

——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

FÁBIÁN BEÁTA

VEGYÉSZ MSC

Láncvégen funkcionálisított poliizobutilén előállítása

Témavezetők:

Szabó Ákos, tudományos munkatárs,

MTA TTK AKI Polimer Kémiai Kutatócsoport

Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár,

ELTE Szerves Kémiai Tanszék

és MTA TTK AKI Polimer Kémiai Kutatócsoport



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———

——— Természettudományi Kar ——

— Budapest, 2014 —

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek, Iván Bélának, az MTA levelező tagjának, egyetemi magántanárnak, hogy lehetőséget nyújtott munkám sikeres elvégzéséhez, dolgozatom megírásához. Köszönöm segítőkész támogatását, javaslatait és ötleteit, amelyek segítették munkámat. Hálával tartozom Szabó Ákos tudományos munkatársnak, aki figyelemmel követte munkásságomat, és mindig hasznos tanácsokkal látott el, a dolgozatomat alaposan és kritikus szemmel nézte át. Köszönettel tartozom Dr. Szarka Györgyi tudományos munkatársnak, Ignáth Tamás technikusnak és Dr. Domján Attila tudományos főmunkatársnak (MTA Természettudományi Kutatóközpont Szerves Kémiai Intézet) műszeres analízisben nyújtott segítségért. Köszönöm továbbá a kutatási lehetőséget az MTA Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környezatkémiai Intézetének.

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS.....	1
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	2
2.1. Polimerek osztályozása.....	2
2.2. Láncpolimerizáció.....	3
2.3. Karbokationos polimerizáció.....	4
2.4. Kváziélő karbokationos polimerizáció.....	5
2.5. A karbokationos polimerizáció iniciálása.....	6
2.6. Láncvégi csoportok kialakítása.....	8
3. CÉLKITŰZÉSEK.....	14
4. KÍSÉRLETI RÉSZ.....	15
4.1. Felhasznált anyagok.....	15
4.2. Polimerizációs módszer.....	16
4.3. Analízis módszerek.....	21
4.3.1. Gélpermeációs kromatográfia.....	21
4.3.1.1. Mérési módszer.....	21
4.3.1.2. Kiértékelés.....	21
4.3.2. Mágneses magrezonancia spektroszkópia.....	22
4.3.2.1. Mérési módszer.....	22
4.3.2.2. Kiértékelés.....	22
5. EREDMÉNYEK ÉS DISZKUSSZIÓ.....	24
5.1. A TiCl_4 koiniciátor és az N,N,N',N' -tetrametil-etiléndiamin adalékanyag hatása.....	27
5.2. A TiCl_4 koiniciátor és a 2,6-di- <i>terc</i> -butilpiridin adalékanyag hatása.....	28
5.3. A TiCl_4 koiniciátor, a 2,6-di- <i>terc</i> -butilpiridin és az N,N,N',N' -tetrametil-etiléndiamin adalékanyagok együttes hatása.....	33
5.4. A TiCl_4 koiniciátor és az N,N,N',N' -tetrametil-etiléndiamin adalékanyag hatása benzotrifluorid oldószerben.....	38
5.5. A BCl_3 koiniciátor és az N,N -dimetil-acetamid adalékanyag hatása.....	41
6. ÖSSZEFOGLALÁS.....	43
7. IRODALOMJEGYZÉK.....	44

A munkám során használt és a dolgozatomban előforduló anyagok nevét és azok rövidítését az alábbi táblázatban ismertetem.

1. táblázat: A dolgozat során alkalmazott rövidítések összefoglaló táblázata

TMEDA	N,N,N',N'-tetrametil-etiléndiamin
DtBP	2,6-di- <i>terc</i> -butilpiridin
DMA	N,N-dimetil-acetamid
IB	izobutilén
PIB	poliizobutilén
DCM	diklórmétán
BTF	α,α,α -trifluor-toluol
<i>t</i>BuDCC	1- <i>terc</i> -butil-3,5-dikumilklorid
TMPCl	2,4,4-trimetil-pentil-klorid

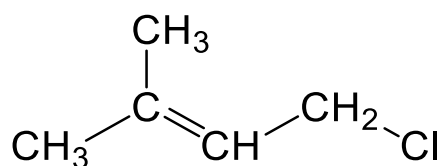
1. Bevezetés

Az emberiség korszakait csoportosíthatjuk aszerint, hogy milyen meghatározó fontosságú anyagból készült eszközöket használtak fel mindennapi életük során. Ennek alapján megkülönböztetünk kő-, réz-, bronz- és vaskorszakot. Az 1800-as évek végén fedezték fel az első polimereket, melyek gyártása már ebben az évszázadban el is kezdődött. A XX. század közepén az addigi legjelentősebb alapanyag, a vas gyártása stagnálni kezdett, míg a polimerek termelésében nagyfokú növekedés mutatkozott. Ma már kijelenthetjük, hogy az 1900-as évek közepétől az emberiség egy új szakasza, a polimerek korszaka kezdődött meg. Az előállított polimerek mennyiségének növekedése nemcsak a világon, de Magyarországon is megfigyelhető. A polimer-gyártásra épülő ipar termelése megközelíti a kokszyártás és a kőolaj-feldolgozás ipari termelésének éves átlagát [1].

A polimerek számos olyan tulajdonsággal rendelkeznek, amelyek lehetővé tették széleskörű elterjedésüket. A fémből készült termékekkel szemben számtalan alkalmazásbeli előnnyel rendelkeznek: előállításukhoz kevesebb energia szükséges, kis sűrűségüknek köszönhetően szállításuk is könnyebb, továbbá számos, másból elő nem állítható hasznos termék nyerhető polimerekből. Tulajdonságaik széles határok között változtathatóak: polimerből készülnek például a lágy kontaktlencsék, autók rugalmas gumibroncsai, és nagy mechanikai ellenállással bíró golyóálló mellények is.

A poliizobutilén, mint minden polimer, számos kitűnő tulajdonsággal rendelkezik. Biokompatibilis sajátosságát használták fel az első rágógumik alapanyagának gyártásakor, kiváló gázzáró hatásának köszönhetően pedig tömlő nélküli gumik készülnek belőle. Kopolimerjei a gyógyászat, az építőipar, az olajipar stb. nélkülözhetetlen alapanyagai.

Munkám során olyan funkcionális poliizobutilén előállítását tűztem ki célul, melynek fejcsoportjában 1-klór-3-metilbut-2-én iniciátor alkalmazásával kettős kötés alakítható ki (1. ábra). Figyelembe véve, hogy csak kevés tanulmány található e vegyület iniciátorként történő alkalmazására, különböző körülmények között vizsgáltam a polimerizációs folyamatra gyakorolt hatását és a kettős kötés kialakításának lehetőségét.



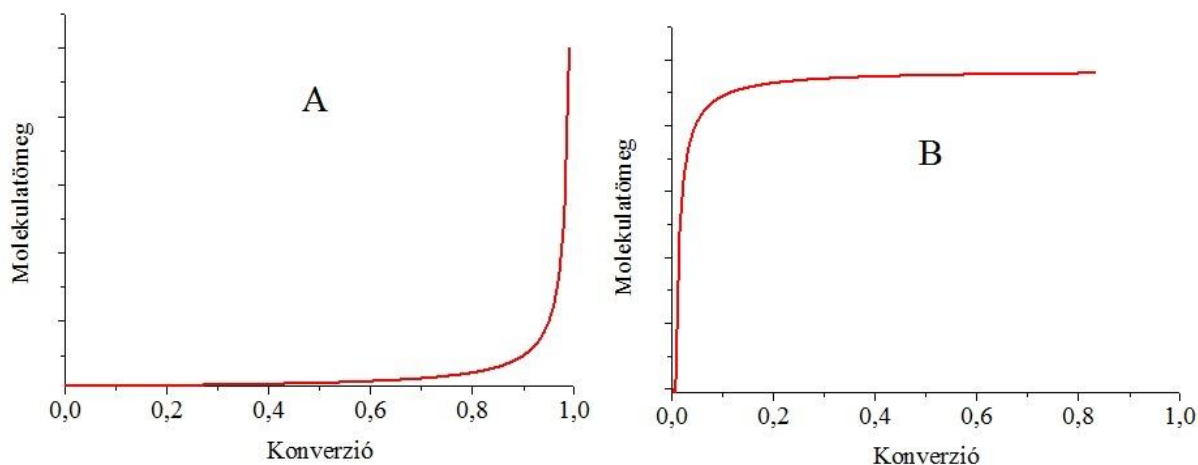
1. ábra: Az 1-klór-3-metilbut-2-én iniciátor szerkezeti képlete

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Polimerek osztályozása

A polimerek olyan makromolekulák, amelyek kis molekulák (monomerek) kovalens összekapcsolódásával jönnek létre. A polimerek (függetlenül attól, hogy egyfajta monomer egységet tartalmazó homo- vagy többfajta monomer egységet tartalmazó kopolimerről beszélünk) többféle eltérő szerkezettel rendelkezhetnek. Különbséget teszünk lineáris, térhálós és elágazó (ojtott, fésűs, csillag, hiperelágazós, dendrimer, kefe) polimerek között. A polimerek térbeli szerkezete (topológiája) nagymértékben befolyásolja tulajdonságait.

A polimerizáció mechanizmusa alapján két csoportot különböztetünk meg: lépcsős és láncpolimerizációt. Lépcsős polimerizációs során bármelyik két molekula reagálhat egymással, így dimerek, trimerek, tetramerek stb. alakulhatnak ki. Ennek eredményeképp nagy molekulatömeggel rendelkező polimer csak nagy konverzióval jön létre. Ezzel szemben láncpolimerizáció esetén a monomer csak aktív iniciátorhoz vagy láncvéghöz kapcsolódik, így viszonylag kis konverzióval nagy molekulatömegű makromolekulák keletkeznek (2. ábra).



2. ábra: Az átlagos molekulatömeg változása a konverzióval lépcsős (A) és szabad gyökös láncpolimerizáció (B) esetén

A polimerizációs folyamatokban különböző hosszúsággal és így eltérő molekulatömeggel rendelkező polimer láncok keletkeznek. Ezért a polimereket csak statisztikus adatokkal, átlag mennyiséggel jellemezhetjük. Ilyen a számátlagos molekulatömeg (M_n) és a tömegszerinti átlagos molekulatömeg (M_w).

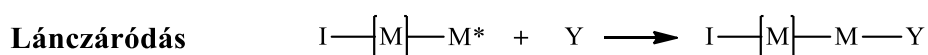
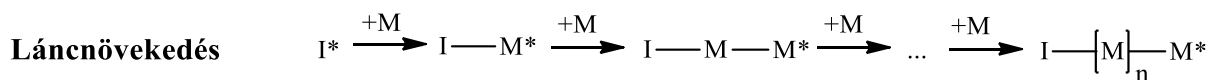
$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$$

ahol n_i azon makromolekulák száma, melyeknek molekulatömege M_i . A tömegszerinti átlagos molekulatömeg és a számátlag molekulatömeg hányadosával (M_w/M_n) fejezhető ki a polidiszperzitás. Ezen arány egységnyi értéktől való eltérése mutatja a molekulatömeg-eloszlás szélességét (ha a polimer mintában minden lánc azonos molekulatömegű, a polidiszperzitás értéke 1).

2.2. Láncpolimerizáció

A láncpolimerizáció, szemben az egyensúlyi reakciókon alapuló lépcsős polimerizációval, négy, többnyire egyidejűleg zajló elemi lépésből áll. A 3. ábra ezeket az elemi lépéseket mutatja be.



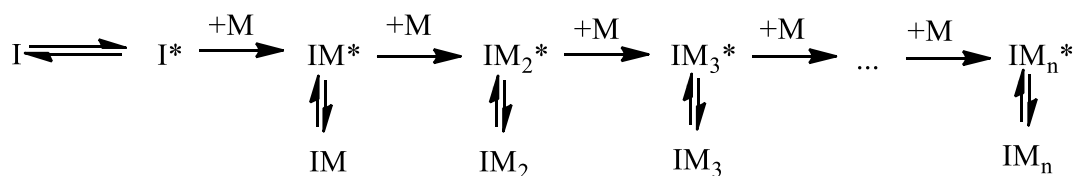
I : iniciátor; M : monomer; X : láncátadó vegyület; Y : lánczáró vegyület; * : aktív speciesz

3. ábra: A láncpolimerizáció elemi lépései

Első lépés az *iniciálás*. Az iniciátor és a képződő láncvivő speciesz szerkezete alapján különbséget teszünk gyökös, anionos, kationos és koordinációs láncpolimerizáció között. Az iniciátorból valamilyen külső hatásra (Lewis-sav, hő stb.) olyan molekula keletkezik, a polimerizáció mechanizmusától függően anion, kation, gyök vagy komplex, amely reagál a monomerrel, létrehozva egy olyan specieszt, amely képes további monomer molekulával reagálni. A *láncnövekedés* során további monomeregységek épülnek be a molekulába. Láncletörő folyamat a *láncátadás* és a *lánczáródás*. Mindkét esetben egy olyan polimer lánc

alakul ki, amely elveszti növekedésre való képességét [2], láncátadás során azonban a képződő reaktív molekula (X^*) egy újabb polimer lánc növekedését indítja el.

Élő polimerizációnak nevezzük azt a polimerizációs folyamatot, amelyben nem játszódnak le irreverzibilis láncletörő lépések. Két típusát különböztetjük meg, az ideális [3,4] és a kváziélő polimerizációt [5]. Ideális élő polimerizáció esetén nincs láncletörő lépés, csak iniciálás és láncnövekedés történik. Ha a rendszerhez a monomer elfogyását követően újabb adag monomert adunk, képesek lesznek beépülni a láncba és tovább növelni a lánc hosszát. Eddigi ismereteink szerint csak egy ilyen reakció létezik, a sztirol alacsony hőmérsékleten, enyhén poláros, aprotikus közegben lejátszódó anionos polimerizációja. A kváziélő polimerizáció elterjedtebb módszer, mivel több mechanizmus szerint megvalósítható (anionos kationos, gyökös, stb.). A folyamat lényege, hogy a növekedésre képes és a növekedésre nem képes láncok dinamikus egyensúlyban állnak egymással, a láncátadás és/vagy lánczáródás reverzibilis (4. ábra). A kváziélő folyamatok felfedezése azért jelentett nagy előrelépést, mert ez a mechanizmus jól definiált szerkezetű polimerek szintézisére ad lehetőséget (láncvégi funkciós csoport kialakítása, blokk-kopolimerek, csillag vagy hiperelágazásos polimerek előállítása stb.).



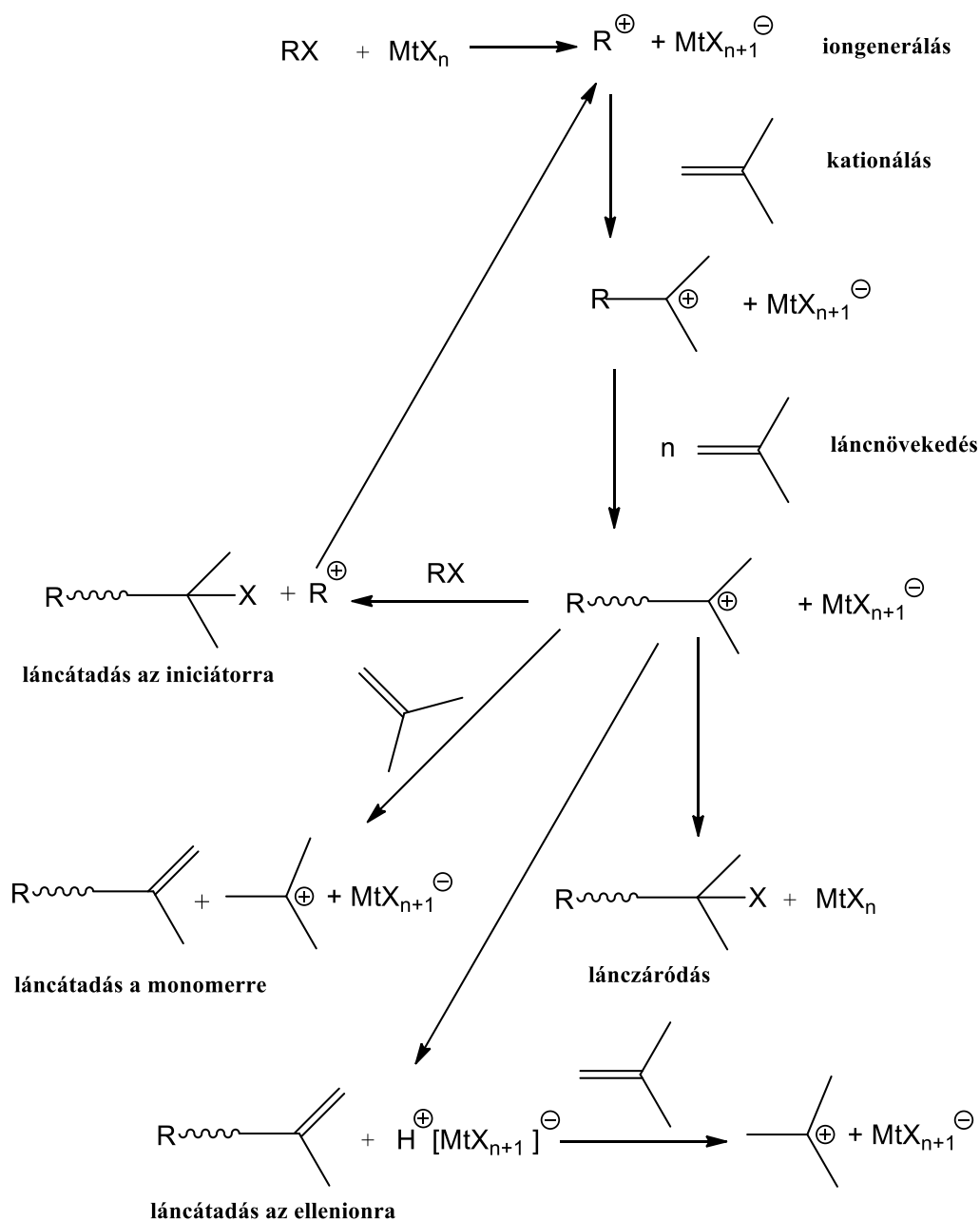
4. ábra: Dinamikus egyensúly a növekedésre képes (IM^*) és a növekedésre nem képes (IM) láncok között kváziélő polimerizációban

2.3. Karbokationos polimerizáció

A karbokationos polimerizáció olyan polimerizációs folyamat, amelyben a láncvivő speciesz egy pozitív töltésű centrummal rendelkezik, amely az iniciálás során alakul ki. Az izobutilén karbokationos polimerizációjának példáján mutatja be az 5. ábra a folyamat mechanizmusát.

Az iniciálás során az iniciátor reagál a koiniciátorral (*ionképződés*), melynek eredményeként létrejön a karbéniumion és az ellenion. A karbéniumion addicionálódik a monomer kettős kötésére, így kialakul egy reaktív speciesz, és ezen kezdődik meg a láncnövekedés. Ahogy az 5. ábra is mutatja, többféle láncátadás is megvalósulhat (láncátadás

az ellenionra, monomerre stb.). Ha a növekvő karbokationos láncvég az ellenionnal reagál el, akkor beszélünk lánczáródásról. Ebben a lépésben a polimer láncvég olyan szerkezetűvé válik, hogy további monomerek beépülésére nem kerül sor.



5. ábra: Az izobutilén karbokationos polimerizációjának elemi lépései (RX: iniciátor, MtX_n : Lewis-sav)

2.4. Kváziélő karbokationos polimerizáció

A kváziélő karbokationos polimerizáció mechanizmusának előnye, hogy jól definiált és szűk molekulatömeg-eloszlású polimereket lehet létrehozni [6,7]. Ahhoz, hogy kváziélő legyen

a folyamat, adalékanyagot alkalmaznak. Ezek a vegyületek lehetnek nukleofilek (pl. N,N,N',N'-tetrametil-etiléndiamin [8], N,N-dimetil-acetamid [9], dimetil-szulfoxid [10]), tetraalkilammónium-sók [11,12] vagy protoncsapdák (pl. 2,6-di-*terc*-butilpiridin [13]). Az adalékanyagok szerepe nem minden esetben tisztázott, az irodalomban több elmélet is létezik ezek hatásának mechanizmusáról [14].

Poliizobutilén csak karbokationos polimerizáció segítségével állítható elő. A hagyományos karbokationos polimerizáció (melynek mechanizmusát az 5. ábra mutatja be) különböző szerkezettel rendelkező polimer láncokat eredményez, míg a kvázielő karbokationos mechanizmus jól definiált szerkezetű poliizobutilén szintetizálását teszi lehetővé.

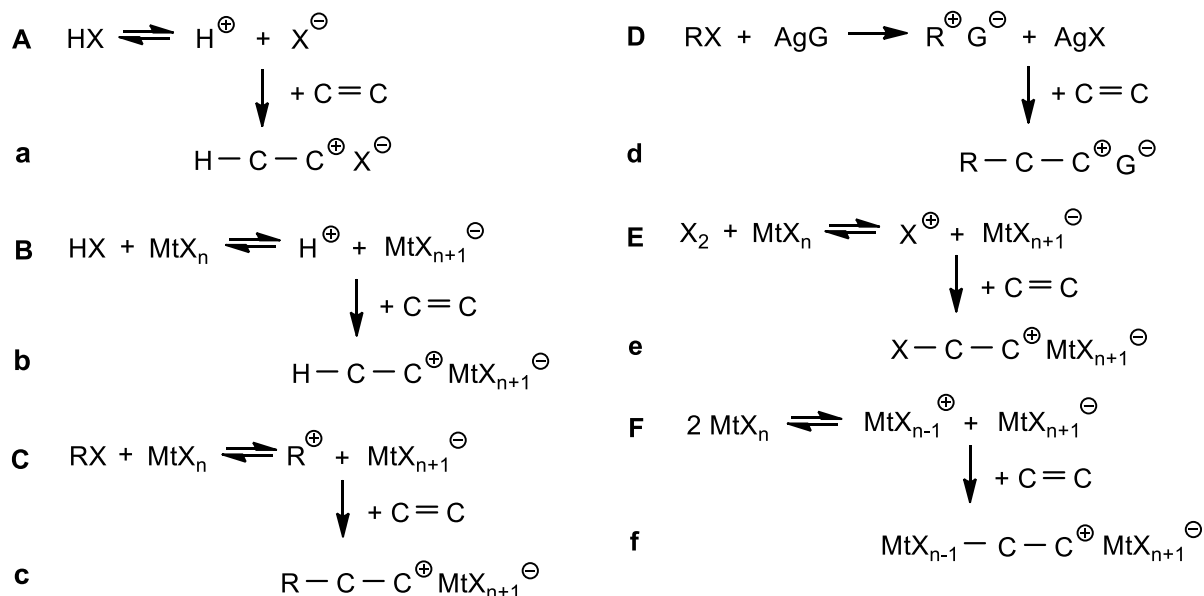
A kvázielő karbokationos reakció hasonló kinetikát mutat, mint az élő polimerizáció. Az élő folyamat szükséges és elégséges feltétele, hogy a polimerizáció során kivett minták molekulatömeg értékei a konverzió adatok függvényében és a $-\ln(1-X_p)$ értékek a mintavétel idejének függvényében egy egyenesre essenek. Ha az $M_n - X_p$ függvény elhajlik, a polimerizáció során láncátadás történt, a $-\ln(1-X_p) - t$ függvény elhajlása lánczáródásra utal.

2.5. A karbokationos polimerizáció iniciálása

Az iniciálás két, kinetikailag és termodinamikailag is elkülöníthető folyamatból tevődik össze. Az első lépésben, az *iongenerálás* során az iniciátor reakcióba lép a Lewis-savval, és termékként karbokation és ellenion keletkezik. Második lépés a *kationálás*. Az iongenerálási lépésben keletkező, pozitív töltésű centrummal rendelkező karbokation addicionálódik a monomer kettős kötésére, létrehozva a növekvő karbokationt. A szabályozott polimerizációs folyamat olyan kvantitatíve lejátézkodó iniciálásra utal, amelyben jól definiált, egységes szerkezetű láncvég vagy láncközi csoport alakul ki. Egy monofunkciós iniciátor a polimer lánc fejcsoportját képi, míg egy többfunkciós iniciátor a polimer lánc centrumában fog elhelyezkedni.

A lehetséges iniciálási lépéseket a 6. ábrán feltüntetett egyenletek foglalják össze. Az iongenerálási lépéseket az első egyenletek (A, B, C, D, E, F), az azt követő kationálást a második egyenletek (a, b, c, d, e, f) mutatják be. A legígéretesebb eredményeket a C, D és E iniciáló rendszerekkel érték el [15]. Megfelelően megválasztott iniciátor és koiniciátor segítségével tehát a polimerizáció során jól definiált fejszerkezetű polimer láncok fognak kialakulni. A C iniciáló rendszer esetén egy kationálható RX és egy Lewis-sav reagál egymással. Néhány korlátozással ugyan, de az általános szabályok [16] még mindig

érvényesek: szabályozott inicializáláshoz felhasználható legjobb kationálható vegyületek a tercier-, allil- és benzilklorid, valamint –bromid [17]. Tercier-allil- és tercier-benzil-halogénnal gyors iongenerálás érhető el, és stabil karbénium-ion keletkezik. Legjobb Lewis-savnak a dialkil-alumínium-halogenidek [18], a trialkil-alumínium [19], a BCl_3 [20], és a TiCl_4 [21] bizonyult.

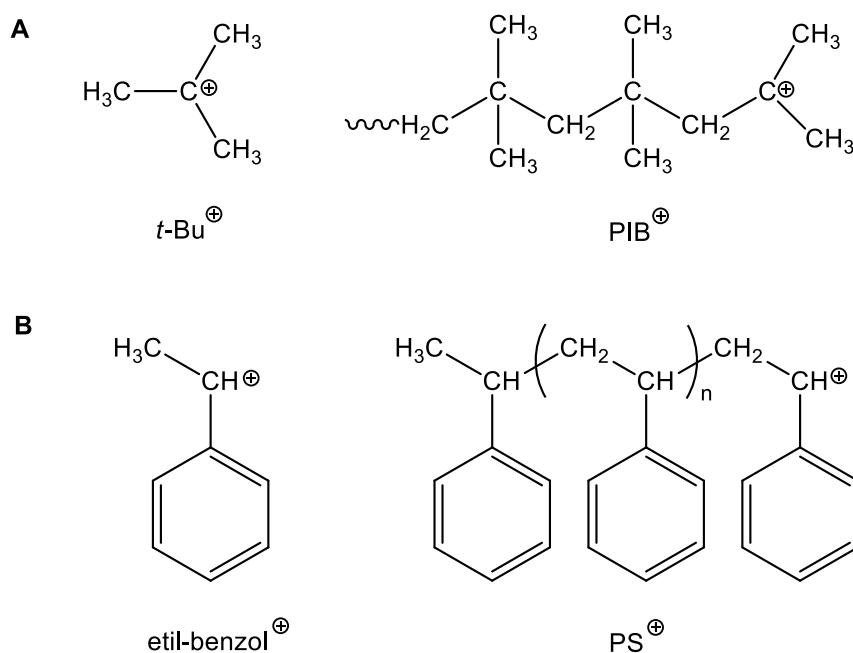


6. ábra: A szabályozott iniciálás megvalósításának lehetséges lépései

Az iniciátorból, az iongenerálási lépésben kialakuló karbokation szerkezete befolyással lehet az iniciálás relatív mértékére [16]. Ezt vizsgálták izobutilén polimerizációja során is az alábbi rendszerben: R-Cl iniciátor (ahol R: *terc*-butil, allil stb.), Et_2AlCl koiniciátor, CH_3Cl közeg, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Az eredmények arra engedtek következtetni, hogy a legnagyobb karbokation-stabilitás akkor érhető el, amikor a karbokation szerkezete a legjobban hasonlít a növekvő karbokation szerkezetéhez. Ez ebben az esetben a *terc*-butil-klorid és az ebből kialakuló *terc*-butil-kation (7. ábra). Ezt a megfigyelést tovább erősítették a sztírol polimerizációja során feljegyzett adatok is [22]. Hasonló körülmények között elvégzett polimerizáció azt mutatta, hogy a legnagyobb hatékonysággal az 1-klóretilbenzol iniciátor rendelkezik, amelyből kialakuló karbokation szerkezete megegyezik a növekvő karbokation szerkezetével. Az eredményekből azt állapították meg, hogy az iniciálás hatékonysága két paramétertől függ: a karbokation stabilitásától (reaktivitásától) és annak koncentrációjától.

Jól definiált, egységes szerkezetű láncvég vagy láncközi csoport kialakítása szabályozott iniciálás révén sokféle iniciátorral (iniciátor rendszerrel) lehetséges: *terc*-butil-

klorid iniciátor és R_nAlCl_{3-n} koiniciátor, 2-klór-2,4,4-trimetilpentán (TMPCl) iniciátor és BCl_3 vagy $TiCl_4$ koiniciátor, kumil-klorid iniciátor és BCl_3 vagy $TiCl_4$ koiniciátor stb. [15].



7. ábra: Az iniciáló karbokation és a növekvő karbokation szerkezeti hasonlósága izobutilén (A) és sztírol (B) polimerizációja esetén

2.6. Láncvégi csoportok kialakítása

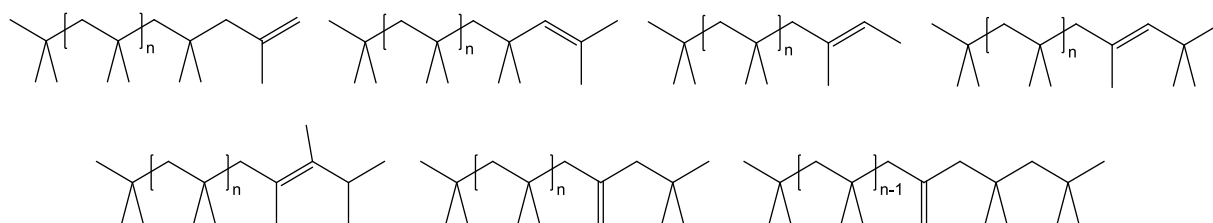
A polimerek szélesebb körű és hatékonyabb ipari felhasználhatóságát meg lehet növelni, ha alkalmas láncvégi funkciós csoportokat alakítunk ki. Ezért számos kutatás irányult a végcsoportok szabályozott körülmények között történő kialakítására. Láncvégi csoportok kialakulhatnak láncátadás és lánczáródás során [17]. A lánczáródás karbokationos reakciók esetén a töltések semlegesítésével valósul meg. Két típusát különböztetjük meg, az *ionpár-kollapszust* és a lánczáródást eredményező reagensek alkalmazását. Ionpár-kollapszus során az iniciálási lépésben keletkező, majd a láncnövekedési lépésben is jelenlévő karbokation és az ellenion egymással történő semlegesítése történik. Kétféle módon valósulhat meg a semlegesítés, mindkét esetben egy további monomerrel reagálni nem képes polimer lánc keletkezik. Az egyik esetben maga az ellenion kapcsolódik a láncvéghöz, míg a másik esetben két speciesz alakul ki (az ellenion egyik szubsztituense a karbokationnal képez töltéssel nem rendelkező molekulát, míg az ellenion, elvesztve negatív töltését okozó szubsztituensét, maga

is semlegesítődik). Egy jól megválasztott koiniciátor meg fogja szabni az ellenion minőségét, ami pedig a növekvő láncvég láncvégi csoportjának kialakulására lesz hatással.

Kváziélő karbokationos polimerizáció lánczáró vegyülettel történő lánczáródása során a lánczáró ágens az élő polimer láncvéget kvantitatívan alakítja át funkciós csoporttá. Az ipar számára ez a módszer kínálja a leggyorsabb, a legegyszerűbb módját jól definiált láncvéggel rendelkező makromonomerek és telekelikus polimerek előállításának. Elsőként az ionpár-kollapszussal kialakítható klorid terminális csoportokkal rendelkező poliizobutilén szintetizálására került sor (BCl_3 és TiCl_4 koiniciátorok és különböző nukleofilek jelenlétében) [23]. Habár a *terc*-klorid végcsoport átalakítható az ipar számára hasznosabb végcsoporttal rendelkező polimerekké (telekelikus olefinek, alkoholok, fenolok stb.), célul tűzték ki a „one-pot” reakcióban előállítható olefin végcsoportú poliizobutilén kifejlesztését.

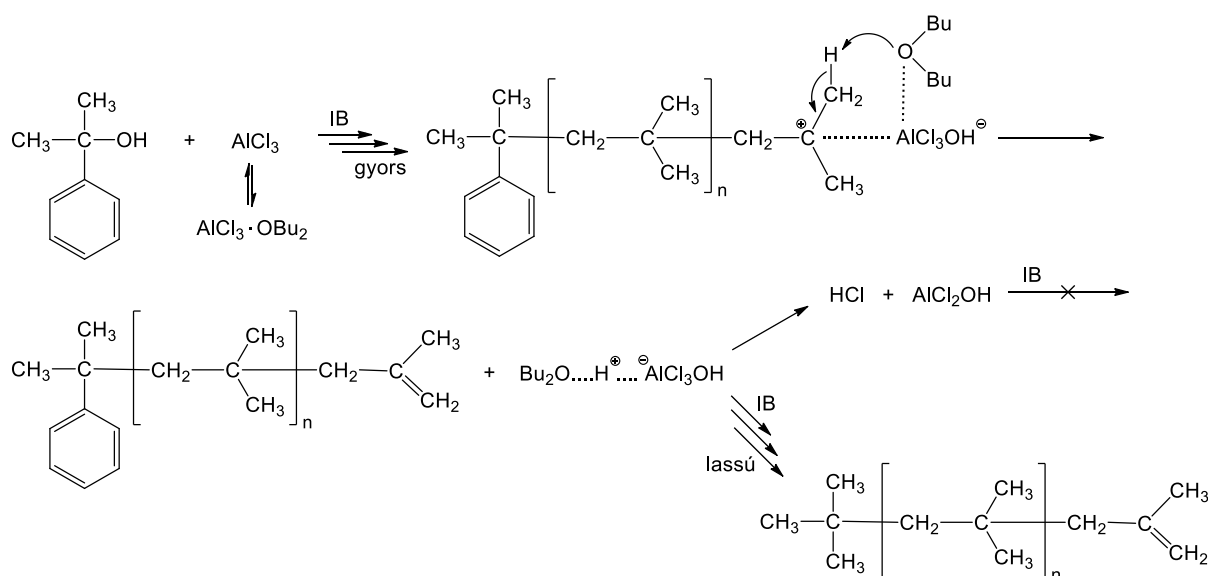
Nagy reaktivitású poliizobutilénnek (Highly Reactive Polyisobutylene, HR-PIB) nevezzük a poliizobutilén azon fajtáját, amelynek láncvégi olefincsoport-tartalma meghaladja a 80%-ot. A HR-PIB megőrzi a PIB előnyös tulajdonságait, azonban az olefin csoportnak köszönhetően könnyebben kialakítható funkciós csoport (pl. hidroxil-, karbonil-csoport stb.) a láncvégeken. Ezt a polimert elsősorban az olajipar alkalmazza üzemanyagok, kenőolajok diszpergáló anyagaként: magas hőmérsékleten maleinsavanhidriddel reagáltatják, a képződött anyagot poliaminnal acilezik [24,25]. Az olajoldhatóságot a poliizobutilén, a diszpergáló hatást a poliamin biztosítja, a maleinsavanhidrid pedig a két polimer közötti kapcsolódást teszi lehetővé.

Nagy reaktivitású poliizobutilén új, hatékonyabb előállítására napjainkban is számos kutatás irányul. Az elmúlt évek során különböző Lewis-savak és azok éterrel képzett komplexeinek a keletkező láncvégek szerkezetére kifejtett hatását vizsgálták. Ezek a rendszerek β -elimináció révén képesek kettős kötést kialakítani a láncvégeken (8. ábra).



8. ábra: Lánczáródás és izomerizáció által létrejövő láncvégi kettős kötések lehetséges szerkezetei poliizobutilénben [26]

Kostjuk és társai AlCl_3 Lewis-savat és annak különböző lánchosszúságú és szerkezettel rendelkező éterekkel képzett komplexeit vizsgálták [27-29]. Elsőként $\text{CumOH}/\text{AlCl}_3/\text{OBu}_2$ iniciáló rendszerben végezték el az izobutilén polimerizációját [27,28]. Ezek a kísérletek magas konverzióval játszódtak le, de a keletkező poliizobutilén láncok nem rendelkeztek 100%-ban *exo*-olefin végcsoporttal. A polimerizáció lehetséges mechanizmusa látható a 9. ábrán. Az AlCl_3 további éterrel képzett komplexek vizsgálata során arra a következtetésre jutottak, hogy az éter bázicitása kulcsszerepet játszik a β -elimináció, és így láncvégi kettős kötések kialakulásában [29]. Azok az éterek, amelyek moderált bázikussággal és elágazásos szerkezettel rendelkeznek (pl. ${}^i\text{PrO}_2$), a legalkalmasabb éterek magas *exo*-olefin végcsoport tartalmú poliizobutilén szintézisére. Fontos szempont, hogy egy nagyobb bázicitással rendelkező éter nagyobb mértékű szelektív β -eliminációt idéz elő, de nagyobb bázicitása miatt erősebb komplexet formál a Lewis-savval, ami a konverzió csökkenését eredményezi.



9. ábra: $\text{CumOH}/\text{AlCl}_3/\text{OBu}_2$ iniciáló rendszerben végzett polimerizáció lehetséges mechanizmusa [27]

Faust és társai az $\text{EtAlCl}_2/\text{bisz}(2\text{-klóretil})\text{-éter}$ (EADC/CEE) komplex hatását vizsgálták [30]. A Lewis-sav – éter arányokat változtatva, $\text{EADC}:\text{CEE}$ 1:1,5 aránynál a polimerizáció 10 percen belül teljes konverzióval lezajlott, míg az *exo*-olefin csoportok aránya elérte a 90%-ot.

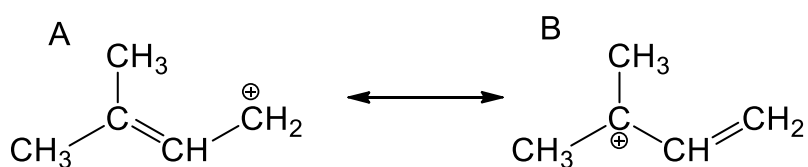
Egy másik sokat tanulmányozott Lewis-sav a FeCl_3 . Hasonlóan az AlCl_3 -hoz, elsősorban az éterekkel képzett komplexeit vizsgálták. Faust és társai több étert (melyek különböző szerkezettel rendelkeztek) is megvizsgálva kimutatták, hogy az éter lánchosszának növekedésével csökken a komplex oldhatósága, csökken a konverzió és a láncvégi kettős kötések száma [31]. $\text{FeCl}_3/{}^i\text{Pr}_2\text{O}$ komplexxel [32] és $\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3/{}^i\text{PrOH}$ iniciáló rendszerrel

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{O} / \text{FeCl}_3 / \text{iPrOH} \longrightarrow \text{H}^+ \left[\text{iPrOH} \cdot \text{FeCl}_3(\text{OH}) \right]^\ominus \xrightarrow{\text{IB}} \text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}}^+ \left[\text{iPrOH} \cdot \text{FeCl}_3(\text{OH}) \right]^\ominus \\
 \text{O} : \text{szabad iPrOH molekula} \\
 \\
 \begin{array}{c}
 \xrightarrow{n \text{ IB}} \\
 \xrightarrow{\quad \quad}
 \end{array}
 \text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{n-1} \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}^+ \left[\text{iPrOH} \cdot \text{FeCl}_3(\text{OH}) \right]^\ominus \\
 \downarrow \beta\text{-H-elimináció} \\
 \text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{n-1} \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2 + \text{H}^+ \left[\text{iPrOH} \cdot \text{FeCl}_3(\text{OH}) \right]^\ominus \\
 \uparrow \text{IB}
 \end{array}$$

Allil-telekelikus poliizobutilén lánczáródásos mechanizmusú szintetizálása először allil-trimetil-szilán (ATMS) felhasználásával történt [35,36]. A kísérletek során mono-, bi- és trifunkciós iniciátort is alkalmaztak. GPC adatok segítségével megállapították, hogy szűk molekulatömeg-eloszlással rendelkező, 100%-os funkcionalitású polimerek keletkeztek. Izobutenil (exo-olefin) végcsoportot alakítottak ki kvantitatívan úgy, hogy az izobutilén kvázielő karbokationos polimerizációját izobutenil-trimetil-szilánnal állították le [37]. Szulfid és bázis felhasználásával is sikerült 100%-ban láncvégi olefin csoporttal rendelkező PIB-et létrehozni [38,39]. Storey és társai poliizobutilén alacsony hőmérsékleten is stabilis szulfónium-sóit tanulmányozva jöttek rá, hogy a polimerizációs elegyhez hozzáadott 2,6-di-*terc*-butilpiridin jelentős mértékben exo-olefin csoport kialakulását eredményezi [38].

Diizobutil-szulfid mint szulfid és trimetil-amin mint bázis használata mellett sikeresen állítottak elő olyan poliizobutilént, amely láncvégein 100%-os arányban kettős kötést tartalmazott [39]. Allil-végű, allilklorid és allilbromid funkciós csoporttal rendelkező poliizobutilén szintézisét végezték el Faust és társai [40,41]. Az izobutilén polimerizációja során 100%-os konverzió után 1,3-butadiénnel reagáltatták az élő láncvégeket. $^1\text{H-NMR}$ adatok alapján megállapították, hogy mindegyik láncvég allilklorid vagy -bromid (attól függően, hogy TiCl_4 vagy MeAl_xBr_y Lewis-savat alkalmaztak) funkciós csoporttal rendelkezik. Ezek a funkciós csoportok könnyen nukleofil szubsztitúciós reakciókba vihetők, és így számos, iparilag is hasznos új funkciós csoport alakítható ki.

Nem csak az iniciáló rendszer változtatásával vagy lánczáró vegyület alkalmazásával, hanem megfelelő iniciátor használatával is létrehozható olefin végcsoporttal rendelkező poliizobutilén. α,ω -dién-poliizobutilént 3-klór-but-1-én iniciátor és trivinil-alumínium koiniciátor segítségével már az 1970-es évek végén sikerült előállítani [43]. 25 perces polimerizációs idő alatt 60%-os konverziót értek el. Vizsgálták a *tert*-butil-klorid és a 3-klór-but-1-én iniciátor közti különbséget. Valószínűsítették, hogy azért gyorsabb az iniciálás az előbbi iniciátor használatakor, mert az iniciáló és a láncnövekedéses karbéniumion stabilitása hasonló, míg utóbbi esetén az iniciáló karbokation stabilitása meghaladja a láncnövekedésesét, így lassítva a polimerizáció folyamatát. További vizsgálatoknak vetették alá ezt az iniciátort. Analóg szerkezetű, 1-klór-3-metil-but-2-én iniciátorral állítottak elő poliizobutilént [45,46]. Az iniciátor határszerkezete két fejcsoport kialakulását is lehetővé teszi (11. ábra).



11. ábra: A határszerkezetből adódó primer (A) és tercier (B) karbénium ionnal rendelkező iniciátor

Előzetes kinetikai tanulmányok arra utalnak [44], hogy tercier helyzetű láncvég alakul ki. Bór-triklorid koiniciátor alkalmazása mellett megvizsgálták a polimerizációt [45]. Megfigyelték, hogy az iniciátor koncentrációjának növelése növeli a konverziót (68-88%), azonban nincs hatással a polimer számátlag molekulatömegére (~12000 g/mol). A cikk vizsgálja az esetlegesen fellépő protoneliminációt is, amely szerint az iniciátor karbokationjából izoprén keletkezik. Ennek azért van jelentősége, mert ha izoprén egység épül be a polimer láncba, nagyban befolyásolja annak fizikai tulajdonságait. A megfelelő reakciók elvégzése, a

kettős kötések hasítása után a GPC eredmények alapján megállapították, hogy nem történt protonelimináció és így izoprén beépülése a polimer láncba, mivel a molekulatömeg nem változott, vagyis láncmenti kettős kötések nem voltak jelen. Kennedy 1-klór-3-metilbut-2-én iniciátort alkalmazott izobutilén- α -metilsztirol blokk kopolimer előállítására [46]. A polimerizáció során BCl_3 koiniciátor használata mellett sikeresen állítottak elő vinilfejcsoporttal és klorid-végcsoporttal rendelkező poliizobutilént.

3. Célkitűzések

A polimerek alkalmazhatósága nemcsak a molekulatömegüktől, szerkezeti tulajdonságaiktól függ, hanem fontos szerepet játszanak a láncvégeken kialakított funkciós csoportok is. Az 1-klór-3-metilbut-2-én iniciátor olyan potenciálisan alkalmas vegyület, melynek segítségével a poliizobutilén fejcsoportjában alakíthatunk ki kettős kötést. Tekintettel arra, hogy az 1-klór-3-metilbut-2-én iniciátorral történő vizsgálatok száma igen csekély, célul tűztem ki e vegyület különböző körülmények közötti vizsgálatát. Emellett kísérleteim célja volt az élő polimerizációs folyamatok 2-metilfuránnal, mint lánczáró ágenssel történő funkcionálizálása, amely megfelelő körülmények között más, felhasználás szempontjából előnyös funkciós csoportokká alakítható át. Célkitűzéseim között szerepel nem csak a fejcsoportbeli, de a láncvégi kettős kötések kialakítása is (β -elimináció révén).

Kutatásom fő célja, hogy megállapítsam, hogy hogyan hat a polimerizációs folyamatokra az iniciátorral a két koiniciátor, a BCl_3 és a TiCl_4 , nukleofil adalékanyagok (TMEDA [N,N,N',N'-tetrametil-etilén-diamin], DMA [N,N-dimetil-acetamid]) és protoncsapda (DtBP [2,6-di-*terc*-butilpiridin]) jelenléte. A 2-metilfuránnal történő funkcionálizálás pedig nem csak abban segít, hogy újfajta funkciós csoportot alakíthassak ki, de segítségével megvizsgálhatom a polimerizációs folyamat élő jellegét is.

A konverziós adatok, a műszeres analízisek eredménye segítséget nyújt mind az iniciátorhatékonyság meghatározásában, mind a polimer szerkezetének felderítésében.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

A munkám során felhasznált vegyszereket az 2. táblázatban foglaltam össze. Feltüntettem a vegyületek moláris tömegét, sűrűségét, CAS-számát és a vegyületek tisztaságát. A Megjegyzés oszlopban azokat az oldószereket jelöltem meg, amelyek további tisztítást igényeltek.

2. táblázat: A felhasznált vegyszerek adatai

Név	$M /$ (g/mol)	$\rho /$ (g/cm ³)	CAS-szám	Tisztaság	Megjegyzés
N,N,N',N'- tetrametil- etiléndiamin (TMEDA)	116,21	0,77	110-18-9	99,5%	-
TiCl ₄	189,71	1,730	7550-45-0	99,9%	-
2,6-di- <i>terc</i> - butilpiridin (DtBP)	191,32	0,852	585-48-8	97%	-
1-klór-3-metil- but-2-én	104,58	0,928	503-60-6	95%	-
BCl ₃	117,17	1,326	10294-34-5	1,0 M diklór- metánban	-
N,N-dimetil- acetamid (DMA)	87,12	0,937	127-19-5	99,5%	-
metanol (MeOH)	32,04	0,79	67-56-1	99,95%	-
2-metilfurán	82,10	0,910	534-22-5	99%	-
izobutilén (IB)	56,12	0,72 (-80°C)	115-11-7	99,8%	-

2. táblázat: A felhasznált vegyszerek adatai (folytatás)

Név	$M /$ (g/mol)	$\rho /$ (g/cm ³)	CAS-szám	Tisztaság	Megjegyzés
<i>n</i> -hexán	86,18	0,66	110-54-3	96%	További tisztítás
diklórmétán (DCM)	84,93	1,32	75-09-2	99,5%	További tisztítás
α,α,α -trifluor-toluol (BTF)	146,11	1,19	98-08-8	99%	További tisztítás
1- <i>terc</i> -butil-3,5-dikumilklorid (<i>t</i> BuDCC)	287,27	-	-	-	Házilag készítve

A vegyszerek forgalmazói az alábbi cégek voltak:

Sigma-Aldrich: TMEDA, TiCl₄, DtBP, 1-klór-3-metilbut-2-én, BCl₃, DMA, 2-metilfurán, α,α,α -trifluor-toluol

Molar Chemicals kft.: metanol, *n*-hexán, diklórmétán

Messer Griessheim: izobutilén

Tisztítás: Az oldószereket inert atmoszférájú desztilláló berendezésben desztilláltam. Diklórmétán és α,α,α -trifluor-toluol esetén 1 órás, míg hexán esetében 40-45 perces refluxálás után (BTF-et kivéve) 50 cm³ előpárlatot szedve CaH₂-ről desztilláltam.

Iniciátor szintézise: A bifunkciós *t*BuDCC iniciátor szintézise 5-*terc*-butil-izoftálsav kiindulási anyagból történt.

4.2. Polimerizációs módszer

A polimerizációs folyamatok során háromféle oldószert (oldószerkeletet) alkalmaztam, diklórmétánt, diklórmétán és *n*-hexán 40:60 (V/V) arányú elegyét, valamint α,α,α -trifluor-toluolt. Az iniciátorok (1-klór-3-metilbut-2-én, *t*BuDCC) koncentrációja minden esetben 0,01 mol/dm³ volt. A tervezett 2000 Da molekulatömegű poliizobutilén eléréséhez 0,35 mol/dm³ kiindulási izobutilén-koncentráció szükséges. A 3-11. táblázatban feltüntettem az elvégzett

polimerizációs folyamatokban alkalmazott oldószerek és adalékanyagok mennyiségét. A mol/mol arányt minden esetben az iniciátor mennyiségéhez viszonyítottam.

3. táblázat: Az A jelű polimerizációs reakció: 150 cm³ összterfogatú, diklórmétán és hexán 40/60 (V/V) arányú oldószerkelege

	1-klór-3-metil-but-2-én	TMEDA	TiCl₄	IB	IB (2.)¹	IB (3.)²	2-metilfurán
V / ml	0,17	0,225	0,99	4,16	3,60	3,60	0,04
n / mol	0,0015	0,0015	0,009	0,0535	0,0462	0,0462	0,00045
mol/mol arány	1	1	6	36	31	31	1,5

¹Másodszori hozzáadás, szekvenciális polimerizációban

²Harmadszori hozzáadás, szekvenciális polimerizációban

4. táblázat: A B1-es polimerizációs reakció: 150 cm³ összterfogatú, diklórmétán és hexán 40/60 (V/V) arányú oldószerkelege

	1-klór-3-metil-but-2-én	DtBP	TiCl₄	IB	IB (2.)	IB (3.)	2-metilfurán
V / ml	0,17	0,34	2,65	4,16	3,60	3,60	0,04
n / mol	0,0015	0,0015	0,024	0,0535	0,0462	0,0462	0,00045
mol/mol arány	1	1	16	36	31	31	1,5

5. táblázat: A B2-es polimerizációs reakció: 100 cm³ összterfogatú, diklórmétán és hexán 40/60 (V/V) arányú oldószerkelege

	1-klór- 3-metil- but-2-én	DtBP	TiCl₄	IB	IB (2.)	IB (3.)	2- metilfurán
V / ml	0,1	0,23	1,77	2,77	2,40	2,40	0,026
n / mol	0,001	0,001	0,016	0,036	0,031	0,031	0,0015
mol/mol arány	1	1	16	36	31	31	1,5

6. táblázat: A C1-es polimerizációs reakció: 150 cm³ összterfogatú, diklórmétán és hexán 40/60 (V/V) arányú oldószerkelege

	1-klór- 3-metil- but-2- én	DtBP	TMEDA	TiCl₄	IB	IB (2.)	IB (3.)	2-metil- furán
V / ml	0,17	1,02	0,11	2,65	4,16	3,60	3,60	0,04
n / mol	0,0015	0,0045	0,008	0,024	0,0535	0,0462	0,0462	0,00045
mol/mol arány	1	3	0,5	16	36	31	31	1,5

7. táblázat: A C2-es polimerizációs reakció: 100 cm³ összterfogatú, diklórmétán és hexán 40/60 (V/V) arányú oldószerkelege

	1-klór- 3-metil- but-2- én	DtBP	TMEDA	TiCl₄	IB	IB (2.)	IB (3.)	2- metil- furán
V / ml	0,11	0,67	0,075	1,77	2,77	2,40	2,40	0,026
n / mol	0,001	0,003	0,0005	0,016	0,036	0,031	0,031	0,0015
mol/mol arány	1	3	0,5	16	36	31	31	1,5

8. táblázat: A D1-es polimerizációs reakció: 135 cm³ térfogatú diklórmetán oldószer

	1-klór-3-metil-but-2-én	DMA	BCl ₃	IB	IB (2.)	IB (3.)	2-metilfurán
V / ml	0,17	0,07	15	4,16	4,00	1,00	0,04
n / mol	0,0015	0,00075	0,015	0,0535	0,0513	0,0128	0,00045
mol/mol arány	1	0,5	10	36	34	8,5	1,5

9. táblázat: A D2-as referencia kísérlet: 20 cm³ térfogatú diklórmetán oldószer

	BCl ₃	IB
V / ml	3,52	2
n / mol	0,00352	0,0256
mol/mol arány	-	-

10. táblázat: A D3-es referencia kísérlet: 20 cm³ térfogatú diklórmetán oldószer

	<i>t</i> BuDCC	BCl ₃	IB
V / ml	29,07 *	3,52	2
n / mol	0,0001	0,00352	0,0256
mol/mol arány	-	-	-

* az iniciátor szilárd halmazállapotú, az adat tömegre (*m*) vonatkozik, mg-ban

11. táblázat: Az E jelű polimerizációs reakció: 100 cm³ térfogatú α,α,α -trifluor-toluol oldószer

	1-klór-3-metil-but-2-én	TMEDA	TiCl ₄	IB	IB (2.)
V / ml	0,11	0,15	1,76	2,78	1,50
n / mol	0,001	0,001	0,016	0,036	0,019
mol/mol arány	1	1	16	36	19

A polimerizációhoz felhasznált edények tisztasága kulcsfontosságú a sikeres reakcióhoz, mivel a karbokationos reakciók érzékenyek mind a vízre, mind egyéb protikus szennyeződésekre. Az üvegedényeket először KOH–izopropilalkoholos, majd 4%-os sósavas fürdőben alaposan kitisztítottam, és 130 °C-on egy éjszakán át szárítottam. A lombikok nyílásait nitrogénnel való átöblítés után gumiszeptummal zártam le, amely lehetővé teszi a fecskendővel történő adagolást, de elzárja a polimerizációs folyamatot a környezettől. A lombikokba bemértem az oldószeret (oldószerkeletet), egy másikba mosófolyadékot (hexán az oldószerkelet és az α,α,α -trifluor-toluol, míg diklórmétán a diklórmétán oldószer esetén) öntöttem. Egy metanollal megtöltött és egy üres (szintén kinitrogénezett és lezárt) lombikkal együtt minden üvegedényt -78 °C-ra hűtöttem izopropanol-szárazjeges fürdőben. A reakció során mágneses kevertetést alkalmaztam. Amikor az oldószer elérte a -78 °C-os hőmérsékletet (kb. 45 perc) hozzáadtam a többi, reakcióhoz szükséges anyagot. Az A, B1, C1, D1, D2 és E jelű polimerizációs reakcióban az oldószerhez először az iniciátort, majd az adalékanyagot (TMEDA és/vagy DtBP), a koiniciátort (BCl_3 vagy TiCl_4), ezután az üres lombikban kondenzáltatott izobutilént adtam. Fontos, hogy a Lewis-sav és az izobutilén hozzáadása között minél rövidebb idő teljen el, hogy a Lewis-sav ne okozzon nem kívánt mellékreakciókat. A koiniciátor és az izobutilén első hozzáadási sorrendjét megváltoztattam a B2 és a C2-es polimerizációs reakció esetén. Meghatározott időközönként, a polimerizáció előrehaladtával újabb monomer egységet (szekvenciális izobutilén) adtam a reakcióelegyhez, utolsó lépésként (a terminálás előtt) pedig lánczáró ágensként 2-metilfuránt adtam hozzá. Nem csak a protikus szennyező, hanem a levegő oxigénje is nem kívánt mellékreakciók lejátszódásához vezethet, ezért a polimerizáció során a reakcióelegyet, a mosófolyadékkal töltött lombikot és a kondenzált izobutilént végig nitrogén atmoszféra alatt tartottam. Mosófolyadékban lehűtött fémtű segítségével vettem mintát. 100 cm³ térfogatú oldószerben végzett reakció (B2, C2, E) esetén 10 cm³, míg 135 és 150 cm³ oldószerben végzett polimerizáció (A, B1, C1, D1, D2) során 20 cm³ mintát vettem, amit kb. 10 cm³ lehűtött metanolt tartalmazó mintavevő üvegbe (50, illetve 100 cm³-es) tettem. Ezeket szobahőmérsékletű metanollal teljesen felöntöttem, aminek hatására a poliizobutilén kicsapódott és leülepedett. Az utolsó mintavétel során a hideg metanolt nem a mintatartó edénybe, hanem a reakcióelegyhez fecskendeztem. Ezt az oldatot főzőpohárba töltöttem, és felöntöttem szobahőmérsékletű metanollal. A B3 és B4-es referenciakísérlet során nem vettem mintát.

A mintákról egy éjszakai ülepedés után dekantáltam a metanolt, majd szobahőmérsékleten, vákuum alatt szárítószekrényben tömegállandóságig szárítottam őket. Ha az oldat látható titán-dioxid/bór-oxid szennyeződést tartalmazott, szárítás előtt a polimert

feloldottam hexánban, szűrőpapíron megszűrtem, majd megvártam, míg az oldószer elpárolog, és a tiszta poliizobutilén marad vissza. A kiszárított minták tömege alapján számoltam ki a konverziót, majd belőlük történt a polimer műszeres elemzése gélpermeációs kromatográfia (GPC) és ^1H -NMR segítségével.

4.3. Analízis módszerek

4.3.1. Gélpermeációs kromatográfia

4.3.1.1. Mérési módszer

Gélpermeációs kromatográfia segítségével határoztuk meg a polimerek molekulatömegeloszlását és átlag molekulatömeg értékeit. A GPC a ma ismert leggyorsabb és legpraktikusabb módszer makromolekuláris anyagok jellemzésére. A mérés elve, hogy a polimer oldat egy porózus anyaggal (általában valamilyen polimer gél) teli oszlopon halad végig, mellyel szemben kis affinitást mutat a vizsgált anyag. Minél kisebb molekulatömeggel és ezzel kapcsolatba hozhatóan hidrodinamikai térfogattal rendelkezik egy adott makromolekula, annál nagyobb mértékben jut be a töltet egyes pórusaiba, annál lassabban halad végig az oszlopon. Így először a nagy molekulatömeggel rendelkező molekulák, végül pedig a legkisebb hidrodinamikai térfogattal rendelkezők eluálódnak az oszlopról. A GPC egy kalibrációs módszeren alapuló eljárás, kvantitatív értékeléshez szükség van egy ismert molekulatömegű, szűk eloszlású polimer standardok felhasználásával készült kalibrációs egyenesre.

A gélpermeációs kromatográfia mérésekben Waters 717plus automata injektorral és Waters 515 HPLC pumpával ellátott készüléket használtunk, detektorként Viscotek törésmutató- és oldatviszkózitás-mérő állt rendelkezésünkre. A mérést szobahőmérsékleten, tetrahidrofurán oldószerben végeztük.

4.3.1.2. Kiértékelés

A kromatográfiás görbéken egy csúcs egy adott polimer frakciót jelöl. Minél nagyobb egy adott makromolekula molekulatömege, annál gyorsabban halad át az oszlopon, így annál kisebb elúciós térfogattal rendelkezik. A kromatográfiás görbéken vállként jelentkezik a láncösszekapcsolódás. Ha két polimer lánc összekapcsolódik a reakcióidő előrehaladtával, az

nagyobb molekulatömegű frakcióként jelenik meg, és ez a kisebb elúciós térfogat irányába való eltolódásként, vállként jelenik meg a kromatogramon. A láncok összekapcsolódásának mértéke az alábbi egyenlet segítségével határozható meg:

$$Z = 2 \cdot \left(1 - \frac{M_n(0)}{M_n} \right) \cdot 100$$

ahol Z az összekapcsolódott láncok százalékos aránya, $M_n(0)$ az első mintavétel során nyert minta számátlag molekulatömege, M_n pedig az aktuális minta számátlag molekulatömege.

Szekvenciális polimerizáció esetén, ha a rendszerben élő láncvégek találhatók, további monomer egységek beépülése miatt nagyobb molekulatömeggel rendelkező polimer láncok jönnek létre. Ezek csúcsa balra, a kisebb elúciós térfogat irányába tolódnak el. Abban az esetben, ha a láncok egy része elvesztette a továbbnövekedésre való képességüket, akkor az eredeti, nem összekapcsolódott és nem továbbnövekedett láncokra jellemző elúciós térfogatnál is megjelenik egy csúcs. Az összekapcsolódott láncok növekedési gátoltsága miatt a rájuk jellemző csúcs is megmarad a kromatogramon.

4.3.2. Mágneses magrezonancia spektroszkópia

4.3.2.1. Mérési módszer

A polimerek láncvégi szerkezetének analízisére az egyik legpontosabb módszer a mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR). A vizsgálatok során Varian gyártmányú 200 MHz-es készüléken ^1H -NMR méréseket végeztünk szobahőmérsékleten, amelyhez CDCl_3 -ban oldott polimer mintákat használtunk. A spektrumokat jellemzően az izobutilén hozzáadása utáni 5. perces, a második szekvenciális polimerizáció 120. perces és a harmadik szekvenciális polimerizáció 35. perces mintáiról.

4.3.2.2. Kiértékelés

A spektrumokban jól látható csúcsként jelennek meg a poliizobutilén láncmenti metil- és metilén-csoportjainak hidrogénjei (1,11 illetve 1,41 ppm), klór láncvég esetén a láncvégi tercier szénatomhoz kapcsolódó két metil-csoport hidrogénjei (1,68-1,69 ppm), és az α -metilén-csoport két hidrogénje (1,96 ppm). A láncvégi kettős kötésű szénatomok hidrogénjeinek jelei 4,5-5,15 ppm eltolódással jelentkeznek, az iniciátor kettős kötésére jellemző eltolódás 5,3 ppm-nél

jelenik meg, míg a 2-metilfurán gyűrűs H-atomjai 5,79 ppm-nél, metilénsoportához tartozó hidrogének jelei 2,26 ppm-nél figyelhető meg.

5. Eredmények és diszkusszió

5.1. A TiCl_4 koiniciátor és az N,N,N',N'-tetrametil-etiléndiamin adalékanyag hatása

Munkám során az 1-klór-3-metilbut-2-én iniciátor viselkedését izobutilén polimerizációjában először TiCl_4 koiniciátor és TMEDA nukleofil adalékanyag [8] jelenlétében vizsgáltam. Az izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációját diklórmétán:hexán 40:60 (V/V) oldószerkeletben, 1-klór-3-metilbut-2-én iniciátor, TiCl_4 koiniciátor és TMEDA nukleofil adalékanyag hozzáadásával -78°C -on végeztem el. A reakció során meghatározott időnként mintát vettem, majd a kísérleti részben leírtak alapján jártam el. A minta, és a mintavételkor a rendszerben monomerként vagy polimerbe beépült monomer egységként elméletileg jelen lévő izobutilén össztömegének hányadosából meghatároztam a konverzió értékét. A 12. táblázat ezeket az adatokat mutatja. A konverzió időben nő (vagy stagnál) egy polimerizáció során. Az A jelű polimerizáció konverzió értékei egyik esetben sem érték el a 100 %-ot, ami azt jelenti, hogy monomer végig maradt a rendszerben. A táblázat adataiból kiolvasható, hogy a reakció előrehaladtával nő a molekulatömeg, amely jóval meghaladja a tervezett értéket (2000 Da). Ez a jelenség akkor lép fel, ha kicsi az iniciátorhatékonyság, vagyis a bemért iniciátormolekulának csak kis hányada indít el láncnövekedést.

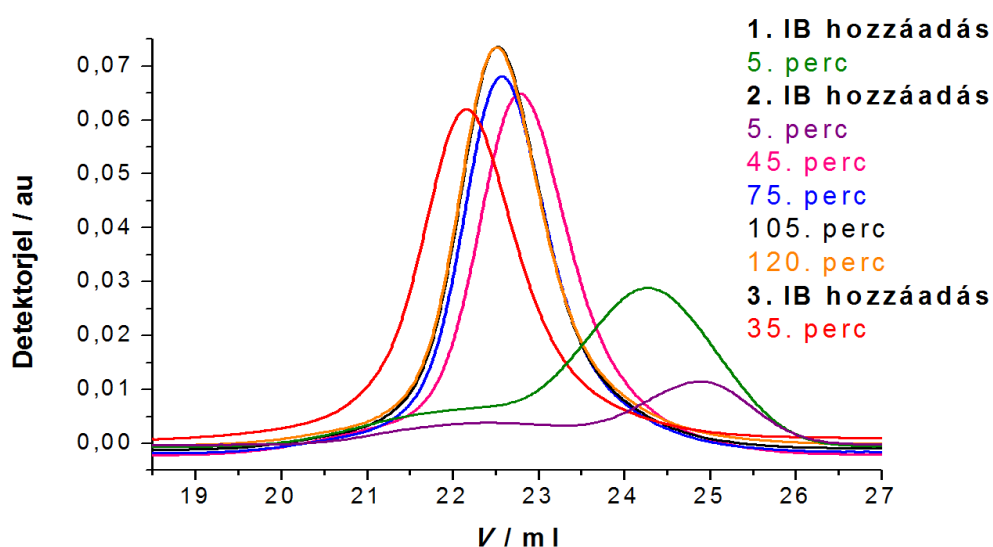
Szekvenciális izobutilén hozzáadásával vizsgáltam a folyamat élő jellegét. A 12. ábrán jól látható, hogy az egyes monomerhozzáadások után a vett minták gélpermeációs kromatográfiás görbéi balra, a nagyobb molekulatömeget jelző irányba tolódnak el, ami aktív láncvégek jelenlétére utal. A polimerizációs reakció élő polimerizációra jellemző pszeudoelsőrendűségének bizonyításához a $-\ln(1-X_p)$ értékeket (ahol az X_p a második monomer hozzáadása utáni adatokat tükrözi) a mintavétel idejének (a reakcióidőt a második monomer hozzáadásától számítottam) függvényében ábrázoltam (13. ábra). A kapott adatok megközelítőleg egy egyenesre esnek, ami a folyamat kváziélő jellegét bizonyítja.

Az A jelű reakció három mintáját vizsgáltam ^1H -NMR spektroszkópiával. A 16. ábra A jelű spektruma a második monomer hozzáadása utáni 75. perces, a B jelű a 120. perces mintavételű polimert, a C jelű a harmadik monomer 35. perc utáni mintavételét mutatja. A C jelű mintába a mintavétel előtt 15 perccel lánczáró ágensként 2-metil-furánt fecskendeztem, hogy megvizsgáljam, a láncvégek aktívak-e. A 2-alkil-furán vegyületek, így a 2-metilfurán azért alkalmazhatóak lánczáró ágensként, mert az élő polimer láncok kvantitatív reakcióban reagálnak ezekkel a vegyületekkel. Alkalmazásuk lehetővé teszi az aktív láncvégek mennyiségi meghatározását a polimerizációs rendszerben [47] (15. ábra).

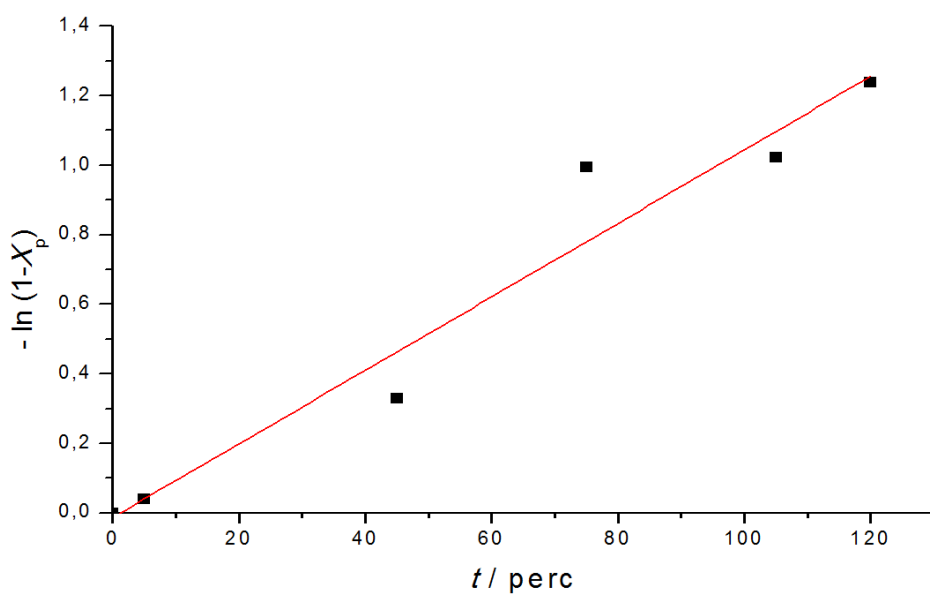
A spektrumokon csak klórvéggel rendelkező poliizobutilén jeleit találjuk mindhárom minta esetében (1,68-1,69 és 1,96 ppm). A C jelű ábrán megfigyelhetők a 2-metilfurán által adott jelek: a metil-csoport hidrogénjei 2,26 ppm, a furán-gyűrű hidrogénjei 5,79 ppm eltolódással jelennek meg a spektrumon.

12. táblázat: Az A jelű, DCM:hexán 40/60 (V/V) oldószerkeletben, 1-klór-3-metilbut-2-én iniciátorral, TiCl₄ koiniciátorral és TMEDA adalékanyaggal elvégzett polimerizáció során kapott poliizobutilén minták konverzió értéke, számátlag molekulatömege (M_n) és polidiszperzitása (M_w/M_n) feltüntetve a monomerek hozzáadását

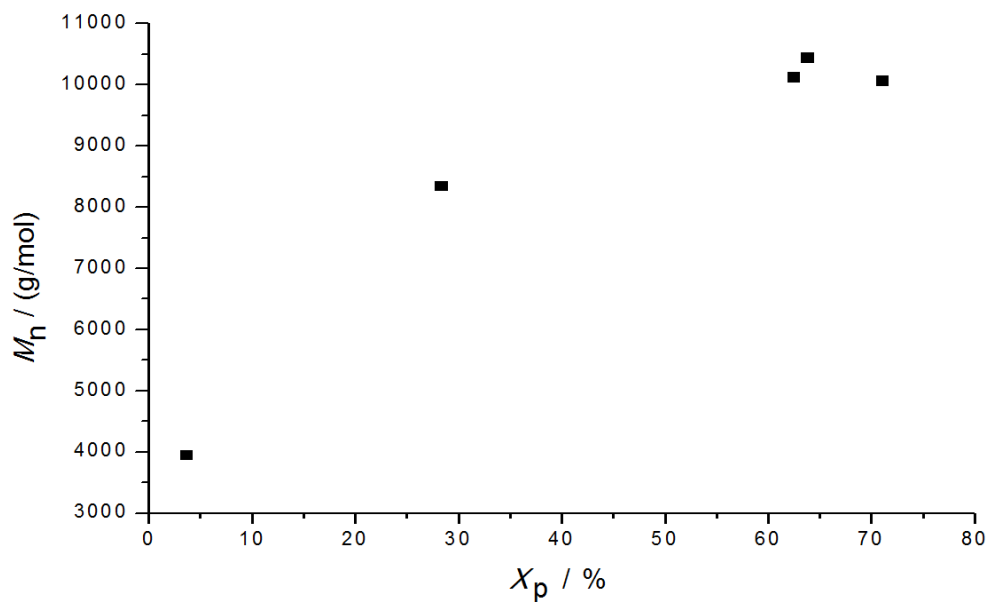
Mintavétel / perc	Monomer hozzáadása	Konverzió / %	M_n / (g/mol)	M_w/M_n
5.	1. IB	-	3500	2,62
5.	2. IB	4	3900	2,03
45.		28	8300	1,51
75.		63	10120	1,41
105.		64	10440	1,38
120.		71	10060	1,39
35.	3. IB	47	13300	1,50



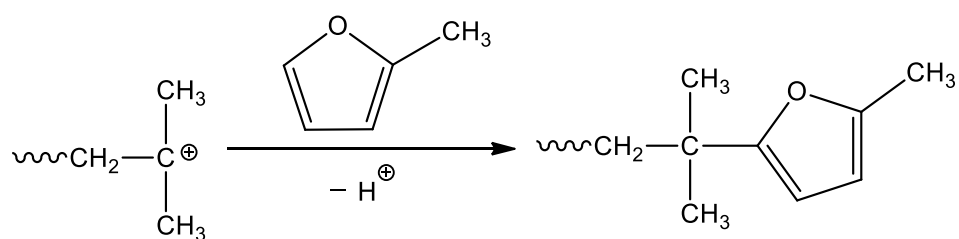
12. ábra: Az A jelű polimerizáció során kapott poliizobutilén minták GPC kromatogramjai feltüntetve, hogy melyik monomer hozzáadása után, hányadik percben történt a mintavétel



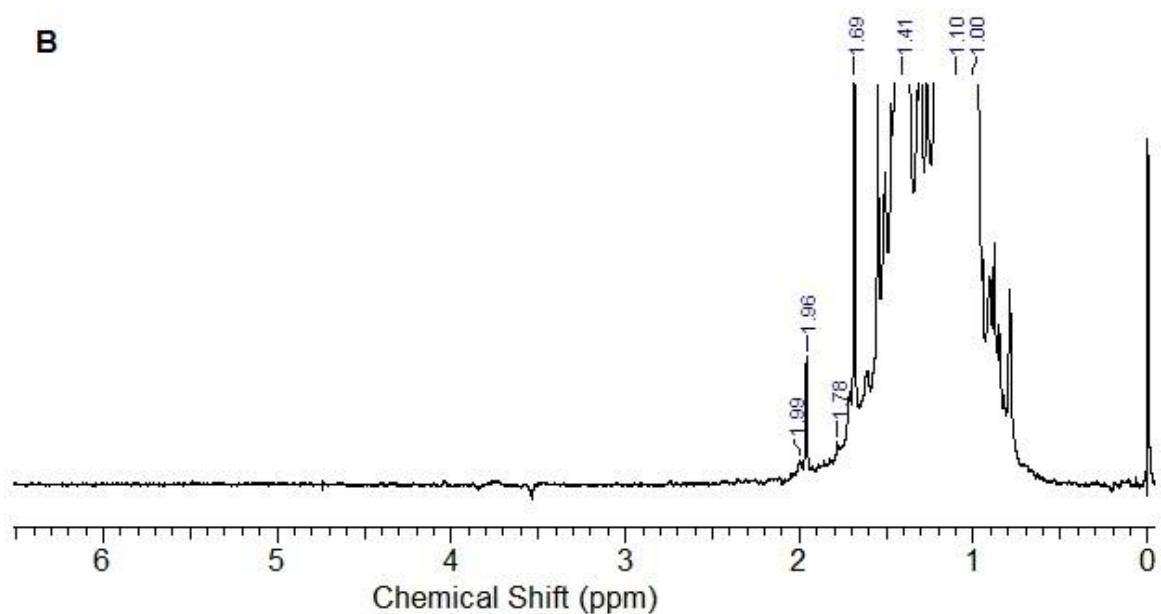
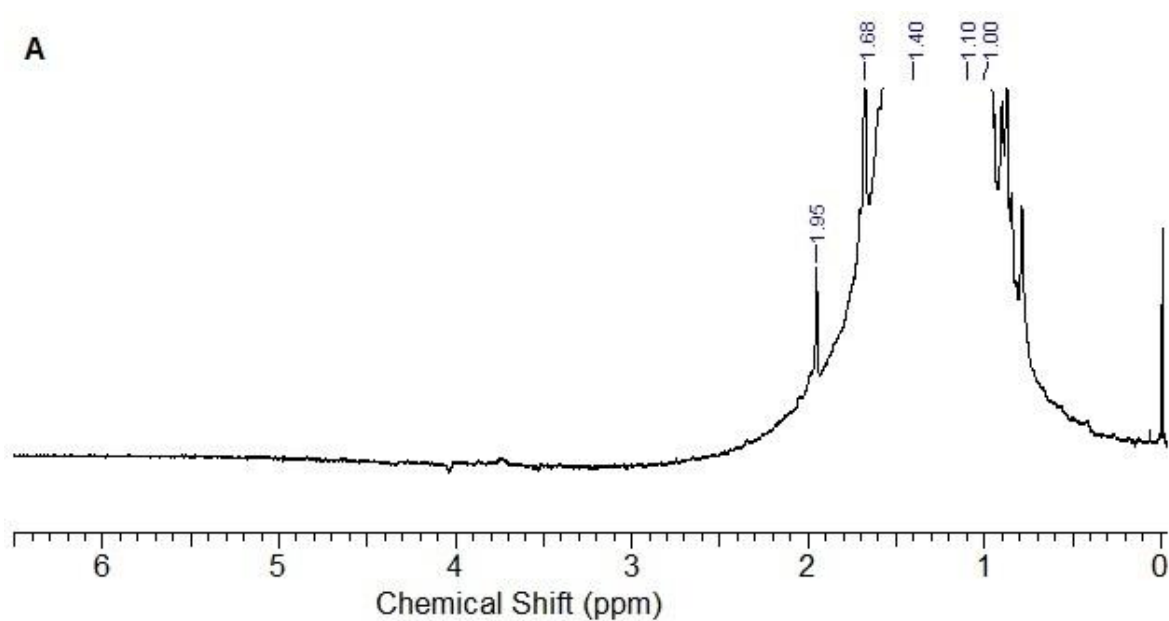
15. ábra: Az A jelű polimerizáció második monomer hozzáadása során kivett minták – $\ln(1-X_p)$ értékei a mintavétel idejének függvényében

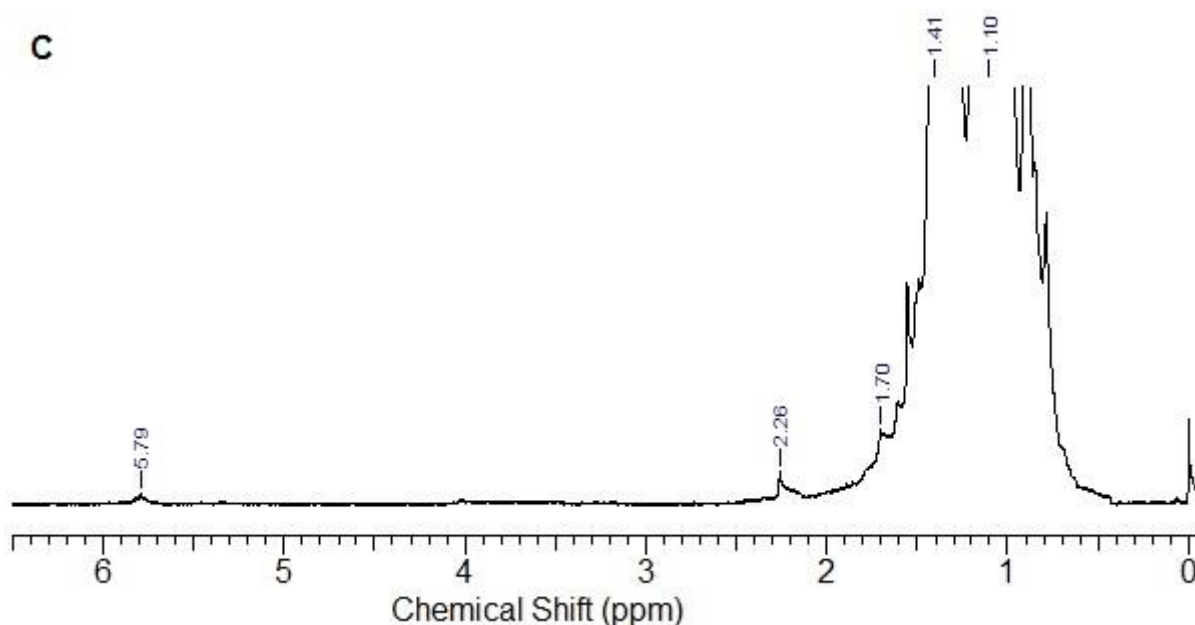


14. ábra: Az A jelű polimerizáció első monomer hozzáadása során kivett minták molekulatömeg értékei a konverzió függvényében



15. ábra: Poliizobutilén láncvégmódosítása 2-metil-furánnal





16. ábra: Az A jelű polimerizáció ^1H -NMR spektrumai; A: második monomer hozzáadása utáni 75. percben vett minta, B: második monomer hozzáadása utáni 120. percben vett minta, C: harmadik monomer hozzáadása utáni 35. percben vett minta

5.2. A TiCl_4 koiniciátor és a 2,6-di-*terc*-butilpiridin adalékanyag hatása

Protoncsapda jelenlétében [13] is vizsgáltam az iniciátor izobutilén polimerizációjára gyakorolt hatását. A polimerizációs rendszerben a közeg diklórmétán:hexán 40:60 (V/V) oldószerkelet volt, iniciáló rendszerként 1-klór-3-metilbut-2-én/ TiCl_4 , protoncsapda adalékanyagként DtBP szolgált. A reakció $-78\text{ }^\circ\text{C}$ -on zajlott. A konverzió a B1-es reakció 5. percében a 72%-ot, a második monomer egység hozzáadása utáni 5. percben pedig a 87%-ot is elérte (13. táblázat). Az iniciátor nem megfelelő hatékonyságából származhat, hogy a számátlag molekulatömegek nagysága a tervezetthez képest itt is nagyobb (tervezett molekulatömeg: 2000 Da). Ezt szemlélteti a 17. ábra is, amelyen a $-\ln(1-X_p)$ értékeket ábrázoltam a mintavételek idejének függvényében. A pontokra nem illeszthető egyenes, illetve az azokra illesztett görbe elhajlik. Kvázielő karbokationos reakció esetén a pontoknak a konverzió – molekulatömeg grafikonon is egy egyenesre kell esniük. Itt látható (18. ábra), hogy a pontokra illeszthető görbe szintén elhajlik, ami a láncátadás jelenlétére utalhat. A 13. táblázatból kiolvasható a kísérleti rész fejezetben feltüntetett egyenlet segítségével kiszámolt láncösszekapcsolódás mértéke. A láncok mintegy negyede összekapcsolódott a polimerizáció során. Láncösszekapcsolódás akkor jön létre, ha valamilyen lánczáródási folyamat (pl. β -elimináció) során kettős kötés alakul ki a

növekvő lánc végén, és egy növekvő karbokation addicionálódva erre a kettős kötésre lezárja azt. Így a lánc további növekedésre nem lesz képes.

A GPC adatok megerősítik, hogy ilyen körülmények között találhatóak a rendszerben növekedésre képes láncok is, mivel újabb adag monomer hozzáadására jelentősen eltolódnak a görbék a nagyobb molekulatömeget jelző irányba (19. ábra).

A B1-es kísérletet ismételttem meg a B2-es reakcióban annyi változtatással, hogy az oldószerhez az iniciátor és az adalékanyag után az izobutilént adtam, és a koiniciátor hozzáadásával indítottam el a polimerizációt. Ezzel elérhető, hogy a TiCl_4 az izobutilén jelenlétében hozza létre az iongenerálási lépésben az iniciátorból a karbokationt, és így megnőhet annak a valószínűsége is, hogy a reaktív karbokation nem alakul át mellékreakciókban, hanem a már rendszerben lévő monomerrel reagál, és ezzel megindítja egy polimer lánc növekedését. Az adagolási sorrend megváltoztatása azt eredményezte, hogy a B2-es reakcióban már 5 perc alatt 100%-os konverziót értem el (14. táblázat).

Ebben a rendszerben sem megfelelő az iniciátorhatékonyság, ami a 20. ábráról olvasható le. A pontokra illeszthető görbe elhajlik. A 21. ábra, hasonlóan a 18. ábrához, a láncátadás jelenlétére utalhat. A láncösszekapcsolódás mértéke, amit a 14. táblázatban tüntettem fel megmutatják, hogy a B1-es polimerizációhoz képest megnőtt, a 120. percre már az 50 %-ot is elérte.

A gélpermeációs kromatogramok arról informálnak, hogy függetlenül a hozzáadási sorrendtől, az aktív láncvégek ebben a rendszerben is jelen vannak, monomer hozzáadására a polimer molekulatömege növekszik (22. ábra).

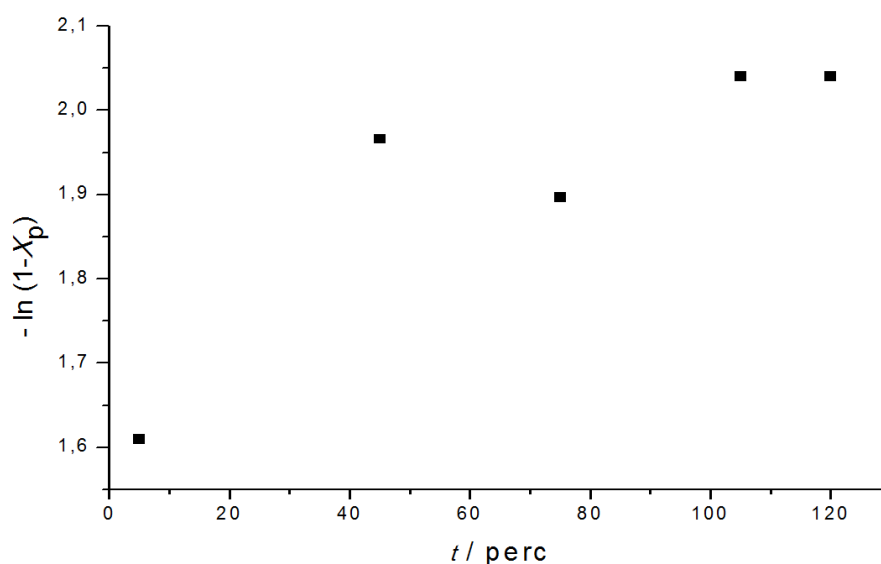
A B1-es (24. ábra) és a B2-es (F3. ábra) polimerizáció esetén NMR segítségével az alábbi mintákat analizáltam: az első monomer hozzáadása után 5. percben kivett minta (A), a második monomer hozzáadása után 120. percben kivett minta (B), és a harmadik monomer hozzáadása után 35. percben kivett minta (C). Látható, hogy az A spektrumban még mind a klórvégű (1,68-1,69 ppm, 1,96 ppm), mind a láncvégi kettős kötéssel rendelkező (4,64 és 4,85 ppm, 1,78 ppm, 1,99-2,00 ppm) poliizobutilén molekulára jellemző eltolódások jelen vannak, azonban a második monomer egység hozzáadása utáni 120. percben már csak klórvégű PIB található a rendszerben (és ez figyelhető meg a C spektrum esetében is) (23. ábra). Jelentős különbség azonban az előző kísérleti eredményektől, hogy feltűnik 5,30 ppm-es eltolódással az iniciátor kettős kötése, amely a polimerizáció során végig jelen marad. A C spektrumon látható a 2-metilfuránra (lánczáró ágens) jellemző eltolódás (2,26 és 5,79 ppm).

A B2-es kísérlet NMR spektroszkópiás eredményei annyiban térnek el a B1-es polimerizáció eredményeitől, hogy a láncvégi kettős kötéssel rendelkező poliizobutilén

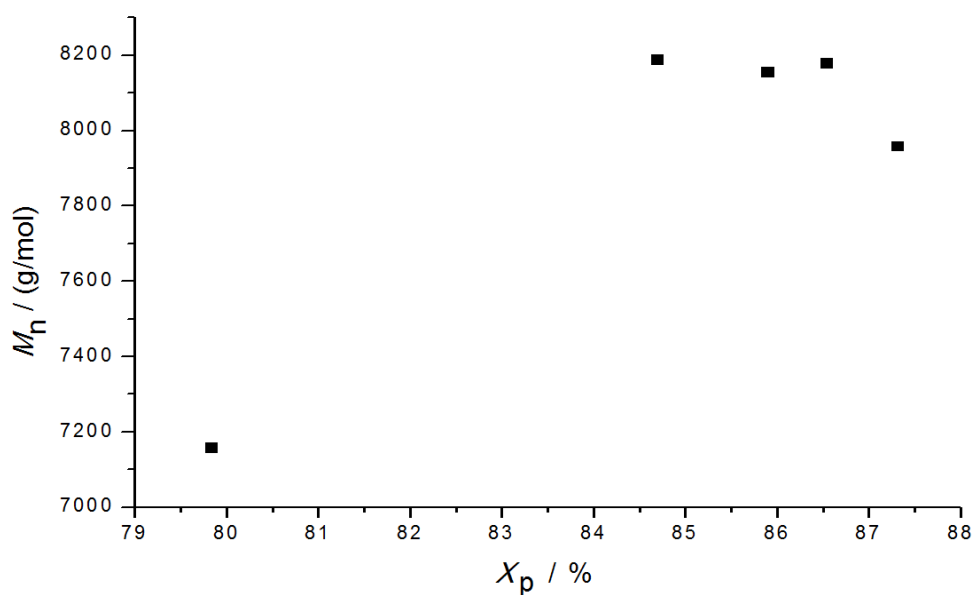
molekula nem tűnik el a rendszerből, az arra jellemző eltolódások mind a három mintában jelen vannak (25. ábra).

13. táblázat: A B1-es, DCM:hexán 40/60 (V/V) oldószerkelegyen, 1-klór-3-metilbut-2-én iniciátorral, TiCl_4 koiniciátorral és DtBP adalékanyaggal elvégzett polimerizáció során kapott poliizobutilén minták konverzió értéke, számátlag molekulatömege (M_n) és polidiszperzitása (M_w/M_n), az összekapcsolódott láncok aránya, feltüntetve a monomerek hozzáadását

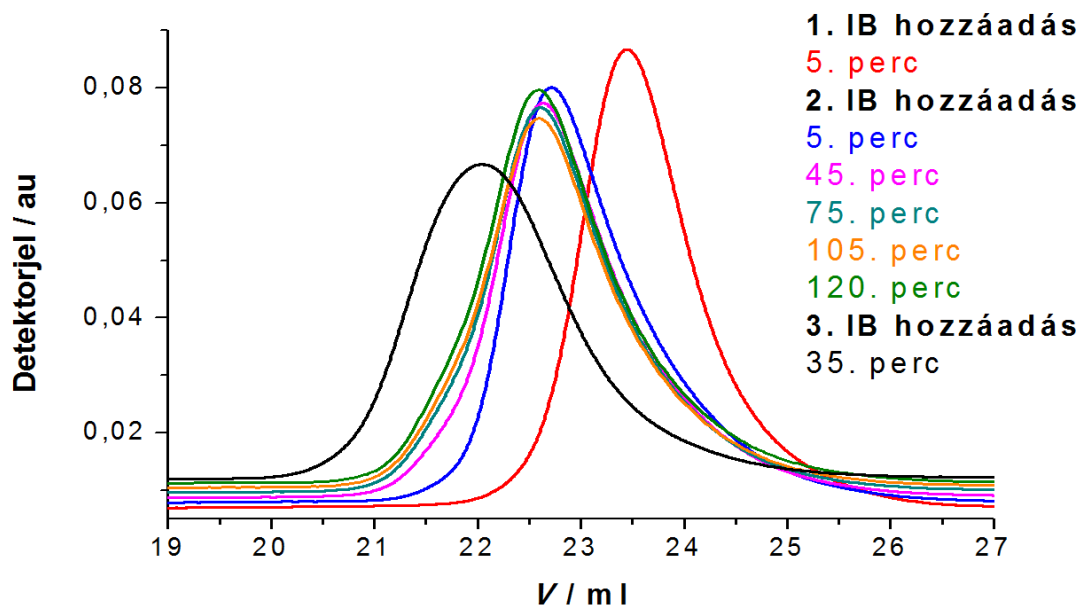
Mintavétel / perc	Monomer hozzáadása	Konverzió / %	M_n / (g/mol)	M_w/M_n	Összekapcs. láncok / %
5.	1. IB	72	5400	1,29	-
5.	2. IB	80	7200	1,42	0
45.		86	8200	1,37	24
75.		85	8200	1,44	25
105.		87	8000	1,47	20
120.		87	8200	1,48	25
35.	3. IB	88	12310	1,51	-



17. ábra: A B1-es polimerizáció második monomer hozzáadása során kivett minták – $\ln(1-X_p)$ értékei a mintavétel idejének függvényében



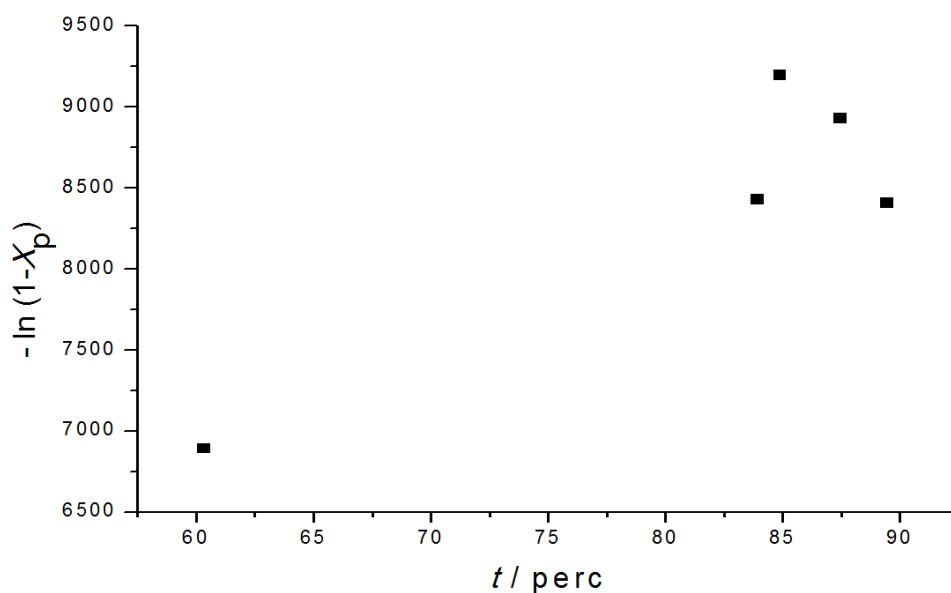
18. ábra: A B1-es polimerizáció első monomer hozzáadása során kivett minták molekulatömeg értékei a konverzió függvényében



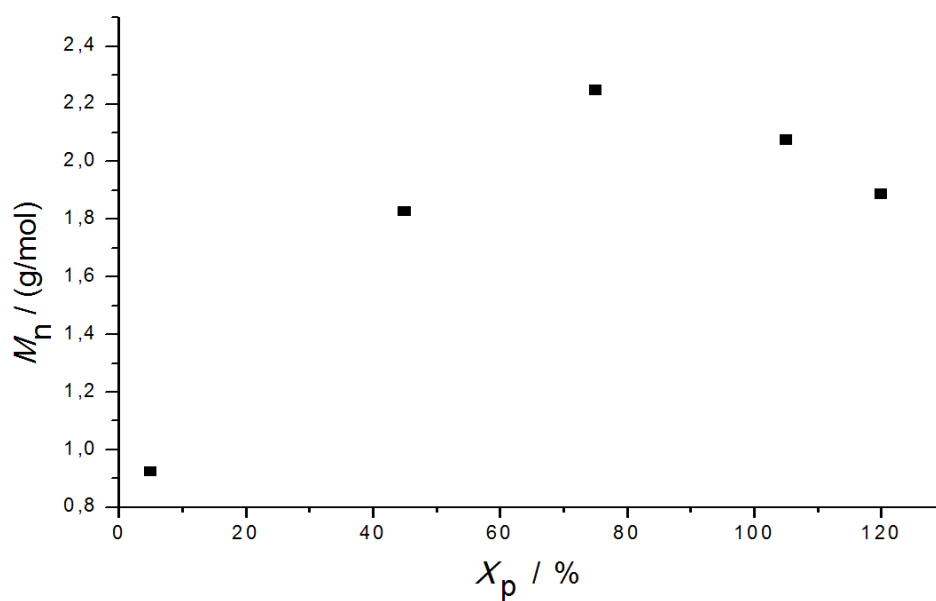
19. ábra: A B1-es polimerizáció során kapott poliizobutilén minták GPC kromatogramjai feltüntetve, hogy melyik monomer hozzáadása után, hányadik percben történt a mintavétel

14. táblázat: A B2-es, DCM:hexán 40/60 (V/V) oldószerkeletben, 1-klór-3-metilbut-2-én iniciátorral, TiCl_4 koiniciátorral és DtBP adalékanyaggal elvégzett polimerizáció során kapott poliizobutilén minták konverzió értéke, számátlag molekulatömege (M_n) és polidiszperzitása (M_w/M_n), az összekapcsolódott láncok aránya, feltüntetve a monomerek hozzáadását

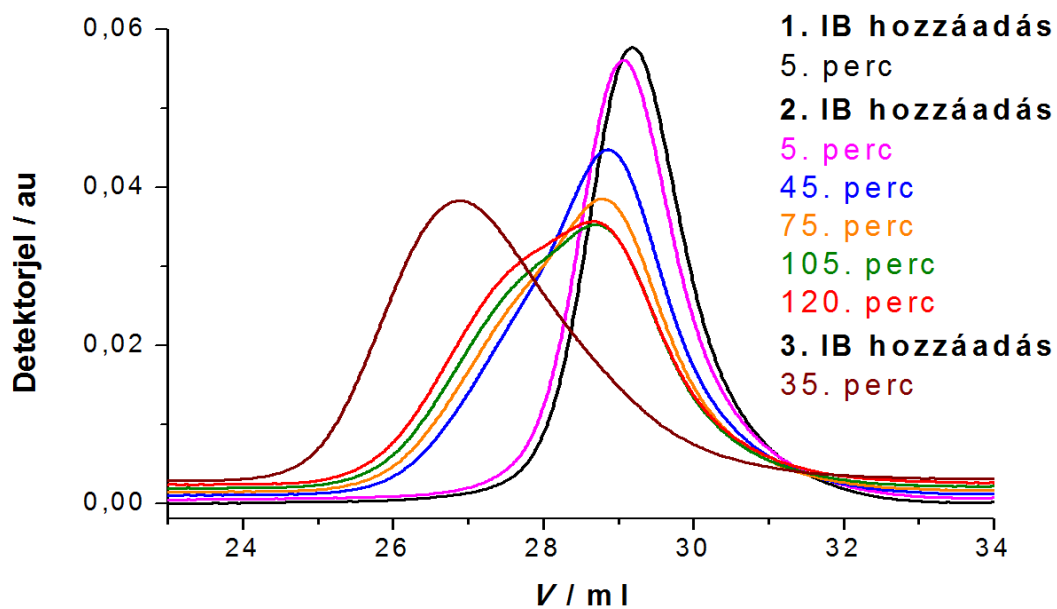
Mintavétel / perc	Monomer hozzáadása	Konverzió / %	M_n / (g/mol)	M_w/M_n	Összekapcs. láncok / %
5.	1. IB	102	6900	1,26	-
5.	2. IB	60	6900	1,26	0
45.		84	8400	1,45	36
75.		89	8400	1,59	36
105.		87	8900	1,59	46
120.		85	9200	1,61	50
35.	3. IB	117	13900	1,69	-



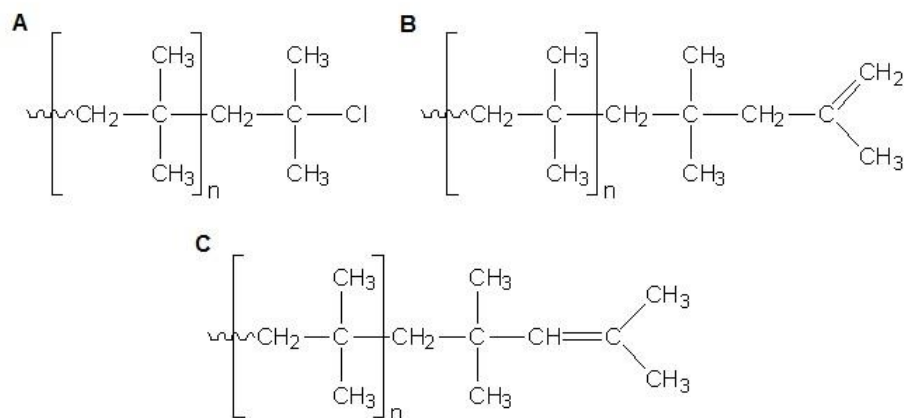
20. ábra: A B2-es számú polimerizáció második monomer hozzáadása során kivett minták $-\ln(1-X_p)$ értékei a mintavétel idejének függvényében



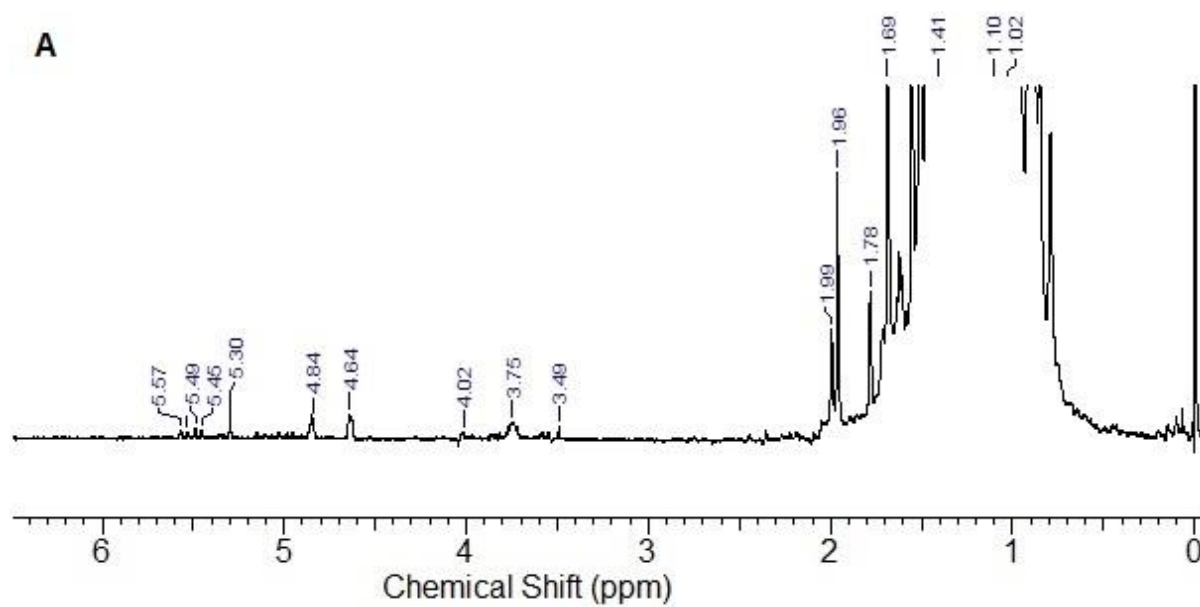
21. ábra: A B2-es polimerizáció első monomer hozzáadása során kivett minták molekulatömeg értékei a konverzió függvényében

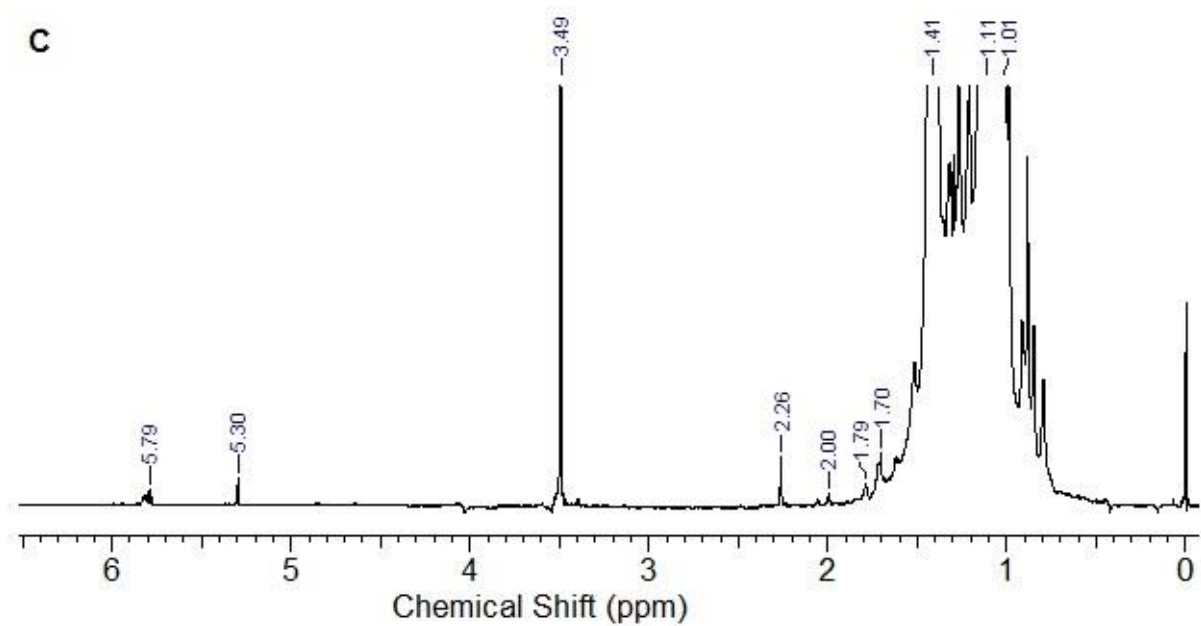
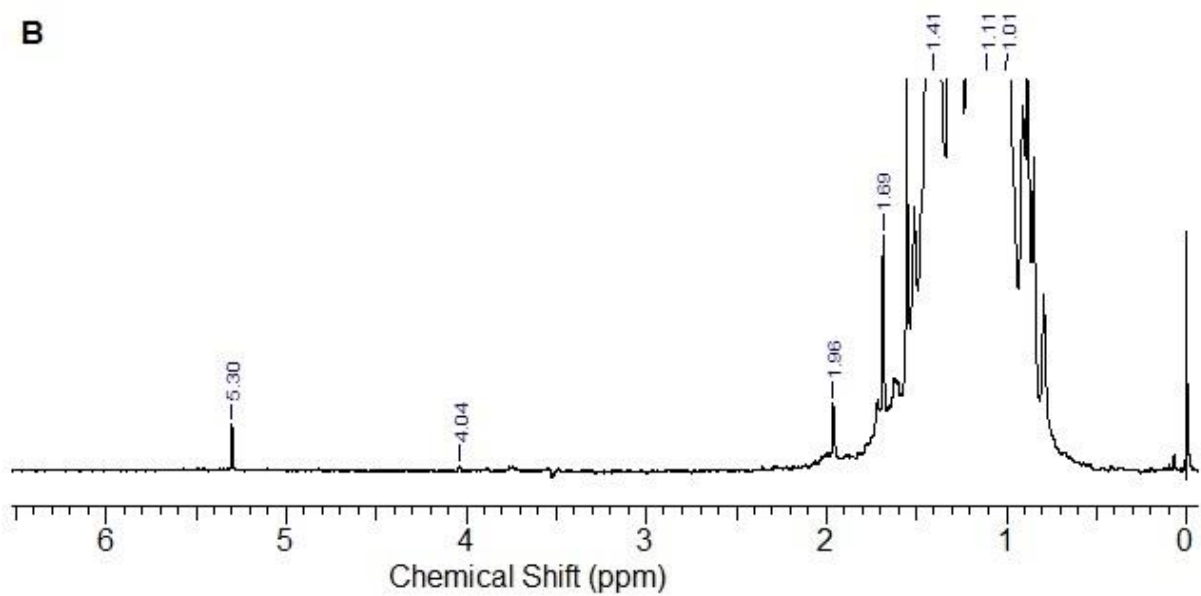


22. ábra: A B2-es számú polimerizáció során kapott poliizobutilén minták GPC kromatogramjai feltüntetve, hogy melyik monomer hozzáadása után, hányadik percben történt a mintavétel

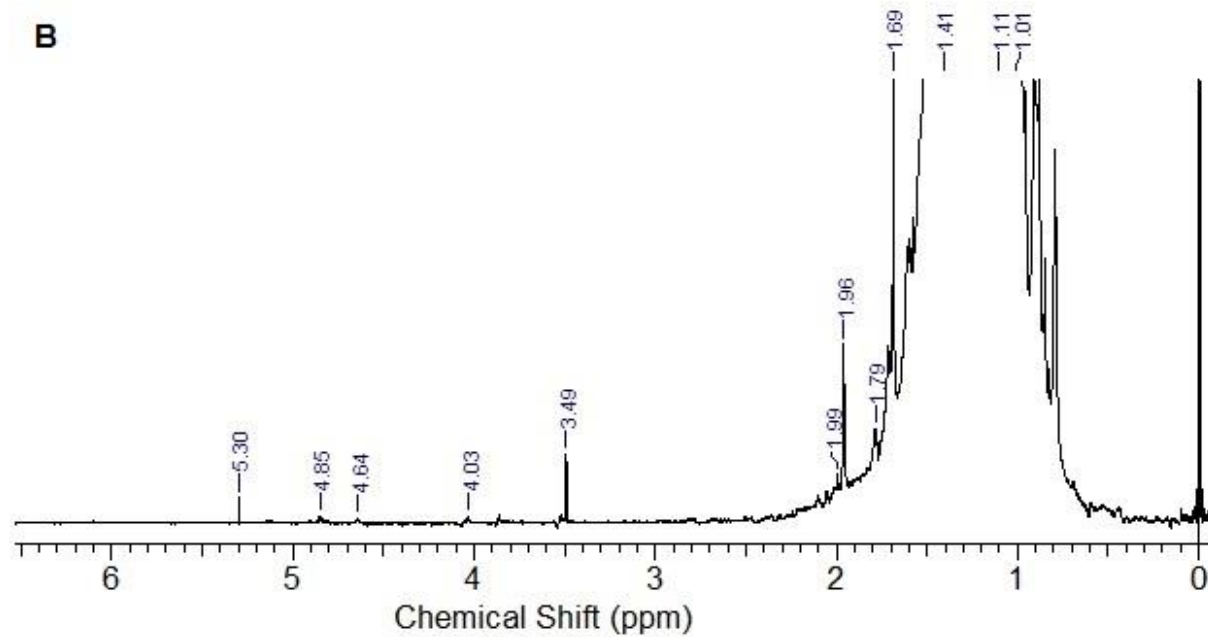
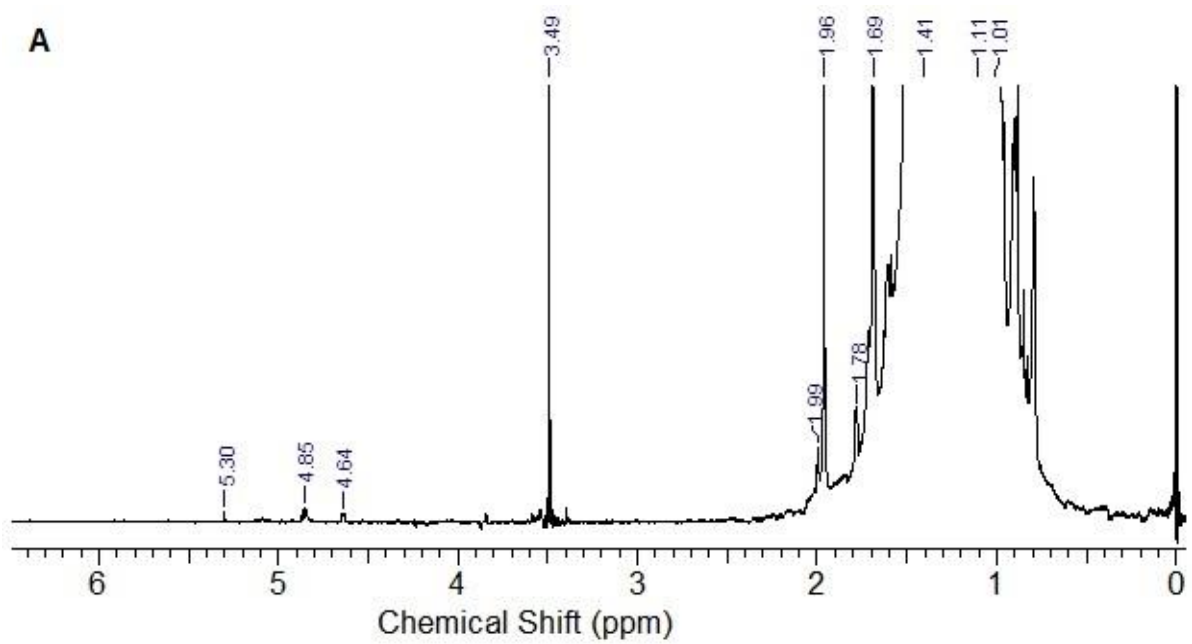


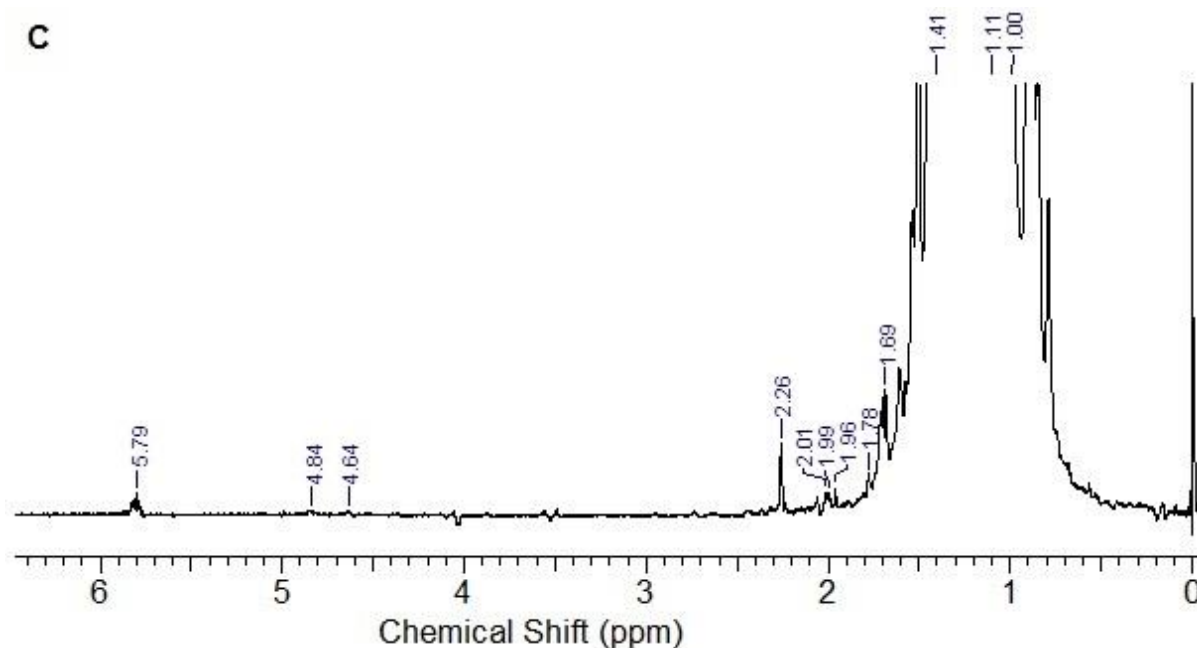
23. ábra: Poliizobutilén láncvégek; A: klórvégű PIB, B: exo-olefincsoporttal rendelkező PIB, C: endo-olefincsoporttal rendelkező PIB





24. ábra: A B1-es polimerizáció ^1H -NMR spektrumai; A: második monomer hozzáadása utáni 5. percben vett minta, B: második monomer hozzáadása utáni 120. percben vett minta, C: harmadik monomer hozzáadása utáni 35. percben vett minta





25. ábra: A B2-es polimerizáció ^1H -NMR spektrumai; A: második monomer hozzáadása utáni 5. percen vett minta, B: második monomer hozzáadása utáni 120. percen vett minta, C: harmadik monomer hozzáadása utáni 35. percen vett minta

5.3. A TiCl_4 koiniciátor, a 2,6-di-*tert*-butilpiridin és az N,N,N',N' -tetrametil-etilléndiamin adalékanyagok együttes hatása

Az izobutilén polimerizációját nukleofil és protoncsapda adalékanyag együttes jelenlétében is vizsgáltam. A reakcióközeg ebben az esetben diklórmetán:hexán 40:60 (V/V) oldószerkelet, az iniciátor 1-klór-3-metilbut-2-én, a koiniciátor TiCl_4 , a két adalékanyag DtBP és TMEDA. A C1-es kísérletben az oldószerhez az iniciátor és az adalékanyag után először a koiniciátort, majd az izobutilént, a C2-es polimerizáció során fordítva, először az izobutilént, majd a koiniciátort adtam a rendszerhez. A C1-es kísérletben a konverzió csak 31%-ot ér el 5 perc után, amely az A1-es reakcióhoz viszonyítva nagyobb, de a B1-es polimerizációhoz viszonyítva kisebb érték. A 120. percre itt is eléri a konverzió a 80% körüli értéket (15. táblázat).

A láncok fele összekapcsolódott, amely az előző kísérletekhez hasonlítva jelentős növekedést jelent. A jelenség a 26. ábrán is megfigyelhető, ahogy vállak alakulnak ki a kromatográfiás görbén. A 27. ábra pontjaira illesztett görbe jól láthatóan elhajlik, ez is a láncösszekapcsolódás jellemzője.

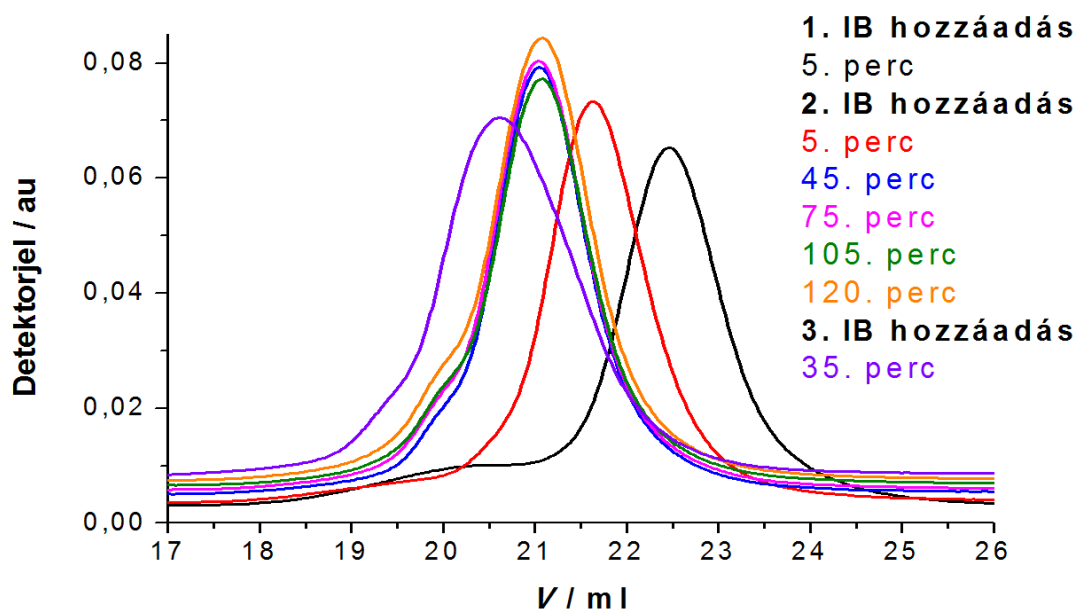
100%-os konverziót sikerült elérni a C2-es reakcióban az 5. perc után, és ez a második, majd 3. monomer hozzáadása után sem csökkent (16. táblázat). A GPC kromatogramról leolvasható, hogy a polimerizáció során élő láncvégek voltak jelen: újabb monomer egység hozzáadására a görbék eltolódtak a nagyobb molekulatömeget jelző irányba (28. ábra). Ábrázolva a számátlag molekulatömeg értékeket a konverzió függvényében látható, hogy a pontok közel egy egyenesre esnek, nincs elhajlás, ami azt jelenti, hogy a láncok száma a polimerizáció során nem változik (30. ábra).

A C1-es (31. ábra) és a C2-es (F5. ábra) polimerizációs folyamatokban (hasonlóan az előző mérésekhez) 3-3 minta került ^1H -NMR analízisre. Mindkét reakció esetén az A jelű spektrum az első monomer hozzáadása utáni 5. perces, a B jelű a második monomer hozzáadása utáni 120. perces, a C jelű a harmadik monomer és a hozzáadása utáni 35. perces mintavételt jelöli. A C-vel jelzett mintákhoz a harmadik monomer hozzáadása utáni 15. percben 2-metilfuránt adtam, hogy megvizsgáljam, van-e a rendszerben aktív láncvég. A C1-es kísérletben a spektrum alapján csak klórvégű PIB található (jellemző eltolódási értékek: 1,68-1,69 ppm, 1,96 ppm). Az iniciátor kettős kötése nem jelenik meg egyik spektrumon sem. A C spektrumon megfigyelhető a 2-metilfurán által adott két eltolódási érték 2,26 és 5,79 ppm értéknél.

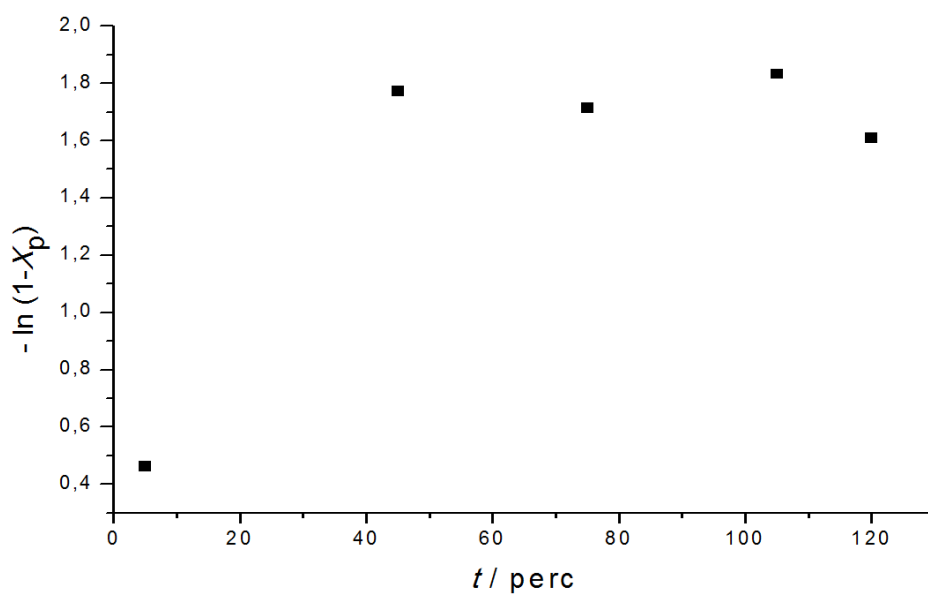
Klórvégű és láncvégi kettős kötéssel rendelkező PIB jelei is megtalálhatók a C2-es kísérlet spektrumain (32. ábra). A B jelű spektrumon feltűnik az iniciátor kettős kötésére jellemző eltolódás is. A C spektrumon megtalálhatók a 2-metilfurán metil-csoportján és furángyűrűjén lévő hidrogének eltolódás értékei.

15. táblázat: A C1-es, DCM:hexán 40/60 (V/V) oldószerkeletben, 1-klór-3-metilbut-2-én iniciátorral, TiCl₄ koiniciátorral, TMEDA és DtBP adalékanyaggal elvégzett polimerizáció során kapott poliizobutilén minták konverzió értéke, számátlag molekulatömege (M_n) és polidiszperzitása (M_w/M_n), az összekapcsolódott láncok aránya, feltüntetve a monomerek hozzáadását

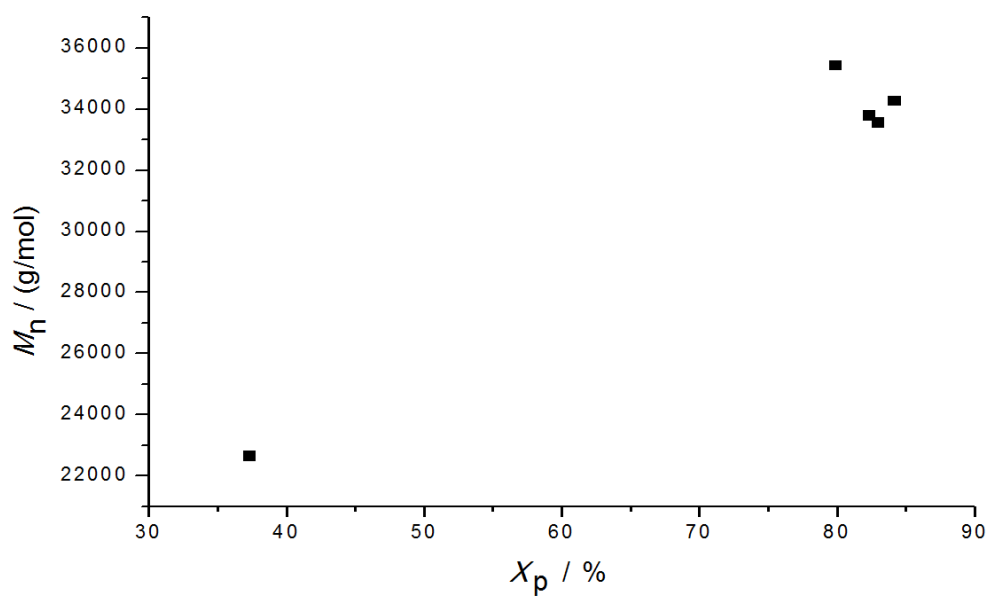
Mintavétel / perc	Monomer hozzáadása	Konverzió / %	M_n / (g/mol)	M_w/M_n	Összekapcs. láncok / %
5.	1. IB	31	15630	2,16	-
5.	2. IB	37	22650	1,67	0
45.		83	33550	1,54	65
75.		82	33790	1,56	66
105.		84	34260	1,55	68
120.		80	35430	1,50	72
35.	3. IB	68	39270	1,74	-



26. ábra: A C1-es polimerizáció során kapott poliizobutilén minták GPC kromatogramjai feltüntetve, hogy melyik monomer hozzáadása után, hányadik percben történt a mintavétel



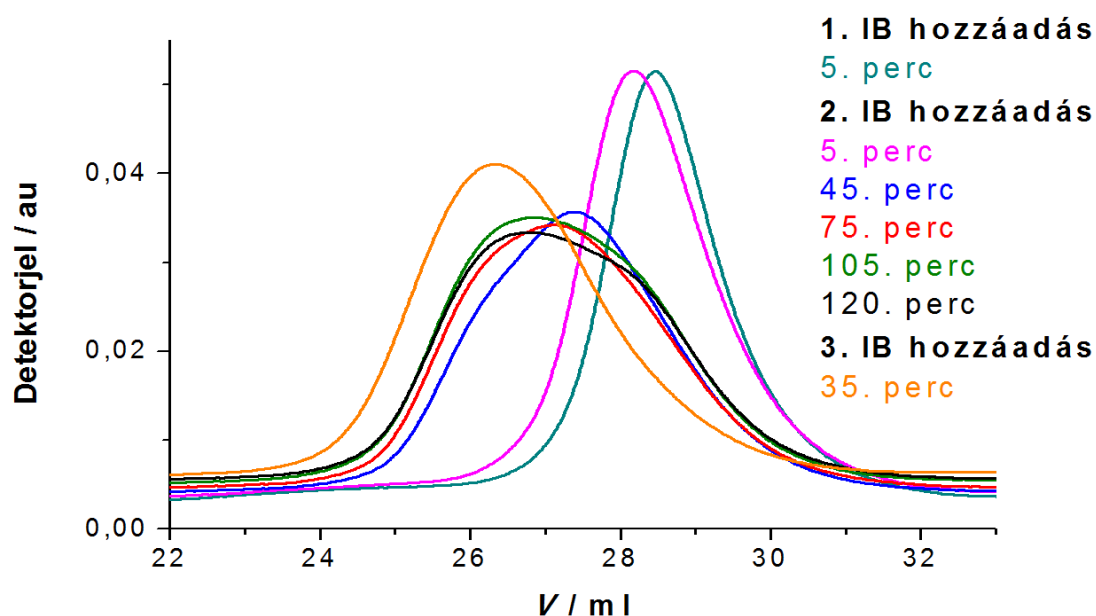
27. ábra: A C1-es polimerizáció második monomer hozzáadása során kivett minták – $\ln(1-X_p)$ értékei a mintavétel idejének függvényében



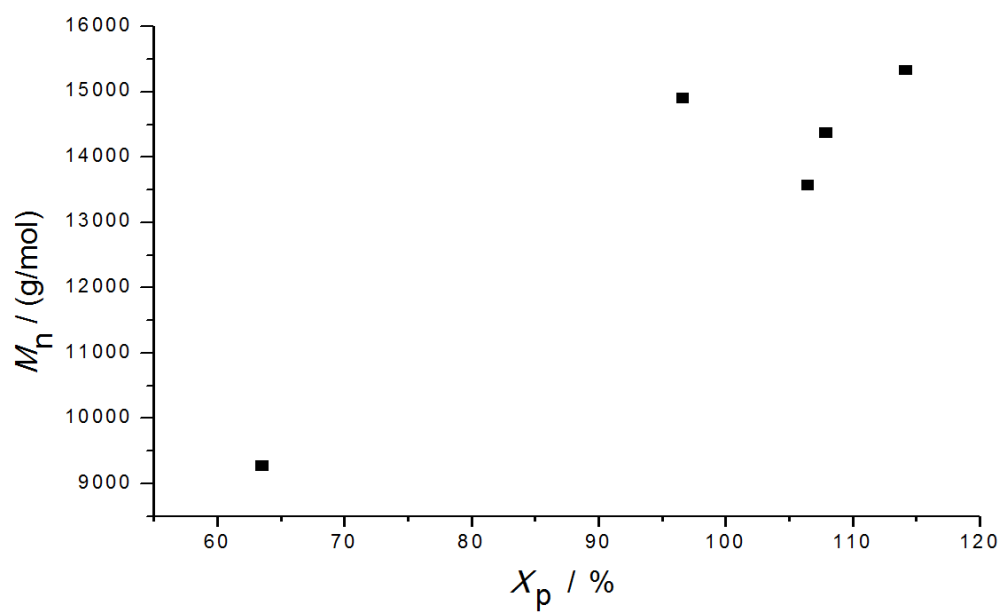
28. ábra: A C1-es polimerizáció első monomer hozzáadása során kivett minták molekulatömeg értékei a konverzió függvényében

16. táblázat: A C2-es, DCM:hexán 40/60 (V/V) oldószerkeletben, 1-klór-3-metilbut-2-én iniciátorral, TiCl_4 koiniciátorral, TMEDA és DtBP adalékanyaggal elvégzett polimerizáció során kapott poliizobutilén minták konverzió értéke, számátlag molekulatömege (M_n) és polidiszperzitása (M_w/M_n), az összekapcsolódott láncok aránya, feltüntetve a monomerek hozzáadását

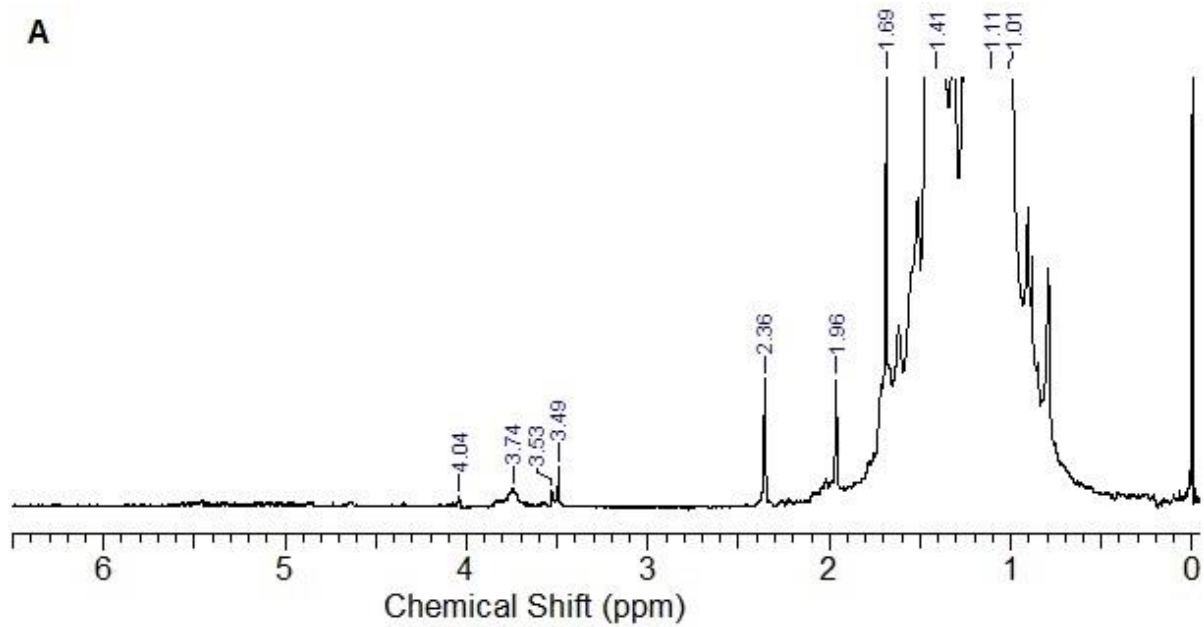
Mintavétel / perc	Monomer hozzáadása	Konverzió / %	M_n / (g/mol)	M_w/M_n	Összekapcs. láncok / %
5.	1. IB	123	8753	1,70	-
5.	2. IB	64	9269	1,66	0
45.		108	14370	1,67	71
75.		114	15330	1,66	79
105.		106	13570	1,92	63
120.		97	14900	1,75	76
35.	3. IB	115	21200	1,55	-

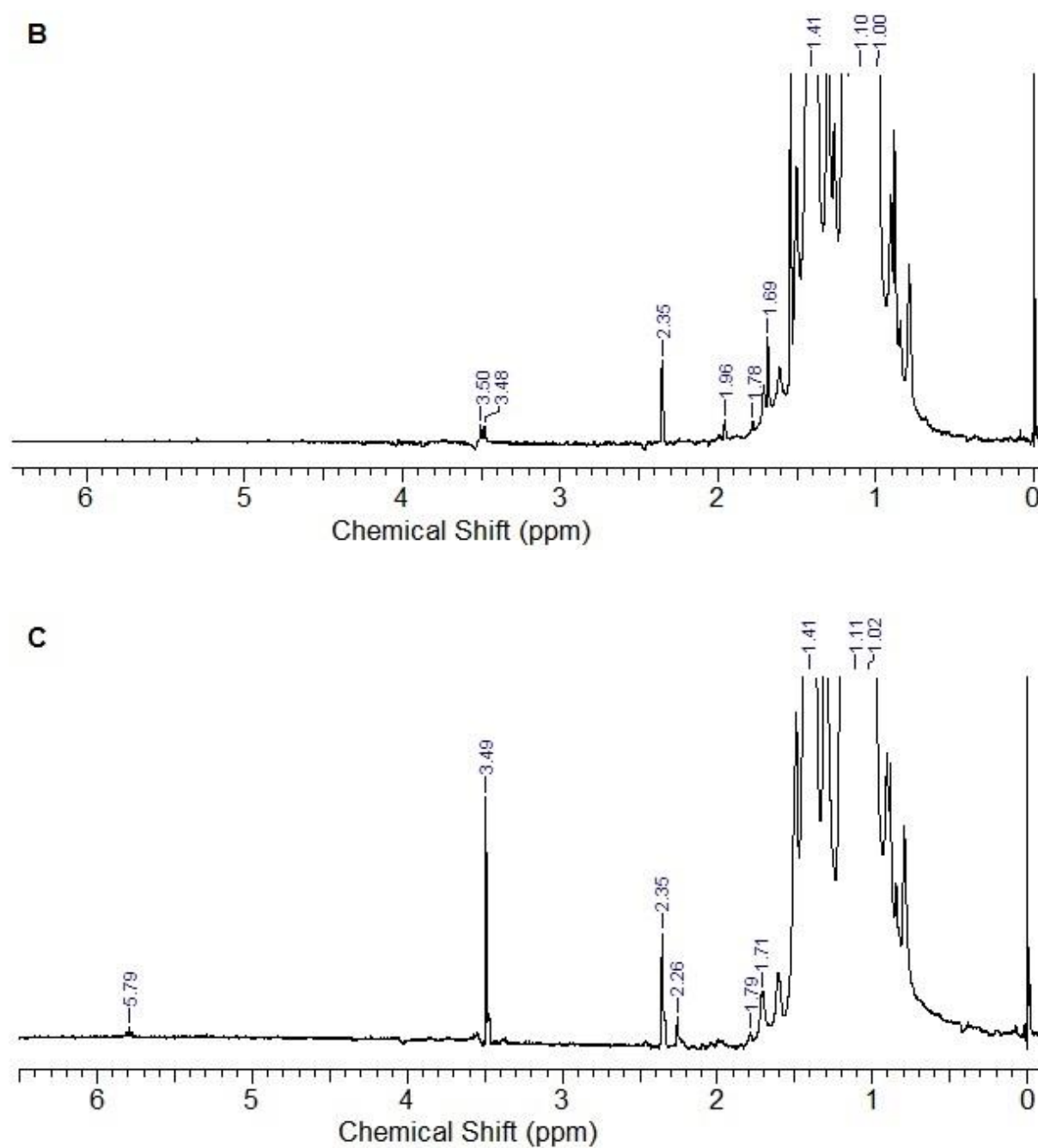


29. ábra: A C2-es polimerizáció során kapott poliizobutilén minták GPC kromatogramjai feltüntetve, hogy melyik monomer hozzáadása után, hányadik percben történt a mintavétel

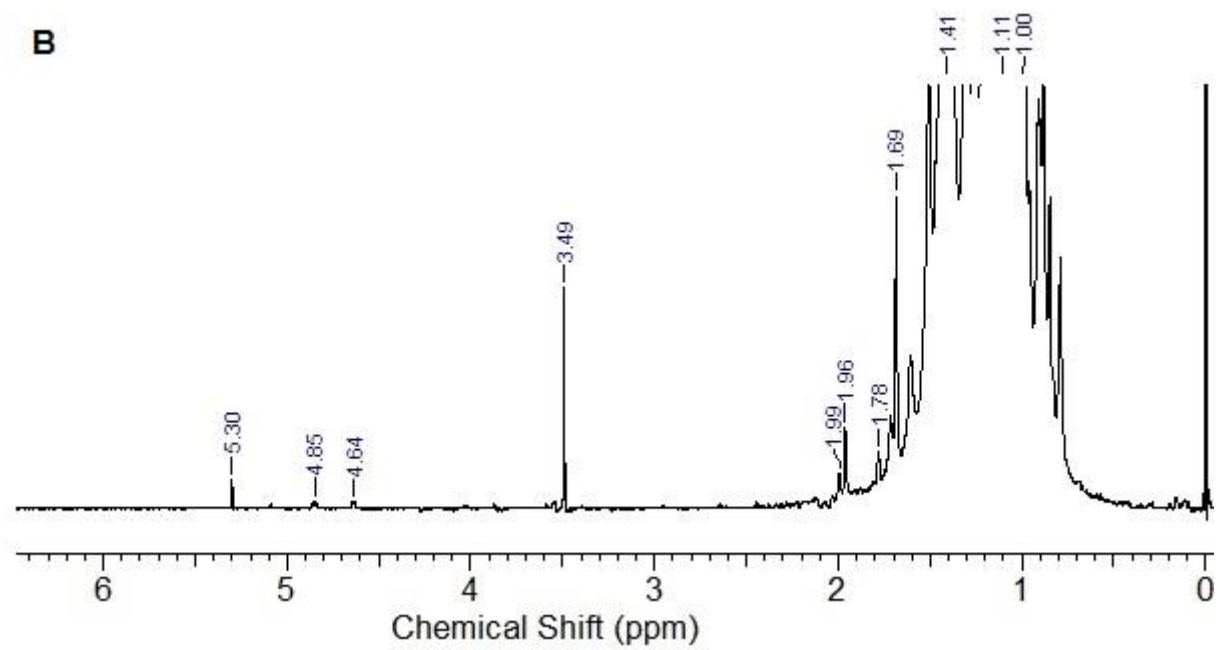
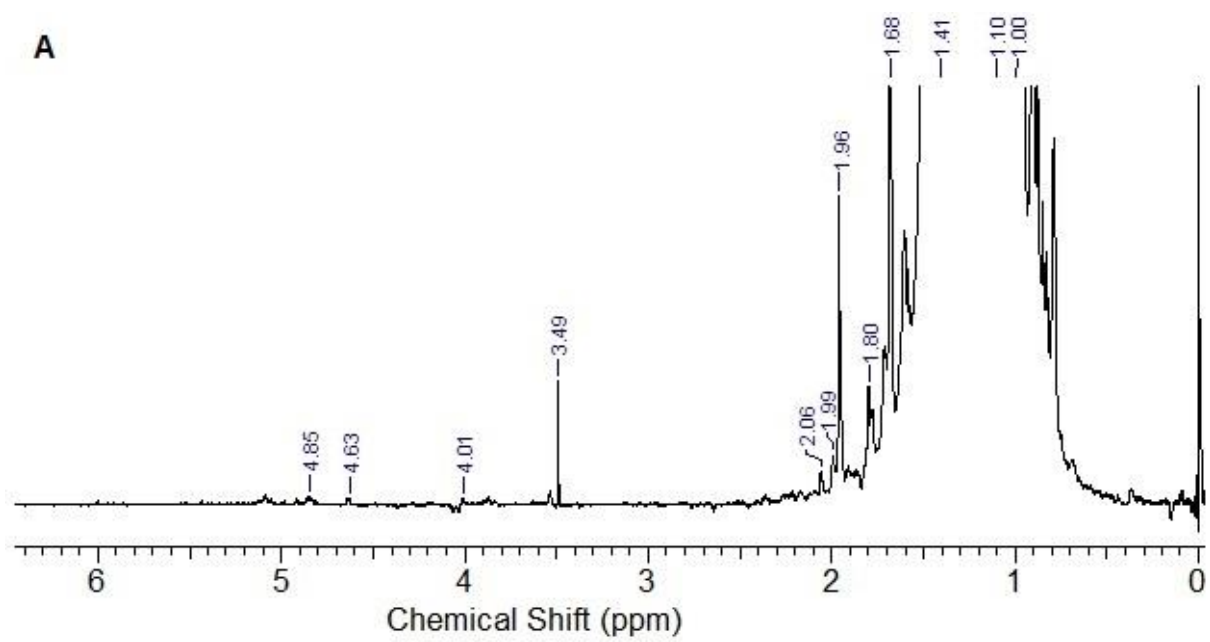


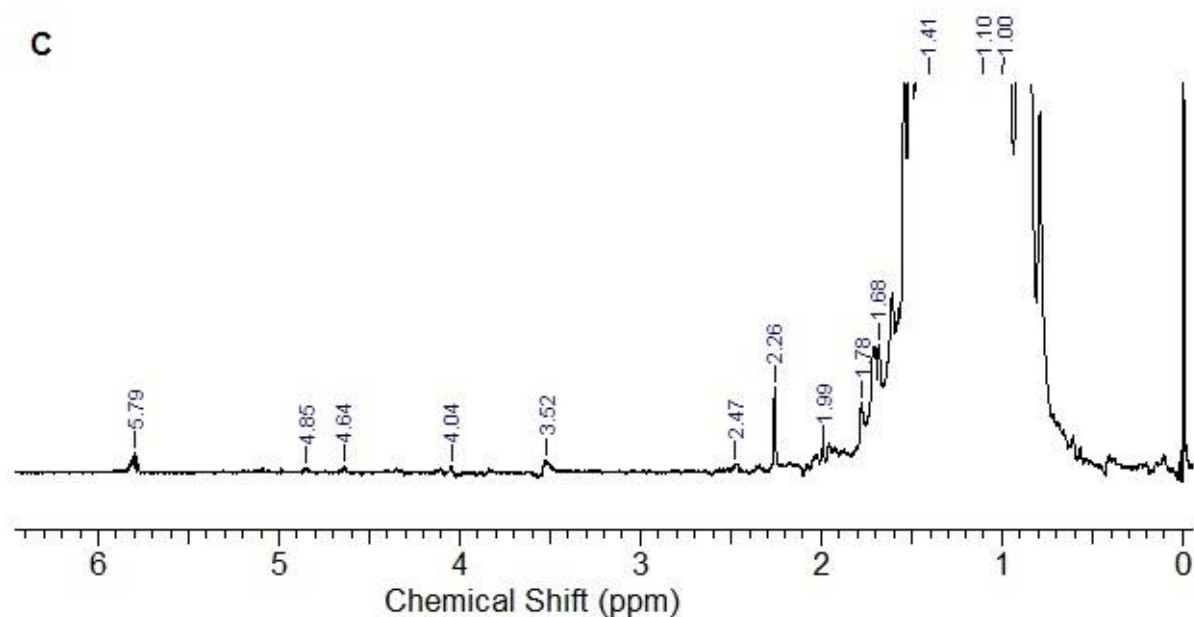
30. ábra: Az C2-es polimerizáció első monomer hozzáadása során kivett minták molekulatömeg értékei a konverzió függvényében





31. ábra: A C1-es polimerizáció ^1H -NMR spektrumai; A: második monomer hozzáadása utáni 5. percen vett minta, B: második monomer hozzáadása utáni 120. percen vett minta, C: harmadik monomer hozzáadása utáni 35. percen vett minta





32. ábra: A C2-es polimerizáció ^1H -NMR spektrumai; A: második monomer hozzáadása utáni 5. percen vett minta, B: második monomer hozzáadása utáni 120. percen vett minta, C: harmadik monomer hozzáadása utáni 35. percen vett minta

5.4. A TiCl_4 koiniciátor és az N,N,N',N'-tetrametil-etiléndiamin adalékanyag hatása benzotrifluorid oldószerben

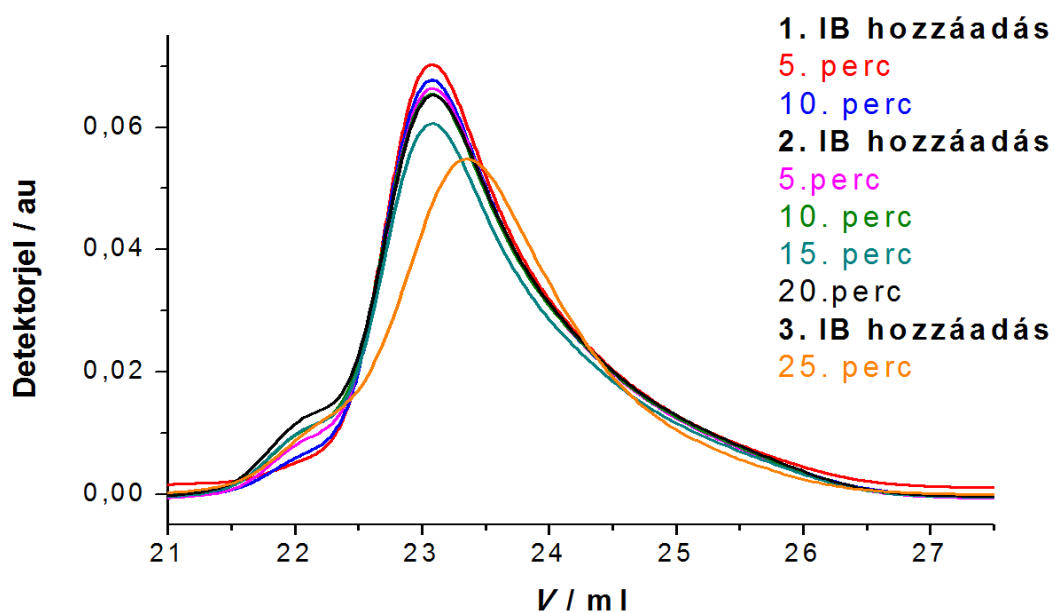
Egy környezetileg előnyösebb oldószer hatását figyeltem meg következő kísérletem során. Egy előzőleg már alkalmazott polimerizációs rendszerben (A jelzésű kísérlet). A BTF, mint oldószer alkalmas ionos polimerizációk elvégzésére. A BTF polaritása hasonló a diklórmétánéhoz, de nagyobb dipólusmomentummal rendelkezik [48,49]. A reakció során a reakcióközeg lilából lilás-bordós színűvé változott.

A polimerizáció során sikerül 80% körüli konverziót elérni, a minták közepes (1,4-1,5) polidiszperitással rendelkeznek (17. táblázat). A GPC eredmények nem adnak arra utaló jelet, hogy a folyamat élő polimerizáció, a második monomer hozzáadásával sem nő a molekulatömeg, és a mintához tartozó görbe sem tolódik el balra (33. ábra). Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a láncvégek elvesztik aktivitásukat, vagy a polimerizáció során újabb, kis molekulatömegű polimer láncok keletkeznek. A kinetikai ábrák az élő jelleg elvesztésére utalnak, ugyanis egyik esetben sem illeszthető egyenes a pontokra, és egyik esetben sem nőnek lineárisan, ahogy az a kváziélő karbokationos reakciók esetében várható (34-35. ábra).

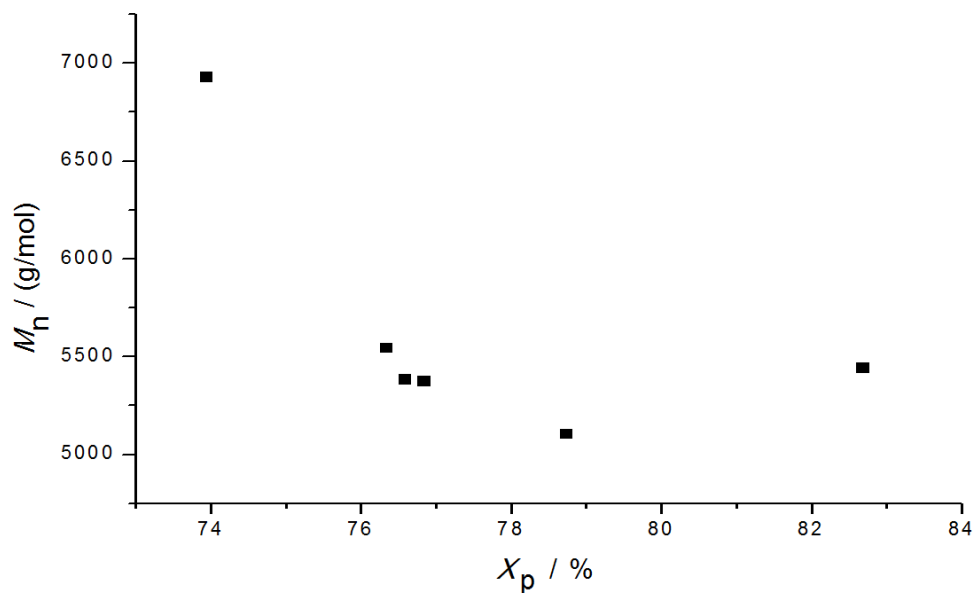
A 36. ábrán az első monomer hozzáadása utáni 5. (A) majd 30. percben (B), és a második monomer hozzáadása utáni 25. percben (C) vett minta $^1\text{H-NMR}$ spektruma látható. A klórvégű poliizobutilén molekulára jellemző eltolódások jól megfigyelhetők: 1,68-1,69 ppm eltolódásnál a láncot záró terciér szénatomhoz kapcsolódó metil-csoportok hidrogénjei, 1,96 ppm eltolódásnál az α -metilencsoport két hidrogénje ad jelet. A spektrumból arra is következtethetünk, hogy a polimerizáció során láncvégi kettős kötés alakult ki. 4,64 és 4,85 ppm eltolódásnál az exo-olefincsoport sp^2 -hibridállapotú szénatomhoz kapcsolódó két hidrogénje ad jelet, a láncvégi metil-csoport hidrogénjei 1,78 ppm-nél, míg az α -szénatom hidrogénjei 1,99-2,00 ppm-nél jelennek meg. 5,15 ppm eltolódás jellemzően az endo-olefincsoport mellett elhelyezkedő, láncvégi metil-csoportokhoz tartozó hidrogének jelei [50].

17. táblázat: A D jelű, BTF oldószerkelegben, 1-klór-3-metilbut-2-én iniciátorral, TiCl_4 koiniciátorral és TMEDA adalékanyaggal elvégzett polimerizáció során kapott poliizobutilén minták konverzió értéke, számátlag molekulatömege (M_n) és polidiszperzitása (M_w/M_n) feltüntetve a monomerek hozzáadását

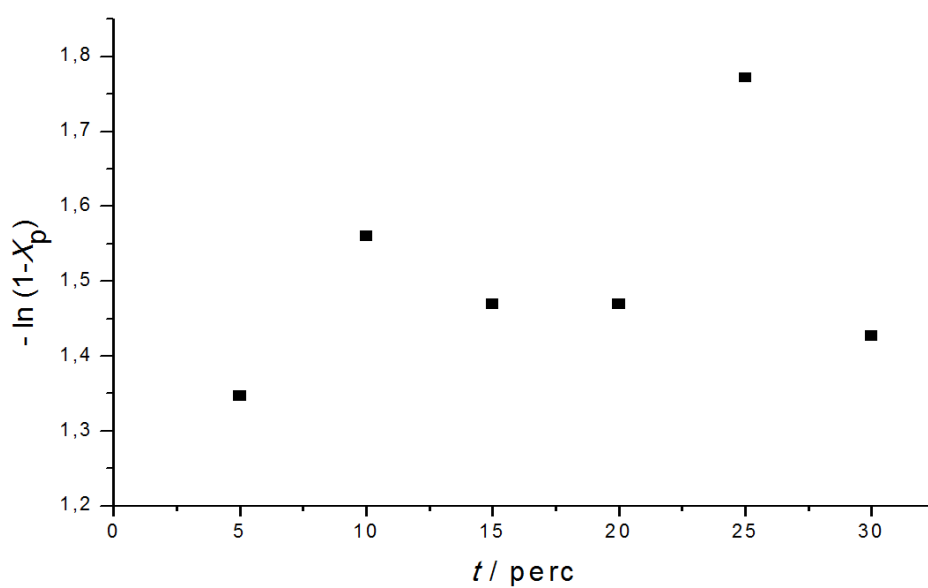
Mintavétel / perc	Monomer hozzáadása	Konverzió / %	M_n / (g/mol)	M_w/M_n
5.	1. IB	74	6900	1,43
10.		79	5100	1,51
15.		77	5400	1,51
20.		77	5400	1,56
25.		83	5400	1,54
30.		76	5500	1,53
25.	2. IB	79	5700	1,48



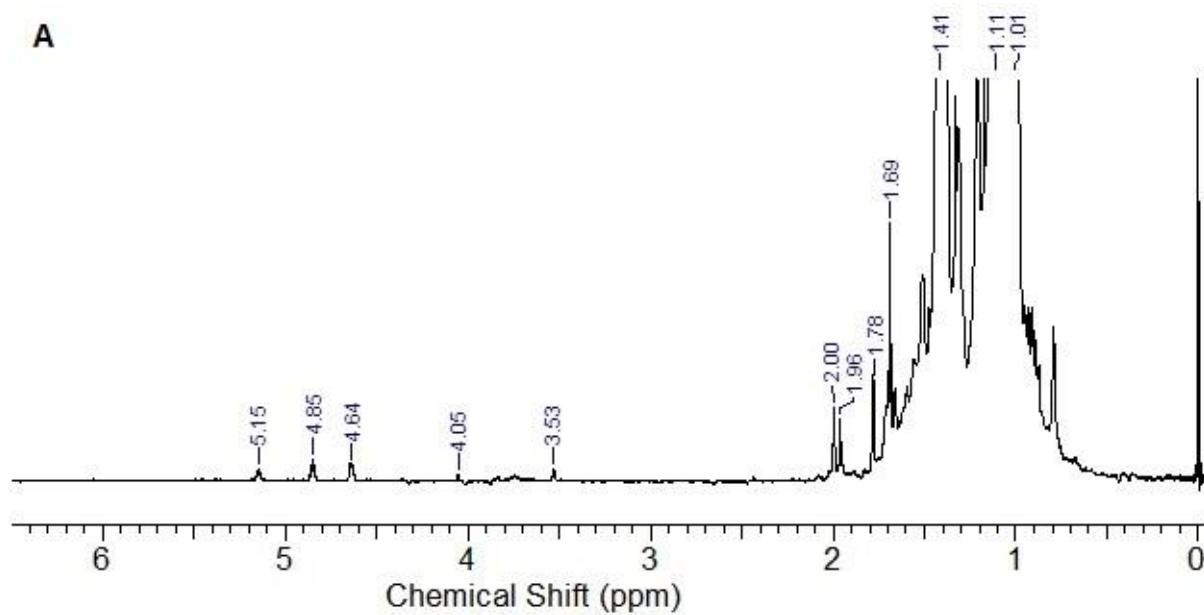
33. ábra: A D jelű polimerizáció során kapott poliizobutilén minták GPC kromatogramjai feltüntetve, hogy melyik monomer hozzáadása után, hányadik percben történt a mintavétel

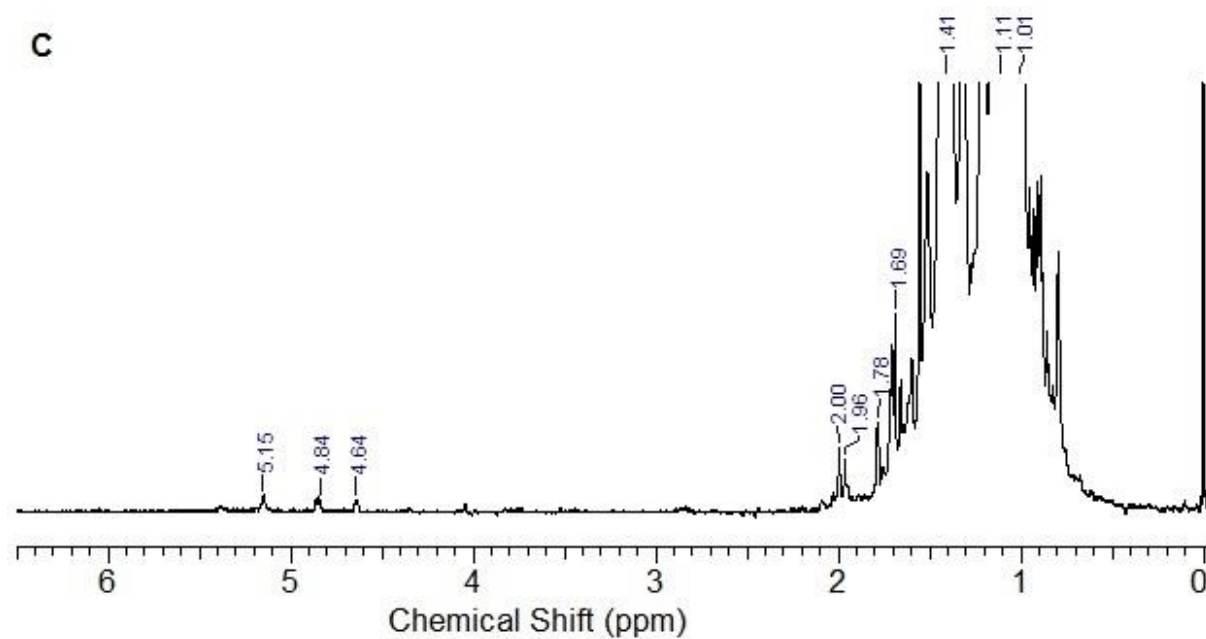
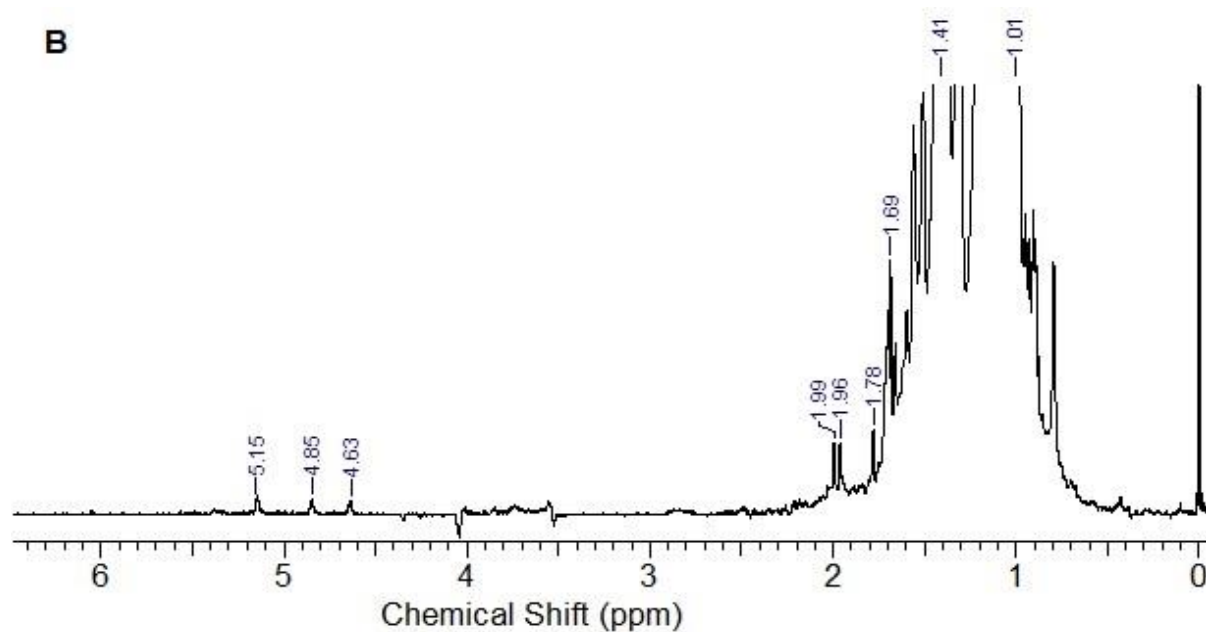


34. ábra: A D jelű polimerizáció első monomer hozzáadása során kivett minták molekulatömeg értékei a konverzió függvényében



35. ábra: A D jelű polymerizáció második monomer hozzáadása során kivett minták $-\ln(1-X_p)$ értékei a mintavétel idejének függvényében





36. ábra: A D jelű polimerizáció ^1H -NMR spektrumai; A: első monomer hozzáadása utáni 5. percben vett minta, B: első monomer hozzáadása utáni 30. percben vett minta, C: második monomer hozzáadása utáni 25. percben vett minta

5.5. A BCl_3 koiniciátor és az N,N-dimetil-acetamid adalékanyag hatása

Munkám során vizsgálatnak vetettem alá a BCl_3 -ot, mint koiniciátort 1-klór-3-metilbut-2-én iniciátor és N,N-dimetil-acetamid (DMA) nukleofil adalékanyag mellett, diklórmétán közegben. A kísérlet során sem sikerült számottevő polimert előállítanom. Az E1-es polimerizáció minimális konverzióval ment végbe (18. táblázat). A problémát okozhatja a nemkívánatos mellékreakciók lejátszódása, vagy a reakciósebesség alacsony értéke. A GPC eredmények azonban kimutatták, hogy ebben a rendszerben is vannak élő láncvégek, mivel további monomer hatására eltolódott a görbe a nagyobb molekulatömeget jelző irányba (37. ábra).

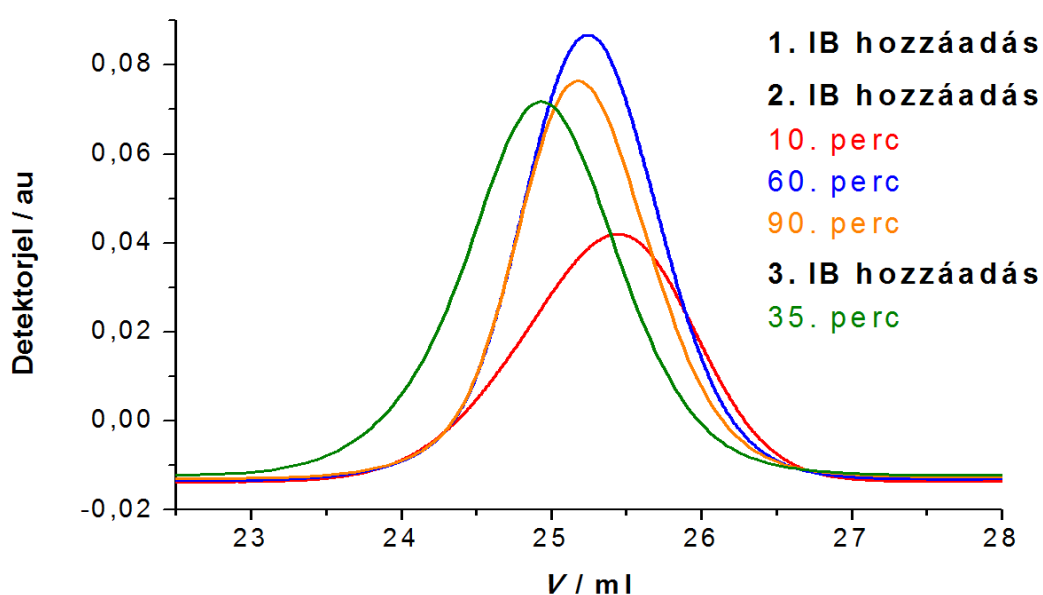
Annak érdekében, hogy megvizsgáljuk, a BCl_3 megfelelően működik-e (van-e aktív vegyület, vagy az állás során esetleg inaktív oxid-vegyületek képződtek) referenciakísérletet végeztem el. Az E2-es számú kísérletben csak Lewis-savat alkalmaztam, míg az E3-as jelű reakció esetén 1-terc-butil-3,5-dikumilklorid (tBuDCC) és Lewis-savat használtam fel. A reakcióidőt 20 percre választottam meg. A 19. táblázatban látható, hogy ennyi idő is elég volt ahhoz, hogy az E2-es reakció esetén 60, míg az E3-as polimerizáció során 64 százalékos konverziót érjek el. Az eredményekből arra lehet következtetni, hogy az általam használt BCl_3 megfelelő minőségű volt.

18. táblázat: Az E1-es, DCM oldószerkeletben, 1-klór-3-metilbut-2-én iniciátorral, BCl_3 koiniciátorral és DMA adalékanyaggal elvégzett polimerizáció során kapott poliizobutilén minták konverzió értéke, számátlag molekulatömege (M_n) és polidiszperzitása (M_w/M_n) feltüntetve a monomerek hozzáadását

Mintavétel / perc	Monomer hozzáadása	Konverzió / %	M_n / (g/mol)	M_w/M_n
5.	1. IB	-	-	-
30.		-	-	-
10.	2. IB	3	1800	1,17
30.		6	-	-
60.		6	1800	1,18
90.		5	1900	1,16
35.	3. IB	5	2200	1,22

19. táblázat: Az E2-es, DCM oldószerben, BCl₃ Lewis-savval, és az E3-as, DCM oldószerben, BCl₃ Lewis-savval és *t*BuDCC iniciátorral elvégzett referenciakísérletek során kapott poliizobutilén minták konverzió értéke, számátlag molekulatömege (M_n) és polidiszperzitása (M_w/M_n)

	Konverzió / %	M_n / (g/mol)	M_w/M_n
E2	60	3200	1,03
E3	62	7000	2,61



37. ábra: Az E2-es polimerizáció során kapott poliizobutilén minták GPC kromatogramjai feltüntetve, hogy melyik monomer hozzáadása után, hányadik percben történt a mintavétel

6. Összefoglalás

Munkám során olyan poliizobutilén előállítását tűztem ki célul, amelyhez 1-klór-3-metilbut-2-én iniciátort alkalmaztam. Ez a vegyület nem csak egy újfajta iniciátorként szolgál az izobutilén karbokationos polimerizációjában, de segítségével kettős kötés is kialakítható, mint funkciós csoport a polimer fejcsoportjában.

A polimerizációs során különböző körülmények között vizsgáltam az iniciátor hatékonyságát és hatását. TiCl_4 koiniciátor és TMEDA nukleofil adalékanyag alkalmazása mellett láncvégi klóratommal és kettős kötéssel rendelkező poliizobutilén molekula keletkezett. A tervezett molekulatömeget jóval meghaladta a GPC által jelzett molekulatömeg, ami a viszonylag kis iniciátorhatékonyságból ered. DtBP protoncsapda, mint adalékanyag segítségével nem csak láncvégi kettős kötések alakultak ki, de az ^1H -NMR spektrumon jól láthatóan az iniciátor kettős kötése is megjelent. Magas konverziót sikerült elérnem, ha a polimerizációt nem az izobutilénnel, hanem a Lewis-savval indítottam el. A két adalékanyag (TMEDA és DtBP) együttes hatását is vizsgáltam. A láncösszekapcsolódás aránya meghaladja az 50%-ot, a reakció során mind klórvégű, mind kettős kötéssel rendelkező láncok is keletkeztek. Egy másik Lewis-savat, a BCl_3 -ot is tanulmányoztam munkám során. Az 1-klór-3-metilbut-2-én iniciátor alkalmazása mellett nem sikerült jelentős konverzióval polimert előállítanom, habár a referenciakísérletek megerősítették, hogy a BCl_3 hatékonyan működik. A GPC kromatogramok egyértelműen bizonyították, hogy mindegyik rendszerben jelen vannak élő láncok, hiszen szekvenciális izobutilén hozzáadására a görbék eltolódtak a nagyobb molekulatömeget jelző irányba. A kinetikai ábrák azonban arról tájékoztatnak, hogy a polimerizáció nem élő folyamat, a kapott eredmények láncátadásra és lánczáródásra utalnak. Környezetileg előnyösebb oldószerben is megvizsgáltam az iniciátor polimerizációra való hatását. A tapasztalatok alapján a BTF alkalmas oldószer, a polimerizáció viszonylag nagy konverzióval megy végbe, a láncvégeken klórvégek mellett kettős kötések is kialakultak.

Munkám során az 1-klór-3-metilbut-2-én iniciátort két szempontból is vizsgáltam: mint egy lehetséges, új iniciátort az izobutilén karbokationos polimerizációjában, és mint egy olyan vegyületet, amely alkalmas a polimer láncok fejcsoportjában kettős kötés kialakítására. A körülmények és adalékanyagok széleskörű változtatásával megállapítottam, hogy az 1-klór-3-metilbut-2-én egy potenciálisan alkalmas iniciátor, és DtBP adalékanyag mellett fejcsoportbeli kettős kötés kialakítására is alkalmas vegyület. A fejcsoportbeli és a láncvégi kettős kötések lehetőséget kínálnak a poliizobutilén további funkcionálisására, így megnövelve e polimer gyakorlatban történő alkalmazhatóságát.

7. Irodalomjegyzék

- [1] Központi Statisztikai Hivatal, *Az ipari termelés értéke alágak szerint*
- [2] Náray-Szabó, Gábor, Kémia, Akadémiai Kiadó Zrt., Budapest, **2013**, 503.
- [3] Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656.
- [4] Szwarc, M. *Nature* **1956**, 178, 1168.
- [5] Iván, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 2621.
- [6] Faust, R.; Iván, B.; Kennedy, J. P. *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1990**, A27, 649.
- [7] Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Chen, C. C.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.* **1988**, 20, 413.
- [8] Groh, P. W.; Szesztay, M.; Iván, B.; de Jong, D.; Graafland, T. *Polym. Prepr.* **2000**, 41 (2), 1379.
- [9] Faust, R.; Iván, B.; Kennedy, J. P. *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1991**, A28, 1.
- [10] Zsuga, M.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.* **1989**, 21, 5.
- [11] Pernecker, T.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.* **1991**, 26, 305.
- [12] Győr, M.; Wang, H. C.; Faust, R. *J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem.* **1992**, A29, 639.
- [13] Storey, R. F.; Curry, C. L.; Hendry, L. V. *Macromolecules* **2001**, 34, 5416.
- [14] Iván, B. *Macromol. Symp.* **1998**, 132, 65.
- [15] Kennedy, J. P.; Iván, B. *Designed polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*, Hanser Publishers, Munich, New York, **1991**
- [16] Kennedy, J. P. in „*Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers*” Part I, Kennedy, J. P.; Törnquist, E. G. M. Eds. Wiley Interscience, New York, **1968**, pp. 291-329.
- [17] Kennedy, J. P.; Marechal, E. „*Carbocationic Polymerization*”, Wiley-Interscience, New York, **1982**
- [18] Kennedy, J. P.; Baldwin, F. P. *U.S. Patent 3560458*, **1971**
- [19] Kennedy, J. P. *U.S. Patent 3585252*, **1971**

- [20] Biswas, M.; Kennedy, J. P. *Preprints, 7th Int. Symp. on Cationic Polym. and Related Processes*, Jena, **1985**
- [21] Iván, B.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1990**, 28, 89
- [22] Kennedy, J. P. *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **1969**, A3, 861.
- [23] Faust, R.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1987**, 25, 1847.
- [24] Palmer, J. F., *U.S. Patent 3912764*, **1975**
- [25] Harrison, J. J.; William, R. R. *U.S. Patent 6156850*, **2000**
- [26] Dimitrov P.; Emert J.; Hua J.; Keki S.; Faust R. *J. Macromolecules* **2011**, 44, 1831.
- [27] Vasilenko I. V.; Frolov . N.; Kostjuk S. V. *J. Macromolecules* **2010**, 43, 5503.
- [28] Vasilenko I. V.; Shiman D. I.; Kostjuk S. V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2012**, 50, 750.
- [29] Shiman D. I.; Vasilenko I. V.; Kostjuk S. V. *Polymer* **2013**, 54, 2235.
- [30] Kumar R.; Zheng B.; Huang K-W.; Emert J.; Faust R. *J. Macromolecules* **2014**, 47, 1959.
- [31] Bartelson K. J.; De P.; Kumar R.; Emert J.; Faust, R. *J. Polymer* **2013**, 54, 4858.
- [32] Liu Q.; Wu Y.; Yan P.; Zhang Y.; Xu R. *J. Macromolecules* **2011**, 44, 1866.
- [33] Guo A-R.; Yang X-J.; Yan P-F.; Wu Y-X. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2013**, 51, 4200.
- [34] Yan P-F.; Guo A-R.; Liu Q.; Wu Y-X. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2012**, 50, 3383.
- [35] Iván, B.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1990**, 28, 89
- [36] Iván, B.; Kennedy, J. P. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1988**, 58, 866.
- [37] Nielsen, L. V.; Nielsen, R. R.; Gao, B.; Kops, J.; Iván, Béla, *Polymer*, **1997**, 38, 2529.
- [38] Ummadisetty S.; Morgan D. L.; Stokes C. D.; Storey R. F. *J. Macromolecules* **2011**, 44, 7901.

- [39] Morgan D. L.; Stokes C. D.; Meierhoefer M. A.; Storey R. F. *J. Macromolecules* **2009**, 42, 2344.
- [40] De P.; Faust R. *Polym. Prepr.*, **2005**, 46 (2), 847.
- [41] De P.; Faust R. *J. Macromolecules* **2006**, 39, 7527.
- [42] Ojha U.; Rajkhowa R.; Agnihotra S. R.; Faust R. *J. Macromolecules* **2008**, 41, 3832.
- [43] Mandal, B. M.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed.* **1978**, 16, 833.
- [44] Mandal, B. M.; Kennedy, J. P.; Kiesel, R. *J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed.* **1978**, 16, 821.
- [45] Kennedy, J. P.; Huang, S. Y.; Smith, R. A. *Polym. Bull.* **1979**, 1, 371.
- [46] Kennedy, J. P.; Huang, S. Y.; Smith, R. A. *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1980**, A14 (7), 1085.
- [47] Pálfi, V. *Karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilén szintézise és reakciói*, PhD disszertáció, Budapest, **2010**
- [48] Iván, B.; Verebélyi, K. *Polymer* **2012**, 53, 3426.
- [49] Groh, P. W. *The Effect of Reaction Conditions on Quasiliving Carbocationic Polymerization of Isobutylene*, PhD Thesis, Budapest, **2005**
- [50] Held, D.; Iván, B.; Müller, A.H. E.; de Jong, F.; Graafland, T. *ACS Symp. Ser.* **1997**, 665,