

——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

ÉRSEK GÁBOR
II. ÉVF. KÉMIA BSC HALLGATÓ

Polianilin tartalmú összefonódó térhálók előállítása és vizsgálata

Témavezetők:
Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár,
ELTE TTK, Kémiai Intézet, Szerves Kémiai Tanszék
és MTA TTK, Szerves Kémiai Intézet, Polimer Kémiai
Osztály
Szabó Ákos, tudományos segédmunkatárs,
ELTE Szerves Kémiai Tanszék



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———
——— Természettudományi Kar ———
—— Budapest, 2012 ——

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőimnek Dr. Iván Bélának, a kémiai tudományok doktorának, egyetemi magántanárnak, tudományos osztályvezetőnek és Szabó Ákos tudományos segédmunkatárnak munkám figyelemmel kísérését és támogatásukat.

Köszönettel tartozom a MTA TTK SZKI-nek a kutatási lehetőségért, valamint az ott dolgozó Labanc Máténak és Szarka Györgyinek a segítségéért. Köszönöm Wacha Andrásnak és Dr. Bóta Attilának a kisszögű röntgenszórás mérésekben nyújtott segítségüket és Dr. Szabó Lászlónak a SEM felvételek elkészítését.

Külön köszönettel tartozom Podlaviczki Blankának, a dolgozattal kapcsolatos technikai segítségért.

Köszönöm Prof. Inzelt Györgynek az elektrokémiai viselkedés tanulmányozásához nyújtott segítségét és Berkes Balázsnak a CV mérések során nyújtott támogatását. Köszönettel tartozom Dr. Medzihradsky-Schweiger Hedvig tanárnőnek az elemanalízisek elvégzéséért.

Végezetül köszönöm hallgatótársaimnak, Dúzs Brigittának, Eördög Ádámnak, Nagy Katalinnak a támogatásukat.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Irodalmi áttekintés	
2.1 A láncpolimerizáció lépései	6
2.2 Élő polimerizáció	8
2.3 Az izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációja	8
2.4 A polianilin előállítása kémiai szintézissel	9
2.5 Poliizobutilén és poli(di(etilén-oxid)-metil-éter-metakrilát)	11
2.6 Az amfifil kotérhálók általános leírása és duzzadási viselkedése	11
2.7 Poliizobutilén és poli(di(etilén-oxid)-metil-éter-metakrilát) alapú amfifil kotérhálók szintézise	12
2.8 (Szemi-)Interpenetráló polimer térhálók (IPN és szemi-IPN)	13
3. Célkitűzések	14
4. Kísérleti rész	
4.1 Használt anyagok	15
4.2 A polimerek és polimer gélek szintézise	
4.2.1 A poliizobutilén makromonomer szintézise	16
4.2.2 P((EO) ₂ MA)–I–PIB amfifil kotérhálók előállítása	20
4.2.3 P((EO) ₂ MA)–I–PIB és polianilin alapú szemi-IPN-ek előállítása	21
5. Vizsgálati módszerek	
5.1 Méretkizárásos kromatográfia	24
5.2 Mágneses magrezonancia spektroszkópia	24
5.3 Kis szögű röntgenszórás mérés (SAXS)	25
5.4 Elemanalízis	25
5.5 Pásztázó elektronmikroszkóp	25
5.6 Ciklikus voltammetria	26
5.7 UV-VIS spektroszkópia	26
6. Eredmények és diszkuszió	
6.1 A poliizobutilén makromonomer szintézise	27
6.2 Poliizobutilén és poli(di(etilén-oxid)-metil-éter-metakrilát) kotérhálók előállítása és tulajdonságaik	29

6.3 Polianilin tartalmú interpenetráló térhálók (IPN) előállítása	33
6.4 Polianilin tartalmú gélek elektrokémiai vizsgálata	37
6.5 A polianilin tartalmú gélek UV-VIS adatai	38
7. Összefoglalás	41
8. Irodalom jegyzék	42

1. Bevezetés

Napjaink korszerű ipari termelése és modern gyógyászata egyre inkább igényli a különleges tulajdonságú, „intelligens” anyagok használatát. A felmerült igényeknek a hagyományos értelemben vett szerkezeti anyagok, pl.: kő, fa, egyszerűbben előállítható fémek sok esetben már nem tudnak eleget tenni, ezért mind az ipar, mind pedig a tudományos élet a különleges tulajdonságokkal bíró anyagok felé fordult.

Az új évszázad kihívásaira a legmegfelelőbb választ talán a polimerek adhatják. A polimerek és a belőlük alkotható műanyagok térhódítása az elmúlt több mint fél évszázad során igen jelentős volt. Napjainkra az évente előállított polimerek mennyisége meghaladja a 260 millió tonnát. A polimerek sikerének titka viszonylag olcsó előállíthatóságuk és tulajdonságaik széles körű változtatásának lehetőségében rejlik. Így sokfelé felmerült igényt képesek kielégíteni. Könnyen építhetők fel belőlük bonyolult anyagi rendszerek, melyek tulajdonságait könnyen befolyásolhatjuk alkotórészeik változtatásával, esetleges kémiai, fizikai módosításával. Emiatt a napjainkban e területen zajló kutatások legfőbb iránya az ilyen összetett szerkezettel és különleges tulajdonságokkal bíró anyagok előállítása, leírása.

Ilyen anyagok egyik alkotója lehet például a poliizobutilén (PIB), melynek széleskörű felhasználhatóságát, biokompatibilitását számos publikáció igazolja [1]. Szintén alkalmazhatók ilyen jellegű anyagok előállításánál a poli(etilén-oxid) (PEO) származékok. A belőlük kialakítható összetett anyagi rendszerek a közelmúltban kerültek az érdeklődés középpontjába [2,3,5], mint a modern orvoslás potenciális alapanyagai. Egyidejűleg az évszázad energetikai problémáira válaszoló vezető polimerek térhódítása is jelentős. A vezető polimerek közül egyik legnagyobb érdeklődésre számot tartó anyag a polianilin (PANI). A polianilin egyszerű szintézisével és könnyen változtatható vezetőképességével tűnik ki a többi polikonjugált kettős kötésrendszert tartalmazó polimer közül [7-12].

A polimer kémiai kutatási területnek nagy lökést adott az élő polimerizációk, különösen a kváziélő folyamatok felfedezése. Ezen folyamatok előnye, hogy a polimer láncok szerkezete jól szabályozható, szűk molekulatömeg-eloszlású, tervezett molekulatömegű polimerek hozhatók létre [3]. Az utóbbi két évtizedben dolgozták ki az iparban használt karbokationos és gyökös eljárások kváziélő megfelelőjét, köztük a kváziélő karbokationos és atomátadásos gyökös polimerizációt is.

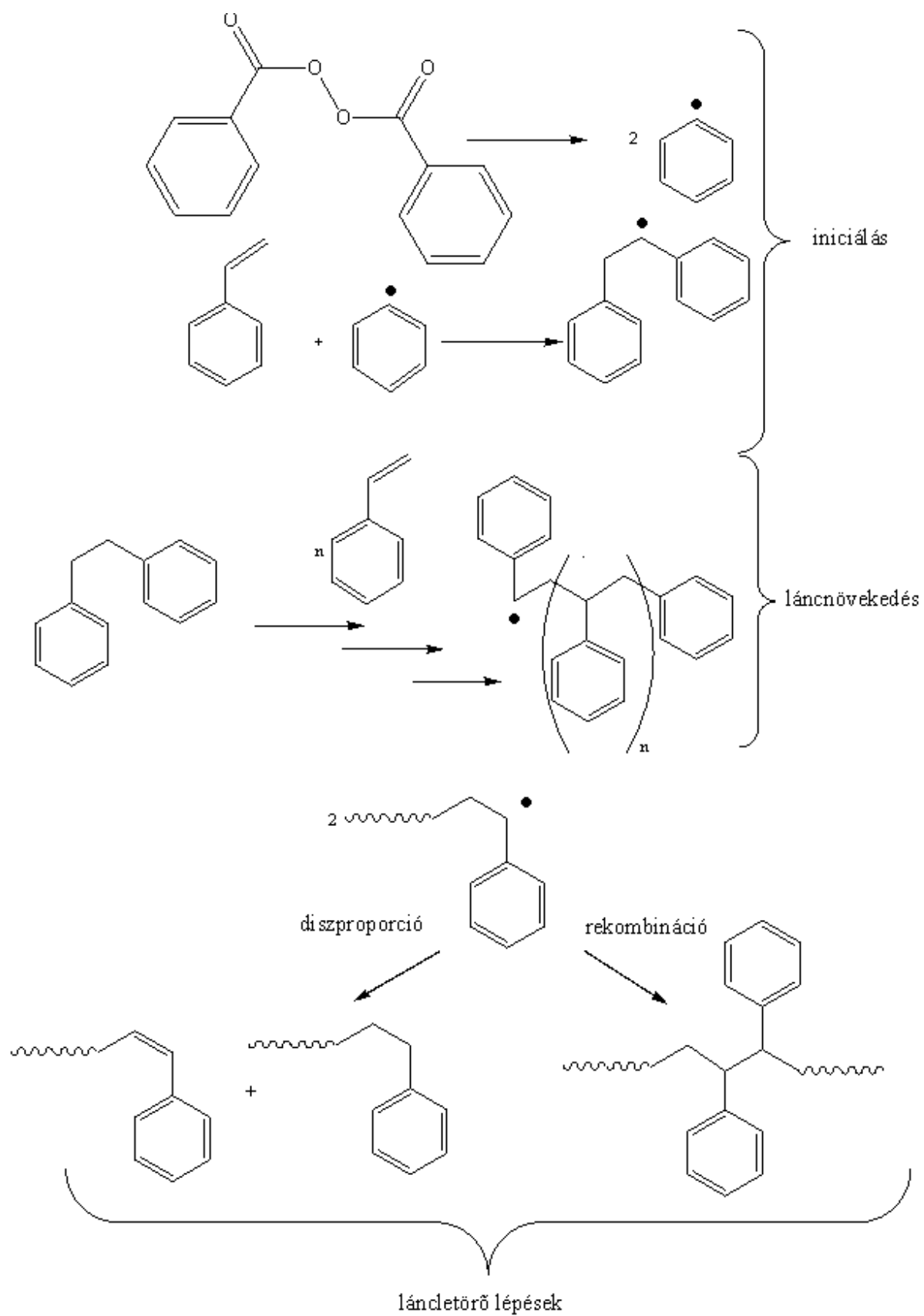
A különböző viselkedésű polimerek közös anyagi rendszerbe – pl. amfifil interpenetráló térhálóba – való beépítése új lehetőségeket nyithat a speciális, ezáltal

különleges tulajdonságokkal rendelkező anyagok előállítására. Ilyen anyagok szintézisére kiváló lehetőséget ad a fent említett speciális polimerizációs eljárások ötvözése „hagyományos” eljárásokkal – pl. szabad gyökös polimerizáció, polioxidációs reakciók. Munkám során ilyen eljárásokat ötvözve állítottam elő poliizobutilén és poli(etilén-oxid) származékot tartalmazó amfifil kotérhálókat, majd ezekbe polioxidációs reakcióval interpenetráló polianilin láncokat próbáltam meg bejuttatni. A dolgozatban az ezen vizsgálatok során kapott eredményeket mutatom be.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 A láncpolimerizáció lépései

Poliaddíciós folyamatok esetén, amely során a polimer kialakulásakor a monomerek növekvő (aktív) láncokhoz kapcsolódnak, négy elemi lépést különböztetünk meg. Elsőként az iniciátorból létrejön az az aktív speciesz, amely hatására a láncnövekedési folyamat elkezdődik. Ez az iniciáló lépés. Ez a speciesz addicionálódik a monomer molekulákra, és így elindul a lánc növekedése. További monomer molekulák addíciójával jön létre a polimer lánc ez a láncnövekedés. A lánc növekedése lezáródhat az aktív láncvégek deaktiválódásával, amely gyökös polimerizációkban (amikor az aktív láncvég egy gyök) kétféle folyamat lehet: egyrészt rekombináció, ekkor két növekvő lánc összekapcsolódik, másrészt diszproporció, mely során hidrogén atom eliminálódik az egyik láncról és egy egyes, illetve egy kettős kötés alakul ki a megfelelő láncvégen. További lehetőség a láncátadás, amely során az eddigiektől eltérően tényleges deaktiválódás helyett, a láncnövekedés lezáródásával új lánc növekedése indul meg. Ez a folyamat történhet például monomerre, oldószerre, láncátadó szerre stb. A láncátadást és a lánczáródást összefoglaló néven láncletörő lépéseknek nevezzük. Az 1. ábrán a sztirol gyökös polimerizációjának elemi lépései láthatóak.



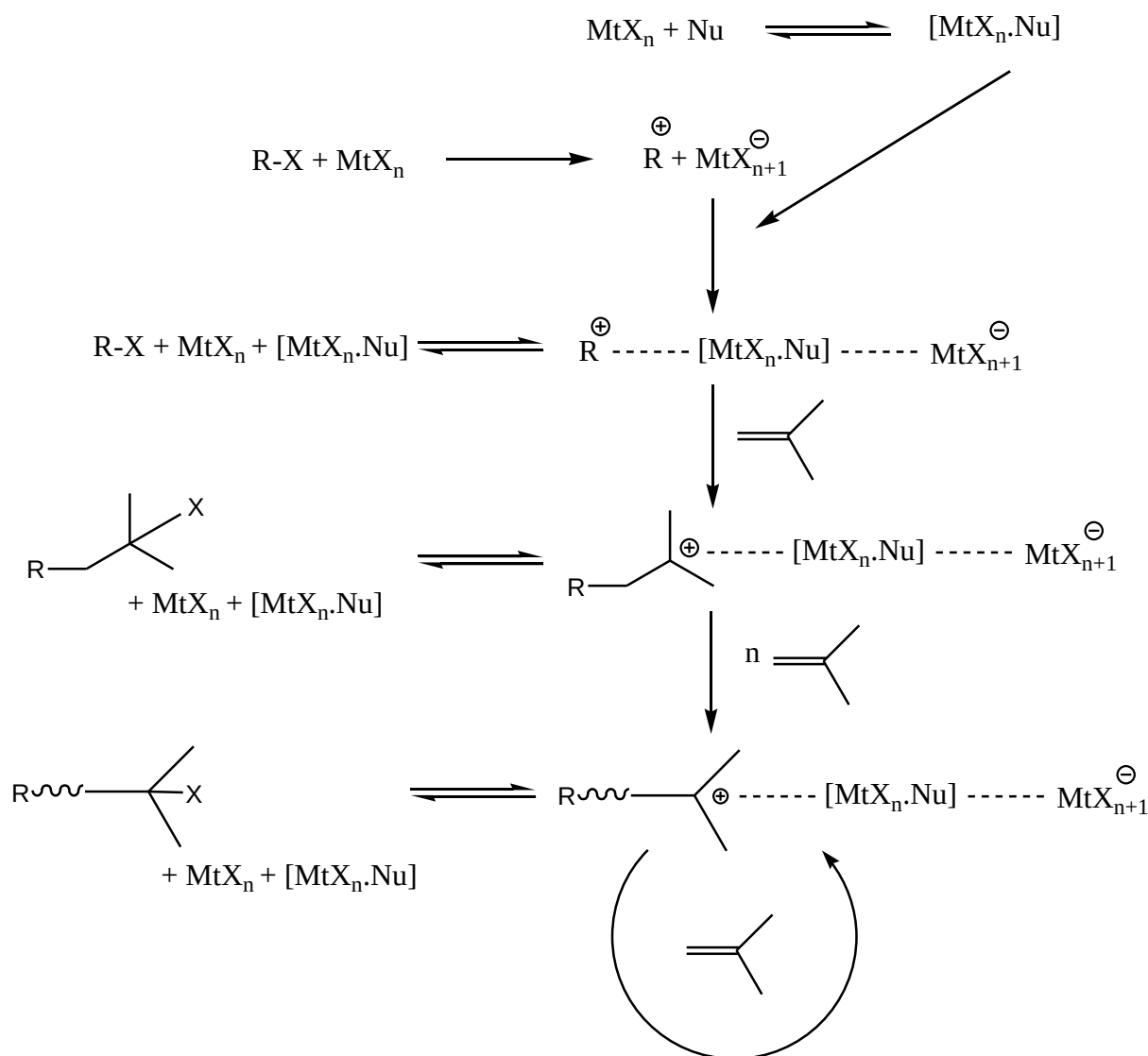
1. ábra: A sztirol gyökös polimerizációjának elmei lépései, benzoil-peroxid iniciátorral

2.2 Élő polimerizáció

Ha a polimerizációs folyamat során nem játszódnak le irreverzibilis láncletörő lépések, akkor az ilyen folyamatot élő polimerizációnak nevezzük. Ebben az esetben a keletkező polimer főbb tulajdonságai, azaz számátlag polimerizációfoka, így a számátlag molekulatömeg is, csak a kezdeti iniciátor:monomer aránytól és a konverziótól függ. További előny, hogy szűk molekulatömeg-eloszlású, jól definiált, láncvégükön funkcionálizálható polimerek keletkeznek [4]. Az első ilyen élő folyamat a sztírol kis hőmérsékleten, enyhén poláros oldószerben történő anionos polimerizációja volt. Ez a folyamat ideális élő polimerizáció, mivel a folyamatban egyáltalán nem játszódnak le láncletörő lépések. A mai napig nem találtak további, ilyen tulajdonságokkal bíró folyamatokat, ezért nagyobb jelentőséggel rendelkeznek az ún. kváziélő folyamatok, amelyek során ugyan lejátszódnak lánczáró és láncátadó lépések, de azok egyensúlyi folyamatok. A növekvő és a nem növekvő láncok között dinamikus egyensúly áll be. Ezáltal a növekedő láncok, láncvégek koncentrációja lecsökken, így a láncletörő folyamatok elhanyagolhatóvá válnak. Ezen polimerizációk többféle mechanizmussal megvalósíthatóak.

2.3 Az izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációja

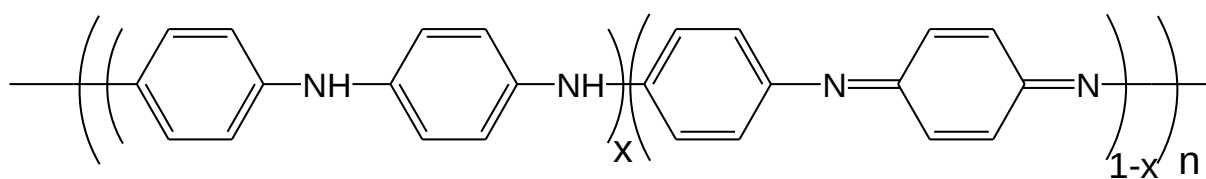
Az izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációjának sematikus ábrája a 2. ábrán látható. Ebben a folyamatban az iniciáló lépés során egy Lewis sav, pl.: TiCl_4 segíti elő a kation kialakulását, majd a szolvatált kation támad a monomer kettős kötésére. Így képződik a növekedésre képes lánc. Az egyes láncnövekedési lépésekben a növekedni képes láncokkal egyensúlyt tartanak inaktív láncok, ez adja a kváziélő egyensúlyt a folyamatban. A folyamatban különféle adalékanyagok kerülnek felhasználásra, melyek hatásáról számos közleményt találunk a szakirodalomban [2,5-6]. Az adalékanyagok közös tulajdonsága, hogy csökkentik a karbokationok koncentrációját, aktivitását, így csökken a mellékreakciók valószínűsége. A módszer alkalmas arra, hogy a láncvégükön további funkcionálizálásra alkalmas polimert nyerjünk, sőt bifunkciós iniciátor alkalmazásával akár mindkét végén funkcionálizálható, ún. telekelikus polimerhez juthatunk.



2. ábra: Izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációja nukleofil jelenlétében.

2.4 A polianilin előállítása kémiai szintézissel

A polianilin (PANI) az egyik legtöbbet alkalmazott polikonjugált kettőskötésrendszert tartalmazó vezető polimer (Intrinsically Conducting Polymer – ICP). A polianilin kémiaiájának rendkívüli népszerűségét igazolja, hogy az utóbbi években ugrásszerűen megnőtt az ezzel foglalkozó közlemények száma (pl.: 1990-ben ~450 találat, 2006-ban ~1500 találat a Sci Finderen „polyaniline” címszó alatt). A polianilin általános szerkezetét a 3. ábra szemlélteti. A polianilinnak számos felhasználására találunk példát. Felhasználják pl. antisztatikus és korróziógátló festékekben, energiatároló berendezések anyagaként, szenzorként stb.



3. ábra: A polianilin szerkezete

A PANI szerkezetében szereplő n -től függően három kiemelt oxidációs állapotát különböztetjük meg. Ezek a leukoemeraldin ($x=1$), az emeraldin ($x=0,5$) és a pernigranilin ($x=0$). A polianilin szintézisére számos módszert dolgoztak ki. Az egyes szintézisek során különféle polianilin típusok jönnek létre – pl. nanoszál, lemezes, nanocső stb. [7-10]. A sokrétű szintézisnek köszönhetően ennek a polimernek annyi fajtáját ismerjük, hogy „ahány kutató, mérnök foglalkozik az anyaggal” [MacDiarmid]. Egyik legegyszerűbb szintézismód az anilin közvetlen oxidációja savas körülmények közt [9]. Ennek egyik módja pl. anilin-hidroklorid oldat oxidációja savas ammónium-perszulfát oldattal. Ebben az esetben a 3. ábrán is látható fej-láb szerkezet főként a kedvezményezett, és a képződő polimer főként nanoszál struktúrákat alkot. Fontos azonban megjegyezni, hogy a képződő polianilin már nem lesz vízoldható, a képződő láncok aggregálódnak, rögzítet képezve kiválnak az oldatból, illetve megfelelő pH-n (2,2-3,5 [8]) diszperz rendszert képeznek.

A kémiai szintézisben nagy szerepük van továbbá a szintézis egyéb körülményeinek is. Megváltozik a képződő polianilin szerkezete annak hatására is, ha nem kevertetjük az oldatot [7-9]. Ezen felül fontos tényező a gócképződés menete, a nukleáció. Li és munkatársai kimutatták, hogy a polimerizáció során a monomer könnyebben lép reakcióba a már meglévő polianilin láncokkal. Így az esetleges góccok hatására a szálak nagyobb rögzítet képeznek [8,9]. Nagyobb hatékonysággal vezet nanoszál polianilin szintéziséhez a homogén nukleáció. Ezt egyrészt kevertetéssel lehet elősegíteni, másrészt a hőmérséklettel lehet befolyásolni. Kimutatták, hogy magasabb hőmérsékleten a homogén nukleáció a kedvezményezett.

Nagy hátrányt jelentenek azonban a polianilin kedvezőtlen fizikai tulajdonságai pl.: rugalmatlanság, ridegség és nehéz feldolgozhatóság. Ennek kiküszöbölésére számos próbálkozás létezik, pl. kopolimerizáció más származékkal [10], kompozit képzés [11] vagy összefonódó interpenetráló szerkezetek kialakítása, szintézise [12].

2.5 Poliizobutilén és poli(di(etilén-oxid)-metil-éter-metakrilát)

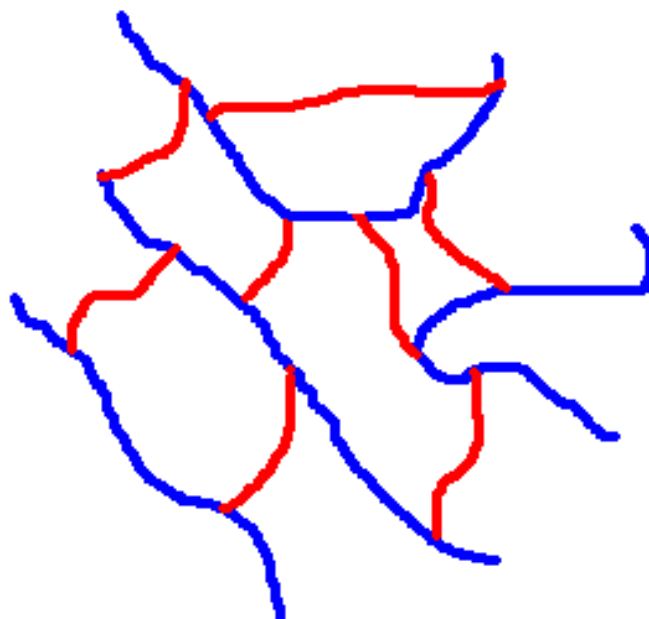
A különböző oligo(etilén-oxid)-metakrilát származékok és a poliizobutilén az utóbbi időkben kerültek a figyelem középpontjába, mint a jövő orvoslásának potenciális anyagai. A poliizobutilén rendkívüli módon inert anyag [2]. Napjainkban számos felhasználási területtel rendelkezik – pl. rágógumi, orvosi sztent stb. Az oligo(etilén-oxid)-metakrilát vegyületcsalád tagjainak tulajdonságai a különböző oldallánc hosszok függvényében változnak [3]. Közös tulajdonságuk, hogy a belőlük képződő homopolimerek filmképző tulajdonságúak, így nanorészecskék bevonására használhatók, amely által különleges tulajdonságú anyagok állíthatók elő. Például az ilyen anyaggal bevont arany részecskékre nem tapadnak le a fehérjék [3,13,14]. Továbbá ezen anyagok a szervezetbe kerülve nem okoznak gyulladást, azaz biokompatibilisek.

2.6 Az amfifil kotérhálók általános leírása és duzzadási viselkedése

Az amfifil kotérhálók (AKTH) a legkülönlegesebb polimer szerkezetek közé tartoznak. Ilyen esetben hidrofíll és hidrofób láncok vannak összekapcsolva erős kovalens kötéssel. Szerkezetüket a 4. ábra szemlélteti. Az eltérő filicitású láncok összekapcsolódása miatt fázisszeperáció történik, kofolytonos szerkezet jön létre, ami lehetővé teszi bármilyen polaritású oldószer felvételét [15,16]. Mivel a láncok kémiailag vannak összekötve, duzzadás esetén nem esik szét a térháló. A duzzadás mértékét az egyensúlyi duzzadási fokkal jellemezhetjük. Kiszámítása a következő képlet alapján történik.

$$R = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (1)$$

Az (1) egyenletben a m a duzzadt térháló, m_0 a száraz térháló tömegét jelenti.



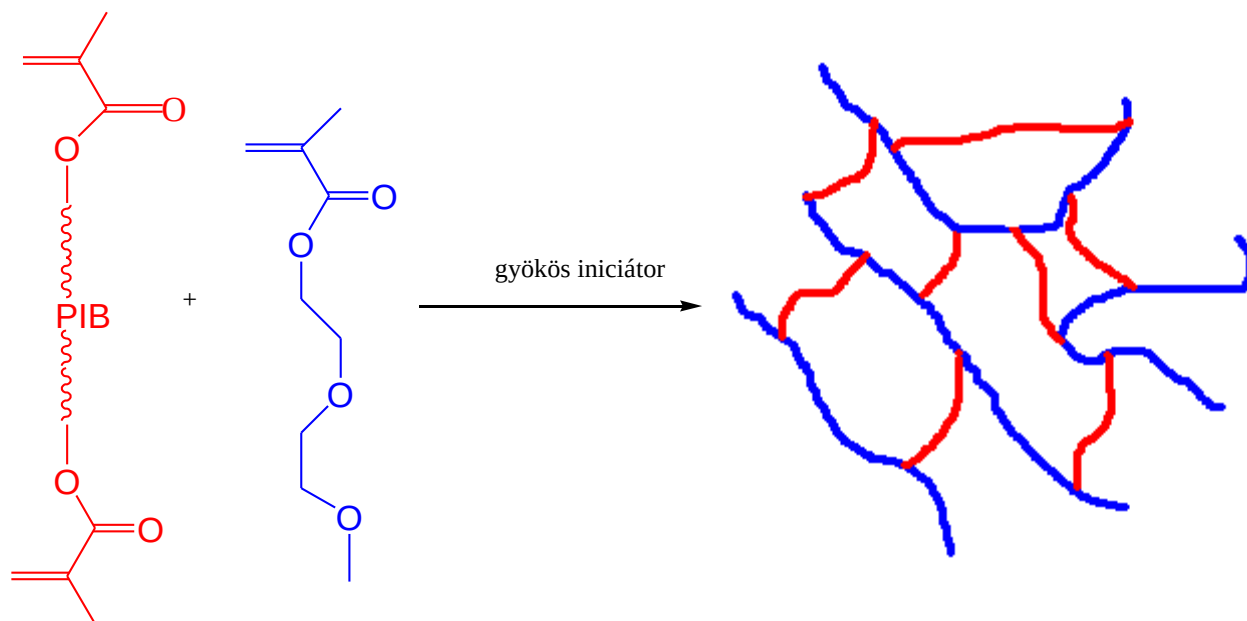
4. ábra: Az amfifil kotérhálók szerkezete. A kék vonal a hidrofil, a piros vonal a hidrofób láncokat jelöli

2.7 Poliizobutilén és poli(di(etilén-oxid)-metil-éter-metakrilát) alapú amfifil kotérhálók szintézise

Az AKTH-k szintézise során a legfőbb probléma a termodinamikailag nem kompatibilis hidrofil és hidrofób láncok összekapcsolása úgy, hogy a makroszkópikus szerkezet homogén legyen. Erre több irodalmi példát is találunk. Egyik igen elterjedt módszer a ún. makromonomer módszer [16,19,20], melynek lényege, hogy az egyik fajta láncot előre szintetizálják, majd megfelelő láncvégmódosítás és funkcionálizálás után a kapott telekelikus makromonomert használják a következő szintézislépésben keresztkötőként. A módszer legnagyobb előnye az egyszerűsége. Nem igényel drága oldószereket, eljárásokat. Hátránya viszont, hogy sok mellékreakcióval jár, a makromonomer láncok konverziója általában nem teljes. A használt makromonomert többféleképpen is előállíthatják, pl. szabad gyökösen [15], kvázielő ionos vagy gyökös polimerizáció [17-20] felhasználásával.

Munkám során a makromonomer módszert követtem [16]. A módszer lényege az 5. ábrán látható. Az előre szintetizált hidrofób makromonomert közös oldószerben feloldjuk a

hidrofil komonomerrel, majd gyökös iniciátor alkalmazásával játszadjuk le a szintézist megfelelő körülmények közt – pl. inert atmoszféra, alkalmas hőmérséklet.



5. ábra: Kotérháló szintézis makromonomer módszerrel.

2.8 (Szemi-)Interpenetráló polimer térhálók (IPN és szemi-IPN)

Az interpenetráló polimer térhálók (IPN) az amfifil kotérhálókhoz hasonló szerkezetű és tulajdonságokkal bíró szerkezetek. Legfőbb különbség azonban az, hogy míg az AKTH-kban kémiai kötés van a láncok között, az IPN-ekben csupán fizikai kapcsolat van. Mégsem lehet azonban a láncokat elkülöníteni egymástól, csak kémiai kötés felszakítása árán [21-23]. Az interpenetráló láncok miatt az IPN-ek fizikai tulajdonságai jelentősen eltérhetnek a szokásos homopolimer térhálók tulajdonságaitól – rugalmasság, szakítószilárdság stb. Megőrzi azonban alkotóelemeik tulajdonságát, sőt sok esetben javítanak is rajta. Ilyen szerkezethez juthatunk pl.: duzzasztásos módszerrel [12]. Ehhez azonban szükséges, hogy a primer térháló képes legyen felvenni a másodlagos monomert vagy annak valamilyen oldatát. Ennek eléréséhez nagyban hozzájárulhat, bővítheti a lehetőségek körét, ha amfifil kotérhálót alkalmazunk elsődleges térhálóként. Ha a másodlagos polimer nem alkot térhálót, csupán lineáris láncokat juttatunk be, akkor a kialakult szerkezetet szemi-interpenetráló térhálónak nevezzük.

3. Célkitűzések

Munkám során polianilin tartalmú interpenetráló kotérhálókat kíséreltem meg létrehozni. Kiindulási kotérhálóként makromonomer módszerrel készült poli(di(etilén-oxid)-metil-éter-metakrilát) hidrofil és poliizobutilén hidrofób szegmenseket tartalmazó amfifil kotérhálót alkalmaztam. Ilyen térháló használata lehetővé teszi a szemi-interpenetráló polianilin láncok kémiai szintézisét duzzasztásos módszerrel, mind tiszta anilin oldat, mind pedig anilin-hidroklorid oldat alkalmazásával. Ez a kiindulási térháló amfifil jellegének köszönhetően képes megtenni. A kotérhálók és a szemi-IPN-ek összetételét elemanalízis és UV-VIS spektroszkópia segítségével valósítottam meg. Vizsgáltam a kotérháló összetételének a hatását a beépülő polianilin szerkezetére és elektrokémiai tulajdonságaira. Ennek érdekében felderítettem mind a kotérháló, mind pedig a PANI tartalmú térhálók belső szerkezetét, felépítését. Ehhez kisszögű röntgenszórás vizsgálatot és pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatot alkalmaztam. A polianilint tartalmazó minták esetén vizsgáltam a rendszer elektrokémiai tulajdonságait ciklikus voltammetria segítségével. Tudomásom szerint az irodalomban még nem írtak le ehhez hasonló amfifil kotérháló alapú, elektrokémiailag aktív polimert tartalmazó anyagi rendszereket.

4. Kísérleti rész

4.1 Használt anyagok

Az 1. táblázat tartalmazza az általam felhasznált vegyszerek adatait. A táblázatban feltüntettem a vegyületek moláris tömegét, sűrűségét, CAS számát és tisztaságát. A megjegyzés oszlop az esetleges tisztítási, vizsgálati lépéseket tartalmazza.

1. táblázat: A felhasznált vegyszerek adatai

Név	$M /$ (g*mol ⁻¹)	$\rho /$ (g*cm ⁻³)	CAS-szám	Tisztaság / %	Megjegyzés
izobutilén (IB)	56,12	0,72 (-80 °C)	115-11-7	99,8	-
tercbutil-dikumul-klorid ^(a)	287,27	-	-	-	-
TiCl ₄	189,71	1,730	7550-45-0	99,9	-
N, N, N', N'-tetrametil- etiléndiamin (TMEDA)	116,21	0,77	110-18-9	99,5	-
allil-trimetil-szilán (ATMS)	162,73	0,90	18388-03-9		-
9-bora-biciklo [3.3.1]-nonán	122,02	0,89	280-64-8	-	0,5 M-os oldat (THF)
KOH	56,11	-	1310-58-3	a.r	-
H ₂ O ₂	34,01	1,11	7722-84-1		30 w%-os vizes oldat
di(etilén-oxid)-metil-éter- metakrilát ((EO) ₂ MA)	188,22	1,020	45103-58-0	tisztított	1. módszerrel tisztítva
azo-bisz-izobutironitril (AIBN)	164,21	-	164,21	tisztított	2. módszerrel tisztítva
anilin	93,13	1,022	62-52-3	99,5+	-
n-hexán	86,18	0,655	110-54-3	tisztított	3. módszerrel tisztítva
diklórmétán (DCM)	84,93	1,330	75,09-2	tisztított	4. módszerrel tisztítva
metanol (MeOH)	32,04	0,792	67-56-1	99+	-
tetrahidrofurán (THF)	72,11	0,889	109-99-9	99+	-
dimetil-formamid	73,09	0,944	68-12-2	a.t.	-
metakriloil-klorid	104,53		920-46-7	tisztított	5. módszerrel tisztítva
ammónium-perszulfát	228,2	-	7727-54-0	98+	-

^(a) A felhasznált iniciátor az intézetben korábban szintetizált anyag volt, amit a kísérletek elvégzéséig hűtőben tároltunk [24].

1. módszer: A kereskedelembe kapható di(etilén-oxid)-metil-éter-metakrilát-ot (mindig az adott kísérlethez szükséges mennyiségűt) a benne lévő inhibitor tartalom eltávolítása végett 0,5 cm magas semleges alumínát tartalmazó kromatográfiás oszlopon folyattam át.

2. módszer: A felhasznált AIBN-t a polimerizáció előtt kézmeleg metanolból kristályosítottuk át, és a kísérletek elvégzéséig hűtőben tároltam.

3. módszer: A felhasznált *n*-hexánt a benne levő kettőskötés tartalom eltávolítása végett először 100 ml-enként 5 ml cc. kénsavra öntöttem, majd legalább két hét állást követően alumínium-oxid oszlopon engedtem át. Ezt követően CaH_2 -t tartalmazó desztillálóberendezésben 0,5-1 óra refluxálás után desztilláltam nitrogén atmoszféra alatt.

4. módszer: A kísérletekben használt diklórmétánt, a hexánhoz hasonlóan CaH_2 -ot tartalmazó desztillálóberendezésből desztilláltam 0,5-1 óra refluxálás után nitrogén atmoszféra alatt.

5. módszer: A felhasznált metakrilóil-kloridot a reakció előtt vákuumdesztillációval tisztítottam. Ennek során vizes fürdőt alkalmaztam melegítő közegként, a szedőt pedig szárazjeges-izopropanolos hűtőkeverékkel hűtöttem.

4.2 A polimerek és polimer gélek szintézise

4.2.1 A poliizobutilén makromonomer szintézise

Kiindulásként a poliizobutilén makromonomer szintézisét végeztem el. Ehhez $-78\text{ }^\circ\text{C}$ -on, kváziélő karbokationos körülmények közt állítottam elő a polimert. A teljes folyamat bemérési adatait a 2. táblázat tartalmazza, a szintézisstratégiát az 6. ábra szemlélteti. A szintézis első lépésének végén allil-végű polimert kaptam eredményül, az allil-trimetil-szilán láncvégmódosítószernek köszönhetően. Az első lépés során a reakció elegy teljes térfogata 2000 ml, az alkalmazott oldószerarány pedig hexán:DCM = 60:40 (V/V) volt. A bemért iniciátor mennyisége 0,005 M volt. Ehhez az alkalmazott monomerkoncentráció a tervezett

4000 Da molekulatömeg elérése érdekében 0,35 M volt. A reakciót kevertetés mellett, a levegő kizárásával szárazjég-aceton hűtőkeverékben (-78 °C) végeztem. A használt üvegeszközöket gondosan kitisztítottam, azaz alapos mosás után egy éjszakán át lúgos (KOH-izopropanol), majd újabb éjszakán át savas (4%-os sósav) fürdőben áztattam. Ezután 130 °C-on szárítottam. A polimerizáció alatt a lombikokat gumiszeptummal zártam le, a folyamatot nitrogén atmoszféra alatt végeztem. Elsőként a nitrogénnel átmosott reakciólombikba bemértem az iniciátor (terc-butil-dikumil-klorid) 10 ml hexános oldatát és a többi oldószert. Ezután lehűtöttem az elegyet és elkezdtem kevertetni. Ezt követően hozzámértem az elegyhez a megfelelő mennyiségű TMEDA-t és 10 ml IB-t. Ezt a TiCl_4 hozzáadása követte. Így megindítottam a polimerizációs folyamatot.

2. táblázat: A poliizobutilén szintézis bemérései

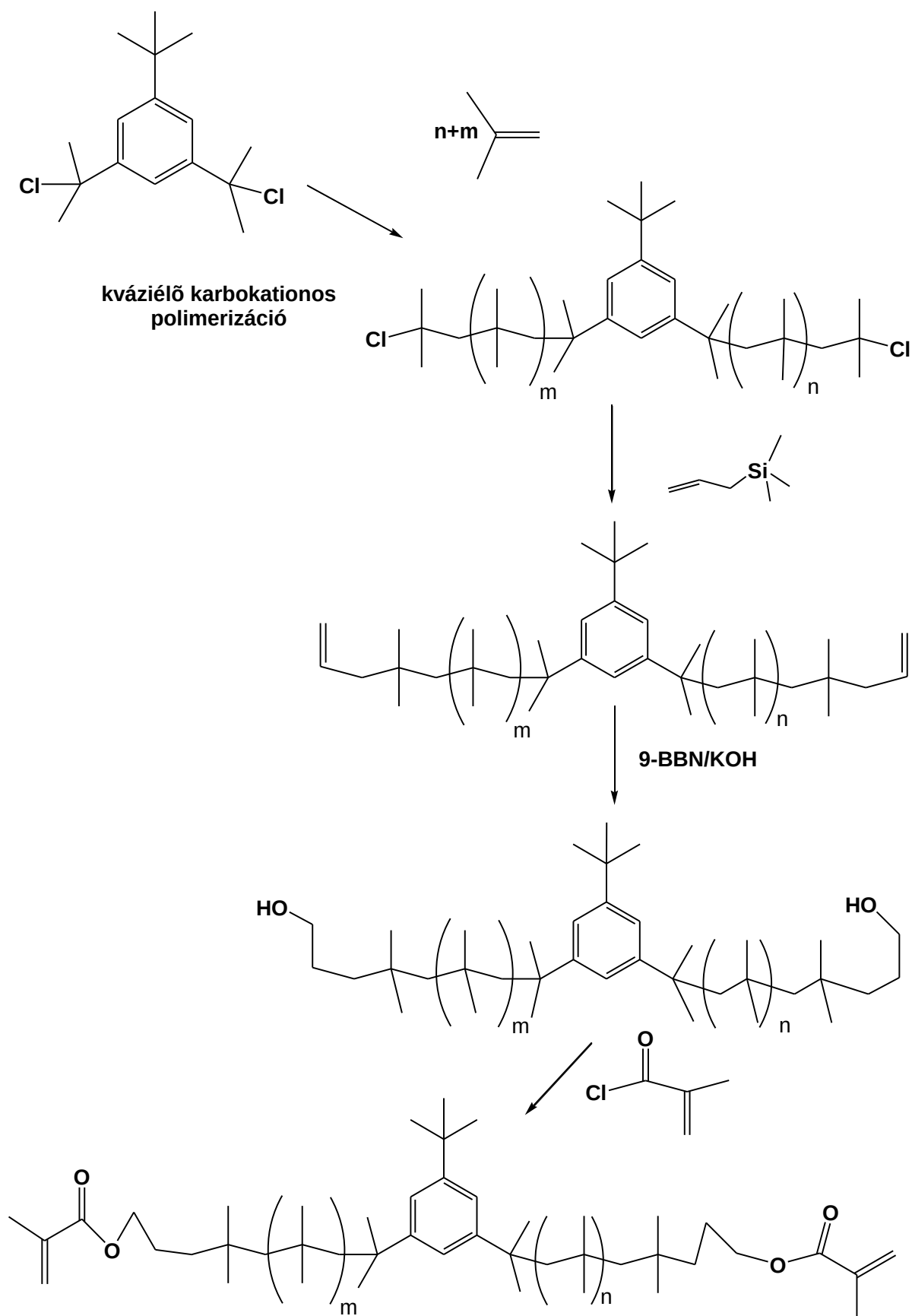
izobutilén	55,5 ml	0,78 mol
hexán	1100 ml	-
diklórmétán	900 ml	-
tercbutil-dikumil-klorid	2,873 g	0,01 mol
TiCl_4	13,2 ml	0,12 mol
TMEDA	3 ml	0,02 mol
ATMS	12,7 ml	0,08 mol
9-BBN (0,5 M-os THF)	200 ml	0,01 mol
metakriloil-klorid	6 ml	0,06 mol

A maradék IB hozzáadása 3 egyenlő részletben történt. A polimerizáció elindítása után 30 perccel mintát vettem egy előre lehűtött tűvel, majd a láncvégekhez képest négyszeres mennyiségű ATMS-t mértem a rendszerhez (0,08 mol; 12,7 ml). Újabb 30 perc után metanollal leállítottam a polimerizációt, és fellevegőztettem a rendszert. Ezután 300 ml hexánt és 300 ml metanolt adtam az elegyhez és elválasztottam a hexános fázist, amit lerotáltam. A kapott polimert tisztítás céljából 400 ml hexánban visszaoldottam, és vízzel, telített NaHCO_3 oldattal, majd újra vízzel extraháltam. Tisztítás után MgSO_4 -en szárítottam egy éjszakán át, majd újra lerotáltam. Végül vákuumban szárítottam, majd a kapott anyagból 26,7 g-mal folytattam tovább a szintézist.

Ezután a polimert feloldottam 200 ml THF-ben, ami 0,5 M 9-BBN-t (láncvégekhez képest hatszoros felesleg) tartalmazott, majd nitrogén alatt kevertettem 5 órán át. Ezt követően jeges-vizes hűtést alkalmazva metanolos KOH-t (11 g KOH 150 ml metanolban) csepegtettem bele lassan, folyamatos kevertetés mellett. Végül 28 ml 30 m/m %-os hidrogén-peroxid

oldatot csepegtettem az elegybe. Ezután egy éjszaka állás után 100 ml hexánt és 100 ml vizet adtam hozzá, majd az előző módon feldolgoztam és tisztítottam a mintát.

A tisztított PIB-OH-ból 7,7 g-ot használtam fel a metakrilát végű polimer szintéziséhez. Ehhez az anyagot nitrogén alatt 72 ml frissen desztillált DCM-ben oldottam fel, majd 15 ml trietil-amint adtam az oldathoz, aminek a szerepe a keletkező sósav megkötése. Az elegyet jeges-vizes hűtővel lehűtöttem, majd 6 ml frissen desztillált metakrilóil-kloridot (0,06 mol, láncvégekhez képest háromszoros felesleg) csepegtettem bele erős kevertetés közben. Ezután egy éjszakán át lassan kevertettem ezt az elegyet. Másnap 20 ml hexánt adtam hozzá, és még 15 perc kevertetés után 300 ml acetonban kicsaptam a kapott polimert. Elválasztás és a szokásos tisztítási lépések után a kapott polimert a további kísérletekig hűtőben tároltam.



6. ábra: A poliizobutilén makromonomer szintézise

4.2.2 P((EO)₂MA)-*I*-PIB amfifil kotérhálók előállítása

A kapott metakrilát telekelikus poliizobutilén felhasználásával végeztük az amfifil polimer kotérhálók szintézisét. Az egyes kísérletekben alkalmazott mennyiségeket a 3. táblázat, a folyamat részletes adatait a 4. táblázat szemlélteti. A gélek tervezett összetétele rendre 50, 65, 80 w% poliizobutilén volt. A reakció oldószereként tetrahidrofuránt alkalmaztunk.

3. táblázat: Az amfifil kotérhálók szintézisekor alkalmazott bemérések

minta neve	<i>m</i> (PIB) / mg	<i>V</i> ((EO) ₂ MA) / ml	<i>m</i> (AIBN) / mg	<i>V</i> (THF) / ml
TER1	997,3	0,98	170,8	3,37
TER2	997,2	0,52	42,8	4,52
TER3	998,1	0,25	9,1	4,84

4. táblázat: A kotérháló szintézis során alkalmazott kiindulási anyag koncentrációk

minta sorszáma	<i>c</i> (PIB) / M	<i>c</i> ((EO) ₂ MA) / M	<i>c</i> (AIBN) / M
TER1	0,047	1,22	0,24
TER2	0,04	0,57	0,052
TER3	0,04	0,26	0,011

A folyamat során a hidrofíll láncok számátlag molekulatömege az $m/i^{1/2}$ hányados értékétől függ, ahol *m* a kiindulási monomer koncentrációja, *i* pedig a kiindulási iniciátorkoncentráció. Esetemben ezen hányados értéke 2,5 volt [24]. A polimerizációs folyamatot atmoszag-es módszerrel végeztem teflon moldban. Az anyagokat egy mintatartóban összemértem, szeptummal lezártam. Ezután 5 percen keresztül nitrogént buborékolattam át a rendszeren, majd betettem a szükséges anyagokat és eszközöket az atmosbagbe, amit ezt követően oxigénmentesítettem. Az oxigénmentesítés úgy történt, hogy 9-szer levákuumoztam a rendszert, és ezután 9-szer felengedtem a zsákot nitrogénnel. Így közel levegőmentes rendszert kaptam. Ekkor a teflon formába töltöttem a reakcióelegyet, végül a rászorítottam a teflon mold fedelét, kivettem az atmosbagból és beraktam egy szárítószekrénybe. A szárítószekrény hőmérsékletét 60 °C-re állítottam, és 70 órán keresztül játszottam le a reakciót.

A kapott térhálókat ezután levegőn, szobahőmérsékleten lassan szárítottam, nehogy az esetlegesen hirtelen távozó nagyobb mennyiségű oldószer kárt tegyen a gélben. Ennek érdekében 4 napig szárítottam a térhálókat atmoszférikus nyomáson, végül 1 éjszakán keresztül vákuum alatt. Miután kiszáradtak a gélek, az el nem reagált PIB eltávolítása végett a kapott anyagokat előbb hexánban, majd THF-ben extraháltam a másik komponens okán. Az extrakció során folyamatosan követtem a gélek tömegváltozását, és meghatároztam a kísérletek kitermelését.

A kapott géleket elemanalízissel, pásztázó elektronmikroszkóppal, UV-VIS spektroszkópiával és kisszögű röntgenszórással vizsgáltam, így információt nyerhettem az előállított újszerű anyagi rendszerek tulajdonságairól.

4.2.3 P((EO)₂MA)-I-PIB és polianilin alapú szemi-IPN-ek előállítása

A kiextrahált és kiszáritott amfifil kotérhálókkal végeztem a polianilin tartalmú összefonódó (interpenetráló) térhálóak szintézisét. A szintézist duzzasztásos módszerrel végeztem (Chemical Bath Method – CBM [12]), így az interpenetráló polimer láncok kémiai úton alakultak ki. Ehhez a 4.2.2 pontban leírtak alapján szintetizált kotérhálókat használtam fel.

A kotérhálókat megduzzasztottam tiszta anilinben illetve 5 M-os anilin-hidroklorid oldatban. A szintézis adatai az 5. táblázatban olvashatóak. A páros számú minták tiszta anilinben, a páratlan számú minták anilin-hidrokloridban lettek megduzzasztva. A láncok ilyen körülmények közt nem kapcsolódnak térhálónak, így szemi-IPN-t kapunk.

5. táblázat: A polianilin tartalmú IPN-ek szintézisekor bemért anyagok mennyiségei

mintanév	m (térháló) / g	térháló típus	m (ANI v. ANI.HCl) / g	m (APS) / g	n (ANI) / n (APS)
PANI1	0,2179	TER1	0,3333	0,5157	1,58
PANI2	0,2889	TER1	0,2377	0,1232	2,20
PANI3	0,2969	TER2	0,2583	0,2967	2,13
PANI4	0,1613	TER2	0,1210	0,0609	2,27
PANI5	0,2003	TER3	0,0721	0,0600	2,94
PANI6	0,2411	TER3	0,0386	0,0126	3,49
PANI7	0,2396	TER1	0,3665	0,5659	1,59
PANI8	0,2431	TER1	0,2000	0,1020	2,24
PANI9	0,2387	TER2	0,2077	0,2373	2,14
PANI10	0,1613	TER2	0,1210	0,0666	2,07
PANI11	0,2003	TER3	0,0721	0,0564	3,13
PANI12	0,2411	TER3	0,0386	0,0107	4,11

A géleket duzzasztás után lemértem, kiszámítottam a felvett duzzasztószer mennyiségét, ANI.HCl esetén a felvett monomer mennyiségét, majd 20 ml számított mennyiségű APS-t tartalmazó vizes oldatba helyeztem és kevertetés közben a PANI1-6 mintákat 12 órára vizes-jeges hűtőfürdőbe, a PANI7-12 mintákat 24 órára 60 °C-os olajfürdőbe helyeztem. A szintézis során a pH= 2 volt, ezt sósav adagolásával értem el. A géleket a polimerizáció után metanollal – az oligoanilin eltávolítása végett – és vízzel (ami eltávolítja az el nem reagált APS-t és a sósavat) extraháltam. Ezt követően a mintákat 60 °C-on szárítottam vákuum alatt. Ezután DMF-el extraháltam a minták néhány darabját, és a kioldódó PANI-t UV-VIS spektroszkópiával vizsgáltam.

5. Vizsgálati módszerek

5.1 Méretkizárásos kromatográfia

A méretkizárásos kromatográfia (röviden SEC=Size Exclusion Chromatography) a polimerekre kidolgozott analitikai eljárás. A módszer lényege, hogy a polimer oldatot átvezetik egy porózus töltettel töltött oszlopra, és az oszlop végén lévő valamilyen detektáló műszerrel (pl.: viszkozitás vagy törésmutató detektor) vizsgálják az eluálódó oldatot. A kifolyó oldatban azok a polimerek jelennek meg leghamarabb, amelyeknek nagyobb a móltömege, így a mérete is, mivel ezek csak kevés üregbe tudnak behatolni, ezért gyorsabban végighaladnak az oszlopon. Ezután a kicsit kisebbek, amelyek több üregbe képesek bejutni, végül pedig a legkisebb polimer molekulák adnak jelet a detektorban. A kapott jeleket aztán ábrázoljuk az elúciós térfogat (a kifolyt oldószer térfogata, ami egyértelműen megfeleltethető az eltelt időnek) függvényében, és így kapjuk a kromatogramokat. Ezek alapján a polimerek molekulatömeg-eloszlása számátlag és tömegátlag molekulatömege, valamint polidiszperzitása meghatározható, mivel az adott elúciós térfogatban lévő polimer molekulatömege a hidrodinamikai térfogattal (tehát a molekula méretével) arányos, ami pedig szintén arányos az elúciós térfogattal. A módszer előnye az, hogy a polimer mintát gyorsan tudjuk elemezni. Hátrány azonban, hogy kalibráción alapul, mivel csak azt tudjuk megmondani, hogy a polimerek egymáshoz képest milyen gyorsan vagy lassan képesek áthaladni az oszlopon. Ezért a SEC műszert előbb kalibrálni kell szűk molekulatömeg-eloszlású polimerekkel, pl. polisztirollal. Annak érdekében, hogy az egyes kromatogramokat össze lehessen hasonlítani mintáéhoz belső standardnak sztirolt adnak.

A SEC méréseket egy Waters 515 HPLC pumpából, Waters 717 Plus Autosamplerből, valamint Agilent 390 RI és viszkozitás detektorból álló műszerrel végeztük. A detektorok és az oszloprendszer hőmérséklete 35 °C. Az alkalmazott oldószer THF volt. Detektorként törésmutató- és oldatviszkozitás-mérő detektort használtunk.

5.2 Mágneses magrezonancia spektroszkópia

Napjainkban az ^1H -NMR spektroszkópia a szerves kémiai szerkezetfelderítés egyik leggyorsabb és legelterjedtebb módja. Munkám során a poliizobutilén makromonomer

előállítás során használtam a polimerizáció és a láncvégmódosító folyamatok követésére. A minták ^1H -NMR spektrumát egy Varian VXR 200 MHz-es készülékkel vettem föl. A mérések szobahőmérsékleten, CDCl_3 oldószerben történtek.

5.3 Kis szögű röntgenszórás mérés (SAXS)

A térhálók szerkezetének felderítése kisszögű röntgenszórással történt. A módszer elvi alapja az, hogy a periodicitással rendelkező anyagok röntgensugárzással való kölcsönhatáskor a sugárzás egy részét szórják. Minél nagyobb a szórócentrumok közötti távolság, annál kisebb szögeknél következik be ez a szóródás. Így például a hosszútávon is nagy rendezettséget mutató, de kis atom-atom távolságokkal rendelkező kristályok nagy szögben szórják a sugárzást, a rövid távú, de nanométeres periodicitással rendelkező kotérhálók esetén kis szögeknél detektálhatunk diffrakciós jeleket. A diffrakciós jelekből egyértelműen megállapíthatók a szórócentrumok paraméterei. A mérést egy Phillips X'Pert-MPD röntgendiffrakciós készülékkel végeztük, kompakt Kratky-típusú kisszögű kamerával. A röntgenforrás anyaga réz volt, melynek K_α sugárzásának hullámhossza 0,15418 nm.

5.4 Elemanalízis

A kotérhálók és a polianilin tartalmú IPN-ek összetételét elemanalízis segítségével határoztuk meg. A mérések egy Heraeus CHN-O-RAPID készüléken készültek, ami a mintákat CuO katalizátor jelenlétében, tiszta oxigénben égeti el, majd a C, H és N elemek mennyiségének meghatározásával állapítható meg a térháló összetétele.

5.5 Pásztázó elektronmikroszkóp

A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) mérést egy Zeiss EVO440 készüléken végeztük mikrométeres mérettartományban. A mintákat pengével feldaraboltuk, majd egy szénragasztóval vittük föl a mintatartó korongra. Ezután aranyat gőzöltettünk a minta felszínére. Ezt követően végeztük a minták analízisét.

5.6 Ciklikus voltammetria

Az elektrokémiaailag aktív anyagok elemzésére alkalmas módszer, mely során adott tartományban lineárisan változtatjuk a potenciált és közben mérjük az adott potenciál értékhez tartozó áramerősséget. Így redox reakció lejátszódása esetén oxidációs-redukációs csúcspárt kapunk. Ezzel meghatározható, hogy elektrokémiaailag aktív viselkedést mutató polianilin jelen van-e az adott mintában vagy sem. A mérések egy Elektroflex EF453 (PC Controlled Potentiostat) potenciosztáttal ellátott készüléken történtek, különböző pásztázási sebességgel (50, 100, 200, 300 mV/s). Munka és segédelektrodként Pt elektródot, referencia elektródként telített kalomel elektródot használtunk. Vizsgálat során a gél-t feltűztük a munkaelektrodra, majd így merítettük bele az argongázzal oxigénmentesített 0,5 M-os kénsav elektrolit oldatba.

5.7 UV-VIS spektroszkópia

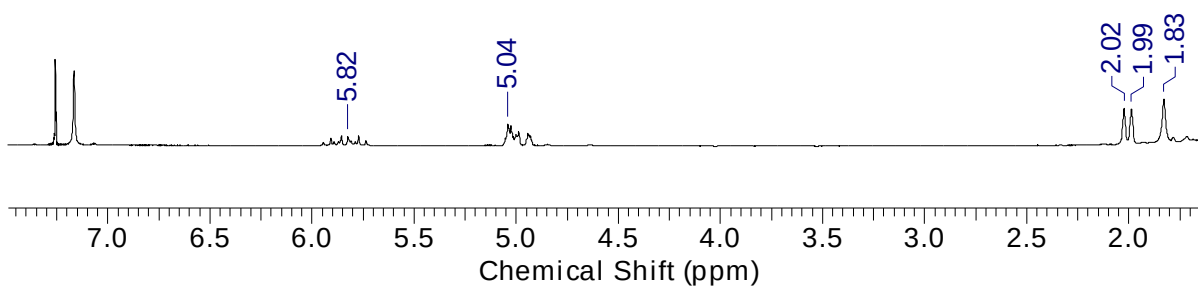
A kromofor csoportot tartalmazó vegyületek elemzésére alkalmas módszer. Munkám során a polianilin jelenlétét vizsgáltam vele a kotérhálókbán. A méréseket egy Thermo Spectronic Unicam UV 500 típusú készüléken végeztem. A mintákból dimetil-formamiddal kioldottam a bennük található polianilint, majd az oldat elemzését végeztem el 200 és 800 nm közötti hullámhossz tartományban.

6. Eredmények és diszkuszió

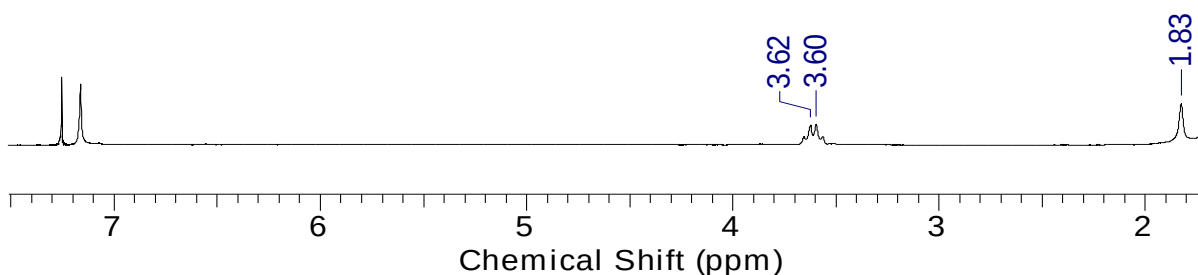
6.1 A poliizobutilén makromonomer szintézise

Első lépésként a poliizobutilén makromonomer szintézisét végeztem el. Ehhez elsőként kváziélő karbokationos polimerizációval szintetizáltam a poliizobutilén láncokat, majd az allil telekelikus polimer kialakítása érdekében allil-timetilszilánnal módosítottam a láncvégeket a kísérleti rész 4.2.1 alfejezetében leírtak és a 6. ábra szerint. Ezután hidrobórlási reakciónak és azt követően lúgos oxidációnak vetettem alá a kialakult allil végű láncot. Végül hidroxil láncvégeket metakrilóil-kroliddal észteresítettem. Az egyes lépések végbemenetelét NMR-spektrumok felvételével ellenőriztem. A 7.a és a 7.b ábrán láthatóak az egyes lépésekben kapott polimerek ^1H -NMR spektrumai.

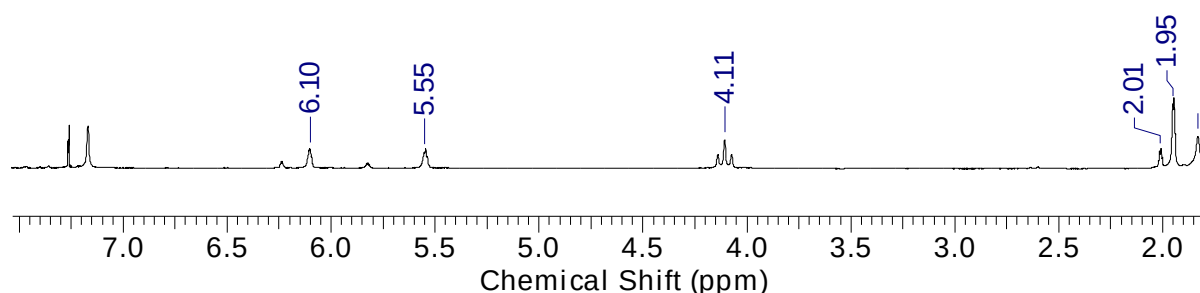
egpib-allil120326.esp



egpib0h120412.esp



7.a ábra: A kapott poliizobutilén ^1H -NMR spektruma az allilezést követően (felső), illetve a hidrobórlás után (alsó).



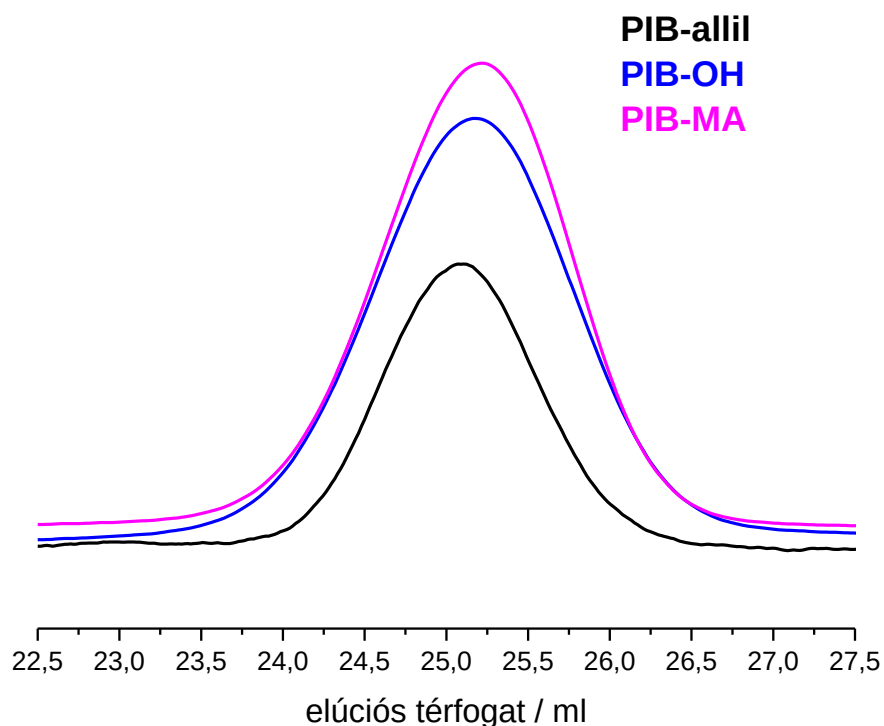
7.b ábra: A metakrilát-telekelikusz poliiizobutilén ^1H -NMR spektruma

Látható, hogy az egyes spektrumokon minden esetben eltűnik az előző típusú láncvégre jellemző csúcs, és kialakul az új láncvégre jellemző jel, melyeket az 6. táblázat tartalmaz.

6. táblázat: Az egyes láncvégekre jellemző kémiai eltolódás értékek

-Cl	1,96 ppm (láncvégi metilén) és 1,69 ppm (láncvégi metil)
allil	2 ppm körül egy dublet és kettős multiplet a 4,5-6 ppm-es tartományban
-OH	3.60 ppm körül egy kvartett
metakrilát	4.11 ppm-nél egy triplet, 5.5 és 6.1 ppm-nél egy-egy szinglet

Az NMR spektrumok alapján elmondhatjuk, hogy a lépések konverziója közel száz százalék volt kvantitatíve játszódott le. A láncvégek funkcionálisáról az NMR spektrumok alapján megállapítható, hogy a láncvégek szinte teljes mértékben funkcionalizáltak, további polimerizációs folyamatoknak megfelelnek. A polimereket minden esetben vizsgáltam méretkizárásos kromatográfiával is. A kapott kromatogramok a 8. ábrán láthatóak. Megállapítható, hogy a minták valóban szűk, monomodális molekulatömeg-eloszlást adnak, mely a láncvégmódosító lépések során nem változik. A SEC kromatogramokból kiderül, hogy a kitűzött számátlag molekulatömeget valóban sikerült megközelíteni. Ezt a karbokationos polimerizációs folyamat kváziélő jellegének köszönhetjük.



8. ábra: A mintákról készült GPC kromatogram

A végeredményül kapott metakrilát végű polimer számátlag molekulatömege 4830 g/mol volt. Az analízis során kapott 1,1-es polidiszperzitás érték szűk molekula-tömeg eloszlásnak felel meg.

6.2 Poliizobutilén és poli(di(etilén-oxid)-metil-éter-metakrilát) kotérhálók előállítása és tulajdonságaik

Az amfifil kotérhálókat makromonomeres módszerrel állítottam elő teflon moldban, nitrogén atmoszféra alatt. A reakció 70 órás reakcióidővel 60 °C-on történt. Az egyes minták megjelölése a TER szóból és a minta sorszámából áll. A reakció után a lehűlt és kiszáradt géleket hexános és THF-es extrakciós tisztításnak vettem alá. Ennek eredményét szemlélteti a 7. táblázat. A hexán az el nem reagált PIB, a THF a többi szennyezőanyag eltávolítására szolgált. A kitermelést a bemért anyagok tömegéhez viszonyítva számoltam ki.

7. táblázat: A gélek extrakciós adatai

	TER1	TER2	TER3
kiszáradt gél szintézis után / g	2,0297	1,5396	1,2192
kiszáradt gél a hexán után / g	1,9011	1,4458	1,1345
kiszáradt gél a THF után / g	1,7991	1,3982	1,1071
hexán által kioldott anyag / g	0,1286	0,0938	0,0847
THF által kioldott anyag / g	0,1020	0,0476	0,0274
gélhányad / %	90	91	89

Látható, hogy igen nagy, 90%-os hatékonysággal ment végbe a szintézis, illetve főként el nem reagált poliizobutilén – melyet a hexános extrakció távolított el – maradt a rendszerben. Ezt bizonyítja az elvégzett elemanalízis 8. táblázatban feltüntetett eredménye is, mivel a tervezett PIB tartalomhoz képest 5-8%-al kevesebb PIB-et tartalmaz a kapott kotérháló. A tervezett ~15%-nyi különbség a poliizobutilén tömegarányában viszont fennáll a minták közt.

8. táblázat: A TER jelű mintákon elvégzett elemanalízis eredménye. Mivel itt csak PIB és P((EO)₂MA) van a rendszerben, ezért az elemanalízis által kimutatott oxigén egyértelműen a P((EO)₂MA) szegmensre utal.

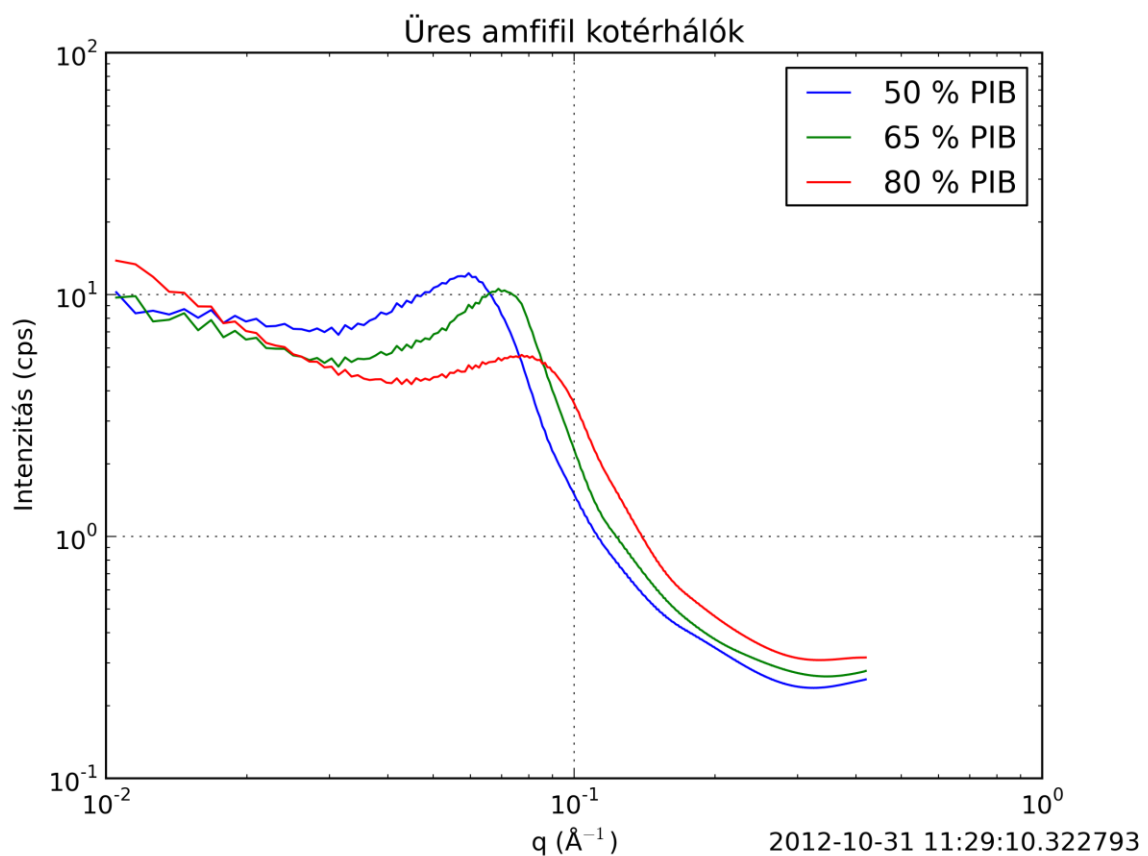
minta név	tervezett PIB tartalom / w%	mért m/m % (PIB) / %
TER1	50	45,9
TER2	65	60,5
TER3	80	72,4

A kotérhálók fizikai megjelenése megfelelő volt, könnyen kezelhető, rugalmas és átlátszó anyagokat kaptunk (9. ábra). Az extrakció során a TER1 és TER2 minták valamelyest széttöredeztek, azonban a TER3-as minta teljes mértékben egyben maradt. A kapott kotérhálók feldolgozása, darabolása nem volt nehézkes, késsel könnyedén a megfelelő méretűre lehetett őket vágni a további szintézisekhez.



9. ábra: A TER3 jelű gél az extrakció után

A kapott kotérhálókat kisszögű röntgenszórással és pásztázó elektronmikroszkóppal is vizsgáltam. Ennek eredményeképpen képet kaphattunk anyagunk belső szerkezetéről. A kisszögű röntgenszórás vizsgálatok eredményét a 10. ábra szemlélteti.



10 ábra: A SAXS mérés során kapott grafikonok. A görbék tartalmazzák a vonalfókusz korrekciót. A PIB tartalom a bemért mennyiségre utal.

A görbék alapján elmondhatjuk, hogy a kotérhálókban valóban megjelenik a rövidtávú rendezettség, a görbék csúcsmaximumaiból meghatározhatók az egyes mintákban levő doméntávolságok a következő képlet alapján:

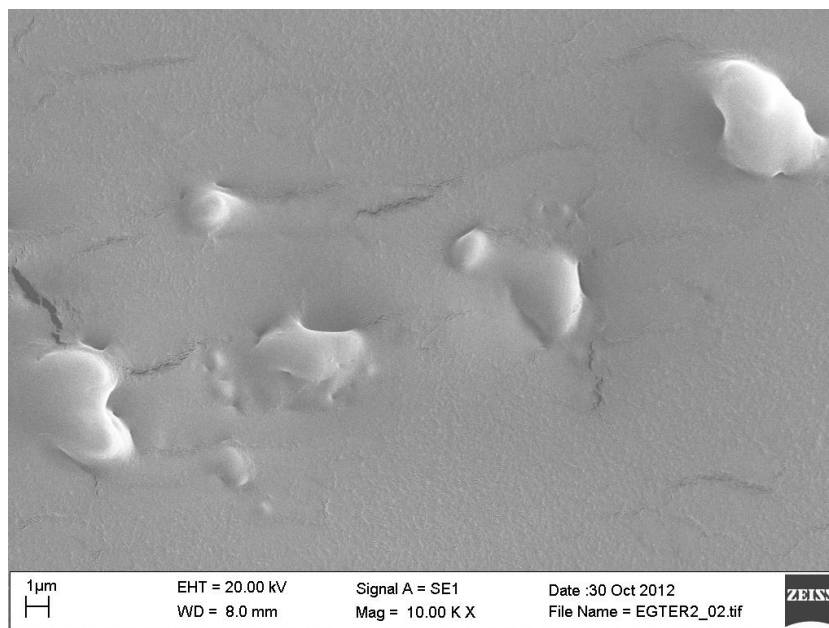
$$d = 2\pi/q$$

ahol q a grafikonról leolvasott csúcsmaximum értéke, d pedig a gélre jellemző átlagos domén távolság. A meghatározott doméntávolság értékek a szórócentrumok átlagos távolságát jelölik, így végső soron a poliizobutilén és a poli(di(etilén-oxid)metil-éter-metakrilát) fázisok átlagos távolságát kapjuk meg. A kapott értékeket a 9. táblázat tartalmazza.

9. táblázat: Az átlagos doméntávolság a kapott térhálóban

mintanév	w% (PIB tervezett) / %	mért w% (PIB) / %	$q / \text{\AA}^{-1}$	doméntávolság/ nm
TER1	50	45,9	0,052	12,0
TER2	65	60,5	0,064	9,9
TER3	80	72,4	0,072	8,7

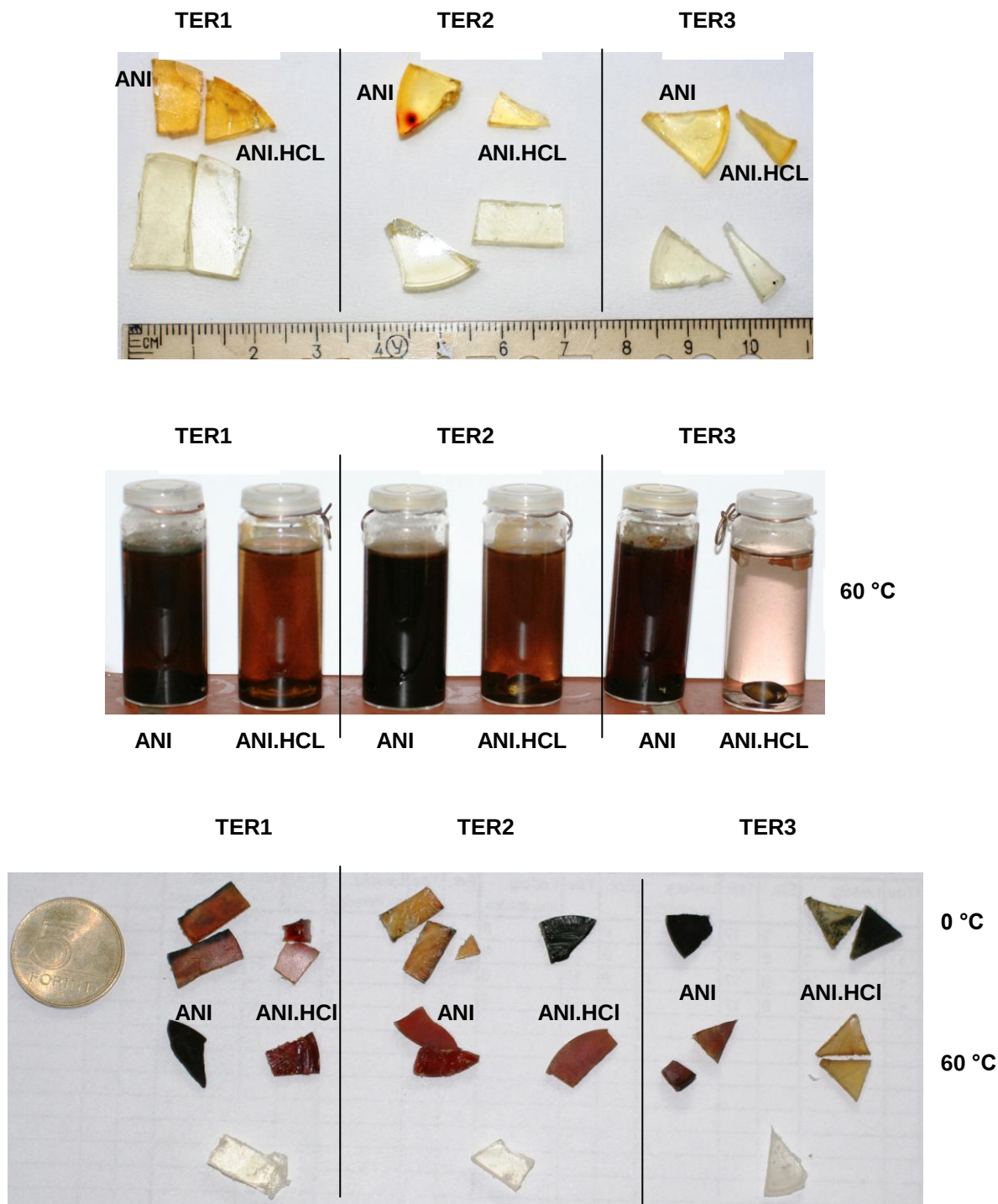
Látható, hogy a poliizobutilén mennyiségének növekedésével a fázisok távolsága csökken, viszont a kapott jelben a csúcs kiszélesedik. Ez arra utal, hogy a poliizobutilén fázisok kisebbek, de kevésbé élesen szeparálódnak el a $P((EO)_2MA)$ fázistól. Ennek megfelelően a SEM felvételen mikrométeres tartományban homogén, folytonos anyagot látunk (11. ábra). Összességében tehát elmondhatjuk, hogy sikerült nanoméretű fázisszeparációval rendelkező poliizobutilén és poli($(EO)_2MA$) kotérhálót előállítanom.



11. ábra: A TER2-es mintáról készült SEM felvétel

6.3 Polianilin tartalmú interpenetráló térhálók (IPN) előállítása

A polianilin bejuttatást a térhálókba kémiai szintézissel végeztem. A szintézis főbb lépései képekben a 12. ábrán láthatók.



12. ábra: A polianilin tartalmú IPN szintézis főbb lépései: a duzzadt gélek (fent), a gélek a 24 órás reakció után (középen), a kiextrahált és kiszáritott gélek (alul). A legalsó és a legfelső képeken gélek alatt láthatóak a kiindulási (színtelen) kotérhálók.

Elsőként megduzzasztottam a géleket tiszta anilin vagy anilin-hidroklorid oldatban. Az egyensúlyi duzzadási fok (R) értékeket a 10. táblázat tartalmazza. Látható, hogy a gélek mind poláris, mind apoláris közegben képesek duzzadni, vagyis amfifil tulajdonsággal rendelkeznek. A PIB tartalom növekedésével csökken az elérhető duzzadási fok. Fontos megemlíteni azt is, hogy tapasztalataim szerint a kotérhálónak legalább 24 óra kell ahhoz, hogy elérjék a gélek az egyensúlyi R értéket. A duzzadt gélek a 12/felső ábrán láthatóak. A szintelen gélek a refenciául szolgáló kiindulási kotérhálók. Miután a minták elérték az egyensúlyi duzzadási fok értékeket, letöröltem felszínükről a felesleges duzzasztószert és pH = 2 sósavas ammónium-perszulfát oldatba merítettem őket meghatározott hőmérsékleten, meghatározott (lásd Kísérleti rész) időre. Ekkor lejártszódott a polioxidációs reakció.

10. táblázat: A kotérhálók egyensúlyi duzzadási fok (R) értékei anilinben (ANI) és anilin-hidroklorid oldatban (ANI, HCl)

mintanév	w (PIB) / %	R (ANI) / %	R (ANI.HCl)/ %
TER1	45,9	153	82
TER2	60,5	87	75
TER3	72,4	36	16

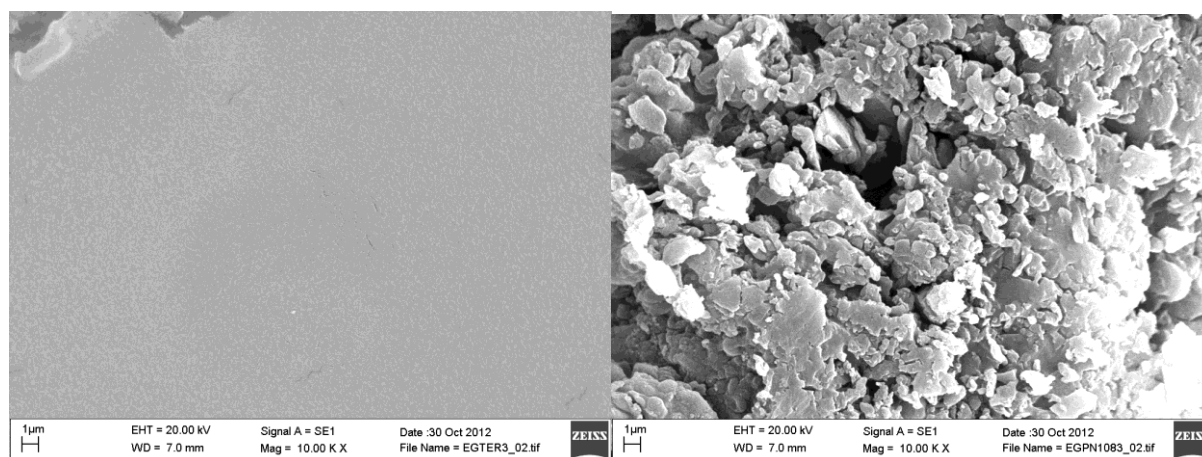
A polioxidációs reakcióra jellemző volt, hogy 60 °C-on rendkívül gyorsan diffundált ki az anilin a rendszerekből, láthatóan koloid polianilint alkotva az oldatban. Ez a hatás, 0 °C-on is érvényesült azonban ott sokkal lassabban történt mindez.

A szintézis végén a 12/alsó ábrán látható géleket kaptuk eredményül. Látható, hogy a 60 °C-on készült és a ANI.HCl-ben duzzasztott kotérhálók sokkal világosabbak, sőt a TER3-ból készült géleknél homogenitási problémák is felmerültek. Az elemanalízis kimutatta, hogy a mintákba valóban csekély mennyiségű polianilin került. Az elemanalízis eredményeit a 11. táblázat tartalmazza. A páros számú minták anilin oldatban, a páratlan számúak anilin-hidrokloridban lettek duzzasztva a szintézis első lépésében. A PANI1-PANI6 minták szintézise olvadó víz-jég keverékben történt, a PANI7-PANI12 minták szintézise pedig 60 °C-on történt. Ez az irodalom szerint [8] 0 °C esetén főként szálaz PANI-hoz, 60 °C esetén pedig lemezes anyaghoz vezet.

11. táblázat: Az IPN-eken végzett elemanalízis eredményei

mintanév	térháló fajtája	Alkalmazott hőmérséklet / °C	APS:monomer	w% PIB	w% PANI	w% P((EO) ₂ MA)
PANI1	TER1	0	1,58	45,2	<0,3	54,4
PANI2	TER1	0	2,20	45,0	<0,3	54,7
PANI3	TER2	0	2,13	58,5	<0,3	41,1
PANI4	TER2	0	2,27	60,5	<0,3	39,2
PANI5	TER3	0	2,94	74,0	1,1	24,8
PANI6	TER3	0	3,49	73,9	<0,3	25,8
PANI7	TER1	60	1,59	46,7	1,1	52,2
PANI8	TER1	60	2,24	46,4	<0,3	53,3
PANI9	TER2	60	2,14	58,3	<0,3	41,3
PANI10	TER2	60	2,07	60,0	<0,3	39,7
PANI11	TER3	60	3,13	73,4	1,8	24,8
PANI12	TER3	60	4,11	75,4	<0,3	24,3

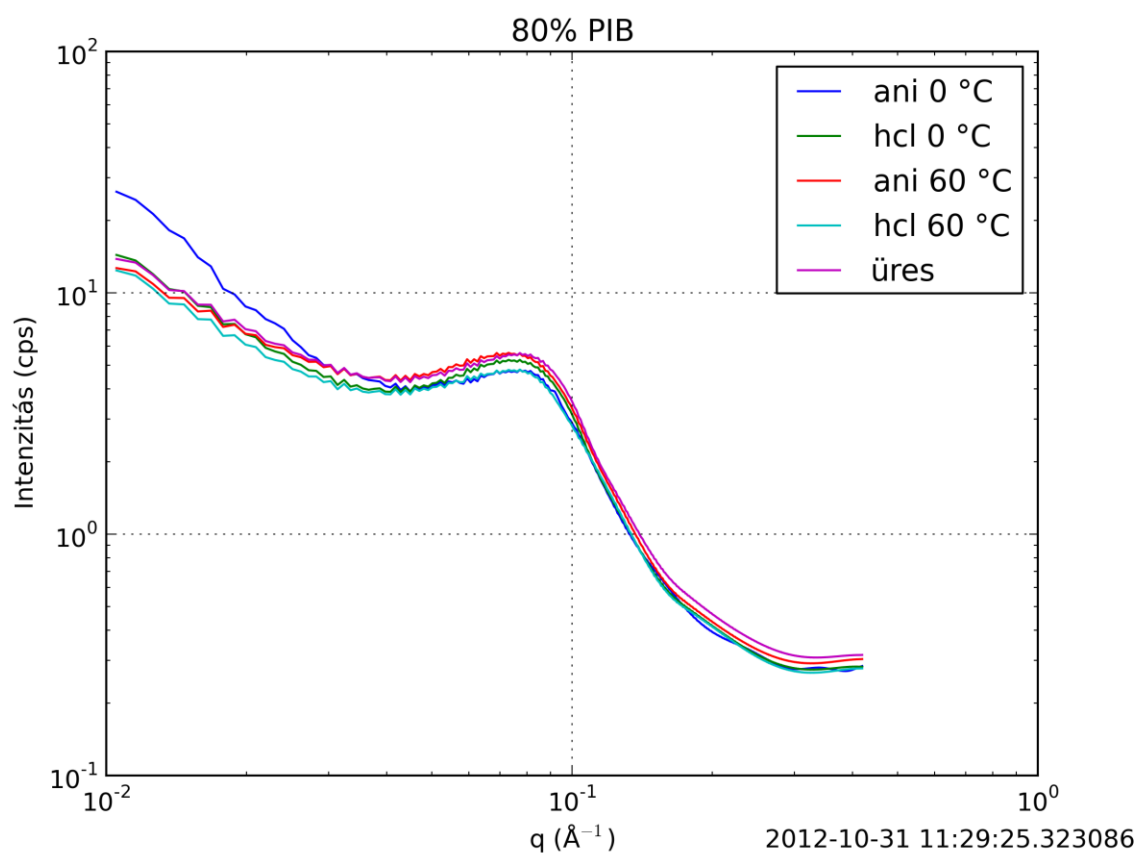
A 11. táblázatból látható hogy a mintákba a legtöbb esetben kevesebb, mint 0,5% anilin került be, amit már megkérdőjelez a mérés kimutatási határa is. Az is megfigyelhető, hogy egyes esetekben a PIB/P((EO)₂MA) arány is változott, tehát előfordulhat, hogy a szintézis vagy a tisztítás valamely lépése kárt tett a kiindulás térhálóban. Fontos azonban kiemelni a PANI5, PANI7 és PANI11 mintát, melyekbe az elemanalízis szerint a legtöbb polianilin került. A PANI5 SEM képe is igazolja a beépült polianilint. A felvétel a 13. ábrán látható.



13. ábra: A TER3-as kotérháló (balra) és a PANI5-s térháló (jobbra) SEM felvétele ugyanazon a mérettartományon.

Látható, hogy a kiindulási gél homogén anyagával szemben egy röögöt tartalmazó rendszer jött létre. A kotérháló hatására tehát inhomogén gócképződés indul meg, ezért a 0 °C-on várható szerkezettel ellentétben röögös, lemezes anyag képződik.

A PANI tartalmú kotérhálók kiszögű röntgenszórás vizsgálatának eredményeit a 14. ábra szemlélteti. Látható, hogy a polianilin beépülése nem volt számottevő hatással a csúcs helyére, így nem változtak a kotérhálón belül a domén távolságok sem.

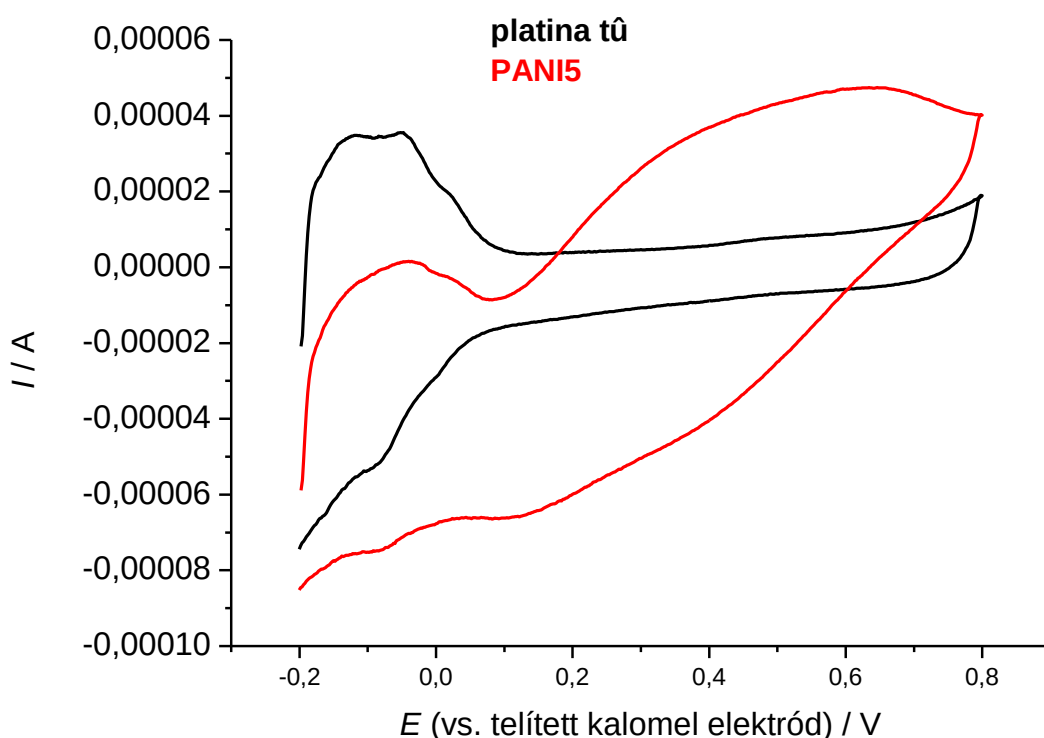


14. ábra: A TER3 jelű gélekbe beépített polianilin hatása a gél szórási viselkedésére. A jelmagyarázatban szerepel, hogy tiszta anilinben vagy anilin-hidroklorid oldatban duzzasztottam meg a gél, továbbá hogy mekkora hőmérsékleten játszódtott le a perszulfátos oxidáció.

6.4 Polianilin tartalmú gélek elektrokémiai vizsgálata

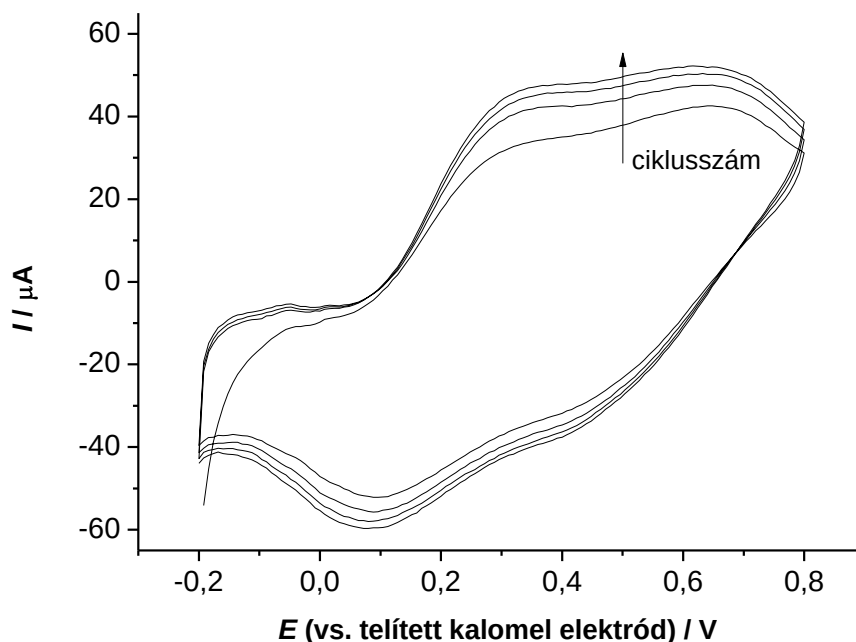
A gélek elektrokémiai vizsgálata során ciklikus voltammetriával vizsgáltam a kapott anyagokat. A vizsgálat során egy platinatűskére tűztem föl a gél, majd felvettem különböző pásztázási sebességgel a ciklikus voltammogramokat 0,5 M-os kénsav oldatot használva elektrolitként. A kapott adatok alapján 3 darab mintánál láttam a polianilinre jellemző görbét. A PANI5 nevű minta adta legreprezentatívabban a polianilinre jellemző csúcsokat. A kapott voltammogramot a 15. ábra szemlélteti. Látható, hogy megjelent a polianilin formák közti átmenet +0,7 V (emeraldin és pernigranilin közötti oxidációs átmenet) és +0,1 V potenciál értékeknél (emeraldin-leukoemeraldin közötti redukciós átmenet [8]).

Fontos megemlíteni azonban, hogy az, miszerint csak 3 minta (PANI1, PANI5, PANI6) esetén kaptunk értékelhető jelet a voltammogramokon, holott mind az elemanalízis, mind az UV-VIS mérés – lásd később – kimutatta, hogy más mintákban is van jelen PANI arra utal, hogy a gélben belül a polianilin fázisok nem kapcsolódnak egymáshoz. Így feltehetőleg csupán azoknak a polimer rögöknek a jelét látjuk, amely a Pt-tűskével közvetlenül érintkezik.



15. ábra: A PANI5 minta ciklikus voltammogramja 200 mV/s-os pásztázási sebesség mellett

Ha több ciklust futtatunk le a géleken, érdekes jelenséget figyelhetünk meg. A kapott jelen a mérhető áramerősség-maximum elkezd növekedni. Miután elér egy bizonyos értéket, már nem növekszik tovább. Ezt szemlélteti a 16. ábra.



16. ábra: Több ciklus futtatása a PANI5 gélen, 50 mV/s pásztázási sebességgel.

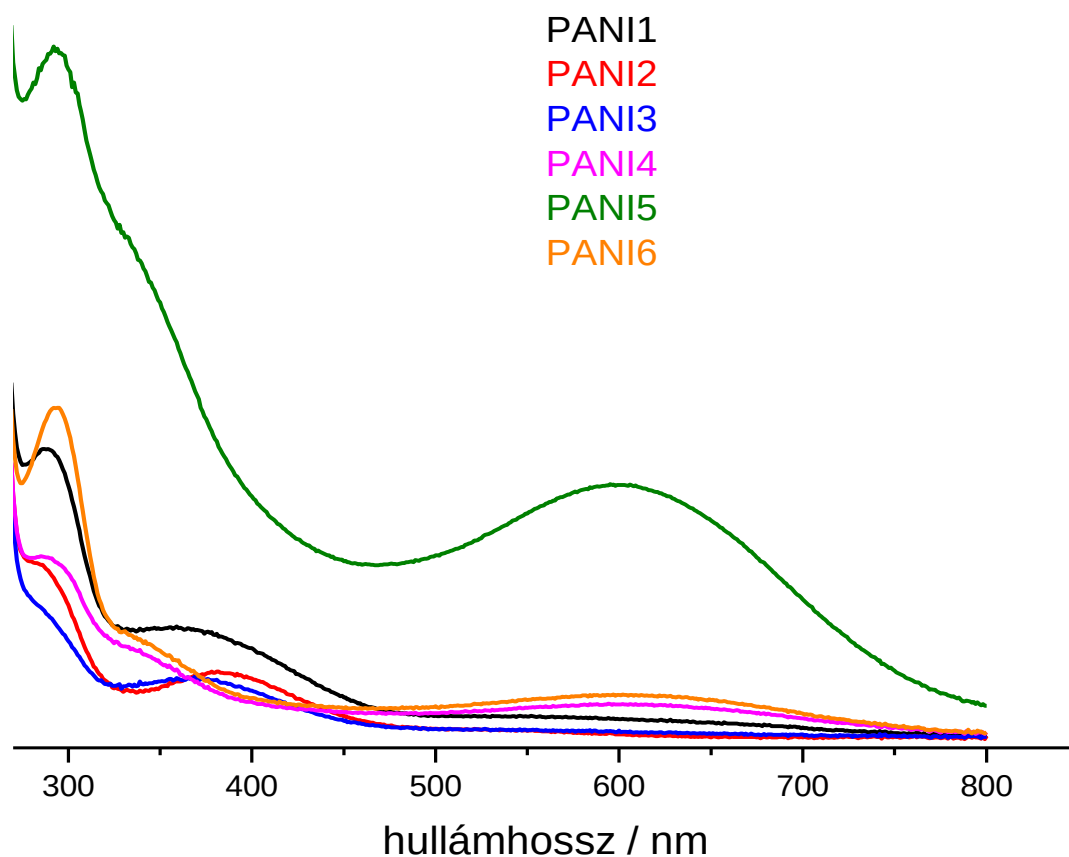
A monoton növekvő maximális áramerősségnek feltételezésünk szerint az lehet az oka, hogy az esetlegesen a térhálóban maradt és onnan eltávolíthatatlan monomerek, oligomerek zárványai reakcióba lépnek a keletkező pernigranilin láncokkal, így mintegy összekapcsolják az egyes elszigetelt PANI góciókat, ezáltal megnő a Pt-tüskével közvetlenül érintkező polianilin mennyisége, és ez okozza a maximálisan felvehető töltés mennyiségének növekedését. Mikor azonban elfogy az összes elérhető zárvány, a folyamat leáll.

6.5 A polianilin tartalmú gélek UV-VIS adatai

A polianilin tartalmú mintákból kioldott anyagról készült UV-VIS spektrumokat a 17. és 18. ábra szemlélteti. A polianilin karakterisztikus csúcsait a 12-es táblázat tartalmazza.

12. táblázat: A polianilin karakterisztikus UV-látható spektroszkópai csúcsai

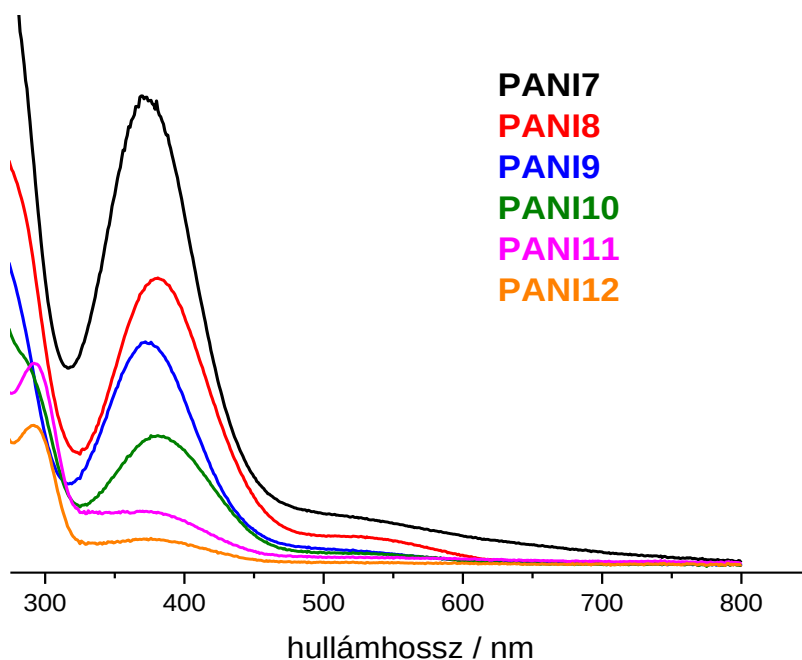
Elnyelés / nm [26]	átmenet
306-326	Benzoid gyűrű pi-pi* átmenete
402-420	Polaron – pi*átmenet
620-630	Benzoid – kinoin gyűrű közötti elektron elmozdulás



17. ábra: A 0 °C-on készült minták UV-VIS spektruma. Az egyes géleket megduzzasztottam DMF-ben, majd a kapott oldatot mértem.

Látható, hogy a spektrumban egyértelműen megjelenik a PANI4 – PANI6 minták esetén a PANI-ra jellemző csúcs. Megfigyelhető, hogy 10-20 nm-el elmozdulnak a csúcsok. Ez valószínűleg az oldószer hatása. A 17. ábrán látható, hogy nem jelenik meg a karakterisztikus csúcs 600 nm körül. Viszont 400 nm körül megjelenik egy csúcs, ami az irodalmi adatok alapján a polaron pi* átmenethez tartozhat valószínűleg. Összeségében elmondhatjuk, hogy a

karakterisztikus csúcsok megjelennek az UV-VIS spektrumokon, így a mintáink valóban tartalmaznak szemi-interpenetráló polianilin láncokat.



18. ábra: A 60 °C-on készült minták UV-VIS spektruma. Az egyes géleket megduzzasztottam DMF-ben, majd a kapott oldatot mértem

7. Összefoglalás

Munkám során polianilin tartalmú interpenetráló kotérhálókat kíséreltem meg létrehozni. Sikerrel állítottam elő a makromonomer módszerrel kiindulási kotérhálóként alkalmazott poli(di(etilén-oxid)-metil-éter-metakrilát) hidrofil és poliizobutilén hidrofób szegmenseket tartalmazó amfifil kotérhálót. Ezt követően a kiindulási kotérhálók amfifil jellegének köszönhetően elvégeztem a szemi-interpenetráló polianilin láncok szintézisét mind anilin, mind anilin-hidroklorid oldat alkalmazásával. A kotérhálók és az IPN-ek összetételét elemanalízis és UV-VIS spektroszkópia segítségével követtem. Elmondhatjuk, hogy a szintézis során kis mennyiségű polianilin került a kotérhálóba, ami az UV-VIS spektrumokon látható jelet adott. A kotérhálóban aggregálódott, „rögös” szerkezetű poliamint figyeltem meg a SEM felvételeken. A vizsgált minták közül három mutatta a ciklikus voltammetriás görbéken a PANI elektrokémiai tulajdonságait. Összességében az eredményeket összevetve elmondható, hogy egyértelműen sikerült előállítani PIB-poli(di(etilén-oxid)-metil-éter-metakrilát kotérhálókra alapuló, polianilin tartalmú szemi-interpenetráló géleket, amelyek igen ígéretes anyagok lehetnek rugalmas tulajdonságokkal rendelkező poliamin alapú, teljesen újszerű elektrokémiai anyagi rendszerek, pl. szuperkapacitorok, kifejlesztéséhez.

8. Irodalom jegyzék

- [1] Tripathy, R., Ojha, U., Faust, R., *Macromolecules*, 2009, 42, 3958-3946
- [2] Szabó, Á, Iván, B, *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia*, 2009, LIV, Sp.Iss. 2, 123-134
- [3] Lutz, J-F, *J. Poly. Sci. Part. A: Polym. Chem.*, 2008, 46, 3459-3470
- [4] Odian, G. in *Principles of Polymerization*, Fourth Editon, 2004 p. 313-324. (Staten Island, New York)
- [5] Groh, P. W., Szesztay, M., Iván B., de Jong., Graafland, T. *Polym. Prepe.* 2000, 41, (2), 1379
- [6] Pernecker, T., Kennedy, J. P., *Polym. Bull.* 1991, 26, 305
- [7] Tran, D. T., D'Arcy, J. M., Wang, Y., Beltramo, P. J., Strong, V. A., Kaner, R.B., J. *Mater. Chem.*, 2011, 21, 3534-3550
- [8] Li, D., Huang, J., Kaner, R. B., *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42, 1, 135-145
- [9] Bhadra, S., Khastgir, Singha, N. K., Lee, J. H., *Progress in Polymer Science*, 34, 2009, 783-810
- [10] Ismail, Y. A., Mohammad, F., Ahmad, A., *J MACROMOL SCI A*, 2011, 48, 952-961
- [11] Misra, N., Baharti, S., Kapusetti, G., Upadhyay, D. K., Jaiswal, S., Panda, H. S., Prakash, R., *Indian J. Phys.*, 85, 2011, 5, 703-712
- [12] Molina, M. A., Rivarola, C. R., Barbero, C. A., *Eur Polym J.*, 47, 2011, 1977-1984
- [13] Wang, W, Liu, P., Li, B., Zhu, S, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2010, 48, 3024-3032
- [14] Yoon, J. A., Kowalewski, T., Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, 2011, 44, 2261-2268
- [15] Szabó, L. S., Iván, B., Scherble, J., Thomann, R., Mülhaupt, R., 2009, *Műanyag és Gumi*, 46, 461-464
- [16] Fodor, Cs., Kali, G., Iván, B., *Macromolecules*, 2011, 44, 4496-4502
- [17] Srorey, R. F., Scheuer, A. D., Achord, B. C., *Polymer*, 2005, 46, 2141-2152
- [18] Erdodi, G., Kennedy, J. P., *Prog. Polym. Sci.*, 2006, 31, 1-18
- [19] Georgio, T. K., Patrickios, C. S., Groh, P. W., Iván, B., *Macromolecules*, 2007, 40, 2335-2343
- [20] Scherble, J., Thomann, R., Iván, B., Mülhaupt, R., *J. Polym. Sci. Part B: Polym Phys*, 2001, 39, 1429-1436

- [21] Vancaeyzeele, C., Fichet, O., Boileane, S., Teyssie, D., Polymer, 2005, 46, 6888-6896
- [22] Liu Y-Y., Fan, X-D., Wei, B-R., Si, Q-F., Chen, W-X., Sun, L., International Journal of Pharmaceutics, 2008, 308, 205-209
- [23] Takahashi, A., Hamai, K., Okada, Y., Sakohara, S., Polymer, 2011, 52, 3791-3799
- [24] Mezey Péter, PhD értekezés, 2009
- [25] Dhawale, D. S., Dubal, D. P., Jamadade, V. S., Salunkhe, R. R., Lokhande, C. D., Synthetic Metals, 2010, 160, 519-522
- [26] Thamilselvan, M., Gopalakrishnan, K., Elango, M., Archives of Physics Research, 2012, 3, 315-319