

Válaszok Dr. Belina Károly bírálataira

Toldy Andrea „Development of environmentally friendly epoxy resin composites” című

MTA doktori értekezéséről

Először is köszönöm szépen Dr. Belina Károly bírálói munkáját. Javaslataival, észrevételeivel teljes mértékben egyetértek. Az alábbiakban tételesen válaszolok az általa felvetett észrevételekre, kérdésekre:

„Néhány táblázat zsúfoltra sikeredett (pl. 4.4.14).”

Köszönöm szépen az észrevételt. A terjedelmi korlátok mellett azért döntöttem néhány esetben úgy, hogy több vizsgálat eredményét egy táblázatban összesítem, mert az együttes ábrázolás véleményem szerint elősegíti a különböző vizsgálati eredmények közötti összefüggések megértését. Elsősorban az éghetőségi vizsgálatoknál tartottam fontosnak, hogy az oxigénindex, UL-94 szabvány szerinti és kalorimetriás eredményeket együttesen mutassam be. Természetesen, elismerem, hogy a zsúfoltság megnehezíti az átláthatóságot, de ahol lehetett, ott igyekeztem formázással elkülöníteni az egyes anyagcsoportokat, kiemelni a fontosabb eredményeket, segítettő az értelmezést.

„Kérdésem a szintézisekkel kapcsolatban az, hogy történtek-e mérések a térhálósodás kinetikájával kapcsolatosan.”

Az előállított glükóz alapú epoxigyanta-komponensek térhálósodásának kinetikáját 4,4'-diaminodifenil-metán (DDM) térhálósító alkalmazásával vizsgáltuk differenciális pásztázó kalorimetriai (DSC) módszerrel 25-250 °C között 5 °C/perc felfűtési sebességgel, nitrogén atmoszférában. Az eredményeket összevetettük a viszonyítási alapul szolgáló biszfenol-A diglicidil étere (DGEBA) epoxigyanta komponens eredményeivel (**1. táblázat**).

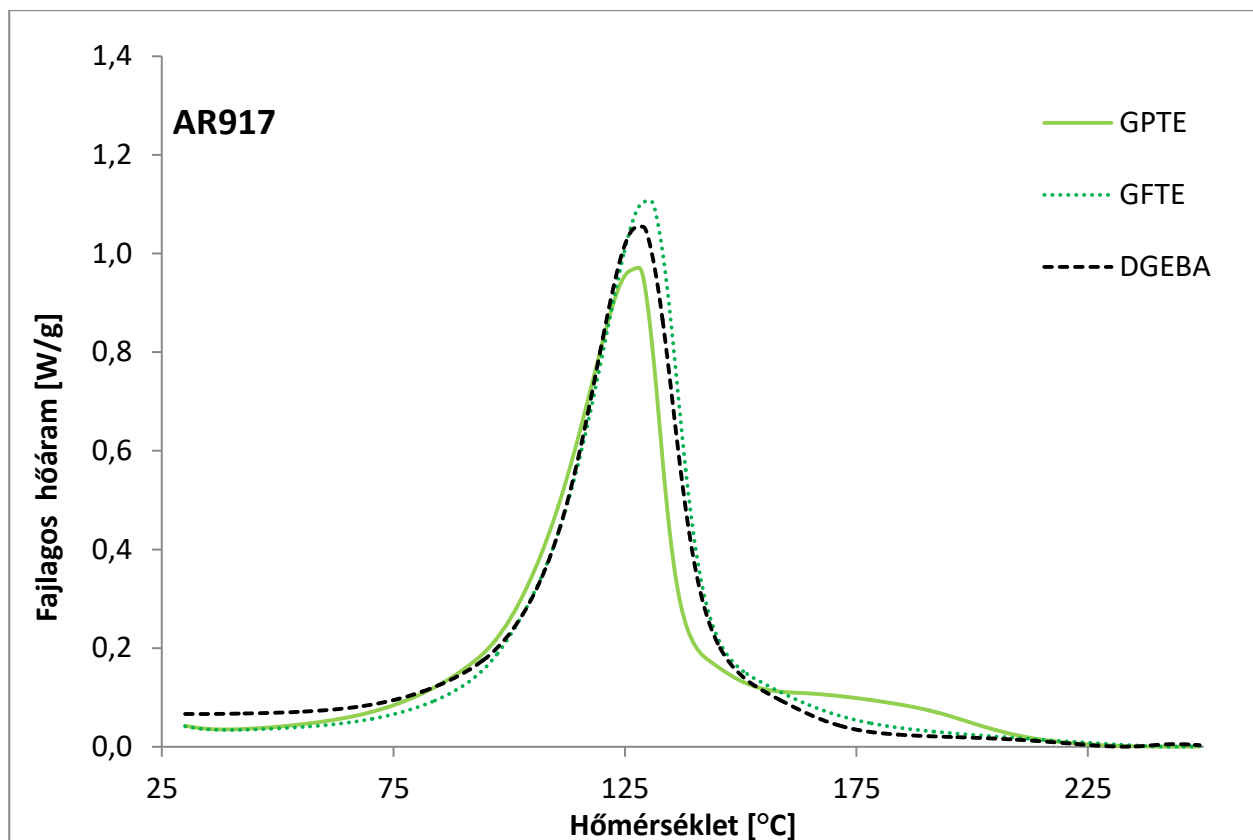
A GPTE kivételével, a térhálósodás kezdőpontja és a térhálósodás exoterm csúcsának hőmérséklete a DGEBA referenciáéval hasonló tartományban volt. GPTE esetén mindkét érték kb. 20 °C-kal kisebb volt, azaz hamarabb indult be a térhálósodás. A mért térhálósodási értékeket arányosítottuk a molekulában található oxirángyűrűk számával (kJ/mol oxirángyűrű mértékegységben kifejezve), és összevetettük az oxirángyűrű és az amincsoport reakciójának elméleti entalpiájával (105 kJ/mol), hogy meghatározzuk a térhálósági fokot. Az olajszerű GPTE

esetén a kapott értékek összhangban voltak az elméleti értékkel, hasonlóan a referencia DGEBA-DDM mintához. Azonban a többi szilárd fázisú komponens esetén a térhálósodás nem volt teljes, mert nem tudtunk molekuláris szintű homogenizációt elérni (oldószerek alkalmazása vagy olvadékeverék készítése nem jöhetett szóba, mert az az oldószer párolgás vagy a reakció mérés előtti beindulása olvadékfázisban meghamisítaná az eredményeket).

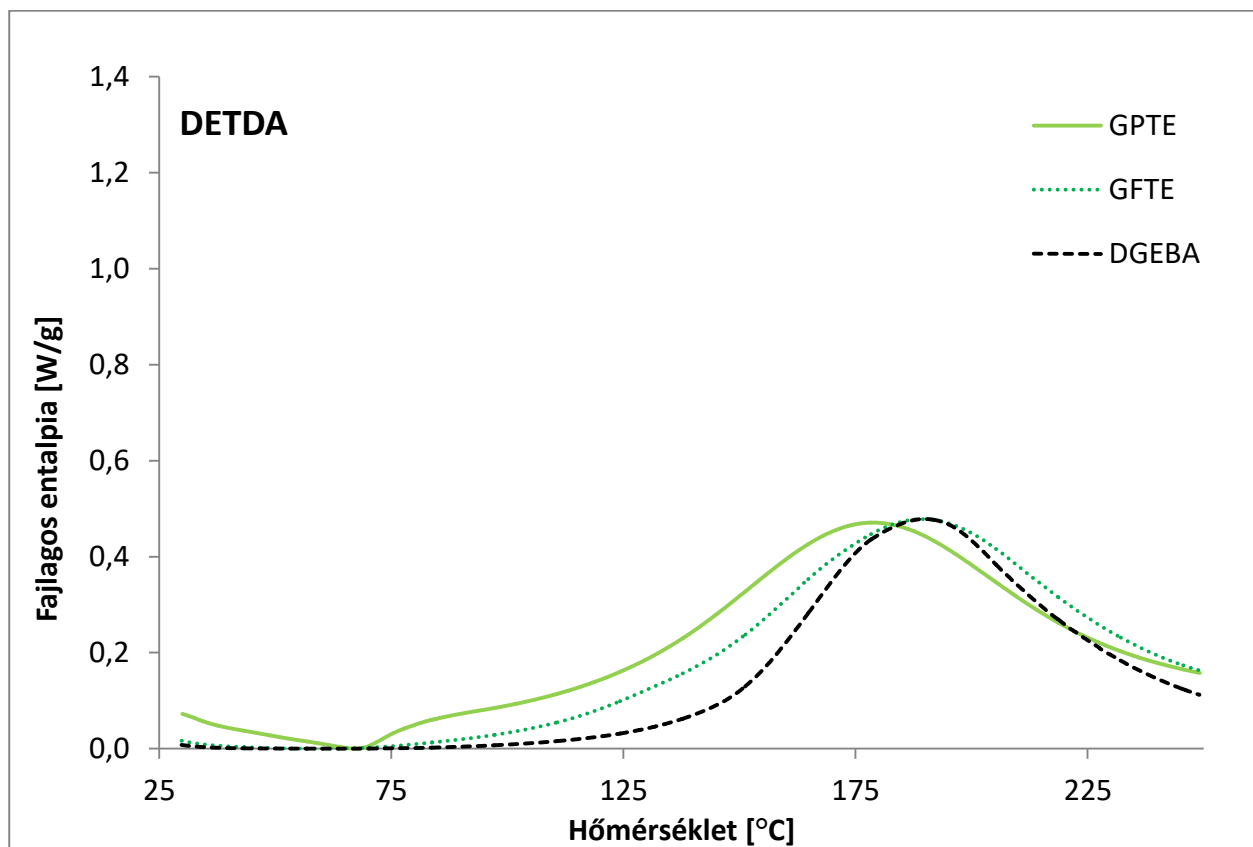
1. táblázat A szintetizált bioepoxi komponensek és a referencia DGEBA térhálósításának differenciális pásztázó kalorimetrikai (DSC) vizsgálatának eredményei DDM térhálósítóval

epoxi monomer	GPBE	GPTE	GPQE	GFTE	DGEBA
epoxi ekvivalens [g/eq]	197	145	104	129	180
térhálósodás kezdeti hőmérséklete [°C]	127	98	118	128	121
exoterm csúcs hőmérséklete [°C]	164	127	143	158	149
térhálósodás mért entalpiája [J/g]	258	395	535	531	432
térhálósodás számított entalpiája [kJ/mol oxirángyűrű]	63.7	77.2	82.7	95.1	99.2
térhálóssági fok [%]	60.7	73.5	78.8	90.6	94.5

Az epoxigyanta komponensek előzetes vizsgálati eredményei, többek között az üvegesedési hőmérséklet és termikus stabilitás alapján a négy előállított komponens közül a GPTE és GFTE komponenst választottuk ki a további kísérletekhez. Ezen két komponens esetén a térhálósodás kinetikáját metil-tetrahidroftálsav-anhidrid (AR917) (**1. ábra**) és dietilén-toluol-diamin (DETDA) (**2. ábra**) térhálósító komponensek alkalmazása esetén további DSC vizsgálatokkal határoztuk meg. Mivel ezek a térhálósítók folyékony halmazállapotúak, ezért megfelelő homogenizációt lehetett elérni a DSC-vizsgálatokhoz.



1. ábra Epoxigyanta komponensek térhálósítása anhidrid típusú AR917 térhálósítóval



2. ábra Epoxigyanta komponensek térhálósítása amin típusú DETDA térhálósítóval

A kapott eredményeket összevetettük a DGEBA referencia értékeivel (**2. táblázat**).

2. táblázat Epoxigyanta komponensek DSC eredményei DETDA és AR917 térhálósító alkalmazásával

epoxigyanta-komponens térhálósító	GPTE		GFTE		DGEBA	
	DETD	AR917	DETD	AR917	DETD	AR917
reakcióentalpia [J/g]	366	396	333	414	296	381
exoterm csúcs hőmérséklete [°C]	179	133	190	130	190	129

Az eredmények alapján megállapítható mindkét bioepoxi gyanta sikeresen térhálósítható mind az amin (DETD), mind az anhidrid (AR917) típusú térhálósítóval. Anhidrid esetén a különböző komponensek térhálósodási profilja között nem volt lényeges különbség, a térhálósodás egy szűk hőmérsékletzónában ment végbe, 130 °C körüli hőmérsékletcsúccsal. Amin esetén a térhálósodás sokkal lassabb volt, és magasabb térhálósítási hőmérsékletre volt szükség, mint anhidrid esetén. Mind a DGEBA, mind a cikloalifás glükózalapú glükózalapú gyanták térhálósodási entalpia görbéje nagyobb hőmérsékletek felé tolódott el.

„Kérem ismertesse a TPSA módszert!”

A poláris topológiai felület (Topological Polar Surface Area (TPSA)) a molekulák polaritásának számszerű jellemzésére alkalmas módszer, melyet Ertl és társai [Ertl P, Rohde B, Selzer P. Fast Calculation of Molecular Polar Surface Area as a Sum of Fragment-Based Contributions and Its Application to the Prediction of Drug Transport Properties Journal of Medicinal Chemistry 2000;43:3714–7. <http://doi.org/10.1021/jm000942e>] fejlesztettek. A TPSA módszert alapvetően gyógyszeripari alkalmazásokra dolgozták ki, hogy a molekulák polaritása segítségével modellezzék, hogy a potenciális gyógyszermolekulák átjutnak-e az agyérágon passzív molekuláris transzporttal. A módszer előnye, hogy nem szükséges teljes 3D molekulamodelleket felépíteni és számítani, hanem a különböző poláris fragmensek felületi hozzájárulásainak összegzésével számolja a poláris felületet. A poláris fragmensek, azaz adott kötéssel kapcsolódó atomok, felületi hozzájárulását a 3D modellek alapján számított poláris felületek felhasználásával határozták meg nagyszámú molekula eredményei alapján. A validálási eredmények alapján a TPSA módszerrel molekulákra számított poláris felület nagyon jól közelíti a 3D modell alapján számított értékeket. Az Ertl és munkatársai által létrehozott Java alapú alkalmazás SMILES szerkezeti képletek alapján percenként

átlagosan 8000 molekula TPSA számítását tudja elvégezni, így alkalmas a több millió molekulát tartalmazó virtuális könyvtárak biohasznosulásának gyors szűrésére.

A TPSA módszert polimer komponensek polaritásának számszerű összevetésére alkalmaztuk abból a célból, hogy becsülni tudjuk az impregnálódás mértéket egy szendvicskompozitban alkalmazott poláris maganyag esetén.

Végezetül, megköszönve Dr. Belina Károly támogató véleményét, kérem a bírálatra adott válaszaim elfogadását.

Budapest, 2018. április 13.

Toldy Andrea