

# **ZÁRÓJELENTÉS**

**az OTKA T048409 számú,**

**Új típusú elágazott topológiájú polimerek**

**című pályázatról**

**Szesztay Andrásné**

**Magyar Tudományos Akadémia, Kémiai Kutatóközpont,  
Anyag- és Környezetkémiai Intézet,  
Polimer Kémiai és Anyagtudományi Osztály**

**2009**

## 1. Bevezetés

Az utolsó két évtizedben nagy érdeklődés tapasztalható az elágazott polimerek iránt, mint a dendrimerek, hiperelágazásos, csillag és ojtott polimerek [1-17]. Alkalmazás szempontjából ezen típusú polimerek új lehetőségeket nyitnak a modern műanyagipari technológiák számára (pl. gyógyszer és festék ipar, elektronika és tribológia). Eddig is ismertek voltak a lineáristól eltérő szerkezetű polimerek valamint különleges tulajdonságaik, olyanok, mint alacsony viszkozitás a lineárisal azonos molekula tömegnél, sok funkciós csoport elhelyezési lehetősége kis térben, adagolandó anyag (katalizátor, festék, orvosság) hordozásának képessége. Az előállításuk azonban nehéz és költséges volt. Ebben a helyzetben áttörést hozott megbízható módszerek feltalálása jól definiált, szűk molekulatömeg- eloszlású, reaktív láncvégekkel rendelkező polimerek előállítására. Ezek közé tartozik a kvázielő karbokationos polimerizáció és kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció (ATRP). A tervezett méretű és funkcionalitású makromolekulák felhasználhatók, mint makromonomerek is bonyolult polimer szerkezetek kialakítására. Időközben visszaszorult az érdeklődés a szimmetrikus, szabályos dendrimerek iránt a hiperelágazásos és csillag formájú szabadon összekötött karú polimerekkel szemben. Ennek oka az, hogy az utóbbi lényegesen olcsóbb, és a szintézisük egyszerűbb, tulajdonságaik viszont általában az ipari céloknak megfelelnek.

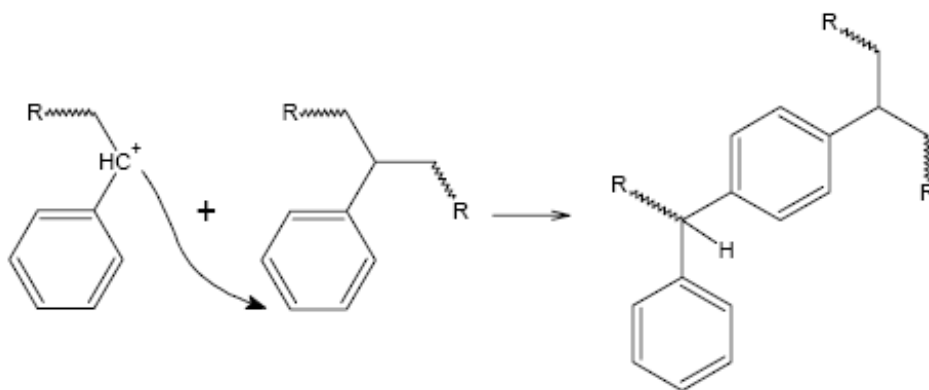
Kutatómunkánk során elágazott szerkezetű polimerek szintézisének kidolgozását és vizsgálatát hajtottuk végre, iparilag széles körben alkalmazott monomerekből (sztirol, izobutilén, metil-metakrilát) a polimer kémia rohamos fejlődésének legújabb eredményei alapján. Ebben a jelentésben négy irányban végzett kutatásaink új eredményeiről számolunk be:

1. Hiperelágazásos polisztirol önojtásos módszerrel történő előállítása karbokationos polimerizációval és a reakciókörülmények hatása erre a folyamatra.
2. Csillag polimer előállítása két lépcsőben, egy reaktorban.
3. Elágazásos kopolimerek szintézise kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval (ATRP) bifunkciós komonomer jelenlétében.
4. Hiperelágazásos és csillag polimerek előállítása  $AB_2$  inimeriek felhasználásával.

## 2. Új eredmények

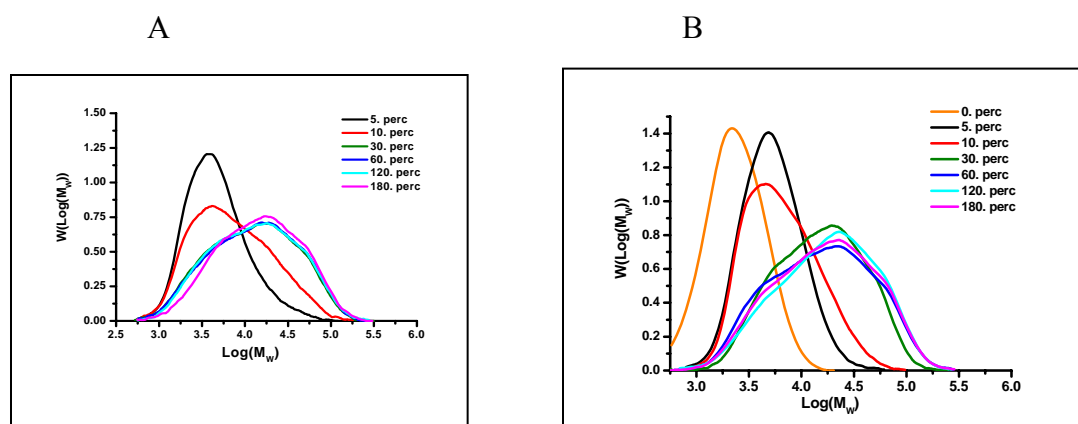
### 2.1. *Hiperelágazásos polisztirol önojtásos reakcióval*

A hiperelágazásos polisztirol önojtásos módszerrel való előállításának a lényege a karbokationos közegben zajló Friedel-Crafts alkilezési reakció a karbokation és láncvégi benzol gyűrűk között. (A közeg összetétele: halogén tartalmú alkil vegyület mint iniciátor és  $TiCl_4$  koiniciátor, valamint nukleofil adalék és megfelelő polaritású oldószer keverék.) A nukleofil adalék hatására a növekvő polimer lánc végén egyensúlyi reakció lép fel az reaktív kation és a terminált formája között. A rövid életű karbokationok nem csak a monomerrel reagálnak tovább láncnövekedéssel, hanem képesek a fenil gyűrűt is megtámadni, és így oldallánc formájában hozzákapcsolódnak a polimer lánchoz (1. ábra).



1. ábra: A polisztirol önojtása

Ez a Friedel-Crafts reakció elkerülhetetlenül hiperelágazásos polimerhez vezet, esetleg intramolekuláris alkikezés hatására a lánc ciklizálódik, vagy „back-biting” következtében leáll a növekedése. Az eredmény nyilvánvalóan a reakció közeg összetételétől függ.



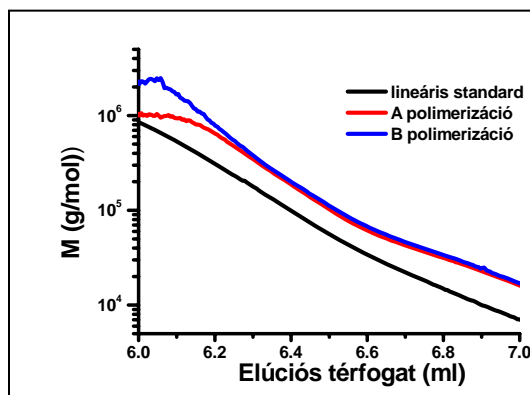
2. ábra: Molekulatömeg-eloszlás változása azonos karbokationos körülmények között. **A:** sztírol kationos polimerizációja, **B:** 1-klór-1-fenil-etil végcsoporttal rendelkező (ATRP módszerrel előállított) polisztirol reagáltatása karbokationos körülmények között.

Optimalizálás érdekében célszerűnek látszott részletesen vizsgálni a reakció-körülmények hatását az elágazottságra. Korábbi munkánkban már foglalkoztunk e folyamattal (lásd OTKA T 025933 számú projekt beszámolóját), melynek során a sztírol karbokationos polimerizációjának az iniciátor, a nukleofil adalékok és az oldószer összetétel, valamint a molekulatömeg, a polidiszperzitás és az elágazások számának összefüggéseit tártuk fel. Ezen az úton tovább haladva a jelen munkánkban további szisztematikus kísérleteket végeztünk a polimerizációs reakció egyes összetevőinek a láncelágazásra kifejtett hatásának felderítésére, különös tekintettel az alkalmazott reaktánsok koncentrációjának jelentőségére.

Az elvégzett kísérletek alapján számos következtetésre jutottunk:

(1) Az eddig vizsgált közvetlen karbokationos sztírol polimerizációját mellett kontrollkísérletként elvégeztük kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval (ATRP) előállított lineáris, 1-klór-1-fenil-etil végcsoporttal rendelkező polisztirol elágaztatási reakcióját ugyancsak karbokationos polimerizációs körülmények között. Mindkét esetben meghatározott időközönként vett mintákat géelpermeációs kromatográfiával (GPC) és  $^1\text{H-NMR}$  spektroszkópiával analizáltuk.

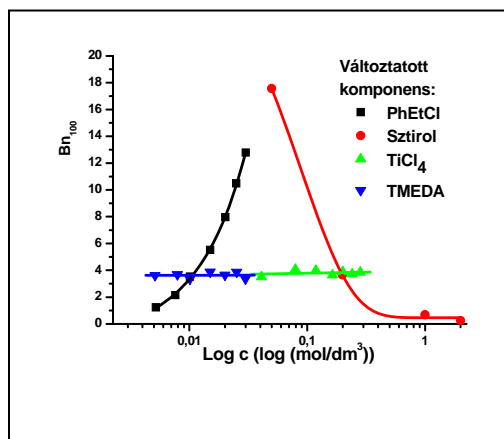
(2) A GPC eredmények alapján megállapítottuk, hogy mindkét esetben a reakció előrehaladtával egyre nagyobb molekulatömegű polimerek keletkeznek, és kiszélesedik a polidiszperzitásuk (lásd 2. ábra). A sztírol karbokationos polimerizációjában a molekulatömeg növekedése nem áll meg a 100%-os monomer konverzió elérését követően (2A. ábra). A polimerizációs reakció már az első 10 percben lezajszódik, és a molekulatömeg már ezen minták esetén is meghaladja az elméletileg várt értéket. Valószínűsíthető, hogy a minták elágazásokat tartalmaznak. Az ATRP-vel előállított lineáris polimer láncok karbokationos polimerizációs körülmények közötti reakciója (lásd 2B. ábra) során a rendszer szabad monomert biztosan nem tartalmaz, és ez esetben is igazolódik az elágazások képződése. A GPC eredményekből meghatározott Mark-Houwink kitevő értékek ( $\alpha$ ) minden minta esetében 0,5 alatti értéknek adódtak, ami nagy elágazottsági fokra enged következtetni. A két kísérlet ezen eredményeinek kvalitatív összehasonlítása rámutat arra, hogy mindkettőben közel azonos sebességgel játszódik le az összekapcsolódási reakció.



3. ábra: A 3 órás reakcióidővel előállított polisztirol minták fényszóródásos módszerrel mért molekulatömegei az elúciós térfogat függvényében

(3) Fényszóródásos detektorral kapcsolt GPC analízis szintén igazolja, hogy mindkét módszer alkalmazása során az előállított polisztirol minták elágazó szerkezetűek, mivel mindkét vizsgált polisztirol minta nagyobb hidrodinamikai térfogattal rendelkezik az azonos molekulatömegű lineáris polisztirolhoz képest (lásd 3. ábra). A mintákról készült  $^1\text{H-NMR}$  spektrumok alátámasztották a GPC eredményeket, és közvetlen szerkezeti bizonyítékot szolgáltatnak az összekapcsolódások kialakulására. Ezen eredmények alapján igazoltuk, hogy a sztírol kvázielő karbokationos polimerizációját követően Friedel-Crafts alkilezési reakció játszódik le, mely hiperelágazásos polisztirolt

eredményez. Ki kell emelnünk, hogy ez a módszer – a reakciókörülmények megfelelő ismeretében – alkalmas lehet egy lépésben, jól definiált láncszegmensekből felépülő hiperelágazásos szerkezetű polimerek szintézisére.



4. ábra: A polisztirol minták 100 monomeregységre eső elágazási számának változása a különböző reakció komponensek koncentrációjának a függvényében

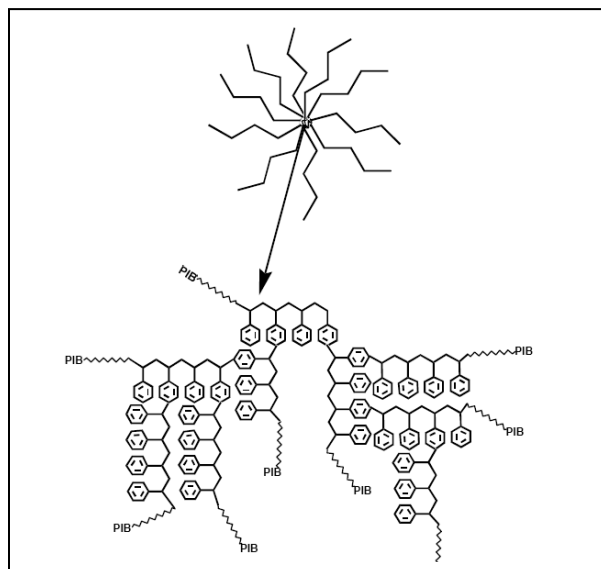
(4) Elvégeztük a reaktánsok koncentrációjának az elágazások kialakulására gyakorolt hatásának a vizsgálatát 25 polimerizációból álló kísérletsorozattal. Széles intervallumban változtattuk a reakció partnerek (iniciátor, nukleofil adalék, koiniciátor és monomer) koncentrációját. A polimerizáció egyéb körülményei megegyeztek az elágazási reakció igazolása esetén alkalmazottakkal. Kísérleti eredményeink alapján megállapítható (lásd 4. ábra), hogy az összekapcsolódások számát a nukleofil adalék (TMEDA) és a TiCl<sub>4</sub> koiniciátor koncentrációja nem befolyásolja jelentős mértékben. Ezen megállapítás ipari és gazdaságossági szempontokból lehet jelentős, ugyanis ezen komponensek az általunk vizsgált koncentrációtartomány alsó értékén tartva is megfelelő elágazottságot eredményeznek. A másik két komponens koncentrációja jelentősen befolyásolja a kialakuló polimer szerkezetét és elágazottságát. Az iniciátor koncentráció növelésével nő a reaktív láncvég koncentráció, melynek hatására nő az elágazások száma. A monomerkoncentráció ezzel ellentétesen hat. Nagyobb kiindulási monomerkoncentráció esetén kisebb elágazottságú polimerek keletkeznek. Ez a jelenség a polimerek oldattulajdonságaival magyarázható, ugyanis a makromolekula statisztikus gombolyagként van jelen az oldatban, mely szerkezet esetén sztérikus gátlás lép fel, így a reaktív láncvégek kevésbé hozzáférhetőek a többi polimer lánc számára. Eredményeink azt is mutatják, hogy egyenes arányosság áll fenn a reaktív láncvég koncentráció és az összekapcsolódási reakció sebessége között. Így a kísérletsorozat eredményeiből átfogó képet kaptunk a lejátszódó reakciók kinetikájáról is (lásd 4. ábra). Az esetlegesen fellépő intramolekuláris Friedel-Crafts alkilezési reakciók állandó monomerkoncentráció esetén háttérbe szoríthatók az iniciátor koncentráció növelésével. Tudomásunk szerint a reaktánsok koncentrációjának az elágazások mértékének alakulására gyakorolt hatását mi vizsgáltuk először, a szakirodalomban erre vonatkozó közlemény nem található.

Összefoglalva elmondható, hogy az általunk vizsgált sztírol karbokationos polimerizációja alkalmas hiperelágazásos szerkezetű polisztirol előállítására, és az itt

bemutatott új eredmények alapján a különböző reaktánsok koncentrációjával jól szabályozható az elágazások kialakulásának mértéke.

## 2.2. Csillag polimer előállítása önojtással

A sztírol karbokationos polimerizációja közben megfigyelt önalkilezési jelenség gyors és kényelmes lehetőséget kínál csillag alakú polimerek szintézisére is, ahol a csillag magját hiperelágazott polisztirol képezi. Ennek során két lépésben blokk-kopolimert állítottunk elő, és kihasználtuk az előbbi fejezetben leírt önojtásos reakciót. Először monofunkciós halogénnel végződő szűk molekulatömeg-eloszlású ( $M_w/M_n=1,04$  és  $M_n=2000$ ) poliizobutilént (PIB) szintetizáltunk kváziélő karbokationos körülmények között (kb. 20 perces reakció), majd a monomer elfogyása után a reakció keverékbe a körülmények megváltoztatása nélkül kis mennyiségben (izobutilén tartalmának egyötöd része) sztírol monomert adtunk a reakcióelegybe. A halogén végcsoporttal rendelkező lineáris PIB láncok reakcióba lépnek sztírollal, és az ennek következtében keletkező polisztirol lánc szegmensei önojtással kapcsolódnak egymáshoz alkilezés útján. Az eredmény az 5. ábrán látható. Ebben a szintézis stratégiában az előző pontban nyert tapasztalat volt segítségünkre, miszerint az elágazások száma a monomer tartalom csökkentésével nő. A reakció első lépésében nyert homopolimerhez (PIB) képest a végtermék molekulatömege egy nagyságrenddel nőtt, ami azt jelenti, hogy átlagban az összekapcsolt PIB karok száma egyenlő tízzel. Az egész folyamat időtartama nem lépett túl 1,5 órát.

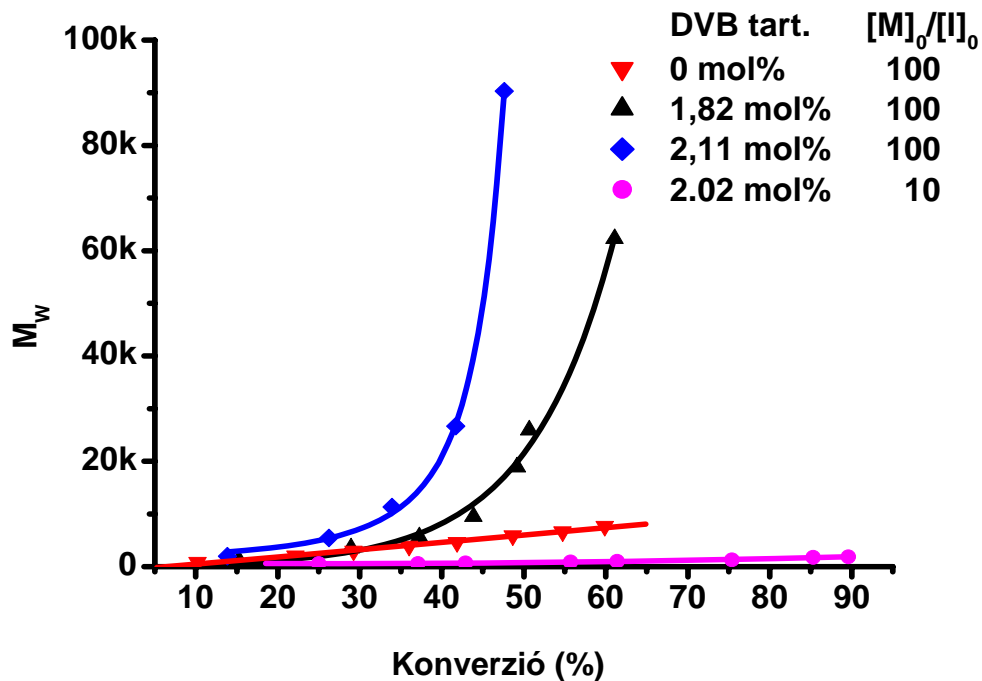


5. ábra: Csillag poliizobutilén hiperelágazott polisztirol maggal

A keletkezett termék elágazottságát egyértelműen igazoltuk GPC analízissel „on line” viszkozitás detektorral, valamint  $^1\text{H-NMR}$  spektroszkópiával.

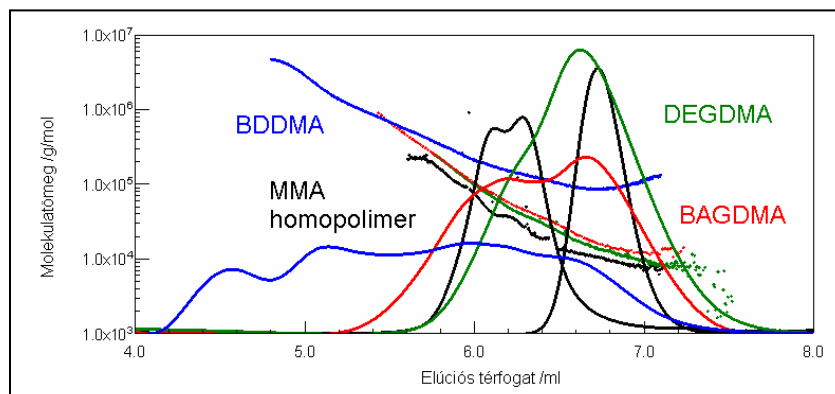
### 2.3. Hiperelágazásos polimerek szintézise kvázielő atomátadásos gyökös kopolimerizációval

Az atomátadásos gyökös polimerizáció (ATRP) szabályszerűségeit alkalmazva mono- és a bifunkciós monomerek kopolimerizációjával hiperelágazásos polimerek előállítását valósítottuk meg nagy konverzióval, gélesedés nélkül. Ezzel szemben konvencionális polimerizáció esetében alig 10%-os kitermelést lehet elérni gélképződés nélkül. Munkánk során vizsgáltuk az ATRP módszerrel elérhető legnagyobb konverzió lehetőségét sztírol/divinil-benzol (St/DVB) rendszer kopolimerizációjakor változó DVB/iniciátor arányok esetében. Az eredmény a 6. ábrán látható. Kiderült, hogy a reakciórendszer megfelelő összetételének választása lehetővé teszi a polimerizációs folyamat irányíthatóságát.



6. ábra: ATRP-vel előállított sztírol-divinilbenzol kopolimer GPC módszerrel mért átlag molekulatömege a konverzió függvényében

Hiperelágazott poli(metil-metakrilát) ugyancsak nagy konverziókkal állítható elő bifunkciós monomer alkalmazásával. Három különböző monomerrel végeztünk kísérleteket: biszfenol-A-glicerolát-dimetakrilát (BAGDMA), di(etilén-glikol)-dimetakrilát (DEGDMA), és 1,4-butándiol-dimetakrilát (BDDMA). Mind monofunkciós, mind pedig bifunkciós iniciátort alkalmaztunk. Az előállított minták molekulatömege, polidiszperzitása és elágazottsági foka széles tartományban változik. Az elágazottságot fényszóródásos módszerrel is ki tudtunk mutatni. Ezen mérések eredménye a 7. ábrán látható.

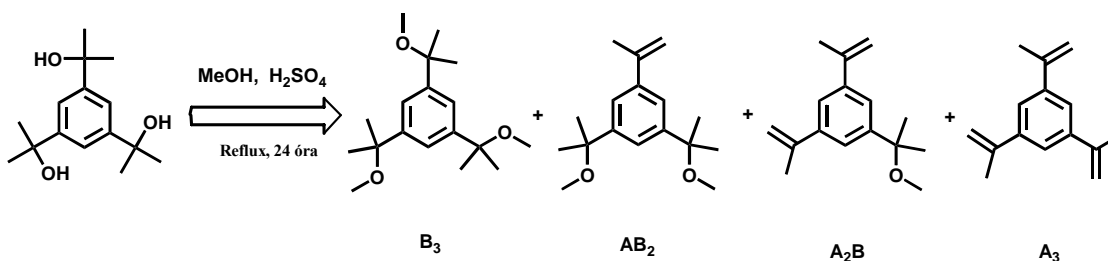


7. ábra: Metil-metakrilát és bifunkciós monomerek kopolimerizációjával kapott polimerek fényszóródással kapott eredménye: kromatogramok és molekulatömeg értékek. MMA: metil-metakrilát, BAGDMA: bisfenol-A-glicerolát-dimetakrilát, DEGDMA: di(etilén-glikol)-dimetakrilát, BDDMA: 1,4-butándiol-dimetakrilát

Gyakorlati felhasználás szempontjából ezek az adatok további vizsgálatra szorulnak. A szintézis célja elsősorban fogászati tömőanyag kidolgozása volt. Az eddig alkalmazott metil-metakrilát keverékek fotopolimerizációs eljárás során ugyanis az általunk kidolgozott új hiperelágazott poli(metil-metakrilát)tal szemben nagyobb zsugorodásnak van kitéve, ami negatív módon befolyásolja a tömés tartósságát.

#### 2.4. Hiperelágazásos és csillag polimerek előállítása AB<sub>2</sub> inimerek felhasználásával

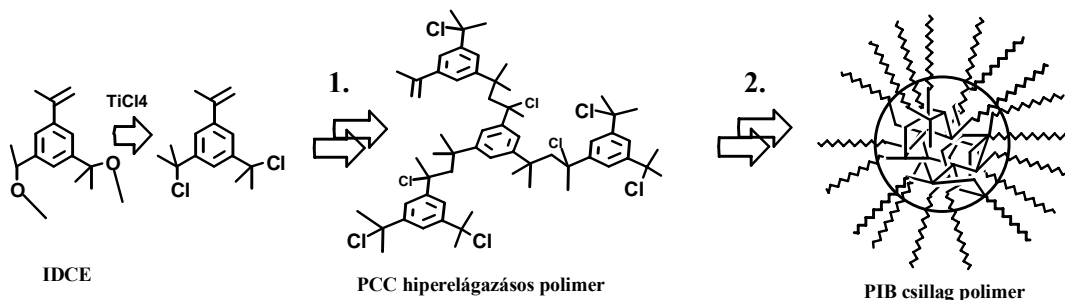
Az inimerek (iniciátor + monomer) olyan molekulák, amelyek tartalmaznak mind iniciálásra, mind pedig láncnövekedésre képes funkciós csoportokat. Míg AB<sub>2</sub> típusú, lépcsős polimerizációra, ezen belül is főleg polikondenzációra alkalmas monomerekből előállított hiperelágazásos polimereket számos alkalommal leírtak már a szakirodalomban (lásd pl. [12-16] és hivatkozásait), addig az eddigi inimerekkel kapcsolatos vizsgálatok kizárólag csak AB típusú inimerekkel történtek [13-16]. Kutatásaink során arra a feilsmerésre jutottunk, hogy egy viszonylag egyszerű eljárással lehet izopropenil-dikumil-metil-éter (IDCE) AB<sub>2</sub> típusú inimert előállítani trikumilalkoholból az alábbi reakció révén:



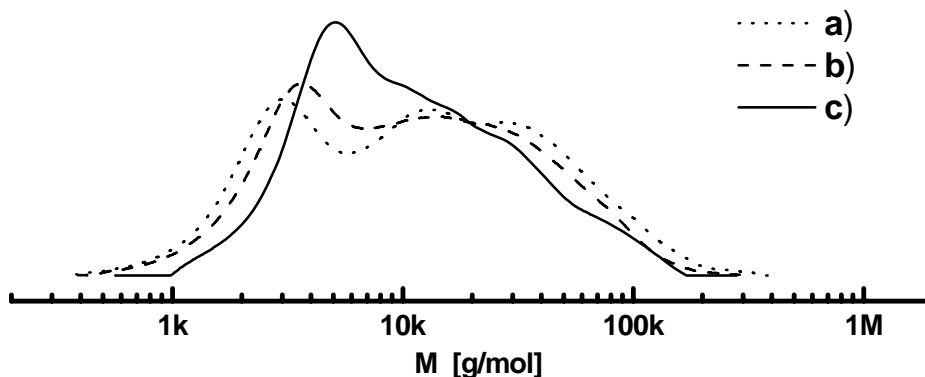
Az AB<sub>2</sub> típusú inimert a reakcióelegy megfelelő kromatográfiai tisztításával különítettük el jó kitermeléssel. Ennek karbokationos polimerizációja hiperelágazásos poli(kumil-klorid)ot (PCC) eredményezett, melynek láncvégi kumil-klorid csoportjai alkalmasak



további karbokationos polimerizáció iniciálására. Ennek megfelelően a hiperelágazásos PCC izolálása nélkül újabb monomert, esetünkben izobutilént adagolva a reakcióelegybe, csillag poliizobutilénhez (PIB) jutottunk az alábbi folyamat szerint:



PIB csillag polimerek képződését GPC mérésekkel igazoltuk. A 8. ábra mutatja egy kísérletsorozatban kapott csillag PIB-ek molekulatömeg-eloszlási görbéit. Megállapítottuk, hogy a reakcióparaméterek megfelelő megválasztásával bizonyos határok között jól szabályozható a képződött csillag polimerek átlagos karszáma és átlag molekulatömeg értékei.



8. ábra: Különböző körülmények között előállított csillag PIB minták molekulatömeg-eloszlási görbéi

Ennek az eljárásnak az az előnye a csillag PIB – mely viszkozitás szabályzó olajadalékként alkalmazható – korábbi előállítási eljárásával, azaz a széles körben alkalmazott, akár több napos reakcióidőt is igénylő, úgynevezett „arm-first” módszerrel szemben, hogy az általunk kidolgozott új eljárással jelentősen gyorsabban, 1 óra reakcióidővel előállíthatók csillag polimerek.

### 3. Összefoglalás

Alaputatásokat folytattunk hiperelágazásos polimerek képződési körülményei és a képződött polimerek tulajdonságai közötti összefüggések felderítése érdekében. Szisztematikus kísérletsorozatot végeztünk a következő irányokban:

1. Hiperelágazásos polisztirol önojtásos módszerrel történő előállítása karbokationos polimerizációval és a reakciókörülmények hatása erre a folyamatra.
2. Csillag polimer előállítása két lépcsőben, egy reaktorban.
3. Elágazásos kopolimerek szintézise kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval (ATRP) bifunkciós komonomer jelenlétében.
4. Hiperelágazásos és csillag polimerek előállítása AB<sub>2</sub> inimer felhasználásával.

Hiperelágazásos polisztirol karbokationos önojtással történő képződése során univerzális géelpermeációs kromatográfias (GPC) és fényszóródási detektálással, valamint <sup>1</sup>H-NMR spektroszkópiával analizálva a kapott polimereket, megállapítottuk a reakcióparaméterek szerepét az önojtással képződő polisztirol szerkezeti paramétereire, amely lehetőséget biztosít az elágazások számának szabályozására.

Izobutilén és sztirol szkvenciális adagolásával, majd a polisztirol szegmensek önojtásával új típusú, hiperelágazásos maggal rendelkező csillag poliizobutilént állítottunk elő.

Kidolgoztuk mono- és bifunkciós konomerek kvázielő atomátadásos gyökös kopolimerizációjával (ATRP) jól oldható hiperelágazásos polimerek előállítását.

Új AB<sub>2</sub> inimer karbokationos polimerizációjával és azt követő monomer adagolással új eljárást dolgoztunk ki csillag poliizobutilén előállítására.

### 4. Irodalomjegyzék

- [1] Tomalia, D. A., Taylor, A. M., Goddard, W. A. III.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138
- [2] Fréchet, J. M. J.: *Science* **1994**, *263*, 1710
- [3] Tomalia, D. A., Baker, H., Dewald, J., Hall, M., Kallos, G., Martin, J. R., Ryder J., Smith, P.: *Polym. J.*, **1985**, *17*, 117
- [4] Newkome, G. R., Yao, Z., Baker, G. R., Gupta, V.K.: *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 2003
- [5] Kim, Y.H., Webster, O.W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4592
- [6] Kim, Y.H., Webster, O.W.: *Macromolecules*, **1992**, *25*, 5561
- [7] J. Roovers: *Branched Polymers I and II, Adv. Polym. Sci*, Vols. 142 and 143, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1999**
- [8] Gauthier, M., Tichagwa, L., Downey, J. S., Gao, S.: *Macromolecules*, **1996**, *29*, 519
- [9] Tomalia, D. A., Dvornic, P. R.: *Nature*, **1994**, 617
- [10] Tam, J. P.: *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **1988**, *85*, 5409
- [11] Grubbs, R. H., Gorodetskaya, I.A., Choi, T.: *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12672

- [12] Voit, B.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2000**, 38, 2505
- [13] Fréchet, J. M. J., Henmi, M., Gitsov, L., Aoshima, S., Leduc, M.R., Grubbs, R.B.: *Science*, **1995**, 269, 1080
- [14] Paulo, C., Puskas, J. E.: *Macromolecules*, **2001**, 34, 734
- [15] Gao, C., Yan, D.: *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29, 183
- [16] Inoue, K.: *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25, 453
- [17] Cowie J. M. G., Arrighi V.: *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Third Edition, CRC Press, Boca Raton, **2007**
- [18] Kali, G., Szesztay, M., Bodor, A., Iván, B.: *Macromol Chem. Phys.*, **2007**, 208, 1388
- [19] Soltész, A., Fónagy, T., Szesztay, M., Iván, B.: *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **2007**, 97, 565
- [20] Kasza, Gy., Groh, P. W., Szesztay, M., Iván, B.: *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **2007**, 97, 567
- [21] Iván, B., Erdődi, G., Hellner, Á., Groh, P. W., Kali, G., Kasza, Gy., Szanka, I., Szesztay, M., Soltész A.: *Macromol. Rapid. Commun.*, **2008**, 29, F16
- [22] Iván, B., Erdődi, G., Kali, G., Kasza, Gy., Szanka, I., Szesztay, M., Soltész, A.: *Polym. Prepr.*, **2008**, 49(1), 66-67
- [23] Kasza, Gy., Kali, G., Szesztay, A., Iván, B.: *Proceedings, XIV. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár*, **2008**, 326