

# Polimerkémiai Kutatások A Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszékén

NAGY Miklós,<sup>a</sup> DEÁK György,<sup>a</sup> RÁCZ Dávid,<sup>a</sup> KUKI Ákos,<sup>a</sup> NAGY Lajos,<sup>a</sup>  
ZSUGA Miklós<sup>a</sup> és KÉKI Sándor<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszék, Egyetem Tér 1., 4010, Debrecen, Magyarország

## Bevezetés

A Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai tanszéke immár több, mint két évtizede foglalkozik polimerkémiai kutatásokkal. A korábbi, flavanoid kémiában szerzett szerves szintézis tapasztalatokat felhasználva, a szűkebb régió érdekeit is figyelembe véve történt meg az átállás a polimerkémiai területre. Kutatóink közvetlen részesei lehettek az újonnan felfedezett élő kationos polimerizáció tanulmányozásának és külföldi tanulmányutak során a téma legjelentősebb nemzetközi szakértőitől tanulhatták el a tudományterület fortélyait. A kutatási témák között a kationos polimerizáció mechanizmusának tanulmányozása, új polimerek előállítása dry-boxos, alacsony hőmérsékletű polimerizációval, illetve polimer kompozitok előállítása és tulajdonság vizsgálata szerepelt. Az utóbbi időben megvalósítottuk a Tanszéken a műanyag kompozitok előállításának és vizsgálatának feltételeit, valamint egy világszínvonalú tömegspektrometriás laboratórium kiépítését is.

A Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszéke az ipari problémák megoldása kapcsán rendszeresen foglalkozik különböző típusú technológiák kidolgozásával. A laboratóriumi és kísérleti üzemi gyártási előíratok fontos része a gyártás során keletkező melléktermékek és hulladékok kezelésére vonatkozó technológiák kidolgozása. A folyamatos fejlesztések eredményeként mára kialakultak azok a tárgyi és személyi feltételek, amelyek a polimerkémia és a környezeti kémia magas színvonalú, nemzetközileg is elismert műveléséhez szükségesek.

## Telekelikus polimerek

Az élő kationos polimerizációval előállított polimerek különösen alkalmasak arra, hogy funkciós csoportokat alakítsunk ki rajtuk. A végfunkcionalizálást „in-situ” a polimerizáció során vagy utólag úgynevezett polimeranalóg reakciókkal végezhetjük, miáltal telekelikus polimerekhez juthatunk. A telekelikus polimerek, különösen a funkcionizált poliizobutilén származékok fontos szerepet játszanak, mind a kutatásban, mind az iparban.<sup>1</sup> Ipari fontosságukat nagyrészt könnyű feldolgozhatóságuknak köszönhetik. Általában kis molekulatömegű ( $M_n \approx 500-10000$  g/mol) folyadékok így alacsony költségek mellett dolgozhatók fel. A kvantitatív végfunkcionalizálás elengedhetetlen a felhasználás szempontjából.<sup>2</sup> Reakcióik során könnyen nagyobb molekulatömegű termékek, blokk kopolimerek,<sup>3</sup> ionomer<sup>4</sup> és amfilikus hálózatok,<sup>5</sup> gyógyszeralapanyagok,<sup>6</sup> gyanták,<sup>7</sup> makromonomerek<sup>8</sup>

állíthatók elő belőlük. A kereskedelemben kapható telekelikus folyadékok (hidroxil-végű politetrahydrofuránok, -butadiének és -sziloxánok) kapcsolási reakcióban gumiszerű végterméket adnak, amelyek melegítés hatására kis, vagy elhanyagolható mértékben zsugorodnak, tehát kiválóan alkalmasak fröccsöntési alkalmazásokra.

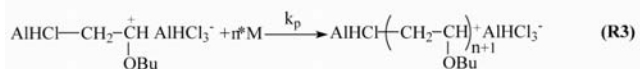
Tudományos értékük abban rejlik, hogy kiindulási anyagként szolgálnak tökéletes, vagy modellhálózatok (azaz olyan hálózatok, melyekben a kapcsolódási pontok közötti láncrészek azonos tömegűek és nem tartalmaznak „lógó” láncvéget) előállításához. Az ilyen szerkezetek fontosak a hálózatok tanulmányozása és a gumi elaszticitás elméletének vizsgálata során.

Kutatásaink során vizsgáltuk a nbutil-vinil-éter (nBVE) diklór-alán által iniciált polimerizációjának kinetikáját és a képződött polimerek szerkezetét<sup>9-10</sup> (1.képletábra). A polimerizáció élőnek bizonyult viszonylag magas hőmérsékleten is (0 °C).

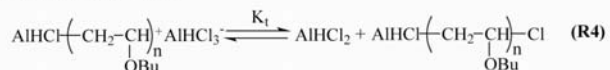
### Iniciálás



### Láncnövekedés



### Lánczáródás-tújrainiciálás

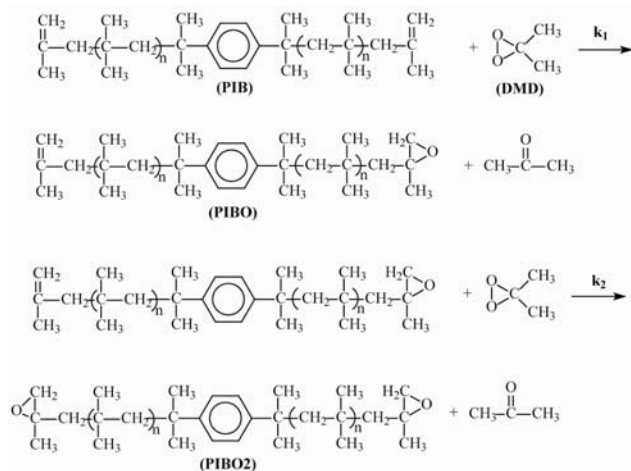


**1. Képletábra.** A BVE  $\text{AlHCl}_2$  által iniciált polimerizációjának javasolt mechanizmusa.

A reakciókörülmények optimalizálásával sikerült megvalósítanunk a BVE sztereoreguláris polimerizációját is. A gyakorlatban elterjedten alkalmazott hidrobórálás/oxidációs eljárás alternatívájaként új egyszerű módszert dolgoztunk ki primer hidroxil végű poliizobutilén előállítására.<sup>11</sup> A módszer molekulatömegtől függetlenül alkalmazható, mert a polimer kicsapódását okozó vizes fázist sikerült kizárnunk a folyamatból. Első lépésként kidolgoztuk az  $\alpha,\omega$ -di(2-metil-2,3-epoxipropil)poliizobutilén új szintézismódját  $\alpha,\omega$ -

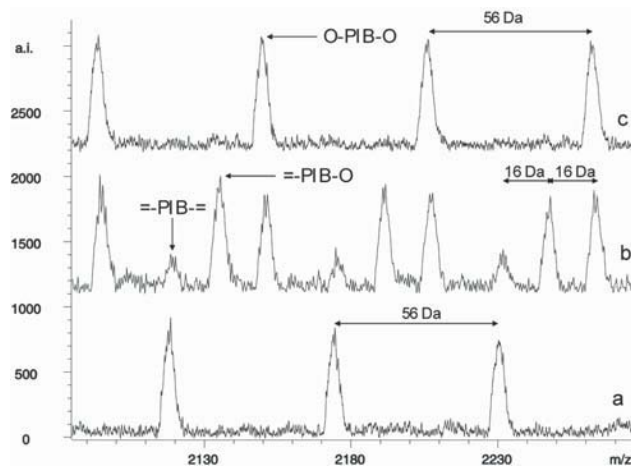
\*K.S., Tel: 06-52-512-900/22455; Fax: 06-52-518-662; e-mail: keki@tigris.unideb.hu

di(izobutenil)poliizobutilén-ből kiindulva dimetil-dioxiránt használva oxidálószerként (2. képletábra).



2. Képletábra. Az  $\alpha,\omega$ -di(izobutenil)poliizobutilén reakciója DMD-vel.

Ez a reakciót nagyon hatékonyan és kényelmesnek bizonyult, mert az epoxidálási reakció rendkívül gyors, már 30 perc alatt teljes átalakulás érhető el és a képződő termék tisztítása rendkívül egyszerű. Részletesen vizsgáltuk az epoxidálási reakció kinetikáját és bebizonyítottuk két olefin végcsoport egyforma reaktivitását. Párhuzamos méréseket végeztünk  $^1\text{H}$  NMR és MALDI TOF MS módszerrel a reakció követésére, a két módszerrel kapott eredmények nagyon jó egyezést mutattak. Ugyanakkor a vizsgálat nagyon jól rámutat a MALDI TOF MS alkalmazhatóságára kinetikai vizsgálatoknál. Az NMR-el szemben, ahol a funkciós csoportokhoz tartozó jelek átlaga jelenik meg, a MALDI MS-ben lehetőség van a félig elreagált láncok megkülönböztetésére is a tömegspektrumban (1. ábra). A 1a. ábrán bemutatott csúcsok az  $^1\text{H}$ -NMR méréseknek megfelelően olefin végcsoportú PIB-hez rendelhetők. A 2b. ábrán további két sorozatot figyelhetünk meg, melyek tömege 16 Da-nal tér el egymástól. Ezen sorozatok közül az, amelyik 16 Da-nal nagyobb tömegű, mint a diolefin végű PIB egyik végén epoxi a másikon olefin csoportot tartalmazó PIB-hez rendelhető, a másik sorozat pedig a mindkét láncvégen epoxi csoportot tartalmazó PIB-hez. A 1b. ábrából nyilvánvaló továbbá, hogy három különböző végcsoportot tartalmazó PIB-ek vannak jelen egyidejűleg.



1. Ábra. Az  $\alpha,\omega$ -di(izobutenil)poliizobutilén (a) és a DMD-vel való reakcióban keletkezett termékek (b, c) nagyított MALDI MS spektruma.

Az epoxi láncvégeket cink-bromiddal aldehid funkcióvá alakítottuk, majd lítium-alumínium-hidrides redukcióval primer hidroxil csoporthoz jutottunk. A módszer nagy molekulatömegű PIB-ek esetén is alkalmazható és az egyes lépések között nem szükséges a polimert tisztítani miáltal jelentősen csökkenthetjük a polimervesztést.

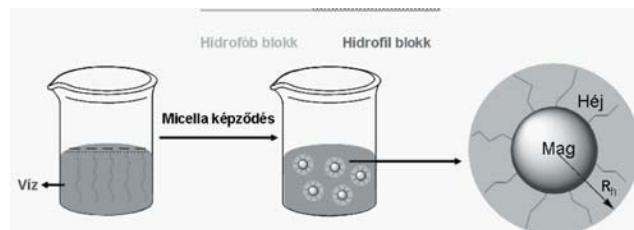
Megvalósítottuk primer amino láncvég egyszerű és kényelmes kialakítását három különböző polaritású polimerre (PEG, PPG, PIB) hidroxil végcsoportból kiindulva.<sup>12,13</sup> Fontos kiindulási anyagai lehetnek blokk-kopolimerek és hálózatok kialakításának, mert N-nukleofilekkel könnyen reakcióba vihetők.

Új és egyszerű módszert dolgoztunk ki a karboxil-telekelikus poliizobutilének egy csoportjának szintézisére.<sup>14</sup> Az  $\alpha,\omega$ -dikarboxil-telekelikus poliizobutilént az  $\alpha,\omega$ -dialdehid-telekelikus poliizobutilénből állítottuk elő, dimetil-dioxiránt (DMD) használva oxidálószerként. A reakció egyetlen mellékterméke az aceton, mely desztillációval könnyen eltávolítható a rendszerből.

Az  $\alpha,\omega$ - bisz( $\beta$ -hidroxil-karboxil)-telekelikus poliizobutilént az ecetsav és BuLi reakciójából  $-70^\circ\text{C}$ -on képződő dilítium-acetát és az  $\alpha,\omega$ -dialdehid-telekelikus poliizobutilén reakciójával állítottuk elő. A képződött polimer dimetildioxirános oxidációjával az  $\alpha,\omega$ -bisz( $\beta$ -oxo-karboxil)-telekelikus poliizobutilént szintetizáltuk. Léptéknövelhető szintetikus eljárást dolgozunk ki tercier-klór, exo-propenil és primer-OH telekelikus polimer előállítására. A primer-OH telekelikus polimerből észteressítéssel metakril-észter telekelikus makromonomert állítunk elő, amely gyökös polimerizációval, kontrollált szegmens hosszúságú, amfilikus, megfelelő szemcseméretű térhálós anyagot eredményez. Ez az anyag az előzetesen elvégzett „in vivo” (kutya) kísérletek alapján biológiailag kompatibilis és un. csontcement egyik komponensként felhasználható.

## Önszerveződő polimer rendszerek

A Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszékének fő kutatási területei közé tartozik a különleges tulajdonságú polimer előállítása és vizsgálata. Ha egy láncon belül két eltérő tulajdonságú polimer részt kapcsolunk össze (pl. hidrofil és hidrofób, ahol a hidrofil csoport lehet, valamilyen poláris makromolekula vagy poláris polimer lánc), akkor a polimer láncok önszerveződésére van lehetőség. A környezeti paraméterek megfelelő megválasztásával szabályozott szerkezetű struktúrák, micellák, vezikulák, rétegek és hálózatok állíthatók elő. (2. ábra)

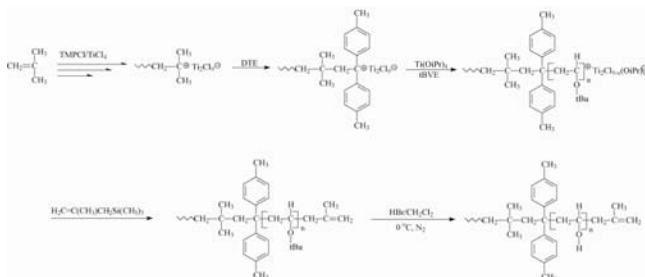


2. Ábra. Micellaképződés amfilikus diblokk-kopolimerből.

Az önszerveződés fizikai vagy kémia paraméterekkel történő szabályozása alapvető fontosságú a kívánt szerkezetű

anyagok előállításához a nano vagy mikrométeres mérettartományban. Ezek az anyagok az ipar szinte valamennyi területén egyre nagyobb jelentőséggel bírnak. Önszerveződésre hajlamosak a csillagalakú polimerek, melyek szintézisét új megközelítésben valósítottuk meg. Lágy-kemény-lágy triblokk (poliizobutilén-polisztirol-poliizobutilén) és lágy-kemény (poliizobutilén-polisztirol) diblokk-kopolimereket szintetizáltunk,<sup>15-18</sup> melyek kemény szegmense, megfelelő oldószerben, oldatfázisban és mikrofázisban szeparációra képes a kemény szegmens üvegesedési hőmérséklete alatt. A kemény szegmenst kémiai módszerekkel is térhálóítottuk. A mikrofázis szeparációt oldatban dinamikus lézer fényszórásos mérésekkel is igazoltuk

A gyógyszeripar és gyógyszerkutatás is felismerte, hogy az önszerveződő rendszerekkel megvalósítható a gyógyszerhatóanyagok „szállítás”, és az élő szervezeten belüli irányított „célba” juttatása. Ezt az irányelvet követve ez a technológia az elmúlt 20 évben nagyon gyorsan fejlődött, mivel alapjaiban változtatja meg a hagyományos terápiás módszereket, és nyit meg új lehetőséget a jelenlegi és a jövőbeni gyógyszerhatóanyagok alkalmazásában. Ha egy hatóanyagot egy micellába „csomagolunk”, akkor maga a szállító molekula juttatja a kívánt helyre az élő szervezeten belül, valamint további nagy előnye, hogy javítja a hatóanyag fizikai karakterisztikáját, beleértve a stabilitást és az oldhatóságot is. Változó hosszúságú hidrofíl láncokat tartalmazó amfilikus PIB-b-PVA kopolimereket szintetizáltunk és karakterizáltunk<sup>19</sup> (3. képletábra).

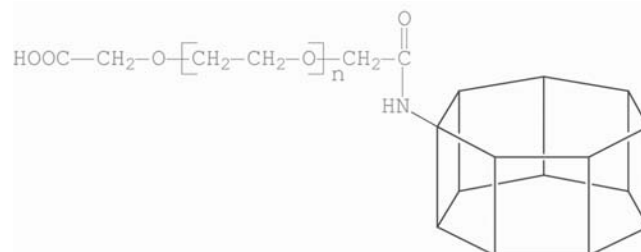


3. Képletábra. A PIB-b-PVA blokk-kopolimerek előállítása.

Fényszórás fotometriás módszerekkel vizsgáltuk a kopolimerek önszerveződő tulajdonságait. A szilárd anyagból közvetlen oldással pontos koncentrációjú oldat nem állítható elő ezért dialízis módszert javasoltunk az oldatkészítéshez. Azt találtuk, hogy a hidrofób micella mag alkalmas vízben rosszul oldódó gyógyszerhatóanyag oldhatóságának javítására. A kopolimer oldatot Indometacinnal dópoltuk. Valamennyi esetben nőtt a vízben gyengén oldódó Indometacin oldhatósága, azonban nagymértékű függést mutatott a hidrofíl és hidrofób részek arányától.

Hasonló jelenségre számíthatunk, ha az egyik blokkot nagyméretű szubsztituensre cseréljük. A természetben is megtalálható molekulák és származékaik, mint a ciklodextrinek (CD) olcsó alternatívát jelentenek mindkét típusú blokk helyettesítésére. A ciklodextrin gyűrű egy kivételével minden hidroxil csoportjának metilezésével egy hidrofób gyűrűt kapunk. A nem metilezett csoport lehetőséget biztosít, hogy a CD gyűrűt más molekulákkal összekapcsoljuk. A hidrofíl polimer lánc és a módosított

hidrofób ciklodextrin gyűrű kombinációjának legnagyobb előnye, hogy szupramolekuláris szerkezeteket hoznak létre, miközben megmaradnak jó komplexképző tulajdonságaik is. A micella/vezikula magja alkalmas más molekulák szállítására vagy oldatba vitelére (dópolható), függetlenül a ciklodextrin gyűrű üregétől, ezért megteremt a lehetőségét új típusú multifunkcionális gyógyszerek előállítására is (3. ábra).

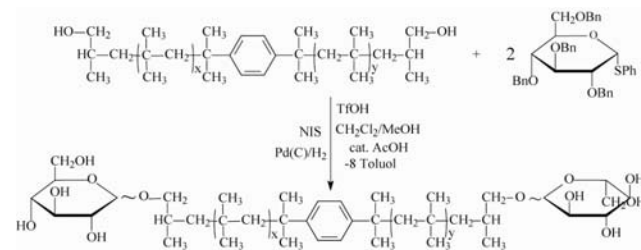


3. Ábra. A permeal-6-amino-6-deoxy- $\beta$ -ciklodextrin (PMe- $\beta$ -CD) szerkezete.

Poli(etilén-glikol) és permeal-amino- $\beta$ -ciklodextrin összekapcsolásával új amfilikus makromolekulát szintetizáltunk<sup>20</sup> (PMe- $\beta$ -CD-PEG), melyet részletesen karakterizáltunk. Önszerveződést mutattunk ki vizes közegben fényszórás méréseink alapján és vizsgáltuk a kialakuló aggregátumok szerkezetét. Flexibilis, pálcika alakú micellák képződését feltételeztük.

A képződött molekula szabad ciklodextrin gyűrűt tartalmaz, valamint a molekula blokkselektív oldószerben micellákat képez, ezért a képződött molekula felhasználható gyógyszerhatóanyagok szállítására. Mind a ciklodextrin gyűrű, mind a vizes közegben képződött micella magja dópolható. A molekula jó kiindulási anyaga lehet grafit amfilikus kopolimereknek, melyek felhasználhatók speciális rotaxán szerkezeteket kialakító polimerek előállításához.

Hidrofób poliizobutilén alaplánchoz, természetes hidrofíl végcsoportként a glükózt kapcsolva előállítottuk a telekelikus polimerek egy új családjának egyik tagját, a bisz( $\alpha,\beta$ -D-glükopiranozil) poliizobutilént.<sup>21</sup> A szintézishez élő kationos polimerizációval előállított dihidroxil-telekelikus poliizobutilént és fenil-2,3,4,6-tetra-O-benzil-1-tio- $\alpha$ -D-glükopiranozt használtunk, N-jód-szukcinimid és trifluorometán-szulfonsav jelenlétében (4. képletábra).



4. Képletábra. A bisz( $\alpha,\beta$ -D-glükopiranozil) poliizobutilén előállítása.

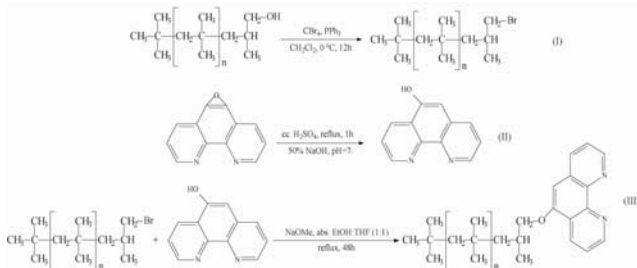
A bisz( $\alpha,\beta$ -D-glükopiranozil) poliizobutilén az amfilikus polimerekre jellemző sajátságokat mutatott. A tetrahydrofuran jó oldószere a poliizobutilén szegmensnek, viszont a glükopiranoz egységet rosszul oldja; ez az oldékonyságbeli különbség a polimerláncok aggregációját<sup>22</sup> eredményezi. Az önasszociációs viselkedést vizes és tetrahydrofurános



közegben dinamikus fényszórás fotometriával tanulmányoztuk. NMR mérési eredmények egyértelműen azt mutatták, hogy a micella magjában a viszonylag merev glükopiranozil gyűrűk helyezkednek el, míg a poliizobutilén láncok még nagy aggregációs szám esetén is flexibilisek. A kialakuló aggregátumok vizsgálataink szerint virág-alakú vagy laza, elágazó szerkezetűek, melyben a glükopiranozil gyűrűk alkotják a magot, míg a héj a poliizobutilén láncokból épül fel.

A mágneses nanostruktúrák kutatása és előállítása világszerte a legjobban kutatott területek közé tartozik a gyógyszerészatban az utóbbi években. A mágneses részek jelentősége abban rejlik, hogy könnyen detektálhatók, transzportjuk nyomom követhető például a szervezetben, ráadásul külső mágneses tér segítségével adott helyen koncentrálhatók, így lehetőség nyílna arra, hogy a szervezetbe bárhova eljussanak a gyógyszerhatóanyaggal. Az adott helyen koncentrált mágneses részecskék erős külső mágneses tér hatására felhevülnek, így lehetővé válik rosszindulatú, rákos szövetek szelektív elpusztítása anélkül, hogy a környező szövet károsodna.

Megfelelő komplexképző felvitelével a polimerlánc végére egyszerre valósíthatjuk meg a nanorészecskék szolubilizációját és a szabályozott szerkezetek létrehozását. Komplexképzőként a fenantrolint választottunk (5. képletábra), mivel közismerten erős komplexet képez vassal és alkalmazásának további előnye lehet, hogy fényemittáló hatása is, ezért a vele funkcionizált polimerláncok egyszerre lehetnek mágneses és fényemittáló polimerkompozitok kiindulási anyagai.<sup>23</sup>



5. Képletábra. Fenantrolin funkcionizált PEG és PIB előállítása.

### Környezetbarát polimerek előállítása

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 lebonthatók és szövetbarátok. 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.

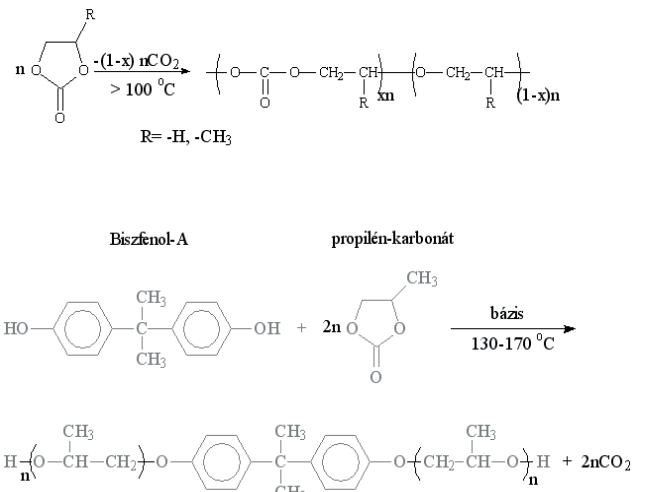
A kiindulási anyag, a politejsav önmagában polimerkémiailag szempontból kemény anyag és a kiépítendő láncban mint kemény szegmens szerepel. Ezért elsődleges célunk e szegmens lágyítása volt úgy, hogy lineáris láncú polimereket kapjunk, melyektől elasztikus tulajdonságokat várhatunk. Láncnövelés céljából polietilén- és polipropilén-glikolokat (PEG és PPG) használtunk, melyek széles molekulatömeg-tartományban álltak rendelkezésünkre

( $M=400-8000$  g/mol). Láncösszekötőként diizocianátok (difenilmétán-diizocianát (MDI) és toluilén-diizocianát (TDI)) alkalmazása uretán-típusú blokk kopolimerek előállítását teszi lehetővé. A fenti alapanyagok segítségével főliaszertű anyagokat nyertünk. Ehhez megtaláltuk az optimális reakciókörülményeket, melyek betartása mellett a tervezett polimerek előállíthatóak<sup>24-26</sup>.

Biológiailag lebontható tejsav és tejsav-kaprolakton random kopolimerek szintézisét valósítottuk meg termikusan és mikrohullámú aktiválással.<sup>27-29</sup> Uretán típusú vegyületek előállítása céljából toluilén-diizocianáttal, mint láncnövelővel, majd poli(etilén-glikol), valamint poli(propilén-glikol) felhasználásával új típusú, termoplasztikus multiblokk kopolimereket szintetizáltunk és igazoltuk ezek szerkezetét. A termékek felhasználhatósága széleskörű, papírragasztótól, a vízhatlan papírfelületbevonó-anyagon át a csomagolóipari fóliáig terjed.

A természetes forrásból származó, optikailag aktív tejsavból kiindulva, laktidot (ciklikus dimert) állítunk elő. A ciklusos dimer anionos polimerizációját a primer-OH telekelikus poliizobutilén K-alkoholátjával iniciáltuk. A kapott új anyag, biológiailag részben lebontható (politejsav-poliizobutilén politejsav) termoplasztikus elasztomer.

Az etilén-karbonát (EC) és propilén-karbonát oligomerizációja Biszfenol-A katalizátor jelenlétében ipari szempontból értékes oligo-étereket eredményez. A megfelelő karbonát alkalmazásával az etilén-oxid és a propilén-oxid kiváltható, így a megfelelő oligo-éter állítható elő. Az öttagú gyűrűs karbonátok (etilén- és propilén-karbonát) gyűrűfelfnyílásos polimerizációja magas hőmérsékleten ( $>100$  °C) játszódik le Lewis-sav, bázis vagy átészterezési katalizátor jelenlétében. A folyamatot széndioxid kilépés kíséri és poli(éter-karbonát)-ok keletkeznek. (6. képletábra)



6. Képletábra. A propilén karbonát gyűrűfelfnyílásos polimerizációja.

Korábbi kromatográfiás méréseink alapján a propilén-karbonát Biszfenol-A rendszerben di- és trimer termékek képződtek.<sup>30</sup> A Biszfenol-A-val szerzett tapasztalatok után megvizsgáltuk a propilénkarbonát oligomerizációját különböző monofunkciós, szubsztituált fenol származékok (fenol, p-tercbutil-fenol, p-krezol, p-klór-fenol) jelenlétében és heterotelekelikus oligomereket állítottunk elő.<sup>31</sup> A különböző tulajdonságú monomeregységet tartalmazó kooligomerek speciális tulajdonságú gyanták értékes kiindulási anyagai lehetnek. Ilyen tulajdonság lehet például a hidrofil/hidrofób viselkedés (etilén-oxid és propilénoxid esetében), vagy a széles tartományban változtatható mechanikai tulajdonságok (például a propilén-oxid és kaprolakton esetében). Megvizsgáltuk a kopolimerizáció lehetőségét úgy, hogy random biner (PO-EO, PO-CL és EO-CL) kopolimereket állítottunk elő tömbpolimerizációban.<sup>32</sup> A propilén-karbonát eliminációs oligomerizációját tanulmányoztuk biszfenol-A/ $\text{KHCO}_3$  iniciátorrendszer jelenlétében. A kapott reakcióelegyet mátrix segített lézer deszorpció/ionizációs tömegspektrometriával (MALDI-TOF MS) vizsgáltuk. Méréseink alapján öt oligomersorozatot azonosítottunk.

### Poliuretánok

Évek óta vizsgáljuk az uretán típusú ragasztókat és ezek alkalmazásával mezőgazdasági melléktermékek és hulladékok összeragasztását. Foglalkozunk különböző poliuretán hulladékok glikolízisével, hidrolízisével; s a képződő termékek szétválasztásával és hasznosításával is. Újabban eredményes kísérletek történtek biodegradábilis, termoplasztikus poliuretánok előállítására is.

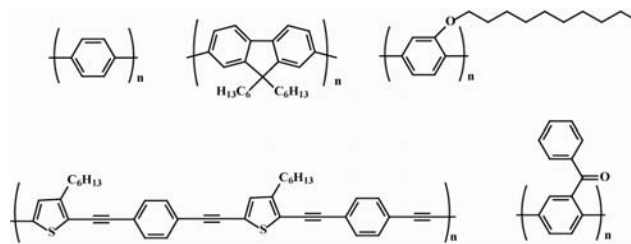
A tanszék kiterjedten foglalkozik a poliuretán hab- és elasztomer hulladékok glikolízisével, illetve hidrolízisével is. A kutatások eredményeként sikeresen megoldottuk a poliuretánok lebontását, azonosítottuk a képződött termékeket. Környezetbarát eljárásokat dolgoztunk ki a hidrolízis termékek poliuretán típusú, ipari ragasztóként való hasznosítására.

A poliuretán kémiai tapasztalataink felhasználásával a mezőgazdaságban évente nagy mennyiségben képződő szalmából, formadehid mentes, poliuretán mátrixú szalmalemezeket is előállítottunk, amelyek mechanikai tulajdonságai a szálerősítés következtében lényegesen jobbak, mint a formadehid-bázisú gyantákkal készült farostlemezeké.

### Fényemittáló polimerek

A polimerkémiai kutatások legújabb vonalát követve, tanszékünk bekapcsolódott a félvezető polimerek kutatásába, melynek fő iránya a LED-ek (fényemittáló diódák) fejlesztése, de egyre többen vizsgálják szenzorokként és fényelektromos eszközökben való alkalmazhatóságát is.

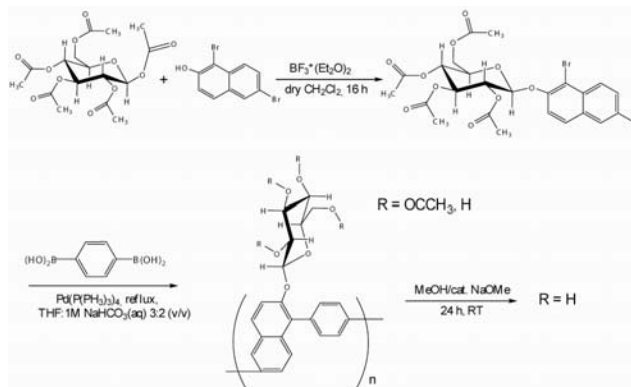
A fényemittáló polimerek konjugált szerkezetűek, a lánc mentén delokalizált  $\pi$ -elektronok mozgékonyága miatt félvezetőkhöz hasonló tulajdonságokkal rendelkeznek (7. képletábra).



7. Képletábra. Néhány kék fényt emittáló polimer szerkezete.

Az aromás vagy heteroaromás egységeket tartalmazó polimerek általában 300-500 nm közötti hullámhosszúságú fény elnyelésével gerjesztett állapotba kerülnek (exciton), melyet  $\pi$ - $\pi^*$  átmenet tesz lehetővé. Az energiafelesleget sugárzás formájában bocsátják ki, vagy más, sugárzás nélküli módon kerülnek vissza alapállapotba. Számunkra az a kedvező, ha az excitonok sugárzás közbeni bomlása látható fény emisszióját eredményezi.

Az ipar számára olyan fényemittáló polimer kifejlesztése a cél, mely magas hatásfokkal rendelkezik, hosszú élettartamú, a teljes látható spektrumban képes fénykibocsátásra, flexibilis, megfelelő színhűséggel és fényerősséggel bír, nagy szögterületben látható. Előállításuk egyszerű, csupán egy transzparens anyagot kell a polimer filmmel bevonni, amely akár nyomdai eljárással is megvalósítható. Ezen kedvező tulajdonságok miatt egyre inkább az LCD kijelzők ellenfelévé válik, ugyanis nem igényel háttérvilágítást (így kisebb a fogyasztása), élesebb, valóságosabb képet ad. Ezenkívül felhasználják gépjármű műszerfalakban, közúti jelzőlámpák és táblák fényforrásaként, fényreklámokban, és számtalan egyéb területen.



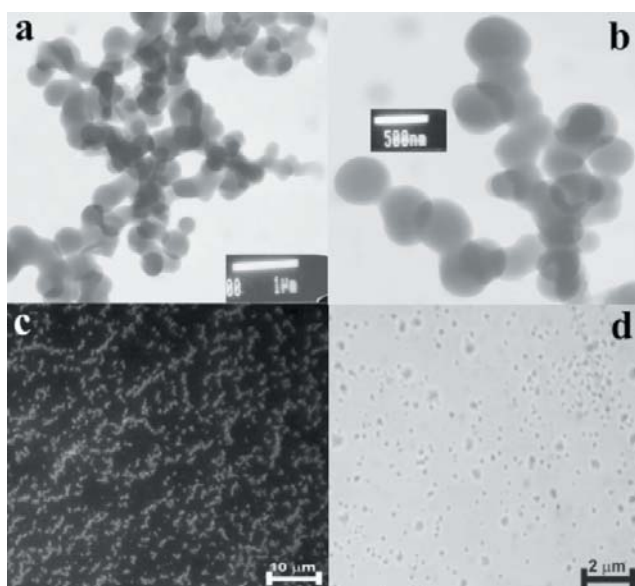
8. Képletábra. A Poli(2-glükopiranozil-1,6-naftalén-1,4-fenilén) előállítása.

Felfedezésük óta igen sokféle szerkezetű fényemittáló polimert állítottak elő, homo- és kopolimereket egyaránt. Kék szín emissziójára képesek a fenilént, a fluorént, vagy tiofén, piridin, furán heterociklust tartalmazó vegyületek. Ezek a csoportok a polimerláncban és oldalláncokban is helyet foglalhatnak. A fluoroforokra alkil, alkoxi, esetleg aromás szubsztituenseket kapcsolva befolyásolható a polimerlánc planaritása, az emissziós spektrum alakja, az emissziós maximum helye, és a polimer oldhatósága is. Kutatásaink célja olyan, kék fény emissziójára képes, polinaftalin- és poli(fenilén-vinilén)-típusú vegyületek előállítása volt, melyek megfelelő polimer láncal szubsztituálva szerves

oldószerekben jól oldódnak, és elasztomer tulajdonságuk révén flexibilis hordozóra felvihetők.

Kutatásaink során oldalláncként glükopiranoz egységeket tartalmazó poli(naftalén-fenilén) típusú kopolimer állítottunk elő<sup>33</sup> (8. képletábra).

A kopolimer konjugált  $\pi$ -elektronrendszere eredményeként fotolumineszcens tulajdonságokat mutatott. 275 nm-en gerjesztve intenzív kék fényemissziót tapasztaltunk 400 nm körüli emissziós maximummal. A glükóz egységeknek köszönhetően a kopolimer oldhatóvá vált metanolban és vízben is, mely oldószernek egyébként túl polárosak a polinaftalin típusú alapláncok esetében. A kopolimer önszerveződést mutatott mind oldat, mind szilárd fázisban. Tetrahydrofuran/metanol elegyből beszárítva azonos méretű 500 nm körüli átmérőjű gömbök képződését tapasztaltuk (4. ábra).



4. Ábra. A Poli(2-glükopiranozil-1,6-naftalén-1,4-fenilén)-ből képződött aggregátumok elektronmikroszkópos felvétele MeOH/THF (1:1 v/v)-ből beszárítva (a); az a nagyított részlete (b); Az aggregátumok optikai mikroszkópos felvétele  $\lambda=320-360$  nm-en gerjesztve (c); A vízben képződött aggregátumok látható fényben (d).

A gömbök szilárd fázisban is élénk fluoreszcenciát mutattak, mint a 4.c. ábrán is jól látható. Vízben kisebb méretű aggregátumok kialakulását tapasztaltuk. Az átlagos átmérő itt 160 nm körül mozgott. A szabályozott fényemittáló nanoszerkezetek kialakítása nagy szerepet játszhat a LEP alapú kijelzők fejlesztésében.

#### Kísérleti eszközök és műszerek

Az élő kationos polimerizáció kriogén és vízmentes körülményeket igényel, ezért a polimerizációs kísérleteket dry-box-ban (5. ábra) végezzük. A dry-box egy zárt terű berendezés, amely lehetővé teszi számunkra, hogy száraz inertgáz atmoszférában dolgozzunk. A saválló acélból készült, "doboz"-t két oldalról plexiüveg-lapok határolják, melyeken keresztül egymással szemben egy-egy pár gumikesztyű teszi lehetővé a munkát. A készülék enyhe nitrogén túlnyomás alatt működik. A nagytisztaságú nitrogén Erszorb-4 típusú

molekulaszűrőn keresztül jut be a dry-boxba. Az anyagok és eszközök be- és kivételére vákuumozható zsilipkamra szolgál. A berendezés alján található fürdő különleges minőségű benzint tartalmaz, melynek hűtését cseppfolyós nitrogén elpárologtatásával oldjuk meg. A szabályozás pontossága  $-80$  °C-on  $\pm 1$  °C. A készülék lehetővé teszi, mind a kinetikai, mind az egyensúlyi méréseket. A dry-boxot felszereltük egy adatgyűjtővel kiegészített, látható spektrum tartományban mérő, száloptikás fotométerrel. A száloptikás technikát egészíti ki a Hewlett-Packard 8453 diódasoros fotométer.



5. Ábra. A dry-box.

A molekulatömeget és a molekulatömeg eloszlást GPC (Shimadzu, Waters) berendezésekkel határozzuk meg. A Tanszék 1995-ben FEFA pályázat útján jutott korszerű, nagyteljesítményű fényszórás fotométerhez. Így lehetővé vált az általunk előállított különleges szerkezetű polimerek ilyen típusú vizsgálata. Az előállított polimerek mechanikai és termikus tulajdonságainak tanulmányozására, Brabender gyúrókamra, klímakamrával felszerelt INSTRON 4300 szakító-hajlító gép, Fontyne típusú présgép, Mettler DSC készülék állnak rendelkezésre.

#### Köszönetnyilvánítás

Köszönetünket fejezzük ki az alábbi pályázatoknak és forrásoknak, kutatásaink pénzügyi támogatásáért: OTKA K-72524 és TÁMOP-4.2.1/B-09/KONV-2010-0007.

#### Hivatkozások

1. Kennedy, J. P.; Iván, B. *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*, Hanser Publishers: Munich, New York, **1992**.
2. Goethals, E. J. *Telechelic Polymers*, CRC Press: Boca Raton, FL, **1989**.
3. Lochmann, L.; Janata, M.; Holler, P.; Tuzar, Z.; Kratochvil, P. *Macromolecules* **1996**, *29* (25), 8092-8095.
4. Deanin, R. D.; Ciulla, R. S. *Abstr. Paper. Am. Chem. Soc.* **1996**, *211* 336-POLY Part 2
5. Higashimura, T.; Sawamoto, M. *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *62*, 49-94.
6. Miyamoto, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1984**, *17*, 265-268.
7. Faust, R.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.* **1986**, *15*, 317-323.
8. Enoki, T.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1986**, *24* (9), 2261-2270.



9. Kéki, S.; Nagy, M.; Deák, G.; Zsuga, M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9896-9901.
10. Nagy, M.; Kéki, S.; Deák, G.; Zsuga, M. *Polym. Adv. Technol.* **2003**, *14*, 807-812.
11. Kéki, S.; Nagy, M.; Deák, G.; Lévai, A.; Zsuga, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3974-3986.
12. Kéki, S.; Nagy, M.; Deák, G.; Herczegh, P.; Zsuga, M. *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, *42*, 587-596.
13. Kéki, S.; Nagy, M.; Deák, G.; Herczegh, P.; Zsuga, M. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, *14*, 117-123.
14. Nagy, M.; Kéki, S.; Orosz, L.; Deák, G.; Herczegh, P.; Lévai, A.; Zsuga, M. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4043-4046.
15. Kéki, S.; Bogács, L.; Bogács, Cs.; Daróczi, L.; Zsuga, M. *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, *245*, 183-191.
16. Kéki, S.; Deák, G.; Kuki, Á.; Zsuga, M. *Polymer* **1998**, *39*, 6053-6055.
17. Yun, J.; Faust, R.; Szilágyi, L. Sz.; Kéki, S.; Zsuga, M. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2004**, *A41*, 613-627.
18. Yun, J.; Faust, R.; Szilágyi, L. Sz.; Kéki, S.; Zsuga, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1717-1723.
19. Nagy, M.; Szöllösi, L.; Kéki, S.; Faust, R.; Zsuga, M. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2009**, *41*, 331-338.
20. Nagy, M.; Szöllösi, L.; Kéki, S.; Herczegh, P.; Batta, G.; Jicsinszky, L.; Zsuga, M. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2007**, *45*, 5149-5155.
21. Nagy, M.; Orosz, L.; Kéki, S.; Deák, G.; Herczegh, P.; Zsuga, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1073-1077.
22. Orosz, L.; Batta, G.; Kéki, S.; Nagy, M.; Deák, G.; Zsuga, M. *Carbohydr. Res.* **2007**, *342*, 1323-1328.
23. Nagy, M.; Zsuga, M.; Rácz, D.; Kéki, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48* (12), 2709-2715.
24. Borda, J.; Kéki, S.; Bodnár, I.; Németh, N.; Zsuga, M. *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17*, 945-953.
25. Borda, J.; Bodnár, I.; Kéki, S.; Sipos, L.; Zsuga, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2925-2933.
26. Kéki, S.; Bodnár, I.; Borda, J.; Deák, G.; Batta, G.; Zsuga, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7288-7293.
27. Kéki, S.; Bodnár, I.; Borda, J.; Deák, G.; Zsuga, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1063-1065.
28. Borda, J.; Kéki, S.; Ráthy, I.né; Bodnár, I.; Zsuga, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 287-292.
29. Kéki, S.; Bodnár, I.; Borda, J.; Deák, G.; Zsuga, M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2833-2836.
30. Soós, L.; Deák, G.; Kéki, S.; Zsuga, M. *J. Polym. Sci.* **1999**, *37*, 545-550.
31. Kéki, S.; Török, J.; Deák, G.; Zsuga, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6850-6857.
32. Kéki, S.; Török, J.; Deák, G.; Zsuga, M. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 1478-1483.
33. Nagy, M.; Rácz, D.; Daróczi, L.; Lukács, B.; Jóna, I.; Zsuga, M.; Kéki, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, Közlésre beküldve

### Polymer Research at the Department of Applied Chemistry, University of Debrecen

The main activity of the Department of Applied Chemistry is polymer chemistry and has been practiced for more than two decades. Since the start of the field, both the instrumental and personal conditions of world standard polymer chemistry have been established. Several lecturers of the Department could spend some years in the United States while gaining expertise in the field of cationic polymerization. By the help of the so called dry box technique we are able to study the mechanism of cationic polymerization, to prepare polyisobutylenes and polyisobutylene based copolymers of exact molecular weight and low polydispersity. The polymers prepared are quantitatively functionalized by polymer analogue techniques. Using telechelic polymers special polymer systems like linear or star shaped amphiphilic copolymers and polymer networks with controlled segment length and particle size can be prepared. Polymers of special structure are able to self-assemble under proper conditions. By the careful selection of the environmental parameters the synthesis of well defined structures such as micelles, vesicles, layers and networks becomes within reach. The well defined structures can be doped by drug molecules/nanoparticles in aqueous media enabling treatment through special targeting (cancer treatment).

Semiconductive polymers are in the focus of today's polymer chemistry. Under proper conditions they are capable of emitting visible light therefore are suitable for building displays. The main problem of light emitting polymers (LEPs) is their poor solubility in organic solvents that can be increased by block formation with well characterized functional polymers like polyisobutylene (PIB) and poly(ethylene glycol) (PEG). Our aim is to prepare well defined blue light emitting polymers of good solubility in a wide range of common solvents.

Nowadays there is a constant demand for "green" materials. Copolymerization with biodegradable polymers like polylactide,

polycaprolactone or polysaccharides will result in biodegradable polymers with good mechanical and chemical properties.

Special polymers can also be produced through composite preparation with a wide range of additives. The composite preparation and characterizing facilities were built up gradually at the Department. We are able to prepare different nanocomposites and fibre reinforced materials.

At the Department a complex material testing laboratory was established in 1999 for the structure determination of complex and special synthetic and/or natural macromolecules and for the mechanical testing of plastics as well as composite structural materials.

Using the instrumentation of the laboratory we are able to carry out the following measurements: - Molecular weight determination of high molecular weight natural compounds (peptides, oligosaccharides, flavanoides) in the 100-1,000,000 Da range. Characterization of synthetic polymers, endgroup determination, following of polymer-analogous reactions. Detection and identification of low molecular weight compounds from complex matrices (i.e. flavoglycosides, softeners). Recording of fragmentation spectra (100-3000 Da), structure determination based on fragmentation. HPLC-MS and/or HPLC-MS<sup>2</sup> measurements using off-line or in-line sample introduction methods for the investigation of peptides, oligosaccharides, synthetic polymers, low molecular weight (<1000 Da) organic molecules, drugs, side products and metabolites. Weight average molecular weight ( $M_w$ ), molecular size and shape ( $R_g$ ,  $A_z$ ) determination as well as the determination of size and size distribution of colloidal systems using light scattering methods. Enrichment and isolation of impurities, purity check, molecular weight and molecular weight determination of synthetic polymers by chromatographic methods.