

Egyetemi doktori (PhD) értekezés tézisei

**POLIMER ALAPÚ NANORENDSZEREK
ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA**

Doktori (PhD) értekezés

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
POLYMER-BASED NANOSYSTEMS**

PhD thesis

Keczánné Üveges Andrea

Témavezető: Dr. Borbély János



DEBRECENI EGYETEM
Kémiai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2011.

I. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

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

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

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

Polimer nanorészecskék előállításának ismert és különösen jelentős előállítási lehetősége az úgynevezett miniemulziós polimerizáció. Ebben az esetben a képződő latex polimer részecskék mérete 40-50 nm vagy kisebb, és a termék monodiszperz vagy csak igen kis diszperzitásfokú. Törekvéseink arra irányultak, hogy egy ennél egyszerűbben kivitelezhető polimerizációs technika (oldószeres) alkalmazásával valósítsuk meg a polimer nanorészecskék előállítását. A módszer további jelentősége, hogy a termék tisztítása könnyebben megoldható.

Egy- és kétfunkciós vinil monomerek felhasználásával történő kopolimerizáció során, a polimer lánc növekedése az úgynevezett nemlineáris polimerizáció szabályai szerint

történik, ennek következtében elágazó, illetve térhálós szerkezetű részecskék képződnek. A térhálós szerkezettel rendelkező részecskéket mikrogéleknek, illetve nanogéleknek nevezik, és számos különleges tulajdonsággal rendelkeznek; elsősorban a körülvevő közeg változására (hőmérséklet, pH, stb.) nagy sebességgel reagálnak. A mikrogél rendszerek esetében oldószeres vagy vizes közegben fázishatár alakul ki és a részecskék szerkezetüktől (ionizált, protonált, stb.) függően duzzadt állapotban vannak. A külső körülmények függvényében a részecskék mérete jelentősen változik. Ez akkor érvényes, ha a porozitás, illetve a térháló sűrűsége a vizsgált rendszerekben kismértékű.

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

Értekezésemben a sztirol (ST) és az etilén-glikol-dimetakrilát (EGDM) monomerek gyökös, nemlineáris kopolimerizációs reakcióját tanulmányoztam. Részletesen vizsgáltam, hogy miként befolyásolják a reakció körülmények a keletkező térhálós szerkezetű polimerek tulajdonságait, valamint tanulmányoztam a kopolimerek utópólimerizációs reakcióját. Megvizsgáltam, hogy az általam szintetizált reaktív kopolimer nanorészecskék nanokompozitban történő alkalmazásuk révén, miként befolyásolják azok polimerizációs zsugorodását és mechanikai tulajdonságait. Végül a ST-EGDM szintézisének szerzett ismeretek, tapasztalatok birtokában nem-reaktív filmképző terpolimer szintézisét és vizsgálatát ismerttettem.

II. ALKALMAZOTT POLIMERIZÁCIÓS ÉS MŰSZERES MÉRÉSEK

II.1. Felhasznált anyagok és szintézismódszerek

A polimer nanorészecskéket oldószerben történő szabadgyökös polimerizációval szintetizáltuk. Kísérleteink során monofunkciós monomerként sztirolt (ST), bifunkciós monomerként etilén-glikol-dimetakrilátot (EGDM) használtunk. A kopolimerizációt toluolban végeztük, iniciátorként azo-bisz-izo-butironitrilt (AIBN) alkalmaztunk. Az iniciátort és a két monomert toluolban oldottuk, majd egy háromnyakú, hőmérővel és visszafolyó hűtővel ellátott duplafalú lombikban 30 percig nitrogénárammal átöblítettük. Ezután lassú nitrogénáram alatt (5 l/h) a reakcióelegy hőmérsékletét $60 \pm 1^\circ\text{C}$ -ra emeltük, majd a reakcióelegy hideg kicsapószerbe (metanol) történő öntésével befagyasztottuk a reakciót.

Szabadgyökös polimerizációval, toluolban történt a reaktív polimer nanorészecskék utópolimerizációs reakciója is ($c_{\text{reaktív kopolim.}} = 0,15 \text{ g/100ml toluol}$).

A kompozitokat az általunk előállított polimer nanorészecskék mátrix anyagba történő bekeverésével, szobahőmérsékleten állítottuk elő. A mátrix anyagként használt gyantát (fotoiniciátort tartalmazó monomerkeverék) a kereskedelemben kapható Venus Flow fogtömő anyag töltőanyag-mentesítésével állítottuk elő. A fogászati tömő anyagok gyantafázisát leggyakrabban bisGMA, UDMA, TEGDMA stb. monomerek alkotják. A kompozit fotopolimerizációs reakcióját 435 nm hullámhosszú fénnel iniciáltuk.

A terpolimer szintézise butil-akrilát (BA), metil-metakrilát (MMA) és dipropilén-glikol diakrilát (DPGDA) monomerek felhasználásával történt. Az iniciátort (AIBN) és a monomereket toluolban feloldottuk, majd háromnyakú, duplafalú lombikba töltöttük. A polimerizáció elindítása előtt nitrogénárammal oxigénmentesítettük (30 perc) az oldatot. A polimerizációt 80°C -on hajtottuk végre. A terpolimer kicsapása négyszeres mennyiségű hideg metanollal történt, majd a színtelen, ragacsos termékről dekantáltuk az oldószerkeletet, végül a gyantaszerű anyagot vákuumbepárlón, 40°C -on szárítottuk.

II.2. Alkalmazott műszeres mérések

A térhálós polimer nanorészecskék szerkezetét és a polimer lánchoz kapcsolódó, reagálatlanul maradt vinil csoport %-os mennyiségét NMR spektroszkópiával vizsgáltuk. A szerkezeti információkhoz ^1H NMR (Bruker 200 SY) spektrumokat vettünk fel, a maradék vinil csoport tartalom meghatározásához ^1H NMR spektrumok integrál értékeit vettük alapul.

A kapott polimerek átlagos molekulatömegének és molekulatömeg-eloszlásának meghatározására méretkizárásos kromatográfiás (SEC) (Waters) módszert alkalmaztunk.

A részecskék hidrodinamikai átmérőjét dinamikus fényszórással (DLS) (Brookhaven) határoztuk meg, a mérési eredményeket NNLS (non negative constrained least squares/legkisebb négyzetek) módszerrel értékeltük ki.

A száraz, szilárd állapotú kopolimer részecskék méretének meghatározásához transzmissziós elektronmikroszkópiát (TEM) (JEOL 2000 FX-II) és pásztázó elektron mikroszkópiát (SEM) (Hitachi 3000N) használtunk, a részecskék morfológiájára és filmképző sajátságára pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvételekből következtettünk.

A kompozit polimerizációs zsugorodásának meghatározása analitikai mérleghez csatlakoztatott sűrűségvizsgáló feltétellel történt.

A mechanikai tulajdonságok meghatározására hajlító vizsgálatokat (5540 Instron) végeztünk.

A terpolimerből készített film keménységét Persoz-féle ingával mértük, tapadását keresztvágással (rácsvágás) vizsgáltuk.

III. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

ST/EGDM kopolimer nanorészecskék előállítása és vizsgálata

III.1. Egyfunkciós sztirol és kétfunkciós etilén-glikol-dimetakrilát monomerek 1/1 arányú elegyből kiindulva, oldatban történő szabadgyökös polimerizációval oldható, valamint oldószerben jól duzzadó kopolimereket állítottunk elő.

Megállapítottuk, hogy az iniciátor koncentráció kis mértékben, míg az összmonomer koncentráció erőteljesen befolyásolja a gélesedési időt. A reakcióparaméterek optimalizálásával eljárást dolgoztunk ki (alacsony összmonomer koncentráció ($0,278 \text{ mol/dm}^3$) és nagy iniciátor koncentráció (20 mol%)), mely segítségével a nemlineáris polimerizáció során, a szakirodalomban eddig nem ismert módon, lehetőség nyílik nagy konverzió elérésére (közel 100%) makro-gélesedés nélkül.

III.2. Azonosítottuk a képződött kopolimer szerkezetét $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiás mérésekkel. Megállapítottuk, hogy az előállított polimerek mindegyike tartalmaz a polimer molekulán függő, elreagálatlan vinil csoportokat, azaz az etilénlikol-dimetakrilát monomer „második” vinil csoportjának reaktivitása kisebb, mint a sztírol monomeren lévő vinil csoporté.

A spektrumok alapján kiszámítottuk a polimereken lévő reaktív csoportok százalékos mennyiségét, valamint megállapítottuk, hogy ezek mennyisége a reakcióidő, illetve a konverzió növekedésével maximum görbe szerint változott $0,556 \text{ mol/dm}^3$ kezdeti monomerkoncentráció alkalmazása esetén. A polimerizáció során azonban alacsony összmonomer koncentráció ($0,278 \text{ mol/dm}^3$) és magas iniciátor koncentráció (20%) együttes alkalmazásával, a reakcióidő növelésével ezek mennyisége folyamatos csökkenést mutatott.

Megvizsgáltuk a divinil monomer hatását is a képződő kopolimer reaktivására. Megállapítottuk, hogy az etilénlikol-dimetakrilát mennyiségének növelésével nőtt a polimerek elreagálatlan vinil csoport tartalma. Ezek az ismeretek hasznos információt szolgáltatnak további polimerizációs (utópolimerizáció, core-shell polimerizáció) átalakítások végrehajtásához.

III.3. Megállapítottuk, hogy a reakciókörülmények változtatásával a képződő kopolimer átlagos molekulatömege és polidiszperzitása tág határok között változtatható (M_w : 21.600 Da – 3.628.400 Da; PDI: 1,5 - 49).

Megmutattuk, hogy az átlagos molekulatömeg és a polidiszperzitás, adott monomer-összetétel mellett – a nemlineáris polimerizáció mechanizmusának köszönhetően – a reakcióidő függvényében exponenciálisan nőtt.

Továbbá azt is megfigyeltük, hogy a reakcióelegy etilén-glikol-dimetakrilát tartalmát növelve, a kapott termék átlagos molekulatömege és a polidiszperzitása nőtt.

III.4. Meghatároztuk a térhálós kopolimer nanorészecskék méretét oldott/duzzadt állapotban (DLS) valamint szilárd formában (TEM). Megfigyeltük, hogy kis és közepes móltömegű polimer minták esetén nagy különbség adódott a hidrodinamikai átmérő és a szilárd minta mérete között, míg a hosszú reakcióidővel előállított nagy móltömegű mintánál ezen értékek nagyon jó egyezést mutattak. Ezt a megfigyelésünket összevetve a polimerek elreagálatlan vinil csoport tartalmával megállapítottuk, hogy a nagy móltömegű kopolimer térhálós szerkezetű, míg a kis és közepes móltömegű minták erősen elágazásos polimer struktúrával rendelkeztek.

III.5. SEM módszer segítségével megvizsgáltuk a nanorészecskék morfológiáját. Megállapítottuk, hogy a nagy móltömegű polimer minta kisméretű, szabályos gömbszimmetrikus nanorészecskék mellett nagyméretű aszimmetrikus részecskéket is tartalmazott. Ezen megfigyelést a propagáció során képződő különböző móltömegű, reaktív, erősen elágazó, és részben térhálós szerkezetű polimer “mikrogélek” interpartikuláris reakciójával értelmeztük, melyet a hosszú reakcióidő és nagy iniciátor koncentráció tett lehetővé. Megállapítottuk, hogy a polimerizációs részfolyamatok irányításával a polimer anyag szerkezete és morfológiája, ezáltal makroszkopikus tulajdonságai (filmképzés) is céltudatosan befolyásolhatók.

ST/EGDM kopolimer nanorészecskék utópolimerizációjának vizsgálata

III.6. Megvizsgáltuk az általunk előállított reaktív polimer nanorészecskék toluolban végrehajtott utó-polimerizációs reakcióját. Bebizonyítottuk, hogy az utópolimerizációs reakció a reakcióparaméterek helyes megválasztásával irányítható (intra- vagy

interpartikuláris). Megvalósítottuk a polimer nanorészecskék intrapartikuláris utópolimerizációs reakcióját, melynek bizonyítéka, hogy a reakciótermék látszólagos átlagos molekulatömege és hidrodinamikai átmérője kisebb lett, mindamelllett a polimerek vinil csoportjának reakcióját ^1H NMR vizsgálattal is alátámasztottuk és igazoltuk, hogy a telítetlen kötések teljes mértékben elreagáltak. Fentiek alapján megjegyezzük, hogy a lineáris polimer standardokkal végzett molekulatömeg mérések (SEC) az elágazó, ill. térhálós nanoanyagok esetében nem tudnak reális adatot szolgáltatni.

Megvizsgáltuk az iniciátor mennyiségének hatását az utópolimerizációs reakcióra és megállapítottuk, hogy a képződő termék átlagos molekulatömege annál kisebb lett, minél nagyobb volt a reakció során alkalmazott iniciátor mennyisége. Azaz, értelemszerűen a polimer nanorészecske molekulatömege nem változott, csupán annak hidrodinamikai átmérője csökkent az utópolimerizációs reakció során a térhálók növekedése miatt.

Nanokompozit előállítása és vizsgálata

III.7. Különböző összetételű nanokompozitokat állítottunk elő fogászati kompozitok gyantafázisa (mátrix) és az általunk előállított reaktív kopolimer nanorészecskék (erősítő anyag) felhasználásával.

Kísérleteink alátámasztják azon feltételezésünket, hogy a nanorészecskék szerkezetüknek köszönhetően a mátrix anyagával duzzaszthatók és funkciós –vinil– csoportjaik révén fotopolimerizálhatók. A tömb polimerizáció eredményeként teljesen egységes, térhálós anyag képződött, melyben a nanorészecskék kovalens kémiai kötésekkel kapcsolódtak a gyantát alkotó monomerekből felépülő polimer térhálóhoz.

Megállapítottuk, hogy a mátrix polimerizációs zsugorodása csökkent a nanorészecskékkel történő gyantamódosítás hatására (4,04-4,84%), mellyel 50%-os javulást is elértünk. Ezt azzal értelmeztük, hogy a nanorészecskék térhálós szerkezetüknek köszönhetően további térhálósító reakciók révén már nem, vagy csak igen kis mértékben zsugorodtak, vagyis a módosított mátrix polimerizációs zsugorodása elsősorban a nanorészecskék közötti teret kitöltő gyanta polimerizációjából adódott. Megvizsgáltuk, hogy a polimer nanorészecske reaktivitása (elreagálatlan függő vinil

csoport tartalma) miként befolyásolja a térfogatos zsugorodást. Megállapítottuk, hogy minél kevesebb a függő kettős kötés a kopolimer részecskében, annál kisebb a kompozit polimerizáció következtében történő zsugorodása.

III.8. A nanokompozitok mechanikai tulajdonságait részletesen megvizsgálva megállapítottuk, hogy a nanorészecskék kedvezően befolyásolták az alapgyanta hajlítási szilárdságát. A szakirodalomból ismert, hogy az előpolimerizátumot (polimer örleményt) tartalmazó kompozitok szignifikánsan alacsonyabb hajlítási szilárdsággal rendelkeznek. Megmutattuk, hogy a reaktív polimer nanorészecskéket tartalmazó nanokompozit mechanikai tulajdonságai, szívóssága messzemenően kedvezőbb (23%-kal nagyobb hajlító feszültség és 40%-kal magasabb Young modulus), mely a nanorészecskék és a mátrix monomerek között kialakuló erős, elsőrendű kémiai kötéseknek tulajdonítható.

IV. AZ EREDMÉNYEK VÁRHATÓ GYAKORLATI ALKALMAZÁSA

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

IV.1. A lakk- és festékipar termékeiben fokozatosan csökkenteni kell az illékony szerves anyag tartalmat (VOC), ezért az utóbbi időben egyre nagyobb érdeklődés mutatkozik az egy- és kétfunkciós monomerek kopolimerizációja iránt.

Kísérleteink során a reakcióparaméterek célirányos megválasztásával keresztkötéseket tartalmazó ST–EGDM kopolimer nanorészecskék keletkezését észleltük. Az így előállított polimerek oldatának viszkozitása lényegesen kisebb, azaz azonos viszkozitású oldatok készítéséhez jelentősen kevesebb szerves oldószer szükséges.

Az általunk mélyrehatóan vizsgált ST–EGDM kopolimer analógiájára filmképző (butil-akrilát–metil-metakrilát–dipropilénglikol-dimetakrilát) terpolimert szintetizáltunk. Az

előállított polimerből tömény (70%-os) oldat készíthető, mely viszkozitása csak kismértékben nőtt a koncentrációval. Az oldatból képzett film fizikai sajátságai (keménység, adhézió, rugalmasság) igen jó eredményeket mutattak, így várhatóan minden szempontból megfelel az új elvárásoknak. E filmképző rendszerekről elfogadott amerikai szabadalommal rendelkezünk.

IV.2. A helyreállító fogászatban használatos korszerű tömőanyagok fényre kötő monomerekből készülnek, amelyeknél ma is probléma a polimerizáció során bekövetkező kontrakció. Az új típusú kompozitok kifejlesztésének lehetséges útja a nanotechnológia, mely révén az anyagok funkcionalitása magasabb szinten tervezhető és szabályozható. Az általunk végzett vizsgálat modell értékű, mely során a mátrix módosítása reaktív polimer nanorészecskék (ST/EGDM) bekeverésével történt. Tapasztalataink azt mutatják, hogy a fogászati kötőanyag egy részét reaktív nanorészecskékkel helyettesítve az előző negatív hatás (polimerizációs zsugorodás) jelentősen csökkenhet a kedvező mechanikai tulajdonságok megmaradása, illetve javítása mellett is. A fogászatban alkalmazott monomerekből (bisGMA, UDMA, stb.) előállított reaktív nanorészecskékkel történő mátrixmódosítás gyakorlati megoldást nyújthat.

I. INTRODUCTION AND OBJECTIVES

Nowadays nanotechnology is a field of study in the mainstream of worldwide interest and has been showing rapid development. Nanotechnology is the umbrella term for formations that vary both in size and characteristics.

According to the United States National Nanotechnology Initiative nanosystems have at least one component at dimensions between approximately 1 and 100 nanometers, where unique phenomena, new properties and functions derive from being at such small scale.

Old-established nanosystems widely used in the industry are the so-called 2-D structures thin films or quantum wells, in which one of the dimensions is submicroscopic (1-D-limit), whereas the other two are of macroscopic scale. Nowadays there is hardly any tool without thin layers. Having two dimensions in submicroscopic range (2-D limit) at a time, then we get to nanofibres, nanotubes, nanorods, altogether referred to as 1-D structures. In the case of three submicroscopic dimensions at a time (3-D limit), 0-D structures are seen in the world of nanoparticles or quantum dots. In addition, further nanocrystal films and nanocomposites belong to nanostructures grouped under the umbrella term structure dependant dimensionality.

The so-called miniemulsion polymerisation is a well-known and especially important possibility of producing polymer nanoparticles. The latex polymer particle resulting from this process is in the range of 40-50 nm or below, and the product itself is monodisperse of very-low dispersion degree. We endeavoured to create and implement a simpler polymerisation technique in homogeneous solution to produce nanoparticles. Another benefit of the technique is that it is easier to purify the products.

In the course of copolymerisation by using monofunctional or bifunctional vinyl-polymers, polymers grow in accordance with the rules of so-called non-linear polymerisation, and therefore branched and cross-linked particles are formed. Particles with cross-linked structure are called microgels or nanogels and have several special properties, as they instantly respond to changes in ambient conditions (temperature, pH, etc.). In microgel systems phase boundary develops in solvent-based or aqueous medium,

and particles get swollen depending on their structures (ionic, protoned, etc.). Particle sizes vary significantly in function to external conditions, even if the tested systems have low-porosity and low network density.

The Department of Colloid and Environmental Chemistry at the University of Debrecen have been studying copolymerisation of vinyl and divinyl monomers in homogenous solutions for many years, but conversions never exceeded 10% so as to avoid gelation on one hand and because of a precondition of polymer composition analysis on the other hand. It gave birth to the idea to select appropriate conditions for reaction and control free radical polymerisation in a way not to cause reaction mixture to gelate even at high conversion rates. It is assumed applying a simple polymerisation technique will produce a new type of crosslinked polymer with great characteristics in the nanometer scale.

The subject of my thesis is to study free radical, non-linear copolymerisation of monomers styrene (ST) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDM). The influence of changes in reaction conditions on the properties of crosslinked polymers were studied in details, and post-polymerisation of copolymers were also examined. It was examined how reactive copolymer nanoparticles synthesized influence polymerisation shrinkage and mechanical properties of nanocomposites. Finally, the synthesis and analysis of non-reactive film-forming terpolymer are presented in possession of experiences gained in ST-EGDM synthesis.

II. POLYMERISATION AND INSTRUMENTED MEASUREMENTS

II.1. Materials and synthesis techniques

Polymer nanoparticles were synthesized by free radical solution polymerisation. During experiments styrene (ST) as monofunctional monomer and ethylene glycol dimethacrylate (EGDM) as bifunctional monomer were used. Copolymerisation took place in toluene and azobisisobutyronitrile (AIBN) was used as initiator. Initiator and the two monomers were dissolved in toluene, and then flushed in flowing Nitrogen for 30 minutes in counter-cooled double-jacket three-necked flask equipped with thermometer.

In the next step, the temperature of the mixture was raised to $60 \pm 1^\circ\text{C}$ at low-speed Nitrogen flow (5 l/h), and then it was immersed in cold precipitant to freeze the reaction.

Post polymerisation of reactive polymer nanoparticles also took place by free radical polymerisation in toluene ($c_{\text{reactive copolym.}} = 0.15 \text{ g/100ml toluene}$).

Composites were produced at room temperature by adding it into the matrix matter of polymer nanoparticles we had produced. Resin, used as matrix matter (monomer mixture with photoinitiator content, e.g. bisGMA, UDMA, TEGDMA), was made by removing the filling material from commercial tooth filler “Venus Flow”. Photopolymerisation reaction of the composite material was initiated by light with wavelength of 435 nm.

Terpolymer was synthesized from butyl acrylate (BA), methyl-methacrylate (MMA) and dipropylene glycol-diacrylate monomers. Initiator (AIBN) and monomers were dissolved in toluene, and then were filled in a three-necked, double-jacket flask. Before polymerisation was started the solution had been flushed in flowing Nitrogen for 30 minutes to remove Oxygen. Polymerisation took place at 80°C . Terpolymer was precipitated with cold methanol of fourfold quantity and then the solvent mixture was decanted from the colourless, sticky product. Finally, the resin-like matter was desiccated at 40°C in a vacuum till.

II.2. Applied methods and equipments

The structure of crosslinked polymer nanoparticles and the ratio of unreacted vinyl-group linked to the polymer-chain was analysed with NMR spectroscopy. To obtain structural information ^1H NMR (Bruker 200 SY) spectra were taken; to identify residual vinyl group content, the integrated values of ^1H NMR spectra were used.

To determine average molecular mass and molecular mass distribution of the produced polymers, size exclusion chromatography (SEC) (Waters) was applied.

Particle hydrodynamical diameter was determined with dynamic light scattering (DLS) (Brookhaven), and measurement results were evaluated with NNLS (non negative constrained least squares) method.

Transmission electron microscopy (TEM) (JEOL 2000 FX-II) and scanning electron microscopy (SEM) (Hitachi 3000N) were used to determine the size of dry, solid-state copolymer particles; the scanning electron microscopy images were used to draw conclusion on particle morphology and film-forming properties.

Bulk-tester attached to analytical scales was used to determine composite polymerisation shrinking.

To identify mechanical properties, bending tests were performed (5540 Instron).

Hardness of film made from terpolymer was measured with Persoz pendulum, and adhesion was tested with grid (cross)-cutting method.

III. NEW SCIENTIFIC ACHIEVEMENTS

Production and analyses of ST/EGDM copolymer nanoparticles

III.1. Using 1:1 mixture of monofunctional styrene and bifunctional ethylene glycol dimethacrylate monomers as a start, free radical solution polymerisation was performed to produce soluble copolymers.

It was established that the initiator concentration has a limited influence, whereas total monomer concentration has a significant influence on the gelation time. By optimising the reaction parameters a procedure was developed (low total monomer concentration (0.278 mol/dm^3) and high initiator concentration (20 mol%), which gives an opportunity so far unknown in the literature to achieve very high conversion (almost up to 100%) in non-linear polymerisation.

III.2. ^1H -NMR spectroscopy measurements were performed to identify the structure of the copolymers produced. It was established that every produced polymer contains unreacted vinyl groups attached to the polymer molecule, which means the reactivity of the “second” vinyl group of ethylene glycol dimethacrylate monomer is smaller than the vinyl group’s attached to the styrene monomer.

According to the spectra the percentage contents of reactive groups on polymers were determined and it was found that percentage followed a maximum curve in function to

higher reaction time and higher conversion by applying an initial monomer concentration of 0.556 mol/dm^3 . However, in the course of polymerisation their quantity showed a gradually decreasing tendency at low total monomer concentration (0.278 mol/dm^3) and high initiator concentration (20%) and increased reaction time.

The influence of the divinyl-monomer on the reactivity of copolymer being produced was investigated. It was established that in proportionate with higher ethylene glycol dimethacrylate quantity, the share of unreacted vinyl groups attached to polymers increased as well. Those results provide the performance of further polymerisation (post-polymerisation, core-shell polymerisation) reactions with useful information.

III.3. It was established by altering reaction conditions that the average molecular mass and polydispersity of the copolymer being produced may change within a very wide range (M_w : 21.600 Da – 3.628.400 Da; PDI: 1,5 - 49).

It was demonstrated that at certain monomer feed the average molecular mass and the polydispersity grew exponentially in function of reaction time owing to non-linear polymerisation.

In addition, it was also noticed that if the ratio of ethylene glycol dimethacrylate in the feed increased, then the average molecular mass and polydispersity of the resulting products also raised.

III.4. The size of crosslinked copolymer nanoparticles was determined in dissolved/swollen state by DLS and in solid state by TEM methods. It was observed that in the case of polymer samples with low or medium molecular mass there was large difference between hydrodynamic diameter and the solid-state size, while in samples with high molecular mass those values correlated with each other. After comparing this observation to the share of unreacted vinyl groups in polymers, we found that the copolymer with high molecular mass had crosslinked structure, whereas samples with low and medium molecular mass had highly branched structure.

III.5. SEM method was applied to determine the morphology of nanoparticle. It was established that polymer samples with high molecular mass contained not only small-sized nanoparticles with regular spherical geometry, but also large, asymmetric particles as well. This observation was interpreted as a result of interparticular reaction of reactive, highly branched, and partly crosslinked polymer “micro gels” of various molecular masses produced during propagation; long reaction time and high initiator concentration triggered such reactions. It was found that by controlling sub-processes in polymerisation, we could influence polymer structure and morphology, and therefore macroscopic characteristics (film formation) purposefully.

ST/EGDM copolymer nanoparticles post-polymerisation

III.6. Post-polymerisation of the reactive polymer nanoparticles that we had produced was examined in toluene. It was proved that post-polymerisation could be controlled by choosing proper reaction parameters (intra- or interparticular). Intraparticular post-polymerisation of polymer nanoparticles was executed and it was established that the apparent average molecular mass and hydrodynamic diameter of the reaction product reduced; in addition, vinyl group reaction of polymers was also supported by ^1H NMR and it was proven that all unsaturated bonds had reacted. Accordingly, it is noted that SEC molecular mass measurements performed with linear polymer standards did not deliver realistic data for branched and crosslinked nanomaterials.

The effect of the quantity of initiator on post-polymerisation was investigated and it was found that the more initiator was applied in the reaction, the lower average molecular mass of the product was obtained. It means that the molecular mass of polymer nanoparticles did not change, only the hydrodynamic diameter reduced in the course of post-polymerisation due to the higher network degree.

Production and analysis of nanocomposite

III.7. Nanocomposites of various compositions were produced by using resins of dental composites (matrix) and reactive copolymer nanoparticles we had produced (reinforcing material).

The experiments performed supported our supposition that owing to their structures nanoparticles can be expanded with matrix matter and can be photopolymerised through function groups (vinyl groups). As a result of block polymerisation, homogeneous, crosslinked matter developed in which nanoparticles formed covalent chemical bonds to connect to the polymer network made of monomers forming the resin.

It was established that the rate of shrinkage in matrix polymerisation was reduced (4.04-4.84%) due to the modified resin triggered by nanoparticles, which was an improvement up to 50%. It was understood that owing to their crosslinked structures nanoparticles shrank just a little bit or did not shrink at all in further crosslinking reactions, and therefore modified matrix polymerisation shrank primarily due to polymerisation of resin filling the interspace among nanoparticles. The way polymer nanoparticle reactivity (unreacted vinyl group content) influenced volume shrinking was investigated. It was found that the shrinkage of composite decreased with decreasing the content of reactive group in the nanoparticles.

III.8. Having analysed mechanical properties of nanocomposites, it was established that nanoparticles had a beneficial influence on bending strength of the base resin. According to the literature, composites containing pre-polymers (ground polymer) have significantly lower bending strength. It was demonstrated that the mechanical properties and tenacity of nanocomposites containing reactive polymer nanoparticles are far more advantageous (have bending stress 23% higher and Young modulus 40% higher), attributable to strong chemical primary bonds established between nanoparticles and matrix monomers.

IV. ANTICIPATED APPLICATION OF RESULTS IN PRACTICE

The subject of our basic research primarily focused to study polymer nanoparticles synthesized by mono and bifunctional monomers as well as to optimise reaction conditions. In addition, further experiments have proved their potential application in paint and coating industry or in dentistry.

IV.1 Volatile organic compounds (VOCs) are emitted from *paint and coatings*. The VOC content in those products ranges from 30-80 %. Thus, VOCs in paint and coatings are serious environmental problem. For this reason, high solid products, solvent-free powder coatings and aqueous dispersions are being developed.

In analogy to ST-EGDM copolymer film-forming terpolymer (butyl acrylate–methyl-methacrylate–dipropylene glycol–dimethacrylate) was synthesised. It was established that polymer solutions with high solid content showed good flow properties, good hardness and good adhesion on metal surface. We have a registered US Patent of those film-forming systems.

IV.2. Dental resin composites comprise a blend of hard, inorganic particles and soft, resin matrix. During the photopolymerization, the conversion of the monomers of the matrix into a polymer network is accompanied by a closer packing of the molecules, which leads to bulk contraction. A possible way to develop new types of composites is to apply nanotechnology. Resin of dental material was modified by reactive ST-EGDM polymer nanoparticles as model organofiller. The reactive polymer nanoparticles significantly influence the mechanical and shrinkage properties of the matrix and composite. Modification of matrix by reactive nanoparticles produced from monomers (bisGMA, UDMA, etc.) used in dentistry may provide a practical solution.

5. Tudományos közlemények és konferencia-részvételek (Publications)

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

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

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

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

1. Üveges Andrea, Borók Imre, Szatmári Mihály, Borbély János
Légszennyező emisszió csökkentése nanorendszerek alkalmazásával
9th International Conference of Chemistry, Kolozsvár, November 14-16, 2003.
(előadás/lecture)
2. Andrea Üveges, John F. Hartmann, Janos Borbely
Nanosystems for film formation
228th ACS Meeting, Philadelphia, USA, August 22-26, 2004.
(előadás/lecture)
3. Andrea Üveges, John F. Hartmann, Janos Borbely
Nanosystems for film formation
228th ACS Meeting, Philadelphia, USA, August 22-26, 2004.
(előadás/lecture)
4. Üveges Andrea, Bodnár Magdolna, Borbély János
Makromolekulás nanorendszerek előállítása
MECHANOPLAST I. Országos Doktorandusz Konferencia, Budapest, Június 10, 2004.
(előadás/lecture)
5. Borbély János, Bodnár Magdolna, Borók Imre, Fleischer Éva, Molnár Réka, Novák Levente, Üveges Andrea, Soós János, Szalóki Melinda
Nanorészecskék előállítása biopolimerekből
DAB Polimer Munkabizottság, Debrecen, Április 6, 2004.
(előadás/lecture)
6. Andrea Üveges, John F. Hartmann, Janos Borbely
Nanosystems for film formation
17th Polymer Networks 2004, Bethesda, USA, August 15-19, 2004.
(poszter/poster)

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

14. Andrea Üveges, John F. Hartmann, Janos Borbely
Investigation of common effect of the monomer and initiator concentrations on the growing of macromolecular nanoparticles
9th Conference on Colloid Chemistry, Siófok, Hungary, October 3-5, 2007.
(poszter/poster)
15. Katalin Bukovinszki, Andrea Üveges, Melinda Szaloki, Janos Borbely, Csaba Hegedus
The influence of reactive polymeric nanoparticles on physical properties
9th Conference on Colloid Chemistry, Siófok, Hungary, October 3-5, 2007.
(poszter/poster)
16. Üveges Andrea
Polimer nanorészecskék szintézise
VIII. Téli Iskola, Balatonfüred, Február 6-8, 2008.
(előadás/lecture)
17. Andrea Üveges, John F. Hartmann, Janos Borbely
Effect of the reaction conditions on the size and morphology of cross-linked polymer nanoparticles
235th ACS Meeting, New Orleans, LA, USA, April 6-10, 2008.
(előadás/lecture)
18. Katalin Bukovinszki, Melinda Szaloki, Andrea Üveges, Zsolt Dudas, John F. Hartmann, Csaba Hegedus, Janos Borbely
Nano-Sized Organofillers for Restorative Dentistry
235th ACS Meeting, New Orleans, LA, USA, April 6-10, 2008.
(előadás/lecture)
19. Üveges Andrea
Polimer alapú nanorendszerek szintézise és vizsgálata
MTA Kolloidkémiai és Anyagtudományi Munkabizottság ülése, Siófok, Május 22-23, 2008.
(előadás/lecture)
20. Katalin Bukovinszki, Melinda Szaloki, Andrea Üveges, Zsolt Dudas, John F. Hartmann, Csaba Hegedus, Janos Borbely
Nano-Sized Organofillers for Restorative Dentistry
Nanotech 2008, Boston, Ma, US, June 1-5, 2008.
(poszter/poster)

21. Andrea Üveges, John F. Hartmann, Janos Borbely
Nanolayer Film Formation of Cross-Linked Polymer Nanoparticles
PNG Conference, Larnaca, Ciprus, Junius 22-26, 2008.
(poszter/poster)
22. Melinda Szaloki, Andrea Üveges, Katalin Bukovinszki, Csaba Hegedus, John F. Hartmann, Janos Borbely
Nano-Sized Organofillers for Restorative Dentistry
PNG Conference, Larnaca, Ciprus, Junius 22-26, 2008.
(poszter/poster)

5.3. Egyéb publikációs tevékenység (*Publications not connected to this thesis*):

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

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

1. Janos Borbely, Andrea Üveges
Size shaped microgels
The 7th Meeting of the UK Polymer Colloids Form, Guildford, UK, 2001.
(előadás/lecture)
2. Borbély János, Kiss Anna, Nemes Sándor, Novák Levente, Üveges Andrea
Polimerek alkalmazása Környezetvédelmi technológiákban
Műanyag Kollokvium, Szeged, 2001.
(előadás/lecture)
3. Janos Borbely, Anna Kiss, Sandor Nemes, Levente Novak, Andrea Üveges
Development of Environmental Technologies
Poranal, Eger, 2001.
(előadás/lecture)

4. Janos Borbely, Marta Berka, Imre Borok, Anna Kiss, Levente Novak, Andrea Uveges
Engineering of size shaped hydrogel particles from biopolymers
Europol Conference, Cargano, Italy, 2002.
(előadás/lecture)
5. Janos Borbely, Marta Berka, Karoly Antal, Imre Borok, Anna Kiss, Levente Novak, Andrea Uveges
Development of Environmental Techniques by Macromolecular Colloids
Interfaces Against Pollution, Miskolc-Lillafüred, 2002.
(előadás/lecture)
6. Janos Borbely, Karoly Antal, Marta Berka, Imre Borok, Andrea Kiss, Anna Kiss, Levente Novak, Andrea Uveges
Development of environmental techniques
Interfaces Against Pollution, Miskolc-Lillafüred, 2002.
(előadás/lecture)
7. Janos Borbely, Marta Berka, Imre Borok, J.E. Fleischer Radu, L. Hussami, Anna Kiss, Levente Novak, Andrea Uveges
Design of colloid particles
8th Conference on Colloid Chemistry, Keszthely, Hungary, 2002.
(előadás/lecture)
8. Imre Borok, Andrea Uveges, Marta Berka, Levente Novak, Janos Borbely
Synthesis of macromolecular colloid particles by inverse emulsion polymerization
8th Conference on Colloid Chemistry, Keszthely, Hungary, 2002.
(poszter/poster)
9. Andrea Uveges, Imre Borok, Marta Berka, Janos Borbely
Engineering and preparation of core-shell colloid particles
8th Conference on Colloid Chemistry, Keszthely, Hungary, 2002.
(poszter/poster)

5.5. Szabadalom (Patents)

1. Janos Borbely, Andrea Uveges, Mihaly Szatmari
Polymeric Product for Film Formation
U. S. Patent 7772343 (2010). (elfogadva)
Európai szabadalomként is bejelentve (2003).
2. Janos Borbely, Andrea Uveges, Katalin Bukovinszki, Melinda Szaloki, Csaba Hegedus
Nanocomposites for Restorative Dentistry
U.S. Patent, Serial No. 60/861,208 (2006). (benyújtva)