

——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

KASZA GYÖRGY

HIPERELÁGAZÁSOS POLISZTIROL ELŐÁLLÍTÁSA KARBOKATIONOS POLIMERIZÁCIÓVAL MONO- ÉS BIFUNKCIÓS INICÁTORRAL

Témavezető: Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár
ELTE TTK Kémia Intézet, Szerves Kémiai Tanszék
és MTA KK AKI, Polimer Kémiai és
Anyagtudományi Osztály



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———
——— Természettudományi Kar ———
— Budapest, 2007 —

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom Dr. Iván Béla, az ELTE TTK Kémiai Intézet Szerves Kémiai Tanszék egyetemi magántanárának, tudományos osztályvezetőnek a lehetőségért, hogy az MTA Kémiai Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézet Polimer Kémiai és Anyagtudományi Osztályán diákköri kutatási lehetőséget biztosított számomra, és munkámat figyelemmel követte és koordinálta.

Köszönetet szeretnék mondani Dr. Groh Werner Péternek és Kali Gergelynek a laboratóriumi munkámban és az NMR vizsgálatok során nyújtott segítségéért.

Továbbá hálás köszönettel tartozom Dr. Szesztay Andrásnének és Tyroler Endrénének a GPC vizsgálatok elvégzéséért.

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés.....	1
2. Előzmények, irodalmi áttekintés.....	2
2. 1. Hiperelágazásos polimerek	2
2.1.1. AB _n típusú monomerek polikondenzációja	2
2.1.2. Inimer módszer	3
2.1.3. Szekvenciális ojtás	4
2.1.4. Polimerek önojtásos reakciója.....	5
2.2. A karbokationos polimerizáció alapjai	6
3. Munkám célkitűzései.....	9
4. Kísérleti módszerek.....	10
4.1. Bifunkciós iniciátor (tBuDCCI) előállítása	10
4.1.1. A t-BuDCCI előállításához felhasznált anyagok.....	10
4.1.2. t-Bu-izoftalát előállítása	11
4.1.3. t-Bu-dikumil-hidroxid előállítása.....	12
4.1.4. A t-butil-dikumil-klorid előállítása	15
4.2. A polimerizációhoz felhasznált anyagok.....	17
4.3. A polimerizációhoz felhasznált anyagok tisztítása.....	17
4.3.1. Az oldószerek tisztítása	17
4.3.2 Monomer tisztítása	18
4.3. Polimerizáció	19
4.4. Mintavétel, a termékek kinyerése és tisztítása	21
4.5. A polimerek analízise.....	21
4.5.1. Gélpermeációs kromatográfia	21
4.5.2. Mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR).....	22
5. Eredmények és értékelésük	23
6. Összefoglalás	31
7. Irodalomjegyzék	32

1. Bevezetés

A szintetikus polimerek széleskörű gyártása és felhasználása a II. világháborút követően indult meg. Az évi világtermelés 1950-ben 1 millió tonna volt, ami napjainkban meghaladja már a 200 millió tonnát. A kutatás-fejlesztés már a kezdeti időben is új monomerek és új eljárások kidolgozására irányult, melyekkel jobb vagy az elvárásoknak megfelelően előre tervezett polimerek állíthatók elő. A kutatók gyorsan felismerték az oldalláncok fontos szerepét, mellyel a keletkező polimer tulajdonságai nagymértékben befolyásolhatók. Például egy rövid, illetve hosszú oldalláncokat tartalmazó lineáris polimer különböző kristályosodási és viszkozitási tulajdonságokkal rendelkezik. Ennek a kutatási irányynak köszönhetően, napjainkban az elágazásos kissűrűségű polietilén a műanyagipar egyik legnagyobb mennyiségben előállított terméke. A kutatók emellett felismerték azt is, hogy az elágazóbb polimerek az oligomerekkel szemben sokkal inkább használhatók olyan hőre keményedő anyagokban, melyekből szilárd bevonatokat és kompozit gyantákat állítanak elő. Ezért napjainkban egyre inkább előtérbe kerülnek a sok elágazást tartalmazó polimerek – mint a csillag polimerek, a hiperelágazásos polimerek illetve a dendrimerek – előállítására és tulajdonságaik meghatározására irányuló kutatások. A hiperelágazásos polimereket leginkább kis viszkozitásuk miatt kenőanyagok viszkozitás csökkentő adalékanyagként alkalmazzák. Külön ki kell emelnünk, hogy e polimer molekulák láncvégein funkciós csoportok építhetők ki egyszerű módszerekkel. Ezek a funkciós csoportok széleskörű reaktivitást kölcsönöznek a polimer molekuláknak, bővítve ezzel a felhasználás lehetőségeit.

A hiperelágazásos polimerek szerkezetének, tulajdonságainak és előállításuk módszereinek ismerete azért fontos, hogy olyan módszerek kifejlesztése váljon lehetővé, melyek segítségével a különböző felhasználási területeknek megfelelő polimereket lehessen előállítani. Más szóval a kutatási, anyagtudományi és az ipari igényeknek megfelelően az új módszerekkel előre tervezhető szerkezetű és tulajdonságú polimerek előállítása a kívánatos.

Munkám során az egyik legnagyobb mennyiségben előállított polimer, a polisztirol, mint hiperelágazásos polimer szintézisét vizsgáltam karbokationos polimerizációban mono- és bifunkciós iniciátor alkalmazása esetén, valamint vizsgáltam a keletkezett polimerek egyes tulajdonságait és szerkezetét.

2. Előzmények, irodalmi áttekintés

2. 1. Hiperelágazásos polimerek

A polimer kémiai kutatásaiért Nobel-díjban részesített Paul Flory 1952-ben kiadott könyvében fogalmazta meg először a hiperelágazásos polimerek szintézisének sémáját [1]. Feltételezése szerint, egy egymással reagálni képes A és B funkciós csoportot tartalmazó AB_n ($n \geq 2$) multi funkciós monomerből többszörösen elágazó struktúrájú polimer kondenzálható. Megjósolta, hogy a keletkező termék széles molekulatömeg-eloszlású és nehezen kristályosítható lesz. Ezt követően azonban nem fordított több figyelmet erre a kutatási irányra.

1985-ben Tomalia és Newkome vezette kutatócsoportnak sikerült először dendritikus struktúrájú polimereket szintetizálni. Kutatásaik során megállapították, hogy globuláris szerkezetük miatt tulajdonságaik nagymértékben eltérnek a lineáris analógoktól [2,3]. Bizonyították, hogy szerkezetükből adódóan oldat fázisban kis viszkozitással rendelkeznek, valamint könnyen elegyednek oldószerekkel és más polimerekkel. Ennek ellenére a dendrimerek nem terjedhettek el nagymértékben az iparban, mivel előállításuk csak bonyolult, többlépéses eljárásokon keresztül valósítható meg. Ezért az elágazásos polimerek kutatás-fejlesztése egészen az 1990-es évekig háttérbe szorult. Ekkor Kim és Webster kifejlesztettek egy egylépcsős technológiát a dendritikus polifenilén szintézisére [4-6]. Az általuk előállított termék olyan polidiszperz molekula, melynek a lineáris szegmensei különböző hosszúságúak voltak. Ezeket a sok, de nem szabályos elágazásokat tartalmazó makromolekulákat nevezték el hiperelágazásos polimereknek.

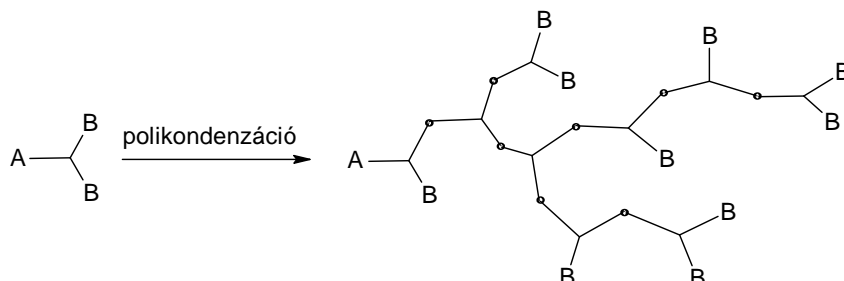
Ezen polimerek jelentőségét, valamint az új eljárások fejlődését jól példázza, hogy a metatézis-reakciók területén végzett kutatásaiért 2005-ben Nobel-díjban részesített Robert H. Grubbs legújabb, az elmúlt hetekben megjelent cikkében a metatézis-reakciót mint hiperelágazásos polimerek előállítási eljárását vizsgálja [7].

Az elmúlt években több módszert is kifejlesztettek világszerte a hiperelágazásos polimerek szintézisére. Ezekből, az eljárásokból a négy leginkább elterjedt módszert az alábbi pontokban ismertetem.

2.1.1. AB_n típusú monomerek polikondenzációja

Flory [8,9] és Stockmayer [10-12] már az 1940-es években bizonyították, hogy AB_n ($n \geq 2$) típusú molekulák polikondenzációja nem térhálós, hanem elágazó struktúrájú terméket

eredményez. Bebizonyították, hogy az AB_n -típusú monomerek alkalmazása során az A és a B csoport között nem csak intermolekuláris polikondenzáció megy végbe, és a funkciós csoport reaktivitása független a molekula méretétől. Az **1. ábra** mutatja egy AB_2 típusú monomerből polikondenzációval képződő hiperelágazásos polimer kialakulását.



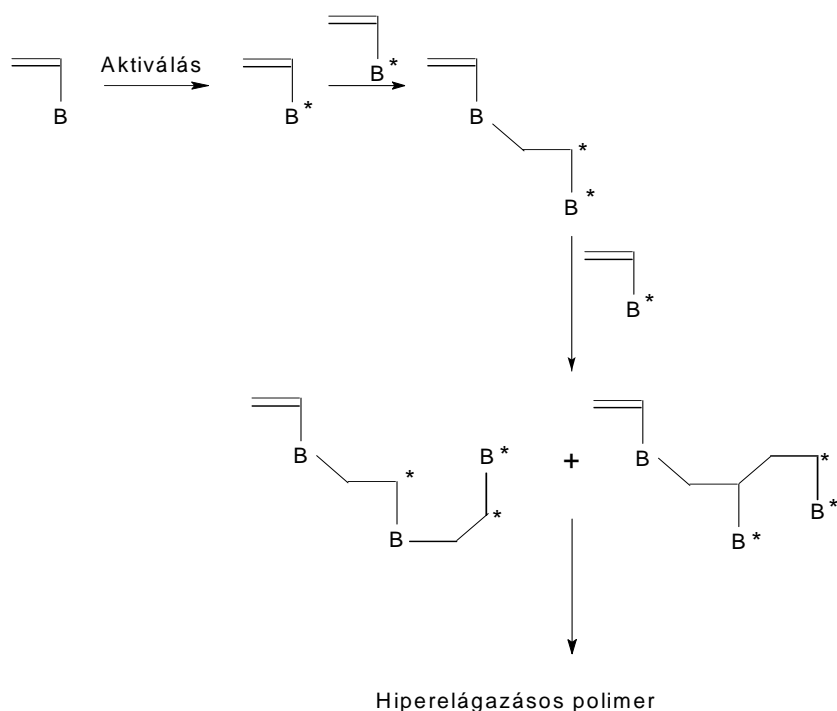
1. ábra: Hiperelágazásos polimerek képződése AB_2 monomer polikondenzációjával

Ezen az alapon számos új kutatás bontakozott ki [13]. Az egyik kutatási irány, hogy új monomerekből nagyobb konverzióval nagyobb molekulatömegű hiperelágazásos polimert állítsanak elő. Más kutatások a reakcióidő csökkentésére irányultak. Ezen felül megkezdődött a képződő termék tulajdonságainak (pl. üvegesedési hőmérséklet) módosítása a reakcióparaméterek befolyásolásával, és a polimer végcsoport módosításával. Ezek a kutatások tették lehetővé a későbbiekben az új eljárások kifejlesztését, amelyek napjainkra például új. Kis oldószerigényű – azaz környezetbarát – lakkok és festékek gyártásához vezettek.

2.1.2. Inimer módszer

A hiperelágazásos polimerek előállításának egyik eljárása, az úgynevezett inimer (iniciátor + monomer) módszer, melyet Fréchet és munkatársai dolgoztak ki [14]. Ők AB -típusú inimereket használtak, mint például a 3-(1-klóretil)-etenilbenzol, melyben egy karbokationos iniciátor, és egy vinil-csoport található. A **2. ábrán** látható ennek a karbokationos polimerizációs rendszernek a sémája.

Ezen eljárás során több probléma is felmerül. Az egyik, hogy a kis molekulatömegű specieszek ciklizációja a funkcionalitás csökkenését, és bizonyos mellékreakciókat eredményeznek. Ilyen mellékreakció például, hogy a kis molekulatömegű polimerek összekapcsolódnak egy nagyobb molekulatömegű polimerré, és ennek hatására nagymértékben kiszélesedik a keletkező hiperelágazásos polimer molekulatömeg-eloszlása.

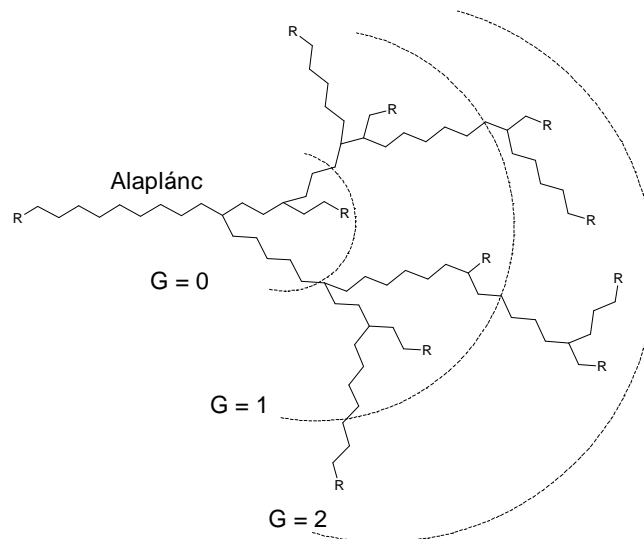


2. ábra: Hiperelágazásos polimerek szintézise inimer módszerrel

Ezzel szemben kutatások igazolták, hogy AB_2 -típusú inimerek alkalmazása során az említett problémák kisebb mértékben állnak fent, és kompaktabb struktúrájú hiperelágazásos polimer állítható elő. Ezért napjainkban számos olyan kutatás zajlik mely során új AB_2 -típusú inimereket fejlesztenek ki. Erre megfelelő példa a poli(kumil-klorid) előállítása izopropenil-dikumil-éter mint AB_2 -típusú inimer segítségével [15], ahol a karbokationos polimerizáció $TiCl_4$ koiniciátor jelenlétében, diklórmetán-hexán oldószerkeverékben játszódik le.

2.1.3. Szekvenciális ojtás

Az 1990-es évek elején Gauthier és Möller publikálta először az ojtásos polimerizáció alkalmazását hiperelágazásos polimerek előállítására [16]. Olyan új eljárást fejlesztettek ki, melynek során a polimerhez további polimereket adva, a polimerek kapcsolódni tudnak a polimer láncian lévő aktív funkciós helyekhez, és így további elágazásos „generációkat” hoznak létre. Az ismételt ojtásos lépések következtében kialakuló „generációkat” a **3. ábra** mutatja be.



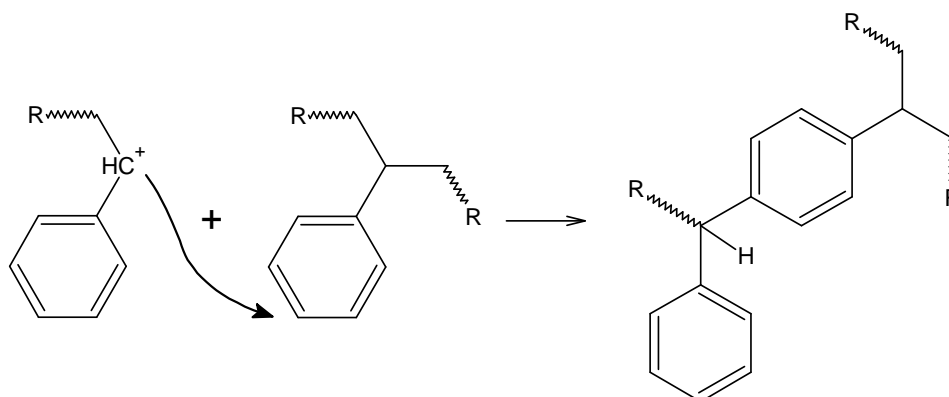
3. ábra: Szekvenciális ojtással előállított polimer sematikus rajza

Gauthier és Möller anionos élő polimerizációs eljárást alkalmaztak, mivel az „élő” polimer láncvégi nagy reaktivitású anionja könnyen reakcióba lép megfelelő szerkezetű ojtóláncokkal. Kísérleteik során sztírolt polimerizáltak *sec*-butil-lítiummal tetrahydrofuranban (THF). Ehhez a polimer oldathoz 1,1-difeniletilént adtak. A keletkező élő polimerhez klórmetilezett polisztirol THF-os oldatát csepegtették hozzá, mely hozzákapcsolódik az élő polimerhez. Ezzel a módszerrel tehát előre tervezhető a keletkező polimer struktúrája. Emellett az eljárás előnye, hogy a keletkező elágazásos polimer molekulatömeg-eloszlása közel olyan szűk, mint a polimert felépítő „generációk” molekulatömeg-eloszlása. Ez az eljárás napjainkban is jelentős részét képezi az elágazásos polimerek kutatásának [17].

2.1.4. Polimerek önojtásos reakciója

Az önojtásos reakcióval történő hiperelágazásos polimerek előállítása az elágazó polimerek fejlesztésének körében, napjaink egyik legújabb kutatási irányvonalát képezi. Az eljárás azon alapszik, hogy terminális helyzetű és a lánc menti funkciós csoportok egymással reagálni képesek. Ez a tulajdonság felhasználható a hiperelágazásos polimerek szintézise során, mint a hiperelágazást kialakító reakció [18], például egy kváziélő atomátadásos polimerizációval (ATRP) [19,20] vagy egy kváziélő karbokationos polimerizációval (QLCCP) [21] előállított halogén-terminális polisztirol (PSt-X, X= Cl vagy Br) Lewis-sav jelenlétében képes a láncvégen reaktív karbokationná alakulni, mely alkalmas a láncmenti fenilgyűrűk Friedel-Crafts alkilezésére. Ezt az alkilezési reakciót **4. ábra** szemlélteti. Az alkilezési lépés ismétlődése nagy molekulatömegű hiperelágazásos polimert eredményez,

mind az ATRP-vel, mind a QLCCP-vel előállított PSt-X esetén. Munkám során ezt az új eljárást tanulmányoztam mono- és bifunkciós iniciátor alkalmazása során.



4. ábra: A láncvégi karbokation Friedel-Crafts alkilezési reakciójának sémája

2.2. A karbokationos polimerizáció alapjai

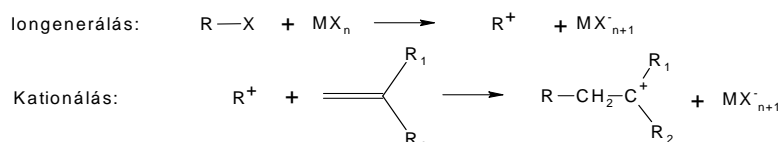
Azokat a folyamatokat, amelyben monomerekből polimerek képződnek polimerizációnak nevezzük. A polimerek túlnyomó többsége a monomerek kétféle polimerizációs reakció valamelyikével képződik. Ez a kétféle reakció a lánc- és a lépcsős polimerizáció. A láncpolimerizáció egyik gyakran alkalmazott eljárása a karbokationos polimerizáció.

A karbokationos polimerizáció olyan poliaddíciós reakció, melyben a résztvevő karbokation intermedier a monomer kettős kötésével reakcióba lép, mely a lánc növekedését eredményezi. A karbokationos polimerizáció sémáját az **5. ábra** mutatja be.

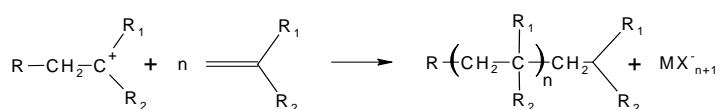
A karbokationos polimerizáció első elemi lépése az iniciálás. Ez a lépés két részfolyamatból tevődik össze. Az első részfolyamat az iongenerálás, melynek során egy koiniciátor (Lewis-sav - MX_n) hatására egy kation képződik. A második részfolyamat a kationálás, melyben az első lépés során képződött kation addicionálódik a monomer kettős kötésére. Az így kialakuló nagy reaktivitású karbokation nagy sebességgel addicionálódik egy monomer molekulára, miközben új szén-szén kötés alakul ki. Ennek a folyamatnak a során újabb karbokation alakul ki, mely ismétlődő módon újabb monomerekkel reagálva egy szén-szén kötésekkel álló polimer lánc kialakulását eredményezi. Ez az elemi lépés az úgynevezett láncnövekedés. A reakció során olyan mellékreakciók játszódhatnak le, melyek a lánc növekedésének megállításával járnak. Ha a mellékreakció során a lánc karbokationja a töltését „átadja” egy monomer molekulának, a lánc végén kettős kötés képződése mellett, egy új láncnövekedésre képes speciesz jön létre. Ezeket a reakciókat láncátadásnak nevezzük. Ha a

karbokationos láncvég az ellenionnal lép reakcióba a lánc növekedése megáll, ezek a reakciók a lánczáródási lépések. A láncátadást és a lánczáródást összefoglaló néven láncletörő lépésnek nevezzük.

1. Iniciálás:

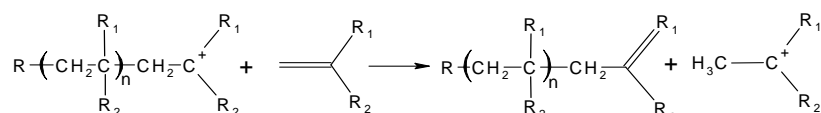


2. Láncnövekedés:

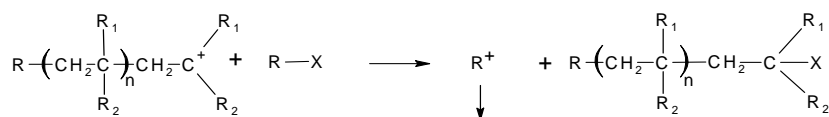


3. Láncátadás:

- A monomerre (nem kívánatos):

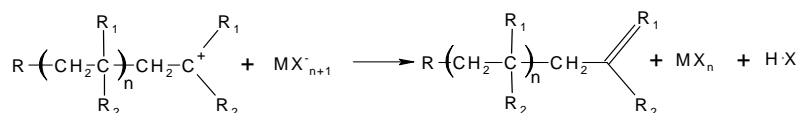


- Az iniciátorra (inifer módszer):

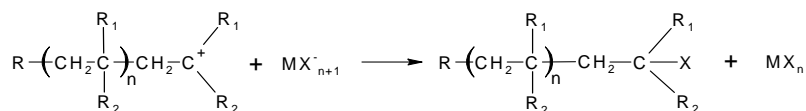


Újabb láncnövekedés

- Az ellenionra:



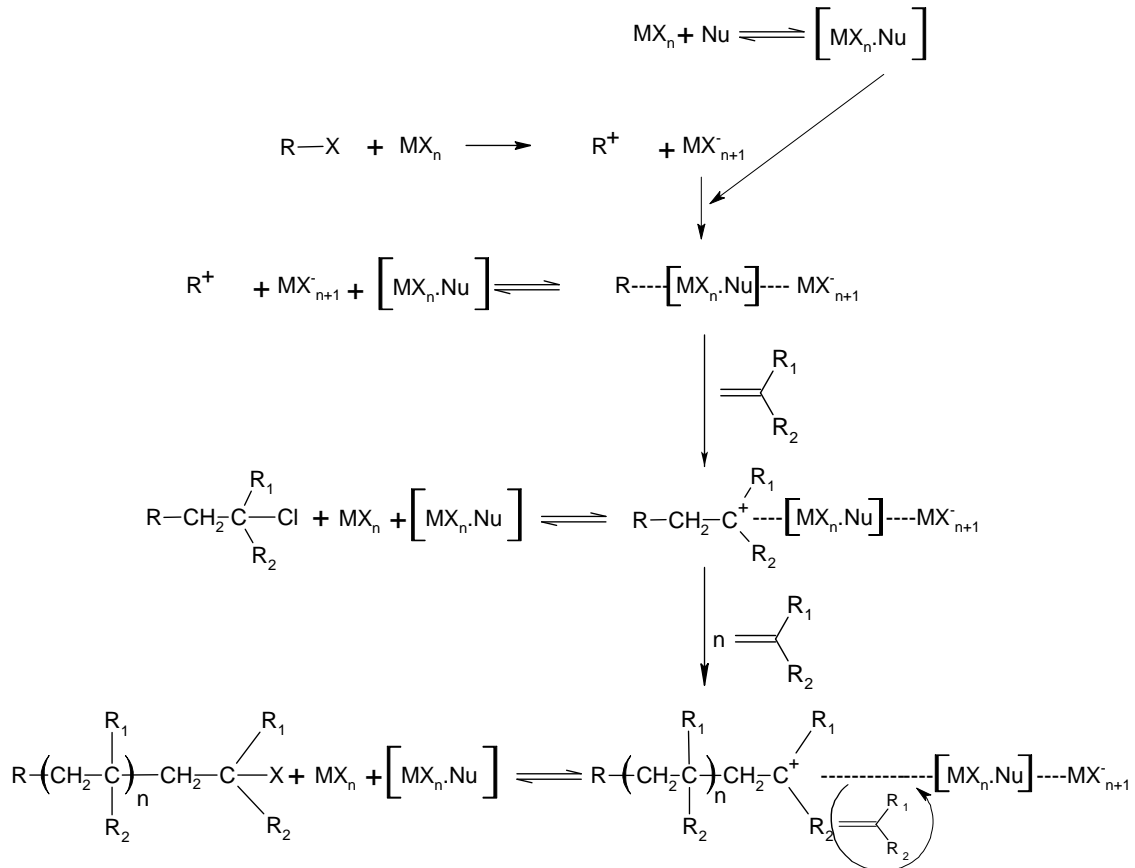
4. Lánczáródás:



5. ábra: A karbokationos polimerizáció elemi lépései

Nagy előrelépést jelentett az ideális élő polimerizáció felfedezése, melynek lényege, hogy a reakció mechanizmusában nincsenek láncletörő lépések, így csak a monomer/iniciátor aránytól függ a polimer számátlag polimerizációfoka, és a monomer elreagálását követően új monomert juttatva a rendszerhez, a polimerizációs reakció folytatódik, lehetővé téve a szekvenciális ojtást. További előnyös tulajdonság, hogy a termék szűk molekulatömeg-

eloszlású, és a polimerek láncvégei könnyen funkcionálizálhatók. Az ideális élő polimerizációt eddig azonban csak a sztírol anionos polimerizációjával sikerült megvalósítani, mivel az ismert polimerizációs reakciók közül csak ezt az egyet tekinthetjük ideális élő polimerizációnak.



6. ábra: A kváziélő karbokationos polimerizáció elemi lépési

Ezzel szemben a kváziélő polimerizáció mechanizmusa jóval gyakoribb [22]. A kváziélő és az ideális élő polimerizáció kinetikai alapon nem különböztethető meg egymástól, viszont a kváziélő polimerizáció is rendelkezik az ideális élő polimerizáció előnyeivel. A kváziélő polimerizáció lépési a **6. ábrán** figyelhető meg, melyen látható, hogy a láncletörő lépések reverzibilisek, a növekvő láncok egyensúlyban állnak a nem növekvő láncokkal.

3. Munkám célkitűzései

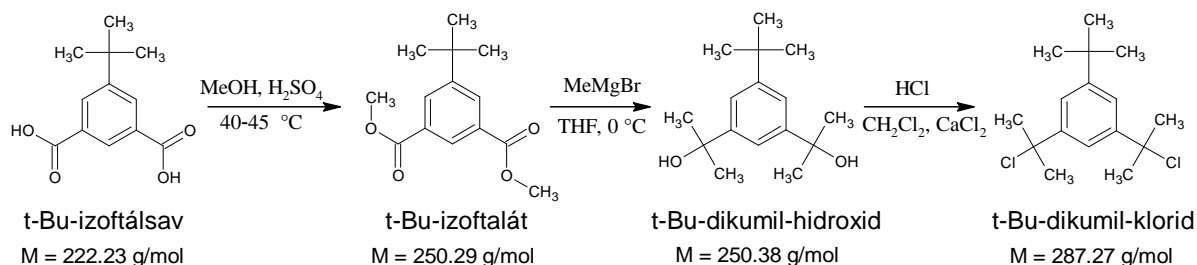
Munkám során a hiperelágazásos polisztirol szintézisét vizsgáltam karbokationos polimerizációban mono- és bifunkciós iniciátor alkalmazása esetén, valamint vizsgáltam a keletkezett polimerek egyes tulajdonságait és szerkezetét. Az irodalomban fellelhető, hogy a szintézis az alkalmazott körülmények között végbemegy, de az iniciátor funkcionalitásának a hiperelágazások képződésére gyakorolt hatására a korábbi beszámolók nem adnak felvilágosítást.

Célom a hiperelágazásos polisztirol sikeres szintézise volt az alkalmazott karbokationos módszerrel mono- és bifunkciós iniciátor alkalmazása esetén, továbbá a lejátszódó reakció követése a kísérlet megfelelő időpillanatában történő mintavétellel. Ezen felül a mintavételt követően megfelelő módszerekkel (GPC, $^1\text{H-NMR}$) történő analízis, melyek eredményéből új információk nyerhetők a képződött polimerek szerkezeti- és oldattulajdonságairól. Ezt követve a kapott eredmények kiértékelése, valamint az iniciátor funkcionalitásbeli különbségeiből adódó eltérések meghatározása.

4. Kísérleti módszerek

4.1. Bifunkciós iniciátor (tBuDCCl) előállítása

Az 1,3-di(2-klór-2-propil)-5-tercier-butil-benzolt (röviden t-butil-dikumil-klorid: tBuDCCl) három lépésben 5-t-butil-izoftálsav-ból kiindulva állítottam elő. Az előállítás lépéseit az alábbi pontokban ismertetem, a lejátszódó reakciókat a **7. ábra** foglalja össze.



7. ábra: tBuDCCl előállításának lépései

4.1.1. A t-BuDCCl előállításához felhasznált anyagok

A bifunkciós iniciátor előállítása során az **1. táblázat**ban összefoglalt anyagokat használtam fel.

1. táblázat: A bifunkciós iniciátor előállításához felhasznált anyagok és tulajdonságaik

Anyagok	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	Op (°C)	Fp (°C)	Megjegyzés
cc. H ₂ SO ₄	98,08	1,84	~290	-	-
MeOH	32,05	0,79	-98	65	-
tBuIFA	222,23	-	300	-	-
THF	72,11	0,94	-108	65-67	A reakció előtt abszolútizálás szükséges
MeMgBr	119,24	0,856	-	-	-
NH ₄ Cl	53,49	-	349	-	-
EtOAc	88,11	0,90	-84	76,5-77,5	-
Hx	86,18	0,659	-95	69	Tisztítás szükséges
DCM	84,93	1,325	-97	40	-
CaCl ₂	110,98	-	772	-	-
HCl-gáz	36,46	-	-	-	-

Az 1. táblázatban használt rövidítések:

- Hx: n-hexán
- DCM: diklórmetán
- MeOH: metanol
- THF: tetrahidro-furán
- EtOAc: etil-acetát
- tBuIFA: t-butil-izoftálsav

4.1.2. t-Bu-izoftalát előállítása

Bemérések: 100 g tBuIFA

1700 cm³ MeOH

40 cm³ cc. H₂SO₄

Eszközsükséglet:

- 1 db. 2 L-es kétnyakú gömblombik
- 1 db. visszafolyós hűtő
- 1 db. melegítőkráter
- 1 db. 50 cm³-es csiszolatos csepegtetőtölcsér

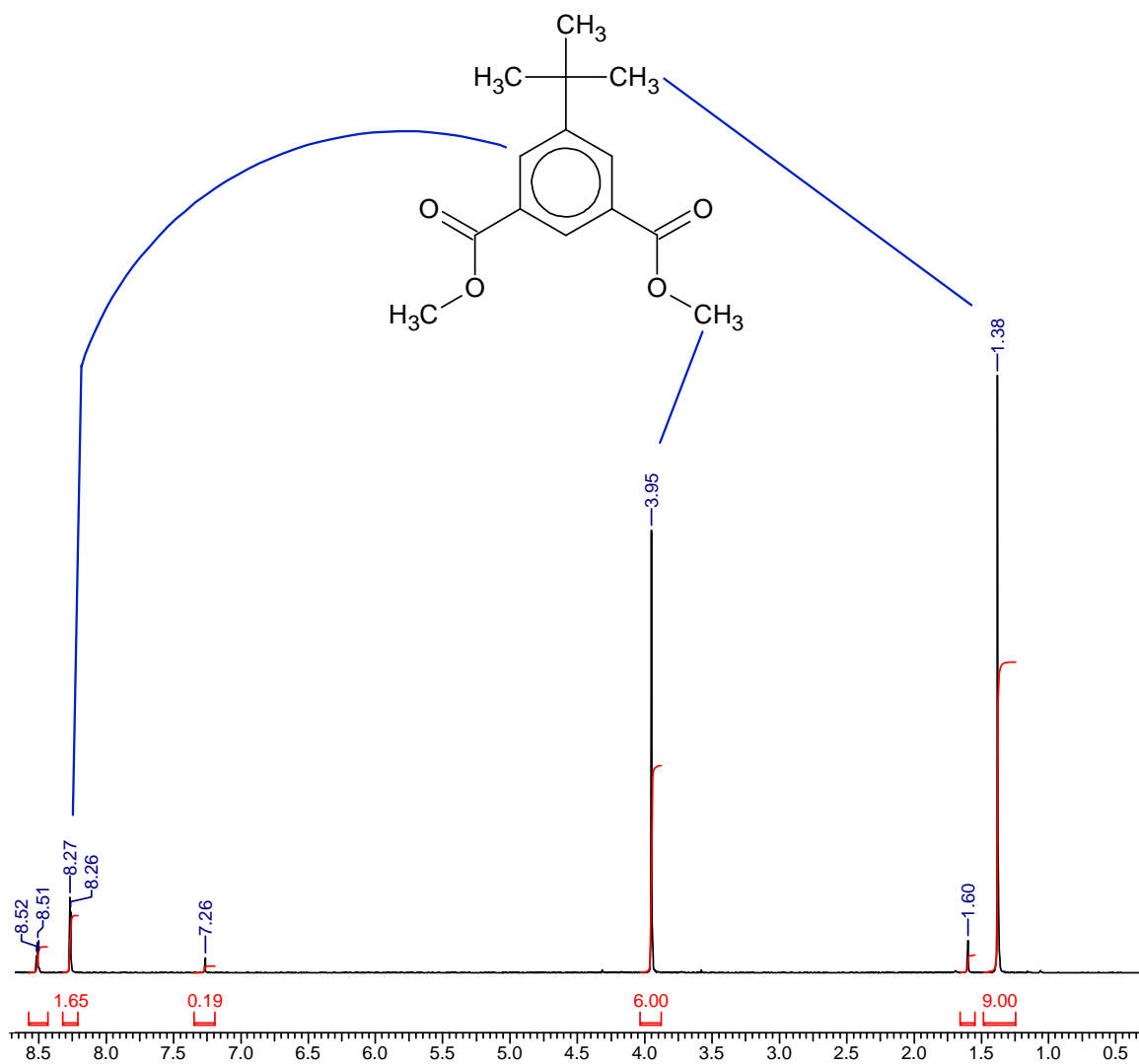
Kivitelezés:

- Szintézis: A tBuIFA-at feloldottam a szükséges mennyiségű MeOH-ban. Ezt követően összeállítottam a kísérleti berendezést és megindítottam a reakcióelegy melegítését. A számított mennyiségű cc. H₂SO₄-et a csepegtetőtölcsérbe mértem. A forrás megkezdődése után apró részletekben a rendszerhez csepegtettem a cc. H₂SO₄-et. A reakcióelegyet további 6 órán keresztül forraltam. A lehűlt elegyet –20°C alá hűtöttem aceton-szárazjég hűtőkeverékkel. A hűtés hatására fehér pelyhes csapadék vált ki.
- Termék tisztítása: A csapadékot leszűrtem és 100 cm³ hűtött MeOH-val mostam. A terméket (t-butyl-izoftalát /tBuIFt) átkristályosítással tisztítottam, melyhez 350 cm³ MeOH-t alkalmaztam. Az oldatot lezárva három napra a hűtőbe tettem kristályosodni. A kivált fehér kristályokat leszűrtem, és 40°C-on vákuumszárítószekrényben tömegállandóságig szárítottam.

$$m_{\text{tBuIFt}} = 99,80 \text{ g}$$

kitermelés: 88,6 %

A termék azonosítását és tisztaságát ¹H-NMR spektroszkópiával végeztem el (**8. ábra**).



8. ábra: t-Bu-izoftalát ¹H-NMR spektruma

4.1.3. t-Bu-dikumil-hidroxid előállítása

Bemérések: 99,80 g tBuIFt

1600 cm³ THF

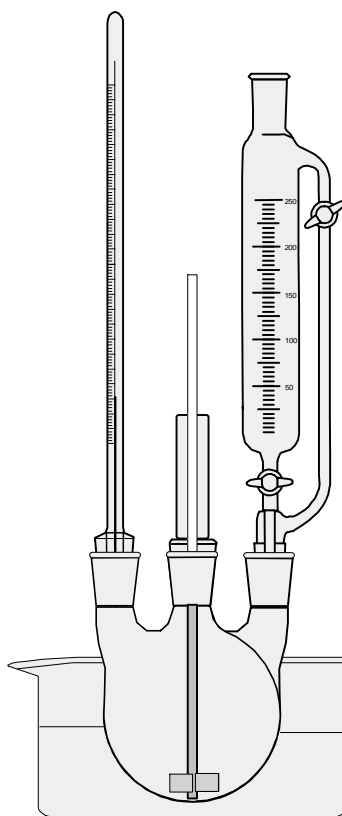
670 cm³ MeMgBr

120 g NH₄Cl

660 cm³ EtOAc

Eszközsükséglet:

- Általános desztilláló berendezés a THF abszolútizálásához
- 1 db. 3 L-es négynyakú gömblombik
- 1 db. mechanikus keverőmotor – szárral
- 1 db. Hőmérő
- 1 db. 500 cm³-es csiszolatos csepegtetőtölcsér



9. ábra: A terc-butil-dikumil-hidroxid előállításához alkalmazott berendezés

Kivitelezés:

- Oldószer tisztítása: Inert atmoszférában (N₂) a számított mennyiségű THF-t két napon keresztül refluxáltattam LiAlH₄-en, ez követően átdestilláltam.
- Szintézis: Elkészítettem a prekursor THF-es oldatát, bemelegítettem a reakcióedénybe és N₂-atmoszférában lehűtöttem 0°C-alá jéges-vizes hűtőkeverék segítségével. A **9. ábrán** látható az alkalmazott berendezés vázlatos rajza. A kevertetés elindítása után az MeMgBr-t csepegtetőtölcsérből hozzácsepegtettem az oldathoz. Ezt követően a reakcióelegyet másnapig kevertettem. Következő nap 477 cm³ cc. NH₄Cl-ra (120 g

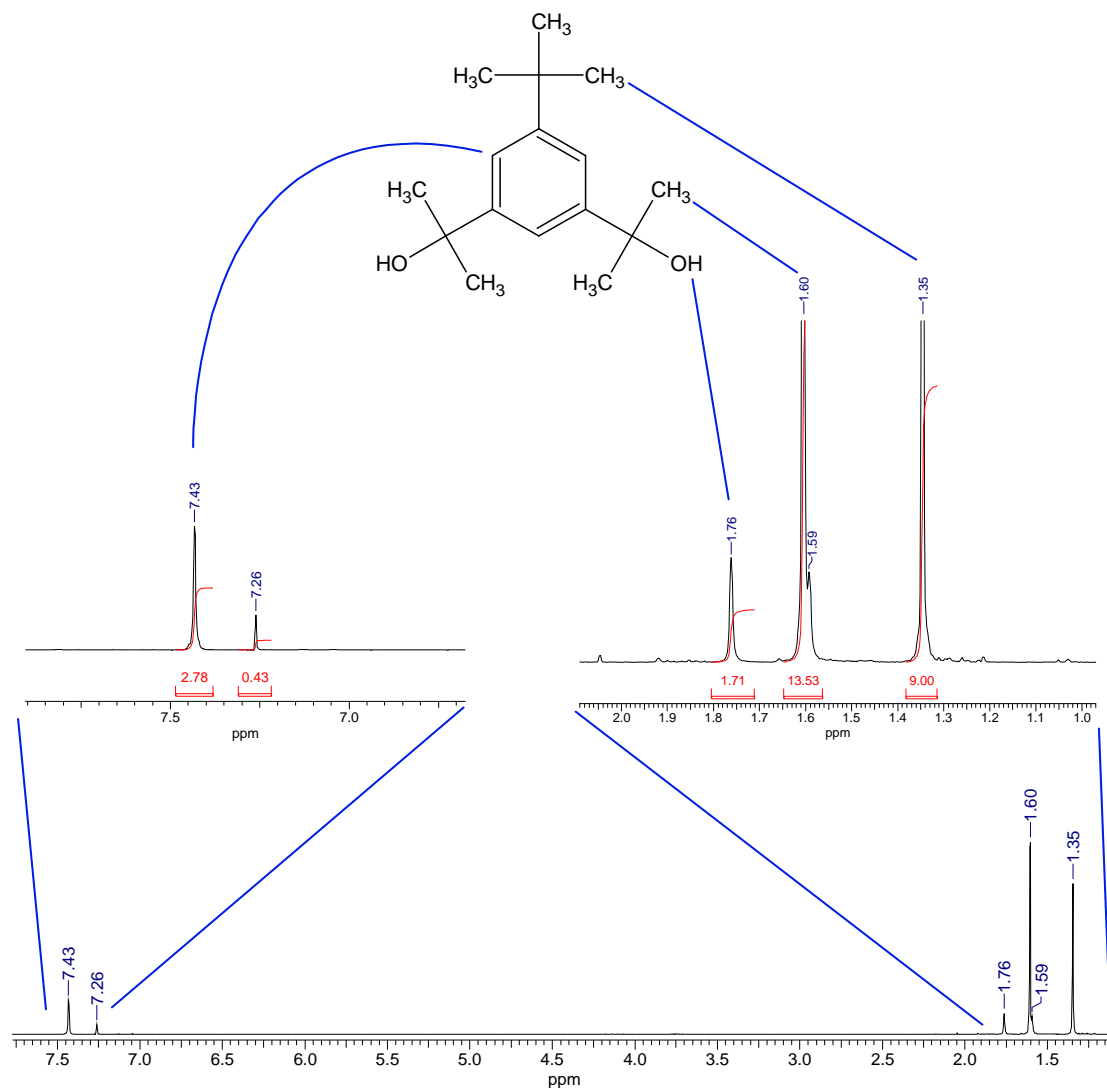
$\text{NH}_4\text{Cl} + 460 \text{ cm}^3$ jeges víz) öntöttem a reakcióelegyet, ügyelve arra, hogy az elegy hőmérsékletet 17°C alatt maradjon. A rövid állásidő után kivált fehér csapadékot leszűrtem és THF-al mostam.

- Termék tisztítása: Az anyalúgot másnapig lezárva szárítószeren vízmentesítettem, másnap szűrtem és rotációs vákuumbepárló segítségével szárazra pároltam. A terméket (t-butil-dikumil-hidroxiid/tBuDCOH) 660 cm^3 EtOAc alkalmazásával átkristályosítottam. A kivált fehér kristályokat leszűrtem, és 40°C -on vákuumszárítószekrényben tömegállandóságig szárítottam.

$m_{\text{tBuDCOH}} = 68,82 \text{ g}$

kitermelés: 68,9 %

A termék azonosítását és tisztaságát $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiával végeztem el (10. ábra).



10. ábra: A t-Bu-dikumil-hidroxiid $^1\text{H-NMR}$ spektruma

4.1.4. A t-butil-dikumil-klorid előállítása

Bemérések: 15 g tBuDCOH

65 cm³ DCM

7 g CaCl₂

10 cm³ HX

Eszközsükséglet:

- 1 db. 250 cm³-es háromnyakú gömblombik
- 1 db. csiszolatos gázbevezető cső
- 1 db. mágneses keverő, és keverőbaba
- 1 db. csiszolatos üvegszűrő

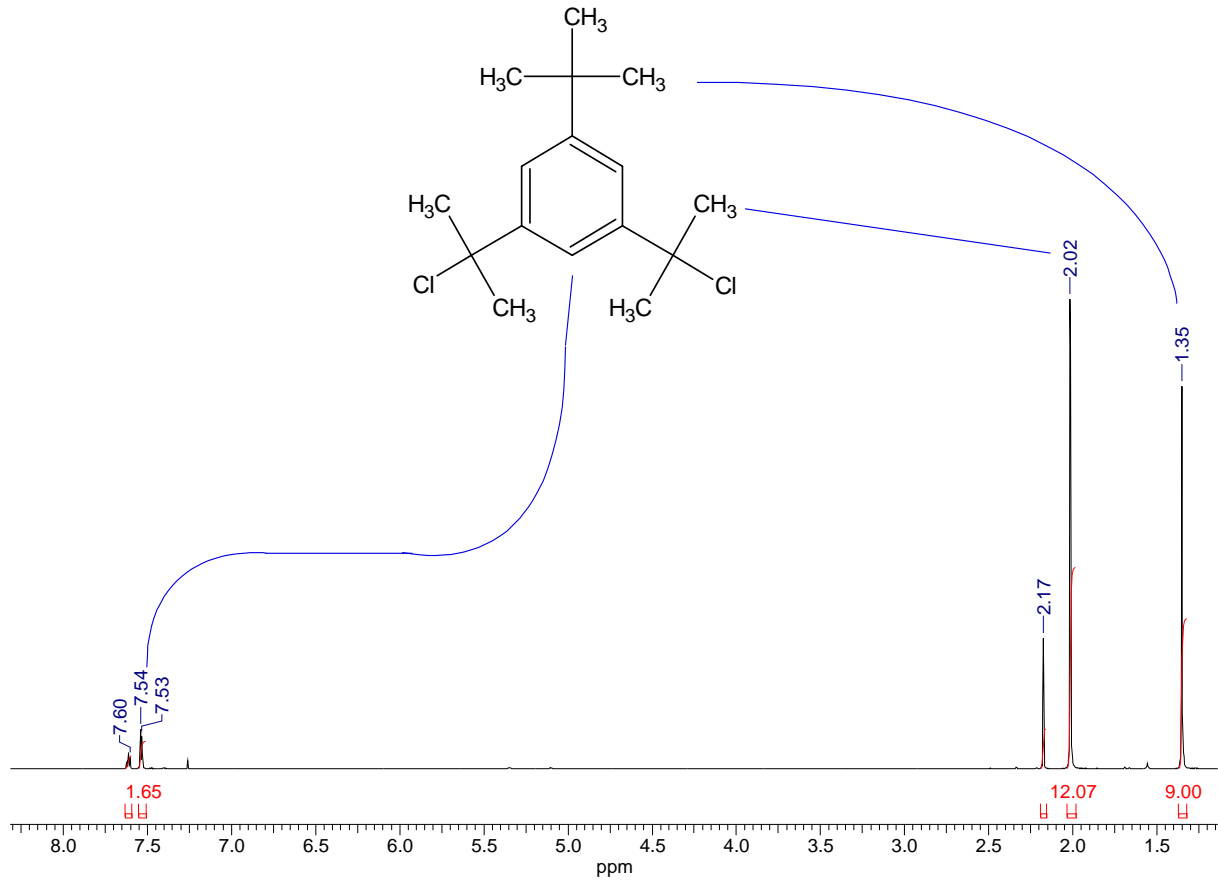
Kivitelezés:

- Szintézis: Bemértem a szükséges mennyiségű tBuDCOH-t és hozzámértem a számított mennyiségű DCM és a CaCl₂-t. A reakcióedényt N₂-vel inerté tettem a rendszert. Az N₂ bevezetésének leállítását után megkezdtem a kevertetést és HCl-gázt buborékoltattam át a reakcióelegyen. A gázbevezetést a reakcióelegy elsárgulásáig, kb. 5 percig folytattam. Ezt követően további 15 percig kevertetem az oldatot, majd az elreagálatlan HCl-gázt N₂ átbuborékoltásával (45 perc) távolítottam el a rendszerből. Az elegyről leszűrtem a CaCl₂-ot. Az anyalúgot rotációs vákuumbepárló segítségével szárazra pároltam. A termék fehér kristály formájában pillanatszerűen vált ki.
- Termék tisztítása: A kivált kristályokat hexánban feloldottam, melyet nagyon kis részletekben – Pasteur-pipettával – adagoltam a kristályokhoz. Az oldatot zárható mintatartóba öntöttem, melyet N₂-vel légtömörre tettem. A mintatartót egy másik zárható üvegedénybe tettem N₂ atmoszféra alatt. Az így lezárt mintát a hűtőbe helyeztem kristályosodni. A másnapra kivált kristályokat csiszolatos üvegszűrő segítségével N₂ atmoszférában szűrtem és szárítottam. A száraz kristályokat (t-butil-dikumil-klorid) a fent említett kettősfalú inert atmoszférájú edényzet segítségével tároltam.

$m_{\text{tBuDCCl}} = 9,56 \text{ g}$

termelés: 56,1 %

A termék azonosítását és tisztaságát $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiával végeztem el (**11. ábra**).



11. ábra: A terc-butil-dikumil-klorid $^1\text{H-NMR}$ spektruma

4.2. A polimerizációhoz felhasznált anyagok

A polimerizáció során a **2. táblázatban** összefoglalt anyagokat használtam föl.

2. táblázat: A polimerizációhoz felhasznált anyagok és tulajdonságaik

Anyagok	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	Op (°C)	Fp (°C)	Megjegyzés
Hx	86,18	0,659	-95	69	A reakció előtt tisztítás szükséges
DCM	84,93	1,325	-97	40	A reakció előtt tisztítás szükséges
MeOH	32,05	0,79	-98	65	-
TiCl ₄	189,71	1,726	-	-	-
TMEDA	116,21	0,770	-55	120	-
Sztirol	104,15	0,909	-31	145-146	A reakció előtt tisztítás szükséges
1-klór-1-fenil-etán	140,6	1,060	-	90 °C (33 Hgmm)	-
tBuDCCl	287,27	-	-	-	A bifunkciós iniciátor előállítása szükséges

Az 2. táblázatban használt rövidítések:

- Hx: n-hexán
- DCM: diklórmétán
- MeOH: metanol
- TMEDA: N,N,N',N'-terametil-etilén-diamin
- tBuDCCl: 5-*terc*-butil-dikumil-klorid

4.3. A polimerizációhoz felhasznált anyagok tisztítása

4.3.1. Az oldószerek tisztítása

Hexán tisztítása: A rendelkezésre álló n-hexánt olefinmentesíteni kell. Az olefinmentesítést H₂SO₄-el végeztem (100 cm³ Hx + 5 cm³ cc. H₂SO₄). Ezután bázisos alumínium-oxiddal töltött oszlopon engedtem át, majd CaH₂-t tartalmazó, inert nitrogén atmoszférájú desztillálóberendezésbe öntöttem. Ezt követően 1 óra refluxálás és kb. 25-50 cm³ előpárlat szedése után ledesztilláltam.

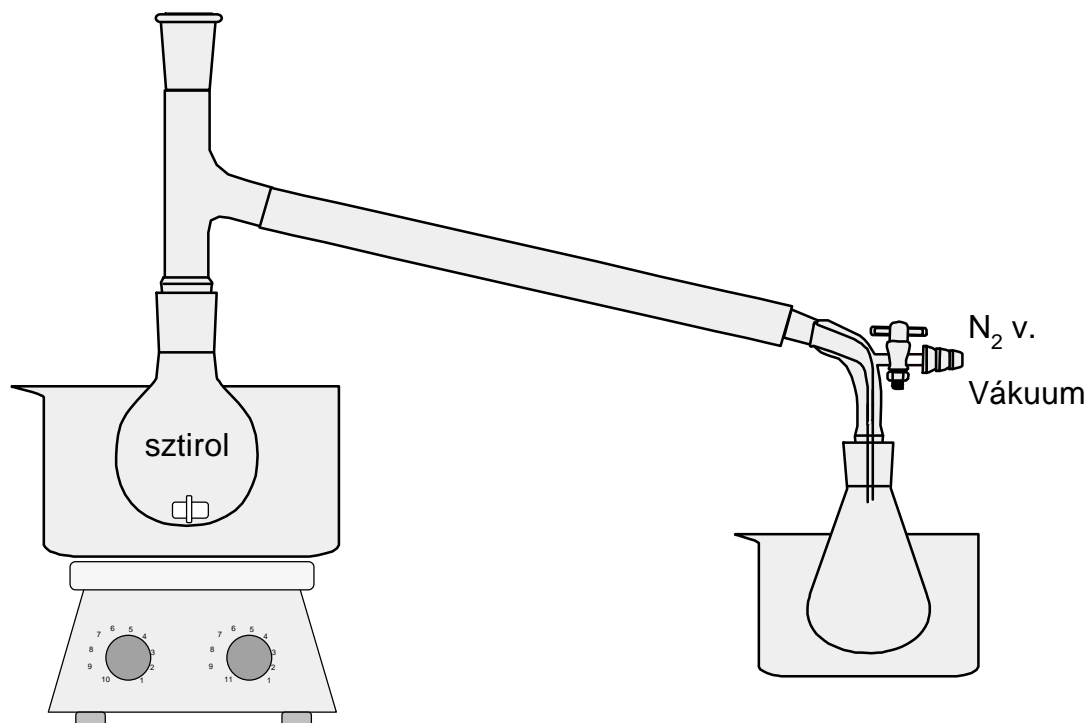
DCM tisztítása: CaH₂-t tartalmazó, inert nitrogén atmoszférájú desztillálóberendezésbe öntöttem, ezt követően 1 óra refluxálás és kb. 25-50 cm³ előpárlat szedése után ledesztilláltam.

4.3.2 Monomer tisztítása

A sztirolt vákuumdesztillációval tisztítottam. Az összeállított berendezést (12. ábra) N_2 -vel átöblítettem. Bemértem a számított mennyiségű sztirolt. A rendszer lezárása után N_2 -vel légtömörre tettem a berendezést. A sztirolt aceton-szárászjég elegyével kifagyasztottam. A N_2 -bevezetés leállítása után vákuumpumpát kapcsoltam a berendezéshez megfelelő védőcsapdák közbeiktatásával. A sztirol kifagyását követően az adólombik hűtését megszüntettem, hideg vízfürdőre helyeztem. A vákuum megnyitásával kis előpárlatot szedtem, mely az első védőcsapdában kondenzálódott. Ezt követően hűtőkeverékbe helyeztem a szedőlombikot, és a vákuumot rövid időközönként kis ideig nyitva tartva megkezdtem a főpárlat szedését. Szükségszerűen a vízfürdőt kis idő elteltével melegebbre cseréltem (max. $40^\circ C$), és a szárászjeget a hűtőkeverékekben pótoltam.

Eszközsükséglet:

- 1 db. 100 cm^3 -es desztilláló lombik
- 1 db. 50 cm^3 -es szedőlombik (monomerszedő)
- 1 db. desztilláló feltét
- 2 db. sorba kötött csapda (vákuumpumpa elé)
- 1 db. mágneses keverő, és keverőbaba
- 2 db. hűtőkeverék (aceton/szárászjég)
- 1 db. vákuumpumpa



12. ábra: A sztirol desztillációjához alkalmazott berendezés

4.3. Polimerizáció

A hiperelágazásos polisztirol karbokationos polimerizációval történő előállítását négy polimerizációs rendszer alkalmazása során vizsgáltam. A reakciók során alkalmazott beméréseket 1-klór-1-fenil-etán (PhEtCl) monofunkciós iniciátor esetén a **3. táblázatban**, míg az 5-terc-butil-dikumil-klorid (tBuDCCl) bifunkciós iniciátor esetén a **4. táblázatban** foglaltam össze.

3. táblázat: A PhEtCl monofunkciós iniciátorral végzett polimerizáció során alkalmazott bemérések

			A1			A2		
	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	N (mol)	m (g)	V (cm ³)	N (mol)	m (g)	V (cm ³)
1-klór-1-fenil-etán	140,6	1,060	0,001	0,1406	0,13	0,002	0,2812	0,27
TiCl ₄	189,71	1,726	0,016	3,0354	1,76	0,016	3,0354	1,76
TMEDA	116,21	0,770	0,001	0,1162	0,15	0,001	0,1162	0,15
Sztirol	104,15	0,909	0,020	2,0830	2,29	0,020	2,0830	2,29

Alkalmazott oldószer: DCM/Hx (40/60 V/V%) 100 cm³

4. táblázat: A tBuDCCl bifunkciós iniciátorral végzett polimerizáció során alkalmazott bemérések

			B1			B2		
	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	N (mol)	m (g)	V (cm ³)	N (mol)	m (g)	V (cm ³)
tBuDCCl	287,3	-	0,0005	0,1436	-	0,001	0,2873	-
TiCl ₄	189,71	1,726	0,016	3,0354	1,76	0,016	3,0354	1,76
TMEDA	116,21	0,770	0,001	0,1162	0,15	0,001	0,1162	0,15
Sztirol	104,15	0,909	0,020	2,0830	2,29	0,020	2,0830	2,29

Alkalmazott oldószer: DCM/Hx (40/60 V/V %) 100 cm³

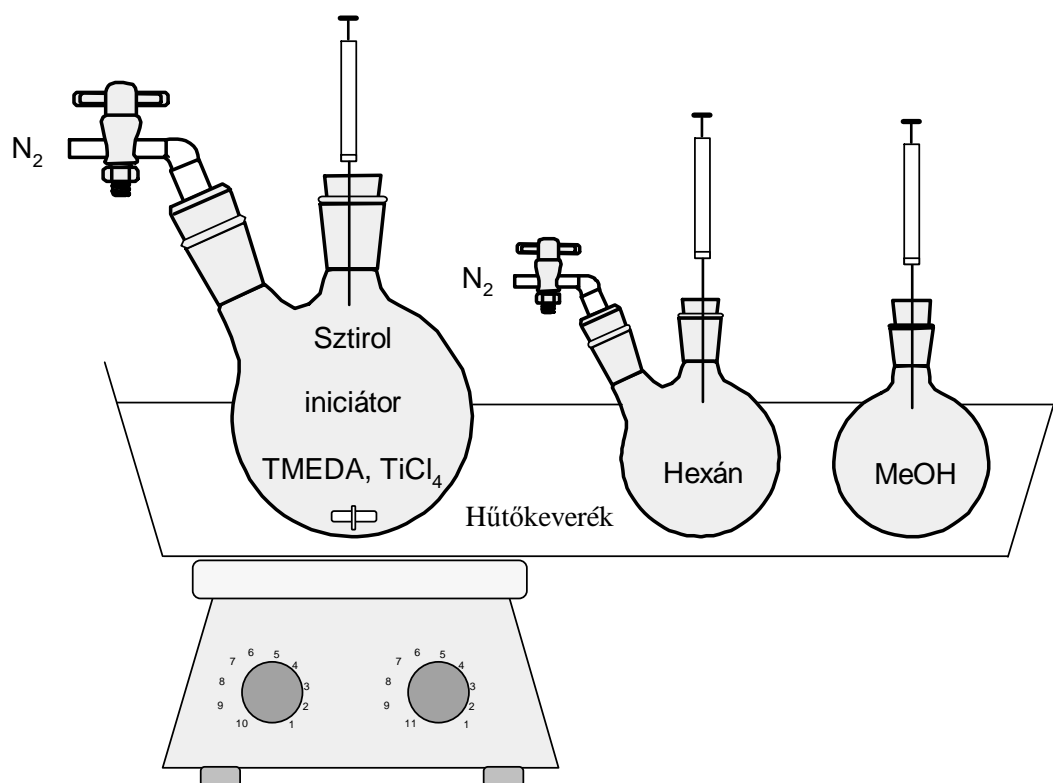
Polimerizációs eljárás:

Az alkalmazott eszközöket elmosogattam, és 120°C-os szárítószekrényben legalább 2 órán át szárítottam. Összeállítottam a polimerizációs berendezést (**13. ábra**) és N₂-vel átöblítettem. Bemértem a megfelelő mennyiségű oldószert és a számított mennyiségű

iniciátort. A reakcióelegyet aceton-szárazjég hűtőkeverékkel hűtöttem le. Elindítottam a kevertetést. Mikor az elegy hőmérséklete elérte a -20°C -ot, fecskendő segítségével hozzámértem a számított mennyiségű TMEDA-t. Fél óra elteltével, hozzáfecskendeztem az enyhén lehűtött, számított mennyiségű sztírolt, majd újabb 5 perc elteltével a reakcióedénybe fecskendeztem TiCl_4 katalizátort.

Eszközsükséglet:

- 1 db. 250 cm^3 -es kétnyakú gömblombik (reakcióedény)
- 1 db. 100 cm^3 -es kétnyakú gömblombik (a mintavevő fecskendő hexános öblítéséhez)
- 1 db. 20 ml-es fecskendő (mintavétel)
- 1 db. 10 ml-es fecskendő (sztírol beadagolásához)
- 1 db. 1 ml-es fecskendő (TMEDA beadagolásához)
- 2 db. 2 ml-es fecskendő (katalizátor és az iniciátor beadagolásához)
- 1 db. hűtőedény, aceton/szárazjég hűtőkeverékkel
- 1 db. mágneses keverő és keverőbaba



13. ábra: A sztírol polimerizációjához alkalmazott berendezés

4.4. Mintavétel, a termékek kinyerése és tisztítása

A lejátszódó reakciót meghatározott időközönként történő mintavétellel követtem. A mintavétel a katalizátor beadagolásától számított 5, 10, 30, 60, 120, 180 perc elteltével történt. A lehűtött hexánnal kiöblített fecskendővel kivett mintákat keverés közben 2 ml MeOH-hoz adtam, ezzel megállítottam a polimerizációs reakciót. Elszíntelenedés után a kvencselt mintához 100 cm³ MeOH-t adtam, melynek hatására a keletkezett polimer kicsapódott. A kicsapódott polisztirolt ismert tömegű szűrőpapíron szűrtem, kevés MeOH-al mostam. A leszűrt mintákat vákuum exsikkátorban tömegállandóságig – 1 napig – szárítottam. Ezután a minták tömegét visszamértem.

4.5. A polimerek analízise

4.5.1. Gélpermeációs kromatográfia

A gélpermeációs kromatográfia (GPC) a makromolekuláris anyagok jellemzésére kidolgozott módszer, mely alkalmas a makromolekulák – és így polimerek – elválasztására és azok molekulatömegének meghatározására. Ez a módszer napjainkban nagyon elterjedt, mivel ezen a területen a leggyorsabb és a legpraktikusabb eljárás.

A mérés elve, hogy a polimer molekulák olyan porózus és a vizsgált anyaggal szemben affinitással nem rendelkező tölteten áthaladva olyan elúciós térfogatnál jelennek meg az oszlop végén, mely térfogat összefüggésben áll hidrodinamikai térfogatukkal. A minták molekulái tehát az oszlopról méretük szerint eluálódnak, mégpedig úgy, hogy a legnagyobb molekulatömegű molekula halad át a leggyorsabban az oszlopon. Az oszlopon áthaladva a makromolekulák egy olyan detektoron haladnak át, melyek minden specieszre koncentrációval arányos jelet adnak. A leggyakrabban differenciál refraktométert (RI), illetve UV abszorpciós detektort vagy differenciál viszkozimétert alkalmaznak.

Az oszlopban töltetként általában valamilyen térhálós polisztirol gélt alkalmaznak. Eluensként a leggyakrabban használt oldószer a tetrahidrofurán (THF), melynek kedvező oldattulajdonságai (kis törésmutató és kis viszkozitás) teszik lehetővé a gyors

kromatografálást, valamint a differenciál refraktométer valamint UV abszorpciós detektor alkalmazását.

A GPC módszer kalibráción alapszik. Mivel a mérés során nem abszolút molekulatömeg eredményeket ad, ezért az oszloprendszer kalibrációját több ismert molekulatömegű és szűk molekulatömeg-eloszlású mintára el kell végezni. A mi esetünkben az oszlop kalibrációja 22 különböző szűk molekulatömeg-eloszlású polisztirol standard segítségével történt. A kvantitatív molekulatömeg meghatározásához csatolt abszolút módszerre van szükség. Ilyen abszolút módszer például az ozmometria, a fényszóródásmérés, illetve az ultracentrifugálás.

Az általam előállított minták elemzése során Waters 717plus automata injektorral és Waters 515 HPLC szivattyúval ellátott készüléket használtunk, Viscotek refraktív index és oldatviszkozitás mérő detektorral. A mérés szobahőmérsékleten történt, eluensként frissen desztillált THF-t használtunk, melynek áramlási sebessége 1ml/perc volt.

4.5.2. Mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR)

Az ^1H -NMR méréseket a minták láncvégeinek analízise céljából végeztem.

Alkalmazott készülék: Varian VXR 200

Alkalmazott paraméterek:

- Oldószer: CDCl_3
- Mérés hőmérséklete: szobahőmérséklet

5. Eredmények és értékelésük

Mint azt a korábbi fejezetekben leírtam, a hiperelágazásos polimerek szintézisére egy nemrég kifejlesztett eljárást, a polimerek önojtásos reakcióját hajtottam végre, mellyel hiperelágazásos polisztirolt állítottam elő sztírol kváziélő karbokationos polimerizációjával. A 6. ábrán bemutatott kváziélő egyensúly a monomer elfogyása után is fennáll, és a karbokation végződésű polisztirol képes más polisztirol molekulák fenil csoportjával Friedel-Crafts alkilezés útján reagálni. Ez a reakció elágazott makromolekula képződését eredményezi.

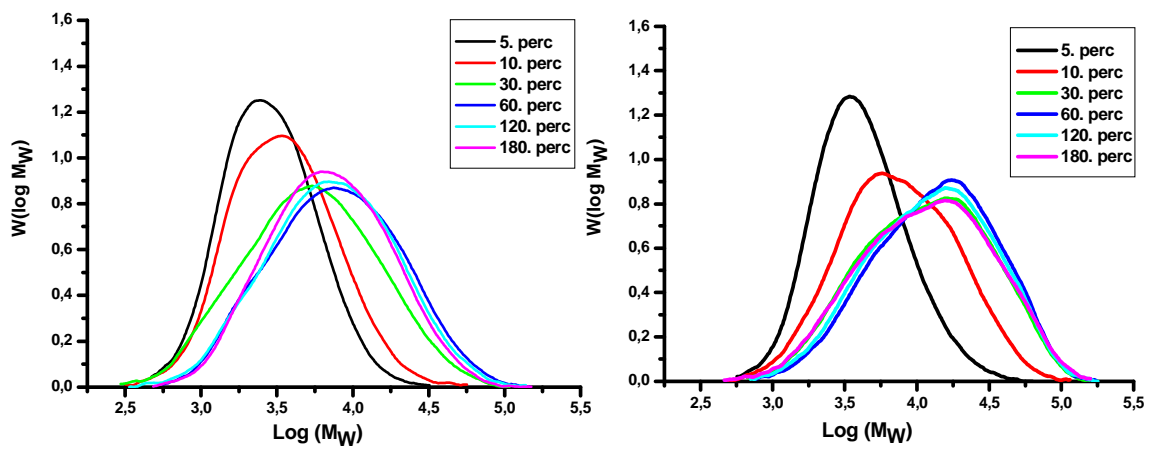
A kísérleti részben (4. fejezet) leírtaknak megfelelően a sztírol karbokationos polimerizációját, monofunkciós 1-klór-1-fenil-etán (PhEtCl) és bifunkciós terc-butil-dikumul-klorid (tBuDCCl) iniciátorral TiCl_4 katalizátor jelenlétében diklór-metán/hexán (40:60 V/V%) oldószerkeletben -78°C hőmérsékleten, N_2 inert atmoszférában hajtottam végre. Mindkét iniciátorral két polimerizációt végeztem, melyekben a monomer-iniciátor arányt változtattam. Ennek megfelelően az iniciátor/monomer arány a monofunkciós iniciátor esetén 1:20 (A1-es jelű polimerizáció) illetve 2:20 (A2-es jelű polimerizáció), a bifunkciós iniciátor alkalmazása során 0,5:20 (B1-es jelű polimerizáció) valamint 1:20 (B2-es jelű polimerizáció). Meghatározott időközönként (5, 10, 30, 60, 120 és 180 perc) mintát vettem és gélpermeációs kromatográfiával (GPC) illetve $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiával analizáltam az így kapott polisztirol mintákat. A monomer konverziót gravimetriásan határoztam meg, melyekből megállapítható, hogy az A1-es polimerizáció során már a reakció 10. percében, míg az A2-es, B1-es és B2-es polimerizáció során már a reakció 5. percében 100%-os kitermeléssel képződött polisztirol.

A GPC eredményeiből számolt molekulatömeg-eloszlás görbék a **14. ábrán** láthatóak. A GPC analízis során mért és számolt eredmények és a monomer konverzió értékek táblázatos összefoglalása az **5. táblázatban** vannak feltüntetve olvashatók.

A GPC analízis eredményei alapján kijelenthető, hogy a reakcióidő előrehaladtával egyre nagyobb molekulatömegű polimerek keletkeznek, ugyanis megfigyelhető a molekulatömeg-eloszlás görbék időbeni változásán, hogy a nagyobb reakcióidőhöz tartozó csúcsok a molekulatömeg-eloszlás grafikonon jobbra, a nagyobb molekulatömegek irányába tolódnak el. Mivel a 10. perc után már egyik polimerizációban sincs jelen monomer, ez egyértelműen arra utal, hogy elsőként végbemegy a láncnövekedés és túlnyomórészt ezt követően következik be a polimer láncok összekapcsolódása, amely elágazó szerkezetet eredményez. Megfigyelhető továbbá, hogy egyre nagyobb reakcióidőnél vett minták molekulatömeg-eloszlás görbéje egyre jobban kiszélesedik. Ez a jelenség is egyértelműen utal

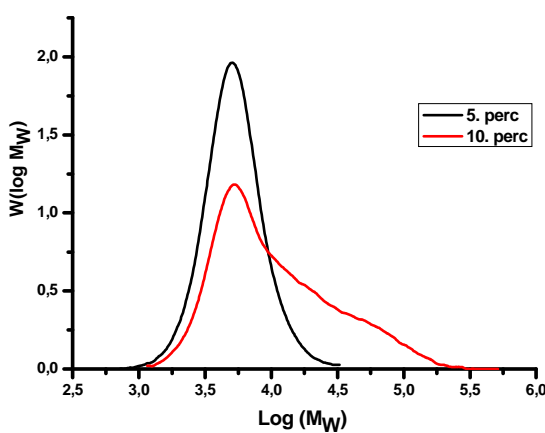
az elágazások kialakulására. A B1-es polimerizáció során 10 perc reakcióidő után, míg a B2-es polimerizáció során 5 perc reakcióidő után vett minták nem oldódtak a GPC analízis során az alkalmazott oldószerben (THF). Ez arra enged következtetni, hogy az említett reakcióidők után a polimerizáció során gélképződés, azaz igen nagy molekulatömegű térhálós polimer kialakulása játszódott le. Ezt támasztják alá a B1-es és a B2-es polimerizáció oldható mintáinak az eredményei, melyeket a 4/c és a 4/b táblázatban foglaltam össze. Látható, hogy az oldható minták M_n és M_w értékei nagyon nagy mértékben meghaladják a teoretikus értéket.

14. ábra: A polisztirol minták molekulatömeg-eloszlás görbéi:

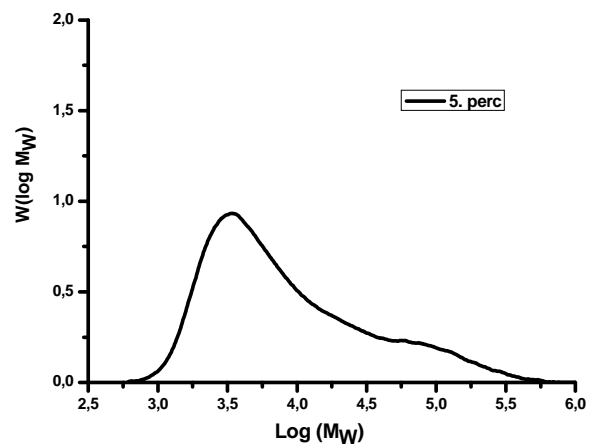


14/a ábra: Az A1-es polimerizáció során vett minták molekulatömeg-eloszlás görbéi

14/b ábra: Az A2-es polimerizáció során vett minták molekulatömeg-eloszlás görbéi



14/c ábra: A B1-es polimerizáció során vett minták molekulatömeg-eloszlás görbéi



14/d ábra: A B2-es polimerizáció során vett minta molekulatömeg-eloszlás görbéje

5. táblázat: A polisztirol minták GPC eredményeinek és a számolt monomerkonverzió értékek táblázatos összefoglalása

5/a táblázat: Az A1-es polimerizációval kapott polisztirol minták GPC eredményei

Minta száma	Mintavétel ideje	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n	α	λ	C%
A1/1	5	3190	5400	1,69	0,39	5,14	82
A1/2	10	4940	11100	2,25	0,38	8,10	100
A1/3	30	6930	18300	2,64	0,39	15,00	100
A1/4	60	8300	20400	2,46	0,39	13,56	100
A1/5	120	7690	19500	2,54	0,36	9,47	100
A1/6	180	6740	19000	2,82	0,39	12,52	100

5/b táblázat: Az A2-es polimerizációval kapott polisztirol minták GPC eredményei

Minta száma	Mintavétel ideje	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n	α	λ	C%
A2/1	5	2250	3650	1,62	0,33	14,60	100
A2/2	10	2580	4850	1,88	0,31	20,18	100
A2/3	30	3200	8590	2,68	0,27	10,72	100
A2/4	60	4860	12200	2,51	0,35	44,04	100
A2/5	120	4570	11300	2,47	0,36	17,90	100
A2/6	180	4690	10500	2,24	0,38	11,51	100

5/c táblázat: A B1-es polimerizációval kapott polisztirol minták GPC eredményei

Minta száma	Mintavétel ideje	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n	α	λ	C%
B1/1	5	4540	5940	1,31	0,35	5,49	100
B1/2	10	6890	19300	2,80	0,47	7,76	100
B1/3	30	Gélképződés					
B1/4	60	Gélképződés					
B1/5	120	Gélképződés					
B1/6	180	Gélképződés					

5/d táblázat: A B2-es polimerizációval kapott polisztirol minták GPC eredményei

Minta száma	Mintavétel ideje	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n	α	λ	C%
B2/1	5	4600	24900	5,41	0,43	21,40	100
B2/2	10	Gélképződés					
B2/3	30	Gélképződés					
B2/4	60	Gélképződés					
B2/5	120	Gélképződés					
B2/6	180	Gélképződés					

α – Mark-Houwink kitevő

λ – 1000 monomeregységre jutó elágazások száma

C% - monomer konverzió

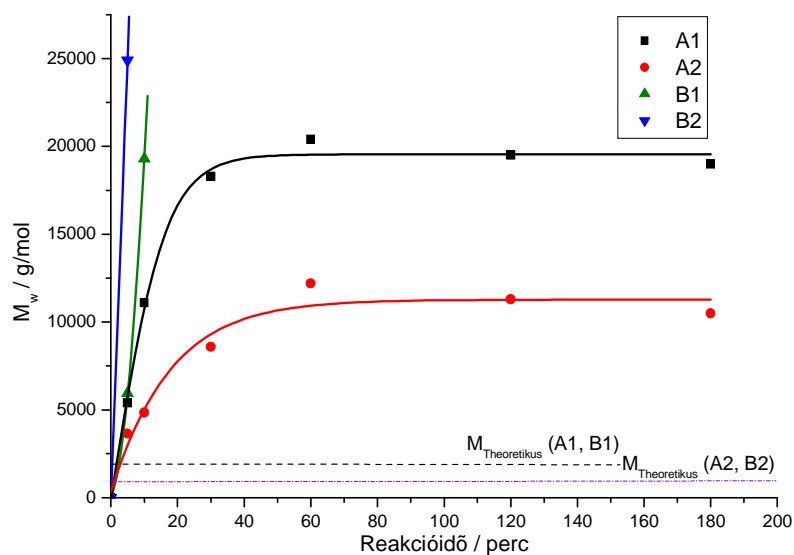
Az elemzést és a kiértékelést univerzális kalibráció görbe (mely féllogaritmikus összefüggés a molekulatömeg és az elúciós térfogat között, illetve a molekula hidrodinamikai térfogata és az elúciós térfogat között) alkalmazásával végeztem. Ezért közvetlenül alkalmazható a Mark-Houwink egyenlet (**1. egyenlet**), mely a makromolekula tömege és határviszkozitása közti összefüggést definiálja egy K koefficiens és egy α exponens segítségével.

$$[\eta] = K * M^\alpha \quad (1)$$

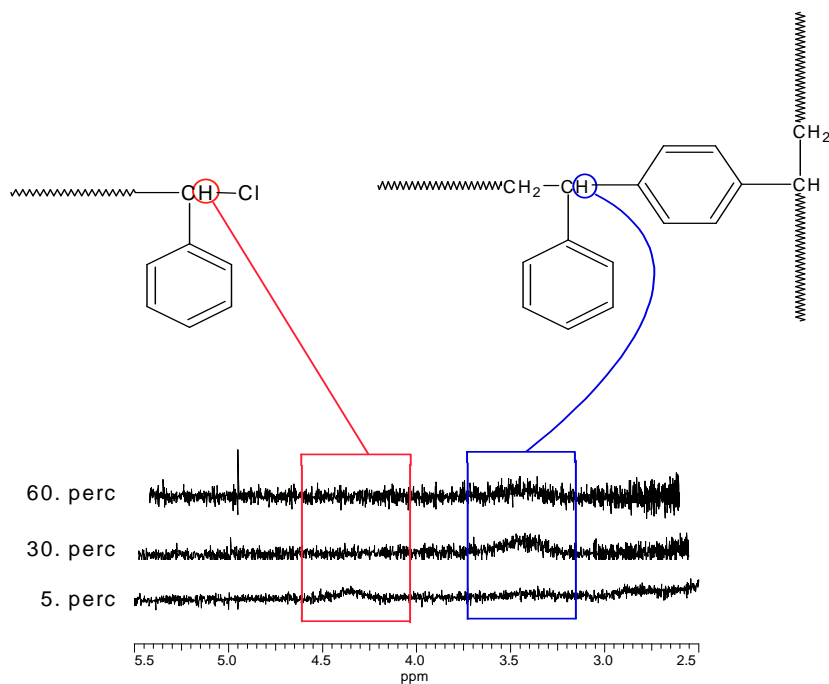
Az α értéke közvetlen információt ad az adott minta szerkezetéről. Kísérletileg megállapított, hogy a lineáris polisztirol α értéke 0,717 [23]. Az ennél kisebb α értékekkel rendelkező polisztirol elágazásokat tartalmaz. Gyakorlatilag az elágazó szerkezet 0,5 alatti α értékek esetén egyértelműen bizonyítottan tekinthető. Ez a kritérium az összes általam készített polisztirol minták esetén teljesül már a reakció 5. percében vett minták esetén is. Ez az eredmény utal az elágazó szerkezet kialakulására. A mért α értéket fenntartásokkal kell kezelni a meghatározás módjából származó pontatlanság miatt. Ezért az elágazások számára vonatkozóan ez információt nem tartalmaz, ennek megfelelően a mért α értékek értékelhető tendenciát nem mutatnak. A **4. táblázat**ban olvasható λ -értékek, az 1000 monomeregységre eső elágazások számszerű értékét mutatják. A λ -értékeknél is tapasztalható a relatív nagy pontatlanság. Gyakorlati jelentősége, hogy megerősíti az α értékek esetén tapasztaltakat, valamint azt a tényt, hogy már a reakció első 5 percében is képződnek elágazások.

A lejátszódó folyamatokat nagyon jól szemlélteti a polisztirol minták tömeg szerinti molekulatömegének változása az idő függvényében (**15. ábra**). Elsőként ki kell emelnem, hogy mind a négy polimerizáció első mintája meghaladja az elméletileg tervezett molekulatömeget, mely a monomerkonverzió adatok ismeretében valószínűsíti az elágazásos szerkezet kialakulását. Megfigyelhető, hogy a PhEtCl monofunkciós iniciátor alkalmazásával előállított minták tömeg szerinti átlag molekulatömege a reakcióidő növekedésével telítési görbe szerint változik. A reakció korai szakaszában az M_w közel lineárisan nő, majd ezt követően az összekapcsolódásra képes klórvégű láncvégek fogyásának következtében telítésbe megy át. Látható, hogy a monofunkciós iniciátor koncentrációjának növelésével kisebb molekulatömegű polimereket kapunk. A telítési görbék platomagasságának aránya közel megegyezik a teoretikus molekulatömegek arányával. A tBuDCCI bifunkciós iniciátor alkalmazásával előállított és be nem gélesedett polisztirol minták tömeg szerinti átlag molekulatömegének időfüggése a kevés mérhető minta miatt kevésbé értékelhető, bár

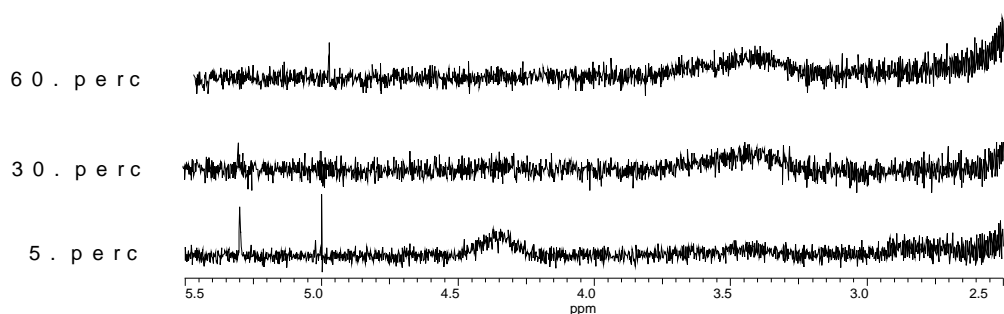
megfigyelhető, hogy az M_w már nagyon rövid reakcióidő után meghaladja a monofunkciós iniciátorral előállított minták maximális M_w értékeit. Továbbá látható, hogy a bifunkciós iniciátor koncentrációjának növelésével már a reakció 5 percében nagyobb molekulatömegű polimer képződik, mint a kisebb bifunkciós iniciátor koncentráció alkalmazása során, 10 perces reakcióidő elteltével.



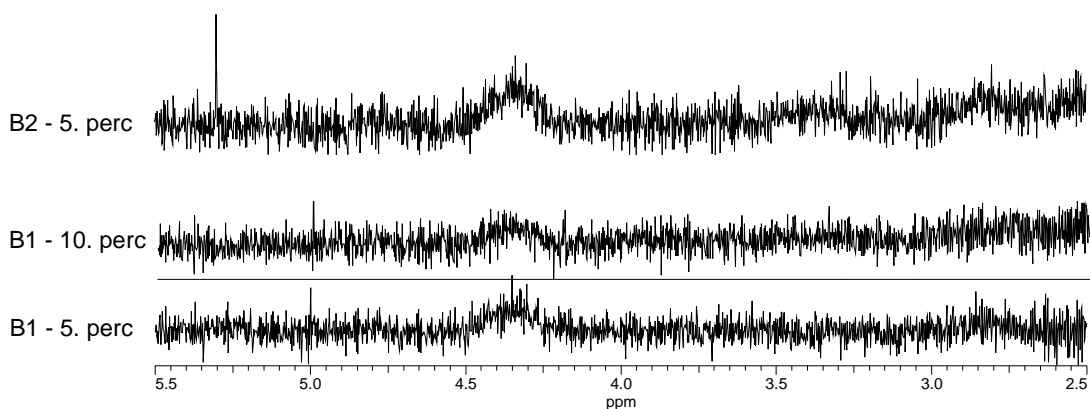
15. ábra: A polisztirol minták tömeg szerinti molekulatömegének változása a reakcióidő függvényében



16. ábra: A polisztirol ^1H -NMR spektruma az A1-es polimerizációs reakcióban különböző reakcióidőknél



17. ábra: Az A2-es polimerizáció során különböző reakcióidőknél vett minták ^1H -NMR spektrumai

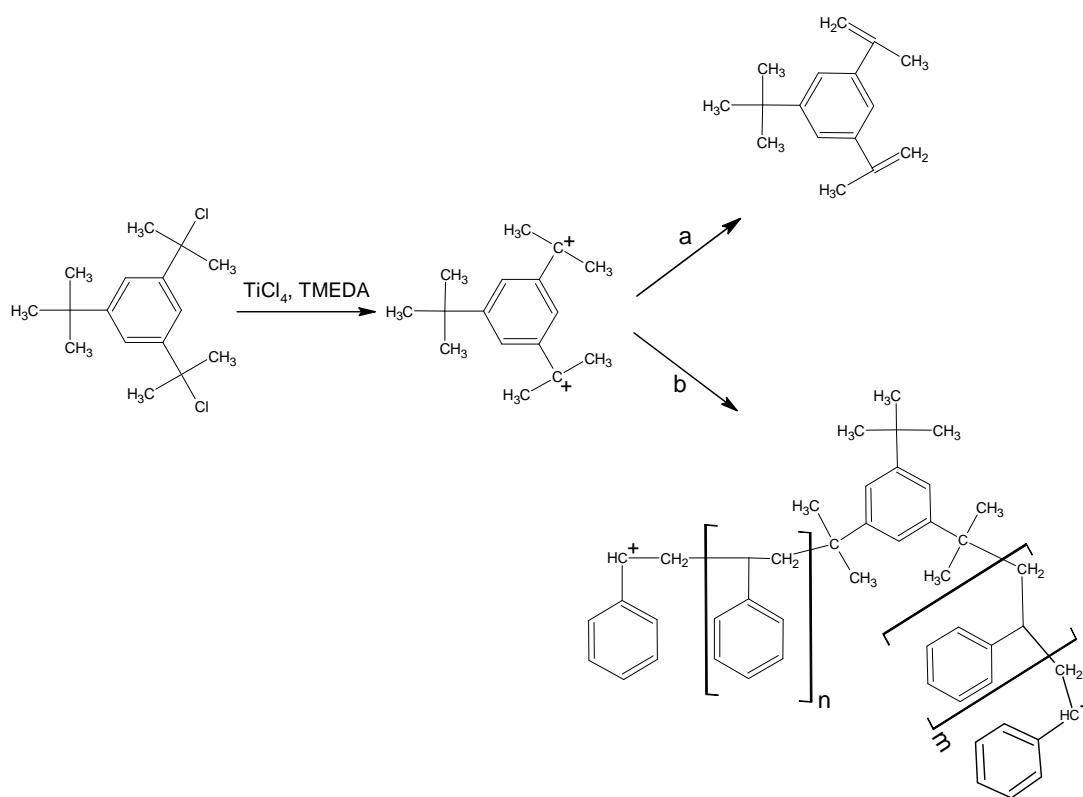


18. ábra: A B1-es és a B2-es polimerizáció során kapott polisztirol minták a ^1H -NMR spektrumai

^1H -NMR spektrumok a monofunkciós iniciátorral végrehajtott polimerizáció esetén az 5. a 30. és a 60 percben vett mintáról készültek (**16. és 17. ábra**). A három spektrum közti különbségek alátámasztják a GPC analízis eredményeit, és igazolják a szerkezetben kialakuló hiperelágazásokat. Az 5. percben vett mintáról készült ^1H -NMR spektrumon a 4,2-4,5 ppm közötti tartományban láthatóak azok a kis intenzitású jelek, melyeket a polimer lánc végén a klóratomhoz kapcsolódó szénen lévő hidrogénatom kémiai eltolódása eredményez. Ezzel szemben a 30. és a 60. percben vett minta ^1H -NMR spektrumán ezek a jelek már egyáltalán nem láthatók, a 3,3-3,6 ppm közötti intervallumban megjelenő jelek pedig a láncok összekapcsolódásakor keletkező metilidén (-CH-) csoport szénatomjához kapcsolódó

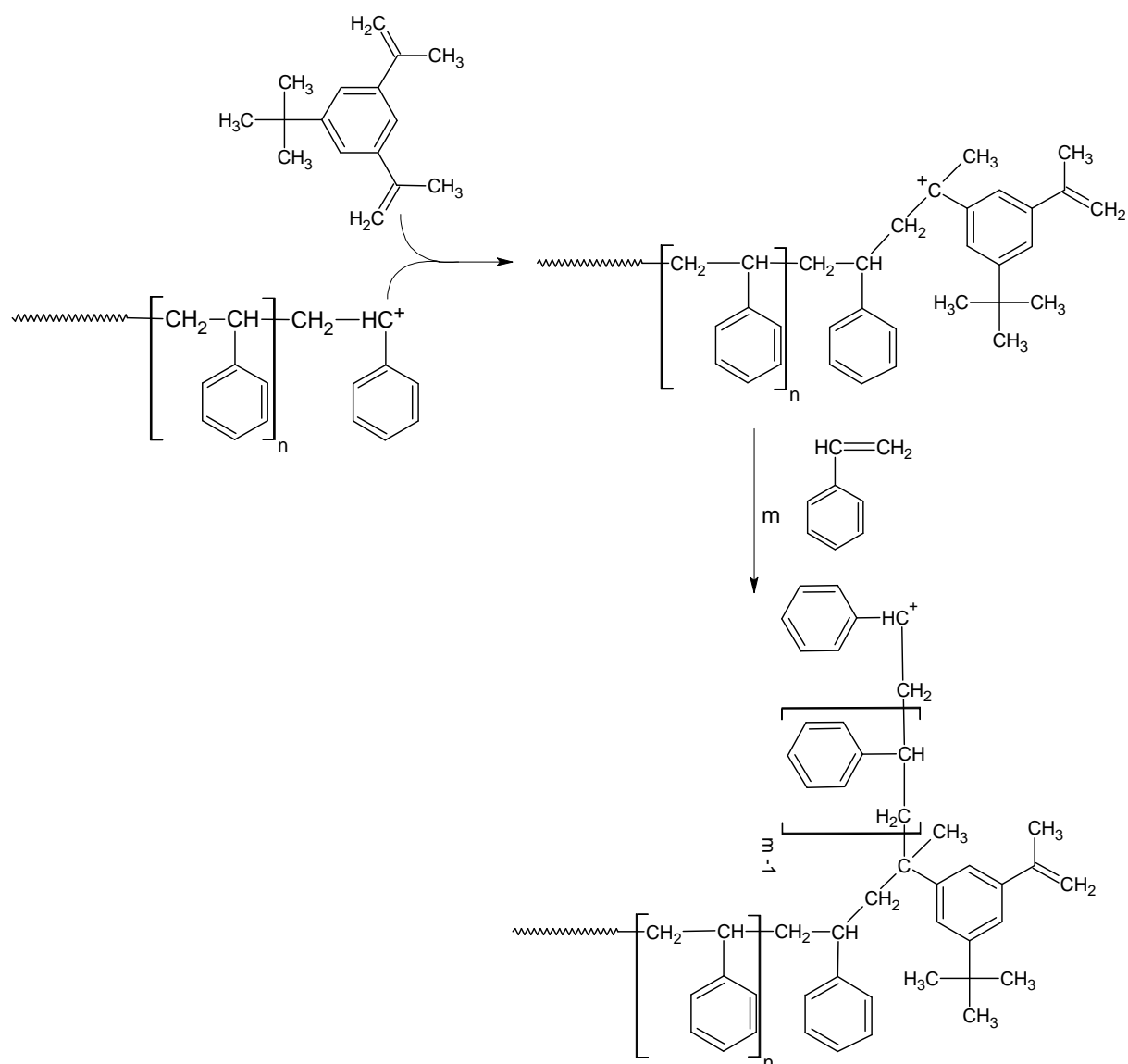
hidrogénatom jelenlétére utalnak. Ez közvetlen szerkezeti bizonyítékot szolgáltat a polimer láncok összekapcsolódására.

A bifunkciós iniciátorral végrehajtott polimerizáció esetén az $^1\text{H-NMR}$ spektrumok az oldható, be nem gélesedett mintáról, azaz a B1-es polimerizáció 5. és 10. percen vett mintájáról, a B2-es polimerizáció 5. percen vett mintájáról készültek (**18. ábra**). Mindhárom spektrumon csak a 3,3-3,6 ppm közötti intervallumban megjelenő jelek figyelhetők meg. A spektrumok nem utalnak az összekapcsolódáskor keletkező metilidén (-CH-) csoport jelenlétére. A metilidén csoport hiánya és a nagyobb reakcióidőnél bekövetkező gélképződés egyértelműen arra utal, hogy az tBuDCCl bifunkciós iniciátorból kialakuló karbokation stabilitása a karbokationhoz kapcsolódó metilcsoportok következtében annyira megnő, hogy a sztírolra történő addíció mellett nem kívánt mellékreakcióként proton elimináció is bekövetkezhet, mely során 5-tercier-butil-1,3-diizopropenil-benzol keletkezik. Az 5-tercier-butil-1,3-diizopropenil-benzol térhálósító komponensként játszik szerepet a sztírol polimerizációja során. Ezt – az irodalomban tudomásunk szerint eddig le nem írt eredményt – figyelembe véve arra következtethetünk, hogy kevésbé stabil, azaz reaktívabb karbokationt eredményező bifunkciós iniciátor lenne alkalmas az általunk kívánt hiperelágazásos polisztirol szintézisére. Ilyen iniciátor lehet például az 1,4-di(1-klór-1-etil)benzol.



19. ábra: A karbokation képződése terc-butil-dikumil klorid iniciátor alkalmazása esetén és a karbokation lehetséges reakciói a polimerizációs reakció során

A tBuDCCI bifunkciós iniciátor karbokationos polimerizáció során lejátszódó reakcióit a **19. ábra** szemlélteti. Az ábrán a képződő karbokation ellenionját nem tüntettem fel. A térhálós szerkezet kialakulásának mechanizmusa, vagyis az 5-tercier-butil-1,3-diizopropenil-benzol kettőskötése és a polimer lánc közti reakció illetve azt ezt követő polimerizáció a **20. ábrán** látható. A beépült 5-tercier-butil-1,3-diizopropenil-benzol térhálósító molekula két kettőskötése párhuzamosan reagál az ismertetett mechanizmus szerint a rendszerben maradt szabad monomerrel vagy azok elfogyása után más aktív láncvégekkel.



20. ábra: A polisztirol térhálós szerkezetének kialakulása a láncvégi karbokation és az 5-tercier-butil-1,3-diizopropenil-benzol reakciójával

6. Összefoglalás

Napjainkban a polimer kémiai kutatások egyik fontos irányvonalát képezik a hiperelágazásos polimerek. Ez annak köszönhető, hogy kedvező tulajdonságaik mellett előállításuk egyszerűen megvalósítható. Munkám során az iniciátor funkcionalitásának és koncentrációjának a hatását vizsgáltam a kváziélő karbokationos polimerizációval előállított polisztirol önojtásos reakciójára. Korábbi kutatásaim igazolták, hogy monofunkciós iniciátort alkalmazva a sztírol karbokationos polimerizációja során többszörös elágazást kialakító Friedel-Crafts alkilezési reakció játszódik le. Jelen munkám célja az volt, hogy sztírol karbokationos polimerizációjában különböző koncentrációjú mono- és bifunkciós iniciátor alkalmazása révén a polimerizációs reakció meghatározott időközönként vett minták megfelelő elemzésével átfogó képet kapjak a hiperelágazásos polisztirol képződése során lejátszódó reakciókról és a keletkező polimer tulajdonságairól. Az előállított minták gélpermeációs kromatográfiás és $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiai analízisével követtem a lejátszódó reakciókat.

A monofunkciós 1-klór-1-fenil-etán iniciátor koncentrációjának megnövelése a képződő hiperelágazásos polimer maximális átlag molekulatömegének arányos csökkenését eredményezte. Ez arra utal, hogy az elágazás és a mellékreakciók (back-biting és láncvégi indanil gyűrű képződés) sebességének aránya nem függ az iniciátor koncentrációjától.

A tercier-butil-dikumil-klorid bifunkciós iniciátort erre a reakcióra tudomásunk szerint még senki sem vizsgálta. Meglepő módon azt találtuk, hogy ezzel az iniciátorral már rövid reakcióidőnél gélképződés tapasztalható. Ezt az ebből az iniciátorból a polimerizáció iniciálásával egyidejűleg képződő 5-tercier-butil-1,3-izopropenil-benzol nagyfokú térhálósító hatásának tulajdonítjuk. Ennek alapján olyan bifunkciós iniciátor alkalmazását tartjuk célszerűnek a jövőben, amely esetén az iniciálás mechanizmusa alapján elkerülhető ez a térhálósító reakció.

7. Irodalomjegyzék

- [1] Flory, P.J.: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1953)
- [2] Tomalia, D.A., Baker, H., Dewald, J., Hall, M., Kallos, G., Martin, J.R., Ryder J., Smith, P.: *Polym. J.*, 17, 117 (1985)
- [3] Newkome, G.R., Yao, Z., Baker, G.R., Gupta, V.K.: *J. Org. Chem.*, 50, 2003 (1985)
- [4] Kim, Y.H., Webster, O.W.: *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 4592 (1990)
- [5] Kim, Y.H., Webster, O.W.: *Macromolecules*, 25, 5561 (1992)
- [6] Kim, Y.H., Beckerbauer, R.: *Macromolecules*, 27, 1968 (1994)
- [7] Grubbs, R.H., Gorodetskaya, I.A., Choi, T.: *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 12672 (2007)
- [8] Flory, P.J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 466 (1937)
- [9] Flory, P.J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 3334 (1939)
- [10] Stockmayer, W.H.: *J. Chem. Phys.*, 11, 45 (1943)
- [11] Stockmayer, W.H.: *J. Chem. Phys.*, 12, 125 (1944)
- [12] Stockmayer, W.H.: *J. Chem. Phys.*, 18, 58 (1950)
- [13] Voit, B.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 38, 2505 (2000)
- [14] Fréchet, J.M.J., Henmi, M., Gitsov, L., Aoshima, S., Leduc, M.R., Grubbs, R.B.: *Science*, 269, 1080 (1995)
- [15] Erdődi, G., Iván, B.: *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 84, 378 (2001)
- [16] Gauthier, M., Möller, M.: *Macromolecules*, 24, 4548 (1991)
- [17] Gauthier, M., Li, J.: *Macromolecules*, 34, 8918 (2001)
- [18] Iván, B., Erdődi, G., Kali, G., Holló-Szabó, Gy., Zsebi, Z., Szesztay, M.: *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 91, 197 (2004)
- [19] Gaynor, S.G., Edelman, S., Matyjaszewski, K.: *Macromolecules*, 29, 1079 (1996)
- [20] Qiang, R., Fanghong, G., Chunlin, L., Guangqun, Z., Bibiao, J., Chao, L., Yunhui, C.: *Eur. Polym. J.*, 42, 2573 (2006)
- [21] Kasza, Gy., Groh, W.P., Szesztay, M., Iván, B.: *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 97, 567 (2007)
- [22] Kennedy, J.P., Iván, B.: *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*, Hanser Publishing, München, New York (1992)
- [23] Brandrup, J., Immergut, E.H.: *Polymer Handbook*, Wiley-Interscience Publication, New York, London, Sydney, Toronto, IV-18 (1975)