

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**Ipari jelentőségű poliolok és fenil-izocianát
reakcióinak kinetikai vizsgálata**

Vadkerti Bence

Témavezető: Dr. Nagy Lajos



DEBRECENI EGYETEM

Kémia Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2023

1. Bevezetés és célkitűzések

A poliuretánok napjaink egyik legintenzívebben kutatott polimerei. E polimercsalád legnagyobb előnyének az tekinthető, hogy ezeket az anyagokat a legváltozatosabb tulajdonságokkal lehet felruházni, így a mindennapi élet számos területén fellelhetők, mint például lakóházak szigeteléseként, minőségi matracok anyagaként, vagy akár tömítőanyagként.

A termékek felhasználási lehetőségeit nagymértékben befolyásolják a szintézisben felhasznált alapanyagok. Az uretánkötés izocianátok és alkoholok nukleofil addíciós reakciójában képződik, és a reaktánsok funkcionalitásától függően kaphatunk lineáris, illetve térhálós polimereket. Az alkohol (többnyire poli(propilén-glikol) vagy valamilyen etoxilált, propoxilált poliol) és az izocianát (aromás vagy alifás) megválasztásával a kapott anyag tulajdonságai, ezzel együtt felhasználási területei részben behatárolódnak. Ugyanakkor a poliuretánok jellemzőinek finomhangolása egyéb adalékanyagok, például térhálósítók alkalmazásával történhet. A térhálósító mennyisége, anyagi minősége jelentősen befolyásolja a kapott poliuretán termék mechanikai tulajdonságait, így ezen paraméterek megválasztása jelentősen eltérhet attól függően, hogy a termék ágymatrachoz, széktámlához vagy gépkocsiüléshez lesz felhasználva.

Mindazonáltal a térhálósító nagyobb funkcionalitása nem jelenti feltétlenül azt, hogy a molekula több keresztkötés kialakításában vesz részt a térháló kialakulásakor, hiszen a funkciós csoportok reaktivitása között jelentős különbség lehet, illetve változhat a reakció előrehaladása során. Ez eredményezhet nem megfelelő minőségű terméket, illetve jelentősen ronthatja a poliuretánok mechanikai tulajdonságainak tervezhetőségét.

Munkám során célom volt 8 iparban is alkalmazott poliol reaktivitásának meghatározása és összehasonlítása. Továbbá a kinetikailag ekvivalens funkcionalitás értékek számítása, amellyel

megbecsülhető, hogy az adott térhálósító molekula átlagosan hány keresztkötést alakít ki a térhálóban. A vizsgált polioloak között megtalálhatók voltak egyszerű, többfunkciós alkoholok (pentaeritrit, trimetilol-propán, glicerín), cukoralkohol (szorbit), szénhidrát (szacharóz), valamint alkoxilált oligomerek (pentaeritrit-etoxilát/propoxilát, Petol PA 500-5D).

2. Reakciókörülmények, alkalmazott készülékek és módszerek

A reakciók kivitelezése

Munkám során a vizsgálandó polioloakat fenil-izocianát jelenlétében reagáltattam el, amelyet modellvegyületként alkalmaztam az iparban használt aromás izocianátok analógjaként. A reakciókat minden esetben nagy reaktáns felesleggel (poliol vagy izocianát) hajtottam végre, melynek célja a pszeudo elsőrendű kinetika megteremtése volt. A reakcióközeg oldószereként dimetil-szulfoxidot alkalmaztam, a közeget 30 °C-on termosztáltam, a reakció feletti atmoszférát argonnal vagy nitrogénnel inertizáltam. A reakcióközegeből előre meghatározott időpontokban mintákat vettem, melyeket metanolban kvencseltem. A nagyszámú reakciótermékekkel járó reakciók (izocianát felesleg esetén) mintáit a tömegspektrometriás vizsgálat előtt p-tolil-izocianáttal, katalizátor jelenlétében származékképzési reakcióba vittem. Szacharóz esetében vizsgáltam a reakció hőmérsékletfüggését is 30-60 °C-os tartományban

Alkalmazott készülékek és módszerek

Poliol felesleg alkalmazása esetén a reakciók követésére HPLC-UV-t használtam. Izocianát felesleg esetében a kevés termékkel járó reakciók vizsgálatára szintén HPLC-UV-t, a nagyszámú reakciótermékekkel járó reakciók tanulmányozására pedig MALDI-TOF-MS-t alkalmaztam. Az eredmények kiértékelését a Bruker-től

származó DataAnalysis 3.4 és FlexAnalysis nevű szoftverek segítségével végeztem.

A számított sebességi együtthatók hidroxilcsoportokhoz való hozzárendeléséhez szorbit és szacharóz esetében NMR mérésekre és DFT számításokra került sor.

3. Új tudományos eredmények

3.1. Meghatároztam a glicerín, pentaeritrit, illetve trimetilol-propán molekulák reaktivitását, valamint bizonyítottam glicerín esetében, hogy a hidroxilcsoportok relatív reaktivitása gyakorlatilag független attól, hogy melyik reaktánst alkalmazzuk feleslegben. Továbbá kiszámítottam a glicerín kinetikailag ekvivalens funkcionalitását.

Poliol felesleg alkalmazása esetén megállapítottam, hogy a glicerín primer hidroxilcsoportjai közel négyszer (3,83) reaktívabbak, mint a szekunder csoport. Meghatároztam továbbá a trimetilol-propán (TMP) és a pentaeritrit (PE) hidroxilcsoportjainak reaktivitásait, amelyekre közel 20%-os különbség adódott a TMP javára. A jelenséget a molekulaszervezeti eltérésekkel magyaráztam. Ezzel együtt kimutattam, hogy a glicerín primer hidroxilcsoportjai, valamint a pentaeritrit, és a trimetilol-propán hidroxilcsoportjai hasonló reaktivitásúak, míg izocianát felesleg esetén a reakció előrehaladtával a funkciós csoportok reaktivitása jelentősen csökken a sztérikus-, illetve induktív hatásoknak köszönhetően.

Az izocianát-, illetve poliál felesleg alkalmazása során számított relatív reaktivitások összehasonlítása demonstrálta, hogy glicerín esetében a primer és szekunder hidroxilcsoportok relatív reaktivitásai közel azonosak. Izocianát felesleg esetén ez a szám 3,94, míg poliál feleslegre 3,83.

A számított sebességi együtthatók ismeretében kiszámoltam a glicerín funkcionalitását mind izocianát, mind pedig poliol felesleg esetén. A számítások rávilágítottak arra, hogy a glicerín mindkét reakciókörülmény esetén bifunkcionális (láncnövelő) molekulának tekinthető. A molekula funkcionalitása 2,26-nak adódott.

3.2. Számszerűsítettem szorbitra és szacharózra a pszeudo-elsőrendű sebességi együttható, valamint a funkcionalitás értékeket poliol- és izocianát felesleg esetén. Az egyes hidroxilcsoportokhoz egyértelműen hozzárendeltem a sebességi együtthatókat. Bizonyítottam, hogy a hőmérséklet emelése a térhálók kialakulásának kedvez.

A poliol felesleg esetén számított sebességi együtthatók értékei egyértelműen igazolták, hogy a szorbit és a szacharóz primer hidroxilcsoportjainak (szacharóz esetén az OH(6) és az OH(6')) csoportok) reaktivitásai a glicerinnel azonos nagyságrendbe esnek. Izocianát felesleg alkalmazása során a kapott sebességi együttható értékek azt mutatták, hogy a glicerínhez hasonlóan induktív- és sztérikus hatások csökkentik a hidroxilcsoportok reaktivitását.

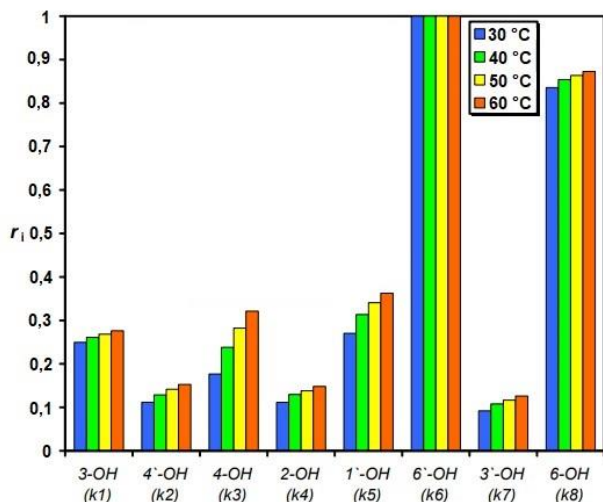
Kiszámoltam a szorbit és szacharóz molekulák kinetikailag ekvivalens funkcionalitás értékeit izocianát-, és poliol feleslegre. A kapott eredmények bizonyították, hogy míg a szorbit egy bifunkcionális vegyületként (láncnövelő), addig a szacharóz trifunkcionálisként (térahálósító) viselkedik.

Tandem tömegspektrometriás, kétdimenziós NMR és elméleti számítások (DFT) segítségével elvégeztem a sebességi együttható értékek hidroxilcsoportokhoz történő hozzárendelését szacharóz és szorbit esetében. Ezt követően felállítottam a molekulákban lévő hidroxilcsoportok reaktivitási sorát.

Szacharóz és fenil-izocianát reakcióját elvégeztem 30, 40, 50 és 60°C-on, amely vizsgálatok eredményei egyértelműen kimutatták, hogy a hőmérséklet emelése a térhálósodási folyamatoknak kedvez.

1. táblázat: A számított sebességi együtthatók szorbit és szacharóz esetén

	Szorbit ($k \times 10^2$)		Szacharóz ($k \times 10^2$)	
	Poliol felesleg	Izocianát felesleg	Poliol felesleg	Izocianát felesleg
k ₁	0,93	41,56	1,11	26,26
k ₂	1,19	19,5	0,59	16,89
k ₃	0,98	4,45	1,03	9,33
k ₄	0,64	1	0,5	4,66
k ₅	6,91	0,24	1,36	2,04
k ₆	8,43	0,07	4,45	0,96
k ₇	-	-	0,41	0,32
k ₈	-	-	3,72	0,06

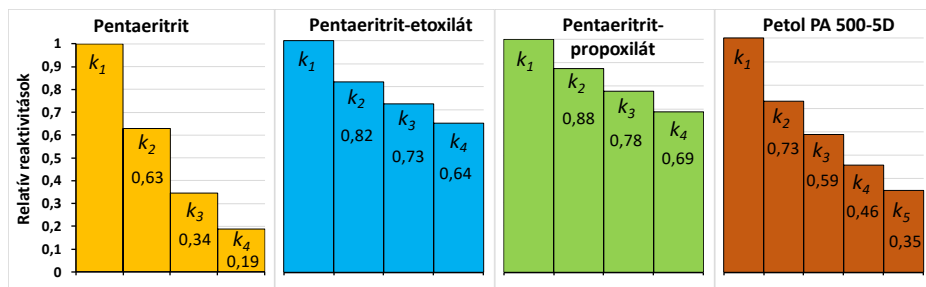


1. ábra: A hőmérséklet változtatásának hatása a szacharóz hidroxilcsoportjainak reaktivitására

3.3. Meghatároztam a reakciókra jellemző sebességi együtthatók értékeit pentaeritrit-etoxilát, pentaeritrit-propoxilát és Petol PA 500-5D esetében. Bizonyítottam, hogy az alkoxilált származékok használatával az izocianáttal történő reakció során kevésbé jelentősek az induktív-, illetve szterikus hatások.

Az alkoxilált pentaeritrit származékok eredményei alapján kimutattam, hogy az etoxilált származék nagyobb reaktivitással rendelkezik, mint a propoxilált oligomer. A csökkent reaktivitás oka a szekunder hidroxilcsoportok jelenléte, amelyek mennyiségét NMR mérésekkel meghatároztam. Az NMR eredmények alapján kiszámoltam a primer (16%) és szekunder (84%) helyzetű hidroxilcsoportok mennyiségét. A korábban meghatározott pentaeritritre kapott eredmények felhasználásával megállapítottam, hogy a PE reaktívabb, mint az alkoxilált származékai.

Az etoxilált és propoxilált termékek esetében kapott sebességi állandó értékek alapján megállapítottam, hogy a reakció lejátszódásával a hidroxilcsoportok reaktivitásai kisebb mértékben csökkennek. Ezzel sikeresen igazoltam, hogy az oligomerláncok beépülésével a reagálandó funkciós csoportok olyan távol helyezkednek el egymástól, hogy a sztérikus, illetve induktív hatások kevésbé tudnak érvényesülni.



2. ábra: A molekulán belüli relatív reaktivitások a pentaeritrit és az alkoxilált oligomerek esetén

4. Az eredmények hasznosításának lehetőségei

A poliuretánokkal végzett kísérletek a modern polimerkémiai kutatások egyik kiemelkedő területe. E molekulák változatosságának köszönhetően számos felhasználási területük ismeretes. A polimerek tervezéséhez a szintézis során lejátszódó kémiai reakciókat érdemes megvizsgálni. Ezekből a tanulmányokból olyan értékes információkat nyerhetünk, mint a molekulában található funkciós csoportok relatív reaktivitásai, vagy, hogy a molekula a térháló kialakításában átlagosan hány kötéssel vesz részt. Az eredményeim egyrészt az alapkutatás szintjén iránymutatók lehetnek azon kutatók számára, akik ebben a témában dolgoznak.

Másfelől az ipar számára is segítséget nyújthat, leginkább új poliuretán termékek tervezésekor. A doktori disszertációmban ismertetett eredményeim hasznosak lehetnek biokompatibilis, esetleg biodegradábilis termékek, vagy különböző alakemlékező polimerek előállítására, melyek felhasználása napjainkban egyre nagyobb szerepet kap pl. az orvostudományban, és ahol különösen fontos, hogy a tulajdonságok tervezhetők legyenek.



Nyilvántartási szám: DEENK/356/2023.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Vadkerti Bence
Doktori Iskola: Kémiai Tudományok Doktori Iskola
MTMT azonosító: 10077886

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idégen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (3)

1. **Vadkerti, B.**, Juhász, A., Lakatos, C., Zsuga, M., Kéki, S., Nagy, L.: Reactivity of multi-arm polyols towards isocyanates.
New J. Chem. 46, 9871-9879, 2022. ISSN: 1144-0546.
DOI: <https://doi.org/10.1039/D2NJ01103D>
IF: 3.3
2. Nagy, L., **Vadkerti, B.**, Lakatos, C., Fehér, P. P., Zsuga, M., Kéki, S.: Kinetically Equivalent Functionality and Reactivity of Commonly Used Biocompatible Polyurethane Crosslinking Agents.
Int. J. Mol. Sci. 22 (8), 1-19, 2021. ISSN: 1661-6596.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/ijms22084059>
IF: 6.208
3. Nagy, L., **Vadkerti, B.**, Batta, G., Fehér, P. P., Zsuga, M., Kéki, S.: Eight out of eight: a detailed kinetic study on the reactivities of the eight hydroxyl groups of sucrose with phenyl isocyanate.
New J. Chem. 43 (38), 15316-15325, 2019. ISSN: 1144-0546.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C9NJ03569A>
IF: 3.288

További közlemények

Idégen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (4)

4. Závori, L., Molnár, T., Várnai, R., Kanizsai, A., Nagy, L., **Vadkerti, B.**, Szirmay, B., **Schwarcz, A.**, Csécsesi, P.: Cystatin-c May Indicate Subclinical Renal Involvement, While Orosomucoid Is Associated with Fatigue in Patients with Long-COVID Syndrome.
J. Pers. Med. 13 (2), 1-8, 2023. EISSN: 2075-4426.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/jpm13020371>

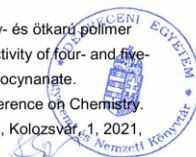




5. Lakatos, C., Kordován, M. Á., Czifrák, K., Nagy, L., **Vadkerti, B.**, Daróczi, L., Zsuga, M., Kéki, S.:
Synthesis of Sucrose-HDI Cooligomers: new Polyols for Novel Polyurethane Networks.
Int. J. Mol. Sci. 23 (3), 1-13, 2022. ISSN: 1661-6596.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/ijms23031444>
IF: 5.6
6. Nagy, L., Kuki, Á., Nagy, T., **Vadkerti, B.**, Erdélyi, Z., Kárpáti, L., Zsuga, M., Kéki, S.: Encoding
Information into Polyethylene Glycol Using an Alcohol-Isocyanate "Click" Reaction.
Int. J. Mol. Sci. 21 (4), 1-9, 2020. ISSN: 1661-6596.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/ijms21041318>
IF: 5.924
7. Nagy, L., Nagy, M., **Vadkerti, B.**, Daróczi, L., Deák, G., Zsuga, M., Kéki, S.: Designed
Polyurethanes for Potential Biomedical and Pharmaceutical Applications: Novel Synthetic
Strategy for Preparing Sucrose Containing Biocompatible and Biodegradable Polyurethane
Networks.
Polymers. 11 (5), 1-19, 2019. EISSN: 2073-4360.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/polym11050825>
IF: 3.426

Magyar nyelvű absztrakt kiadványok (8)

8. **Vadkerti, B.**, Juhász, A., Lakatos, C., Zsuga, M., Kéki, S., Nagy, L.: Polimer poliolkok és fenil-
izocianát reakcióinak kinetikai vizsgálata = Kinetic study of reactions of polymer polyols and
phenyl-isocyanate.
In: XXVIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia = 28th International Conference on Chemistry.
Ed.: Majdik Kornélia, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, Kolozsvár, 43, 2022,
(ISSN 2734-7109) ISBN: 27347109
9. **Vadkerti, B.**, Nagy, L., Lakatos, C., Fehér, P. P., Zsuga, M., Kéki, S.: Ipari térhálósítók kinetikai
funkcionalitásának és reaktivitásának meghatározása = Determination of kinetic functionality
and reactivity of crosslinkers used in industry.
In: XXVII. Nemzetközi Vegyészkonferencia = 27th International Conference on Chemistry.
Ed.: Majdik Kornélia, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, Kolozsvár, 1, 2021,
(ISSN 2734-7109)
10. Nagy, L., **Vadkerti, B.**, Juhász, A., Lakatos, C., Zsuga, M., Kéki, S.: Négy- és ötkarú polimer
poliolok reaktivitásának vizsgálata fenil-izocianát jelenlétében = Reactivity of four- and five-
arm industrially important polymerpolyols in the presence of phenyl isocyanate.
In: XXVII. Nemzetközi Vegyészkonferencia = 27th International Conference on Chemistry.
Ed.: Majdik Kornélia, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, Kolozsvár, 1, 2021,
(ISSN 2734-7109)





11. Lakatos, C., Kordován, M. Á., Czifrák, K., Nagy, L., **Vadkerti, B.**, Zsuga, M., Kéki, S.: Új típusú szacharóz-hexametilén-diizocianát (HDI) oligomer tartalmú poliuretánok előállítása és vizsgálata = Synthesis and characterization of new types of polyurethanes containing sucrose-hexamethylene diisocyanate (HDI) oligomer.
In: XXVII. Nemzetközi Vegyészkonferencia = 27th International Conference on Chemistry.
Ed.: Majdik Kornélia, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság (EMT), Kolozsvár, 1, 2021, (ISSN 2734-7109)
12. Kordován, M. Á., Nagy, L., **Vadkerti, B.**, Batta, G., Fehér, P. P., Zsuga, M., Kéki, S.: A biokompatibilis poliuretán alapú polimerek térhálósítójaként használt szacharóz reaktivitásának vizsgálata fenil-izocianát jelenlétében.
In: Biotechnológia a Debreceni Egyetemen Tudományos szimpózium: Program és összefoglalók, Debreceni Egyetem Természettudományi és Technológiai Kar Biotechnológiai Intézet, Debrecen, 37, 2019.
13. **Vadkerti, B.**, Nagy, L., Batta, G., Fehér, P. P., Zsuga, M., Kéki, S.: A szacharóz reakciója fenil-izocianáttal = The Reaction of Sucrose with Phenyl-isocyanate.
In: XXV. Nemzetközi Vegyészkonferencia = 25th International Conference on Chemistry.
Szerk.: Majdik Kornélia, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, Kolozsvár, 63, 2019, (ISSN 1843-6293)
14. **Vadkerti, B.**, Nagy, L., Nagy, M., Daróczi, L., Deák, G., Zsuga, M., Kéki, S.: Szacharóz tartalmú poliuretán scaffoldok előállítása és karakterizálása.
In: Biotechnológia a Debreceni Egyetemen Tudományos szimpózium : Program és összefoglalók, Debrecen Egyetem, Debrecen, 26, 2019.
15. Kordován, M. Á., Nagy, L., Nagy, M., **Vadkerti, B.**, Daróczi, L., Deák, G., Zsuga, M., Kéki, S.: Új típusú poliuretánok előállítása szacharóz, 1,6-hexametilén diizocianát (HDI) és (epszilon)-kaprolakton felhasználásával = Preparation of New Type Polyurethanes Containing Sucrose, 1,6-hexamethylene Diisocyanate (HMDI) and epsilon-Caprolactone.
In: 25th International Conference on Chemistry = XXV. Nemzetközi Vegyészkonferencia.
Szerk.: Majdik Kornélia, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság (EMT), Kolozsvár, 55, 2019, (ISSN 1843-6293)

Idegen nyelvű absztrakt kiadványok (3)

16. **Vadkerti, B.**, Nagy, L., Kuki, Á., Nagy, T., Erdélyi, Z., Kárpáti, L., Zsuga, M., Kéki, S.: Information coding by peg - aliphatic isocyanate reaction and decoding by maldi-tof ms.
In: International Mass Spectrometry Conference 2022 : Poster Abstract book, [S. n.], Maastricht, 51, 2022.
17. Lakatos, C., Kordován, M. Á., Czifrák, K., Nagy, L., **Vadkerti, B.**, Daróczi, L., Zsuga, M., Kéki, S.: Monitoring and characterization of sucrose-HDI cooligomer formation by MALDI-TOF mass spectrometry.
In: International Mass Spectrometry Conference 2022 : Poster Abstract book, [S. n.], Maastricht, 49-50, 2022.





18. **Vadkerti, B.**, Nagy, L., Batta, G., Fehér, P. P., Zsuga, M., Kéki, S.: Determination of relative reactivity of hydroxyl groups in sucrose.

In: Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering: Program and Abstracts, Babes-Bolyai University, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Cluj-Napoca, 31, 2021.

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 27,746

**A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre):
12,796**

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudományometriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2023.07.24.

