %. A termék az alkalmazott hőmérséklettől és időtől függően világossárga-sötétsárga, sűrű, mézszerű, hidegen dermedő, termoplasztikus anyag, mely tetrahydro-furánban tökéletesen oldódott.

## 4. Politejsav előállítása mikrohullámú aktiválással

5 g (0,044 mol) 80 %-os D,L-tejsav vizes oldatot 20 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárba mértük, majd azt egy NILE típusú, háztartási mikrohullámú sütő forgótányérjának közepére helyeztük. Állandó, 800 W teljesítmény alkalmazása mellett különböző ideig (10-30 perc) sugároztuk be a mintákat.

Kitermelés: 63-96 %. A termék sárga színű, sűrűn folyós, hidegen dermedő anyag, mely tetrahydro-furánban tökéletesen oldódik.

## 5. Politejsav-diizocianát reakció

Kétnyakú, mágneses keverővel felszerelt lombikba bemértünk 6 g (0,007 mol) PLA-t (M<sub>n</sub>=900 g/mol) és 25 cm<sup>3</sup> toluolban melegen oldottuk.

Ezt követően hozzáadtunk 5,25 g (0,021 mol) MDI-t, vagy 3,65 g TDI-t (0,021 mol), valamint 0,04 g ( $1 \times 10^{-4}$  mol) katalizátort, és 110 °C-on különböző ideig kevertettük.

A termék polimer kivált az oldatból, melyet szűréssel távolítottunk el. A terméket kloroformmal vagy diklór-etánnal mostuk, majd vákuumban szárítottuk.

Kitermelés: 40-85 %. A termék sárgás-fehér por, melynek olvadáspontja: 260-280°C és DMF-ben jól oldódik.

## **6. Politejsav-TDI-PEG/PPG reakció**

Az előzőekben előállított terméket nem nyertük ki az elegyből, hanem hozzáadtunk 10,78 g (0,007 mol) PEG-et ( $M_n=1540$  g/mol) és ugyanazon a hőfokon, további katalizátor hozzáadása nélkül folytattuk a reakciót különböző ideig. A kapott elegyet teflonbevonatú edénybe töltöttük, majd az oldószer elpárolgása után fóliaszerű, enyhén sárga színű anyag maradt vissza. A kapott anyagokat vákuumban szárítottuk.

Kitermelés: 85-98 %. A termék DMF-ben melegen jól oldódik.



## 5. Összefoglalás

Környezetvédelmi szempontból a biológiailag lebontható polimerek egyre nagyobb jelentőséggel bírnak.

Munkánk során politejsavból biológiailag lebontható, fóliaszerű multiblokk-kopolimereket állítottunk elő, melyek uretán típusú vegyületek. Részletesen vizsgáltuk az alapanyagként használt politejsavat, annak termikus polikondenzációval történő előállítását, a belőle szintetizált kopolimereket és ezen anyagok mechanikai tulajdonságait.

Az alapanyag reaktivitásának megismerése céljából magával a monomerrel és annak izocianáttal (MDI) való reakciójával is részletesen foglalkoztunk. Az említett reakciót MALDI-TOF MS módszerrel vizsgáltuk. A D,L-tejsav és az MDI reakciójában elsősorban lineáris kooligomerek keletkeznek, de egyidejűleg számos más reakció is végbe megy, melyeket megpróbáltunk feltérképezni. A reakcióidő, a reaktánsok aránya és a katalizátor változtatásával követtük a képződött kooligomerek szerkezetét,  $^1\text{H}$ -NMR és  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroszkópiás módszer segítségével meghatároztuk az átlagos LA/MDI arányt és azt, hogy a termék egy keverék, mely hasonló arányú kooligomerekből épül fel, de ezek mikrostruktúrája különbözik. A mikrostruktúra megállapítására MALDI-TOF MS módszereket alkalmaztunk. A szerkezetvizsgálat alapján javaslatot tettünk a kooligomerizáció mechanizmusára. A fent említett reakciók a reakció körülményeivel befolyásolhatók, és azok megfelelő megválasztásával a mellékreakciók elkerülhetőek. Megállapítottuk, hogy a MALDI-TOF MS módszer alkalmas az egyedi oligomerek szerkezetének felderítésére és a keletkező termékkeverék azonosítására.

A biológiailag lebontható politejsav előállításának egyik alapvető módszere a termikus polikondenzáció. Ezzel a módszerrel olcsón, viszonylag rövid idő alatt, a hagyományos gyantafőzési technológiával lehet a szükséges polimereket előállítani. A termikus polikondenzáció alkalmazása során részletesen vizsgáltuk a reakciókörülmények hatását a képződött oligomerek és polimerek szerkezetére és azok átlagos molekulatömegére, valamint azt, hogy milyen mértékben következik be gyűrűképződés adott körülmények között. Szerkezetvizsgáló módszerként  $^1\text{H}$ -NMR-t és MALDI-TOF MS módszert alkalmaztunk. Megállapítottuk, hogy alacsonyabb hőmérsékleten lineáris, míg magasabb hőmérsékleten lineáris és gyűrűs forma is keletkezik. A politejsav molekulatömegét és molekulatömeg-eloszlását méretkiszorításos kromatográfiával határoztuk meg.

A későbbi reakciók szempontjából az előállított  $M_n=400-1500$  g/mol átlagos molekulatömegű politejsav termékek kedvezőnek bizonyultak.

A polikondenzációs módszer továbbfejlesztésére kidolgoztunk egy gyors, a szakirodalomban eddig nem alkalmazott módszert, melynek során mikrohullámú aktiválással váltottuk fel a termikus eljárást. A termikusan és a mikrohullámú aktiválással előállított polimereket  $^1\text{H-NMR}$ -el és MALDI-TOF MS technikával vizsgáltuk és összehasonlítottuk a két eltérő módszerrel kapott termékeket. Megállapítottuk, hogy a mikrohullámú technikával hatékonyabban és gyorsabban nyerhető hasonló molekulatömegű politejsav, még katalizátor alkalmazása nélkül is.

A biológiailag lebontható politejsavból MDI-vel, illetve TDI-vel való reakcióval, és a reakció körülményeinek optimalizálásával lineáris láncú polimereket állítottunk elő. A reakcióparaméterek jelentősen befolyásolják a kapott termék tulajdonságait és azok változtatásával a polimerek tulajdonságai is változnak. A termék átlagos molekulatömegét és molekulatömeg-eloszlását méretkiszorításos kromatográfiával határoztuk meg. A polimer szerkezetét pedig IR és NMR spektroszkópiával igazoltuk. Az előállított polimerek sárgás-fehér porszerű anyagok, melyek számszerinti átlagos molekulatömege  $20000-30000$  g/mol (az alkalmazott diizocianáttól függően), olvadáspontjuk pedig  $260-280^\circ\text{C}$ . A fenti anyagok nem mutattak elasztikus tulajdonságokat, de aktív izocianátcsoportokkal rendelkeznek, melyeket elsősorban a reakció során alkalmazott diizocianát feleslege határoz meg, és ez lehetővé teszi további kémiai reakciók kivitelezését. A politejsav és diizocianát reakciójában nyert polimereket kémiai reakciókban alakítottuk tovább, hogy lágyabb, könnyebben kezelhető és széles körben alkalmazható anyagokat állítsunk elő. A láncnövelésre és egyben lágyításra is polietilén- illetve polipropilén-glikolokat (PEG és PPG) használtunk, melyek széles molekulatömeg-tartományban ( $400-8000$  g/mol) álltak rendelkezésünkre. Optimaltunk a reakció körülményeit, igazoltuk a termékek szerkezetét (IR, NMR) és meghatároztuk a kapott multiblokk-kopolimerek átlagos molekulatömegét és molekulatömeg-eloszlását (SEC). A számszerinti átlagos molekulatömeg:  $40000-60000$  g/mol. A polimermintákból fóliát készítettünk és azok mechanikai tulajdonságait is megvizsgáltuk és megállapítottuk, hogy a reakció körülményeinek és a polioloznak a változtatásával a kapott anyagok mechanikai tulajdonságai széles tartományban változtathatók, a lágy és rugalmas fóliáktól kezdve a kemény, merev fóliáig bármilyen minőség előállítható.

A szakítószilárdság-értékek és egyéb húzási jellemzők felülmúlják egyéb jól ismert, hasonló tulajdonságokkal rendelkező műanyagok (PE, PVC) jellemzőit.

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

Az előállított multiblokk-kopolimerek potenciálisan biodegradábilisak, a természetben lassú folyamatok során gombák és baktériumok segítségével lebomlanak, és a jövőben elsősorban mezőgazdasági és élelmiszeripari alkalmazásra tervezzük ezen anyagokat, ahol várhatóan minden szempontból megfelelnek az új elvárásoknak.



## 6. Summary

Nowadays, the main goal of polymer research is the preparation of new types of polymers, which meet environmental expectations, namely they are biodegradable and show biocompatible properties.

The polylactic acid (PLA) as a biodegradable and biocompatible material is on the focus of the main interest of research. The investigation of reactions of polylactic acid is essential for the research. The biodegradation of urethane type polymers was demonstrated in the last years.

At the Department of Applied Chemistry of the University of Debrecen, the synthesis of polylactic acid and urethane type polymers has been studied for years.

1. During the investigation of reactions, we examined the monomers, the lactic acid (LA) and the reaction between the D,L-lactic acid and diphenylmethane diisocyanate (MDI).

Linear-chain cooligomers are formed mainly in the reaction between D,L-lactic acid and MDI but there are many other parallel side reactions in this case. We followed the formation of cooligomers obtained with the variation of reaction time, molar ratio and catalyst. We determined composition of cooligomer i.e., the average number of lactic acid per MDI units by NMR spectroscopy. On the basis of NMR investigations, it is concluded that the reaction product was a mixture of cooligomers with similar ratio of LA-MDI units but their microstructures were different. In order to find out the microstructures of the cooligomers formed, MALDI-TOF MS experiments were performed. On the basis of these structural analysis we came to the conclusion that a cooligomerization process took place. According to the proposed mechanism, linear chains are formed from LA and MDI. Simultaneously, self-esterification of LA takes place yielding LA homooligomers, which can also be built into the linear chain. The linear chain may react with additional MDI molecules. In the presence of water the free isocyanate group of MDI is transformed into amino and/or carbamoic acid functional groups, which can readily react with MDI and LA and/or LA homooligomers to yield branched oligomers. It is well known that isocyanate-type compounds oligomerize in the presence of a catalyst. Therefore, the oligomerization of MDI was investigated in parallel experiments under the same experimental conditions employed for the reaction between LA and MDI using tin octoate catalyst.

MALDI-TOF MS provides valuable information on the structures of the individual oligomers, which can be found in complex mixture formed in the LA-MDI reaction. Thus, MALDI-TOF MS is considered as a powerful tool for the characterization of such complex mixtures.

**2.** The polycondensation of LA have become of significant importance in the synthesis of biodegradable and biocompatible polylactic acids. For the bulk and cheap production of polylactic acid with high molecular weight, polycondensation of LA seems to be very promising. At the same time, the polycondensation leads to cyclic oligomers when increasing the temperature. The importance of the ring contamination is the fact that the cyclic oligomers affect the physical properties of the product.

Polycondensation of LA was performed at 100, 120, 150, 180, 200 and 220 °C, and the water formed during the polycondensation was continuously distilled from the reaction mixture. Enough time (24 hours) was allowed for the reactions to reach the equilibrium state. The products of the polycondensation reactions of LA were immediately investigated by the MALDI-TOF MS method. At low temperature, i.e., up to 120 °C linear, and at higher temperature both linear and cyclic oligomers were formed.

The MALDI-TOF MS method proved to be a useful method for characterizing the ring-chain equilibrium. The ring-chain ratio also increased with the temperature. The number average molecular weight of oligomers was 400-1500 g/mole by SEC. They were yellow, thick and stiffening materials.

**3.** The polycondensation of D,L-lactic acid upon microwave irradiation was studied. Since polycondensation of LA is accompanied by the release of water, and both LA and its oligomers possess high polarity, it is reasonable to expect influence of microwave irradiation on the reaction. The results of polycondensation initiated by microwave were compared to those obtained by conventional heating of lactic acid, and it was found that the reaction proceeds at a much faster rate upon microwave irradiation. The oligomer mixtures formed were investigated by MALDI-TOF MS method.

The molecular mass of polylactic acid formed under microwave irradiation was found to increase with the irradiation time, and formation of cyclic oligomers was also recognized after reaction time of 20 min. It was shown that the synthesis of polylactic acid can effectively be achieved and the reaction time can be considerably shortened upon microwave irradiation.

The molecular mass range of the obtained polylactic acid is 400-1000 g/mole by SEC and MALDI MS. It was shown that MALDI MS is capable of detecting both linear and cyclic polylactic acid.

4. Linear-chain polymers were synthesized with the reaction between biodegradable polylactic acid and diisocyanates.

For the synthesis of polylactic acid-based urethanes, polylactic acid, produced by thermal polycondensation of D,L-lactic acid without any catalyst at 120-190 °C was used. For optimization of the reaction conditions, the following parameters were systematically investigated: reaction temperature, reaction time, molar ratio of the reactants and the type of catalyst. SEC was applied for the determination of average molecular weight of copolymers and structure of the polymer samples was investigated with dynamic light scattering, <sup>1</sup>H-NMR, IR, dynamic light scattering and MALDI-TOF mass spectroscopy.

The products were yellow-white powders and their average molecular weights were 20000-30000 g/mole. The melting points of copolymers were 260-280 °C. These products don't have thermoplastic properties but they have active isocyanate end-groups, and hence they can be proper reagents to get new type of polymers.

5. Since the PLA based urethanes have active isocyanate end-groups, further chemical reactions are possible and thus we can synthesize new type linear-chain multiblock copolymers.

With an excess of TDI, PEG or PPG was added to the reaction mixture at the end of the reaction to obtain the PLA-TDI-PEG/PPG block copolymer. The polyols were varied in wide range of molecular weight. In our experiments, the mechanical properties and synthesis of these products were studied. The reaction parameters have significant effect on the properties of products and soft and hard polymers can be prepared with the variation of reaction parameters.

Based on a comparison with standards (polyvinyl chloride, low density polyethylene and polyurethane elastomers), we have produced a biodegradable copolymers with higher tensile strength and good mechanical properties.

We have also performed experiments in which we reinforced the PLA-TDI-PEG/PPG copolymers with carbon fiber. We got reinforced composites, which possess better mechanical properties.

Due to environmental issues, the synthesis of polylactic acid–toluylene diisocyanate–polyethylene glycol/polypropylene glycol multiblock copolymers is also very important. These polymers are potentially biodegradable and they have very good elastic properties. In the future, we will plan to test these materials for agricultural and food industrial applications where they will probably meet the new expectations.

## 7. Irodalomjegyzék

1. J. Lunt, *Polymer Degradation and Stability* 59, 145. **(1998)**
2. J-C. Bogaert, P. Coszach, *Nonwovens World* **(2000)** Feb-March.
3. Dr. Otto-Albrecht Neumüller: *Römpp Vegyészeti Lexikon*, Műszaki könyvkiadó, Budapest **(1981)**
4. Furka Árpád: *Szerves kémia*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest **(1988)**
5. Dr. Lempert Károly: *Szerves kémia*, Műszaki könyvkiadó, Budapest, **(1976)**
6. Ainley Wade, Paul J. Weller: *Handbook of Pharmaceutical Excipients*, American Pharmaceutical Association, Washington and The Pharmaceutical Press, London **(1994)**
7. C. H. Holten, *Lactic Acid Properties and Chemistry of Lactic Acid and Derivatives*, Verlag Chemie, Germany **(1971)**
8. C. E. Lowe, *US Patent* 2,668,162 (DuPont) **(1954)**
9. Y. Ikada, H. Tsuji, *Macromol. Rapid Comm.* 21, 117. **(2000)**
10. P. R. Gruber, E. S. Hall, J. J. Kolstad, M. L. Iwen, R. D. Benson, R. L. Borchardt, *US Patent* 5,142,023 (Cargill) **(1992)**
11. K. Enomoto, M. Ajioka, A. Yamaguchi, *US Patent*, 5,310,865 (Mitsui Toatsu) **(1994)**
12. A. Löfgren, A.-C. Albertsson, P. Dubois P. R. Jerome, *Macromol. Chem Phys.* C35 (3), 379. **(1995)**
13. H. R. Kricheldorf, *Chemosphere* 43, 49. **(2001)**
14. R. D. Lundberg, E. F. Cox, *Ring Opening Polymerization*, Vol. 2. (K. G. Frisch and S.L. Reegen, Eds.), New York **(1969)**
15. W. Dittrich, R. C. Schulz, *Macromol. Chem.* 15, 109. **(1971)**
16. C. L. Brode, J. V. Koleske, *J. Macromol. Sci-Chem.* A6, 1109. **(1972)**
17. R. H. Young, M. Matzner, L. A. Pilato, *Ring Opening Polymerization, ACS Symp. Series* (T. Saegusa and E. Goethals, Eds.) 59, 152. **(1977)**
18. J. V. Crivello, T. P. Lockhart, J. L. Lee, *J. Polymer Sci.: Part A: Polym. Chem. Ed.*, 21, 97. **(1983)**
19. J. V. Crivello, J. L. Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 21, 1097. **(1983)**
20. D. B. Johns, R. W. Lenz, A. Luecke, *Ring Opening Polymerization*, Vol. 1. (K. J. Ivin and T. Saequsa, Eds.), 464. **(1984)**
21. J. M. Jonte, R. Dunsing, H. R. Kricheldorf, *J. Macromol. Sci-Chem.* A23(4), 495. **(1986)**

22. H. R. Kricheldorf, R. Dunsing, *Macromol. Chem.* 187, 1611. **(1986)**
23. H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, *J. Macromol. Sci.-Chem.* A24(1), 1345. **(1987)**
24. R. Jerome, Ph. Teyssie, *Comprehensive Polymer Science* Vol. 3., Part I. (G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt, Eds.), Pergamon Press, 34, 501. **(1989)**
25. B. Rozenberg, *Macromol. Chem, Macromol. Symp.* 32, 267. **(1990)**
26. H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, *Macromol. Chem. Phys.* 191, 1057. **(1990)**
27. Z. Jedlinski, W. Walach, P. Kurcok, G. Adamus, *Macromol.Chem.* 192, 2052. **(1991)**
28. H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, *Macromol. Symp.* 103, 85. **(1996)**
29. L. Sipos, T. Gunda, M. Zsuga, *Polymer Bulletin* 38, 609. **(1997)**
30. L. Sipos, M. Zsuga, *J. M. S.- Pure Appl. Chem.* A34(7), 1269. **(1997)**
31. S. J. de Jong, W. N. E. van Dijk-Wolthuis, J. J. Kettenes-van den Bosch, P. J. W. Schuyl, W. E. Hennink, *Macromolecules* 31(19), 6397. **(1998)**
32. M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 11583. **(1999)**
33. J. L. Eguiburu, M. J. Fernandez-Berridi, J. San Roman, *Polymer*, 41(17), 6439. **(2000)**
34. M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki, A. Yamaguchi, *A. Bull. Chem. Soc. Jpn*, 68, 2125. **(1995)**
35. S. Asakura, Y. Katayama, *J. Chem. Soc. Jpn.* 67(6), 956. **(1964)**
36. Y. Ikada, S. H. Hyon, K. Kubo, Y. Doi, *Japanese Laid-Open Patent* 59-96123. **(1984)**
37. E. S. Lipinsky, R. G. Sinclair, *Chem. Eng. Prog.* 82(8), 26. **(1986)**
38. Y. Doi, *Biodegradable Polymer Materials*, Kogyo Chosakai, Japan **(1990)**
39. K. Koyanagi, T. Fukushima, Y. Sumihiro, T. Sakai, N. Hashimoto, *N. Polym. Prep. Jpn.* 45(12), 3565. **(1996)**
40. G. I. Shin, J. H. Kim, S. H. Kim, Y. H. Kim, *J. Korea Polym.* 5(1), 19. **(1997)**
41. K. Hiltunen, J. V. Seppala, M. Härkönen, *Macromolecules* 30, 373. **(1997)**
42. S. I. Moon, C. W. Lee, M. Miyamoto, Y. Kimura, *J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chemistry* Vol. 38., 1673. **(2000)**
43. S. I. Moon, C. W. Lee, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura, *Polymer* 42, 5059. **(2001)**
44. R. G. Sinclair, *J. M. S. - Pure Appl. Chem.* A33(5), 585. **(1996)**
45. O. Blume, H-Ch. Scholz, *Germ. Offen. Patent* 19611285, 3. **(1997)**
46. R. G. Sinclair, J. R. Preston, *PCT Int. Appl.* 9204413, 205. **(1992)**
47. M. Ajioka, C. Higuchi, T. Yamaguchi, K. Suzuki, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 06306264, 7. **(1994)**

48. J. H. Saunders, K. C. Frisch, *Polyurethanes: Chemistry and Technology*, Part I. John Wiley and Sons, Boston **(1962)**
49. Dr. Borda Jenő: *Poliuretánok kémiaja és előállításuk* (egyetemi jegyzet), Debrecen **(1994)**
50. J. V. Seppälä, F. Selin, T. Su, *Eur. Pat. Appl.* EP 593271, 5. **(1994)**
51. S. I. Woo, B. O. Kim, H. S. Jun, H. V. Chang, *Polymer Bulletin*, 35, 415. **(1995)**
52. M. Härkönen, K. Hiltunen, M. Malin, J. V. Seppälä, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* A32 (4), 857. **(1995)**
53. M. Härkönen, K. Hiltunen, T. Rantanen, J. V. Seppälä, *Annu. Trans. Nord. Rheol. Soc.* 3, 9. **(1995)**
54. S. Owen, M. Masaoka, R. Kawamura, N. Sakota, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* A32 (4) 843. **(1995)**
55. J. Kylma, J. V. Seppälä, *Macromolecules* 30, 2876. **(1997)**
56. W. Zhong, J. J. Ge, Z. Y. Gu, W. J. Li, X. Chen, Y. Zang, Y. L. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* 74(10), 2546. **(1999)**
57. J. Kylma, *Acta Polytech. Scand., Chem Technol. Ser.* 282, 1. **(2001)**
58. S. Kéki, I. Bodnár, J. Borda, Gy. Deák, Gy. Batta, M. Zsuga, *Macromolecules* 34, 7288. **(2001)**
59. S. Kéki, I. Bodnár, J. Borda, Gy. Deák, M. Zsuga, *Journal of Physical Chemistry, Part B*, 105, 2833. **(2001)**
60. Bodnár Ildikó, Dr. Borda Jenő, Dr. Kéki Sándor, Dr. Deák György, Dr. Zsuga Miklós, *Műanyag és gumi*, közlésre elfogadva **(2002)**
61. Y. Imai, H. Nemoto, M.-A. Kakimoto, *J. Polym. Sci. Part A.* 34, 701. **(1996)**
62. S. Kéki, I. Bodnár, J. Borda, Gy. Deák, M. Zsuga, *Macromol. Rapid Commun.* 22, 1063. **(2001)**
63. Dr. Borda Jenő, Bodnár Ildikó, Dr. Sipos László, Dr. Zsuga Miklós, *Műanyag és gumi* 36. évfolyam, 8. szám. 252. **(1999)**
64. J. Borda, I. Bodnár, S. Kéki, L. Sipos, M. Zsuga, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry* 38, 2925. **(2000)**
65. M. Karas, D. Bachmann, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.* 57, 293. **(1985)**
66. K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yosida, T. Yosida, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2, 151. **(1988)**
67. A. M. Belu, J. M. DeSimone, R. W. Linton, G. W. Lange, R. M. Friedman, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 7, 11. **(1996)**

68. D. Yu, N. Vladimirov, J. J. M. Frechet, *Macromolecules* 32, 5186. **(1999)**
69. K. G. Suddaby, K. H. Hunt, D. M. Haddleton, *Macromolecules* 29, 8642. **(1996)**
70. D. C. Schriemer, R. M. Whittall, L. Li, *Macromolecules* 30,1955. **(1997)**
71. A. R. Bottrill, A. E. Giannakopoulos, C. Waterson, D. M. Haddleton, K. S. Lee, P. J. Derrick, *Anal Chem.* 71, 3637. **(1999)**
72. H. Pasch, F. Gores, *Polymer* 36, 1999. **(1995)**
73. S. Servaty, W. Köhler, W. H. Meyer, C. Rosenauer, J. Spickermann, H. J. Rader, G. Wegner, A. Weier, *Macromolecules* 31, 2468. **(1998)**
74. *Műanyagok. Húzási jellemzők meghatározása*, MSZ ISO 527-1 Magyar szabvány **(1993)**
75. *Műanyagok vizsgálata*, egyetemi jegyzet, Kossuth Lajos Tudományegyetem, Alkalmazott Kémiai Tanszék **(1997)**
76. *Műanyagok és gumik Shore-keménységének meghatározása*, MSZ ISO 868 Magyar szabvány **(1991)**
77. Dr. Kovács Lajos: *Műanyag zsebkönyv*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest **(1979)**

## 8. Melléklet

### Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

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

**IF(összes): 10,715**

**Az értekezés témájához kapcsolódó konferencia-részvételek**

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

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

17. Kéki Sándor, Török János, **Bodnár Ildikó**, Borda Jenő, Deák György, Zsuga Miklós  
**Szintetikus polimerek vizsgálata MALDI-TOF MS módszerrel**  
MTA Anyagtudományi és Technológiai Komplex Bizottságának Modern anyagtudomány: szerkezet, funkció, vizsgálati módszerek című ülése. Budapest, MTA, **2002.** május 10.  
(előadás)
  
18. S. Kéki, **I. Bodnár**, J. Borda, J. Török, Gy. Deák, M. Zsuga  
**MALDI MS characterization of biologically degradable polymers**  
MoDeSt 2002. Second International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation, 30 June-4 July **2002**, Budapest, Hungary  
(előadás)
  
19. Gy. Deák, S. Kéki, **I. Bodnár**, J. Borda, M. Zsuga  
**A Fast Microwave-mediated Bulk Polycondensation of Lactic Acid**  
MoDeSt 2002. Second International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation, 30 June-4 July **2002**, Budapest, Hungary  
(poszter)
  
20. S. Kéki, **I. Bodnár**, J. Borda, J. Török, Gy. Deák, M. Zsuga  
**MALDI MS Characterization of Polar Synthetic Polymers**  
IUPAC WORLD POLYMER CONGRESS **2002**: 39<sup>th</sup> International Symposium on Macromolecules, July 7-12, 2002. Beijing, China  
(előadás)
  
21. Gy. Deák, S. Kéki, **I. Bodnár**, J. Borda, M. Zsuga  
**Polycondensation of Lactic Acid by Microwave Irradiation**  
IUPAC WORLD POLYMER CONGRESS **2002**: 39<sup>th</sup> International Symposium on Macromolecules, July 7-12, 2002. Beijing, China  
(poszter)