

**Hiperelágazásos poliglicidol alapú poliuretán
térhálók előállítása, vizsgálata
és in situ képződő,
ezüst nanorészecskékkel alkotott,
katalitikus hatású nanohibridjeik**

TDK dolgozat

Szabari Zalán

Témavezetők

Fecske Dóra, tudományos segédmunkatárs

HUN-REN TTK AKI Polimer Kémiai és Fizikai Kutatócsoport

Dr. Kasza György, tudományos munkatárs

HUN-REN TTK AKI Polimer Kémiai és Fizikai Kutatócsoport

Prof. Iván Béla, egyetemi magántanár

ELTE TTK Kémiai Intézet, Szerves Kémiai Tanszék

és HUN-REN TTK AKI Polimer Kémiai és Fizikai Kutatócsoport



Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar, Kémiai Intézet
Dolgozat lezárása: 2023. december 22.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Kasza György tudományos munkatársnak a munkám során nyújtott támogatást, tanácsait.

Köszönetet szeretnék mondani Prof. Iván Bélának, a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagjának, az ELTE TTK Kémiai Intézet Szerves Kémiai Tanszék egyetemi magántanárának, hogy lehetőséget biztosított munkám elvégzésére, valamint annak folyamatát kísérte.

Ezen túl, szeretném köszönetemet kifejezni Fecske Dórának a folyamatos felügyeletért és segítségért, valamint a munka során készült NMR minták méréséért.

Köszönettel tartozom az HUN-REN TTK AKI Polimer Kémiai és Fizikai Kutatócsoport dolgozóinak, különösen Dr. Szarka Györgyinek a GPC mérések során nyújtott segítségét, illetve Bajcsi Áronnak, aki a katalízis vizsgálatánál illetve az UV-Vis spektroszkópiánál volt segítségemre.

Köszönöm a HUN-REN TTK AKI és az ELTE TTK Kémiai Intézet Szerves Kémiai Tanszéke munkámhoz nyújtott támogatását és a lehetőséget ennek elvégzéséhez.

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	1
2	Irodalmi áttekintés	3
2.1	Nanorészecskék	3
2.1.1	Ezüst nanorészecskék	3
2.1.2	Fém nanorészecskék stabilizálása polimerekkel	5
2.2	Hiperelágazásos poliglicidol	6
2.2.1	Hiperelágazásos poliglicidol előállítása	7
2.2.2	Hiperelágazásos poliglicidol felhasználása	8
2.3	Poliuretánok	10
2.3.1	Poliuretánok előállítása	10
2.3.2	Poliuretánok felhasználása	11
2.4	Hiperelágazásos poliglicidol alapú poliuretán térháló	12
3	Célkitűzés	13
4	Kísérleti rész	14
4.1	Felhasznált anyagok	14
4.2	Alkalmazott szintetikus módszerek	15
4.2.1	Hiperelágazásos poliglicidol (HbPG) előállítása	15
4.2.2	Hiperelágazásos poliglicidol acetilezése	17
4.2.3	Hiperelágazásos poliglicidol alapú poliuretán térhálók előállítása ..	18
4.2.4	Ezüst redukciója az előállított HbPG alapú poliuretán térhálókkal ..	19
4.2.5	4-nitrofenol katalitikus redukciójának vizsgálata a HbPG alapú poliuretán térhálók ezüst nanorészecskékkel alkotott nanohibridjeivel	20
4.3	Alkalmazott módszerek	22
4.3.1	¹ H-NMR spektroszkópia	22
4.3.2	Gélpermeációs kromatográfia	22
4.3.3	Duzzadási vizsgálatok	23
4.3.4	UV-Vis spektroszkópia	24
5	Eredmények és értékelésük	25
5.1	Hiperelágazásos poliglicidol előállítása 1-pentil-amin iniciátorral	25
5.2	Hiperelágazásos poliglicidol alapú poliuretán térhálók előállítása	29
5.3	Hiperelágazásos poliglicidol alapú poliuretán térhálók duzzadási kinetikájának vizsgálata	30

5.4	Hiperelágazásos poliglicidol alapú poliuretán térhálók duzzasztása ezüst-nitrátban	33
5.5	Az előállított ezüst-hibridek katalitikus aktivitásának vizsgálata	34
6	Összefoglalás	37
7	Irodalomjegyzék	39

Rövidítésjegyzék

^1H -NMR: Proton Nuclear Magnetic Resonance – Proton mágneses magrezonancia

CDCl_3 : Deuterált kloroform

DMF: Dimetil-formamid

DMSO: Dimetil-szulfoxid

GPC: Gel Permeation Chromatography – Gélpermeációs kromatográfia

HbPG: Hyperbranched polyglycerol - Hiperelágazásos poliglicidol

HDI: Hexametilén-diizocianát

THF: Tetrahidrofurán

UV: Ultraviolet – Ultraibolya

Vis: Visible – Látható

1 Bevezetés

Napjainkban a nanométer-mérettartományba eső ezüst részecskék előállítása és felhasználása kiemelt helyet foglal el a kémiai és ehhez kapcsolódó anyagtudományi kutatások területén. Az ezüst nanorészecskék fertőtlenítő tulajdonsága mellett igazoltan nagy katalitikus aktivitást mutatnak különféle szerves anyagok redukciójában. A katalizátorként történő alkalmazásukat nagy mértékben gátolja, hogy ezek a nanorészecskék gyorsan elvesztik aktivitásukat, valamint visszanyerésük és ismételt felhasználásuk is jelentős problémákba ütközik. Továbbá elég nagy problémát okoz, hogy az ezüst nanorészecskék stabilitása alacsony, mely aggregációhoz és így a katalitikus aktivitás drasztikus csökkenéséhez vezet.

A nanorészecskék stabilizálására számos módszer létezik már az irodalomban. Ilyenek lehetnek a különböző kolloid anyagok diszpergálószerrel való kezelése, mely gátolja a nanorészecskék ülepedését, aggregációját, illetve bomlását, így nagyfokú stabilitást eredményez. Ezek a diszpergálószeres micellát képeznek a nanorészecskék körül, ezzel megvédve őket [1–3] Ezek az adalékanyagok általában valamilyen micellaképzésre alkalmas kopolimerek.

Az irodalomban ezen túl számos olyan módszerről is beszámoltak, melyben polimer mátrixban fixálják a nanorészecskéket, ezzel megakadályozva az aggregációt és a kedvező tulajdonságaik elvesztését [4,5].

Ezen példák alapján jól látható, hogy a különböző polimerek kiválóan alkalmasak lehetnek nanorészecskék stabilizálására.

A polimerek olyan makromolekulák, melyek egy vagy többféle egymáshoz kovalens kötással kapcsolódó egységből, úgynevezett monomer egységekből állnak. Létezik megannyi természetes és ennél is sokkal több mesterségesen előállított polimer, melyek közül a bakelit volt az első szintetikus előállított polimer 1907-ben [6]. Innentől kezdve erre a molekulacsaládra egyéni iparágak épültek, és mára eljutottunk odáig, hogy a megannyi polimer fajtából évente több mint 407 millió tonnát gyártanak. Az óriási igényt a rendkívül változatos tulajdonságaik hordozzák. Alkalmazhatók ugyanis az építőipartól kezdve egészen a ruházatok előállításáig szinte mindenhol.

Építőelemeit tekintve egy polimer lehet homo- illetve kopolimer. Homopolimernek azokat az anyagokat nevezzük, melyek csupán egyfajta monomerből épülnek fel, míg kopolimernek, ha két vagy több monomer típus alkotja a láncot. Az ismétlődő egységek elhelyezkedése alapján megkülönböztethetünk blokk-, gradiens-, alteráló- és random-kopolimereket. Szerkezetük szerint a polimerek három csoportba sorolhatók. Léteznek lineáris, elágazásos és térhálós makromolekulák. Az elágazásos polimereket tovább lehet csoportosítani szerkezetük alapján fésűs, dendrimer és hiperelágazásos polimerekre. A kémiai térhálós polimerek esetében a láncokat kovalens kötés köti össze.

Tudományos diákköri munkám során hiperelágazásos poliglicidollal (HbPG) dolgoztam, mely számos láncvégi hidroxilcsoporttal rendelkezik. Ezek alkalmasak uretán kötés létrehozására. Ennek alapján munkám során egy újfajta, hiperelágazásos poliglicidol alapú térhálós poliuretán előállítását és ezüst nanorészecske *in-situ*, azaz redukálószer hozzáadása nélküli előállítására, hordozására és ennek 4-nitrofenol redukciója katalízisére történő felhasználását vizsgáltam.

2 Irodalmi áttekintés

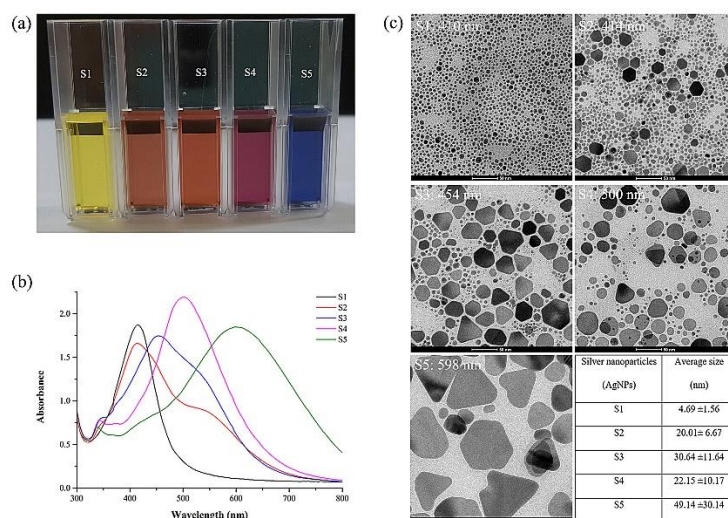
2.1 Nanorészecskék

A nanorészecskék olyan részecskék, amelyek mérete a nano mérettartományba esik, mely a méter egy milliárdod része. A nanorészecskék tehát rendkívül apró részecskék, és a nanotechnológia területén különösen fontosak. Ezek a részecskék különböző anyagokból épülhetnek fel, például fémekből, szénből, kerámiákból vagy akár polimerekből. A nanorészecskék számos egyedi tulajdonsággal rendelkeznek a kis méretük miatt. Például a nanoméretű részecskék nagyobb felszínnel rendelkeznek, ami lehetővé teszi, hogy hatékonyabb kölcsönhatásba lépjenek más anyagokkal, gázokkal vagy folyadékokkal. Ez a tulajdonság különböző alkalmazásokban hasznos lehet, például érzékelők, katalizátorok, gyógyszerek és egyéb modern felhasználási területeknél [7].

2.1.1 Ezüst nanorészecskék

Az ezüst nanorészecskék igazoltan magas antimikrobiális hatással rendelkeznek, valamint rendkívül alkalmas katalizátornak bizonyulnak bizonyos szerves reakciók során.

A nanorészecskék előállítási módjuktól függően más alakban és méretben képződnek, mely jellegzetes színváltozás is eredményez. Ez ezüst nanorészecskék esetén a mérettől és alaktól függően világos sárgától akár kékes, zöldes árnyalatokig is terjedhet (**1. ábra**) [8,9].



1. ábra: Ezüst nanorészecske színváltozása a méret és alak függvényében [9]

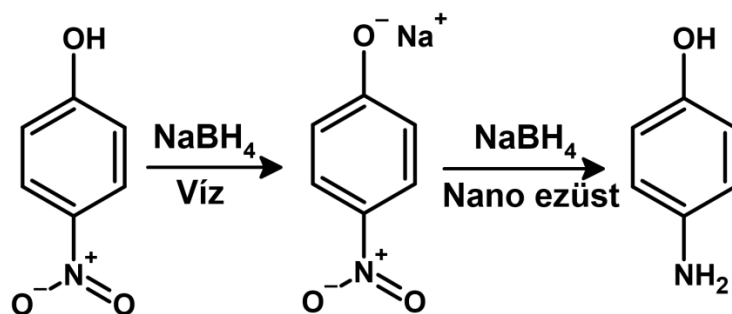
A nano mérettartományba eső fém részecskék, így az ezüst nanorészecske is nagy mennyiségben veszélyt jelenthet a környezetre és az emberre egyaránt. A növények esetén növekedésgátló hatással bír, ezentúl akár el is pusztíthatja azokat. Emberek és állatok esetén kis mértékben fertőtlenítésre alkalmas, nagyobb dózisban azonban halálos is lehet. Méretéből adódóan átjuthat a vér-agy gáton, az agyban pedig felhalmozódhat és halált okozhat [10,11].

Az ezüst nanorészecskék előállítására több különböző módszert dolgoztak ki az évek során, a leggyakoribb módszer a szerves és szervetlen redukálószerekkel végzett kémiai redukció. Általában különböző redukálószereket, például nátrium-citrátot, nátrium-borohidridet, elemi hidrogént, poliol eljárást, és poli(etilén-glikol)-blokk-kopolimereket használnak a redukcióhoz ezüst ionok vizes vagy nemvizes oldataiban. Ezek a redukálószerek redukálják az ezüst ionokat és fémezüst képződéséhez vezetnek, amit oligomer klaszterekké való aggregáció követ. Ezek a klaszterek végül fémes kolloid ezüstrészecskék képződéséhez vezetnek [12]

Mint ahogy az itt is látható, a poliolok alkalmasak az ezüst ionok közvetlen ezüstké történő redukálásra, így a sok láncvégi hidroxilcsoportja révén a HbPG is alkalmas lehet egyéb redukálószer hozzáadása nélkül redukálni az ezüst ionokat [12].

Az ezüst nanorészecskék katalitikus aktivitásuknak köszönhetően kiválóan alkalmasak nitritek aminná redukálása során katalizátorként. Leggyakoribb példa ilyenfajta reakcióra a 4-nitrofenol redukciója 4-aminofenollá. Ez az ismert reakció nátrium-borohidrid jelenlétében és katalizátor hozzáadásával rendkívül gyorsan, a kiindulási anyag és a katalizátor koncentráció függvényében akár másodpercek alatt lejátszódhat [13–16].

Ezen reakció véghezvitele és optimalása kifejezetten fontos, mivel a nitritek rendkívül szennyezőek és veszélyesek a környezetre nézve, így jelenlétük kerülendő. Ez a katalitikus reakció lehetővé teszi az ilyen típusú szerves vegyületek átalakítását hatékony módon, ezzel a környezetre ártalmatlan vegyületet eredményezve. Ezen túl szintetikus felhasználásra is alkalmas, hiszen egyszerű módon lehet aminokat előállítani vele.



2. ábra: A 4-nitrofenol katalitikus redukciója ezüst nanorészecskével katalizálva.

2.1.2 Fém nanorészecskék stabilizálása polimerekkel

Számos kutatási irányul annak irányában, hogy megfelelő módszereket fejlesszenek ki fém nanorészecskék stabilizálására. Erre kiváló példa és megoldás a nanorészecskék polimerekkel való kezelése. Bebizonyították ugyanis, hogy megfelelő polimer alkalmazásával a nanorészecskék szerkezete befolyásolható, módosítható így stabilizálható [17].

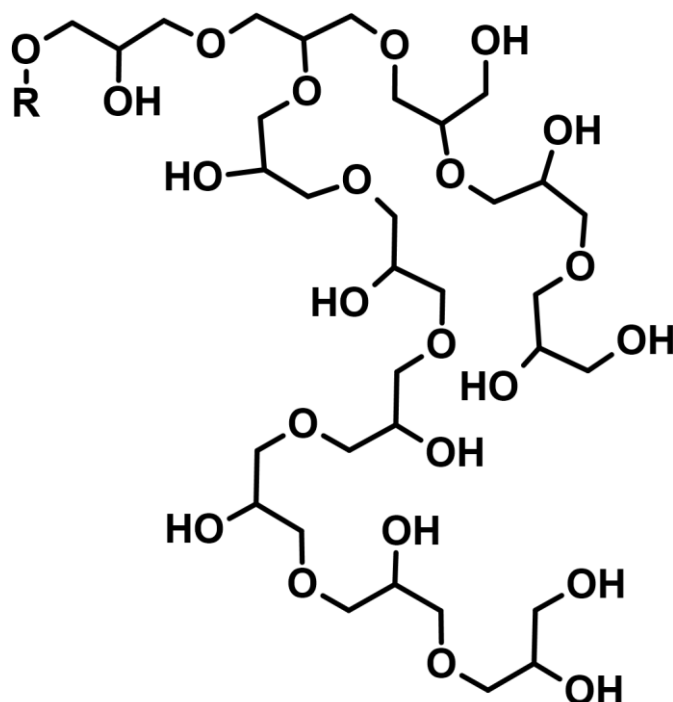
Egy kutatásban olyan ezüst és arany nanorészecskéket állítottak elő, melyekhez redukálószerként glükózt és nátrium-hidroxidot adtak. Ez a reakció egy *N*-vinil-2-pirrolidon vizes oldatú közegében ment végbe, mely biztosította a diszpergáló hatást, ezzel védve a képződő ezüst nanorészecskéket az aggregációtól [18].

Egy másik cikkben poli(etilén-oxid) és egyéb polimer ligandumokkal védtek arany nanorészecskét az aggregációtól. Ezzel meghatározták, hogy a polimer típusától függően a nanorészecskék sűrűsége változik igen széles skálán [19].

Egy cikkben vas-oxid nanorészecskéket állítottak elő poliakrilsav illetve poli(sztírol-szulfonát-alt-maleinsav) jelenlétében. Ahhoz, hogy ezek a polimerek megkössék felületükön a nanorészecskéket, a polimereket keresztkötötték. Vizsgálataik során bebizonyították, hogy rendkívül alacsony tömegű polimer jelenlétében is stabil, mágneses tulajdonságú vas-oxid nanorészecskéket lehet képezni [20] Nanorészecskék stabilizálására találhatunk olyan példát is, mely során ráójtják a polimereket a nanorészecskék felületére, így stabilizálva őket. Egy kutatásban arany nanorészecskéket fixáltak tiolvégű polisztirol és poli(etilén-oxid) ligandumokkal [21]

2.2 Hiperelágazásos poliglicidol

A glicidol egy olyan szerves bifunkciós molekula, mely egyszerre tartalmaz hidroxil és epoxid csoportot is. Ez a vegyület nagy reaktivitása révén hiperelágazásos poliglicidollá polimerizálható, amely egy poliéter poliol makromolekula. A hiperelágazásos poliglicidol (HbPG) szerkezetéből adódóan az elágazásos makromolekulák közé tartozik. Szerkezetét az **3. ábra** szemlélteti. Mivel a molekula számtalan lineáris és elágazó résszel rendelkezik, kifejezett főlánc nem állapítható meg. A makromolekula számos elágazása végett sok láncvégi funkciós csoporttal rendelkezik. Ezek a láncvégi hidroxilcsoportok különféle csoportokká tovább alakíthatók. Illetve lehetőség van például uretán kötés kialakítására is, ha a HbPG hidroxilcsoportjait megfelelő izocianát funkciós molekulával reagáltatjuk. Az évek során számos hiperelágazásos polimert állítottak elő, melyek közül a hiperelágazásos poliglicidol az elsők közt szerepelt [22–24] A hiperelágazásos poliglicidol könnyen előállítható, módosítható, biokompatibilis polimer, valamint sok láncvégi hidroxilcsoportja miatt rendkívül jó vízdoldhatósággal rendelkezik.

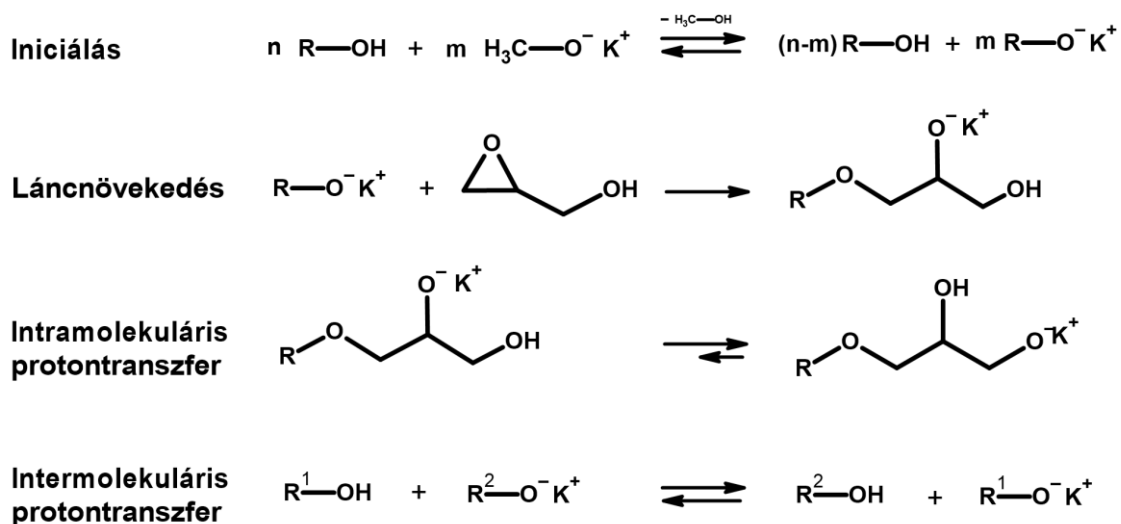


3. ábra: Hiperelágazásos poliglicidol (HbPG) szerkezete.

2.2.1 Hiperelágazásos poliglicidol előállítása

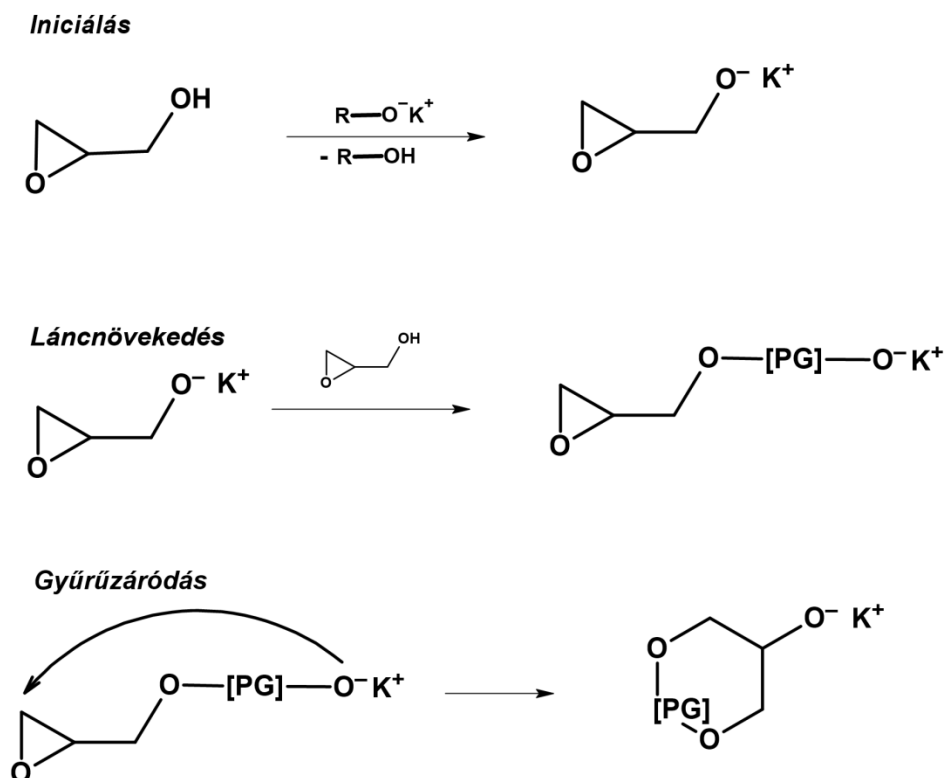
A glicidol polimerizációjának mechanizmusát először Vandenberg írta le 1985-ben. Neki sikerült ugyanis bebizonyítania, hogy a reakció anionos módon, elágazásos termék keletkezésével megy végbe.

Frey és munkatársai publikálták elsőként a hiperelágazásos poliglicidol szabályozott előállításának módszerét, melyet anionos gyűrűfelnnyílásos elágazásos polimerizációnak neveztek el [25]. A reakció során elsőként kálium-metoxid segítségével anion képződik az alkohol iniciátorból. Majd a polimerizáció során az iniciátorként használt deprotonált alkohol a glicidol nem szubsztituált szénatomját nukleofil úton támadja, így a gyűrű felnyílik, és az így keletkezett alkoholáthoz újabb glicidol monomer kapcsolódik, így folytatva a láncnövekedést [23]. A láncnövekedés során intra- és intermolekuláris protontranszfer reakciók is lejátszódnak, melyek lehetővé teszik az elágazásos molekula képződését. Annak érdekében, hogy a protontranszfer reakciók megfelelő mennyiségben lejátszódhassanak a rendszerben, alacsony pillanatnyi monomerkoncentrációt kell biztosítani, ami a monomer lassú adagolási sebességével érhető el [25]. Ezen reakció mechanizmusa a **4. ábrán** látható.



4. ábra: A glicidol anionos gyűrűfelnnyílásos elágazásos polimerizációjának mechanizmusa.

Amennyiben a reakció során az aktív láncvégek koncentrációjához képest nagy a pillanatnyi monomerkoncentráció, ciklikus melléktermékek keletkezhetnek. Ennek oka, hogy intermolekuláris protontranszfer játszódik le az el nem reagált glicidol hidroxilcsoportjára, ezzel a monomerre történő láncátadást eredményezve [25,26] Így olyan polimer képződhet, melyen epoxid és alkoholát láncvég található, melyek reakciója ciklikus melléktermék képződését és a molekulatömegeloszlás kiszélesedését eredményezheti. Ezen reakció menete látható az **5. ábrán**.



5. ábra: Ciklikus melléktermék képződése glicidol anionos polimerizációja során.

A glicidol polimerizációját anionos gyűrűnyílás mellett lehetséges kationos módszerrel is végezni. Ezen reakció során az iniciátor valamilyen Lewis sav, vagy szerves sav. A reakció során lehetséges akár olyan polimert is előállítani, melynek molekulatömege eléri a 10000 g/mol-t [27].

2.2.2 Hiperelágazásos poliglicidol felhasználása

A hiperelágazásos poliglicidol felhasználása széles körben elterjedt, de leginkább a gyógyászatban, azon belül is a gyógyszerek célba juttatásánál alkalmazzák. Ez a felhasználás leginkább a korábban is említett biokompatibilis tulajdonsága végett népszerű.

Számos kutatás irányul a HbPG molekula keresztkötése során keletkező térhálóban való hatóanyag elhelyezésére, majd azok célba juttatására és leadására.

Egy tanulmányban oxálsavval keresztkötött HbPG-t használtak pH-érzékeny gyógyszerhordozó előállítására. A kutatás során ibuprofént juttattak a hidrogélbe és különböző pH értékeken mérték a gélek ibuprofén leadását. Azt találták, hogy savas közegben pH 2-3 körül a hatóanyag egyáltalán nem távozott a gélből, míg semleges pH mellett jelentős ibuprofén leadást mértek. Mivel a polimer 100%-ban biokompatibilis, a sejtekre nincsen semmilyen hatással, továbbá a szerkezet könnyen lebontja és üríti. Így a hidrogél rendkívül alkalmas lehet olyan hatóanyagok kapszulázására és célba juttatására, melyek nem a gyomorban kell kifejtsék hatásukat [28]

Egy másik kutatás során a HbPG előállításához spiropirán iniciátort használtak. Ez a hidrofób molekula azzal az ismert tulajdonsággal rendelkezik, hogy UV fény hatására megváltozik a szerkezete és hidrofil merocianinné alakul át. A készített polimerből micellát képeztek, melybe hatóanyagot zártak, majd a UV fény hatására az spiropirán iniciátor struktúrája megváltozott, így a micella szétesett, vízdoldhatóvá vált és a hatóanyag kiszabadult a rendszerből. Így fény katalizált hatóanyag leadásra alkalmas HbPG-t állítottak elő [29]

Az orvostudományban és hatóanyag-hordozásban fontos szerephez jutnak a polimer nanorészecskék is. Ezek általában poli(etilén-glikol) (PEG) bevonattal vannak ellátva, így juttatva azokat a szervezetbe. A PEG azonban jól helyettesíthető akár HbPG bevonattal is. Erre a feltevésre tér ki egy kutatás, melyben politejsav (PLA)-HbPG kopolimert állítottak elő egy egy lépéses észteresítési reakcióval. Majd a kopolimerekből képezték a HbPG bevonattal ellátott PLA nanorészecskéket, melyekbe fluoreszcens festéket és tumorelleses készítményt kapszuláztak magas hatásfokkal [30]

A HbPG nemcsak a kezelésben, de a diagnosztikában is használható. Egy tanulmányban igazolták, hogy hiperelágazásos poliglicidollal ojtott, mágneses Fe_3O_4 nanorészecskék sikeresen szintetizálhatók glicidol felületi gyűrűfelnyílásos polimerizációjával. A stabilizált vas-oxidon kialakított felületi hidroxilcsoportokat alumínium-izopropoxiddal kezelték, így nanoméretű makroiniciátorok képződtek. A HbPG vas-oxid nanorészecskékre való sikeres ojtását infravörös és röntgen spektroszkópiával igazolták. Ezek a HbPG-vel ojtott vas-oxid nanorészecskék nem

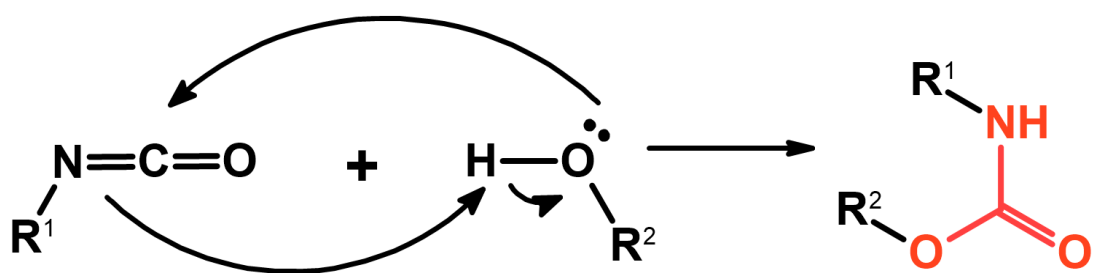
bizonyultak citotoxikusnak emlőssejteken végzett vizsgálatok alapján, vizes közegben kiváló stabilitást mutattak, valamint kedvező mágneses tulajdonságaik voltak. Így alkalmasak lehetnek új mágneses rezonancia képalkotás (MIR) kontrasztanyagként való alkalmazásra [31]

Egy újabb kutatás során sikeresen előállítottak olyan amfilil hiperelágazós poliglicidolt, mely alkalmas PLGA kopolimerekből előállított nanorészecskék stabilizálására [32]

2.3 Poliuretánok

A poliuretánok (PU) nagyon sokoldalú polimerek, melyeket széles körben alkalmaznak a hétköznapi életben és ipari folyamatokban egyaránt.

Kémiai szempontból a poliuretánok esszenciálisan diizocianátok és diolok reakciójából származnak. A poliuretánokban lévő uretán kötés izocianát és hidroxilcsoport reakciója során képződik. Ezen reakció mechanizmusa a **6. ábrán** látható. A poliuretánok sokféle tulajdonsággal rendelkeznek, mint például előállítási módjuktól függően kemények vagy puhák, esetleg sűrűségükből adódóan használhatók PU habként. Ezen tulajdonágai lehetővé teszik különböző felhasználási területeken való alkalmazásukat.



6. ábra: Az uretán kötés kialakulásának mechanizmusa.

2.3.1 Poliuretánok előállítása

Mint már az előző fejezetben említettem, a poliuretánok előállításához két alapanyagra van szükség, izocianátokra és diolokra/poliolokra. Számos izocianátot lehet alkalmazni a kötés kialakításához, azonban leggyakrabban metilén-difenil-diizocianát (MDI), toloul-diizocianát (TDI) és hexametilén-diizocianát (HDI) az alkalmazott vegyület a reakció során.

Diolból/poliolokból szintén megannyi lehetőség van. A felhasznált diolt/poliolt leginkább az előállítani kívánt poliuretán fizikai tulajdonságai alapján kell megválasztani. Poliéter poliol felhasználása esetén olcsón előállítható és flexibilis terméket kapunk, alifás, aromás poliészter poliol alkalmazása szilárd, erős terméket eredményez, de még akár polikarbonát poliolt is használnak, melynek felhasználása során szintén stabil, erős, kemény termék képződik [33,34].

2.3.2 Poliuretánok felhasználása

A poliuretánokat számos iparágban és kutatási területen használják. Megtalálható az autóiparban, gyógyászatban, építőiparban, textíliákban és ruházati cikkekben, tengerészeti célokra is használják, valamint még fával alkotott kompozitot is készítenek belőle. Ez alapján jól látszik, hogy a poliuretánok ipari felhasználása nagyon széles körben elterjedt [33,34].

Munkám szempontjából is fontos a poliuretán. Számos kutatás irányult ugyanis fém nanorészecskék poliuretánnal való fixálására, képzésére és azok tulajdonságainak megőrzésére vagy javítására.

Egy kutatásban ezüst és réz nanorészecskékkel telítettek folyékony poliétert, majd az így kapott kompozitot használták poliuretán gyártására. Igazolták, hogy az előállított anyag antimikrobiális tulajdonságokkal rendelkezik, vagyis a Cu/Ag-PU kompozit megőrizte a nanorészecskék antibakteriális és antimikotikus hatását. Ezen túl a szövettani vizsgálat során nem találtak semmilyen toxikus bomlásterméket a vizsgált sejtekre nézve, így a kapott fém nanorészecske tartalmú poliuretán kompozit gyógyászati célokra is alkalmas lehet [35].

Egy másik tanulmányban ezüst-kolloidba áztattak poliuretán habot, mely egy éjszaka alatt felvette és magába zárta az ezüstöt. Az ezüst tartalmú poliuretán hab ivóvíz tisztításra alkalmazható, mivel antibakteriális tulajdonságai ebben az esetben is kiválóan megmaradtak [36].

Az ezüst nanorészecskék antimikrobiális tulajdonságaik mellett ismert katalitikus aktivitással is rendelkeznek. Ennek kihasználására és hatékonyabbá tételének érdekében egy kutatás során poliuretán szivacsot vontak be agaróz réteggel, majd redukálószer mellett a polimert ezüst-nitrát oldatba tették. Ennek hatására a poliuretán felszínén ezüst nanorészecske réteg képződött, mely későbbi vizsgálatok alapján katalitikusan aktívnak és újból felhasználhatónak bizonyult [37].

Egy tanulmány igazolta, hogy a poliuretán szivacs kiváló hordozó lehet arany nanorészecskék katalizátorként való alkalmazásához is. Ehhez a szivacsot arany só oldatába áztatták, majd folyamatos és intenzív kevertetés mellett nátrium-borohidrid oldatot adtak a rendszerhez. Ennek hatására a poliuretán szivacs belilult, mely arany nanorészecske jelenlétére utal. A katalitikus vizsgálatok során kimutatták, hogy a mintareakció mindössze 4 perc alatt lejátszódott a katalizátor jelenlétében [38].

2.4 Hiperelágazásos poliglicidol alapú poliuretán térháló

Az irodalmi kutatásom során egyetlen példát találtam, melyben HbPG alapú poliuretán térhálót készítettek. Ennek során előállították a HbPG-t, majd 1:1 arányban adtak hozzá hexametilén-diizocanátot. A reakció gyorsítása érdekében katalizátorként dibutil-ón-dilaurátot adtak hozzá, majd a reakcióelegyet 30 percre 60 °C-os térbe helyezték magas nyomáson. A reakcióidő leteltével erős, szilárd poliuretán térhálót kaptak [39].

3 Célkitűzés

Célkitűzésem olyan hiperelágazásos poliglicidol alapú poliuretán térhálók előállítása volt, melyek nagyfokú duzzadásra képesek különböző szerves és szervesetlen oldószerekben, illetve képesek ezüst nanorészecskéket magukba zárni.

A kutatásom során első lépésként pentil-amin iniciátor alkalmazásával a kitűzött cél hiperelágazásos poliglicidol (HbPG) előállítása volt. Az előállított HbPG átlag molekulatömegének és molekulatömeg-eloszlásának meghatározására ¹H-NMR spektroszkópiás módszert és gélpermeációs kromatográfiát (GPC) terveztem használni.

Ezt követően az előállított HbPG-t felhasználva célom volt többféle összetételű poliuretán térháló készítése hexametilén-diizocianát (HDI) keresztkötőként történő felhasználásával. A képződött térhálók egyensúlyi duzzadási tulajdonságait terveztem mérni szerves, illetve szervesetlen oldószerekben, valamint terveztem megállapítani a képződési gélhányadokat az egyes térhálók esetében.

Feltételezésünk, hogy az ezüst ionok redukálószer hozzáadása nélkül nanoezüstté redukálódnak a sok hidroxilcsoportot tartalmazó térhálóban. Így az ezüst nanorészecske képződéshez ezüst-nitrát vizes oldatával történő duzzasztás vizsgálata is a terveim között szerepelt.

További célkitűzésem a képződött ezüst nanorészecskéket tartalmazó térháló katalitikus tulajdonságának vizsgálata 4-nitrofenol redukciós modellreakcióval, melyet UV-Vis spektroszkópiás módszerrel terveztem követni.

4 Kísérleti rész

4.1 Felhasznált anyagok

A kísérleteim során felhasznált vegyszerek listáját, fizikai jellemzőit az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat: Alkalmazott anyagok és fizikai jellemzőik.

Anyag neve	Moláris tömeg (g/mol)	Sűrűség (g/mL)	Forgalmazó
1-pentil-amin	87,16	0,752	Sigma-Aldrich
4-nitrofenol	139,11	-	TCI
Dietil-éter	74,12	0,71	Molar Chemicals Kft.
Ecetsav-anhidrid	102,09	1,08	Molar Chemicals Kft.
Ezüst-nitrát	169,87	-	TCI
Glicidol	74,08	1,12	Sigma-Aldrich
Hexametilén-diizocianát	168,2	1,12	Sigma-Aldrich
Hexán	86,18	0,65	Molar Chemicals Kft.
Kálium-metoxid	70,13	0,95	Sigma-Aldrich
Metanol	32,04	0,79	Molar Chemicals Kft.
Metilén-klorid	84,93	1,33	Molar Chemicals Kft.
Nátrium-borohidrid	37,83	-	Sigma-Aldrich
Piridin	79,10	0,98	Molar Chemicals Kft.
Tetrahidrofurán	72,11	0,89	Molar Chemicals Kft.

Megjegyzés: A kereskedelmi forgalomban kapható glicidol tisztítása szükség, melyet vákuumdesztillációval végeztem. A főpárlat 60-65 °C hőmérsékleten kondenzálódott.

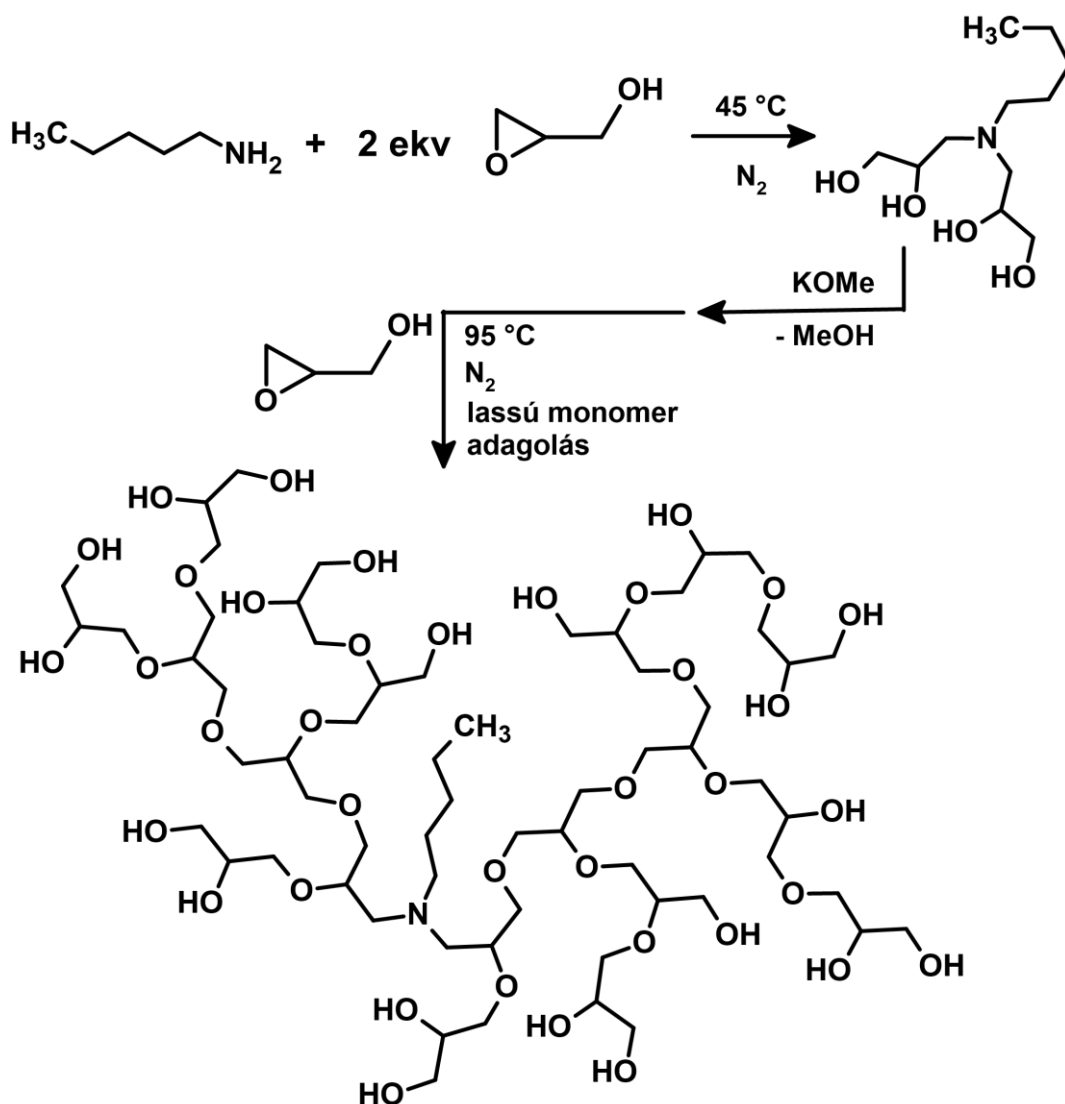
Az általam alkalmazott 1-pentil-amin egy régen bontott üvegből származott, így az esetleges szennyeződések eltávolítása végett az anyagot vákuumdesztilláltam. A főpárlat 45-47 °C hőmérsékleten kondenzálódott.

4.2 Alkalmazott szintetikus módszerek

4.2.1 Hiperelágazásos poliglicidol (HbPG) előállítása

Munkám első lépéseként 1-pentil-amin iniciátor felhasználásával hiperelágazásos poliglicidolt állítottam elő anionos gyűrűfelnnyílásos polimerizáció szerint. Az előállítani kívánt polimer tervezett molekulatömege 2000 g/mol volt. A reakció menetét a **7. ábra** szemlélteti.

A reakció megkezdéséhez először 2 ekvivalens glicidolt kapcsoltam 45 °C-on, nitrogén atmoszféra alatt és folyamatos kevertetés mellett a pentil-aminra, majd az így készült tetrafunkciós iniciátort használtam a polimerizációhoz. Egy háromnyakú gömblombikba bemértem a megfelelő mennyiségű kiszáritott iniciátort. A lombik egyik csiszolatába egy keverőlapátot helyeztem, a másikat vákuumlinehoz kapcsoltam, az utolsó csiszolatot szeptummal zártam le. Majd annak érdekében, hogy oxigéntől mentes környezetet teremtsék, nitrogénnel átmostam a lombikot. Ezt követően kálium-hidroxid metanolos oldatát (20 m/V%) adtam deprotonálás céljából a reakcióelegyhez, majd egy óráig 50 °C-on kevertetem a rendszert. Ezek után a lombikba adagoltam egyenletes, lassú (0,2 mL/óra) adagolási sebességgel a monomert. Erre a sebességre az irodalomban is leírt intramolekuláris és intermolekuláris protontranszfer megfelelő végbemenetele véget ért szükség. A reakció 95 °C-n nitrogén atmoszféra alatt és folyamatos kevertetés alatt ment végbe. A monomer beadagolása után még két óra utókevertetést végeztem 95 °C-on. A reakcióhoz szükséges beméréseket 20 mL monomerre nézve a **2. táblázat** mutatja.



7. ábra: Hiperelágazásos poliglicidol előállítása 1-pentil-amin iniciátor alkalmazásával.

Az elkészült polimert 20 mL metanolban oldottam, majd kationcserélő gyantán (Amberlite IR120) keverttem az oldatot egy óráig és végül kétszer átfolyattam kationcserélő gyantával töltött oszlopon. Az így kapott oldatot tízszeres térfogatú tetrahidrofuránban (THF) kicsaptam, majd a felülúszót dekantáltam a polimerről. Rotációs vákuumbepárló segítségével eltávolítottam a maradék oldószert, majd a mintát $50\text{ }^\circ\text{C}$ -on vákuum szárítószekrényben tömegállandóságig szárítottam.

Az anyag egy része gond nélkül kicsapódott THF-ben, egy másik része azonban beoldódott a kicsapószerbe. A második frakció kinyeréséhez a beoldott anyag THF-es oldatát tízszeres térfogatú dietil-éterbe csepegtettem, így kicsapódott egy második frakció is. Ebben az esetben is dekantáltam a felülúszót, majd rotációs vákuumbepárló segítségével eltávolítottam a maradék oldószert és 50 °C-on vákuum szárítószekrényben tömegállandóságig szárítottam a mintát.

2. táblázat: Glicidol polimerizációja során alkalmazott bemérések.

m_{HbPG} (teoretikus) (g/mol)	$V_{\text{iniciátor}}$ (mL)	V_{monomer} (iniciátor) (mL)	$V_{\text{KOME/MeOH}}$ (20 m/V%) (mL)	V_{monomer} (mL)
2000	0,94	1,52	6,80	18,48

4.2.2 Hiperelágazásos poliglicidol acetilezése

Az előállított anyagok gélpermeációs kromatográfiás (GPC) méréshez, melyet a dolgozat későbbi részében részletezek, a HbPG hidroxil végcsoportjait acetyl csoportokra kellett cserélni. Erre azért volt szükség, mivel a mérés során használni kívánt eluens THF, mely nem oldja a HbPG-t, azonban az acilezett HbPG-t igen.

A reakció megkezdéséhez az általam előállított HbPG mindkét frakciójának 0,3 grammját külön-külön 5 mL piridinben oldottam és egy 50 mL-es kétnyakú gömblombikba tettem, melynek egyik végéhez vákuumpumpát csatlakoztattam, a második csiszolatot pedig szeptummal zártam. A rendszert oxigénmentesítettem, így nitrogén atmoszférát hoztam létre, és a reakcióedényt 75 °C-ra fűtöttem, folyamatos kevertetés mellett. Ezután a polimer molekula hidroxil végcsoportjaira számított kétszeres molekulamennyiségű ecetsavanhidridet adtam a reakcióelegyhez. A reakcióhoz alkalmazott beméréseket az **3. táblázat** mutatja.

Az elegyet egy éjszakán át kevertettem 75 °C-on. Ezt követően rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottam a piridint és a keletkezett ecetsavat a polimerről. A visszamaradó ecetsavanhidridet, ecetsavat és piridint vizes extrahálással távolítottam el. Ehhez a terméket 10 mL diklór-metánban (DCM) oldottam, majd rázótlócsérben 3x5 mL vízzel extraháltam. A szerves részt elválasztottam és az oldószert rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottam az oldószert. Ezután 3 mL tetrahidrofuránban feloldottam a maradék polimert és tízszeres térfogatú, folyamatosan kevertetett

hexánban csaptam ki. Ülepedés után a kicsapószert dekantáltam a polimerről, majd 50 °C-on vákuum szárítószekrényben szárítottam a mintát tömegállandóságig.

3. táblázat: Az egyes frakciók acetilezési reakciójához alkalmazott bemérések

frakció	m _{HbPG} (g)	OH-szám	n _{OH} (mol)	n _{anhidrid} (mol)	m _{anhidrid} (g)	V _{anhidrid} (mL)
1	0,30	124	0,0040	0,0081	0,83	0,77
2	0,30	62	0,0041	0,0083	0,84	0,70

4.2.3 Hiperelágazásos poliglicidol alapú poliuretán térhálók előállítása

A poliuretán térhálók előállítása során hexametilén-diizocianátot (HDI) és az előállított HbPG 0,1 g/mL koncentrációjú dimetil-formamidos (DMF) oldatát mértem össze különböző arányban (**4. táblázat**). A különböző arányú bemérések ugyanis eltérő keresztkötés sűrűséget eredményeznek. Ez pontosabban azt jelenti, hogy a polimer hidroxil végcsoportjainak hány százaléka lesz keresztköve, vagyis alakul át uretán kötéssé. Esetemben a bemérések 20, 30, 40, 50 illetve 60 n/n%-os NCO/OH arányban történtek. Korábbi kísérletek bizonyítják, hogy ennél nagyobb NCO/OH arányban történtek. Korábbi kísérletek bizonyítják, hogy ennél nagyobb NCO/OH arány esetén a térháló túlságosan kemény lett volna. Ha az NCO/OH arány túlságosan alacsony lenne, akkor pedig rendkívül puha lenne az anyag, ami azt eredményezné, hogy nagyon hamar szétesik, mely pontosan ellentéte volna kutatásom céljának, mivel a katalitikus reakció során nem lehetne visszanyerni a térhálós HbPG alapú katalizátort.

4. táblázat: A HbPG alapú poliuretán térhálók szintéziséhez használt HDI és HbPG bemérések (minden esetben 1 mL HbPG 0,2 g/mL koncentrációjú DMF-es oldatra nézve) ($M_{\text{HDI}} = 168,2 \text{ g/mol}$; $\rho_{\text{HDI}} = 1,047 \text{ g/mL}$)

NCO/OH arány (n/n%)	m_{HbPG} (g)	$n_{\text{HbPG}} \cdot 10^{-5}$ (mol)	$n_{\text{HDI}} \cdot 10^{-4}$ (mol)	m_{HDI} (mg)	V_{HDI} (μl)
20	0,2	4	2,7	45	44
30	0,2	4	4,1	68	66
40	0,2	4	5,4	91	88
50	0,2	4	6,8	114	110
60	0,2	4	8,1	136	131

A polimer gélek előállításához kis méretű öntőformába bemértem egy 0,2 g/mL koncentrációjú HbPG DMF-es oldatából 1 mL-t mely a készített polimer második frakciójából készült, majd hozzáadtam a számított mennyiségű hexametilén-diizocianátot. A gélesítési reakció 60°C-on zajlott egy éjszakán át szárítószekrényben. A kész uretán géleket eltávolítottam a reakcióedényből, majd egy zárható tárolóba helyeztem őket, amibe metanolt töltöttem az el nem reagált anyagok extrahálása céljából. Az extrahálószer egy héten át naponta cseréltem, majd azt külön-külön tároló edényekben gyűjtöttem későbbi vizsgálat céljából.

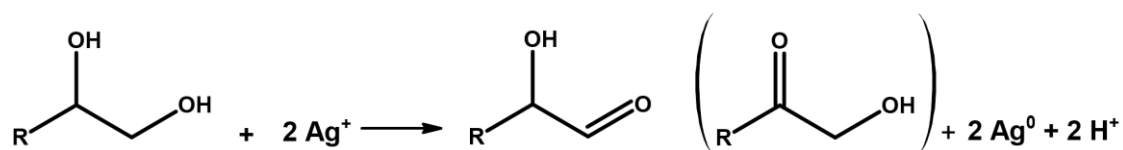
A dekantált metanolt az extrakció befejeztével rotációs vákuumbepárlóval elpárologtattam, majd a visszamaradt anyag tömegmérésével meghatároztam az el nem reagált reagensek mennyiségét, ebből pedig gélhányadot számoltam.

4.2.4 Ezüst redukciója az előállított HbPG alapú poliuretán térhálókkal

A térhálók ezüst redukáló tulajdonságát (8. ábra) ezüst-nitrát vizes oldatában történő duzzasztással vizsgáltam. Ehhez készítettem egy 1 m/m %-os ezüst-nitrát vizes oldatot. Az oldatot légmentesen zárható lombikba töltöttem, majd egy órán át argont buborékolttam rajta keresztül, annak érdekében, hogy az oldott oxigént kiűzzem az oldatból. Erre azért volt szükség, mivel az oxigén az ezüst nanorészecskéket ezüst-oxiddá oxidálja, ami így elveszíti katalitikus aktivitását.

Az ezüst-nitrát oldatos duzzasztáshoz kiválasztottam az 50 n/n%-os keresztkötés sűrűségű térhálót, mely darabjait jól zárható tárolóedényekbe helyeztem, majd a korábban átbuborékolatott ezüst-nitrát oldatot befecskendeztem a mintatartókba. Ezt követően a mintatartókat alufóliával burkoltam be, melynek célja a minták fénytől való védelme, ugyanis az ezüst rendkívül fényérzékeny, fény hatására szintén oxidálódik.

A munka során hasonló méretű minták duzzadását és ezüst megkötő képességét vizsgáltam 0,5, 1, 3, 5, 8 valamint 24 óra 1 m/m %-os vizes ezüst-nitrát oldatban való áztatás után.



8. Ábra: Ezüst ion redukciója hidroxil csoporttal

A minták mostam argonnal átbuborékolatott fémion mentes vízzel, mellyel eltávolítottam a térhálók felületére tapadt ezüst-nitrátot. A mintákon 1 héten át naponta cseréltem a vizet, melyet aztán konyhasóoldattal teszteltem. Hogyha a mosószerhez öntve az oldat fehér csapadékot képzett, még jelen volt ezüst-ion. A mosást addig végeztem, míg már nem keletkezett ezüst-klorid csapadék.

4.2.5 A 4-nitrofenol katalitikus redukciójának vizsgálata a HbPG alapú poliuretán térhálók ezüst nanorészecskékkal alkotott nanohibridjeivel

Az ezüsttel töltött HbPG alapú poliuretán térhálók katalitikus aktivitásának vizsgálatához egy jellegzetes, fém nanorészecske által katalizált reakciót választottam. Ez a 4-nitrofenol redukciója 4-aminofenollá. Ez a reakció rendkívül jól követhető UV-Vis spektroszkópiával, mivel a 4-nitrofenolát ion jellegzetes 400 nanométeres fényelnyelési sávja a reakció előrehaladtával egyre kisebb intenzitást mutat, és ezzel párhuzamosan megnövekszik a termék, a 4-aminofenol 300 nanométeres fényelnyelése. Ezen túl a reakció szabad szemmel is jól követhető, mivel a 4-nitrofenol vizes oldata erős sárga színnel rendelkezik már nagyon alacsony koncentrációjú oldatkban is, mely a reakció előrehaladtával halványul, majd a sárgás szín teljesen eltűnik, amikor a reakció lejátszódott és a 4-nitrofenol átalakult 4-aminofenollá.

A reakcióhoz egy 200 mL-es lombikba bemértem a reagenseket, melyeket a **5. táblázatban** tüntettem fel. A reakcióteret argonnal öblítettem, majd a reakció teljes ideje alatt argonáram alatt tartottam a lombikot.

30 perc előkevertetés után vettem mintát t_0 időben, majd a reakciótérbe helyeztem az ezüsstel töltött HbPG alapú poliuretán térhálót. További mintavételeket végeztem a reakció során 15 percenként.

5. táblázat: A 4-nitrofenol redukciójához alkalmazott anyagok bemérési adatai

	c (M)	V (mL)	n (mol)
4-nitrofenol	0,0075	0,4	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Nátrium-borohidrid	0,8	5,1	$4,1 \cdot 10^{-3}$
Fémion mentes víz	-	44,5	-

Az ezüsstel töltött térháló katalitikus aktivitásának vizsgálatára egy másik módszert is kidolgoztam. A reagensek aránya a korábbival azonos maradt, azonban a reakció méretét 2,5 mL össztérfogatra csökkentettem, így az egy kvarc küvettában is folyhatott.

A küvettába mágneses keverőbabát helyeztem, majd bemértem a **6. táblázatban** feltüntetett anyagmennyiségeket. A reakciót közvetlen a spektrofotométer mellett végeztem egy mágneses keverőn. 30 perc előkevertetés után belehelyeztem a küvettába az ezüst-hibridet, majd 5 percenként eltávolítottam azt a mérés idejére. Ezen módszer segítségével elkerülhetővé vált a mintavételezésből adódó hiba.

6. táblázat: A 4-nitrofenol redukciójához szükséges anyagok bemérése küvettába

	c (M)	V (mL)	n (mol)
4-nitrofenol	0,0075	0,02	$1,5 \cdot 10^{-7}$
Nátrium-borohidrid	0,8	0,26	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Fémion mentes víz	-	2,23	-

4.3 Alkalmazott módszerek

4.3.1 ^1H -NMR spektroszkópia

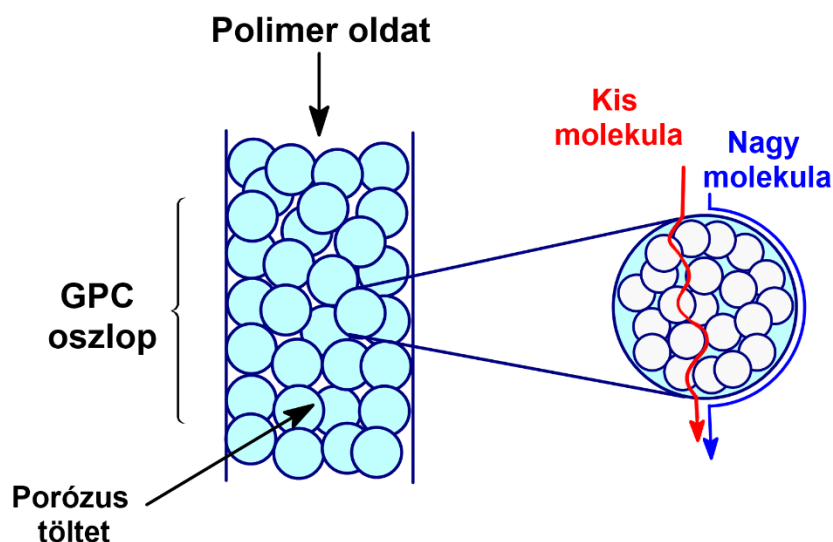
A munkám során készített hiperelágazásos poliglicidolt, illetve annak acetilezett származékát mágneses magrezonanciás spektroszkópiával vizsgáltuk. A méréseket egy Varian iNova (500 MHz ^1H frekvencia) készülékkel 30 °C-on végeztük.

A mérés segítségével megállapításra került a készített polimerek számátlag molekulatömege, valamint szerkezete. A méréshez szükséges oldószer DMSO- d_6 illetve CDCl_3 volt.

4.3.2 Gélpermeációs kromatográfia

A gélpermeációs kromatográfia (GPC), másnéven méretkizáráson alapuló kromatográfia (SEC), egy gyakran alkalmazott analitikai eljárás a polimer kémia területén, melynek segítségével meghatározható egy polimer molekulatömegeloszlása.

A GPC elve azon alapul, hogy a molekulák differenciáltan mozognak egy porózus gél mátrixon keresztül. A polimer mintát megfelelő eluensben oldják, ami ezután egy kromatográfiás oszlopon megy keresztül, amely porózus géllal van töltve. A gél póruseloszlása révén a különböző hidrodinamikai térfogatú polimer molekulák különböző idő alatt jutnak át rajta. A kisebb molekulák könnyebben bejuthatnak a pórusokba, így hosszabb utat tesznek meg az oszlopon keresztül, míg a nagyobb molekulák a kisebb pórusokat megkerülve, gyorsabban haladnak át az oszlopon. A GPC működési elvének sematikus ábrázolása a **9. ábrán** látható.



9. ábra: A gélpermeációs kromatográf elvi működése.

Ennek eredményeként a molekulák méretük alapján elválasztódnak, így információt kapunk a minta molekulatömeg-eloszlásáról. A vizsgálatok során a méréseket THF oldószerben, 0,3 mL/perc áramlási sebesség mellett, 35 °C-on hajtottuk végre. A kromatogramok kiértékelését poli(etilén-oxid) standard-ek felhasználásával készült konvencionális kalibráció segítségével végeztük. A mérésekhez használt készüléket Waters 717+ Autosampler injektor, Waters 515 HPLC pumpa, előtét oszlop, JetStream oszlop termosztát, valamint Waters HR1 és HR4 oszlopok építették fel. Detektorként Agilent 1260 Infinity törésmutató detektort használtunk, a mérések kiértékeléséhez PSS WinGPC szoftver állt rendelkezésünkre.

4.3.3 Duzzadási vizsgálatok

Vizsgáltam a száraz térhálók duzzadási tulajdonságait többféle szerves és szervetlen oldószerben. Ehhez először a térhálókat körülbelül egyenlő részre daraboltam, majd megmértem a kiszáritott tömegüket. Ezután légmentesen zárható tárolóedénybe tettem őket és különböző oldószereket öntöttem rájuk. Ezek víz, metanol és tetrahidrofurán voltak.

A minták duzzadását az első órában 15 percenként követtem, majd a 2 óras pontig 30 percenként, utána pedig óránként megmértem a tömegüket. A 8 óras mérés után 24 óras tömegmérést is végeztem, 3 nap elteltével pedig még egyszer megmértem a mintákat, hogy megbizonyosodjak arról, hogy a minták minden esetben elérték az egyensúlyi duzzadásfokot.

4.3.4 UV-Vis spektroszkópia

Az UV-Vis spektroszkópia széles körben alkalmazott analitikai technika, amely a molekulák által, abszorbeált ultraibolya és látható fény vizsgálatára összpontosít. Az UV-Vis spektroszkópia alapvető eszköze az UV-Vis spektrofotométer, amely magában foglal egy fényforrást, egy monokromátort, egy mintatartót és egy detektort.

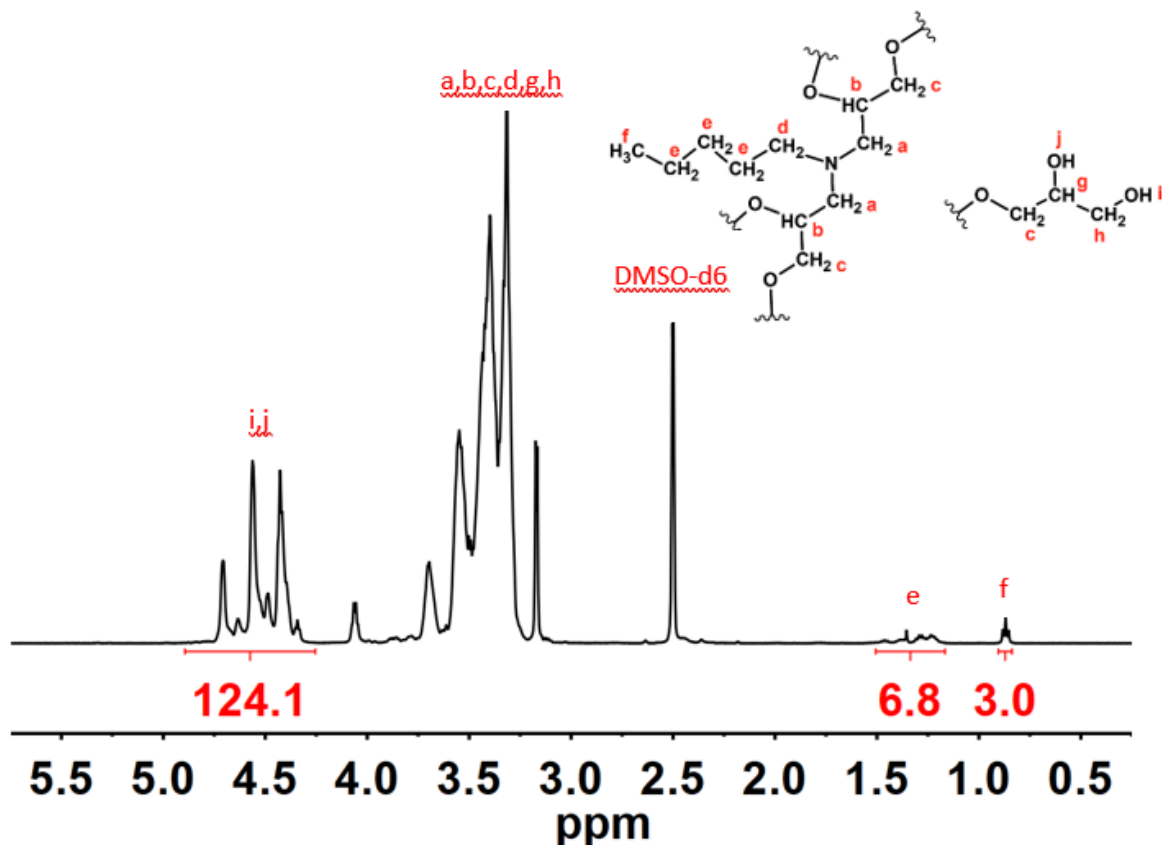
Az UV-Vis spektroszkópia alkalmazható a mennyiségi analízisben, kihasználva a Beer-Lambert törvényt. Emellett segít a vegyületek azonosításában a mérés során fellépő karakterisztikus abszorpciós sávok elemzésével. A módszer továbbá segít a kémiai reakciók valós idejű monitorozásában, lehetővé téve a koncentrációváltozások megfigyelését és a reakcióintermedierek azonosítását. Ezen tulajdonsága igazán hasznos számomra, mivel a használt tesztreakció ilyen módon kiválóan követhető.

A mérésekhez egy Jasco V-650 UV-Vis spektrofotométert használtam, amely Jasco MCG-100 mini típusú cirkulációs fürdővel és Peltier fűtő/hűtő termosztáttal volt felszerelve. A méréseket 250-600 nm tartományban, szobahőmérsékleten hajtottam végre 1x1 cm-es kvarc küvettában fémmentes desztillált víz referencia alkalmazása mellett.

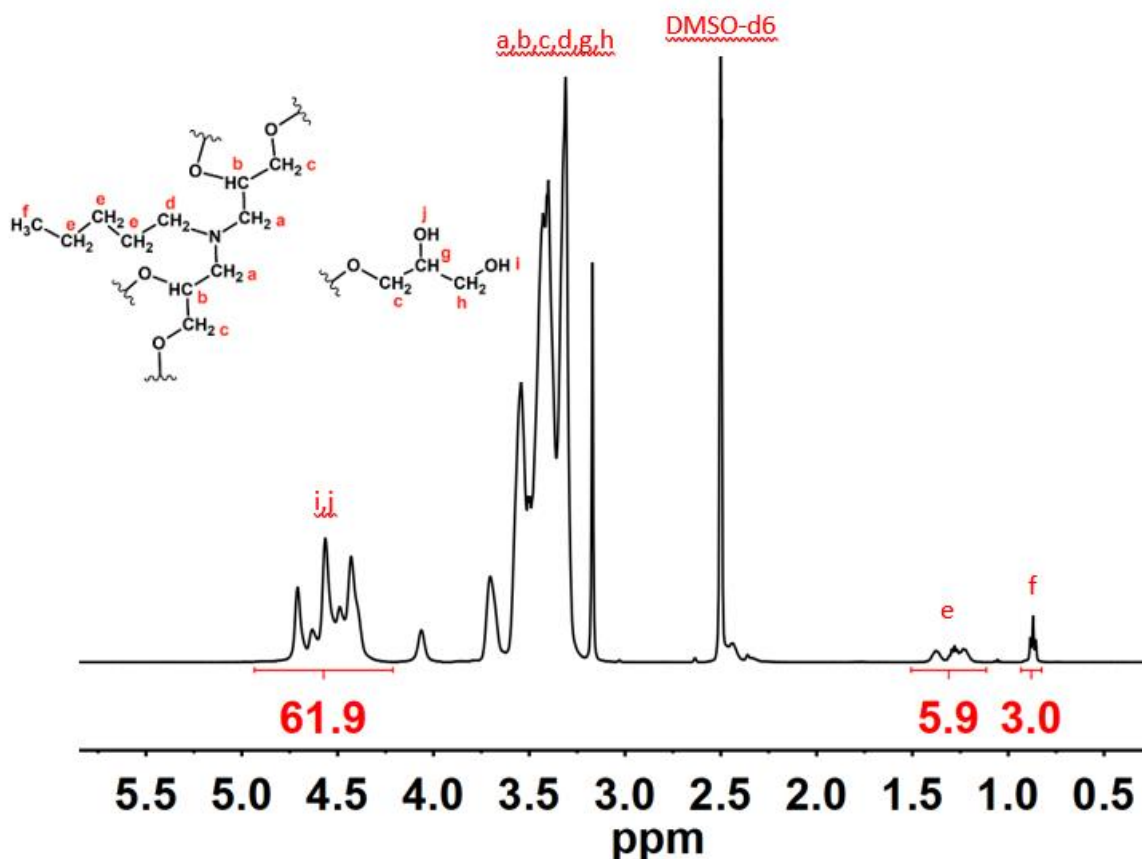
5 Eredmények és értékelésük

5.1 Hiperelágazásos poliglicidol előállítása 1-pentil-amin iniciátorral

Az anionos gyűrűfelnylásos polimerizációval készült hiperelágazásos poliglicidolt ^1H -NMR spektroszkópiával és GPC kromatográfiával vizsgáltam. A **10.** és **11. ábra** a két különböző polimer frakció ^1H -NMR spektrumait mutatja be.



10. ábra: Az 1-pentilamin iniciátorral előállított HbPG első frakciójának (THF-ben kicsapott) ^1H -NMR spektruma.



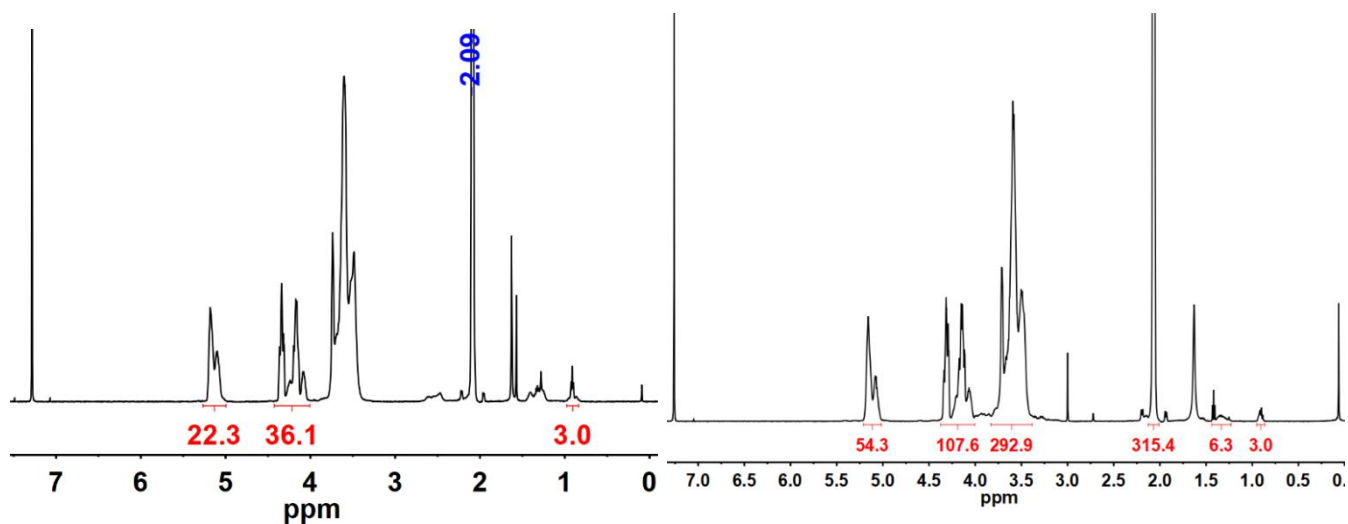
11. ábra: Az 1-pentilamin iniciátorral előállított HbPG második frakciójának (dietyl-éterben kicsapott) ^1H -NMR spektruma.

Az ^1H -NMR spektrumok alapján megállapítható, hogy a minta mindkét frakciójánál az iniciáló 1-pentil-amin sikeresen beépült a polimer láncba. A spektrumon megjelennek 3,25-3,75 ppm-es tartományban a főláncot alkotó metilén és metin csoportok jelei (a,b,c,d,g,h), valamint a HbPG hidroxilcsoportjaihoz tartozó protonok jelei (i,i) a 4,2-4,8 ppm tartományban. Jól látható továbbá az 1-pentil-amin metilén (e , 1,1-1,5 ppm) és metil protonjainak csúcsa (f , 0,85 ppm), melyet standardként használva a hidroxil protonok integráljából meghatározható a HbPG polimerizációfoka (DP_n). A DP_n ismeretében számítható a számátlag molekulatömeg az egyes frakciók esetében az alábbi egyenletek alkalmazásával (7. táblázat).

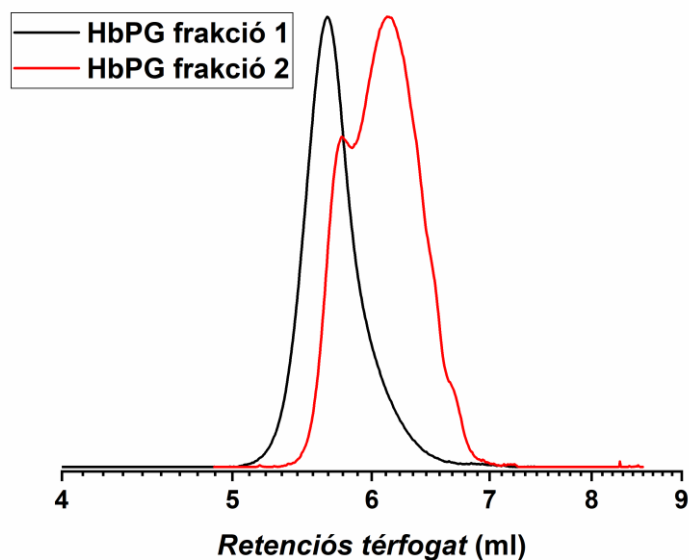
$$DP_n = I_{OH} - 4$$

$$m_n = (DP_n + 2) \cdot m_{\text{monomer}} + m_{\text{iniciátor}}$$

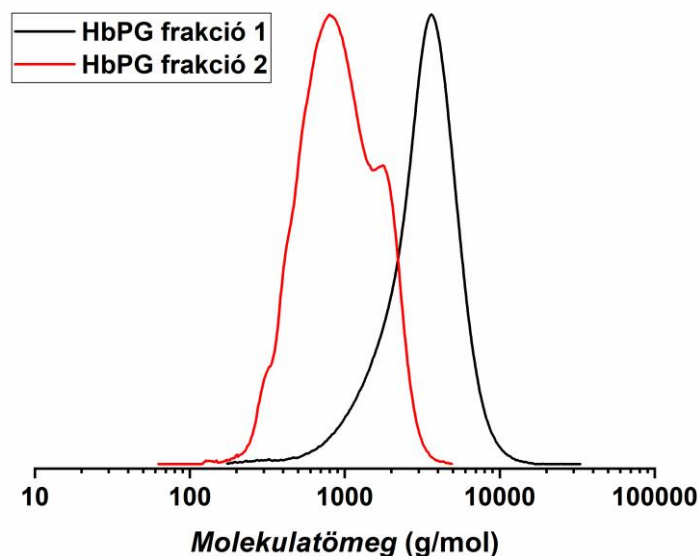
GPC méréshez a HbPG minták acetilezett származékaira volt szükség, mivel az alkalmazni kívánt THF eluens nem oldja a HbPG-t. Az acetilezett HbPG minták ^1H -NMR spektrumai a **12. ábrán** láthatók, a GPC mérés eredménye pedig a **13-14. ábrán**.



12. ábra: Az acetilezett HbPG minták ^1H -NMR spektruma
(jobb oldalon 1. frakció; bal oldalon 2. frakció)



13. ábra: Az acetilezett HbPG frakciók GPC kromatogramjai.



14. ábra: Az acetilezett HbPG frakciók molekulatömeg-eloszlás görbéi.

A GPC mérések alapján kapott M_n és PDI (M_w/M_n) értékeket a **7. táblázatban** foglaltam össze. A görbéken látszik, hogy az eredmények összevethetőek az $^1\text{H-NMR}$ mérés eredményeivel, az első frakció számátlag molekulatömege nagyobb, míg a másodiké kisebbnek adódtak a GPC mérések alapján is. A GPC alapján kapott molekulatömeg értékek a valós értékektől eltérőek. Ennek oka, hogy ennek meghatározása lineáris poli(etilén-glikol) kalibráció alapján történt, de a HbPG elágazó szerkezete miatt kisebb a hidrodinamikai térfogata, mint a velük azonos molekulatömegű lineáris polimereké.

7. táblázat: GPC és $^1\text{H-NMR}$ méréssel meghatározott számátlag molekulatömeg (M_n) és a GPC-vel kapott polidiszperzitás (PDI) értékek

Frakció	M_n GPC (g/mol)	PDI GPC (M_w/M_n)	M_n NMR (g/mol)
HbPG 1	2700	1,3	9200
HbPG 2	700	1,5	4500

Az ^1H -NMR spektroszkópiai mérések alapján kapott számátlag molekulatömeg értékek a tervezett 2000 g/mol számátlag molekulatömeghez képest lényegesen eltértek. Valószínűleg a polimerizáció során a monomer adagolási sebessége túlzottan lassú volt, emiatt adódhat a különbség.

5.2 Hiperelágazásos poliglicidol alapú poliuretán térhálók előállítása

A térhálók szintéziséhez a kisebb, 4500 g/mol molekulatömegű frakciót alkalmaztam, és ebből állítottam elő 20-60 n/n% NCO/OH arányú poliuretán térhálókat. A térhálók szintézise sikeres volt, azonban a 20-40 n/n% NCO/OH arányú minták nagyon lágyak, töredezték lettek. Ezen tulajdonságuk miatt apró darabok letörtek a gélekből a metanolos extrakció során. Így ezen minták esetében nem végeztem gélhányad meghatározást a mérés bizonytalansága miatt.

Az egy hetes extrahálási folyamat végén a dekantált metanolt bepároltam, majd az alábbi egyenlet segítségével kiszámoltam a gélhányad értékeket. A gélhányad meghatározása az alacsony keresztmetszésű minták esetén a korábban említett töredezés miatt nem volt lehetséges, így csupán az 50 és 60 n/n% NCO/OH arány esetén sikerült ezt kiértékelni, mely eredményt a **8. táblázat** mutatja be.

$$\text{Gélhányad} = \frac{m_{\text{bemért}} - m_{\text{extraktum}}}{m_{\text{bemért}}}$$

8. táblázat: Az előállított HbPG alapú poliuretán térhálók gélhányad értékei.

NCO/OH arány (%)	$m_{\text{bemért}}$ (mg)	$m_{\text{visszamaradt}}$ (mg)	Gélhányad (%)
50	314	7,8	97,5
60	336	15,9	95,3

A mérésből megállapítható, hogy a térhálók közel teljes konverzióval képződtek, vagyis majdnem az összes bemért anyag átalakult a végtermékké.

5.3 Hiperelágazásos poliglicidol alapú poliuretán térhálók duzzadási kinetikájának vizsgálata

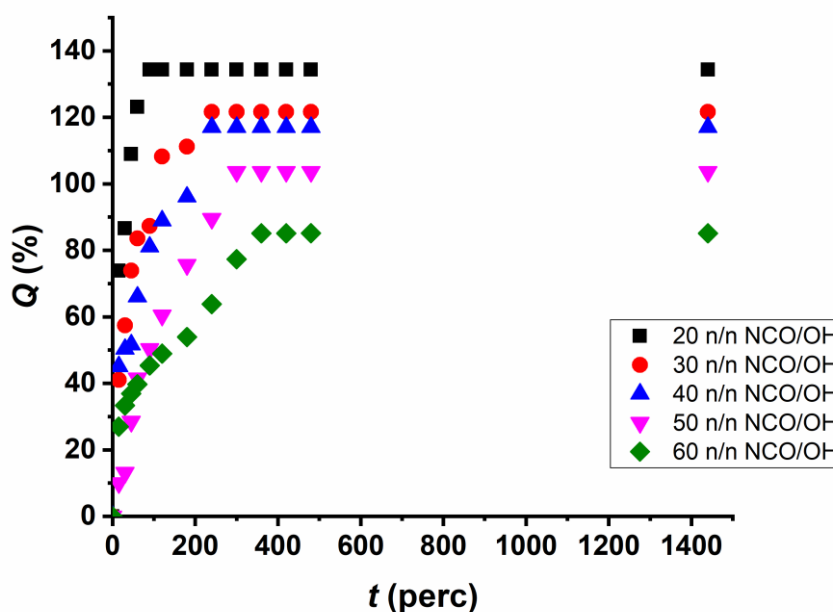
A térhálók egyik jelentős tulajdonsága, hogy bármilyen oldószerben oldhatatlanok, viszont eltérő módon duzzadnak különféle oldószerekben az alkotó polimerek oldhatóságának megfelelően. Rendelkeznek egy egyensúlyi duzzadási fokkal, melynél tovább nem képes duzzadni a gél, nem tud több oldószert magába zárni. Ez a pont sok mindentől függ. A polimer-polimer illetve polimer-oldószer kölcsönhatástól, illetve befolyásoló tényező még a térháló szerkezete és összetétele.

A térhálók duzzadási fokát (Q) a mért tömegek ismeretében az alábbi egyenlet alapján számoltam, ahol $m_{duzzadt}$ az adott oldószerben, adott időben és hőmérsékleten mért duzzadt minta tömege, az $m_{száraz}$ pedig a száraz minta tömege.

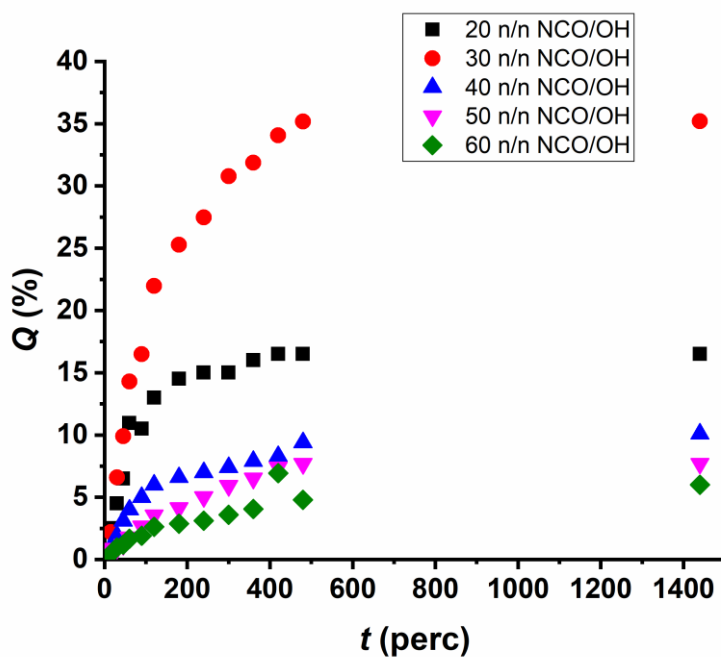
$$Q = \frac{m_{duzzadt} - m_{száraz}}{m_{száraz}}$$

A duzzadási fok mérésénél már volt lehetőség az alacsonyabb keresztkötésű minták vizsgálatára is, mivel a töredezés ellenére maradtak egyben nagyobb darabok, melyek kiválóan vághatóak és mérhetőek.

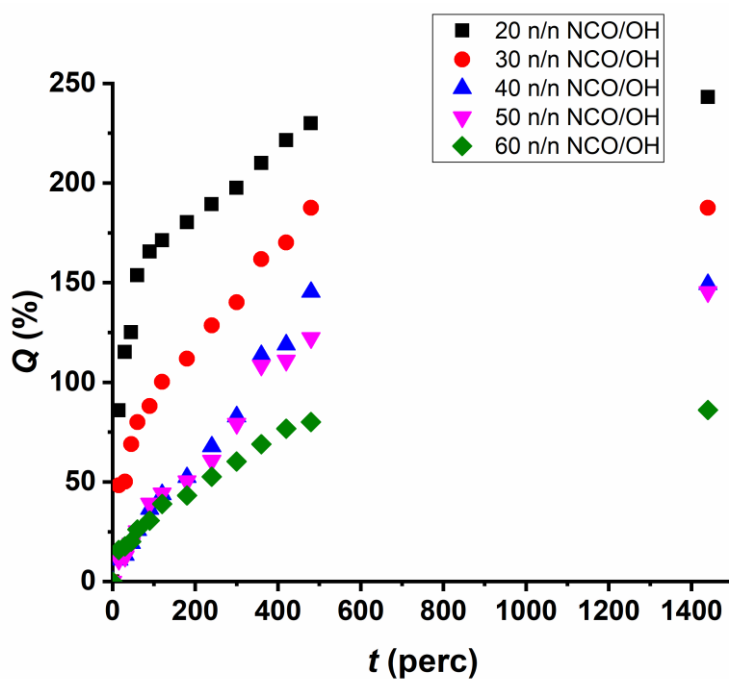
A polimerek duzzadási mérését metanolban, THF-ben illetve desztillált vízben végeztem el. Ezek eredményét a **15-17. ábra** szemlélteti.



15. ábra: A metanolban mért duzzadási fok értékek az idő függvényében.



16. ábra: A THF-ben mért duzzadási fok értékek az idő függvényében.

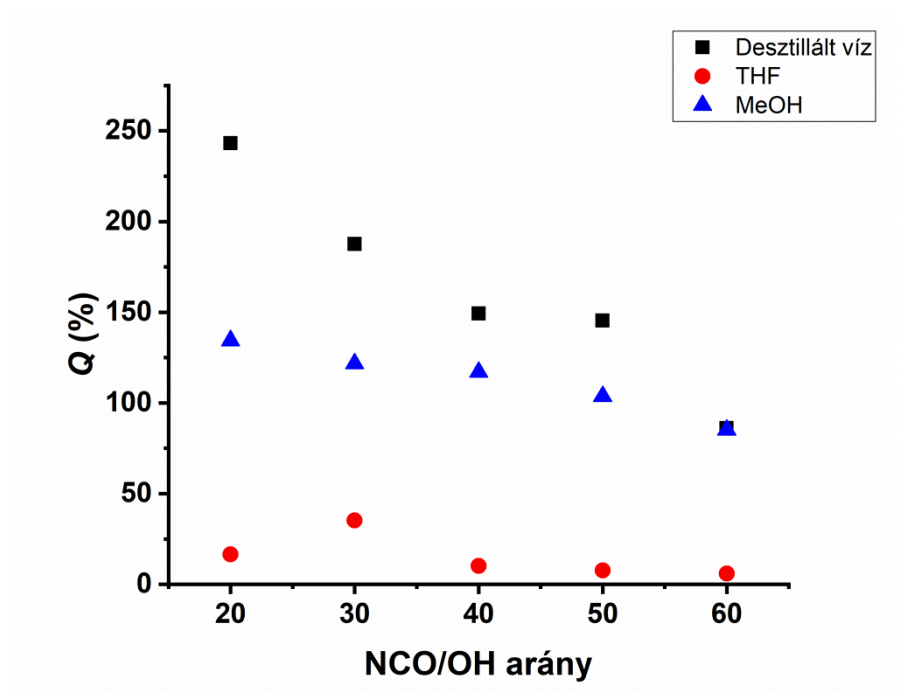


17. ábra: A desztillált vízben mért duzzadási fok értékek az idő függvényében.

A térhálók esetén várakozásainknak megfelelően alakult a duzzadás. Szinte minden esetben a legkisebb NCO/OH arányú térhálók duzzadtak legjobban és ahogy növekedett ez az arány, a duzzadás úgy csökkent. Tehát a keresztkötő sűrűség növekedésével kevésbé duzzadtak a minták.

Ez alól kivétel a THF-ben duzzasztott 30%-os térháló, ez esetben feltehetően a minta inhomogenitása miatt tapasztalható eltérés. A duzzadási mérések tájékoztatást adtak arról, hogy melyik oldószerben hogyan viselkednek az adott gélek.

Három nap után az összes minta esetén beállt az egyensúlyi duzzadás, tehát nem történt tömegváltozás két mérési pont közt. Az egyensúlyi duzzadás ábrázolását az NCO/OH arány függvényében a **18. ábra** szemlélteti.

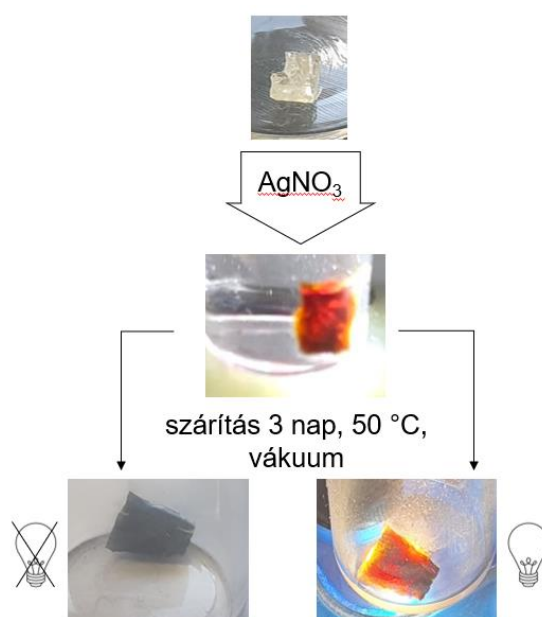


18. ábra: Térhálók egyensúlyi duzzadása az NCO/OH arány függvényében különböző oldószerekben.

Megállapítható, hogy a HbPG hidrofíliája miatt a térhálók desztillált vízben duzzadtak a legjobban, majdnem 250%-os egyensúlyi duzzadási értéket elérve. Metanolban is kiválóan duzzadtak a HbPG alapú poliuretán térhálók, ebben az esetben kb. 140%-os egyensúlyi duzzadási fokot elérve. THF-ben alacsony duzzadást tapasztaltam, hiszen, mint korábban már említettem, a THF rossz oldószere a HbPG-nek.

5.4 Hiperelágazásos poliglicidol alapú poliuretán térhálók duzzasztása ezüst-nitrátban

Az előállított térhálók közül az 50 n/n% NCO/OH arányú minta egy darabját 1 m/m %-os ezüst-nitrát vizes oldatában duzzasztottam a kísérleti részben leírtaknak megfelelően különböző ideig (0,5; 1; 3; 5; 8 és 24 óra). Azt tapasztaltam, hogy redukálószer hozzáadása nélkül elszíneződtek a minták és a nano mérettartományú fémezüstre jellemző barnás színűek lettek. A hosszabb ideig ezüst-nitrátban duzzasztott gélek egyre sötétebb barna színt mutattak, a 24 órás már egészen feketés színű volt. A színváltozáson felül az egyes minták esetén a gél felületén megjelenő enyhe fémes fény bizonyítja, hogy az ezüst-ion redukciója fém ezüstké sikeresen lejátszódott egyéb redukálószer hozzáadása nélkül. Az ezekről készült kép a **19. ábrán** látható. Továbbá megfigyeltem azt is, hogy az ezüst tartalmú nanohibridet szeletelve a térháló belseje is elszíneződött, így az ezüst nanorészecskék a térháló belsejében is jelen vannak, nem csak felületi adszorpció játszódott le.



19. ábra: Ezüst-nitrátban 8 órát duzzasztott térháló fizikai megjelenése a reakció egyes fázisaiban.

(**felső kép:** száraz, ezüst-mentes térháló; **középső kép:** térháló ezüst-nitrát vizes oldatában való duzzadás közben;

bal alsó kép: száraz ezüst tartalmú térháló megvilágítás nélkül;

jobb alsó kép: száraz ezüst tartalmú térháló megvilágítással).

A minták ezüst tartalmát gravimetriás módszerrel próbáltam meghatározni, olyan módon, hogy mértem a kiszáritott, ezüst nélküli minta tömegét és az ezüst-nitrátban duzzasztott, kiszáritott minta tömegét, melyek különbsége megadná a térháló ezüst tartalmát. Azonban a megkötött ezüst-tartalom valószínűleg a mérleg hibájával összeegyeztethető, így ezzel a módszerrel nem kaptam kiértékelhető eredményeket. További terveim közt szerepel a minták pontos ezüst tartalmának megmérése egyéb módszerekkel (pl. ICP-MS mérés segítségével), ugyanis ennek az ismeretében a különböző méretű minták esetében egységnyi térfogatra számított ezüst tartalom ismeretében tudnám vizsgálni a katalitikus hatást.

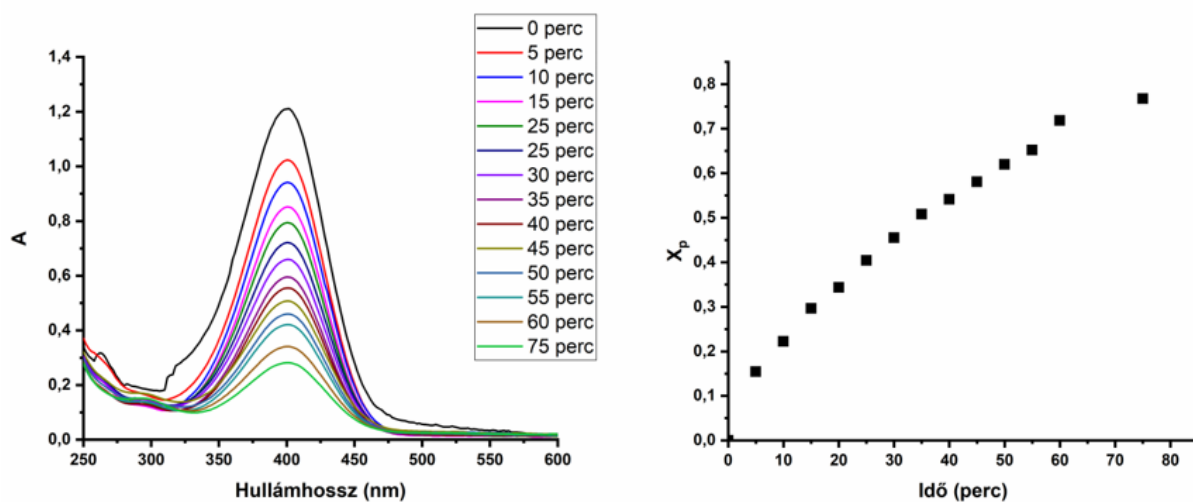
5.5 Az előállított ezüst-hibridek katalitikus aktivitásának vizsgálata

Az előállított ezüst tartalmú HbPG alapú poliuretán térhálót felhasználtam a korábban már említett 4-nitrofenol redukciós reakciójához, mint katalizátort és UV-Vis spektroszkópiával vizsgáltam, hogy a reakció végbemegy-e, illetve, ha igen, akkor milyen konverzióval és mennyi idő alatt játszódik le. Ehhez a 0,5; 3 és 8 órán át ezüst-nitrátban duzzasztott géleket használtam fel.

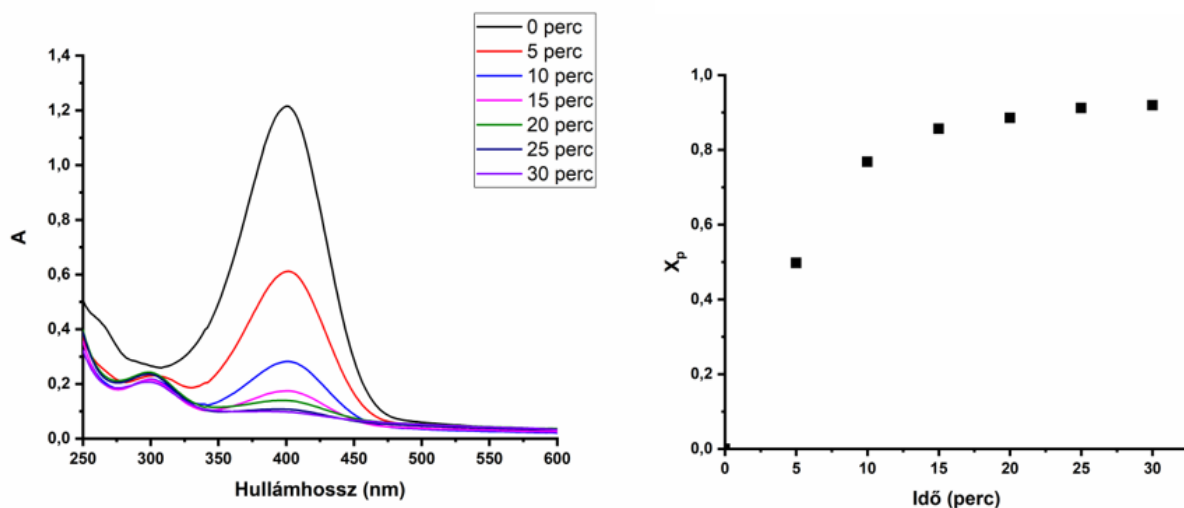
A reakció során különböző időpillanatokban mértem a reakcióelegy UV-Vis spektrumát, melyet a **20-22. ábrákon** mutatok be. A felvett spektrumok mindegyikén jól látszik, hogy az idő előrehaladtával a kiindulási 4-nitrofenol csúcsa (400 nm) csökken, és bár kis intenzitással, de megjelenik a termék 4-aminofenol abszorpciós csúcsa (300 nm). A kiindulási anyag 400 nm-es csúcsához tartozó abszorbancia értékből kiszámítottam az egyes időpontokra a konverzió értékeket az alábbi képlet alapján, a kapott eredmények az **20-22. ábrákon** láthatók. Mindhárom gél esetében meredeken nőtt a konverzió érték a reakció előrehaladtával. Mindezek alapján kijelenthető, hogy az előállított HbPG alapú poliuretán térhálók ezüst nanorészecskékkal alkotott nanohibridjei hatékonyan katalizálták a 4-nitrofenol redukciós reakcióját. Továbbá a polimer mátrixba zárt ezüst nanorészecskék könnyen eltávolíthatók a reakcióközegeből. Az újra felhasználhatóság vizsgálatát a munkám folytatásaként tervezem majd kísérletsorozattal vizsgálni.

A reakció konverziójának kiszámításához az alábbi egyenletet használtam:

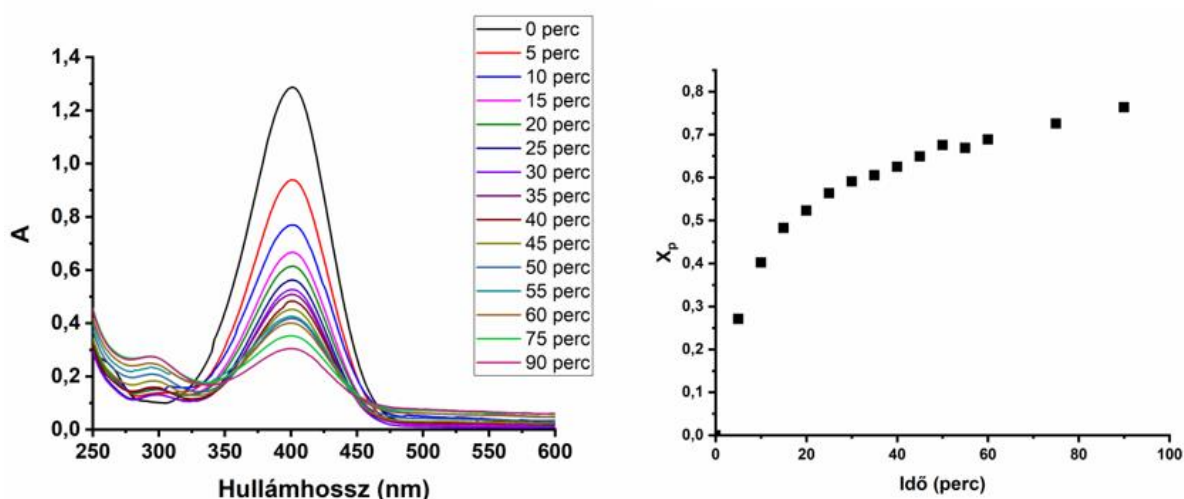
$$X_p = \frac{A_{t_0 400nm} - A_{tx 400nm}}{A_{t_0 400nm}}$$



20. ábra: A 0,5 órán át ezüst-nitrátban duzzasztott ezüst hibrid katalitikus hatásának vizsgálata a 4-nitrofenol redukciós reakciója során
 bal oldali ábra: A reakció során különböző időpontokban mért spektrumok;
 jobb oldali ábra: A kiindulási 4-nitrofenol 400 nm-es csúcsa alapján számított konverzió értékek az idő függvényében.



21. ábra: A 3 órán át ezüst-nitrátban duzzasztott ezüst hibrid katalitikus hatásának vizsgálata a 4-nitrofenol redukciós reakciója során
 bal oldali ábra: A reakció során különböző időpontokban mért spektrumok;
 jobb oldali ábra: A kiindulási 4-nitrofenol 400 nm-es csúcsa alapján számított konverzió értékek az idő függvényében.



22. ábra: A 8 órán át ezüst-nitrátban duzzasztott ezüst hibrid katalitikus hatásának vizsgálata a 4-nitrofenol redukciós reakciója során

bal oldali ábra: A reakció során különböző időpontokban mért spektrumok;
jobb oldali ábra: A kiindulási 4-nitrofenol 400 nm-es csúcsa alapján számított konverzió értékek az idő függvényében.

Feltételezésünk szerint minél tovább duzzad a térháló ezüst-nitrátban, annál több ezüst nanorészecskét fog megkötni és annál gyorsabban játszódik majd le a reakció. Nem figyelhető meg azonban ilyenfajta összefüggés. Jól látszik, hogy míg a 0,5 órás minta esetében elért maximális konverzió 75 perc után 78% volt, ezzel szemben a 3 órásnál már 30 perc után a kiindulási anyag közel 100%-a átalakult. A 8 órás mintánál azonban másfél óra után a konverzió alacsonyabb, 75% volt. Korábban már említettem, hogy egyes ezüsttel töltött nanohibridek felülete fémes fényű volt, vagyis makro ezüst réteg alakult ki a gél felületén. Ez a réteg feltehetően visszaszorítja a gél katalitikus aktivitását, amivel magyarázható, hogy a 8 órán át ezüst-nitrátban duzzasztott gél katalitikus hatása csökkent a 3 órán át ezüst-nitrátban duzzasztott gélhez képest. Így a kapott eredmények alapján feltételezhető, hogy van egy optimális idő, ameddig az adott gél ezüst-nitrátban duzzasztva a gél belső részébe már kellő mennyiségű ezüst ion jut be, viszont a felületen még nem kötődik meg annyi ezüst ion, hogy a redukció után makro ezüst bevonat képződjön, amely gátolhatja a katalitikus hatást.

6 Összefoglalás

Munkám során sikeresen állítottam elő 1-pentilamin iniciátor felhasználásával hiperelágazásos poliglicidolt a glicidol anionos gyűrűfelnyílásos polimerizációjával.

A készített polimer feldolgozása során az anyag két frakcióra vált, melynek okára további vizsgálat során nyerhetünk bizonyosságot. Mivel a két frakció molekulatömege eltérő volt, a kisebbik, 4500 g/mol tömegűvel dolgoztam tovább.

A készített polimerből poliuretán térhálókat állítottam elő hexametilén-diizocianát keresztkötő alkalmazásával. Eltérő keresztkötő sűrűségű térhálókat állítottam elő 20, 30, 40, 50 illetve 60 n/n%-os NCO/OH arányban, hogy vizsgáljam az összetétel hatását a gél tulajdonságaira. A térhálók előállítása sikeres volt, magas gélhányad értékkel.

Az előállított térhálók duzzadási kinetikáját szerves, illetve szervetlen oldószerekben egyaránt vizsgáltam. Megállapítottam, hogy vízben, illetve metanolban, helyek a térháló fő alkotójának, a HbPG-nek jó oldószerei kiválóan, 150-200%-os duzzadásra képesek a térhálók. Ezzel szemben tetrahidrofuránban alacsony, 15-20% volt a gélek egyensúlyi duzzadása.

Munkám fő célja a térhálók ezüst felvételének vizsgálata volt, melyhez készítettem ezüst-nitrát vizes oldatában tanulmányoztam az 50 n/n% NCO/OH arányú gél ezüst-ion megkötő és redukáló képességét. Azt tapasztaltam, hogy hozzáadott redukálószer nélkül is elszíneződtek a gélek, vagyis a HbPG alapú poliuretán gélekben lejátszódott az ezüst-ionok fém ezüstté való redukálása. A minták barnás színe alapján pedig feltételezhető, hogy a gélbe ágyazott ezüst részecskék nano mérettartományba esnek. Továbbá megfigyelhető volt, hogy a különböző ideig (0,5; 1; 3; 5; 8 és 24 óra) ezüst-nitrátban duzzasztott géldarabok színe egyre mélyülő barna volt, ami arra utal, hogy minél tovább ideig hagyjuk a géleket a duzzasztószerben, annál több ezüstöt képesek megkötni.

Az ezüst részecskéket tartalmazó minták katalitikus aktivitását a 4-nitrofenol redukciójával teszteltem, melyet UV-Vis spektroszkópiával követtem. Megállapítottam, hogy a minták katalitikus aktivitással rendelkeznek, amit a kiindulási 4-nitrofenol vegyület abszorpciós csúcsának intenzitás csökkenésével igazoltam. Az ezüst-nitrátban való duzzadási idő illetve az aktivitás közt egyelőre nem sikerült egyértelmű összefüggést találni, ehhez további vizsgálatok elvégzése szükséges.

Az eredmények alapján tehát megállapítható, hogy a hiperelágazásos poliglicidol alapú poliuretán térháló képes hozzáadott redukálószer nélkül redukálni a megkötött ezüst-ionokat. Ennek révén a térhálóban megkötött fém ezüst stabilizálódik, vagyis a kapott ezüst-nanohibrid kiválóan alkalmas ezüst hordozóként való alkalmazásra. Továbbá kimutattam, hogy a kapott ezüst-nanohibridek katalitikus aktivitással rendelkeznek.

7 Irodalomjegyzék

- [1] A.R. Studart, E. Amstad, L.J. Gauckler, Colloidal Stabilization of Nanoparticles in Concentrated Suspensions, *Langmuir* 23 (2007) 1081–1090. <https://doi.org/10.1021/la062042s>.
- [2] R.B. Grubbs, Roles of Polymer Ligands in Nanoparticle Stabilization, *Polymer Reviews* 47 (2007) 197–215. <https://doi.org/10.1080/15583720701271245>.
- [3] P. Alexandridis, Gold Nanoparticle Synthesis, Morphology Control, and Stabilization Facilitated by Functional Polymers, *Chem Eng Technol* 34 (2011) 15–28. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000335>.
- [4] M.K. Corbierre, N.S. Cameron, M. Sutton, S.G.J. Mochrie, L.B. Lurio, A. Rühm, R.B. Lennox, Polymer-Stabilized Gold Nanoparticles and Their Incorporation into Polymer Matrices, *J Am Chem Soc* 123 (2001) 10411–10412. <https://doi.org/10.1021/ja0166287>.
- [5] D. Meng, S.K. Kumar, J.M. D. Lane, G.S. Grest, Effective interactions between grafted nanoparticles in a polymer matrix, *Soft Matter* 8 (2012) 5002. <https://doi.org/10.1039/c2sm07395a>.
- [6] L. H. Baekeland, THE SYNTHESIS, CONSTITUTION, AND USES OF BAKELITE, *THE JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY* (1909) 149–161.
- [7] V.J. Mohanraj, Y. Chen, Nanoparticles - A review, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research* 5 (2007). <https://doi.org/10.4314/tjpr.v5i1.14634>.
- [8] H.I. Badi'ah, F. Seede, G. Supriyanto, A.H. Zaidan, Synthesis of Silver Nanoparticles and the Development in Analysis Method, *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* 217 (2019) 012005. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/217/1/012005>.
- [9] S. Thammawithan, P. Siritongsuk, S. Nasompag, S. Daduang, S. Klaynongsruang, N. Prapasarakul, R. Patramanon, A Biological Study of Anisotropic Silver Nanoparticles and Their Antimicrobial Application for Topical Use, *Vet Sci* 8 (2021) 177. <https://doi.org/10.3390/vetsci8090177>.
- [10] P. Biswas, C.-Y. Wu, Nanoparticles and the Environment, *J Air Waste Manage Assoc* 55 (2005) 708–746. <https://doi.org/10.1080/10473289.2005.10464656>.
- [11] S.A. Love, M.A. Maurer-Jones, J.W. Thompson, Y.-S. Lin, C.L. Haynes, Assessing Nanoparticle Toxicity, *Annual Review of Analytical Chemistry* 5 (2012) 181–205. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-062011-143134>.
- [12] S. Iravani, H. Korbekandi, S. V Mirmohammadi, B. Zolfaghari, Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods., *Res Pharm Sci* 9 (2014) 385–406.
- [13] T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Mori, S. Arita, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Supported silver nanoparticle catalyst for selective hydration of nitriles to amides in water, *Chemical Communications* (2009) 3258. <https://doi.org/10.1039/b902469g>.
- [14] C. Kästner, A.F. Thünemann, Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol Using Silver Nanoparticles with Adjustable Activity, *Langmuir* 32 (2016) 7383–7391. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01477>.
- [15] J. Liu, C. Ran, Y. Pu, J. Wang, D. Wang, J. Chen, Silver/graphene nanocomposites as catalysts for the reduction of *p* -nitrophenol to *p* -aminophenol: Materials preparation and reaction kinetics studies, *Can J Chem Eng* 95 (2017) 1297–1304. <https://doi.org/10.1002/cjce.22774>.

- [16] J. Strachan, C. Barnett, A.F. Masters, T. Maschmeyer, 4-Nitrophenol Reduction: Probing the Putative Mechanism of the Model Reaction, *ACS Catal* 10 (2020) 5516–5521. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00725>.
- [17] S.K. Bajpai, Y.M. Mohan, M. Bajpai, R. Tankhiwale, V. Thomas, Synthesis of Polymer Stabilized Silver and Gold Nanostructures, *J Nanosci Nanotechnol* 7 (2007) 2994–3010. <https://doi.org/10.1166/jnn.2007.911>.
- [18] H. Wang, X. Qiao, J. Chen, S. Ding, Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 256 (2005) 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.12.058>.
- [19] M.K. Corbierre, N.S. Cameron, R.B. Lennox, Polymer-Stabilized Gold Nanoparticles with High Grafting Densities, *Langmuir* 20 (2004) 2867–2873. <https://doi.org/10.1021/la0355702>.
- [20] K.Y. Yoon, C. Kotsmar, D.R. Ingram, C. Huh, S.L. Bryant, T.E. Milner, K.P. Johnston, Stabilization of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoclusters in Concentrated Brine with Cross-Linked Polymer Shells, *Langmuir* 27 (2011) 10962–10969. <https://doi.org/10.1021/la2006327>.
- [21] M.K. Corbierre, N.S. Cameron, R.B. Lennox, Polymer-Stabilized Gold Nanoparticles with High Grafting Densities, *Langmuir* 20 (2004) 2867–2873. <https://doi.org/10.1021/la0355702>.
- [22] C. Gao, D. Yan, Hyperbranched polymers: from synthesis to applications, *Prog Polym Sci* 29 (2004) 183–275. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.12.002>.
- [23] E.J. Vandenberg, Polymerization of glycidol and its derivatives: A new rearrangement polymerization, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 23 (1985) 915–949. <https://doi.org/10.1002/pol.1985.170230401>.
- [24] S.R. Sandler, F.R. Berg, Room temperature polymerization of glycidol, *J Polym Sci A1* 4 (1966) 1253–1259. <https://doi.org/10.1002/pol.1966.150040523>.
- [25] A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt, Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization, *Macromolecules* 32 (1999) 4240–4246. <https://doi.org/10.1021/ma990090w>.
- [26] R. Tokar, P. Kubisa, S. Penczek, Cationic Polymerization of Glycidol: Coexistence of the Activated Monomer and Active Chain End Mechanism, *Macromolecules* 27 (1994) 320–322.
- [27] A. Dworak, W. Walach, B. Trzebicka, Cationic polymerization of glycidol. Polymer structure and polymerization mechanism, *Macromol Chem Phys* 196 (1995) 1963–1970. <https://doi.org/10.1002/macp.1995.021960616>.
- [28] B.A. de Campos, N.C.B. da Silva, L.S. Moda, P. Vidinha, L.P. Maia-Obi, pH-Sensitive Degradable Oxalic Acid Crosslinked Hyperbranched Polyglycerol Hydrogel for Controlled Drug Release, *Polymers (Basel)* 15 (2023) 1795. <https://doi.org/10.3390/polym15071795>.
- [29] S. Son, E. Shin, B.-S. Kim, Light-Responsive Micelles of Spiropyran Initiated Hyperbranched Polyglycerol for Smart Drug Delivery, *Biomacromolecules* 15 (2014) 628–634. <https://doi.org/10.1021/bm401670t>.
- [30] Y. Deng, J.K. Saucier-Sawyer, C.J. Hoimes, J. Zhang, Y.-E. Seo, J.W. Andrejcsk, W.M. Saltzman, The effect of hyperbranched polyglycerol coatings on drug delivery using degradable polymer nanoparticles, *Biomaterials* 35 (2014) 6595–6602. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.04.038>.
- [31] L. Wang, K.G. Neoh, E.T. Kang, B. Shuter, S. Wang, Superparamagnetic Hyperbranched Polyglycerol-Grafted Fe₃O₄ Nanoparticles as a Novel Magnetic Resonance Imaging Contrast Agent: An In Vitro Assessment, *Adv Funct Mater* 19 (2009) 2615–2622. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801689>.

- [32] G. Kasza, G. Gyulai, Á. Ábrahám, G. Szarka, B. Iván, É. Kiss, Amphiphilic hyperbranched polyglycerols in a new role as highly efficient multifunctional surface active stabilizers for poly(lactic/glycolic acid) nanoparticles, *RSC Adv* 7 (2017) 4348–4352. <https://doi.org/10.1039/C6RA27843D>.
- [33] J.O. Akindoyo, M.D.H. Beg, S. Ghazali, M.R. Islam, N. Jeyaratnam, A.R. Yuvaraj, Polyurethane types, synthesis and applications – a review, *RSC Adv* 6 (2016) 114453–114482. <https://doi.org/10.1039/C6RA14525F>.
- [34] A. Das, P. Mahanwar, A brief discussion on advances in polyurethane applications, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 3 (2020) 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.07.002>.
- [35] Y. Savelyev, A. Gonchar, B. Movchan, A. Gornostay, S. Vozianov, A. Rudenko, R. Rozhnova, T. Travinskaya, Antibacterial polyurethane materials with silver and copper nanoparticles, *Mater Today Proc* 4 (2017) 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.196>.
- [36] P. Jain, T. Pradeep, Potential of silver nanoparticle-coated polyurethane foam as an antibacterial water filter, *Biotechnol Bioeng* 90 (2005) 59–63. <https://doi.org/10.1002/bit.20368>.
- [37] M.S.J. Khan, S.B. Khan, T. Kamal, A.M. Asiri, Agarose biopolymer coating on polyurethane sponge as host for catalytic silver metal nanoparticles, *Polym Test* 78 (2019) 105983. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.105983>.
- [38] Q. Jin, L. Ma, W. Zhou, R. Chintalapalle, Y. Shen, X. Li, Strong interaction between Au nanoparticles and porous polyurethane sponge enables efficient environmental catalysis with high reusability, *Catal Today* 358 (2020) 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.01.023>.
- [39] M.Ł. Mamiński, P.G. Parzuchowski, A. Trojanowska, S. Dziewulski, Fast-curing polyurethane adhesives derived from environmentally friendly hyperbranched polyglycerols – The effect of macromonomer structure, *Biomass Bioenergy* 35 (2011) 4461–4468. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.09.012>.