



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

**KÖLCSÖNHATÁSOK SZEREPE SZEGMENTÁLT
POLIURETÁN ELASZTOMEREKKBEN**

c. Ph.D értékezés tézisei

Szerző:

Bagdi Kristóf

Témavezető:

Pukánszky Béla

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Fizikai-kémia és Anyagtudományi Tanszék
Műanyag- és Gumiipari Laboratórium

MTA Kémiai Kutatóközpont
Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Alkalmazott Polimer Fizikai-kémiai Osztály



1. Bevezetés

A szegmentált poliuretán elastomerek (TPU) sokoldalúan felhasználható anyagok, melyeket gyakran alkalmaznak az iparban és a mindennapi életben egyaránt. Tulajdonságaik széles határok között változtathatók a kiindulási anyagok, az összetétel, valamint az előállítási körülmények megfelelő megválasztásával. A változóktól függően leggyakrabban térhálós habként vagy lineáris elastomerként találkozhatunk velük, de poliuretánból készülhetnek öntött termékek, festékek, lakkok és bevonatok is. Előnyös tulajdonságaik – főként haemo- és biokompatibilitásuk – miatt széles körben alkalmaznak poliuretánokat az egészségügyben, leginkább orvostechnikai eszközök alapanyagaként. Ezen kívül felhasználják még membránok tokozásához, kesztyűk és ballonok, aszimmetrikus membránok valamint katéterek készítéséhez. A kiindulási komponensek, az összetétel és az előállítási körülmények együtt határozzák meg a poliuretánokban a fázisszeparáció mértékét és ezen keresztül a szerkezetet. Mindamelllett a speciális felhasználási feltételek támasztotta igények megkövetelik a tulajdonságok pontos beállítását, melyhez elengedhetetlen a szerkezet-tulajdonság összefüggések és az azokat befolyásoló tényezők átfogó ismerete. A poliuretánokkal foglalkozó kutatások döntő többségének célja az összefüggések a felderítése, és végső soron a szerkezet szabályozása^{1,2}.

Az agyi artériák és vénák rosszindulatú elváltozásai (aneurizmák, arterio-venosus malformatiok) rendkívül veszélyes megbetegedések és kialakulásuk a népesség jelentős részét fenyegetik. A hagyományos nyitott műtétek helyett egyre gyakrabban orvosolják ezeket az elváltozásokat endovaszkuláris (éren belüli) műtéti technikák alkalmazásával. A kezelésekhez használt legmodernebb embolizáló rendszerek folyékony polimereken alapulnak. Ezek sokkal kevésbé invazívak, mint a korábbi módszerek (ballonok, platina spirálok), ami igen magas gyógyulási arányt eredményez. Néhány évvel ezelőtt idegsebészek keresték fel laboratóriumi munkát a Pécsi Tudományegyetemről, azzal a kéréssel, hogy vegyünk részt egy az endovaszkuláris műtétekhez optimális tulajdonságokkal rendelkező polimer fejlesztésében. Az eszmecsere egy NKFP projekthez vezetett, melynek akkori összes tudományos eredményét 2008-ban egy PhD dolgozatban foglaltuk össze³. A vizsgált poliuretánok kiindulási anyagait, és összetételét széles tartományok között változtattuk. Vizsgálataink különböző kérdésekre irányultak, a polimerizációs

¹ Koberstein, J.T., Galambos, A.F., Leung, L.M. *Macromolecules* **25**, 6195-6204 (1992).

² Koberstein, J.T., Leung, L.M. *Macromolecules* **25**, 6205-6213 (1992).

³ Pukánszky, B.Jr.: *Segmented polyurethane elastomers for endovascular surgery: kinetics, properties, application*. PhD Thesis, Laboratory of Plastics and Rubber Technology, Budapest University of Technology and Economics, Budapest, 2008.

-
16. Bagdi, K.: Poliuretán készítmény fejlesztése agyérbetegségek gyógyítására, *MTA KK AKI Szeminárium*, 2007. október 9., Budapest
 17. Bagdi, K.: Orvosi célú poliuretánok előállítása és jellemzése, *Doktoranduszok Fóruma*, 2007. november 28., Debrecen
 18. Bagdi, K.: Orvostechnikai célra felhasználható poliuretán alapanyag fejlesztése, *BME FKAT VIII. Téli Iskola*, 2008. február 6., Balatonfüred
 19. Bagdi, K., Pukánszky, B.Jr., Pukánszky, B.: Heterogén szerkezet hatása poliuretán elasztomerek tulajdonságaira, *MTA Anyagtudományi Nap*, 2008. május 9., Budapest
 20. Bagdi, K., Pukánszky, B.Jr., Pukánszky, B.: Effect of phase separation on the properties of segmented linear polyurethane elastomers, *Polymeric Materials 2008*, 2008. szeptember 24., Halle, Németország
 21. Bagdi, K., Pukánszky, B.Jr., Pukánszky, B.: Fázisszeperáció hatása szegmentált poliuretán elasztomerek tulajdonságaira, *Kutatóközponti Tudományos Napok*, MTA Kémiai Kutatóközpont, 2008. december 5., Budapest
 22. Molnár, K., Bagdi, K., Pukánszky, B.Jr., Pukánszky, B.: Másodlagos szerkezet és a tulajdonságok közötti kapcsolat poliuretán elasztomerekben, *BME VBK Doktoráns Konferencia*, 2009. február 5., Budapest

reakció kinetikájától kezdve a szerkezet-tulajdonság összefüggéseken^{4,5} keresztül a röntgen-kontrasztosítás problematikájáig⁶ bezárólag.

Az évek során jelentős tudást halmoztunk fel a szegmentált poliuretán elasztomerek szerkezetéről és tulajdonságairól. Nyilvánvalóvá vált, hogy a kialakuló szerkezet sokkal bonyolultabb, mint ahogy az megtalálható az irodalomban, ezen kívül számos kérdésre nem találtunk megnyugtató választ a fázisszeperáció kinetikájától kezdve a kölcsönhatások szerepén át a kristályosságig. A szerkezet részletes analízise és annak az összetételétől való függése azt mutatta, hogy poliuretán elasztomereink hierarchikus szerkezettel jellemezhetők, amelyet különböző fázisok építenek fel. A nyitott kérdések megválaszolása mellett az egymással ellentmondó megfigyelések magyarázata is kihívást jelentett számunkra, így a kutatómunkát tovább folytattuk. Érdeklődésünk a felhasználással kapcsolatos problémákról lassan a szerkezet majd később a kölcsönhatások részletes elemzése felé fordult. A cél érdekében néhány új műszeres mérési és értékelési módszert, illetve modellszámításokat is bevetettünk. Ennek ellenére a gyakorlati szempontok nem merültek egészen feledésbe. A megszerzett tudást a múltban és jelenleg is felhasználjuk ipari problémák megoldására, valamint egy új projekt is indult nemrégiben laboratóriumi munkában, mely az általunk fejlesztett poliuretánok orvosi felhasználására irányul. Kutatómunkánk célja volt mélyebb ismereteket szerezni a lineáris szegmentált poliuretánok szerkezetéről és tulajdonságairól, illetve azokról a tényezőkről, amelyek befolyásolják ezeket. Célunk volt továbbá olyan általános következtetések levonása, melyek alapján a jövőben bármikor képesek leszünk a kívánt tulajdonságokkal rendelkező poliuretánok előállítására. Ez a második PhD dolgozat – amelyik a megelőző munkák közvetlen folytatása – tükrözi kutatómunkánk irányának megváltozását, valamint az elmúlt években felhalmozott tudásanyagot.

2. Kísérleti és vizsgálati módszerek

Poliuretán elasztomer mintáinkat 4,4'-metilénbisz(fenil-izocianát)-ból (MDI), 1,4-butándiol (BD) lánchosszabbítóból és lineáris poliéter, illetve poliészter polioltól szintetizáltuk. Az éter típusú diol politetrahidrofurán, míg az észter poli(butándiol-adipát) volt. A polimer diolok molekulatömege mindkét esetben 1000 g/mol volt. Az MDI-t eredeti formájában használtuk fel, a butándiolt 190 °C-

⁴ Pukánszky, B. Jr., Bagdi, K., Tóvölgyi, Zs., Varga, J., Botz, L., Hudak, S., Dóczy, T., Pukánszky, B. *Eur. Polym. J.* **44**, 2431-2438 (2008).

⁵ Pukánszky, B.Jr, Bagdi, K., Tóvölgyi, Zs., Varga, J., Botz, L., Hudak, S., Dóczy, T., Pukánszky, B. *Progr. Colloid. Polym. Sci.* **135**, 218-224 (2008).

⁶ Figyelmes, Á., Pukánszky, B.Jr, Bagdi, K., Tóvölgyi, Zs., Varga, J., Botz, L., Hudak, S., Dóczy, T., Pukánszky, B. *Progr. Colloid. Polym. Sci.* **135**, 57-64 (2008).

on vákuumban desztilláltuk a felhasználás előtt, a polioloikat pedig 24 órán át szárítottuk vákuumban 80 °C-on a reakció előtt. A különböző sorozatok mintáinak összetételét a –OH és –NCO funkciós csoportok mennyiségének a reakció kezdetén mérhető arányával (NCO/OH arány), illetve poliol és az összes diol aránnyal (POH/OH arány) adtuk meg. Az NCO/OH arányt 0,9 és 1,2, a POH/OH arányt 0 és 1 között változtattuk, ez utóbbit 0,1-es lépésekben. Poliuretán mintákat egy lépésű tömbpolimerizációs eljárással állítottuk elő egy Brabender W 50 EH belső keverőben. A reakciót 150 °C-on, 50 rpm fordulatszámon 30 percig végeztük. A vizsgálatokhoz a kész polimert 200 °C-on 5 perc alatt 1 mm-es lapokká préseltük egy Fontijne SRA 100 laboratóriumi présen.

Poliuretán mintáink molekulatömegét egy sorozatban gélpermeációs kromatográfiával (GPC) határoztuk meg, azonban oldási problémák miatt a többi sorozatban a minták molekulatömegére az előállítás során a belső keverőben mért egyensúlyi nyomatókókból következtettünk. A GPC méréseket tetrahidrofurán (THF) oldószerben végeztük egy UltraStyragel kolonnával felszerelt Waters 201 kromatográfyon. A mintákban fellépő kölcsönhatásokat az oldószerfelvétel mérésével derítettük fel. Etanolt és n-oktánt használtunk oldószerként, és az egyensúlyi oldószer felvételből számítottuk a Flory-Huggins kölcsönhatási paramétert. A kölcsönhatásokról molekulamodellézési módszerekkel szereztünk további információkat. A Fourier transzformációs gyengített teljes visszaverődéses (FTIR-ATR) spektrumokat préselt lapokon vettük fel, 4000 és 400 cm⁻¹ hullámszám tartományban. A minták szerkezetét kis, illetve széles szögű röntgendiffrakciós módszerrel (SAXS ill. XRD) vizsgáltuk. Egyes kiválasztott minták fagyasztva metszett felületének morfológiáját atomerő-mikroszkópos (AFM) vizsgálatokkal derítettük fel.

Poliuretán elasztomereink szupermolekuláris szerkezeti elemeinek átmeneti hőmérsékleteit differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC) és dinamikus mechanikai analízissel (DMA) határoztuk meg. A DSC méréseket fel-le-fel programmal végeztük 10 mg mintán 20 °C/min sebességgel, -120 és 250 °C között egy DSC 30 cellával felszerelt Mettler Toledo TA 4000 készüléken. A DMA spektrumokat 20 x 6 x 1 mm-es mintákon -120 és 200 °C között vettük fel 2 °C/perc fűtési sebességgel N₂ atmoszférában egy Perkin Elmer Pyris Diamond DMA készüléken. A méréseket húzó (tensile) módban végeztük, szinuszos terhelés alkalmazásával, melynek frekvenciája 1 Hz, amplitúdója 10 µm volt. A minták mechanikai tulajdonságait szakítóvizsgálattal határoztuk meg piskóta alakú próbatesteken 100 mm/min keresztfejsébséggel. A minták mért szakaszának méretei 50 x 10 x 1 mm voltak. A Shore-A keménységet egy Instron S1 készülékkel mértük 4 mm vastag mintákon, amelyeket az 1 mm-es szakító próbatestek egymásra helyezésével képeztünk. Anyagaink fényáteresztését egy Spekol UV-VIS készülékkel mértük 500 nm hullámhosszon.

keringésből történő kiiktatására, *Congressus Pharmaceuticus Hungaricus XIII*, 2006. május 25., Budapest

7. Bagdi, K., Pukánszky B.Jr., Pukánszky, B., Dóczy, T., Hudak, S., Botz, L.: Poliuretán alapú készítmények fejlesztése érrendszeri üregek kitöltésére vagy keringésből történő kiiktatására - kémiai vonatkozások, *Congressus Pharmaceuticus Hungaricus XIII*, 2006. május 25., Budapest
8. Pukánszky, B.Jr., Bagdi, K., Pukánszky, B., Dóczy, T., Hudak, S., Botz, L.: Poliuretán (PU) alapú készítmények fejlesztése vertebroplasztika céljaira – kémiai vonatkozások, *Congressus Pharmaceuticus Hungaricus XIII*, 2006. május 25., Budapest
9. Bagdi, K., Pukánszky, B.Jr., Pukánszky, B.: Poliuretán neuro-endovascularis embolizáló anyag fejlesztése, *Gyógyszerkutató szimpózium*, 2006. november 24., Debrecen
10. Bagdi, K., Pukánszky, B.Jr, Pukánszky, B.: Poliuretán neuro-endovascularis embolizáló anyag fejlesztése – kémiai vonatkozások, *Gyógyszerkutató szimpózium*, 2006. november 24., Debrecen
11. Bagdi, K., Pukánszky, B.Jr., Pukánszky, B.: Érrendszeri betegségek embolizációs gyógyítása poliuretánnal, *BME FKAT VII. Téli Iskola*, 2007. február 2., Balatonfüred
12. Bagdi, K.: Poliuretán neuro-endovascularis embolizáló anyag - Előállítás és szerkezet-tulajdonság összefüggések, *BME VBK Doktoráns Konferencia*, 2007. február 7., Budapest
13. Pukánszky, B.Jr., Bagdi, K., Pukánszky, B.: Treatment of cardiovascular diseases with TPU based elastomers, *First annual workshop of the COST 868 action on Biotechnical functionalisation of renewable polymeric materials*, 2007. szeptember 12., Grác, Ausztria
14. Bagdi, K., Pukánszky, B.Jr., Pukánszky, B.: Structure-property relationships in three component TPU elastomers, *First annual workshop of the COST 868 action on Biotechnical fictionalization of renewable polymeric materials*, 2007. szeptember 12., Grác, Ausztria
15. Bagdi, K., Pukánszky, B.Jr., Pukánszky, B.: Structure property relationships in three component TPU elastomers, *9th Conference on Colloid Chemistry*, 2007. október 3., Siófok

6. Olmos, D., Arroyo, J.M., Bagdi, K., Moczó, J., Pukánszky, B., González-Benito, J.: Morfologia interfacial en materiales compuestos de fibras de vidrio y matriz epoxi modificada con PMMA. Efecto de la masa molecular del PMMA, *X. Congreso Nacional de Materiales*, Vol. 2, ISBN 978-84-608-0770-4, 685 (2008).
7. Bagdi, K., Müller, P., Pukánszky, B.: Thermoplastic starch/layered silicate composites: structure, interaction, properties, *Compos. Interface*, **13**, 1 (2006) (IF: 0,670; H: 14).
8. Bagdi, K., Müller, P., Pukánszky, B.: Termoplasztikus keményítő (TPS) alapú nanokompozitok előállítása és jellemzése, *Műanyag és Gumi*, **43**, 496 (2006).
9. Bagdi, K., Pukánszky B.Jr.: Poliuretánok felhasználása érrendszeri betegségek gyógyítására, *Műanyag- és Gumiipari Évkönyv*, **5**, 73 (2007).

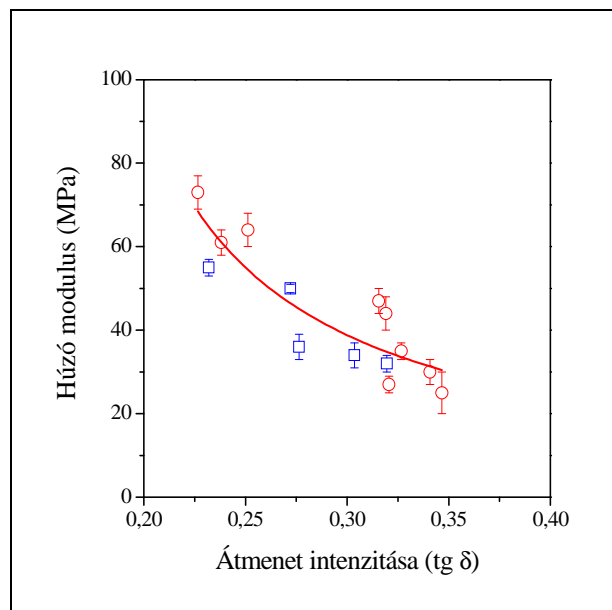
Konferencia előadások

1. Bagdi, K., Müller, P., Klébert, Sz., Pukánszky, B.: Lágyított keményítő és kompozitjainak szerkezete és tulajdonságai, *MTA Természetes Polimerek Munkabizottságának ülése*, 6. April 2004, Debrecen
2. Bagdi, K., Müller, P., Klébert, Sz., Pukánszky, B.: Lágyított keményítő és kompozitjainak szerkezete és tulajdonságai, *MTA KK Kutatóközponti Tudományos Napok*, 2004. június 3., Budapest
3. Bagdi, K.: Termoplasztikus keményítő és kompozitjainak előállítása, szerkezetük és tulajdonságaik vizsgálata, *XXVII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia*, 2005 március 22., Budapest
4. Bagdi, K.: Termoplasztikus keményítő és nanokompozitjainak előállítása, szerkezetük és tulajdonságaik vizsgálata, *BME VBK Doktoráns Konferencia*, 2006. február 7., Budapest
5. Bagdi, K.: Poliuretán neuro-endovascularis embolizáló anyag fejlesztése, *MTA KK Doktori Iskola*, 2006. április 24., Tahí
6. Dóczi, T., Hudak, S., Botz, L., Pukánszky, B.Jr., Bagdi, K., Pukánszky, B.: Poliuretán alapú készítmények fejlesztése érrendszeri üregek kitöltésére vagy

3. Eredmények

A kutatás első részében korábban előállított poliéter poliuretánokat vizsgáltunk, és különböző mérési módszerek alkalmazásával részletesebben jellemeztük ezeket. Poliuretánjaink DSC és DMA módszerrel végzett termikus vizsgálatai számos átmenetet mutattak a mintákban. Három üvegesedési átmenetet figyeltünk meg, amelyeket az átmenet hőmérsékletének növekedése szerinti sorrendben a poliól metilén csoportjainak relaxációjához, valamint a lágy és a kemény szegmensekhez kapcsolunk. A kis mennyiségű rendezett kemény fázis olvadása egy magas hőmérsékletű endoterm csúcsként jelentkezett a görbéken. Összefüggést találtunk a kemény és lágy fázisok üvegesedési hőmérséklete és az NCO/OH arány között, ami arra utal, hogy a hőmérséklet-változás befolyásolja a fázisok szerkezetét és összetételét. Ezt a következtetést a relaxálódó lágy szegmensek mennyiségének sztöchiometrikus összetételénél tapasztalható maximuma is megerősítette. A mechanikai tulajdonságok erősen függenek a kiindulási komponensek összetételétől, ami azt mutatja, hogy a kis mennyiségben jelen lévő láncvégi funkciós csoportok számában bekövetkező változás nagy befolyással bír a mechanikai tulajdonságokra. Vizsgálataink szerint a szilárdságot a molekulatömeg és a kölcsönhatások alakítják ki, míg a merevséget főként a fázisszerkezet befolyásolja. Meglepő módon hidroxil felesleg alkalmazása esetén merevebb polimereket kaptunk, ami azzal magyarázható, hogy a hidroxil-csoportok kölcsönhatása csökkenti a lágy fázis mennyiségét. Egyértelmű korrelációt sikerült megállapítanunk a húzó modulus és a relaxálódó lágy szegmensek száma között (1. ábra).

Számos jel mutatott arra, hogy a fázisok szerkezetét és tulajdonságait a kölcsönhatások szabályozzák, ezért szerepük tisztázására további vizsgálatokat ez elemzéseket végeztünk. Új, a mechanikai tulajdonságokat mennyiségileg feltérképező AFM módszereket alkalmaztunk egyes kiválasztott minták vizsgálatára. Megfigyeltük, hogy a szerkezet erősen függ az összetételtől. A fázisszerkezetről készült képek ujjlenyomatszerűen jellemzőnek bizonyultak az adott összetételű anyagra, így ezek alapján a minták egyértelműen azonosíthatók. A rugalmassági modulus AFM módszerekkel történő térképezésével a fázisok nanométeres nagyságrendben is világosan elkülöníthetők egymástól (2. ábra). Megállapítottuk, hogy a "HarmonX Imaging" és a "Peak Force Tapping" eljárással mért modulus értékek jó egyezést mutatnak egymással, azonban a felületi átlagos modulus értékek nem esnek egybe a húzóvizsgálatokkal meghatározott tömbre jellemző értékekkel, mivel alapjaiban más átlagolási eljárással születnek, és különböző hatások alakítják őket, ami miatt nem hasonlíthatók össze egymással.



1. ábra Modulus a relaxálódó lágy szegmensek mennyiségének függvényében poliéter poliuretánok esetén. Szimbólumok: (□) hidroxil, (○) NCO felesleggel készült minták.

Poliuretánokat poliészter poliolo kból is készítettünk. Az NCO/OH arány függvényében elvégzett kísérleteink bizonyították, hogy a különböző funkációs csoportok közötti, egymással versengő kölcsönhatások hatására néhány nanométeres nagyságrendű, részben rendezett fázisok alakulnak ki az összetétel-skála mindkét végén. Ezek a szerkezeti elemek 10 nm nagyságrendű egységekké szerveződnek, majd még nagyobb elemekké asszociálódnak, amelyek már szórják a fényt, és csökkentik a polimer átlátszóságát. A nanométeres szerkezeti egységek rendezettsége, valamint az azokból képződő asszociátumok száma és mérete csökken a sztöchiometrikus összetétel felé haladva. Bár a kemény és lágy szegmensek közötti kölcsönhatások csökkentik ez utóbbi mozgékonyaságát, az amorf lágy szegmens mennyisége a sztöchiometrikus összetétel környezetében a legnagyobb. Megfigyeléseink szerint a polimer merevsége az amorf lágy fázis mennyiségétől függ, míg a szakítószilárdságot és a szakadási nyúlást a molekulatömeg és a kölcsönhatások erőssége is befolyásolja. Az NCO felesleg esetén képződő aromás végcsoportok beépülése a kemény fázis krisztallitjaiba több erős fizikai hálópont létrejöttét okozza, ami nagyobb szilárdságot és deformálhatóságot kölcsönöz az anyagnak.

3. Bagdi, K., Molnár, K., Wacha, A., Bóta, A., Pukánszky, B.: Hierarchical structure of phase separated polyurethane elastomers and its effect on properties, *Polym. Int. in print* (IF: 2.137).
4. Bagdi, K., Molnár, K., Sajó, I., Pukánszky, P.: Specific interactions, structure and properties in segmented polyurethane elastomers, *Express Polym. Lett. in print* (IF: 1.452).
5. Bagdi, K., Molnár, K., Kállay, M., Schön, P., Vancso, J.G., Pukánszky, B.: Estimation of the strength of specific interactions in polyurethane elastomers, and their effect on structure and properties, *submitted to Soft Matter* (IF: 4.539).

Egyéb közlemények

1. Schön, P., Bagdi, K., Molnár, K., Markus, P., Dutta, S., Shirazi, M., Noordermeer, J., Pukánszky, B., Vancso, G.J. Atomic force microscopy based quantitative mapping of elastic moduli in phase separated polyurethanes and silica reinforced rubbers across the length scales, *Submitted to MRS Bulletin* (2010). (IF: 5,168)
2. Olmos, D., Arroyo, J.M., Bagdi, K., Mózcó, J., Pukánszky, B., González-Benito, J.: Morphology and interphase formation in epoxy/PMMA/glass fiber composites. Effect of PMMA molecular weight, *submitted to Polym. Compos.* (IF: 1,194).
3. Pukánszky, B.Jr., Bagdi, K., Tóvölgyi, Zs., Varga, J., Botz, L., Hudak, S., Dóczy, T., Pukánszky, B.: Nanophase separation in segmented polyurethane elastomers; effect of specific interactions on structure and properties, *Eur. Polym. J.* **44**, 2431 (2008) (H: 2,310; H: 4).
4. Pukánszky, B.Jr., Bagdi, K., Tóvölgyi, Zs., Varga, J., Botz, L., Hudak, S., Dóczy, T., Pukánszky, B.: Effect of interactions, molecular and phase structure on the properties of polyurethane elastomers, *Progr. Coll. Polym. Sci.* **135**, 218 (2008) (IF: 1,186; H: 1).
5. Figyelmesi, Á., Pukánszky, B. Jr., Bagdi, K., Tóvölgyi, Zs., Varga, J., Botz, L., Hudak, S., Dóczy, T., Pukánszky, B.: Preparation and characterization of barium sulfate particles as contrast materials for endovascular surgery, *Progr. Coll. Polym. Sci.* **135**, 57 (2008) (IF: 1,186).

- Modellt állítottunk fel, hogy segítségével magyarázzuk a kölcsönhatások szerepét az általunk vizsgált poliuretánok többszintű szerkezetének és tulajdonságainak kialakításában. A hatás a kötési energiájától és a kötésben részt vevő csoportok számától függ. Bizonyítottuk, hogy a kemény és lágy szegmensek között kialakuló kölcsönhatások dominálnak mindkét poliuretánban, de a poliészter poliuretánokban az uretán-uretán kötések szerepe kisebb, mint a poliéter poliuretánokban. Az eltérő erősségű kölcsönhatások megváltoztatják a fázisok kölcsönös oldódását, és ezen keresztül azok méretét és a tulajdonságait.
- Bebizonyítottuk, hogy a láncvégi funkciók csoportok is fontos szerepet játszanak a fázisok kölcsönhatásában. Az izocianát felesleg esetén kialakuló aromás végcsoportok beépülnek a kemény fázis kristallitjaiba, így fizikai hálópontokat hozva létre. Ezek száma és eloszlása határozza meg az elasztomerek tönkremeneteléhez tartozó jellemzőket (szakítószilárdság, szakadási nyúlás).

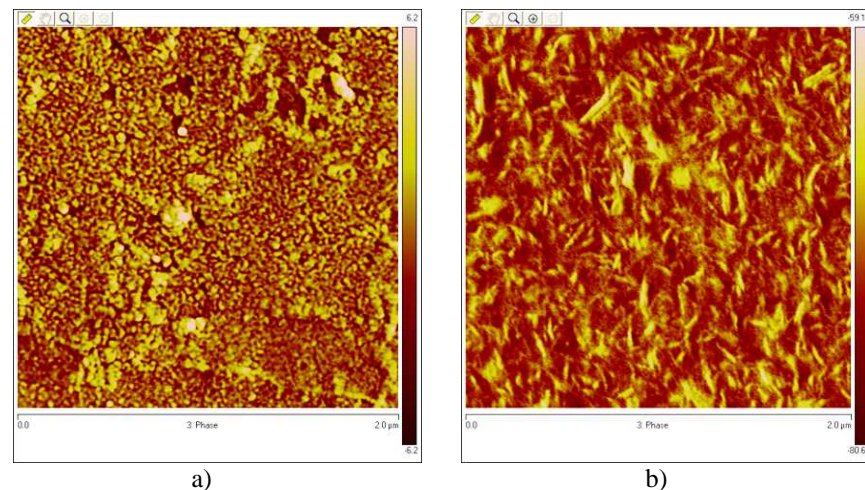
5. Alkalmazás

Ahogy azt a bevezetésben is említettük, a dolgozat alapjául szolgáló munkát egy NKFP projekt keretében kezdtük el. A kutató-fejlesztő konzorcium célja agyi érbetegségek gyógyítására szolgáló új, folyékony polimer alapú endovascularis embolizáló anyag fejlesztése volt. Orvos kollégáink visszajelzései szerint sikerült is olyan poliuretán elasztomert készítenünk, amely minden tekintetben megfelel a műtéti módszer támasztotta elvárásoknak. Ennek ellenére a projekt különböző problémák miatt megszakadt az anyag klinikai tesztelése és végső készítménnyé fejlesztése előtt. A felhalmozott tudást azonban tovább gyarapítjuk és kamatoztatjuk ipari problémák megoldásában. Ezen kívül egy új fejlesztés is indult Laboratóriumunkban, mely anyagaink orvosi célú felhasználására irányul.

6. Közlemények

A dolgozat alapjául szolgáló közlemények

- Bagdi, K., Molnár, K., Pukánszky, B.Jr., Pukánszky, B.: Thermal analysis of the structure of segmented polyurethane elastomers; relation to mechanical properties, *J. Therm. Anal. Calorim.* **98**, 825-832 (2009) (IF: 1.587).
- Schön, P., Bagdi, K., Molnár, K., Marcus, P., Pukánszky, B., Vancso, J.G: Quantitative mapping of elastic moduli at the nanoscale in phase separated polyurethanes by AFM, *Eur. Polym. J.* available online (IF: 2.310).



2. ábra Poliészter (a) és poliéter (b) poliuretánokról készült AFM felvételek. Jól megfigyelhető a poliészter PU homogénebb szerkezete. NCO/OH arány: 1.030 (a), ill. 1.025 (b).

A poliolkok kémiai szerkezetének a poliuretánok szerkezetére és tulajdonságaira gyakorolt hatását két kísérletsorozatban hasonlítottuk össze. Számos megfigyelésünk utalt arra, hogy a poliészter és poliéter poliuretánokban különböző kölcsönhatások alakulnak ki. Modellszámítások során csak a hidrogénkötések kialakulását figyelembe véve tizennégy különböző jellemző kölcsönhatás kialakulását azonosítottuk poliéter, míg 17-et poliészter poliuretánok esetén, melyek kötési energiája 32 és 17 kJ/mol között változik számításaink szerint. Az adott kölcsönhatás szerepe egyrészt a kötés erősségétől, másrészt az azt kialakító csoportok számától függ. Számításaink szerint a domináns kölcsönhatás mindkét polimer-típus esetén a kemény és lágy szegmensek kölcsönhatása, de az uretán-uretán kötések jelentősége sokkal kisebb poliészter, mint poliéter poliuretánok esetén. A kölcsönhatások erősségében talált különbség megváltoztatja a fázisok oldhatóságát egymásban, és ezen keresztül meghatározza méretüket és tulajdonságaikat. A polimer minden egyes tulajdonságát más-más szupermolekuláris szerkezeti elem, vagy annak valamelyik tulajdonsága határozza meg. Az átlátszóságot a rendezett kemény fázis mennyisége, a merevséget és a keménységet a fázisösszetétel, míg a szakítószilárdságot és a szakadási nyúlást összetétel határozza meg, mely meghatározza a molekulatömeget és a kialakuló fizikai hálópontok számát. A második kísérletsorozatban nem az izocianát és hidroxil funkciók csoport arány, hanem a poliolk és az összes diol arányának változtatásával készítettük mintáinkat. Az

ugyanolyan molekulatömegű poliéterrel és poliészterrel készült két poliuretán sorozat összehasonlítása bizonyította, hogy a minták fázisszerkezetét és tulajdonságait a kölcsönhatások határozzák meg. A kristályosság mértéke közel azonos volt a különböző típusú poliollal készült poliuretánokban, és a relaxációban részt vevő lágy szegmensek mennyisége is azonos volt. Az oldószerfelvételtől meghatározott kölcsönhatási paraméter erősebb kölcsönhatást mutatott a kemény és a lágy szegmensek között poliészter poliuretánok esetén. Az erősebb kölcsönhatások eredményeképpen a fázisok átmeneti hőmérséklete is erősebben tolodott el egymás felé a poliészter, mint poliéter poliuretánok esetén, ahogy az a 3. ábrán is jól megfigyelhető. A poliészter poliuretánok nagyobb fényáteresztése arra utal, hogy ezekben az anyagokban a kemény fázis kisebb méretű diszpergált részecskéket alkot. A nagyobb számban jelenlévő, de kisebb méretű kemény fázis részecskék több fizikai keresztkötés kialakítására képesek, amelyek egyenletesebben oszlanak el a polimerben. Az eltérő fázisszerkezet miatt a poliészter poliuretánoknak nagyobb mértékű a deformációs keményedése, nagyobb a szakítószilárdságuk, és kisebb szakadási nyúlásuk a poliéter poliuretánokhoz képest.

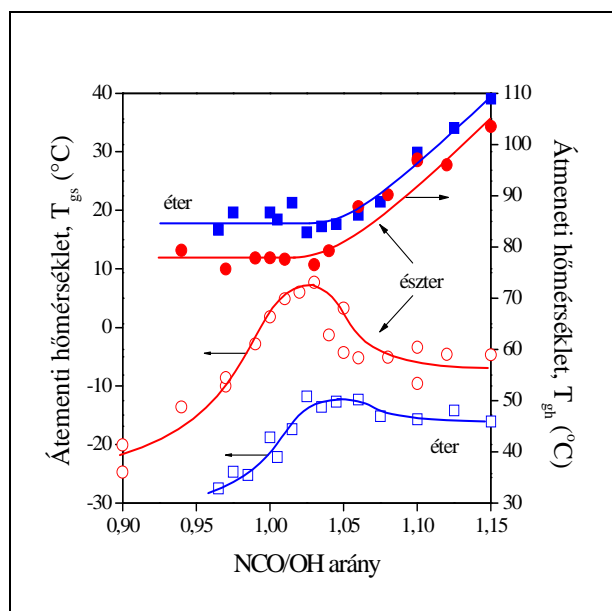


Fig. 3 Polioll típus és összetétel hatása a fázisok átmeneti hőmérsékletére. A T_g értékeket a T_g görbékből határoztuk meg. Poliészter PU lágy (○) és (●) kemény fázis, poliéter PU (□) lágy és (■) kemény fázis. .

4. Tézisek

1. Tág határok között változó összetételű szegmentált poliuretán elasztomerek részletes vizsgálata igazolta korábbi megfigyeléseinket, hogy az anyagok minden egyes tulajdonsága eltérő módon függ a szerkezet különböző jellemzőitől. Új eredményeink alapján azonban bizonyítottuk azt is, hogy az átlátszóság a rendezett kemény fázis mennyiségétől függ, a merevség és a keménység a fázisok összetételétől, míg a tönkremenetelhez kapcsolódó tulajdonságok (szilárdság, nyúlás) a sztöchiometriai összetételtől, ami meghatározza a molekulatömeget és az aromás végcsoportok számát. Szoros lineáris összefüggést találtunk a húzó modulus és a relaxáló lágy szegmensek száma között.
2. Elsőször használtunk teljesen új atomerő mikroszkópos (AFM) módszereket szegmentált poliuretánok mechanikai tulajdonságainak mennyiségi feltérképezésére. Az AFM segítségével a poliuretán elasztomerek kemény és lágy fázisainak modulusát nanométeres felbontással sikerült azonosítani és mennyiségileg meghatározni.
3. Megállapítottuk, hogy az átlagos felületi modulus nem egyezik a szakítóvizsgálattal meghatározott tömbi értékkel az alapvetően eltérő átlagolási eljárás (felületi és térfogati átlagolás) és az azokat meghatározó különböző tényezők miatt. Az eltérő modulus egy további oka lehet a fázisok preferált felületi fázisszeparációja.
4. Modern szerkezetvizsgáló módszerek széles körének felhasználásával és az eredmények részletes analizésével bizonyítottuk, hogy a szegmentált poliuretán elasztomerek szerkezete sokkal bonyolultabb, mint ahogy azt irodalmi források állítják. Rámutattunk, hogy a különböző funkcionális csoportok – beleértve a láncvégi funkcionális csoportokat is – között kialakuló kompetitív kölcsönhatások néhány nanométeres, részben rendezett szerkezeti egységek kialakulásához vezetnek az összetételi skála mindkét végén. Ezek az egységek 10 nm nagyságú képződményekké egyesülnek, majd ezek tovább asszociálódnak még nagyobb, mikronnál valamivel kisebb méretű szemcséket létrehozva, amelyek szórják a fényt és csökkentik a polimer átlátszóságát.
5. A szegmentált poliuretán elasztomerek különböző funkcionális csoportjai között kialakuló kölcsönhatások elemzése alapján tizennégy különböző kölcsönhatást azonosítottunk a poliéter, míg 17-et a poliészter poliuretánban úgy, hogy csak a hidrogénkötéseket vettük figyelembe. Számításaink szerint a csoportok közötti kötési energiák 32 és 17 kJ/mol között változnak.