

——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

NÉMETH BRIGITTA

# **Hiperelágazásos polisztirol előállítása szobahőmérsékleten karbokationos polimerizációval**

Témavezető: Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár

ELTE TTK Kémiai Intézet,  
Szerves Kémiai Tanszék  
és MTA KKI AKI Polimer Kémiai és  
Anyagtudományi Osztály



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———  
——— Természettudományi Kar ———  
—— Budapest, 2009 ——

## **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 Környezatkémiai Intézet (MTA KK AKI) Polimer Kémiai és Anyagtudományi Osztályán diákköri kutatási lehetőséget biztosított számomra, és munkámat irányította, figyelemmel kísérte és támogatta.

Köszönetet szeretnék mondani az MTA KK AKI Polimer Kémiai és Anyagtudományi Osztály dolgozóinak, elsősorban Verebélyi Klárának a laboratóriumi munkámban és az NMR vizsgálatok során, valamint Szarka Györgyinek, Dr. Szesztay Andrásnének és Tyroler Endrénének a GPC vizsgálatok során nyújtott segítségéért.

Továbbá hálás köszönettel tartozom Kasza Györgynek a GPC vizsgálatokkal, valamint a dolgozat formai és tartalmi elemeivel kapcsolatos hasznos észrevételeiért és segítségéért.

# Tartalomjegyzék

<b>I. Bevezetés</b> .....	1
<b>II. Előzmények, irodalmi áttekintés</b> .....	2
<b>II.1. A polimerek előállítása, polimerizáció típusok</b> .....	2
<b>II.2. A karbokationos polimerizáció alapjai</b> .....	4
<b>II.3. Lineáris és hiperelágazásos polimerek</b> .....	5
<b>II.3. A molekulatömeg-eloszlás és a molekulatömeg átlagok meghatározása     gélpermeációs kromatográfiával</b> .....	9
<b>II.3.1. A gélpermeációs kromatográfia elve és a detektálás módja</b> .....	9
<b>II.3.2. A molekulatömeg átlagokról</b> .....	10
<b>III. Munkám célkitűzései</b> .....	12
<b>IV. Kísérleti rész</b> .....	13
<b>IV.1. Hiperelágazásos polisztirol előállítása</b> .....	13
<b>IV.1.1. A polimerizációs reakció</b> .....	13
<b>IV.1.1.1. A karbokationos polimerizációhoz felhasznált anyagok             tisztítása</b> .....	13
<b>IV.1.1.2. A polimerizációs reakció kivitelezése</b> .....	14
<b>IV.2. Gélpermeációs kromatográfiás analízis</b> .....	18
<b>IV.3. <sup>1</sup>H-NMR analízis</b> .....	19
<b>V. Eredmények és értékelésük: hiperelágazásos polisztirol karbokationos előállítása     sztirol és divinil-benzol kopolimerizációjával</b> .....	20
<b>VI. Összefoglalás</b> .....	29
<b>VII. Irodalomjegyzék</b> .....	30
<b>Függelék</b> .....	31

## I. Bevezetés

Napjainkban a kémiával kapcsolatos tudásunk igen sokrétű és szerteágazó, ugyanakkor vannak még szép számban felderítetlen területek. Ezek közül az egyik a polimerek világa. A természetes eredetűek közül többet igen régóta használtak (pl. a papiruszt már az ókori Egyiptomban, megközelítőleg 5000 évvel ezelőtt is), a szintetikus úton előállítottak azonban csak a 20. században jelentek meg. Eleinte csak a tapasztalati úton hasznosnak bizonyuló termékeket használták. Később, ahogy megismerték a polimerekre jellemző szabályszerűségeket, nagy számban és mennyiségben jelentek meg a különböző, többnyire már funkcionális anyagok. Az új termékek előállítása is a specifikusság irányába tolódott el. Jelentős anyagi forrásokat áldoznak többek között a biokompatibilis, biológiai funkciót betölteni képes makromolekulák tervezésére, szintetizálására és vizsgálatára.

A polimereket felhasználási lehetőségeik alapján két nagy csoportba oszthatjuk. Ezek közül az egyik a nagy tömegben gyártott polimerek csoportja. Ezeknél az a szempont kerül előtérbe, hogy az adott anyagi minőségű polimereket olcsón, egyszerű módszerek alkalmazásával, ugyanakkor napjaink egyik legfontosabb kihívásának, a környezetvédelmi szempontoknak megfelelően állítsák elő. Az előbbieken említett anyagoktól eltérően a specifikus igényeket kielégítő, egy bizonyos funkciót betölteni képes polimerek. Ebben az esetben a leglényegesebb, hogy pontosan ismert molekulatömegű és molekulatömeg-eloszlású polimereket állítsanak elő. Mindez azért fontos, mert ezek a paraméterek alapvetően befolyásolják a képződött polimerek tulajdonságait. Ennek a két jellemzőnek a meghatározására széles körben a gélpermeációs kromatográfiát (Gel Permeation Chromatography, GPC) alkalmazzák. Ez egy egyszerű, rövid idő alatt kivitelezhető elválasztási módszer. Előnye a többi módszerhez képest, hogy a makromolekulás anyagok ezen a módon vizsgálhatóak a legnagyobb pontossággal és a legegyszerűbben, a berendezés átalakításának szükségessége és károsodása nélkül. Ez a módszer ugyancsak alkalmas az eltérő szerkezetű polimer molekulák közötti különbségek felderítésére, így szolgáltatva szerkezeti információt róluk.

Tudományos diákköri dolgozatomban karbokationos polimerizációval, különböző körülmények között általam előállított hiperelágazásos polisztirol mintasorozat szintézisét és ezeknek a különleges szerkezetű anyagoknak az analízisét mutatom be. Egyúttal a megfelelő, lényegesnek számító szakirodalom összefoglalásával igyekszem bemutatni a hiperelágazásos polimerek és a GPC analízis területét.

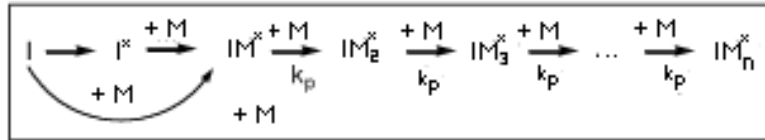
## II. Előzmények, irodalmi áttekintés

### II.1. A polimerek előállítása, polimerizáció típusok

A polimerek olyan makromolekulák, amelyek kovalens kötésekkel összekapcsolódott kisebb ismétlődő molekuláris egységekből, ún. monomer egységekből épülnek fel. Ha ezek elrendeződése kémiai kötésekkel rögzített, csak azok felbontásával változtatható, akkor konfigurációról, ha a kötések körüli rotáció alakítja ki az elrendeződést, akkor konformációról beszélhetünk. Ezek közül a hőmozgás hatására a konformáció igen gyorsan változhat oldataikban vagy olvadákaikban. A polimereknek ez a sajátja jelentős mértékben meghatározza mind a polimerek oldatainak, mind pedig olvadákaiknak a tulajdonságait.

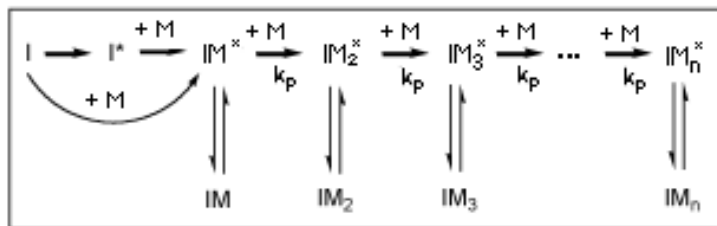
A polimerek képződésekor kétféle polimerizációt különböztetünk meg: a láncpolimerizációt és a lépcsős polimerizációt. A láncpolimerizációt a láncreakciókhoz hasonlóan tárgyalhatjuk. Ez alapján a polimerizáció folyamata elemi lépésekre (elemi reakciókra) bontható. Ezek az iniciálás, láncnövekedés, lánczáródás és a láncátadás. Az első lépés mindig az iniciálás. Ekkor az iniciátorból egy reaktív intermedier keletkezik, ami reagál a monomer molekulájával. A keletkező molekula további növekedésre képes: a monomer újabb molekuláival reagál a láncnövekedési/láncvivő lépésben. Szén főláncú polimerek esetén ez új szén-szén kötés kialakítását jelenti. Így jön létre a monomer egységekből felépülő polimer lánc. A növekedésre képes láncok a lánczáró lépésben egy megfelelő reaktánsal (ez lehet egy másik polimer lánc is) reagálva további növekedésre képtelenné válnak. Azt az elemi reakciót, amikor egy lánc növekedése úgy ér véget, hogy az közben egy új lánc növekedését indítja el, láncátadásnak nevezzük. A két utóbbi lépés összefoglaló neve láncletörés. Fontosnak tartom hangsúlyozni, hogy az előbb említett elemi lépések nem egymást követően, hanem általában egyidejűleg játszódnak le.

A láncpolimerizációs reakciók között előfordulhat olyan is, amikor a folyamat úgy megy végbe, hogy nincsenek benne láncletörő lépések (láncátadás, lánczáródás). Ezeket a reakciókat ideális élő polimerizációnak nevezzük (1. ábra). Ez az elnevezés abból ered, hogy a monomer elfogyása után újabb monomer adagolás hatására a lánc további növekedésre képes. A növekedésnek elviekben csak a rendelkezésre álló monomer mennyisége szab határt. Az ideális élő polimerizáció létét eddig azonban csak a sztírol alacsony hőmérsékleten (~193K), enyhén poláris közegben végzett anionos polimerizációjánál lehetett egyértelműen igazolni.



**1. ábra:** Az ideális élő polimerizáció modellje (I = iniciátor, M = monomer,  $k_p$  = láncnövekedési sebességi együttható)

Az utóbbi években felfedeztek olyan reakciókat is, amelyekben ugyan vannak láncletörő lépések, de azok reverzibilisek (2. ábra). Ez egyben azt is jelenti, hogy a növekedésre képes (élő) és a növekedni nem képes (nem élő) láncok dinamikus egyensúlyban vannak egymással. Ezeket a polimerizációs folyamatokat nevezzük kváziélő polimerizációnak. Az ideális élő polimerizációnál sokkal könnyebben megvalósíthatóak, és a megvalósításkor a mechanizmus is többféle lehet [1-3]. Ugyanakkor a folyamat során megmaradnak az ideális élő polimerizáció előnyei.



**2. ábra:** A kváziélő polimerizáció modellje (I = iniciátor, M = monomer,  $k_p$  = láncnövekedési sebességi együttható)

Polimerek képződhetnek lépcsős polimerizációs reakciókban is. Ezek abban különböznek a láncpolimerizációtól, hogy nemcsak a monomer, hanem egy másik polimer lánc is képes reagálni a monomerrel vagy egy másik polimerrel. Ehhez bifunkciós (két funkciós csoporttal rendelkező) monomerekre van szükség. Ha a bifunkciós monomerek összekapcsolódását egyéb molekula képződése kíséri, akkor polikondenzációról beszélünk. Ilyen módon állítanak elő pl. polikarbonátokat, poliamidokat, poliésztereket [1].

A polimerizációs folyamatokra jellemző, hogy az elemi reakciók eltérő sebességgel játszódnak le. Ennek megfelelően az elemi reakciók kiindulási anyagai és termékei nem egyenlő mennyiségben vannak jelen. A reakciók lejátszódásának valószínűségét a reakciósebességi állandók aránya határozza meg. Mindez azt eredményezi, hogy a keletkező polimer molekulák mérete nem egységes, a reakció végterméke különböző molekulatömegű polimerek elegye. Az egy polimerben összekapcsolódó monomer egységek átlagos számát, azaz az átlagos polimerizációs fokot (P) a következő képlettel számíthatjuk ki:

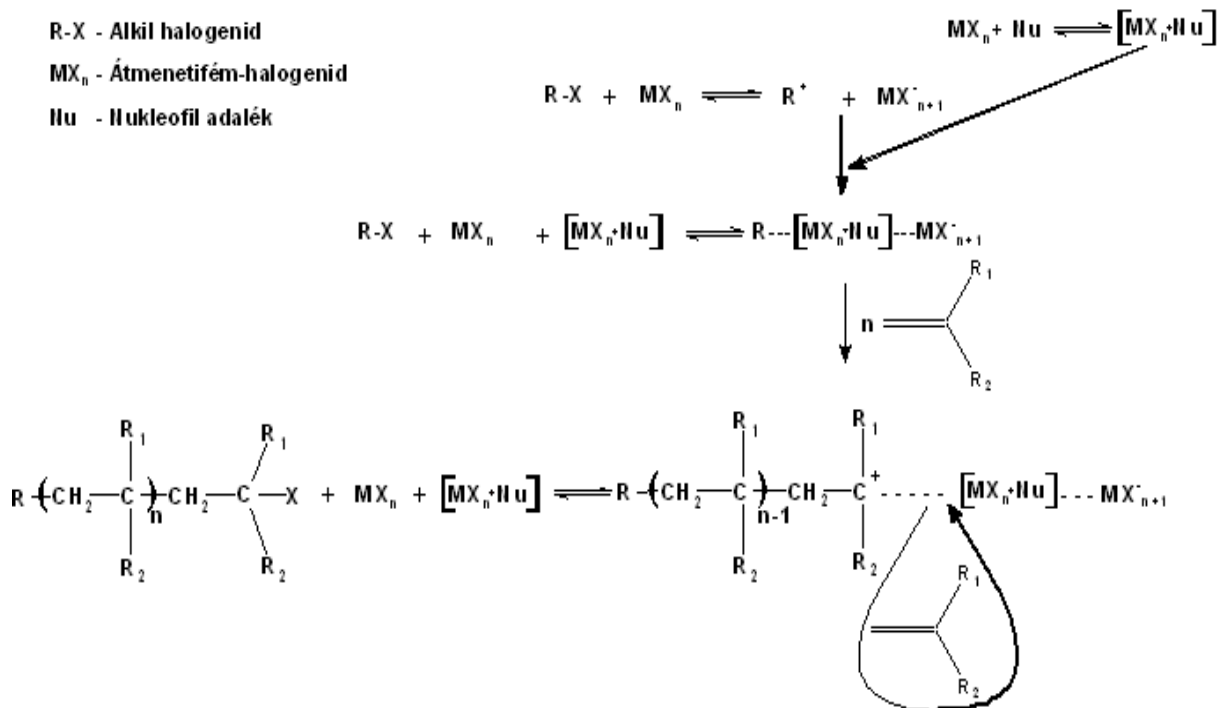
$$P = N_0/N,$$

ahol  $N_0$  a polimerbe beépült összes monomer egység száma,  $N$  pedig a belőlük képződött polimer makromolekulák száma. Az átlagos polimerizációs fok a monomer(ek) anyagi minőségén kívül a polimer eredetétől is függ: a szintetikus polimereknél ez a szám száz és tízezer közé esik, a természetes eredetűeknél ez a szám akár a milliós nagyságrendet is elérheti. Ebből következik, hogy a polimerek relatív átlagos molekulatömege legtöbbször meghaladja a tízezret. Egy adott polimer molekulatömegét ( $M$ ) megkapjuk, ha a monomer molekulatömegét ( $M_0$ ) megszorozzuk a polimerizációs fokkal:

$$M = M_0 P.$$

## II.2. A karbokationos polimerizáció alapjai

A karbokationos polimerizáció napjaink egyik gyakran alkalmazott módszere. A fontosságát mi sem mutatja jobban, mint hogy Oláh György a karbokation kémiájával kapcsolatos tevékenységéért 1994-ben Nobel-díjban részesült [4].



3. ábra: A kváziélő karbokationos polimerizáció elemi lépései

A polimerizációs reakció poliaddíció, melynek során a karbokation intermedier a monomer kettős kötésével reakcióba lép és így további növekedésre képes lánc jön létre. Láncpolimerizáció lévén, az első lépés az iniciálás, ami két részlépből áll. Az első az

iongenerálás, amikor egy Lewis-sav koiniciátor ( $MX_n$ ) hatására keletkezik egy kation, ami a második részfolyamat (kationálás) során addicionálódik a monomer kettős kötésére. További monomer molekulák kettős kötéseire addicionálódva a nagy reaktivitású karbokation új szén-szén kötést alakít ki. Ez a reakció a láncnövekedési lépésben tovább ismétlődhet, ami az új kötések kiépítve polimer láncot eredményez. A reakció során azonban olyan mellékreakciók is lejátszódhatnak, amelyek a láncnövekedés leállítását eredményezik, ezeket láncletörő lépéseknek nevezzük. A karbokation nagy reaktivitása miatt ezek a láncletörő lépések tulajdonképpen mindig lejátszódnak, így ideális élő polimerizáció nem jöhet létre. Ellenben nukleofil adalékot adva a rendszerhez a kation reaktivitása visszaszorul, így létrehozhatóak a kváziélő polimerizáció körülményei [5]. Egy ilyen reakció elemi lépései láthatóak a 3. ábrán.

### II.3. Lineáris és hiperelágazásos polimerek

A polimerek az őket alkotó monomerektől függően többféle szerkezetet is kialakíthatnak. A legegyszerűbb eset ezek közül, amikor csak szigorúan egymást követően kapcsolódnak össze a monomer molekulák, azaz a képződött polimerek lineárisak. Szemléletes módon úgy lehet őket elképzelni, mint a cémára felfűzött gyöngyöket.

A lineáris polimerek meghatározó tulajdonsága a térszerkezetük. A láncok a legritkább esetben egyenesek, a kötések körüli elfordulások miatt háromdimenziós térbeli alakzatokat alkotnak. Az elrendeződés – különösen a polimer jó oldószerében és olvadátkban – legtöbbször véletlenszerű, ezt statisztikus gombolyagnak nevezik. A statisztikus gombolyag jellemzésére gyakran használt mennyiségek az átlagos láncvégtávolság és a tehetetlenségi (más néven girációs) sugár. Az átlagos láncvégtávolságot ( $H$ ) úgy kapjuk, ha a láncvégek egymástól mért távolságát négyzetre emeljük, átlagoljuk, majd négyzetgyököt vonunk belőle:

$$H_{\text{átlag}} = [(h^2)_{\text{átlag}}]^{0,5},$$

ahol  $h$  a láncvégek közötti távolságot jelenti. Ehhez hasonlóan számítható ki a tehetetlenségi sugár ( $R$ ) is. Ebben az esetben a láncok végeinek távolsága helyett a lánc egyes elemeinek a tömegközépponttól mért távolságával ( $r$ ) kell számolni:

$$R_{\text{átlag}} = [(r^2)_{\text{átlag}}]^{0,5}.$$

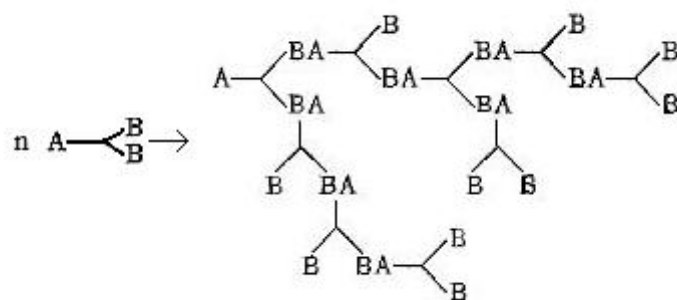
Ez utóbbi mennyiséget az átlagos összecsavarodottság mértékeként is szokták emlegetni. A polimer lánc leírására alkalmazható legegyszerűbb modell, hogy a polimert több darab,  $x$  hosszúságú, egymás után kapcsolt tagnak tekintjük, amelyekben az egymáshoz való kötődés szöge akármekkora lehet. A láncvégek egymástól való távolsága véletlenszerűen alakul, ami annyit jelent, hogy egy adott távolságban az előfordulás valószínűsége Gauss-görbével írható le. Ez alapján megállapítható, hogy annak a valószínűsége a legnagyobb, hogy a lánc két vége



egymás közelében található. A nemlineáris láncokban, ahol elágazások vannak, több a láncvégződés is, ezért ezek jellemzésére a láncvégtávolságnál alkalmasabb a tehetetlenségi sugár. Azonos molekulatömeg esetén ugyanis az elágazottság mértékének növekedésével kisebb a makromolekula által oldatban elfoglalt térfogat, így a statisztikus gombolyag sugara is, mint a lineáris esetben. Az elágazottság fokától és típusától függően más-más ez a csökkenés, így ez alapján meghatározható az elágazások száma [6].

A polimerek egy igen jelentős csoportját alkotják az elágazásokkal rendelkező makromolekulák. Közös jellemzőjük, hogy egynél több funkciós csoporttal rendelkező monomer egységeket tartalmaznak, amelyek lehetnek bi- vagy többfunkciósak is. Azt a tulajdonságukat, hogy a sok elágazással rendelkező polimerek oldhatatlan térhálós polimereket, illetve oldószerekkel géleket képeznek, régóta ismerték. Azt viszont, hogy nem mindegyik molekula viselkedik így, csak az 1950-es évek elején, a polimer kémiai kutatásaiért 1974-ben Nobel-díjban részesült Paul Florynak köszönhetően fedezték fel [7]. Amelyik molekula sok elágazást tartalmaz, de nem éri el a gélesedési pontot, hiperelágazásos polimernek nevezzük. Napjainkban ezekre, valamint a dendrimerekre irányul a legnagyobb figyelem az elágazásos molekulaszervezetek közül. Mindkét csoporthoz tartozó makromolekulák nagymértékben elágazottak. A dendrimerek a hiperelágazásos polimerek egyik alcsoportja. Az a különlegességük, hogy bennük az elágazások szabályszerűen követik egymást: minden egyes elágazási pontból ugyanannyi újabb elágazás indul ki, míg a hiperelágazásos makromolekulákban előfordulhatnak hosszabb-rövidebb lineáris, el nem ágazott szakaszok is [2,8,9].

A jelenlegi ismereteink szerint többféleképpen állíthatók elő hiperelágazásos polimerek. Ezek közül a legrégebben ismert – ám sokáig mellőzött – módszer az, amikor  $AB_n$  típusú monomereket kondenzáltatnak egymással ( $n \geq 2$ ). Flory 1952-ben megjelent cikkében részletezte azt a mechanizmust, ahogyan szerinte ez a folyamat végbemegy [7]. Olyan monomerekből indult ki, amelyeknek molekuláiban egymással reagálni képes A- és B-funkciós csoportok találhatóak. Azt feltételezte, hogy így sok elágazást tartalmazó anyaghoz jutnak. Ugyanakkor azt is előre jelezte, hogy a termék kristályosítása nehéz, a molekulatömeg-eloszlás pedig széles lesz [7]. Egy  $AB_2$  monomerből felépülő hiperelágazásos polimert szemléltet az 4. ábra.

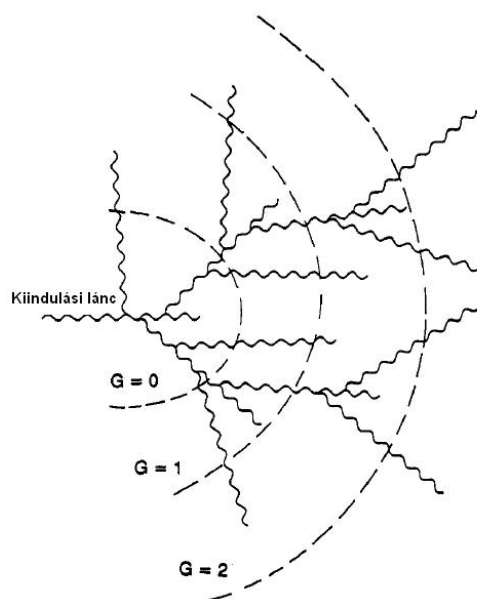


4. ábra:  $AB_2$  monomerekből felépülő hiperelágazásos polimer

A hiperelágazásos polimerek előállítására alkalmazott inimer módszer jelenleg is igen jelentősen fejlődő terület. Az erre vonatkozó első közleményekben Fréchet és munkatársai sztirol származékokból karbokationos polimerizációval állítottak elő hiperelágazásos polimert [10]. Az inimer név az iniciátor+monomer szavak összevonásából született, ami egyben utal a szerkezetre is. Ennél a módszernél ugyanis az a lényeg, hogy az inimerek egyszerre tartalmazzák az iniciálást végző és a láncnövekedésre alkalmas csoportokat is.  $AB$ -típusú inimerek alkalmazása esetén nemkívánatos mellékreakciók is felléphetnek, ilyen például a kis molekulatömegű polimerek összekapcsolódása, ami csökkenti a molekulatömeget és szélesíti a molekulatömeg-eloszlást (Molecular Weight Distribution, MWD). Ennek a problémának a megoldására a legkézenfekvőbbnek az  $AB_2$  típusú inimerek alkalmazása tűnt. Be is bizonyosodott, hogy a nemkívánatos mellékreakciók így kisebb mértékben mennek végbe. A jelenlegi kutatások ezért ebben az irányban folytatódnak tovább [2,9-16].

Az, hogy létezik ojtásos polimerizáció, már korábban ismert tény volt. Arra azonban, hogy ez a módszer a hiperelágazásos polimerek előállítására is alkalmazható, csak Gauthier és Möller 1991-ben megjelent cikkükben világítottak rá [12]. Az általuk kifejlesztett eljárás lényege, hogy olyan funkciós csoportok vannak jelen a láncon, amik iniciátorként képesek működni új polimer láncok kialakulásakor. A másik lehetőség, amit szintén vizsgáltak, hogy a polimer láncok mentén elhelyezkedő csoportokhoz további makromolekulák képesek kapcsolódni. Ezek a hozzákapcsolódott makromolekulák ún. generációkat hozhatnak létre. Ennek egy sematikus rajza látható az 5. ábrán. A növekedés során a generációk akár teljesen különböző anyagi minőségűek is lehetnek, így kialakítható egy „réteges” szerkezet. Gauthier és Möller élő anionos polimerizációt alkalmaztak, mivel a növekedésre képes („élő”) láncvég reaktív anionja képes reagálni az ojtáshoz alkalmazott láncokkal. Mindezekből következik, hogy ezzel a módszerrel jól szabályozható a keletkező polimer szerkezete. Előnye még, hogy

a keletkezett termék polidiszperzitása nem sokkal tér el az egyes generációk polidiszperzitásától [2,12,13]. Hátránya viszont ennek a többlépéses (iteratív) eljárásnak, hogy rendkívül idő- és munkaigényes módszer.



**5. ábra:** Ojtással előállított hiperelágazásos polimer sematikus rajza

Hiperelágazásos polimerek előállítására az egyik legújabb módszer az önojtásos reakció. Tulajdonképpen a polisztirol karbokationos előállításának egyik nemkívánatos mellékreakciójaként figyelték fel rá, mert kiszélesítette a polimer MWD-jét. A lényege, hogy a polimerizáció során a láncvégi, terminális funkciós csoportok és a láncmenti funkciós csoportok képesek reagálni egymással, így hozva létre elágazásokat [2,14].

Egy másik, újabban nagy figyelmet kiváltó módszer mono- és bifunkciós monomerek gélképződés nélküli kopolimerizációján alapul [15]. Ennek az általam is használt módszernek a lényege, hogy a monomer mellett a hiperelágazásokat kialakító vegyület is vinil csoportot tartalmaz (például sztírol–divinil–benzol kopolimer). Az általam elvégzett polimerizációs reakciót kvázielő polimerizációs körülmények között vezetve jól definiált szerkezetű, hiperelágazásos polimerhez jutottam. Különlegessége, hogy mivel a termék nem térhálós, hanem hiperelágazásos, nem képez géleket a reakció előrehaladtával. Ebben a reakcióban az iniciátor (1-klór-1-fenil-etán) különlegessége, hogy a szerkezeti hasonlóság miatt anélkül tudja elindítani a láncot, hogy idegen anyagi minőséget vinnénk be vele a makromolekulába.

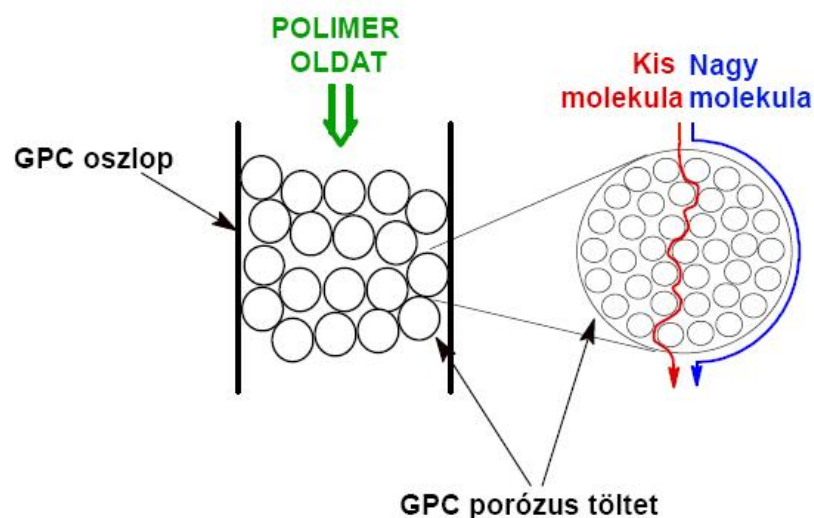
A hiperelágazásos polimerek előállítása napjainkban egyre nagyobb szerephez jut. Ezt jelzi, hogy minden évben egyre több tudományos közlemény, cikk jelenik meg a témában. A legtöbb polimerhez hasonlóan külön kiemelhetők az orvosi-élettani hatásokat, illetve a

gyógyászatban történő felhasználás lehetőségeit tárgyaló cikkek. A legújabb eredmények szerint például MRI kontrasztanyagaként is alkalmazhatóak [17]. Ezen kívül a hiperelágazásos makromolekulák, különösen a dendrimerek gyógyszerhordozó molekulákként is igen hatékonyak [18-20]. Az anyagtudományi terület is felfedezte magának ezeket a polimereket, különösen a szol-gél módszerrel előállított filmek területén [21], kompozitokban [22], szilikongumik vulkanizálásában [23] és emlékező anyagok előállításában [24] váltak jelentőssé.

## II.4. A molekulatömeg-eloszlás és a molekulatömeg átlagok meghatározása gélpermeációs kromatográfiával

### II.4.1. A gélpermeációs kromatográfia elve és a detektálás módja

Ahogy azt már a dolgozat korábbi részében említettem, a gélpermeációs kromatográfia (GPC) alkalmas a makromolekuláris anyagoknak, így a polimereknek is az egymástól történő elválasztására és analízisére. Ezzel a vizsgálati módszerrel könnyen és gyorsan nyerhetőek a molekulák tömegére és a molekulatömeg-eloszlásra vonatkozó információk. Éppen az egyszerűsége és a gyorsasága miatt napjainkban a polimerek analízisének döntő többségét így végzik. A mérés elve, hogy a polimer molekulák olyan oszlopon haladnak keresztül, ami porózus, a vizsgált anyaggal szemben affinitással nem rendelkező töltettel van megtöltve. Ekkor a molekulák a hidrodinamikai térfogatukkal összefüggésbe hozható elúciós térfogatnál jelennek meg az oszlop végén. Így tulajdonképpen az azonos anyagi minőségű molekulák a méretük szerint csökkenő sorrendben eluálódnak. Azaz a legnagyobb molekula eluálódik a legkisebb elúciós térfogatnál.



6. ábra: A gélpermeációs kromatográfia elve

A berendezésben a kromatográfias oszlop után olyan detektoron vezetik át a makromolekulákat, ami a koncentrációjukkal arányos jelet ad. A leggyakrabban alkalmazott detektorok a differenciál refraktométer (RI), az UV abszorpciós detektor vagy a differenciál viszkoziméter, valamint alkalmazzák még a fényszóródásmérést is. Az oszlop töltésére a legtöbb esetben térhálós polisztirol gélt használnak. Az eluenssel szemben támasztott követelmény, hogy a törésmutatója és a viszkozitása kicsi legyen. Ez azért fontos, hogy lehessen detektálni a vizsgált anyagot, ne kizárólag az eluens jelét detektáljuk. Ennek a követelménynek a leggyakrabban használt eluens, a tetrahidrofurán (THF) eleget tesz. Ez teszi lehetővé, hogy gyorsan lehessen kromatografálni, valamint alkalmazható legyen a differenciál refraktométer és az UV abszorpciós detektor.

### II.5.2. A molekulatömeg átlagokról

A polimer molekulák a polimerizációs reakciók statisztikus lejátszódása miatt nem rendelkeznek egyetlen, meghatározott molekulatömeggel. A polimerizációs folyamatokban keletkezett termékeket nem egységes mivoltuk miatt az ún. molekulatömeg-eloszlással és molekulatömegeik átlagával írhatjuk le. Az átlag molekulatömegekre különböző átlagértékeket vezethetünk be. Megkülönböztetünk szám szerinti/számátlag ( $M_n$ ), tömeg szerinti ( $M_w$ ), és ún.  $z$ -átlag ( $M_z$ ) molekulatömeget, amelyek különböző fizikai-kémiai tulajdonságok, paraméterek mérésével határozhatóak meg [1,6]. Előfordul, hogy alkalmazzák a viszkozitásátlag molekulatömeget az átlag molekulatömeg jellemzésére, de ebben az esetben a határviszkozitás mérésére is szükség van.

A számátlag molekulatömeget ( $M_n$ ) az ozmózisnyomás, mint kolligatív tulajdonság mérésével kaphatjuk meg. A kolligatív tulajdonságok mérésének sajátossága, hogy az egyes molekuláktól származó hatások összegződnek. Ezzel a módszerrel minden molekulát – a legkisebbtől a legnagyobbig – egyenlő mértékben vesszük figyelembe. A számátlag molekulatömeg kiszámítása a következő képlettel lehetséges:

$$M_n = \sum n_i M_i / \sum n_i ,$$

ahol  $n_i$  az  $i$  monomer egységekből felépült polimer molekulák száma,  $M_i$  pedig ezek molekulatömege. Ez az átlagérték hozzávetőlegesen annak megállapítására alkalmas, mekkora molekulatömegű polimerek keletkeztek a legnagyobb számban.

A tömeg szerinti átlag molekulatömeget ( $M_w$ ) – amit régebben súlyátlagnak is neveztek – úgy határozhatjuk meg, ha a polimer molekulájáról szóródó fény intenzitását mérjük. Ezt a mérést leggyakrabban oldat fázisban végzik. Ez a módszer már nem egyenlő

súlyozással veszi figyelembe az eltérő tömegű molekulákat. A kiszámítására alkalmazható képlet:

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} .$$

Ebből is látható, hogy a nagyobb molekulatömegű molekulák nagyobb mértékben járulnak hozzá ennek az átlagnak a kialakításához. Ez a fajta átlagérték annak megállapítására alkalmas, hogy megközelítőleg mekkora molekulatömegű polimerek alkotják a legnagyobb össztömegű részét a molekulatömeg-eloszlásnak.

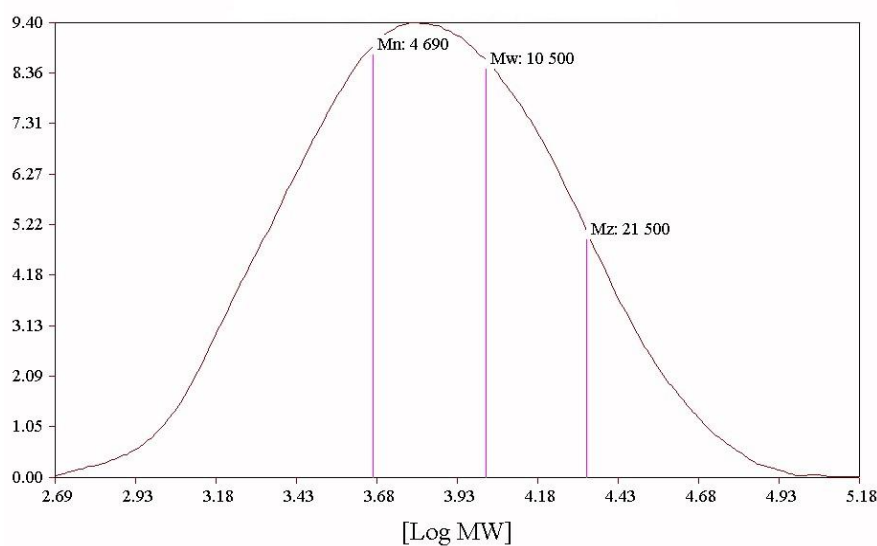
A molekulatömeg-eloszlás szélességét jellemezni lehet a tömeg szerinti átlag és a számátlag molekulatömegek hányadosának értékével ( $M_w/M_n$ ), amit polidiszperzitásnak hívnak. Monodiszperz (egyetlen molekulatömeg értékkel leírható polimerekből álló) rendszer esetén ennek a hányadosnak az értéke 1. Minél többféle tömegű makromolekulák keletkeznek, ez a szám annál nagyobb lesz. Értéke általában 1,5 és 50 között változik a legkülönbözőbb ipari polimerekben.

A polimerek z-átlag molekulatömeg meghatározásának módja szedimentációs mérések kivitelezésével lehetséges. Ennek a kiszámítására a következő képlet alkalmas:

$$M_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} .$$

Az összes eddig tárgyalt átlagérték közül ennek a kialakításában van a legnagyobb szerepe a molekulatömegeknek.

Az eddigieket figyelembe véve megállapítható, hogy mindig az  $M_n$  a legkisebb érték, kisebb, mint az  $M_w$  vagy  $M_z$  értéke (7. ábra). Határesetben, amikor monodiszperz a rendszer, ezek az átlagok egybeesnek.



**7. ábra:** Az átlagok elhelyezkedése a molekulatömeg-eloszlásban [25]

### III. Munkám célkitűzései

A dolgozat eddigi részeiben bemutattam, miért is van napjainkban nagy jelentősége a hiperelágazásos polimereknek, és hogy ezeket hogyan lehet előállítani. Ahogy azt láthattuk, ez a terület napjainkban is dinamikusan fejlődik, mindig újabb felhasználási lehetőségeket eredményezve. Éppen ezért érdemes az előállítás körülményeinek vizsgálatával is foglalkozni.

A korábban ismert előállítási módszerekben a hangsúly a reakció működőképességének biztosításán volt, míg az általam elvégzett vizsgálatok mind gazdaságossági, mind pedig környezetvédelmi szempontokat is figyelembe vettek. Az alkalmazott reakciókörülmények könnyebben megvalósíthatóak, mint a korábban ismert módszerek esetében.

Munkám során hiperelágazásos polisztirolt állítottam elő sztírol és divinil-benzol kváziélő karbokationos kopolimerizációjával szobahőmérsékleten. Szisztematikus kísérletsorozattal vizsgáltam egy hagyományos oldószerben, diklór-metánban és egy környezetileg előnyös oldószerben, benzotrifluoridban a különböző koiniciátor-koncentrációk hatását. A reakció lejátszódását és a képződött termékek molekulatömeg-eloszlásait minden esetben előre meghatározott időpontban történő mintavételezéssel követtem.

Az előállított polimerek tulajdonságait gélpermeációs kromatográfiával (GPC) és  $^1\text{H-NMR}$  spektroszkópiával analizáltam.

## IV. Kísérleti rész

### IV.1. Hiperelágazásos polisztirol előállítása

A polimerizáció során az 1. táblázatban összefoglalt anyagokat használtam fel. Mindegyik anyag a Sigma-Aldrich cégtől került beszerzésre.

**1. táblázat:** A polimerizációhoz felhasznált anyagok és tulajdonságaik

Anyagok	$M$ (g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	O.p. (°C)	F.p. (°C)	Megjegyzés
BTF	146,11	1,197	-29	100–103	A reakció előtt tisztítás szükséges
DCM	84,93	1,325	-97	40	A reakció előtt tisztítás szükséges
Sztirol	104,15	0,909	-31	145	A reakció előtt tisztítás szükséges
PhEtCl	140,61	1,060	-44	90 (44 hPa)	-
DVB	130,18	0,914	-67	121 (101 hPa)	A reakció előtt tisztítás szükséges
TiCl <sub>4</sub>	189,71	1,726	-24	136	-
TMEDA	116,21	0,770	-55	120	-

A táblázatban használt rövidítések, helyettesítések:

BTF: benzotrifluorid

DCM: diklór-metán

PhEtCl: 1-klór-1-fenil-etán

DVB: divinil-benzol

TMEDA: 1,1,4,4-tetrametil-etilén-diamin

#### IV.1.1. A polimerizációs reakció

##### IV.1.1.1. A karbokationos polimerizációhoz felhasznált anyagok tisztítása

A karbokationos polimerizációs reakcióra jellemző, hogy a rendszerben víznyomok nem lehetnek jelen, mert az a növekedésben lévő láncok záródását okozzák, rosszabb esetben a reakció le sem játszódik. Ennek elkerülésére első lépésként az oldószerként használt benzotrifluoridot (BTF) és diklór-metánt (DCM) desztilláltam. Légköri nyomáson, nitrogén atmoszférában végeztem a műveletet, CaH<sub>2</sub> jelenlétében, amit a víznyomok eltávolítására használtam. A főpárlatot 15-20% előpárlat után szedtem. A főpárlat szedésére használt lombikot előzőleg szárítószekrényben 120 °C-on történő szárítással vízmentesítettem.

A sztirol monomert szobahőmérsékleten történő vákuumdesztillációval tisztítottam. A víznyomok eltávolítását ebben az esetben is kalcium-hidrid hozzáadásával segítettem elő. A vákuum erősségétől függően olykor a lombik enyhe melegítésére is szükség volt. Kevés előpárlat szedése után főpárlatot szedtem. A szedő lombikot kívülről 2-propanol-szárazjég eleggyel hűtöttem.



A keresztkötéseket biztosító p-divinil-benzolt (DVB) szintén vákuumdesztilláltam. A DVB-hez antioxidánsként és a polimerizációt gátló anyagként 1000 ppm mennyiségben 2,6-di-terc-butil-4-metilfenolt (butilhidroxitoluol, BHT) szoktak adni. Ebben az esetben ennek az eltávolítása miatt volt szükség erre a műveletre. Az egyenletes hőmérséklet-eloszlás érdekében a melegítéshez olajfürdőt használtam. Néhány csepp előpárlat után a főpárlatot szedtem. Az összes desztillált anyagot a felhasználás időpontjáig (1 éjszaka) hűtőszekrényben tároltam.

Az elkészült polimert GPC analízissel terveztem vizsgálni. Ehhez minden mintából legalább 50 mg-ra van szükség. A sztírol beméréseket ezért úgy számoltam ki, hogy ez a feltétel teljesüljön. A sztírol mennyiségének meghatározása után az iniciátor mennyiségének megválasztásával megkapjuk a tervezett molekulatömeget. Ezt a tervezett molekulatömeget csak a lineáris polimer esetén kaphatjuk meg. Ha a kapott molekulatömeg jelentősen több, mint a tervezett, elágazást tartalmaz a molekula. A fennmaradó anyagok bemért mennyiségeit a következő arálynak megfelelően igazítottam az iniciátor (PhEtCl) mennyiségéhez:  
sztírol: PhEtCl: DVB: TMEDA – 20: 1: 2: 1.

Az elvégzett kísérletek során a koiniciátorként alkalmazott  $\text{TiCl}_4$  koncentrációját is változtattam: az előbbi arányokhoz képest 2, 4, 8 és 16-szoros mennyiségeket alkalmazva.

#### **IV.1.1.2. A polimerizációs reakció kivitelezése**

A tiszta, száraz eszközökből összeállítottam a polimerizációhoz használt készülékeket (8. ábra). Polimerizáló lombikként egy többnyakú gömblombikot használtam, aminek egyik nyakán át biztosítottam a reakció során szükséges inert,  $\text{N}_2$  atmoszférát, a többi nyakát pedig szeptumokkal zártam le. Bemértem az iniciátort, az oldószereket, a monomert, a divinilbenzolt és a TMEDA-t, miközben a kevertetést is elindítottam. Az iniciátort analitikai mérleggel mértem be, mert a mennyisége befolyásolja a növekedésre képes láncok koncentrációját. A többi anyagot fecskendővel adtam hozzá a rendszerhez úgy, hogy a tűvel a szeptumot átszúrva közvetlenül az inert atmoszférájú lombikba jussanak az anyagok.

**2. táblázat:** A polimerizációkhoz felhasznált anyagok bemérései

2x-es TiCl <sub>4</sub>	M(g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	m(g)	n(mmol)	V(cm <sup>3</sup> )
Sztirol	104,15	0,909	2,4998	24,0	2,75
<i>PhEtCl</i>	<i>140,61</i>	<i>1,060</i>	<i>0,1747</i>	<i>1,24</i>	<i>0,17</i>
DVB	130,19	0,914	0,3125	2,40	0,34
<i>TiCl<sub>4</sub></i>	<i>189,71</i>	<i>1,726</i>	<i>0,4553</i>	<i>2,40</i>	<i>0,26</i>
TMEDA	116,21	0,77	0,1395	1,20	0,18
BTF					120

4x-es TiCl <sub>4</sub>	M(g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	m(g)	n(mmol)	V(cm <sup>3</sup> )
Sztirol	104,15	0,909	2,4998	24,0	2,75
<i>PhEtCl</i>	<i>140,61</i>	<i>1,060</i>	<i>0,1707</i>	<i>1,21</i>	<i>0,16</i>
DVB	130,19	0,914	0,3125	2,40	0,34
<i>TiCl<sub>4</sub></i>	<i>189,71</i>	<i>1,726</i>	<i>0,9107</i>	<i>4,80</i>	<i>0,53</i>
TMEDA	116,21	0,77	0,1395	1,20	0,18
BTF					120

8x-os TiCl <sub>4</sub>	M(g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	m(g)	n(mmol)	V(cm <sup>3</sup> )
Sztirol	104,15	0,909	2,4998	24,0	2,75
<i>PhEtCl</i>	<i>140,61</i>	<i>1,060</i>	<i>0,1685</i>	<i>1,20</i>	<i>0,16</i>
DVB	130,19	0,914	0,3125	2,40	0,34
<i>TiCl<sub>4</sub></i>	<i>189,71</i>	<i>1,726</i>	<i>1,8212</i>	<i>9,60</i>	<i>1,06</i>
TMEDA	116,21	0,77	0,1395	1,20	0,18
BTF					120

16x-os TiCl <sub>4</sub>	M(g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	m(g)	n(mmol)	V(cm <sup>3</sup> )
Sztirol	104,15	0,909	2,4998	24,0	2,75
<i>PhEtCl</i>	<i>140,61</i>	<i>1,060</i>	<i>0,1682</i>	<i>1,20</i>	<i>0,16</i>
DVB	130,19	0,914	0,3125	2,40	0,34
<i>TiCl<sub>4</sub></i>	<i>189,71</i>	<i>1,726</i>	<i>3,6424</i>	<i>19,2</i>	<i>2,1</i>
TMEDA	116,21	0,77	0,1395	1,20	0,18
BTF					120

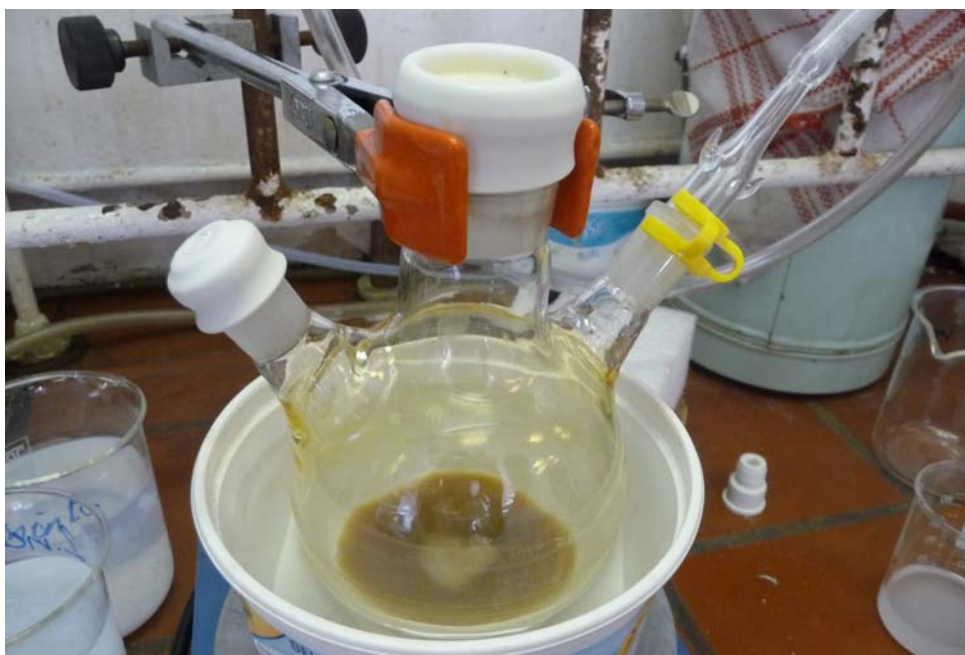
2x-es TiCl <sub>4</sub>	M(g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	m(g)	n(mmol)	V(cm <sup>3</sup> )
Sztirol	104,15	0,909	2,4998	24,0	2,75
<i>PhEtCl</i>	140,61	1,060	0,1759	1,25	0,17
DVB	130,19	0,914	0,3125	2,40	0,34
<i>TiCl<sub>4</sub></i>	189,71	1,726	0,4553	2,40	0,26
TMEDA	116,21	0,77	0,1395	1,20	0,18
DCM					120

4x-es TiCl <sub>4</sub>	M(g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	m(g)	n(mmol)	V(cm <sup>3</sup> )
Sztirol	104,15	0,909	2,4998	24,0	2,75
<i>PhEtCl</i>	140,61	1,060	0,1767	1,26	0,17
DVB	130,19	0,914	0,3125	2,40	0,34
<i>TiCl<sub>4</sub></i>	189,71	1,726	0,9107	4,80	0,53
TMEDA	116,21	0,77	0,1395	1,20	0,18
DCM					120

8x-os TiCl <sub>4</sub>	M(g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	m(g)	n(mmol)	V(cm <sup>3</sup> )
Sztirol	104,15	0,909	2,4998	24,0	2,75
<i>PhEtCl</i>	140,61	1,060	0,1709	1,22	0,16
DVB	130,19	0,914	0,3125	2,40	0,34
<i>TiCl<sub>4</sub></i>	189,71	1,726	1,8212	9,60	1,06
TMEDA	116,21	0,77	0,1395	1,20	0,18
DCM					120

16x-os TiCl <sub>4</sub>	M(g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	m(g)	n(mmol)	V(cm <sup>3</sup> )
Sztirol	104,15	0,909	2,4998	24,0	2,75
<i>PhEtCl</i>	140,61	1,060	0,1723	1,23	0,16
DVB	130,19	0,914	0,3125	2,40	0,34
<i>TiCl<sub>4</sub></i>	189,71	1,726	3,6424	19,2	2,1
TMEDA	116,21	0,77	0,1395	1,20	0,18
DCM					120

A polimerizációs reakciót a  $\text{TiCl}_4$  hozzáadásával indítottam be, inentől kezdtem mérni a polimerizáció idejét. A  $\text{TiCl}_4$  Lewis-sav hozzáadására az elegy sárga színű lett. A reakció szobahőmérsékleten ment végbe, a keletkező reakcióhőt szobahőmérsékletű vízfürdő alkalmazásával vezettem el. Az idő előrehaladtával egyre barnuló reakcióelegyből meghatározott időpontokban fecskendő segítségével  $20\text{-}20\text{ cm}^3$  mintát vettem.



**8. ábra:** A polimerizáció készüléke

A mintákat a térfogatukhoz képest legalább tízszeres, azaz  $200\text{ cm}^3$  metanolban csaptam ki. A metanol alkalmazása – a költséghatékonyság mellett – azért előnyös, mert a  $\text{TiCl}_4$  koiniciátorból nem reaktív metoxi-vegyület képez, így a polimer lánc nem tud tovább növekedni. Az utolsó minta polimerizációját  $1\text{ cm}^3$  metanollal állítottam meg. Az oldatot csak ezt követően csepegtettem a folyamatosan kevertetett metanolba. A polimer mellett azonban a levegő jelenlétében oxidálódott titánvegyület is kiválhat az oldatból (különösen a nagyobb koiniciátor koncentrációknál). Ezért a csapadékot a szűrés után ismét feloldottam, ezúttal tetrahidrofuránban (THF). Annyi oldószert használtam, ami éppen feloldotta a polimert (közel telített oldatot készítettem). A THF csak a polimert oldja, így a titánvegyületet szűréssel sikeresen eltávolítottam. Ismét tízszeres mennyiségű metanolban csaptam ki az immár tiszta polimert. Ebben az esetben úgy jártam el, hogy a csepegtetőtölcsérből lassú ütemben, folyamatosan kevertetett metanolba csepegtettem az oldatot. Ez látható a 9. ábrán.



**9. ábra:** Kicsapás folyamatos kevertetés mellett

A kicsapódott mintákat előre lemért tömegű szűrőpapírokon szűrtem, kevés metanollal mostam. A leszűrt mintákat vákuum szárítoszekrényben tömegállandóságig 1 napig szárítottam. Ezután a minták tömegét visszamértem.

#### **IV.2. Gélpermeációs kromatográfiai analízis**

A laboratóriumi munkám során a GPC analízis műveleteit hajtottam végre egészen a minta előkészítésétől az analízisen át a kiértékelésig. Az eluens minden esetben frissen desztillált tetrahidrofurán (THF) volt. A frissen desztillált eluenst a felhasználás előtt szűrtem, ultrahangos fürdőbe helyezve a benne oldott gázokat kiűztem. A vizsgálni kívánt mintákból analitikai mérlegen külön-külön mintatartókba 50 mg-okat mértem be. A bemért polimer mintákat 5-5 ml THF-ben oldottam fel, majd mindegyikhez egyenlő mennyiségben sztírol belső standard-et adtam. Ezután a mintákat leszűrtem. Az automata injektorral a mintákból 100-100  $\mu\text{l}$ -t injektáltam az eluens áramába. Az eluens áramát és vele az elválasztandó mintát a HPLC pumpa továbbította a termosztált hőmérsékletű gélpermeációs kromatográfiai oszlop felé, ahol megtörtént az elválasztás. Az ily módon elválasztott minta paramétereit mértük a differenciál refraktométer (RI), a differenciál viszkoziméter és a fényszóródásmérő berendezés segítségével.

Az általam előállított minták analízisére Waters 717 plus automata injektorral ellátott, Waters 515 HPLC pumpával és Polymer Laboratories gyártmányú, MIXED C típusú

oszloprendszerrel felszerelt készüléket alkalmaztam. A mérések során az eluálódó minták detektálását Viscotek refraktív index és oldatviszkozitás mérő detektorral, valamint Wyatt Technologies miniDAWN multidetektoros fényszóródásmérő berendezéssel végeztem. Ez az összeállított berendezés látható a 10. ábrán. A mérés 25 °C-on történt. A THF eluens áramlási sebessége 1ml/perc volt. Az RI és az oldatviszkozitás detektorral végzett analíziseket követően a kiértékelés univerzális kalibrációs görbe alapján történt. Az adatok kiértékeléséhez a Viscotek cég Astra és a Wyatt cég TriSec elnevezésű szoftvereit használtam.



**10.ábra:** A mérés során használt GPC berendezés és részei (1 = automata injektor, 2 = eluens tartó, 3 = HPLC pumpa, 4 = GPC oszloprendszer, 5 = fényszóródás detektor, 6 = kettős, refraktív indexet és viszkozitást mérő detektor)

### IV.3. $^1\text{H}$ -NMR analízis

A mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR) a kémiai szerkezetkutatásban igen széles körben elterjedt módszer. A módszer a mágneses tér és egyes atommagok mágneses momentumainak kölcsönhatásán alapszik. Bizonyos atommagok impulzus- és ebből adódóan mágneses momentummal rendelkeznek. Ez a momentum kvantált mennyiség és a kvantumállapotok a mag  $I$  kvantumszámától függenek. Az NMR vizsgálatokra azok az atommagok alkalmasak, amelyeknek ez az  $I$  kvantumszám nem egész szám. Ez az  $^1\text{H}$

esetében  $I = \frac{1}{2}$ , tehát képes kölcsönhatásba lépni a mágneses térrel. Mivel az  $^1\text{H}$  a szerves molekulákban, így a polimerekben is gyakran előfordul, vizsgálhatóak ezzel a módszerrel. A mérés során a valós kémiai környezetben levő  $^1\text{H}$  mag rezonanciafrekvenciája eltolódik a csupasz magétól. Ezt az eltolódást tudjuk mérni, és egy relatív skálán ábrázolhatjuk egy referens rezonanciafrekvenciájára vonatkoztatva a külső tér frekvenciájának milliomod részében (ppm) megadva. A protoneltolódások jellemző tartománya 0-15 ppm.

A minták láncvégeinek analízisére  $^1\text{H}$ -NMR méréseket végeztem. Ez azért lehetséges, mert az általam előállított polisztirol láncvégein az iniciátorból származó metil- és klorid csoport található. Az összekapcsolódási reakció során a klóratommal azonos szénatomon található hidrogén kémiai környezete megváltozik. A reakció lejátszódása után az a szénatom, amihez az említett hidrogén kapcsolódik, már nem a klórhoz, hanem egy másik polisztirol lánchoz fog kapcsolódni. Ez a folyamat a reakció előrehaladtával jól követhető.

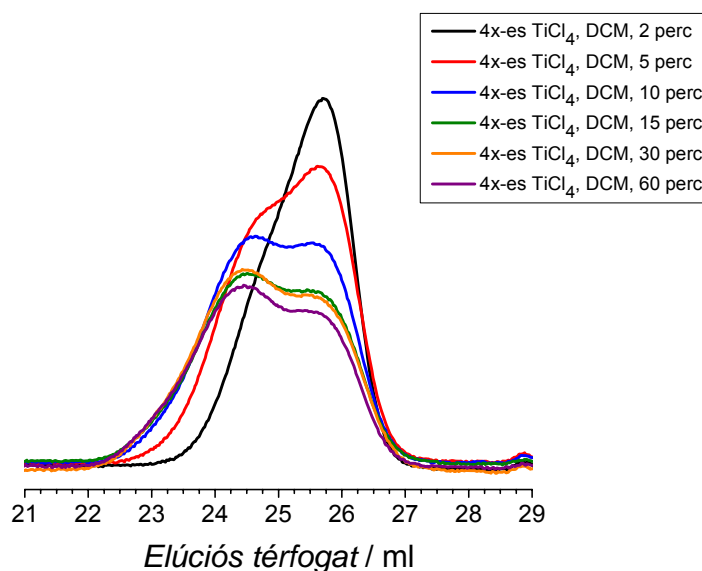
Alkalmazott készülék: Varian VXR 200. Alkalmazott paraméterek: oldószer:  $\text{CDCl}_3$ , a mérés hőmérséklete: szobahőmérséklet

## **V. Eredmények és értékelésük: hiperlagazásos polisztirol karbokationos előállítása sztirol és divinil-benzol kopolimerizációjával**

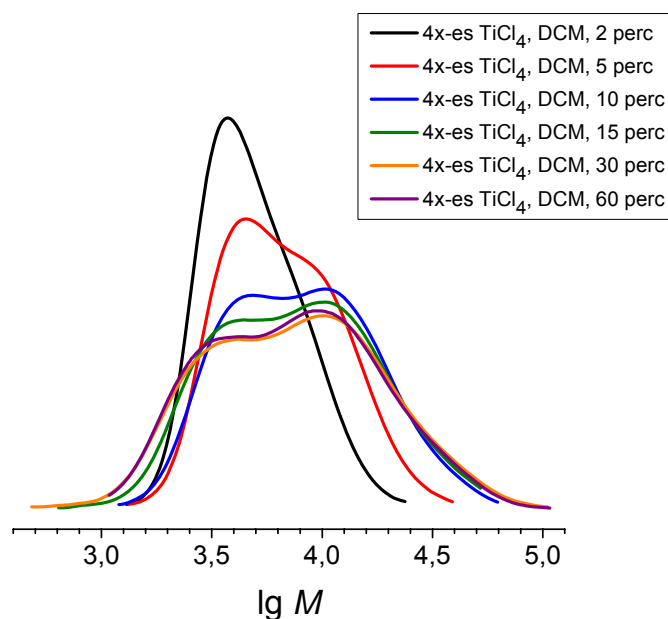
Ahogy azt a korábbi fejezetekben leírtam, az általam használt módszer lényege, hogy a polimerizáció során nem gélek képződnek, hanem hiperlagazásos makromolekulák. Ennek bizonyítására a korábban már részletezett karbokationos polimerizációval állítottam elő polisztirolt. Iniciátorként 1-klór-1-fenil-etánt alkalmaztam, a koiniciátor  $\text{TiCl}_4$  volt, nukleofil adalékként pedig TMEDA-t használtam. Benzotrifluorid (BTF) és diklór-metán (DCM) oldószerben,  $\text{N}_2$  inert atmoszférában hajtottam végre a sztirol és a divinil-benzol kopolimerizációját. A polimerizáció során meghatározott időközönként (2, 5, 10, 15, 30 és 60 perc) mintát vettem, hogy nyomon követhessem a folyamatot. A kapott poli(sztiirol-*ko*-divinil-benzol) kopolimer mintákat gélpermeációs kromatográfiával és  $^1\text{H}$ -NMR spektroszkópiával vizsgáltam.

A GPC kromatogramok alapján megállapítható, hogy a polimerizáció során a reakcióidő előrehaladtával a képződő polimerek molekulatömege egyre nagyobb lesz. Az előző kijelentést arra a megfigyelésre alapozva mondhatjuk ki, hogy a reakcióidő növekedésével a GPC kromatogramok balra, míg az ezekből számolt molekulatömeg-eloszlás görbéi jobbra, azaz a nagyobb molekulatömegek irányába tolódnak el. Ugyanakkor az is látható, hogy a reakcióidő növekedésével a molekulatömeg-eloszlás görbék egyre jobban kiszélesednek. Ebből lehet következtetni arra, hogy a DVB egység mentén a lineáris láncok

összekapcsolódásával elágazásos szerkezet jön létre. Ezen folyamatok jól megfigyelhetők az egyik tetszőlegesen kiválasztott (jelen esetben éppen a négyszeres  $\text{TiCl}_4$  koncentrációnál, diklór-metánban végzett) polimerizációból vett minták GPC kromatogramjain (11. ábra) és molekulatömeg-eloszlás görbéin (12. ábra). A többi polimerizációs reakcióban kapott polimer GPC kromatogramjai és molekulatömeg-eloszlás görbéi a Függelék F8-21 ábráin láthatók.



**11. ábra:** A polimerizáció során vett minták GPC kromatogramjai



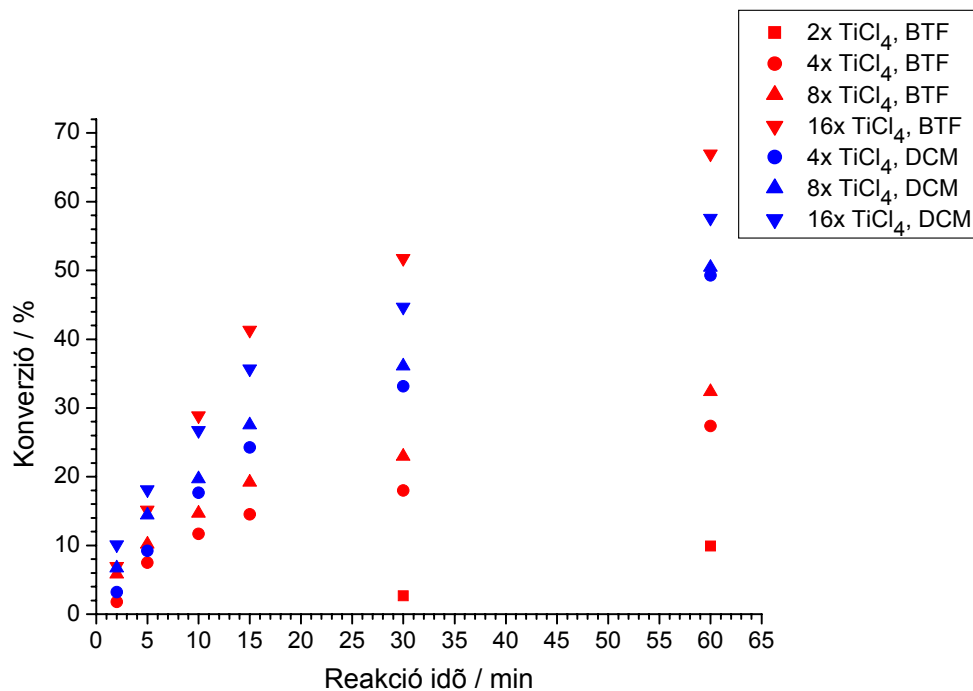
**12. ábra:** A polimerizáció során vett minták molekulatömeg-eloszlás görbéi



**3. táblázat:** A monomerkonverzió értékek összefoglalása

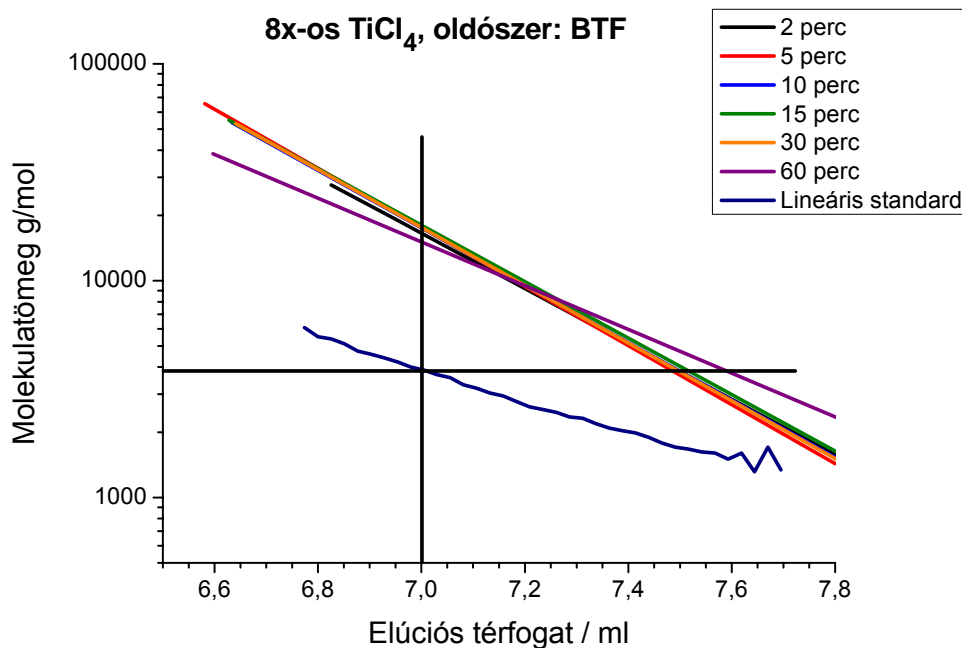
TiCl <sub>4</sub> koncentráció	BTF		DCM	
	Reakció idő(min)	Konverzió(%)	Reakció idő(min)	Konverzió(%)
2,40 mmol (2-szeres mennyiség)	30	2,7	30	n.p.
	60	9,9	60	n.p.
	90	19,6	90	n.p.
	120	29,9	120	n.p.
	150	41,2	150	n.p.
	180	57,4	180	n.p.
4,80 mmol (4-szeres mennyiség)	2	1,8	2	3,2
	5	7,5	5	9,2
	10	11,7	10	17,7
	15	14,5	15	24,3
	30	18,0	30	33,1
	60	27,4	60	49,3
9,60 mmol (8-szoros mennyiség)	2	5,8	2	6,7
	5	10,2	5	14,4
	10	14,7	10	19,7
	15	19,2	15	27,5
	30	23,0	30	36,1
	60	32,4	60	50,5
19,2 mmol (16-szoros mennyiség)	2	7,0	2	10,1
	5	15,2	5	18,1
	10	28,9	10	26,7
	15	41,3	15	35,7
	30	51,8	30	44,7
	60	67,0	60	57,6

n.p. = nem képződött polimer, BTF = benzotrifluorid, DCM = diklór-metán



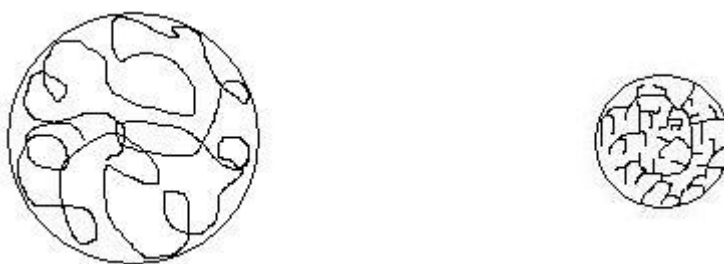
**13. ábra:** A konverzió értékek a reakcióidő függvényében

A monomer konverzió értékeket a 3. táblázat adatai és a 13. ábra alapján összehasonlítva arra a megállapításra juthatunk, hogy a koiniciátor koncentrációjának növelése egyúttal a polimerizáció sebességének a növekedését is jelenti, ugyanakkor megfigyelhető, hogy a konverzió-idő összefüggés nem lineáris. A 13. ábrán jól látható, hogy mind benzotrifluoridban, mind pedig diklór-metánban a  $\text{TiCl}_4$  koncentráció növelésével nő a konverzió értéke adott reakcióidőnél. Megjegyzendő, hogy kétszeres  $\text{TiCl}_4$  / iniciátor aránynál DCM-ben még 3 óra reakcióidőnél sem képződött polimer, míg BTF-ben lassú polimer képződés volt tapasztalható. Nagyobb  $\text{TiCl}_4$  / iniciátor aránynál (4-16 –szoros) pedig a konverzió-idő görbék viszonylag közel estek egymáshoz. Ez felveti annak a lehetőségét, hogy gazdaságosság szempontjából a lehető legkisebb  $\text{TiCl}_4$  érték alkalmazásával vitelezzük ki a polimerizációs reakciót, ami ebben az esetben négyszeres  $\text{TiCl}_4$  feleslegnek felel meg.



**14. ábra:** A fényszóródásmérésből nyert molekulatömeg értékek az elúciós térfogat függvényében

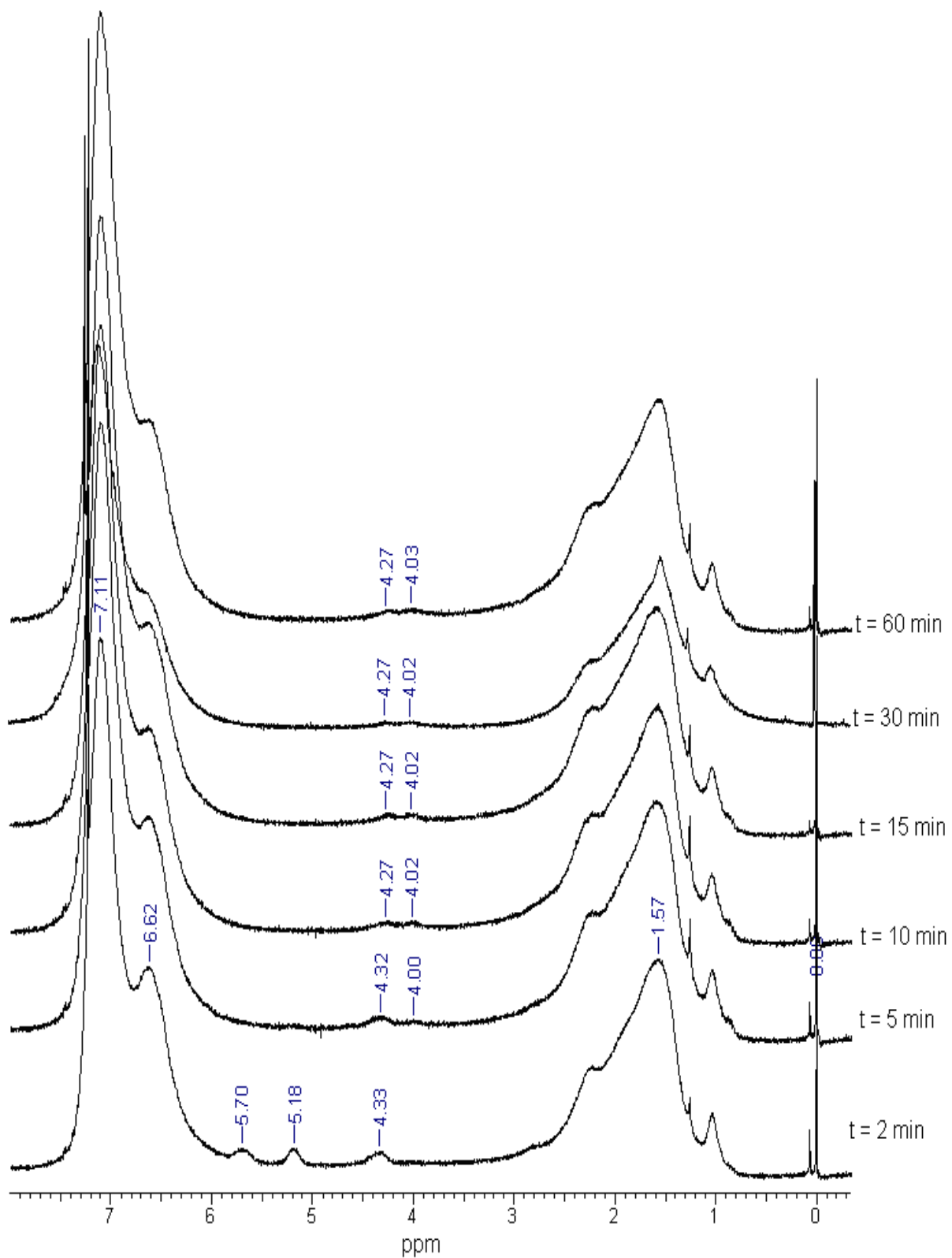
A gélpermeációs kromatográfias berendezéshez csatlakoztatható a polimer molekuláin történő fényszóródást mérő detektor is. A 14. ábrán a saját mintáim közül az egyik sorozatból fényszóródásméréssel nyert eredmények láthatóak. (A többi minta hasonló eredményei a Függelék F22-F28. ábráin láthatók.) Az így kapott molekulatömegeket az elúciós térfogat függvényében ábrázoltam. Az ábrán a mintáimtól elkülönülten egy lineáris szerkezetű polisztirol adatai is láthatóak. Ehhez hasonlítva az általam előállított polimereket, megállapítható, hogy ugyanakkora elúciós térfogatnál, tehát azonos hidrodinamikai térfogatnál a lineáris polisztirol molekulatömege – ebben az esetben legalább egy nagyságrenddel – kisebb, mint a mintáim molekulatömege. A másik irányból nézve ugyanezt az ábrát, ugyanakkora molekulatömegnél látszik, hogy a lineáris molekula elúciós térfogata sokkal kisebb, azaz a hidrodinamikai térfogata nagyobb, mint a mintáimnak. Ez akkor lehetséges, ha a molekulában sok elágazás található, tehát kompaktabb. Ugyanis a lineáris molekula esetében a szegmensek közötti effektív kölcsönhatásoknak köszönhetően a statisztikus gombolyag alakban létező lánc nagyobb térfogatot foglal el, mint az ugyanakkora molekulatömegű, de elágazásokat tartalmazó molekula. Így bizonyítható a hiperelágazásos szerkezet. A 15. ábrán a lineáris és hiperelágazásos molekula hidrodinamikai térfogata közötti különbséget illusztrálom.



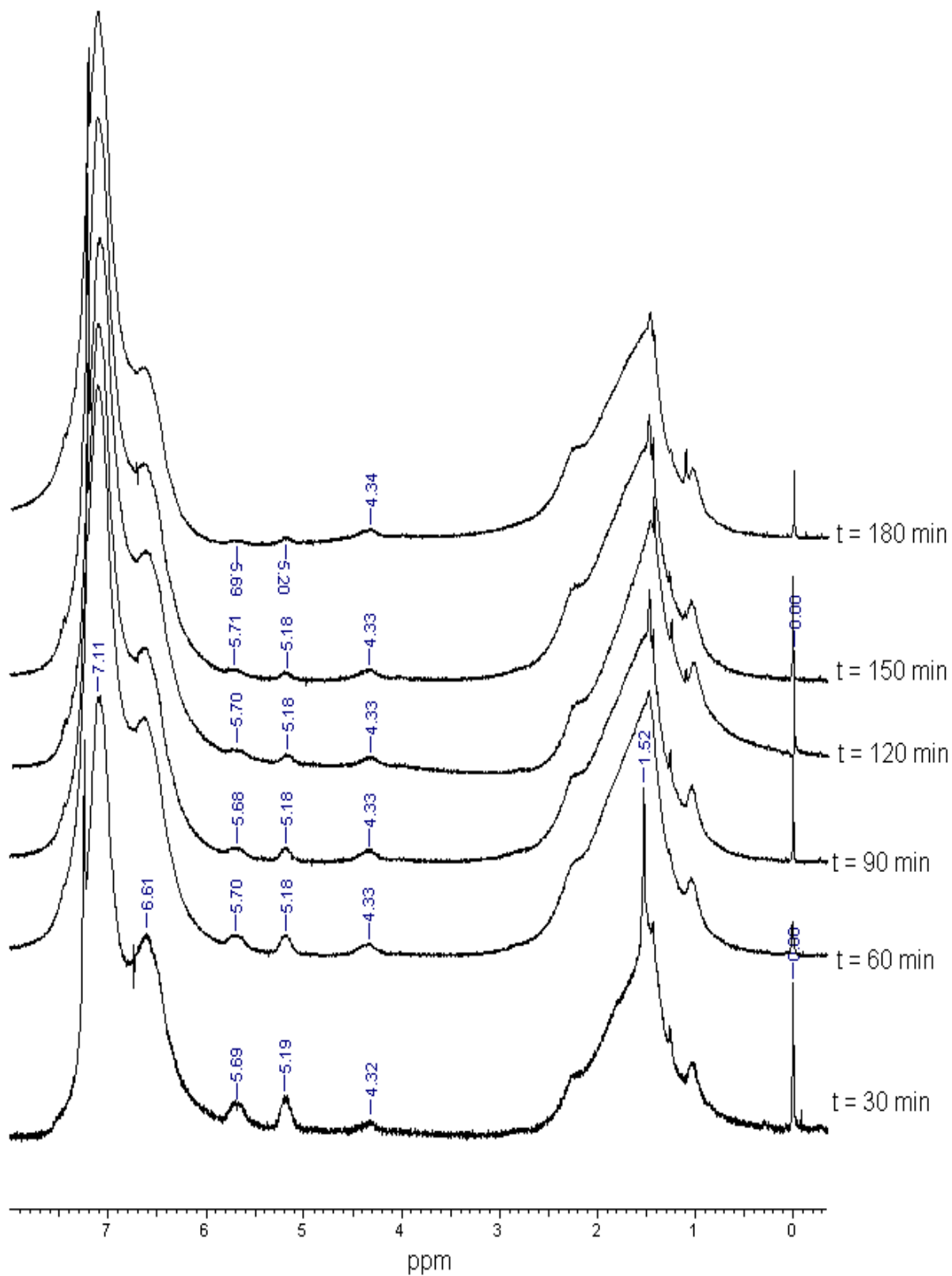
**15. ábra:** Ugyanakkora molekulatömegű lineáris és hiperelágazásos molekula hidrodinamikai térfogatának különbsége

A polimerizáció során előállított mintákat  $^1\text{H-NMR}$  spektroszkópiával is vizsgáltam. Szemléltetésképpen a BTF oldószerből, nyolcszoros  $\text{TiCl}_4$  koncentráció mellett végzett polimerizációból különböző időpontokban vett minták  $^1\text{H-NMR}$  spektrumai láthatók a 16. ábrán. A reakció időtartamának előrehaladtával jól látható különbségek tapasztalhatóak a spektrumok között. A különböző mintákról készült  $^1\text{H-NMR}$  spektrumon a 4,2-4,5 ppm közötti tartományban látható egy kis intenzitású jel. Ezt a jelet a polimer lánc végén, a klóratommal azonos szénatomon található hidrogénatom kémiai eltolódása eredményezi. A 6,3-7,4 ppm közötti tartományban az aromás csoportokon található hidrogénatomok kémiai eltolódásából származó jel látható, míg az iniciátorból származó, a láncvégeken található  $\text{CH}_3-$  csoport, valamint a polisztirol  $-\text{CH}_2-$  és  $=\text{CH}-$  csoportjai hidrogénatomjainak kémiai eltolódása eredményezi az 1,2-2,5 ppm közötti jelet. A polimerbe beépült divinil-benzol monomer el nem reagált vinilcsoportjában található hidrogénatomok kémiai eltolódásából származó jelek láthatóak az 5,0-5,8 ppm tartományban. Ezeknek a jeleknek az intenzitása a reakcióidő növekedésével csökken, majd a jel el is tűnik, jelezve, hogy nincs további el nem reagált kettős kötés a polimerben. Ez a tendencia a Függelékben megtalálható NMR-spektrumokon is megfigyelhető (F1-F7. ábra). Különleges eset azonban a kettőszörös  $\text{TiCl}_4$  koncentráció mellett végzett polimerizáció: ekkor megfigyelhető, hogy három óra reakcióidő után is jelen van még a divinil-benzol monomer el nem reagált vinilcsoportja. Ez látható a 17. ábrán.

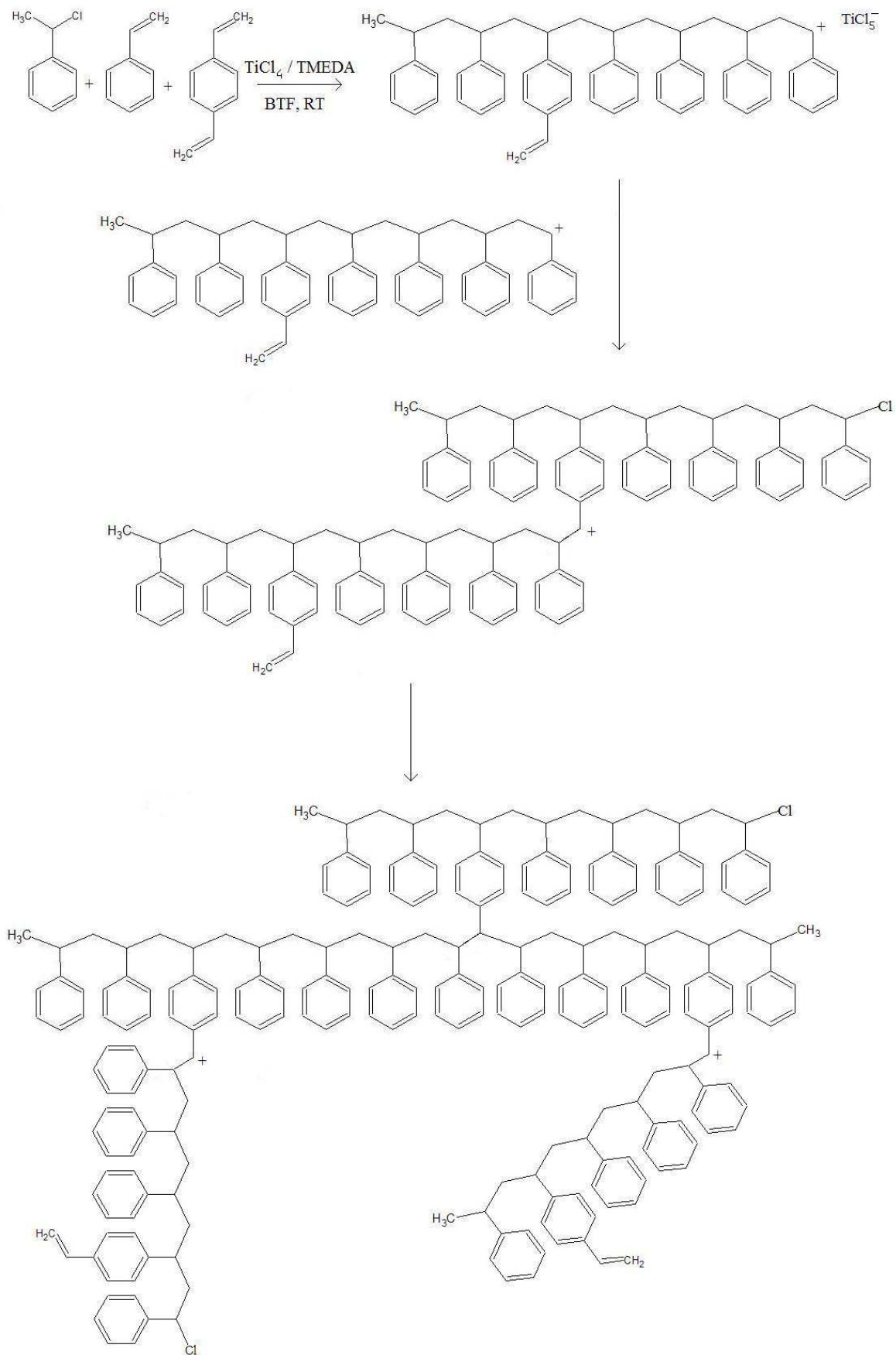
Összegzésül megállapítható, hogy sztírol és divinil-benzol szobahőmérsékleten kivitelezett karbokationos polimerizációja hiperelágazásos polimert eredményez. Ezt a folyamatot mutatja a 18. ábra.



**16. ábra:** 8-szoros  $\text{TiCl}_4$  koncentrációjánál, BTF oldószerben előállított poli(sztírol-*ko*-divinilbenzol) kopolimer  $^1\text{H}$ -NMR spektruma



**17. ábra:** 2-szeres  $\text{TiCl}_4$  koncentrációnál, BTF oldószerben előállított poli(sztírol-*ko*-divinilbenzol) kopolimer  $^1\text{H-NMR}$  spektruma



18. ábra: Hiperelágazós polimer képződése sztírol és divinil-benzol kopolimerizációjával

## VI. Összefoglalás

A polimerek előállítása és felhasználása egyre nagyobb teret nyer a mindennapokban. Az olyan tulajdonságaik miatt, mint a lineáris analógokhoz viszonyított kis viszkozitás és a sok felületi funkció csoport, az utóbbi időben a sok elágazást tartalmazó polimerekre terelődött a figyelem.

A munkám során a polisztirol, mint az egyik legnagyobb mennyiségben gyártott polimer hiperelágazásos formáját állítottam elő sztírol és divinil-benzol karbokationos kopolimerizációjával szobahőmérsékleten. Az így előállított polimerből a különböző, meghatározott időpontokban vett minták analízisét az erre a célra legelterjedtebb módszerrel, géelpermeációs kromatográfiával (GPC) végeztem. Ezeknek a vizsgálatoknak az eredményei alapján megállapítható, hogy a koiniciátor koncentrációjának változtatása jelentősen befolyásolja a konverziót és a molekulatömegeket, valamint a molekulatömeg-eloszlásokat is, és hogy a reakció előrehaladtával a keletkezett polimerek molekulatömege egyre nagyobb. Nagyobb koncentrációkban alkalmazva a koiniciátort nagyobb átlag molekulatömegű polimerekhez juthatunk oldószertől függetlenül. A mintákról készült  $^1\text{H-NMR}$  spektrumokkal alátámasztottam a GPC eredményeket. Megállapítható, hogy a DCM-hez képest a BTF oldószerben ugyanolyan koiniciátor koncentrációknál kisebbek az átlag molekulatömegek, ugyanakkor már kisebb  $\text{TiCl}_4$  koncentrációnál is képződik polimer. A konverzió értékeket összehasonlítva azt tapasztaltam, hogy a nagyobb koiniciátor koncentrációknál nagyobbak a konverziók is, de a konverzió-idő összefüggés nem lineáris.

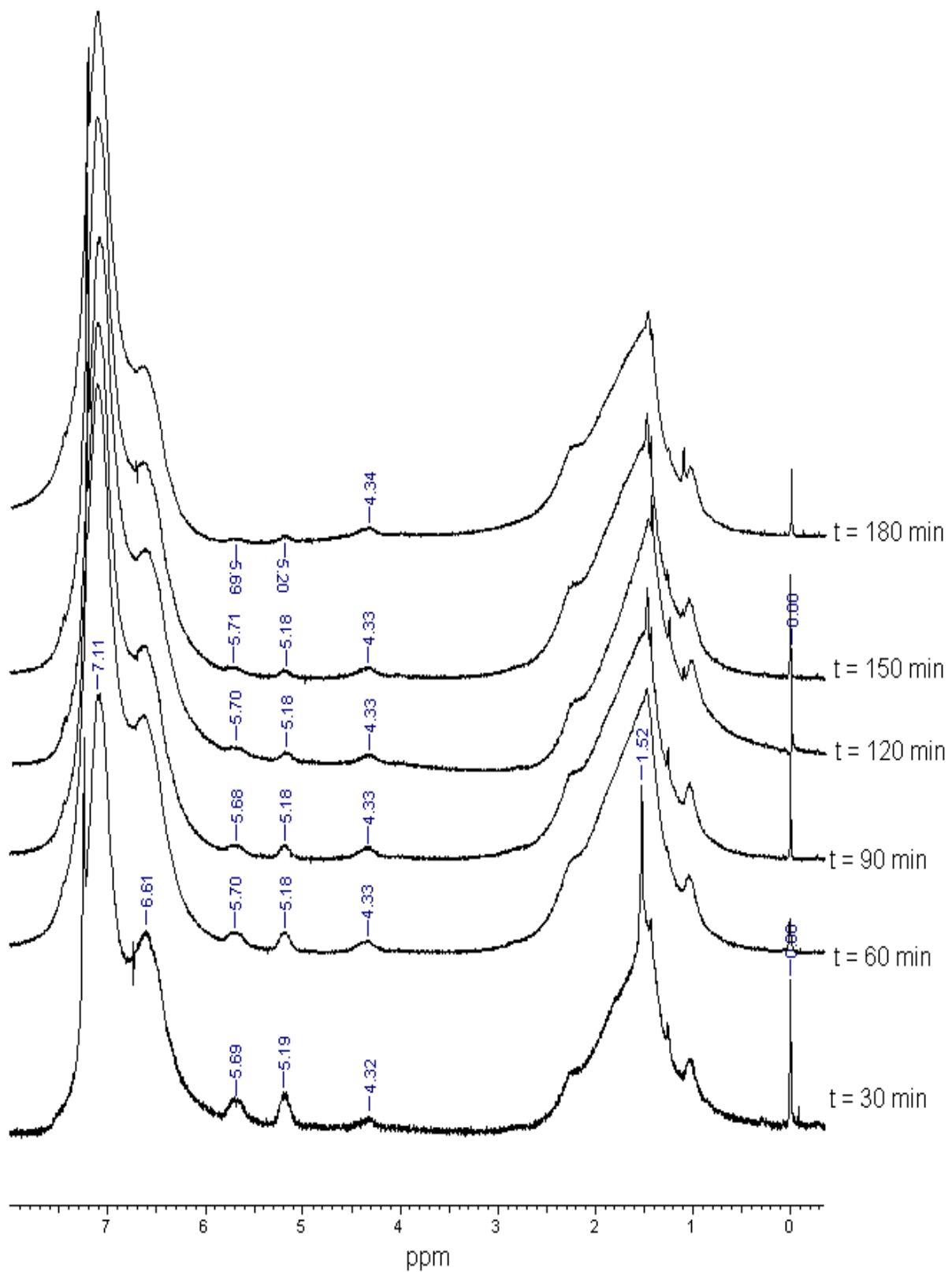
Mindezek alapján megállapítható, hogy az általam vizsgált sztírol karbokationos polimerizációja alkalmas hiperelágazásos szerkezetű polisztirol előállítására egy környezetileg előnyös oldószerben, a benzotrifluoridban. Így kiváltható benzotrifluoriddal a hagyományosnak tekintett, környezetre ártalmas diklór-metán.



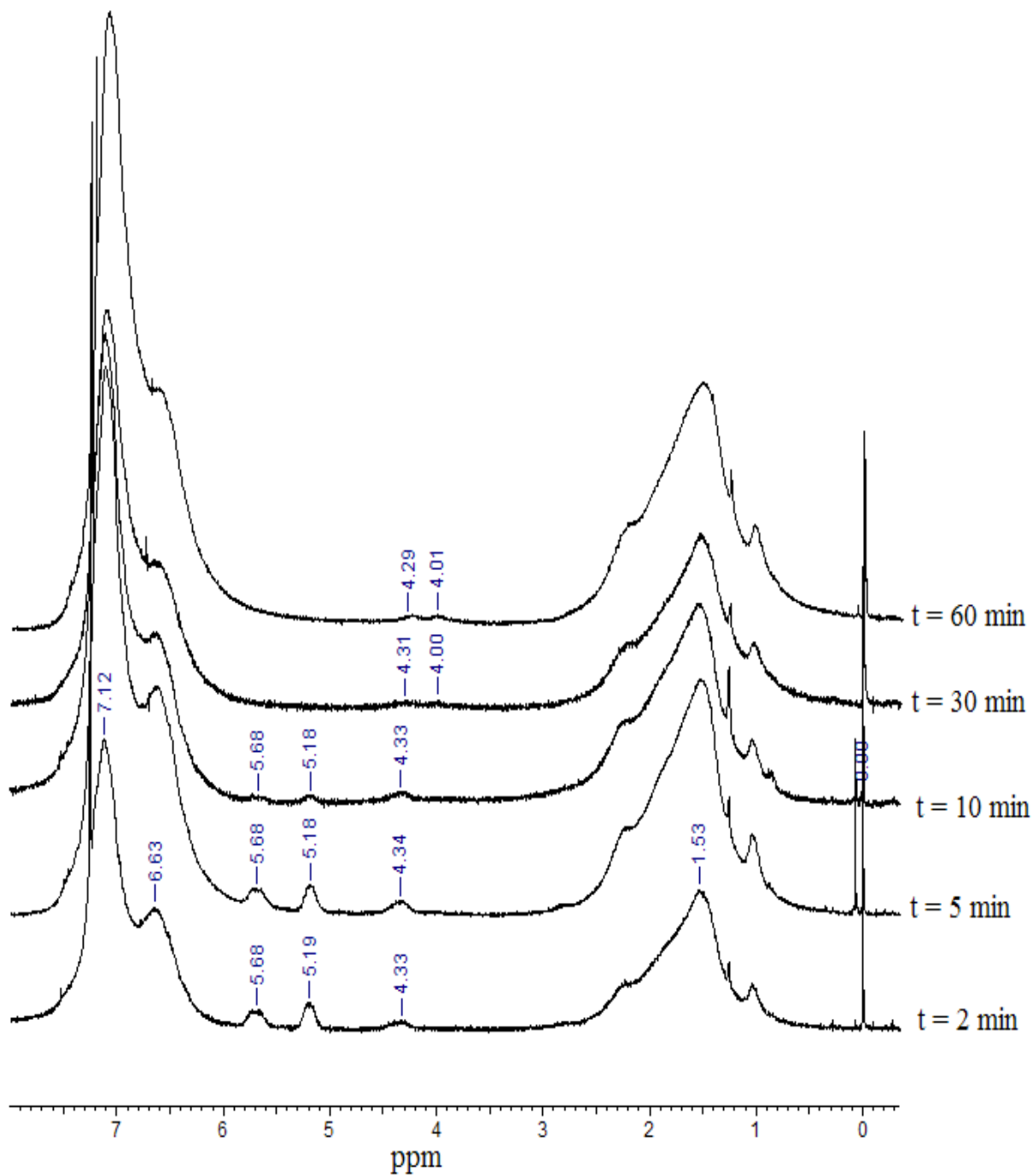
## VII. Irodalomjegyzék

- [1] Náray–Szabó Gábor: *Kémia*, Akadémiai Kiadó, Budapest, **2006**
- [2] Kasza György: Hiperelágazásos polisztirol előállítása karbokationos polimerizációval, *OTDK dolgozat*, XXIX. Országos Tudományos Diákköri Konferencia, Kémiai és Vegyipari Szekció, **2009**
- [3] O’Shaughnessy B.; Vavylonis, D.: *Eur. Phys. J. E*, **2003**, 3, 481
- [4] [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1994/index.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1994/index.html)
- [5] Kennedy, J.P., Iván, B.: *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*, Hanser Publishing, München, New York, **1992**
- [6] Bodor Géza: *A polimerek szerkezete*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, **1982**
- [7] Flory, P. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2718
- [8] Tomalia, D. A.; Taylor, A. M.; Goddard, W. A. III.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 138
- [9] Fréchet, J. M. J.: *Science* **1994**, 263, 1710
- [10] Fréchet, J. M. J.; Henmi, M.; Gitsov, L.; Aoshima, S.; Leduc, M. R.; Grubbs, R. B.: *Science*, **1995**, 269, 1080
- [11] Erdődi, G.; Iván, B.: *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **2001**, 84, 378
- [12] Gauthier, M.; Möller, M.: *Macromolecules*, **1991**, 24, 4548
- [13] Gauthier, M.; Li, J.: *Macromolecules*, **2001**, 34, 8918
- [14] Kasza, Gy.; Groh, W. P.; Szesztay, M.; Iván, B.: *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **2007**, 97, 567
- [15] Isaure, F.; Cormack, P. A. G.; Graham, S.; Sherrington, D. C.; Armes, S. P.; Bütün, V.: *Chem. Commun.*, **2004**, 9, 1138
- [16] Hult, A.; Johansson, M.; Malmstrom, E.: *Adv. Polym. Sci.*, **1999**, 143, 1
- [17] Wang, L. et. al.: *Adv. Func. Mat.*, **2009**, 19, 2615
- [18] Scheper, V. et. al.: *Nanomedicine*, **2009**, 4 623
- [19] Yuan, RX. et. al.: *Acta Polymerica Sinica*, **2009**, 2, 104
- [20] Kontoyiani, C.: *Macrom. Biosci.*, **2008**, 8, 871
- [21] Wang, GJ.: *Adv. Func. Mat.*, **2009**, 19, 2768
- [22] Peter, J.: *Desanilation*, **2009**, 245, 516
- [23] Wang, C.: *J. App. Polym. Sci.*, **2009**, 11, 658
- [24] Sivakumar, C.: *Eur. Polym. J.*, **2009**, 45, 2329
- [25] <http://openlearn.open.ac.uk/mod/resource/view.php?id=196637> címen elérhető oldalon található kép alapján

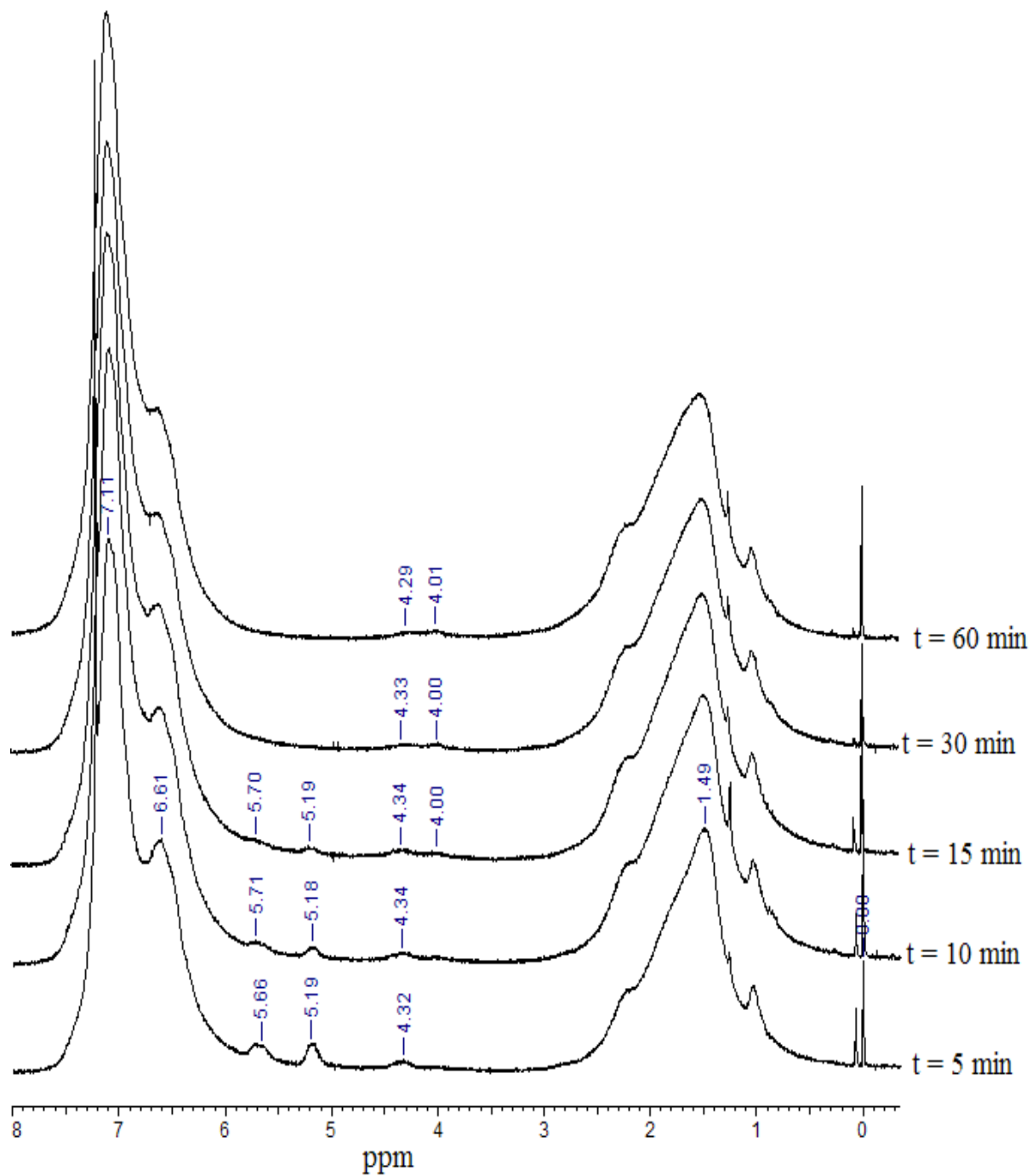
# *Függelék*



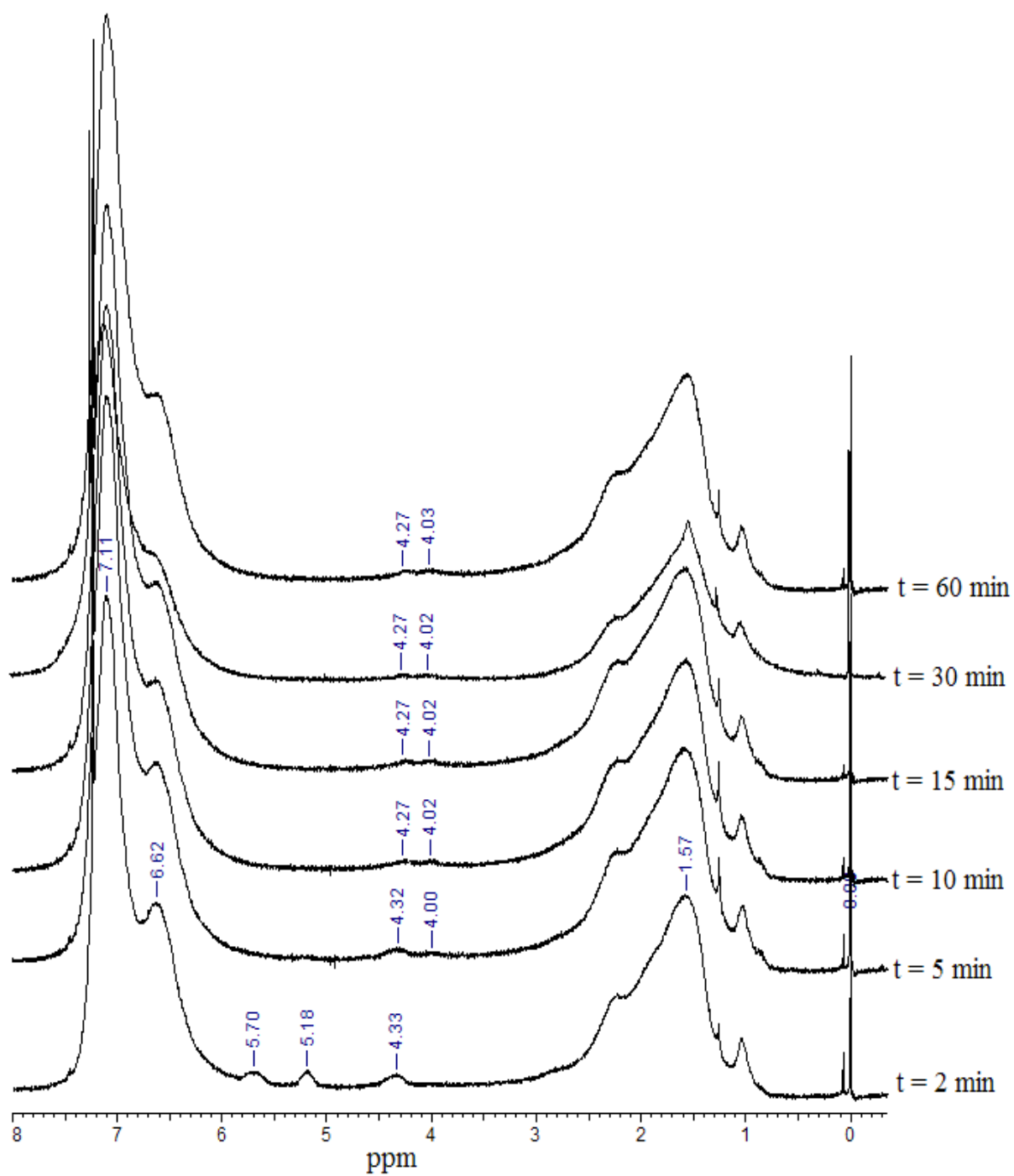
**F1. ábra:** 2-szeres  $\text{TiCl}_4$  koncentrációval, BTF oldószerben előállított poli(sztírol-*ko*-divinilbenzol) kopolimer  $^1\text{H}$ -NMR spektruma



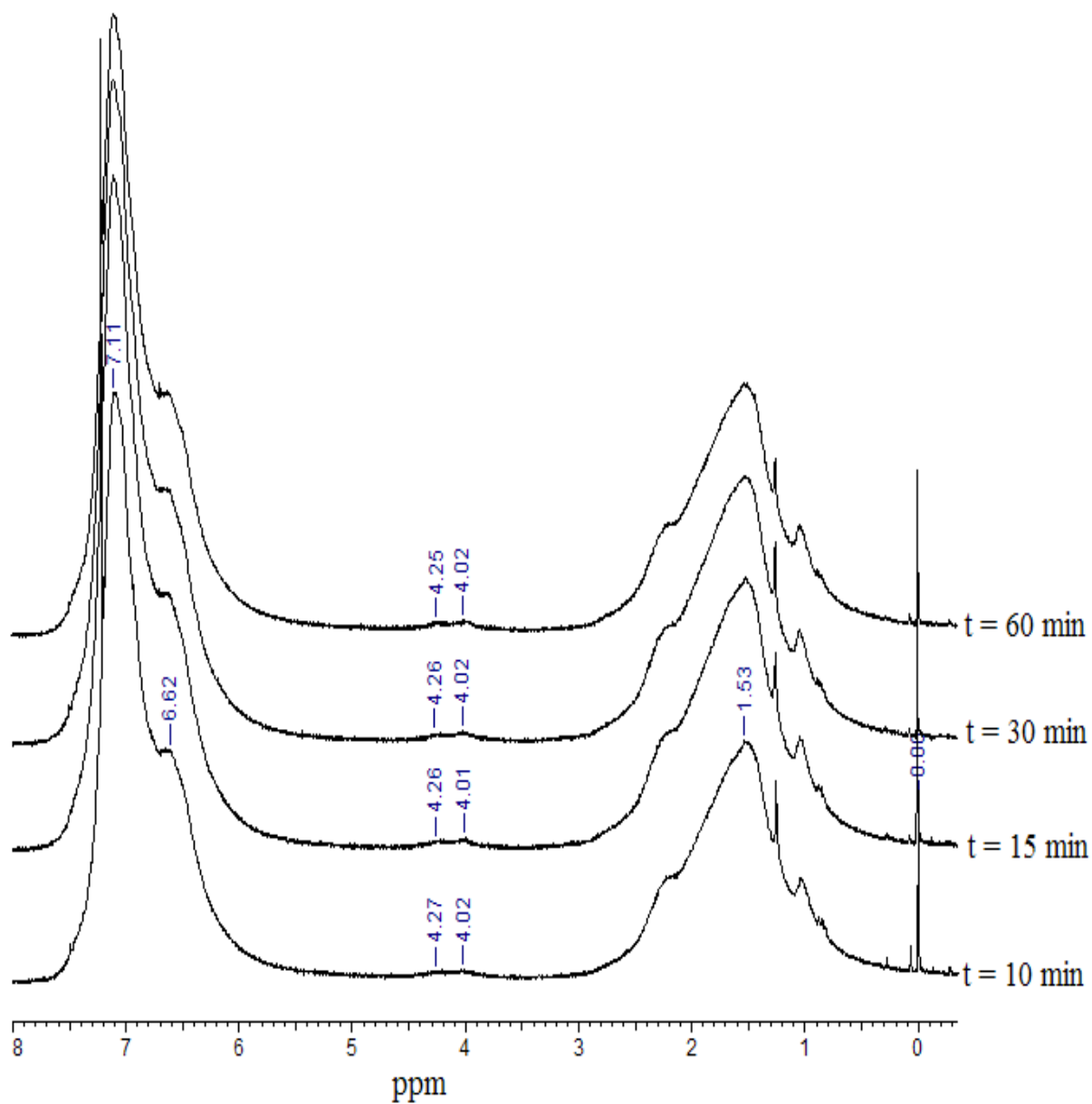
**F2. ábra:** 4-szeres  $\text{TiCl}_4$  koncentrációval, BTF oldószerben előállított poli(sztirol-*ko*-divinilbenzol) kopolimer  $^1\text{H}$ -NMR spektruma



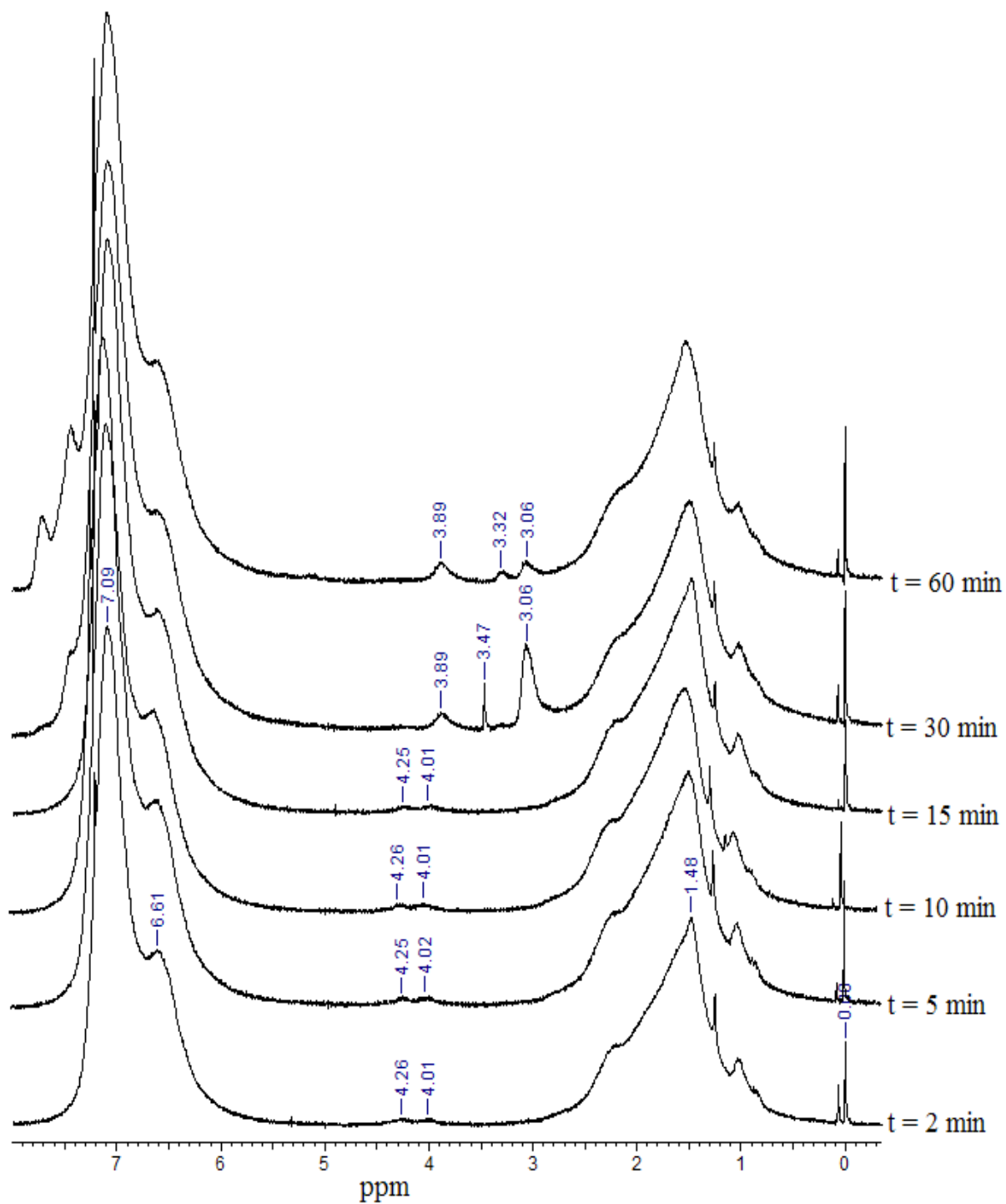
**F3. ábra:** 4-szeres  $\text{TiCl}_4$  koncentrációval, DCM oldószerben előállított poli(sztirol-*ko*-divinil-benzol) kopolimer  $^1\text{H}$ -NMR spektruma



**F4. ábra:** 8-szoros  $\text{TiCl}_4$  koncentrációval, BTF oldószerben előállított poli(sztírol-*ko*-divinilbenzol) kopolimer  $^1\text{H-NMR}$  spektruma

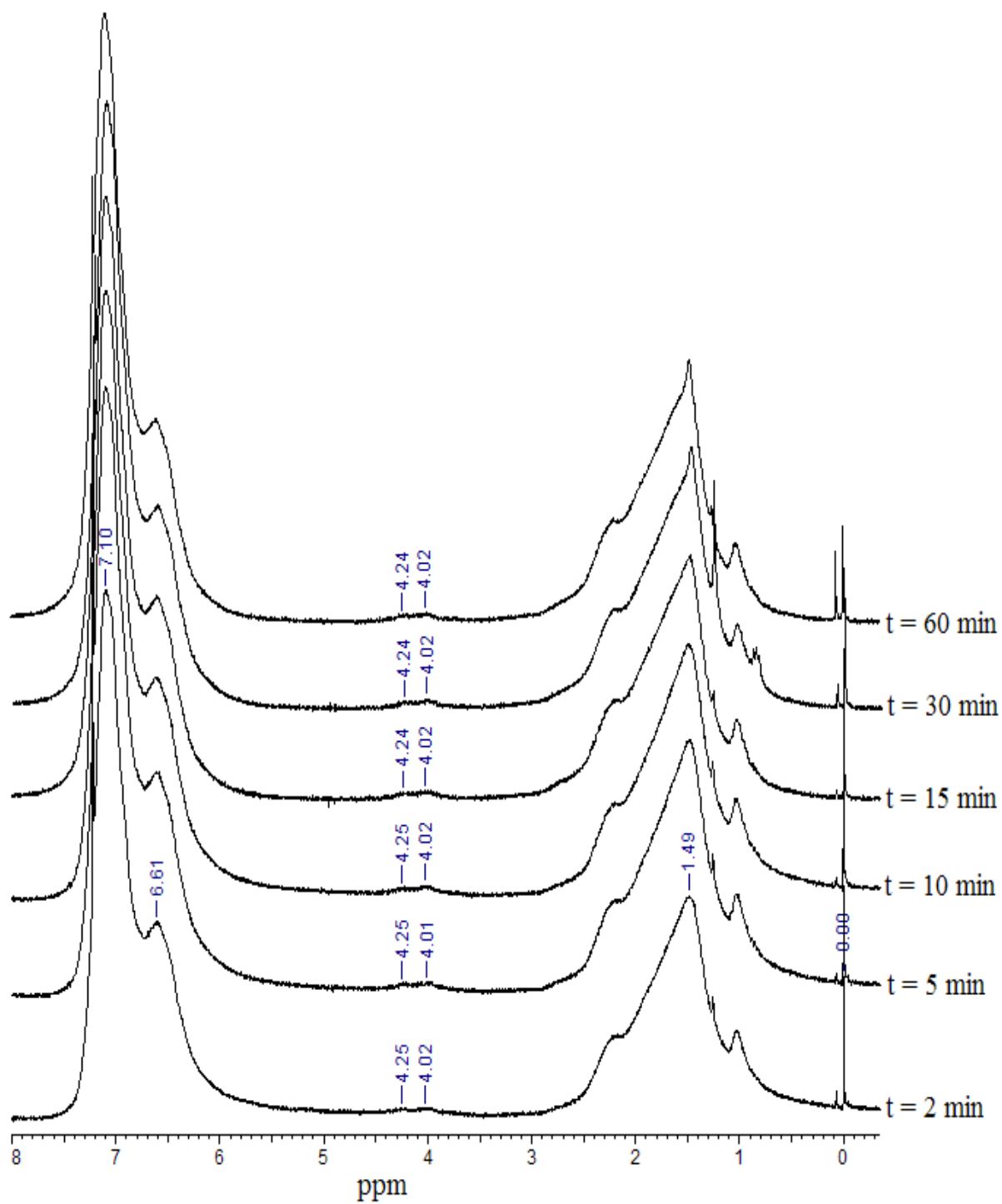


**F5. ábra:** 8-szoros  $\text{TiCl}_4$  koncentrációval,  $\text{DCM}$  oldószerben előállított poli(sztírol-*ko*-divinilbenzol) kopolimer  $^1\text{H-NMR}$  spektruma

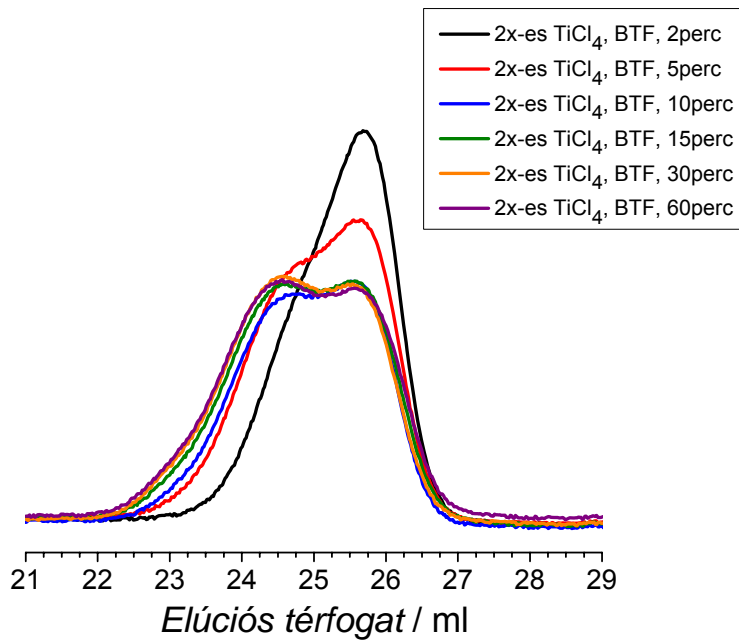


**F6. ábra:** 16-szoros  $\text{TiCl}_4$  koncentrációval, BTF oldószerben előállított poli(sztírol-*ko*-divinilbenzol) kopolimer  $^1\text{H}$ -NMR spektruma

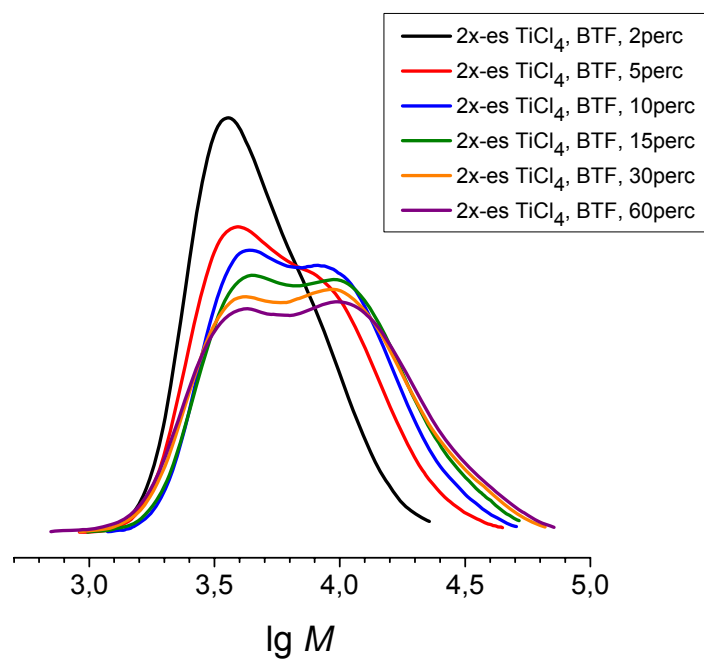




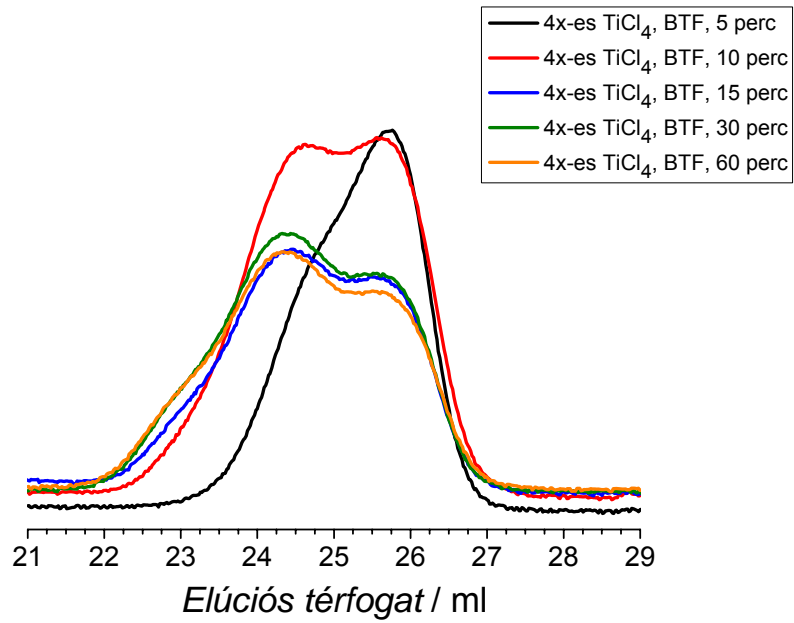
**F7. ábra:** 16-szoros  $\text{TiCl}_4$  koncentrációval, DCM oldószerben előállított poli(sztirol-ko-divinil-benzol) kopolimer  $^1\text{H}$ -NMR spektruma



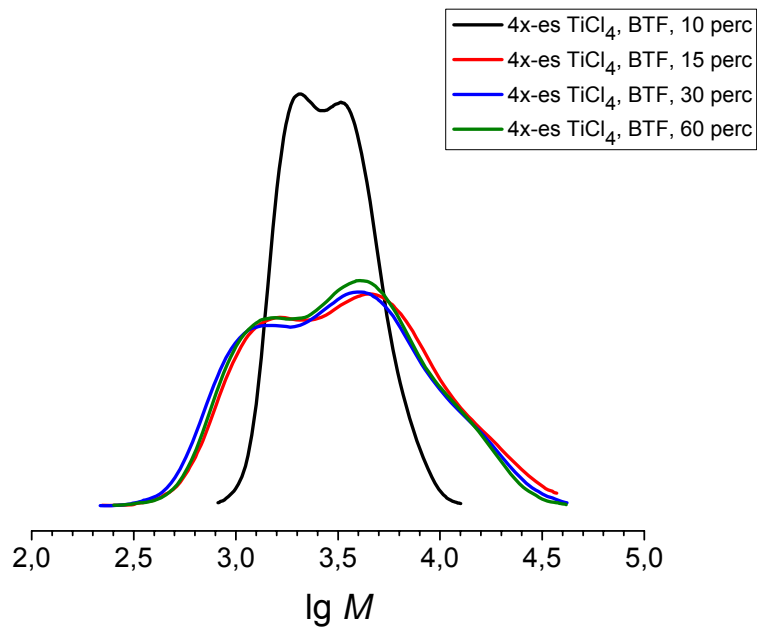
**F8. ábra:** A polimerizáció során a különböző időpontokban vett minták GPC kromatogramjai



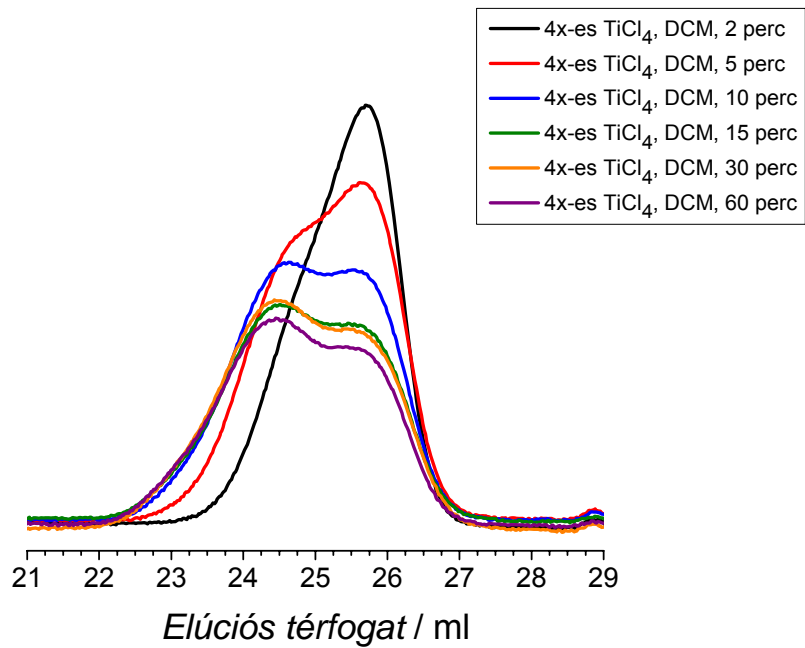
**F9. ábra:** A polimerizáció során a különböző időpontokban vett minták molekulatömeg-eloszlás görbéi



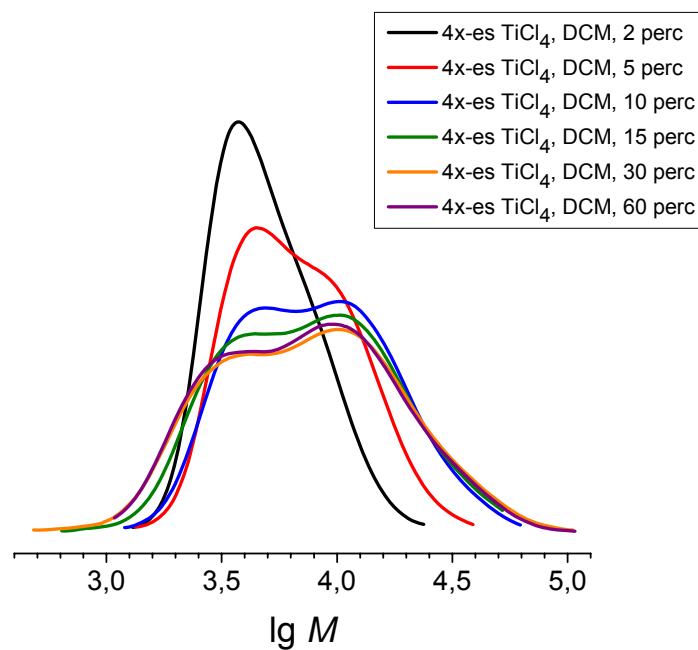
**F10. ábra:** A polimerizáció során a különböző időpontokban vett minták GPC kromatogramjai



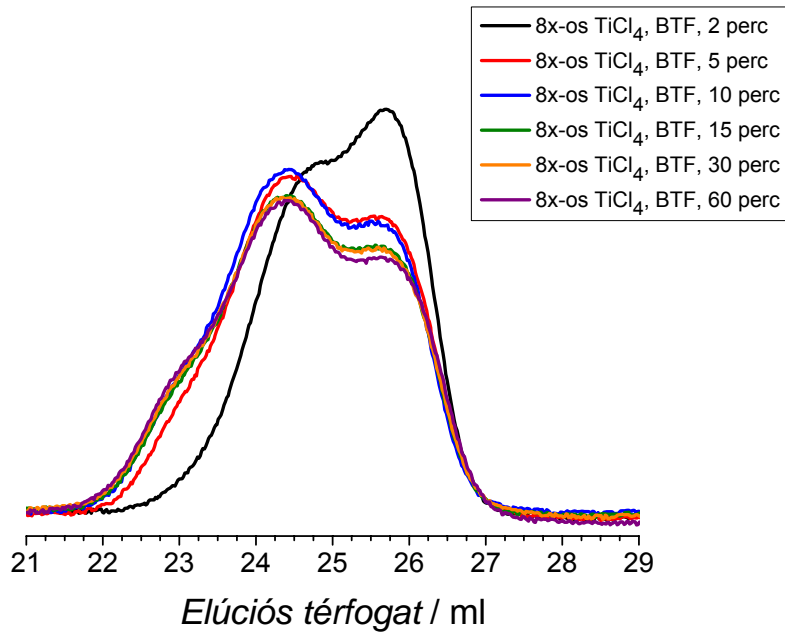
**F11. ábra:** A polimerizáció során a különböző időpontokban vett minták molekulatömeg-eloszlás görbéi



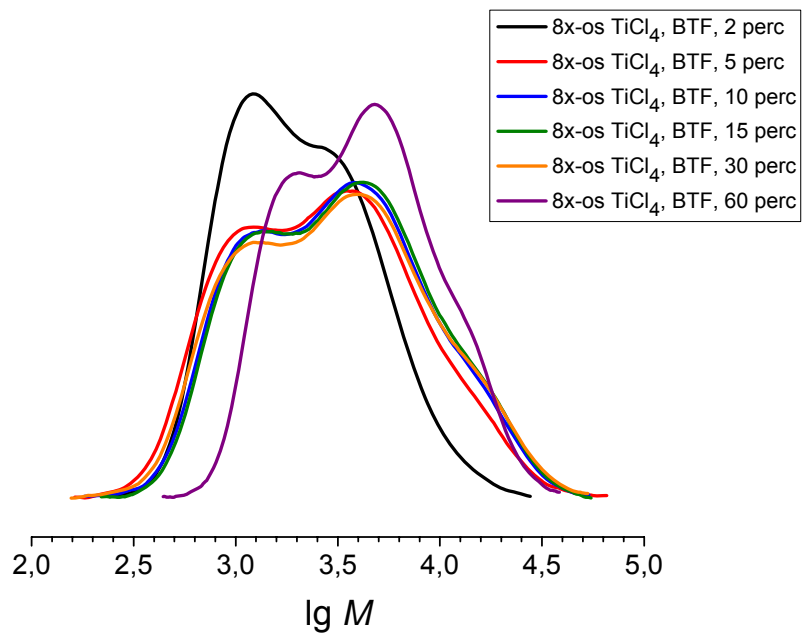
**F12. ábra:** A polimerizáció során a különböző időpontokban vett minták GPC kromatogramjai



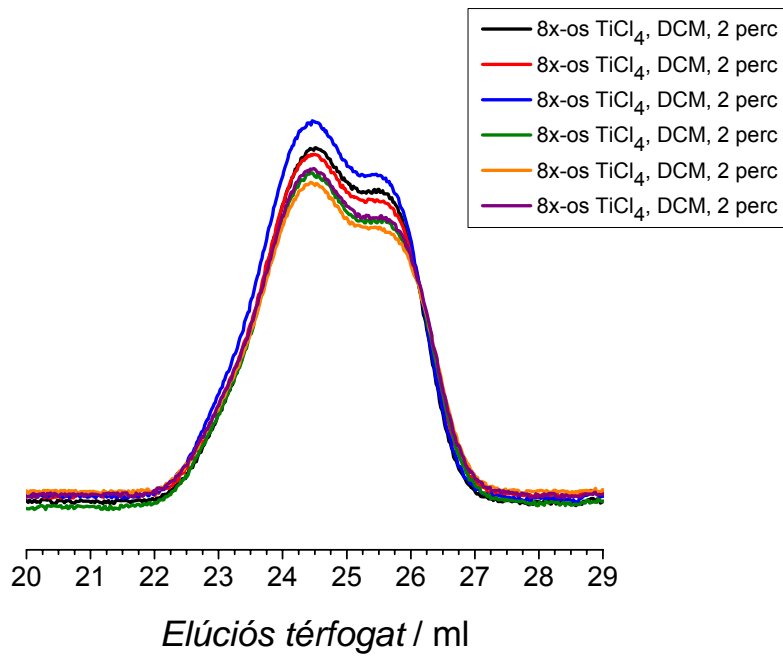
**F13. ábra:** A polimerizáció során a különböző időpontokban vett minták molekulatömeg-eloszlás görbéi



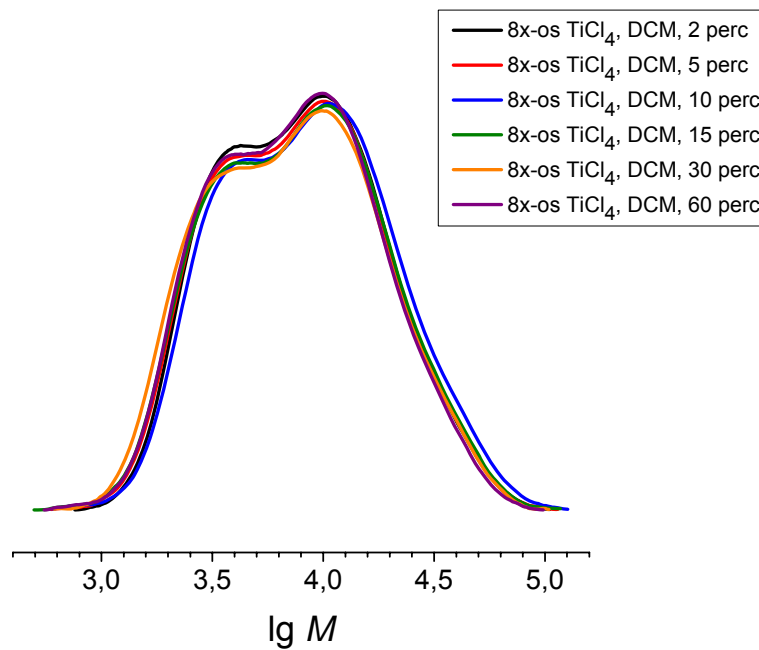
**F14. ábra:** A polimerizáció során a különböző időpontokban vett minták GPC kromatogramjai



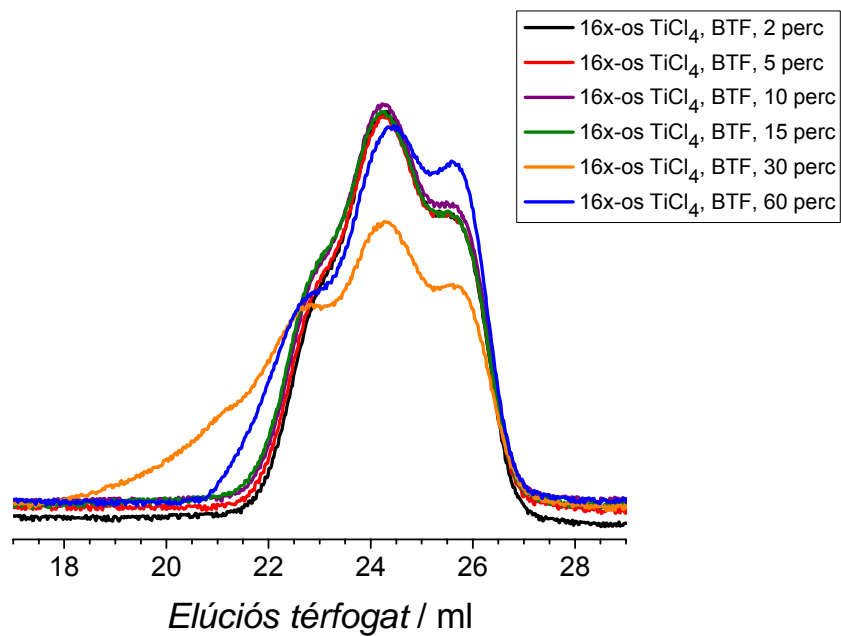
**F15. ábra:** A polimerizáció során a különböző időpontokban vett minták molekulatömeg-eloszlás görbéi



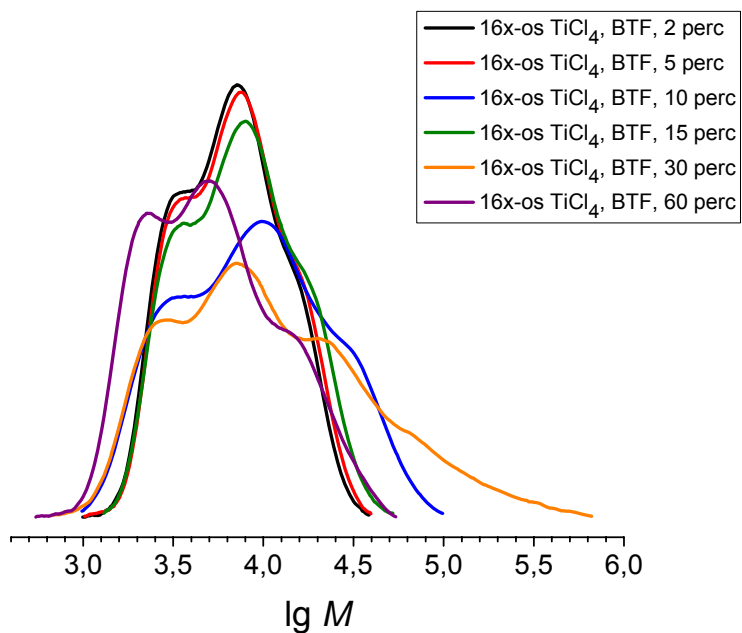
**F16. ábra:** A polimerizáció során a különböző időpontokban vett minták GPC kromatogramjai



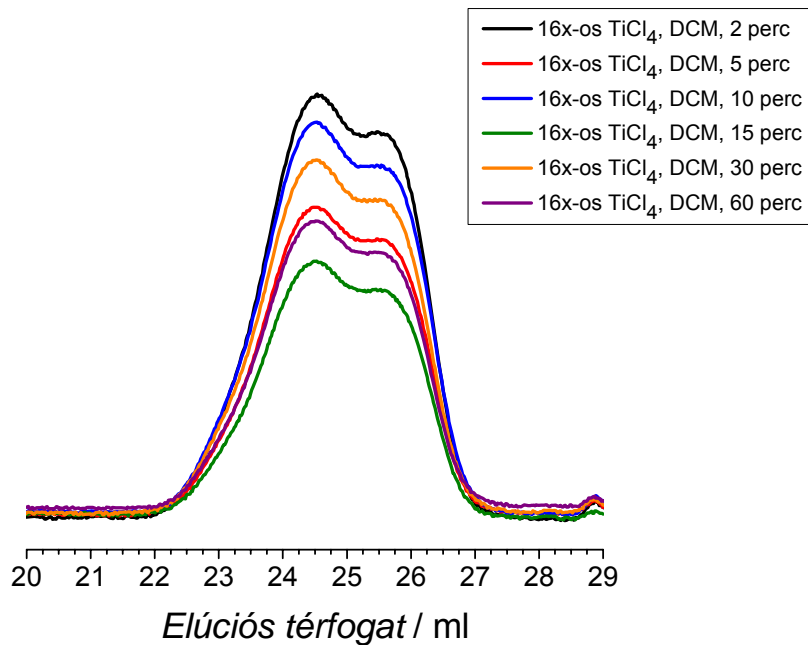
**F17. ábra:** A polimerizáció során a különböző időpontokban vett minták molekulatömeg-eloszlás görbéi



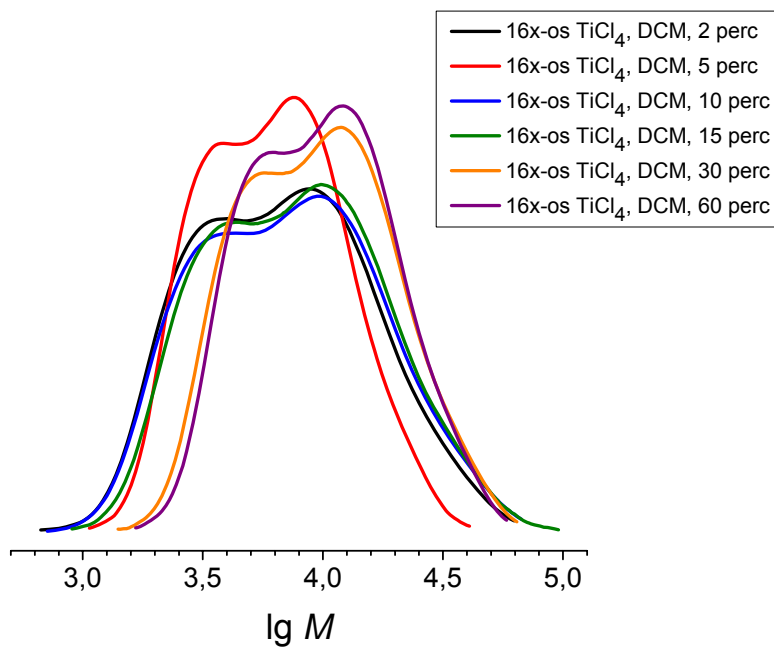
**F18. ábra:** A polimerizáció során a különböző időpontokban vett minták GPC kromatogramjai



**F19. ábra:** A polimerizáció során a különböző időpontokban vett minták molekulatömeg-eloszlás görbéi

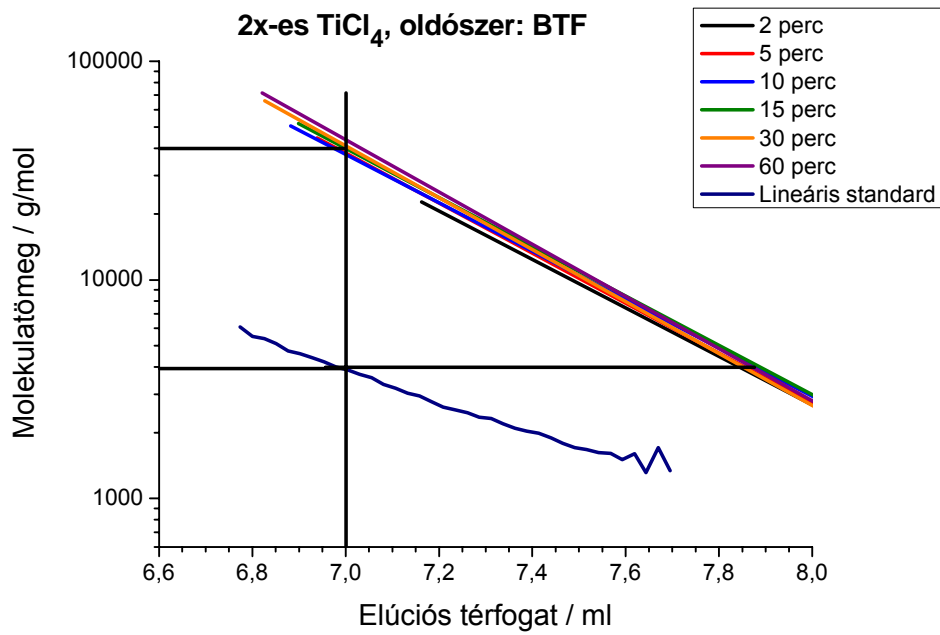


**F20. ábra:** A polimerizáció során a különböző időpontokban vett minták GPC kromatogramjai

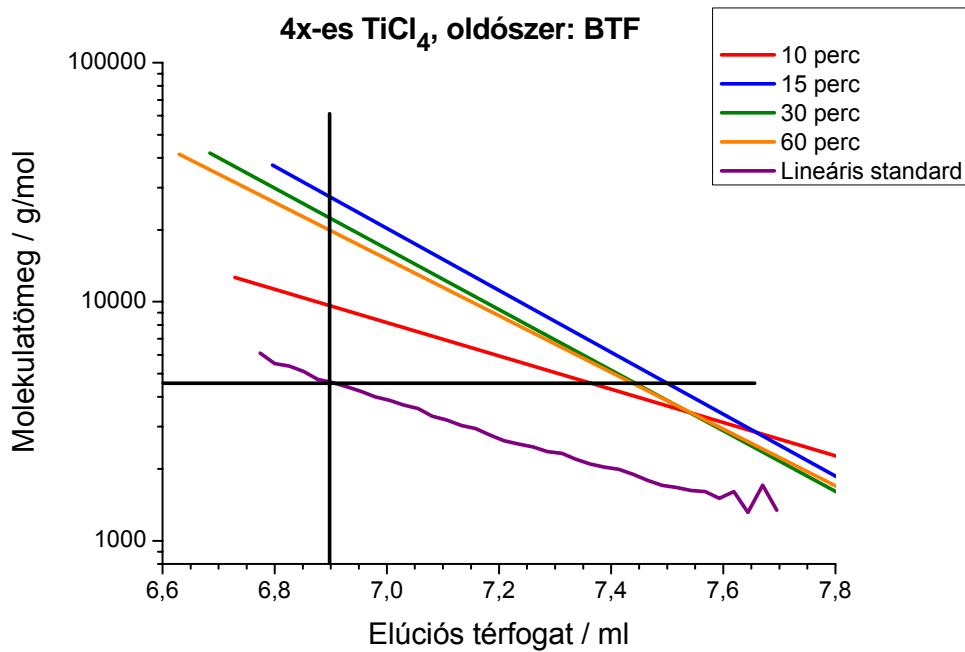


**F21. ábra:** A polimerizáció során a különböző időpontokban vett minták molekulatömeg-eloszlás görbéi

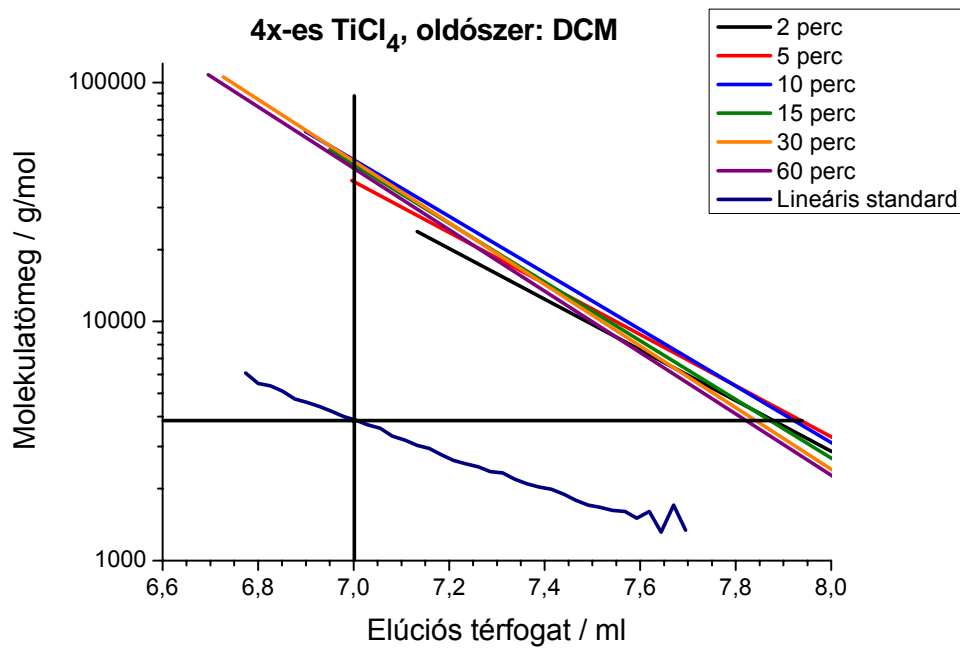




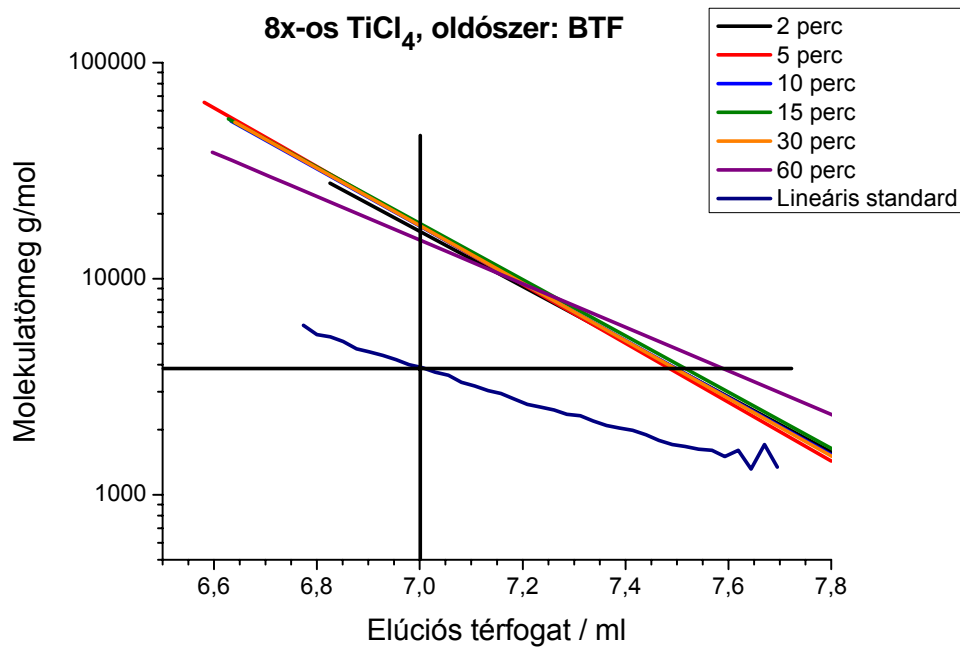
**F22. ábra:** A fényszóródásmérésből nyert molekulatömeg értékek az elúciós térfogat függvényében



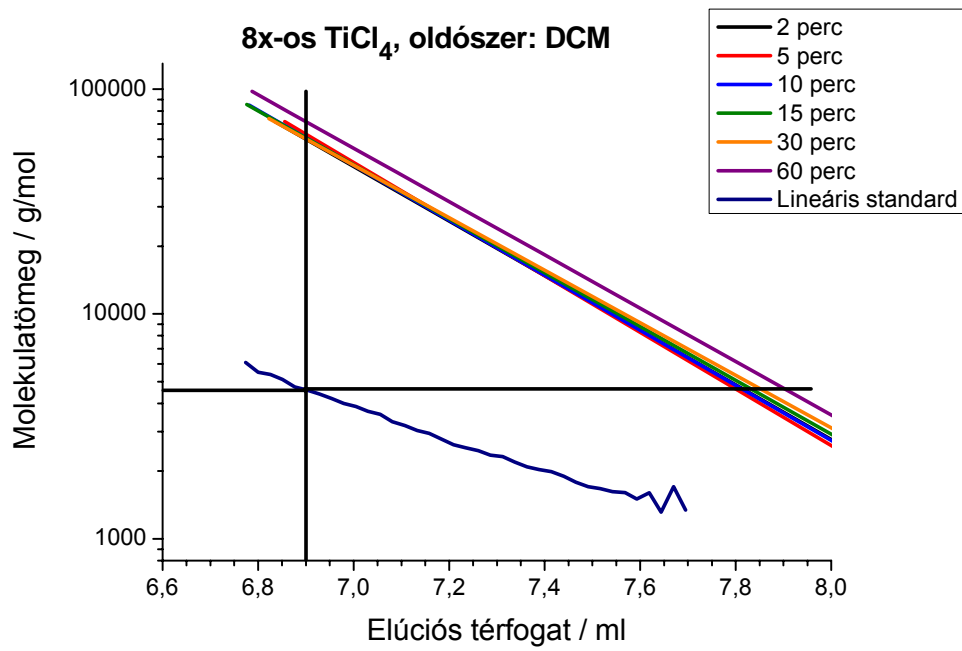
**F23. ábra:** A fényszóródásmérésből nyert molekulatömeg értékei az elúciós térfogat függvényében



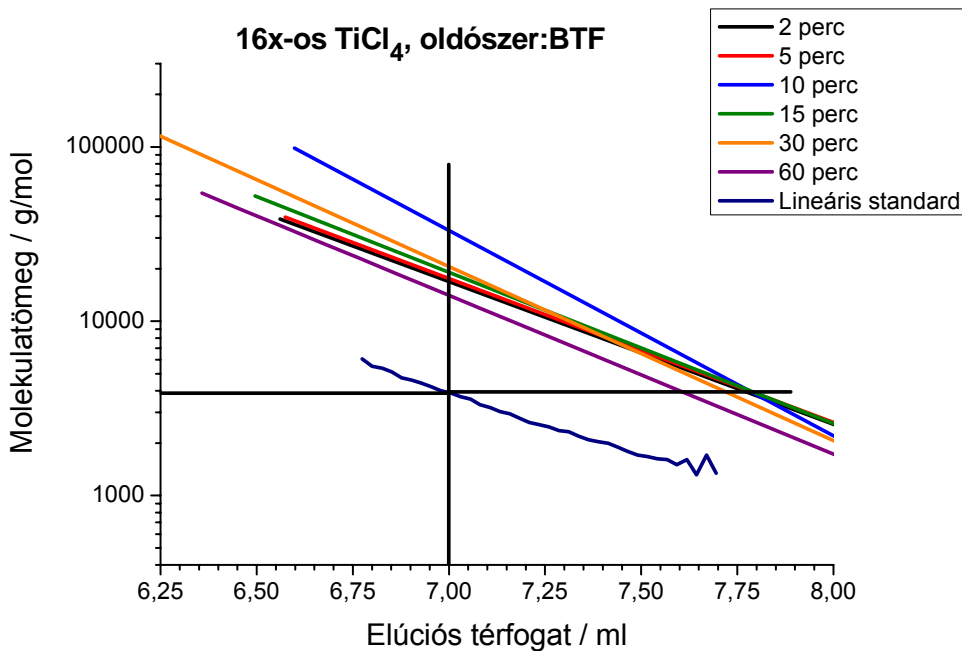
**F24. ábra:** A fényszóródásmérésből nyert molekulatömeg értékek az elúciós térfogat függvényében



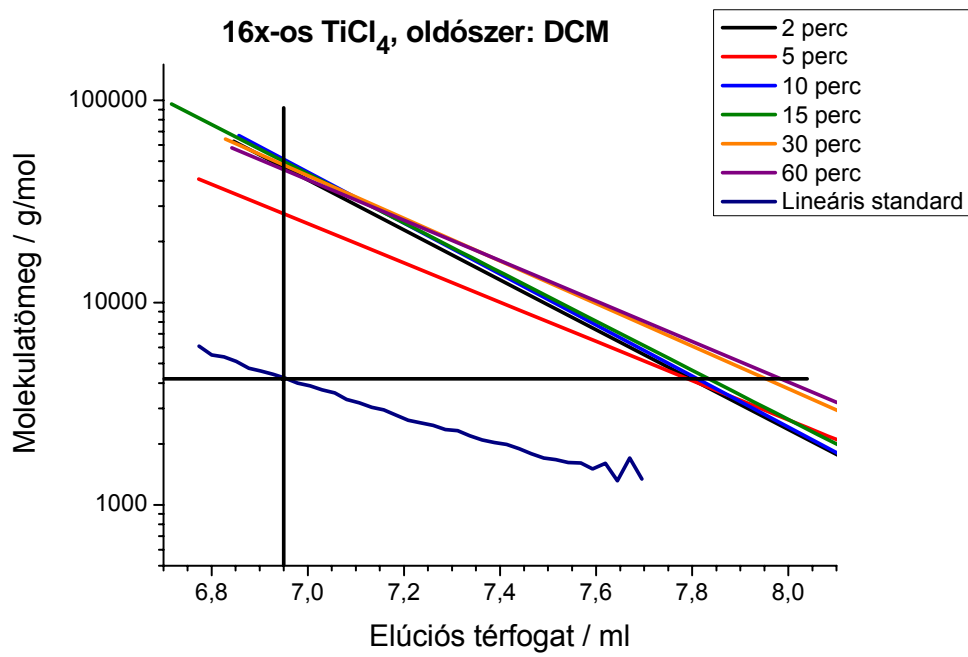
**F25. ábra:** A fényszóródásmérésből nyert molekulatömeg értékek az elúciós térfogat függvényében



**F26. ábra:** A fényszóródásmérésből nyert molekulatömeg értékek az elúciós térfogat függvényében



**F27. ábra:** A fényszóródásmérésből nyert molekulatömeg értékek az elúciós térfogat függvényében



**F28. ábra:** A fényszóródásmérésből nyert molekulatömeg értékek az elúciós térfogat függvényében