

# **FUNKCIÓS POLISZTIROL ÉS POLIIZOBUTILÉN ELŐÁLLÍTÁSA KVÁZIÉLŐ POLIMERIZÁCIÓVAL ÉS AZT KÖVETŐ VÉGCSOPORT MÓDOSÍTÁSSAL**

Szakdolgozat  
Vegyész Mesterszak

**PÁSZTÓI BALÁZS**

Kasza György, tudományos munkatárs  
MTA TTK AKI Polimer Kémiai Kutatócsoport  
Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár,  
ELTE TTK Kémia Intézet Szerves Kémiai Tanszék  
MTA TTK AKI Polimer Kémiai Kutatócsoport



Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest  
Természettudományi Kar  
Kémiai Intézet  
A védés helye: Szerves Kémiai Tanszék  
2014

## Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom Kasza György tudományos munkatársnak a kutatásaim során nyújtott számos tanácsért és folyamatos támogatásért, és hogy munkámat mindvégig figyelemmel kísérte, illetve az NMR spektrumok felvételében való segítségért.

Köszönetemet szeretném kifejezni Dr. Iván Béla egyetemi magántanárnak, az MTA levelező tagjának, hogy biztosította számomra a lehetőséget, hogy munkámat az MTA TTK AKI Polimer Kémiai Kutatócsoportjában végezhettem el.

Köszönöm Pásztor Szabolcs tudományos segédmunkatársnak, hogy biztosította számomra a karbokationos polimerizáció során alkalmazott iniciátort.

Köszönöm Dr. Szarka Györgyi tudományos munkatárs és Ignáth Tamás technikus munkáját a GPC mérések elvégzésében, továbbá Dr. Jalsovszky István egyetemi docens és Dobó Attila technikus munkáját az NMR mérések felvételében. Köszönöm Dr. Tarczay György egyetemi docensnek az IR mérések felvételéhez való hozzájárulását.

Köszönetet szeretnék mondani az MTA TTK AKI Polimer Kémiai Kutatócsoport összes dolgozójának a segítségükért.

Végezetül szeretném megköszönni családomnak és páromnak, hogy minden téren támogatták és érdeklődéssel követték tanulmányaimat.

# Tartalomjegyzék

|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| Rövidítésjegyzék.....                                                          | 1  |
| 1. Bevezetés .....                                                             | 2  |
| 2. Irodalmi áttekintés.....                                                    | 4  |
| 2.1. Funkciós polimerek .....                                                  | 4  |
| 2.2. Élő polimerizáció .....                                                   | 6  |
| 2.2.1. Ideális élő polimerizáció.....                                          | 6  |
| 2.2.2. Kváziélő polimerizáció.....                                             | 7  |
| 2.2.3. Kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció .....                        | 8  |
| 2.2.4. Kváziélő karbokationos polimerizáció .....                              | 14 |
| 2.3. Posztmodifikációs lehetőségek.....                                        | 15 |
| 2.3.1. Allilálás karbokationos körülmények között .....                        | 16 |
| 2.3.2. Tiol-én click-reakció .....                                             | 17 |
| 3. Célkitűzések .....                                                          | 18 |
| 4. Kísérleti rész.....                                                         | 19 |
| 4.1. Felhasznált vegyszerek és oldószerek .....                                | 19 |
| 4.1.1. Felhasznált vegyszerek és oldószerek tisztítása .....                   | 19 |
| 4.2. Funkciós PS előállítása és végcsoport módosítása .....                    | 21 |
| 4.2.1. Bróm-telekelikus PS előállítása .....                                   | 21 |
| 4.2.2. Allil-telekelikus PS előállítása .....                                  | 22 |
| 4.2.3. Hidroxil-telekelikus PS előállítása.....                                | 23 |
| 4.2.4. Allil-telekelikus PS „one-pot” típusú előállítása .....                 | 24 |
| 4.2.5. Allil-monofunkcionalizált PS „one-pot” típusú előállítása .....         | 25 |
| 4.2.6. Hidroxil-telekelikus PS „one-pot” típusú előállítása .....              | 26 |
| 4.3. Telekelikus PIB előállítása és végcsoport módosítása .....                | 28 |
| 4.3.1. Allil-telekelikus PIB előállítása .....                                 | 28 |
| 4.3.2. Hidroxil-telekelikus PIB előállítása .....                              | 29 |
| 4.4. Polimerek analízise .....                                                 | 30 |
| 4.4.1. Gélpermeációs kromatográfia (GPC).....                                  | 30 |
| 4.4.2. Proton mágneses magrezonancia ( $^1\text{H}$ -NMR) spektroszkópia ..... | 31 |
| 4.4.3. Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektroszkópia .....          | 32 |
| 5. Eredmények és értékelésük .....                                             | 33 |
| 5.1. Funkciós PS előállítása.....                                              | 33 |
| 5.2. Funkciós PIB előállítása.....                                             | 42 |
| 6. Összefoglalás .....                                                         | 45 |
| 7. Summary .....                                                               | 47 |
| 8. Irodalomjegyzék .....                                                       | 49 |

# Rövidítésjegyzék

<sup>1</sup>H-NMR: proton mágneses magrezonancia – Proton Nuclear Magnetic Resonance

ABS: akrilnitril-butadién-sztirol

AIBN: azo-bisz(izobutiro-nitril)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: alumínium-oxid

All-PIB-All: allil-telekelikus poliizobutilén

All-PS: allil-monofunkcionalizált polisztirol

All-PS-All: allil-telekelikus polisztirol

ATMS: allil-trimetil-szilán

ATR: gyengített totálreflexió – Attenuated Total Reflection

ATRP: atomátadásos gyökös polimerizáció – Atom Transfer Radical Polymerization

BPO: benzoil-peroxid

Br-PS: bróm-monofunkcionalizált polisztirol

Br-PS-Br: bróm-telekelikus polisztirol

BTF: benzotrifluorid ( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-toluol)

CaH<sub>2</sub>: kalcium-hidrid

cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: tömény kénsav

CuBr: réz(I)-bromid

CuCl: réz(I)-klorid

DBT:  $\alpha,\alpha$ -dibróm-toluol (benzál-bromid)

DCM: diklór-metán (metilén-klorid)

DMPA: 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenon

FTIR: Fourier-transzformációs infravörös – Fourier Transform Infrared

GPC: gélpermeációs kromatográfia – Gel Permeation Chromatography

HO-PIB-OH: hidroxil-telekelikus poliizobutilén

HO-PS-OH: hidroxil-telekelikus polisztirol

IR: infravörös – Infrared

LiAlH<sub>4</sub>: lítium-alumínium-hidrid

PhEtBr: 1-fenil-etil-bromid ((1-brómetil)-benzol)

PIB: poliizobutilén

PMDETA: *N,N,N',N'',N''*-pentametil-dietilén-triamin

PS: polisztirol

QLCCP: kváziélő karbokationos polimerizáció – Quasiliving Carbocationic Polymerization

SnCl<sub>4</sub>: ón(IV)-klorid

tBuDiCumCl: 5-terc-butyl-1,3-dikumul-klorid

THF: tetrahidrofurán

TiCl<sub>4</sub>: titán(IV)-klorid

TMEDA: *N,N,N',N'*-tetrametil-etilén-diamin

UV: ultraibolya – Ultraviolet

# 1. Bevezetés

Polimereknek nevezzük az olyan nagy relatív molekulatömegű vegyületeket, melyek sok kismolekula – a monomerek – ismétlődő, kovalens kötéssel történő összekapcsolódásával jönnek létre. A folyamatot polimerizációnak definiáljuk [1]. A polimer kémia születése az 1920-as évekre tehető, mikor Hermann Staudinger közölte meglepő és újszerű elméletét, melyet kísérleti eredményeivel is igazolt [2,3]. A német kémikus felfedezését kezdetben sokan támadták, az 1930-as évektől azonban egyre inkább elfogadottá vált a makromolekulák kémiája, melynek következtében a tudományos érdeklődés rohamos növekedésnek indult a témában. Közben több természetes vegyületről is igazolták, hogy ismétlődő egységekből épülnek fel (keményítő, cellulóz, nukleinsavak, fehérjék), egyre több kutatás irányult mesterséges polimerek előállítása felé. A XX. század egyik legjelentősebb ipari fejlesztéseként jelentek meg a polimereken alapuló műanyagok, melyek szerkezeti és funkcionális anyagokként rendkívül széles körben elterjedtek. A műanyagok olyan előnyös tulajdonságokkal rendelkeznek a fa- és fémipar termékeivel szemben, mint az olcsó és kevés energiát igénylő gyártási technológia, valamint kis sűrűségükből adódóan a könnyű szállítás. Ugyanakkor korrózióállóak, jó szigetelők és könnyen feldolgozhatók is, továbbá változatos szerkezetük megvalósíthatósága következtében egészen lágy, rugalmas vagy akár rendkívül kemény műanyagok is előállíthatók. Napjainkra a világ műanyag termelése meghaladja az évi 280 millió tonnát [4]. Polimerekkel találkozhatunk mind a hétköznapi környezetünkben – ruházkodás, kozmetikai termékek, csomagolóanyagok, étel adalékanyagok, műszaki cikkek, közlekedési eszközök –, mind pedig a tudományos kutatások – biopolimerek, biokompatibilis anyagok, gyógyszerhordozók, tüzelőanyag-cellák, napelemek – területén.

A polisztirol (PS) az ötödik legnagyobb mennyiségben gyártott műanyag. Színtelen, rideg anyag, jó elektromos szigetelő, hőre lágyuló polimer. A stirol polimerizációja sokszor már állás közben is végbemegy (például melegítés vagy fény hatására), ehhez kötődik a polisztirol felfedezése is. A polisztirol az egyik legszéleskörűbben felhasznált polimer: csomagolófóliák, étkezési eszközök és poharak, orvosi és gyógyászati műszerek alkatrészei. Habosított változata a leggyakrabban használt hőszigetelő anyag az építőiparban (melyet sokszor Hungarocell márkánévvel illetnek). Térhálósított illetve gyantásított polisztirolt gyakran alkalmaznak kromatográfiás oszlopokban töltetként. Stirolt és akrilnitrilt polibutadién jelenlétében polimerizálva gyártják az ABS (akrilnitril-butadién-stirol) kopolimert, melynek fő felhasználási köre a sporteszközök, hangszeralkatrészek, gyerekjátékok. A poliizobutilén (PIB) biokompatibilis tulajdonságú vegyület: ez adja számos alkalmazását implantátumokban

és műszerekben, illetve ez a világ első emberi fogyasztásra engedélyezett polimere, mely a rágógumi összetevőjeként terjedt el. Izoprénnel (2-metilbuta-1,3-dién) alkotott kopolimerje butilgumi vagy butilkaucsuk néven ismert, mely egy vízhatlan elasztomer, leggyakrabban légzáró tömítésként használják.

A modern polimer kémiai kutatások egyre inkább az új és előre tervezett szerkezetű makromolekulák szintetizálásának irányába haladnak [5]. Egyszerű lineáris polimer láncokból kiindulva felépíthetők olyan jól definiált bonyolultabb szerkezetek is, mint az ojtásos vagy fésűs polimerek, csillagpolimerek, hiperelágazásos vagy dendritikus vegyületek. Több eltérő tulajdonságú monomerből kiindulva kopolimerek állíthatók elő. A funkciós polimerek reaktív funkciós csoportokkal rendelkeznek, melyek egyedi felhasználást biztosítanak számukra. E vegyületek előállítására olyan új típusú polimerizációs eljárásokat dolgoztak ki, melyekkel jól szabályozható a képződő polimer molekulatömege, molekulatömeg-eloszlása illetve szerkezete. Kiemelkednek ezen a téren a kváziélő polimerizációs technikák, melyek által jól definiált, szűk molekulatömeg-eloszlású makromolekulák szintetizálhatók. A kívánt funkciós csoport beépítése történhet már a polimerizáció során vagy azt követő (ún. posztmodifikációs) reakciók által. A funkciós polimerek számos kialakítható csoportjaik révén nemcsak közvetlen felhasználással, hanem változatos továbbalakítási lehetőségekkel is bírnak.

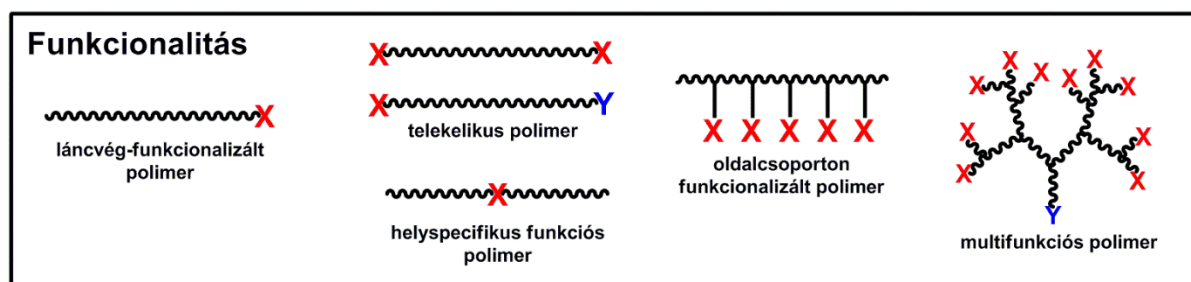
Munkám során funkciós polisztirolt és poliizobutilént állítottam elő két eltérő mechanizmusú kváziélő polimerizációval és posztmodifikációval. A polimerizáció során kialakult láncvégi halogéncsoportok továbbalakítását karbokationos allilálással kíséreltem meg, melyet közvetlenül a polimerizációs reakcióközegben is kiviteleztem. A telítetlen láncvégek tiol-én click-reakcióval történő módosításával kívántam létrehozni a további funkciós csoportokat a polimer molekulán. Munkám további feladata volt az egyes reakciólépések összevonásával egy „one-pot” típusú szintézis megvalósítása is, melynek során az egyes reaktánsokat megfelelő reakcióidő elteltével egymás után, a köztitermékek tisztításának kihagyásával adagoltam a reakcióelegyhez. Ezzel az eljárással a folyamat hatékonyságának növelése mellett igyekeztem csökkenteni az egyes termékek feldolgozásához szükséges vegyszerek és oldószerek mennyiségét is. A reakciók során felmerülő további környezeti szennyezők forrását alternatív, környezetileg előnyös oldószerekkel illetve hagyományos, termikus iniciátor helyett egy UV fotoiniciátor alkalmazásával kívántam kiküszöbölni. Az általam előállított polimereket gélpermeációs kromatográfiával (Gel Permeation Chromatography, GPC), proton mágneses magrezonancia (Proton Nuclear Magnetic Resonance,  $^1\text{H}$ -NMR) illetve Fourier-transzformációs infravörös (Fourier Transform Infrared, FTIR) spektroszkópiával analizáltam.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Funkciós polimerek

Funkciós polimereknek nevezzük az olyan makromolekulákat, melyek reaktív, specifikus kémiai csoportokat hordoznak a polimer láncon. Ezek a vegyületek így sajátos fizikai, kémiai vagy biológiai felhasználással rendelkezhetnek funkciós csoportjukból adódóan [6]. A funkciós csoportok jellemzően a polimer fő láncától (gerincétől) eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek. A molekulán belüli heterogenitás e típusa megjelenhet például polaritásbeli különbségben is, mely asszociációhoz vagy fázisszeparációhoz vezethet, így akár önszerveződő rendszerek illetve szupramolekuláris struktúrák is kialakulhatnak [7].

Funkciós polimerek esetén a reaktív csoportok változatos helyekre építhetők be a makromolekulába. A funkcionalitás leggyakoribb típusai makromolekulák esetén az 1. ábrán láthatók. Lineáris polimerek esetén nemcsak a láncvégen, hanem a lánc közben is megjelenhetnek reaktív csoportok, illetve a láncról lelógó, ojtásos szerkezetek is ismertek. Hiperelágazásos és dendrimer vegyületek további lehetőségeket nyitnak, hiszen esetükben multifunkciós struktúrák alakíthatók ki [7]. Az egy láncra eső funkciós csoportok átlagos számát funkcionalitásként definiáljuk. Ez alapján lineáris polimereknél beszélhetünk mono- illetve bifunkciós vegyületekről, attól függően, hogy egy vagy kettő reaktív csoporttal rendelkeznek a lánc végén. Utóbbiakat *telekelikus* polimernek nevezik, mely kifejezés először az 1960-as években jelent meg [8]. Amennyiben a két láncvégi csoport azonos, homotelekelikus, ellenkező esetben pedig heterotelekelikus vegyületekről beszélhetünk.



1. ábra: A funkcionalitás változatos formái makromolekulák esetén

A funkciós polimerek kutatása egyedi tulajdonságaikból eredően intenzív, felhasználási körük igen széles. Néhány fontos alkalmazásukat a teljesség igénye nélkül az alábbi példákon mutatom be:

- Különböző organokatalizátorok (metallocének és más fémorganikus vegyületek) immobilizálhatók polimereken, ezáltal heterogén katalízis valósítható meg számos szerves szintetikus folyamathoz (mint például keresztkapcsolási, aszimmetrikus és metatézis reakciók) vagy akár etilén illetve propilén polimerizációjához [9,10].

- Számos egyedi alkalmazású membránt – gáz- és folyadékelegyek elválasztására, tüzelőanyag-cellákba – fejlesztettek ki funkciós polimerek segítségével [11].
- Az orvostudomány és farmakológia területén is fontos szerephez jutnak a funkciós makromolekulák, különösen az irányított hatóanyag-leadás, implantátumok és egyéb biokompatibilis anyagok fejlesztésében, illetve a génterápiában [12,13].
- Fullerének és szén nanocsövek kombinálása polimerekkel különleges szerkezetű anyagokhoz vezet, melyek egyedi mechanikus, elektromos, mágneses vagy optikai tulajdonságokkal rendelkeznek [14].
- Végezetül megemlítem, hogy funkciós makromolekulákat gyakran alkalmaznak üzemanyagok adalékaként, valamint informatikai és szórakoztatóelektronikai eszközök folyadékkristály kijelzőiben is [15].

Telekelikus polimerek tehát olyan láncvégi reaktív csoportokkal rendelkeznek, melyek további folyamatokban (akár polimerizációban is) részt tudnak venni. Láncpolimerizáció esetén a funkciós csoportok nem a monomer molekulából származnak, hanem jellemzően az iniciátorból vagy a polimerizációt követő (ún. posztmodifikációs) reakciókból. Telekelikus makromolekulák előállítására leggyakrabban élő polimerizációs technikákat alkalmaznak [16], mivel ezen eljárások eredményeként jól definiált termékek képződnek szabályozott molekulatömeggel és alacsony polidiszperzitással. Mind ionos, mind gyökös mechanizmusú folyamattal eljuthatunk ilyen funkciós vegyületekhez. Funkciós iniciátor segítségével a kívánt reaktív csoportok már a polimerizációban létrejönnek, mivel ekkor a láncindító molekula már eleve tartalmazza a beépíteni kívánt csoportokat. Mono- illetve bifunkciós iniciátorról beszélünk, amennyiben az iniciáló vegyület egy illetve kettő olyan csoporttal rendelkezik, melynek irányába a láncnövekedés elindulhat. Ha ez az eljárás valamilyen okból kifolyólag nem valósítható meg (például a kialakítandó láncvég érzékeny a polimerizációs körülményekre, ezáltal védőcsoportot kell alkalmazni), abban az esetben az első lépésben előállított makromolekulát következő lépésben módosítják általában egyszerű kémiai reakciókkal, például nukleofil szubsztitúcióval. Többlépéses posztmodifikációs szintéziseket gyakran „one-pot” típusú reakció formájában valósítanak meg, idő- és vegyszerigény csökkentése céljából. Kialakíthatók továbbá olyan speciális végcsoportok is, melyek aztán polimerizálhatók vagy láncindítóként viselkednek (előbbieket makromonomernek, utóbbiakat pedig makroiniciátornak nevezzük). Láncvég-funkcionalizált makromolekulákból képezhetők bonyolultabb szerkezetek is, mint például csillagpolimerek, ojtásos, dendritikus, hiperelágazásos vegyületek, térhálók, kopolimerek stb. [16,17].

## 2.2. Élő polimerizáció

Polimerizációnak nevezzük az olyan folyamatot, amelyben monomerek összekapcsolódásával polimerek képződnek. Általános tekintetben két fő csoportot különböztetünk meg a lejátszódó reakció mechanizmusa szerint: a láncpolimerizációt és a lépcsős polimerizációt. Az addíciós mechanizmussal lejátszódó poliaddíciós reakciók – melyek során nem keletkeznek melléktermékek – négy párhuzamos, elemi lépésre bonthatók: iniciálás, láncnövekedés, láncátadás és lánczáródás (az utolsó kettő folyamatot összefoglalóan láncletörő lépéseknek nevezzük). Ezek a polimerizációs reakciók az iniciáló lépéssel indulnak: az iniciátorból egy reaktív intermedier jön létre (például egy gyök vagy egy karbokation), mely reagál egy monomer molekulával. Az így kialakuló reaktív csoport (aktív centrum) minden egyes monomer felkapcsolódásával újra a lánc végére kerül, így az további növekedésre képes. Ezt a folyamatot nevezzük láncnövekedésnek vagy propagációnak. A láncátadás során a növekedés a láncon befejeződik, és egy másikon folytatódik: ekkor tehát a láncnövekedés nem szűnik meg, hanem egy másik molekulán folytatódik. Lánczáródás esetén viszont irreverzibilis módon megszűnik az aktív centrum, ezáltal további növekedésre nem képesek termékek keletkezni. Mivel a fenti négy lépés egymás mellett játszódik le, ezért az átlag molekulatömeg korlátozottan befolyásolható, így a reakció termékei jellemzően széles molekulatömeg-eloszlással rendelkeznek.

### 2.2.1. Ideális élő polimerizáció

Élő polimerizációnak nevezzük az olyan láncpolimerizációt, melyben a láncletörő lépések (lánczáródás és láncátadás) nincsenek jelen [1], tehát csak iniciálás és láncnövekedés játszódik le. Élő polimerizáció esetén az iniciálás sebessége nagyságrendekkel nagyobb a propagációnál, vagyis a növekvő (aktív) láncok száma lényegében állandó a polimerizáció folyamán, tehát koncentrációjuk ( $[P^*]$ ) egyenlő az iniciátor kezdeti koncentrációjával ( $[I]_0$ ). A polimerizáció sebessége az (1) egyenlettel írható fel:

$$R_p = k_p \cdot [I]_0 \cdot [M], \quad (1)$$

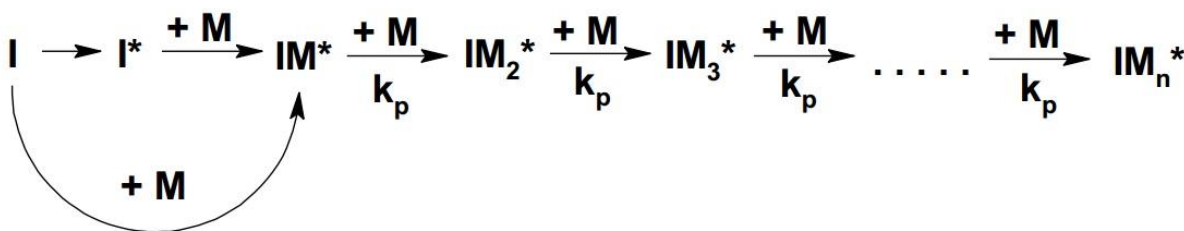
ahol  $[M]$  a monomer koncentrációja. Az (1) egyenlet alapján megállapítható, hogy a lánc növekedése csak a rendszerben jelen levő monomerek számától függ (hiszen az iniciátor kezdeti koncentrációját állandónak tekinthetjük), vagyis a propagáció megáll, ha a monomer elfogy, de újabb monomer megjelenésének hatására a folyamat újraindul. Élő polimerizáció folyamán a képződő termékek molekulatömege lineárisan nő a konverzióval illetve rendkívül szűk molekulatömeg-eloszlás érhető el. Ebben az esetben a molekulatömeg-eloszlás Poisson eloszlással írható le, melynek szélességét polidiszperzitásként definiálhatjuk:

$$D = M_w / M_n = 1 + 1 / P_n , \quad (2)$$

ahol  $M_w$  a tömegátlag molekulatömeg,  $M_n$  a számátlag molekulatömeg,  $P_n$  pedig a polimer számátlag polimerizáció foka. Ez utóbbi az egy polimerben összekapcsolódó monomer egységek átlagos számát adja meg. Élő polimerizáció esetén a polimerizáció foka csak a monomer és az iniciátor kiindulási koncentrációjának arányától és a konverziótól ( $C$ ) függ:

$$P_n = C \cdot [M]_0 / [I]_0 . \quad (3)$$

Az élő polimerizációs eljárások legnagyobb előnye tehát az, hogy szűk molekulatömeg-eloszlású termékeket eredményeznek. A gyakorlatban ez a polimerek molekulatömegének és szerkezetének szabályozását teszi lehetővé, mely által megfelelő funkciós csoportok is kialakíthatók. Az ideális élő polimerizáció általános modellje a 2. ábrán látható.

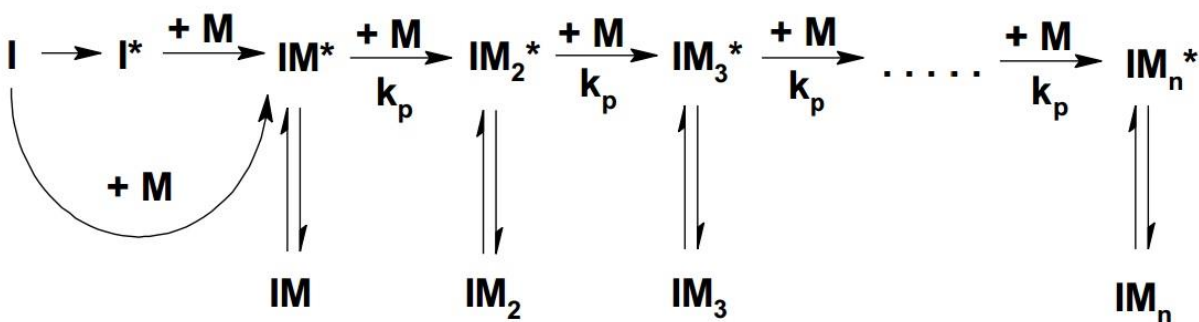


**2. ábra:** Az ideális élő polimerizáció általános modellje  
(I = iniciátor, M = monomer,  $k_p$  = láncnövekedési sebességi koefficiens)

Ideális élő polimerizáció sajnos csak nagyon kevés esetben valósítható meg, olyannyira, hogy bizonyítottan eddig csupán a sztírol  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ -on, alkálifém/naftalin jelenlétében, tetrahidrofurán (THF) poláris oldószeres közegben végzett anionos polimerizációja sorolható ide [18,19].

### 2.2.2. Kváziélő polimerizáció

Kváziélő polimerizációnak nevezzük az olyan polimerizációt, melyben a láncletörő lépések (lánczáródás és láncátadás) megfordítható, azaz reverzibilis folyamatok [20]. Ebben az esetben tehát a monomerrel reagálni képes, a láncnövekedésben részt vevő (aktív vagy élő) és a láncnövekedésre nem képes (inaktív vagy nem élő) polimer láncok egymással dinamikus egyensúlyban vannak (ezt szokás kváziélő egyensúlyként is említeni). A kváziélő polimerizáció rendelkezik az élő polimerizáció minden előnyével, ugyanakkor több olyan technika is kidolgozásra került, melyek segítségével egyszerűen megvalósítható a kváziélő egyensúly, ezáltal jól szabályozható a polimerizáció folyamata és a képződő makromolekulák szerkezete. A kváziélő polimerizáció általános modellje a 3. ábrán látható.



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

A kváziélő polimerizáció kinetikája a következőképp jellemezhető. A polimerizáció sebessége a (4) egyenlettel írható le:

$$R_p = k_p \cdot [P^*] \cdot [M], \quad (4)$$

ahol  $[P^*]$  a növekvő (aktív) láncok,  $[M]$  pedig a monomer koncentrációja. Az előbbiektől aktuális mennyisége a rendszerben általában igen kicsi és pontosan nem ismert. A (4) egyenlet felírható egy másik alakban, amennyiben a kváziélő egyensúlyi állandóját is figyelembe vesszük:

$$R_p = k_p \cdot [N_p] \cdot [M] / (1 + K) = k_p \cdot [I_0] \cdot [M] / (1 + K), \quad (5)$$

ahol  $[N_p]$  a rendszerben jelen levő polimer molekulák teljes koncentrációja (mely megegyezik az iniciátor koncentrációjával),  $K$  pedig az egyensúlyi állandó. Az (1) és (5) egyenlet összevetésével megállapítható, hogy az ideális élő polimerizáció származtatható a kváziélő polimerizációból oly módon, ha a  $K$  egyensúlyi állandót zérusnak vesszük (vagyis, ha nem áll fenn egyensúly). Az összes növekvő ( $[P^*]$ ) és monomerrel reagálni nem képes ( $[P]$ ) polimer láncok közötti reverzibilis reakció egyensúlyi állandóját a következőképp írhatjuk fel:

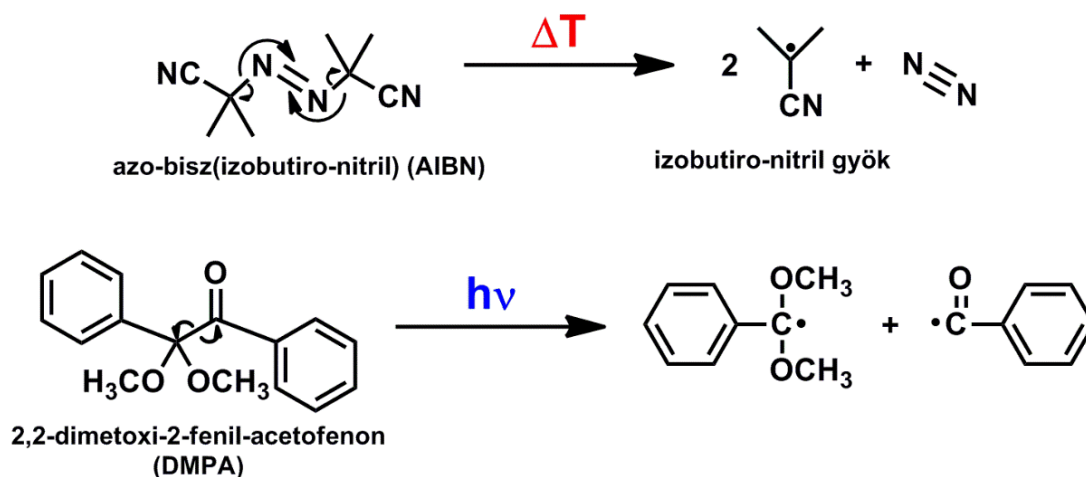
$$K = [P] / [P^*] = ([IM_i]) / ([IM_i^*]). \quad (6)$$

A kváziélő kifejezést 1982-ben használták először élő karbokationos polimerizációs folyamatok leírásánál [21,22]. Fontos azonban megjegyezni, hogy a szakirodalom sajnos nem alkalmaz egységes terminológiát az ilyen, reverzibilis láncletörő lépéseket tartalmazó polimerizációs technikákra, ebből kifolyólag a kváziélő mellett találkozhatunk a pszeudoélő, az idézőjeles "élő", valamint a szabályozott/"élő" kifejezésekkel is [23,24].

### 2.2.3. Kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció

A szabad gyökös polimerizáció a láncpolimerizáció egyik típusa, melyben a propagáció párosítatlan elektronok, azaz gyökök által történik [1]. A növekedés aktív centruma jellemzően a láncvégeken található. A reaktív gyökök generálása az iniciálás során több módon is megvalósítható (4. ábra):

- A *termikus iniciátorok* bomlási hőmérsékletük felett a molekula egy kovalens kötése mentén homolitikusan elhasadnak, melynek eredményeképpen kettő reaktív gyök képződik. Legismertebb képviselőik a szerves peroxidok (benzoi-peroxid, BPO) illetve az azovegyületek (azo-bisz(izobutiro-nitril), AIBN).
- A *fotoiniciátorok* megfelelő hullámhosszú elektromágneses sugárzás hatására gerjesztődnek, majd fotolízis következtében gyökökre esnek szét. Gyakran használt ilyen vegyület a 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenon (DMPA).

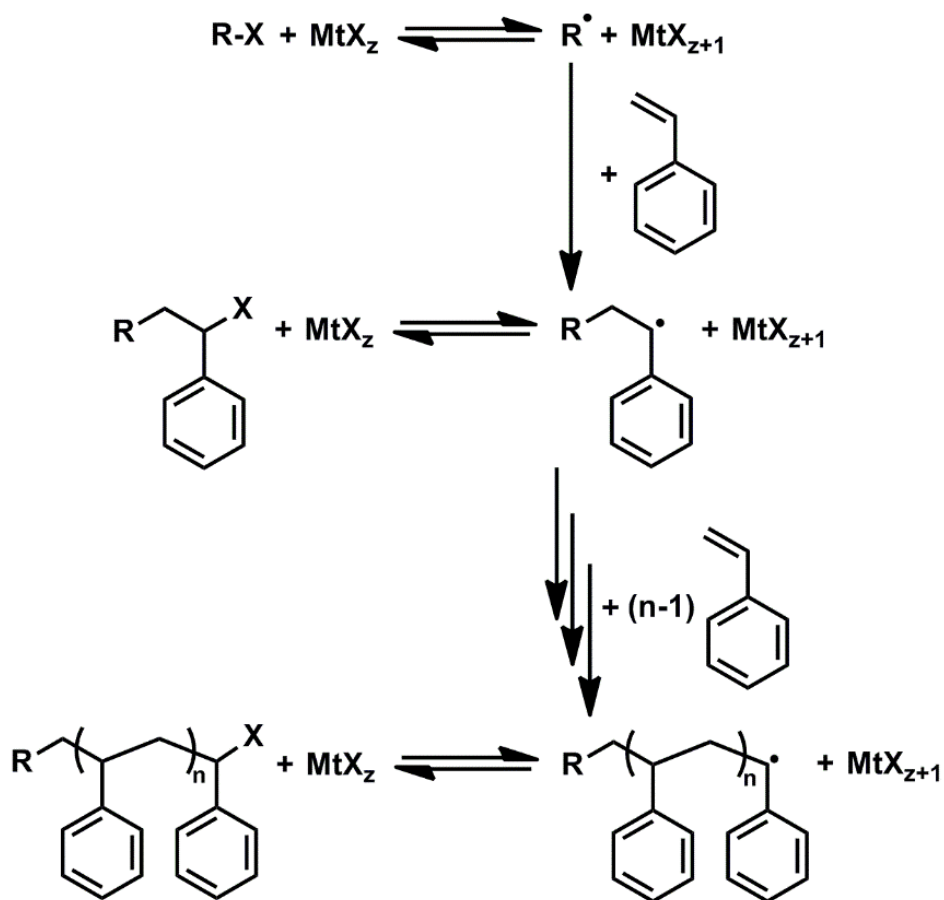


4. ábra: Gyökök képződése iniciáló vegyületekből

A szabad gyökös polimerizáció folyamatában jelen vannak a láncletörő lépések: lánczáródás történhet például két reaktív polimer lánc összekapcsolódásával (rekombináció), vagy az aktív centrumokon a párosítatlan elektron áthelyeződéséből adódóan (diszproporció). Utóbbi eredményeként egy telítetlen és egy telített láncvég képződik. Habár számos típusú monomer polimerizálható gyökös mechanizmussal (sztirol, vinil-klorid, akrilátok, metakrilátok), a szabad gyökös polimerizáció a láncletörő reakciók miatt nem szabályozható és széles molekulatömegeloszlású polimereket eredményez. Az előre tervezhető szerkezetek megvalósítása érdekében az 1990-es években több olyan kváziélő gyökös polimerizációs eljárást is kidolgoztak, melyekben a láncletörő folyamatok reverzibilis mivolta biztosítja a polimerek átlagos molekulatömegének és polidiszperzitásának szabályozását [16,25,26]. Ezek közül is kiemelkedik az atomátadásos gyökös polimerizáció (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP), melyet 1995-ben publikáltak először [27,28]; azóta ez a kváziélő gyökös polimerizációk körében az egyik legdinamikusabban fejlődő eljárás [29].

A kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció mechanizmusának alapja egy egyensúlyi rendszer fenntartása aktív (növekedésre képes) és inaktív (növekedésre nem képes) molekulák között (5. ábra). Előbbiek a rendszerben gyökökként, míg utóbbiak szerves halogénvegyületek formájában jelennek meg. E két csoport közötti egyensúly határozza meg a

polimerizáció sebességét, a növekvő láncok mennyiségét, és ebből eredően a képződő polimerek polidiszperzitását. Amennyiben az egyensúly a gyökképződéssel ellentétes irányba tolódik el, a kis gyökkoncentráció miatt a nemkívánatos irreverzibilis lánczáródási reakciók elhanyagolhatóvá válnak, melynek következtében a polimer láncok növekedése szabályozottabbá válik és a molekulatömeg-eloszlás is szűkebb lesz. Az iniciálás sebessége tehát nagyságrendekkel nagyobb a propagációnál. Jelen esetben a gyökképződés egy alkil-halogenid vegyület és egy átmenetifém-katalizátor reverzibilis redoxireakciójából származik. Ennek folyamán a szén-halogén kötés homolitikusan elhasad (szabad szerves gyököt eredményezve), miközben a fématom eggyel magasabb oxidációs állapotba kerül. A rendszerben így megjelenő szabad gyökök képesek reakcióba lépni monomerekkel, polimer láncok növekedését (propagációját) elindítva. Mindemellett a szerves gyökök az oxidált formájú fémkatalizátorral reagálva újra visszaalakulhatnak a megfelelő szerves halogénvegyületekké. A gyors egyensúlyi folyamat kis gyökkoncentrációt eredményez, ez biztosítja a folyamat *élő* mivoltát, mely tükröződik például az átlagos molekulatömeg lineáris emelkedésében a konverzió függvényében. Az ATRP általános mechanizmusát sztírol monomer példáján mutatja be az 5. ábra.



5. ábra: Az ATRP általános mechanizmusa sztírol monomerrel  
R-X: iniciátor,  $MtX_z$ : fémkatalizátor

A megfelelő egyensúlyi rendszer beállításához – mely a polimerizáció szabályozásához elengedhetetlen – fontos az egyes komponensek és a reakciókörülmények optimális megválasztása [30,31]. Az ATRP fő összetevői a következők:

- **Monomer:** ATRP-vel vinil illetve akrilát típusú monomerek polimerizálhatók, például sztírol, akrilátok, metakrilátok, akrilnitril, akrilamid, vinilkarbazol, vinilpiridin. Az eltérő reaktivitású monomerekhez eltérő tulajdonságú iniciátor illetve katalizátorrendszert szükséges választani.
- **Iniciátor:** Általánosan használt vegyületek ATRP iniciálásához alkil-bromidok illetve alkil-kloridok. Az iniciátor aktivitása főleg annak szerkezetétől és a halogénatom viselkedésétől (szén-halogén kötés erősségétől) függ [32,33]. Attól függően, hogy az iniciátor egy vagy kettő olyan halogénatomot tartalmaz, mely lehasadással gyököt eredményez és így onnan a láncnövekedés megindul, beszélhetünk mono- illetve bifunkciós vegyületekről. Természetesen léteznek multifunkciós iniciátorok is, melyekkel elágazásos polimerek állíthatók elő.
- **Katalizátor:** A polimerizáció katalizátora egy átmenetifém-só, jellemzően egy fém-halogenid vegyület. Legelterjedtebben használt a réz, de számos más átmenetifémet is sikeresen alkalmaztak [34]. A katalizátorrendszer másik fontos tagja egy komplexképző ligandum, melynek szerepe a fémsó oldódásának megnövelése illetve aktivitásának beállítása. A ligandum leginkább nitrogéntartalmú szerves molekula, melynek szerkezete (a nitrogén rendűsége) nagymértékben befolyásolja a katalizátorrendszer hatékonyságát [33,35].
- **Oldószer:** Oldószeres polimerizáció esetén mind a monomer, mind a képződő polimer az oldatban marad. Ennek a technikának az egyik legnagyobb előnye az, hogy a polimerizáció során kisebb viszkozitású oldat keletkezik, mely akár a termék feldolgozásánál, akár további közvetlen reakciólépéseknél könnyebben kezelhető; valamint jó hőátadást és a propagáció sebességének csökkenését biztosítja. ATRP kivitelezésénél a megfelelő oldószer kiválasztásával befolyásolható az egyensúlyi folyamat is [36].

Az ATRP az egyes komponensek alkalmas megválasztásával egy egyszerű és olcsó módszernek tekinthető, mellyel változatos makromolekuláris szerkezetek állíthatók elő. Ebből kifolyólag felhasználása széleskörű [37-41]. Munkámhoz kapcsolódóan kiemelném a funkciós polimerek ATRP-vel történő szintézisét [16]. Ez a technika lehetővé teszi számos egyszerű és bonyolultabb funkciós csoport beépítését a polimer láncok végére a megfelelő reaktív csoporttal rendelkező iniciátorral illetve a képződött polimer utólagos módosításával. Az 1. táblázatban az utóbbi 10 évben megjelent publikációk alapján csak szemléltetni szeretném, hogy mennyi lehetőség rejlik például láncvég-funkcionalizált polisztirol előállítására ATRP-vel.

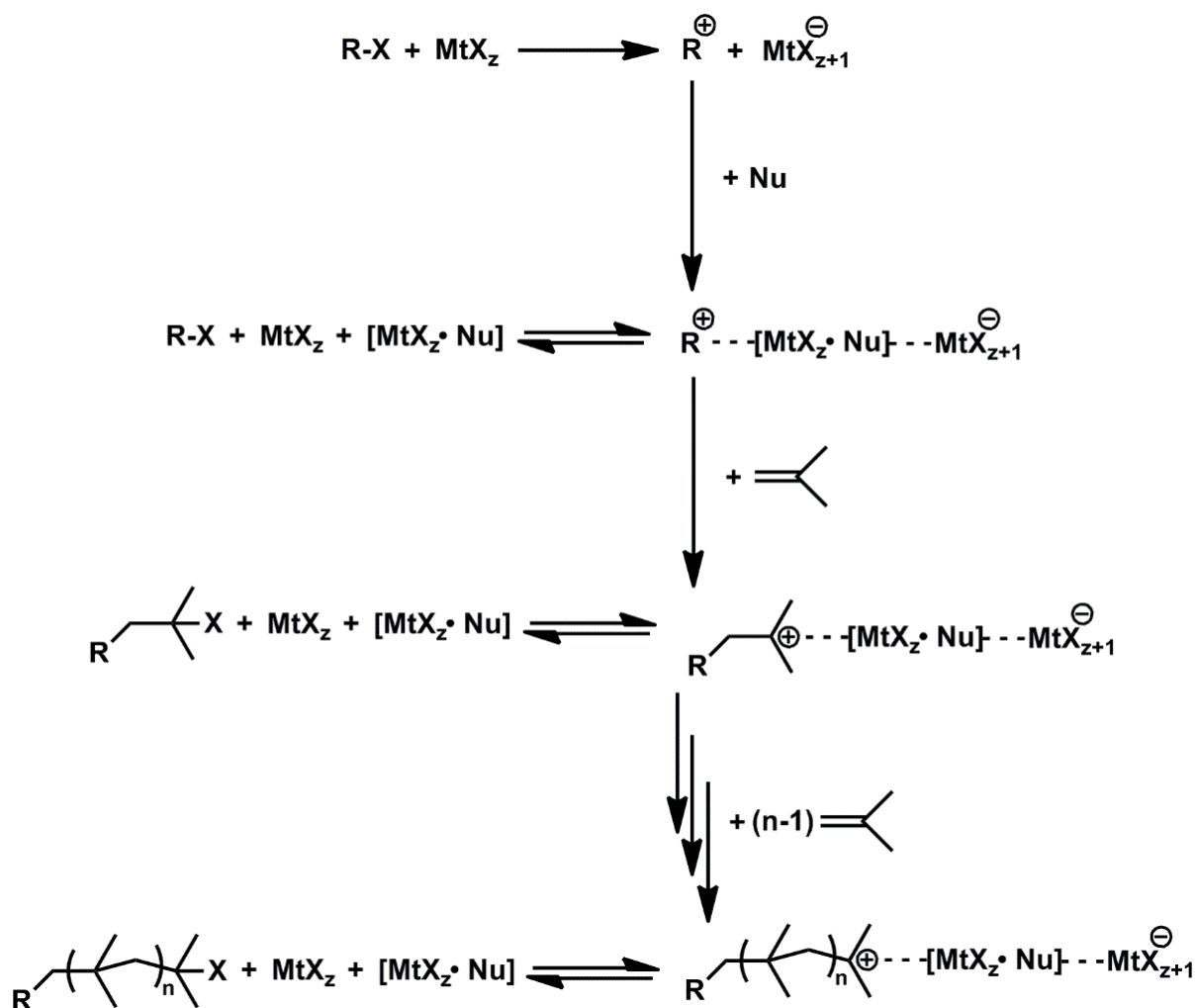
**1. táblázat:** Láncvég-funkcionalizált polisztirolok jellemzése

| <b>Funkciós csoport</b> | <b>Funkcionalitás</b>    | <b>Iniciátor</b>                                                     | <b>Katalizátor</b>     | <b>Hivatkozás</b> |
|-------------------------|--------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------|
| bisz-alliloxi           | monofunkciós             | 4,4-bisz(4-(alliloxi)fenil)pentil-2-bróm-2-metilpropanoát            | CuBr/PMDETA            | [42]              |
| amin, ftálimid          | monofunkciós             | 1-fenil-etil-bromid, ftálimid-származékok                            | CuBr/dinonil-bipiridil | [43]              |
| porfirin                | monofunkciós             | porfirin-származék                                                   | CuBr/PMDETA            | [44]              |
| kumarin                 | monofunkciós             | 7-klóracetoxi-4-metilkumarin                                         | CuBr/bipiridil         | [45]              |
| benzotiazol             | monofunkciós             | 2-benzotiazol-2-il-5-bróm-metil-fenol                                | CuBr/PMDETA            | [46]              |
| N-alkoxi piridínium     | monofunkciós, bifunkciós | etil-2-brómpropionát, 1,2-bisz(brómizobutiriloxi)etán                | CuBr/PMDETA            | [47]              |
| szilán                  | monofunkciós, bifunkciós | 1-bróm-1-(4-trimetilszililfenil)etán                                 | CuBr/PMDETA            | [48]              |
| cisztein                | monofunkciós, bifunkciós | maleimid-származék                                                   | CuBr/PMDETA            | [49]              |
| bróm                    | monofunkciós, bifunkciós | benzil-bromid, 1,2-bisz(brómizobutiriloxi)etán                       | CuBr/PMDETA            | [50]              |
| epoxid                  | monofunkciós             | (3-ciklohexén-oxid)-metil-2-brómpropanoát                            | CuBr/bipiridil         | [51]              |
| aldehid                 | monofunkciós             | 5-klórmetil-2-metoxi-benzaldehid, 5-klórmetil-2-hidroxil-benzaldehid | CuCl/PMDETA            | [52]              |
| trimetilammónium        | monofunkciós, bifunkciós | (N-Boc-propilamino)-2-brómizobutirát                                 | CuBr/bipiridil         | [53]              |
| aminooxi                | monofunkciós, bifunkciós | 2-(hidroxiftálimidoetil)-4-(1-brómetil)benzoát                       | CuBr/PMDETA            | [54]              |
| bróm                    | monofunkciós             | 1-fenil-etil-bromid                                                  | CuCl/PMDETA            | [55]              |
| bróm                    | monofunkciós             | etil-2-brómizobutirát                                                | CuBr/PMDETA            | [56]              |
| bróm                    | monofunkciós             | etil-2-brómizobutirát                                                | CuBr/PMDETA            | [57]              |
| pirrol                  | monofunkciós             | 1,3-dibróm-5-(brómmetil)benzol                                       | CuBr/bipiridil         | [58]              |
| bróm                    | bifunkciós               | benzál-bromid                                                        | CuBr/PMDETA            | [59]              |
| aldehid                 | monofunkciós             | 4,4'-bisz(4-(4-(formilfenoxi)fenil)-pentil-2-brómpropanoát           | CuBr/PMDETA            | [60]              |
| hidroxikinolin          | monofunkciós             | 5-klórmetil-8-hidroxikinolin                                         | CuCl/PMDETA            | [61]              |
| dibenzociklooktin       | monofunkciós             | dibenzociklooktin-származék                                          | CuBr/PMDETA            | [62]              |
| benzoxazol              | monofunkciós             | 2-(4-klórmetil-fenil)-benzoxazol                                     | CuCl/PMDETA            | [63]              |
| szukcinimid             | monofunkciós             | N-(2-bróm-2-metilpropioniloxi)szukcinimid                            | CuBr/PMDETA            | [64]              |
| bróm                    | monofunkciós, bifunkciós | 1-fenil-etil-bromid, benzál-bromid                                   | CuBr/bipiridil         | [65]              |
| tiofén                  | monofunkciós             | tiofén-származékok                                                   | CuBr/PMDETA            | [66]              |
| pirrol                  | monofunkciós             | 1,3-dibróm-5-(brómmetil)benzol                                       | CuBr/bipiridil         | [67]              |
| ciklopentadién          | monofunkciós             | 1-fenil-etil-bromid                                                  | CuBr/PMDETA            | [68]              |
| hidroxil                | monofunkciós, bifunkciós | 1,2,bisz(2-brómizobutirát)etán, 2-hidroxietil-2-brómizobutirát       | CuBr/PMDETA            | [69]              |
| hidroxikinolin          | monofunkciós             | 5-klórmetil-8-hidroxikinolin                                         | CuCl/bipiridil         | [70]              |
| karboxil, észter        | monofunkciós             | 4-klórmetil-benzoészter, etil-4-klórmetilbenzoát                     | CuCl/bipiridil, PMDETA | [71]              |
| fluorén                 | monofunkciós             | 9-brómfluorén                                                        | CuBr/PMDETA            | [72]              |
| bróm                    | monofunkciós, bifunkciós | benzol-származékok                                                   | CuBr/bipiridil         | [73]              |
| benzoin                 | monofunkciós             | 2-oxo-1,2-difeniletal-2-brómpropanoát                                | CuBr/bipiridil         | [74]              |
| ε-kaprolakton           | monofunkciós             | α-bróm-ε-kaprolakton                                                 | CuBr/PMDETA            | [75]              |

#### 2.2.4. Kváziélő karbokationos polimerizáció

A karbokationos polimerizáció egy olyan poliaddíciós reakció, melyben a láncvivő (a lánc növekedésében részt vevő) molekulák karbokationok [1]. Amennyiben a láncletörő lépések reverzibilis formában valósulnak meg, úgy kváziélő karbokationos polimerizációról (Quasiliving Carbocationic Polymerization, QLCCP) beszélünk. Ez a típusú polimerizációs módszer az 1970-80-as években jelent meg először, párhuzamosan több kutatócsoport által [21,22,76-79]. Karbokationos mechanizmussal polimerizálható monomerek száma széles, így a vinil-éter, sztirol, izobutilén és származékaik is idesorolhatók [80,81]. Kiemelném, hogy a poliizobutilén csak karbokationos polimerizációval állítható elő.

A kváziélő karbokationos polimerizáció első lépése a láncindítás, vagyis az iniciálás. Ebben az esetben ez a folyamat két részlépésből tevődik össze: az első az iongenerálás, mely során a halogéntartalmú iniciátorból a koiniciátor (Lewis-sav) egy karbokationt hoz létre. A második részfolyamatban (kationálás) a reaktív karbokation intermedier nagy sebességgel addicionálódik egy monomer molekula kettős kötésére egy új szén-szén kötést kialakítva. Az így létrejövő vegyület megtartja reaktivitását, így a láncnövekedő lépésekben ismétlődő módon további monomerekre képes addicionálódni. Ez a folyamat polimert eredményez, melynek láncvégre az iniciátorból származó halogénatom kerül. A karbokationok nagy reaktivitásuk miatt könnyen részt vesznek láncletörő lépésekben; ennek kiküszöbölésére a QLCCP rendszerben nukleofil adalékot használnak. Ez a vegyület (ami egy erős Lewis-bázis) a Lewis-sav koiniciátorral komplexet képezve csökkenti a kationok reaktivitását, ily módon szabályozottabb viselkedésű láncvivő molekulát hoz létre, ezáltal biztosítva a kváziélő egyensúly fenntartását a növekvő és nem növekvő láncok között. Nukleofil adalék lehet például az *N,N,N',N'*-tetrametil-etilén-diamin (TMEDA). A QLCCP általános mechanizmusa izobutilén monomer esetén a 6. ábrán látható.



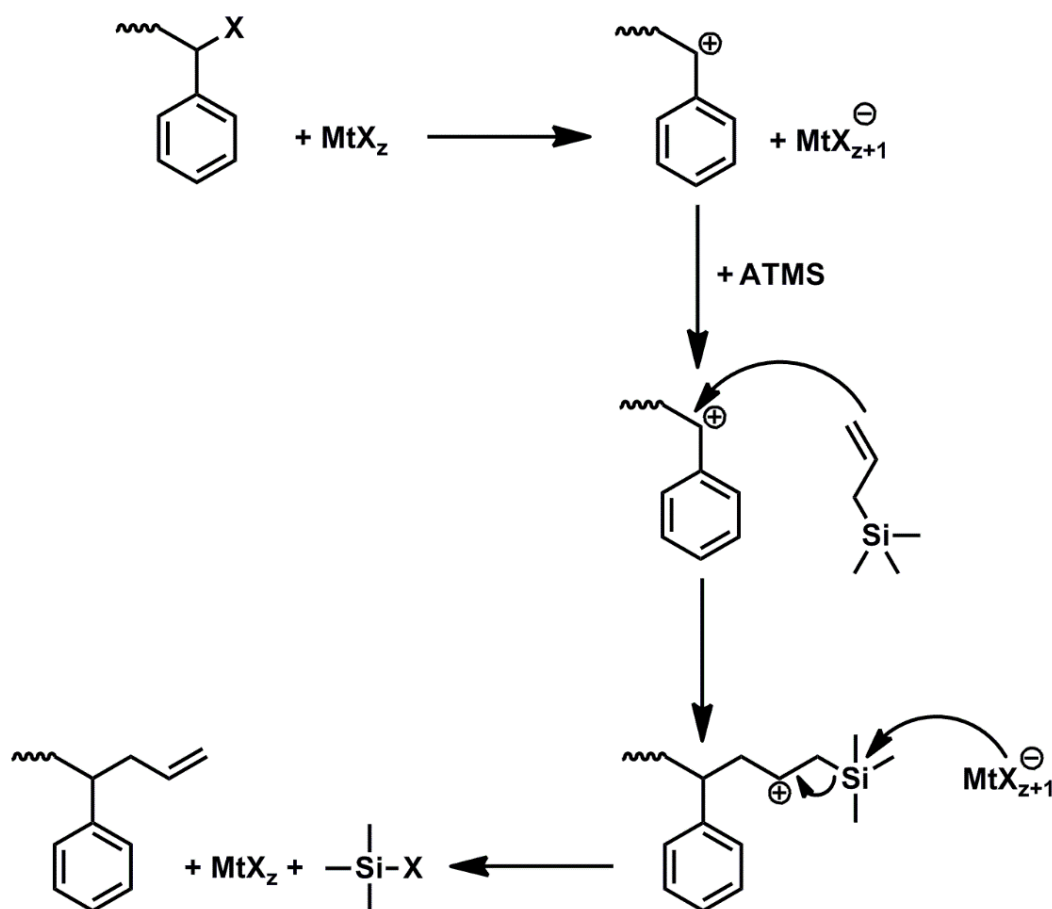
6. ábra: A QLCCP általános mechanizmusa izobutilén monomerrel  
 R-X: iniciátor, MtX<sub>z</sub>: koiniciátor (Lewis-sav), Nu: nukleofil adalék (Lewis-bázis)

### 2.3. Posztmodifikációs lehetőségek

Posztmodifikációs reakcióknak nevezzük az olyan módosításokat a makromolekulán, melyeket a polimerizáció lejártszódása után végzünk el. Ezekre sokszor azért van szükség, mert a véglegesen kialakítandó funkciós csoport érzékeny a polimerizációs reakciókörülményekre illetve ATRP és QLCCP termékeként a polimer egyik láncvégre jellemzően halogénatom kerül. A halogénatom ugyanakkor könnyen lecserélhető más funkciós csoportokra például nukleofil szubsztitúcióval. A posztmodifikációs reakciók leggyakrabban egyszerű és kvantitatív folyamatok, melyeknél fontos, hogy a polimer fő láncában ne okozzanak láncszakadást vagy összekapcsolódást (mely az átlag molekulatömeg és a polidiszperzitás jelentős megváltozásához vezetne). Számos kutatás irányul ugyanakkor olyan funkcionálizálási lépésekre, melyek a polimerizációt követően annak reakcióközegében közvetlen módon elvégezhetők, a köztitermékek tisztításának kihagyásával. A következőkben az általam alkalmazott posztmodifikációs szintetikus eljárásokat mutatom be részletesebben.

### 2.3.1. Allilálás karbokationos körülmények között

A karbokationos allilálás egy könnyen kivitelezhető reakció a polimer láncvégen található halogénatom allilcsoportra történő lecserélésére. Ezt a lehetőséget izobutilén kvázielő karbokationos polimerizációja során vizsgálták először [82,83]. A folyamat kezdő lépése egy aktiváció, melynek során a Lewis-sav a halogénatom leszakításával egy karbokationt generál. Ez a vegyület elektrofil viselkedéséből adódóan reakcióba lép a másik reakciópartnerrel, az allil-trimetil-szilánnal (ATMS). Az allil-funkcionalizált termék a szilícium-halogén vegyület lehasadásával jön létre. A karbokationos allilálás mechanizmusa a 7. ábrán látható.



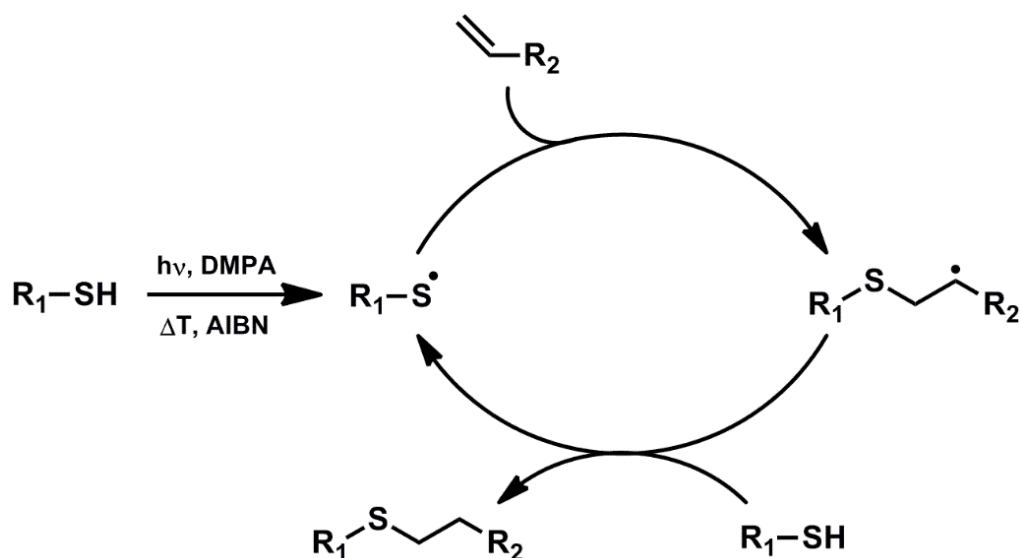
7. ábra: A karbokationos allilálás mechanizmusa  
MtX<sub>z</sub>: Lewis-sav

A karbokationos allilálás egyik kiemelkedő jellemzője, hogy a karbokationos polimerizációs reakcióközegben közvetlen módon is kivitelezhető (a polimerizáció allil-trimetil-szilánnal lényegében „kvencselhető”). Ugyanakkor az allilcsoport számos egyszerű reakcióval továbbalakítható: hidrobórással alkohol állítható elő, melyből poliészterhez vagy poliuretánhoz juthatunk [83-85], epoxidálással poliepoxid [83], ózonolízissel karboxil illetve aldehid végcsoport [86] képződik, valamint hidrogén-halogenid addíció is megvalósítható [87]. A telítetlen láncvég módosítására alkalmas még a tiol-én click-reakció, mellyel változatos funkciós csoportok építhetők be a molekulába.

### 2.3.2. Tiol-én click-reakció

A click-kémia tárgykörét Sharpless és munkatársai fektették le 2001-ben [88]. Ezek a típusú reakciók jellemzően egyszerű addíciós mechanizmussal és nagy termodinamikai hajtóerővel rendelkeznek. A *click* jelző használatához egy kémiai reakciónak a következő kritériumok közül többnek is meg kell felelnie: magas hozam, ártalmatlan és könnyen eltávolítható melléktermékek, sztereospecifikus folyamat, enyhe reakciókörülmények, kevésbé veszélyes reagensek és oldószeres (kevés vagy nincs oldószerigény), egyszerűen izolálható termékek. Habár egyre több reakciót illetnek a *click* jelzővel, a két legismertebb képviselője ennek az osztálynak a réz(I)-katalizált azid-alkin cikloaddíció és a tiol-én reakció. A click-kémia a modern kutatások egyik legintenzívebben vizsgált témája, így számos területen találkozhatunk vele [89-95].

A tiol-én kémia már az 1900-as évek elején megjelent [96]. Ebben a folyamatban egy merkaptovegyület reagál egy telítetlen kettős kötést tartalmazó molekulával. Utóbbi lehet egy alkén (akár dién), ciklikus vagy aromás szerkezet is. Az addíció lejátszódhat ionos illetve gyökös mechanizmussal is, utóbbi anti-Markovnyikov-szabály szerint történik. A gyökös tiol-én reakció első lépéseként az S-H kötés homolitikus hasadása következtében egy reaktív gyök képződik. A gyökképzést általában termikus vagy fotoiniciátor segítségével végzik. A reaktív gyök addicionálódik a telítetlen kötésre, az így keletkező intermedier aztán egy másik tiolcsoport protonját leszakítva újraindítja a ciklust (ehhez a merkaptovegyületet feleslegben alkalmazzuk), miközben létrejön a végtermék (8. ábra).



8. ábra: A tiol-én reakció általános mechanizmusa

A tiol-én addíciót az utóbbi években a click-reakciók közé sorolják [97], mivel a folyamat kvantitatív és a kialakuló tioéter kötés is stabil. Ezáltal számos modern kutatási területen meghatározó szerephez jutott [98-101].

### 3. Célkitűzések

Munkám céljaul egy olyan szintetikus eljárás kifejlesztését tűztem ki, mellyel jól definiált szerkezetű makromolekulák állíthatók elő. Funkciós polimerek szintézise megvalósítható a megfelelő kvázielő polimerizációs módszer kiválasztásával, és – amennyiben szükséges – további funkcionálizálási lépések elvégzésével. Választásom funkciós polisztirol és poliizobutilén előállításának vizsgálatára esett: ezek a polimerek széles körben elterjedtek és kutattak, mivel számos fontos felhasználási területtel bírnak. Az intenzív kutatások fő irányvonala jellemzően az előállítási folyamatok egyszerűsítésére és a költséghatékonyság növelésére esik. Munkám során a kívánt funkciós csoportok beépítésére a makromolekulába többlépéses reakciókat alkalmaztam, ugyanakkor egy olyan eljárást kívántam megvalósítani, ahol az egyes láncvég-módosítások közvetlenül egymás után elvégezhetők egy reaktoredényben. Ennek kidolgozásához a szintetikus lépéseket külön-külön is megpróbáltam kivitelezni, a megfelelő reakciókörülmények és reakcióidők kiválasztásával, majd kísérletet tettem ezek összevonására idő- és vegyszerigény csökkentése céljából. A polimerek láncvégre kialakítani kívánt hidroxilcsoport egy jól analizálható, reaktív csoport, mely akár könnyen továbbalakítható például poliuretánok képződésével.

Munkám első részeként bróm-telekelikus polisztirolt kívántam előállítani ATRP-vel, bifunkciós iniciátor alkalmazásával, tömbpolimerizációval (oldószer használata nélkül). A halogén láncvégeket ezt követően megkísértem allilcsoportokra módosítani karbokationos körülmények között Lewis-sav jelenlétében, egy környezetileg előnyös, alternatív oldószeres közegben. Utolsó lépésként hidroxilcsoportok kialakítására tettem kísérletet a láncvégi kettős kötések tiol-én click-reakciójával egy fotoiniciátor segítségével. A szintetikus lépések összevonására irányulón a karbokationos allilálást megpróbáltam kivitelezni közvetlenül a polimerizációs közegben is. Ezt a kísérletet nemcsak bifunkciós, hanem monofunkciós iniciátorral is megkísértem. A három reakcióból felépülő funkcionálizálási folyamatot egy „one-pot” típusú szintézisben kívántam megvalósítani, az egyes köztitermékek külön történő izolálása nélkül. Munkám másik részében allil-telekelikus poliizobutilén előállítása volt a cél QLCCP-vel és azt követő direkt allilálással. Ebben az esetben hidroxilcsoportok beépítését a polimerbe tiol-én click-reakcióval nemcsak fotoiniciátorral, hanem egy hagyományos termikus iniciátorral is megkísértem.

Az általam előállított izolált polimereket gélpermeációs kromatográfiával (Gel Permeation Chromatography, GPC), proton mágneses magrezonancia (Proton Nuclear Magnetic Resonance,  $^1\text{H}$ -NMR) illetve Fourier-transzformációs infravörös (Fourier Transform Infrared, FTIR) spektroszkópiával analizáltam.

## 4. Kísérleti rész

### 4.1. Felhasznált vegyszerek és oldószerek

A kísérletek kivitelezéséhez alkalmazott reagensek és oldószerek jegyzékét a 2. táblázatban foglaltam össze. Az egyes anyagok előkészítését és a tisztítási eljárásokat a következő fejezetben tárgyalom.

2. táblázat: Felhasznált anyagok és jellemzőik

| Vegyszer neve, tisztasága      | Gyártó        | CAS-szám   | Op. (°C) | Fp. (°C) |
|--------------------------------|---------------|------------|----------|----------|
| <b>CuBr, 98%</b>               | Aldrich       | 7787-70-4  | 504      | -        |
| <b>sztírol, 99%</b>            | Aldrich       | 100-42-5   | -31      | 145-146  |
| <b>PMDETA, 99%</b>             | Aldrich       | 3030-47-5  | -20      | 198      |
| <b>DBT, 97%</b>                | Aldrich       | 618-31-5   | -        | 156      |
| <b>BTF, ≥99%</b>               | Sigma-Aldrich | 98-08-8    | -29      | 102      |
| <b>ATMS, 99%</b>               | Aldrich       | 762-72-1   | -        | 84-88    |
| <b>TiCl<sub>4</sub>, 99,9%</b> | Aldrich       | 7550-45-0  | -25      | 135-136  |
| <b>SnCl<sub>4</sub>, 99%</b>   | Aldrich       | 7646-78-8  | -33      | 114      |
| <b>PhEtBr, 97%</b>             | Aldrich       | 585-71-7   | -        | 94       |
| <b>THF, ≥99%</b>               | Sigma-Aldrich | 109-99-9   | -108     | 65-57    |
| <b>2-merkaptó-etanol, ≥99%</b> | Aldrich       | 60-24-2    | -100     | 157      |
| <b>DMPA, 99%</b>               | Aldrich       | 24650-42-8 | 67-70    | -        |
| <b>AIBN</b>                    | Aldrich       | 78-67-1    | 102-104  | -        |
| <b>TMEDA, 99%</b>              | Sigma-Aldrich | 110-18-9   | -55      | 120-122  |
| <b>n-hexán, ≥99%</b>           | Sigma-Aldrich | 110-54-3   | -95      | 69       |
| <b>DCM, ≥99%</b>               | Sigma-Aldrich | 75-09-2    | -97      | 40       |

#### 4.1.1. Felhasznált vegyszerek és oldószerek tisztítása

**CuBr:** A tisztítást Keller és Wycoff által kidolgozott eljárás alapján végeztem el [102]. Megfelelő mennyiségű szilárd anyagot egy üveg mintatartóba kimértem, majd felöntöttem jégecettel. Egy éjszakát intenzíven kevertettem. Ezután leszűrtem, háromszor mostam metanollal és háromszor dietil-éterrel. Végül vákuumban tömegállandóságig szárítottam. Az enyhén halványzöld árnyalatú port N<sub>2</sub> alatt hűtőszekrényben tároltam felhasználásig.

**Sztírol:** A monomert vákuumdesztillációval tisztítottam. Megfelelő méretű egynyakú, csiszolatos gömblombikba betöltöttem a sztírolt, gázbevezetővel rendelkező desztilláló feltéttel és szedőlombikkal szereltem fel (9. ábra). Ezután a folyadék kevertetése mellett a vákuum segítségével kevés előpárlatot szedtem, melyet a vákuumpumpa elé bekötött hűtött csapdában

kondenzáltattam. A rendszert ezt követően  $N_2$  árammal oxigénmentesítettem és elkezdtem a sztírol desztillációját  $37-42\text{ }^{\circ}\text{C}$  között. A főpárlatot a vákuum kis időközönként történő megnyitásával szedtem az izopropanol-szárazjég eleggyel kifagyasztott lombikba. A kezdeti szalmasárga folyadékból teljesen színtelen, tiszta desztillátumot kaptam, melyet közvetlenül felhasználtam a polimerizáció során.



9. ábra: Vákuumdesztillációhoz használt berendezés

**BTF:** Az oldószert a sztírolhoz hasonlóan, vákuumdesztillációval tisztítottam  $45-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on. A tiszta, színtelen desztillátumot  $N_2$  alatt hűtőszekrényben tároltam felhasználásig.

**THF:** Az oldószert  $LiAlH_4$ -en refluxoltattam, majd légköri nyomáson desztilláltam. A tiszta, színtelen desztillátumot  $N_2$ -atmoszférában, hűtőszekrényben tároltam felhasználásig.

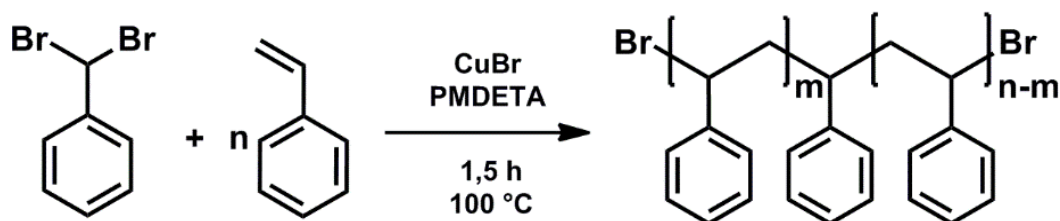
**n-Hexán:** Az oldószert cc.  $H_2SO_4$ -en tartottam, majd  $Al_2O_3$ -mal töltött oszlopon engedtem át,  $CaH_2$ -n refluxoltattam, végül légköri nyomáson desztilláltam. A tiszta, színtelen desztillátumot  $N_2$ -atmoszféra alatt, hűtőszekrényben tároltam felhasználásig.

**DCM:** Az oldószert  $CaH_2$ -n refluxoltattam, majd légköri nyomáson desztilláltam. A tiszta, színtelen desztillátumot  $N_2$ -atmoszféra alatt, hűtőszekrényben tároltam felhasználásig.

**AIBN:** Az iniciátort közvetlenül a felhasználás előtt metanolból kristályosítottam át, vákuumban szárítottam, majd fagyasztószekrényben  $N_2$ -atmoszférában tároltam felhasználásig.

## 4.2. Funkciós PS előállítása és végcsoport módosítása

### 4.2.1. Bróm-telekelikus PS előállítása



10. ábra: Bróm-telekelikus PS előállításának reakcióegyenlete

3. táblázat: Bróm-telekelikus PS előállításához alkalmazott bemérések. 2000 g/mol teoretikus molekulatömegű polimerre számolva

|                                      | <b>sztirol</b> | <b>DBT</b>  | <b>CuBr</b>  | <b>PMDETA</b> |
|--------------------------------------|----------------|-------------|--------------|---------------|
| <b><i>M</i>/(g·mol<sup>-1</sup>)</b> | 104,15         | 249,93      | 143,45       | 173,30        |
| <b><i>ρ</i>/(g·cm<sup>-3</sup>)</b>  | 0,909          | 1,510       | -            | 0,830         |
| <b><i>m</i>/g</b>                    | 18,18          | 2,597       | <b>1,191</b> | 2,877         |
| <b><i>V</i>/cm<sup>3</sup></b>       | <b>20,0</b>    | <b>1,72</b> | -            | <b>3,47</b>   |
| <b><i>n</i>/mol</b>                  | 0,1746         | 0,0104      | 0,0083       | 0,0166        |
| <b>mol arány</b>                     | 16,8           | 1           | 0,8          | 1,6           |

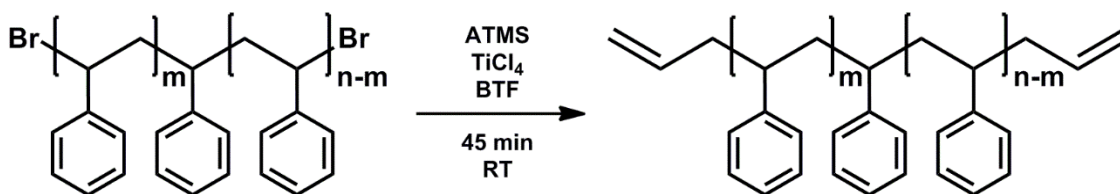
Megfelelő méretű oldalszáras reaktoredénybe bemértem a CuBr-t, mágneses keverőbabát tettem bele, gumiszeptummal és gázbevezetéssel szereltem fel. A lombikot vákuum alá helyeztem, majd N<sub>2</sub>-t töltöttem fel. Ezt az oxigénmentesítési lépést a többi reagens beadagolása előtt legalább ötször megismételtem. Ezután befecskendeztem a sztirolt és elindítottam a kevertetést. Hozzáadtam a PMDETA-t, mely a halványzöld CuBr-t komplexbe vitte, mélyzöld tiszta oldatot kaptam. Végül bemértem a DBT-t, melynek hatására sűrű, sötétzöld csapadék vált ki. A lombik tartalmát izopropanol-szárazjég eleggyel kifagyasztottam, a légtérét vákuummal evakuáltam, majd N<sub>2</sub>-atmoszférában visszamelegítettem szobahőmérsékletre; az oxigénmentesítést háromszor megismételtem. Ezt követően a reakcióelegyet 100 °C-os olajfürdőre helyezve 1,5 óráig intenzíven kevertettem.

A reakcióidő letelte után az oldatot hagytam lehűlni, kevés tetrahidrofuránnal (THF) hígítottam. Ezután redős szűrőpapíron leszűrtem, neutrális Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/szilikagél oszlopon átengedtem, majd nyolcszoros térfogat mennyiségű hűtött metanolba csepegtettem közepes kevertetés mellett. A kivált fehér csapadékot leszűrtem, metanollal mostam, végül vákuumban tömegállandóságig szárítottam. A kapott termék fehér por, tömege 4,1884 g (23% kitermelés, kiindulási monomer mennyiségére vonatkoztatva).



11. ábra: Sztírol oldata CuBr, PMDETA, valamint DBT bemérése után

#### 4.2.2. Allil-telekelikus PS előállítása



12. ábra: Allil-telekelikus PS előállításának reakcióegyenlete

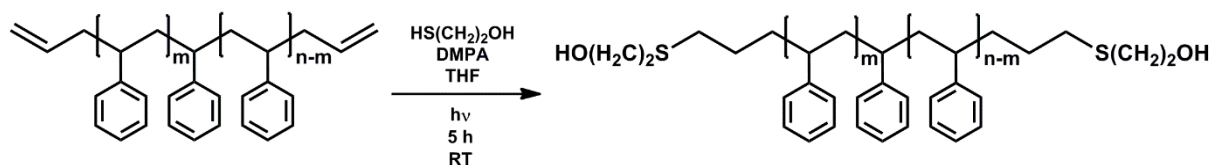
4. táblázat: Allil-telekelikus PS előállításához alkalmazott bemérések

|                                  | Br-PS-Br | ATMS        | TiCl <sub>4</sub> |
|----------------------------------|----------|-------------|-------------------|
| <i>M</i> /(g·mol <sup>-1</sup> ) | 1500     | 114,27      | 189,69            |
| <i>ρ</i> /(g·cm <sup>-3</sup> )  | -        | 0,719       | 1,730             |
| <i>m</i> /g                      | 2,5      | 0,7618      | 0,7019            |
| <i>V</i> /cm <sup>3</sup>        | -        | <b>1,06</b> | <b>0,41</b>       |
| <i>n</i> /mol                    | 0,0017   | 0,0067      | 0,0037            |
| <b>mol arány</b>                 | 1        | 4           | 2,2               |

Megfelelő méretű egynyakú, csiszolatos gömblombikba bemértem a polimert, mágneses keverőbabát tettem bele, majd gumiszeptummal lezártam. Befecskendeztem a BTF-et és elindítottam a kevertetést (a polimer halványsárga szín megjelenése mellett teljesen feloldódott). A lombik tartalmának oxigénmentesítését 15 percig tartó N<sub>2</sub> átbuborékolatásával végeztem el. Ezt követően bemértem az ATMS-t és a TiCl<sub>4</sub>-et (2x illetve 1,1x felesleg a láncvégekre számolva; utóbbi hatására az oldat hirtelen narancssárga színre váltott át). A reakcióelegyet szobahőmérsékleten kevertettem 45 percig. A folyamatot kevés metanol beadagolásával állítottam meg, ekkor az oldat színe újra világosabb lett.

A lombik tartalmát nyolcszoros térfogat mennyiségű hűtött keveredő metanolba csepegtettem. A kivált fehér csapadékot leszűrtem, metanollal mostam, végül vákuumban tömegállandóságig szárítottam. A kapott termék fehér por, tömege 2,1245 g (85% kitermelés, kiindulási polimer mennyiségére vonatkoztatva).

### 4.2.3. Hidroxil-telekelikus PS előállítása



13. ábra: Hidroxil-telekelikus PS előállításának reakcióegyenlete

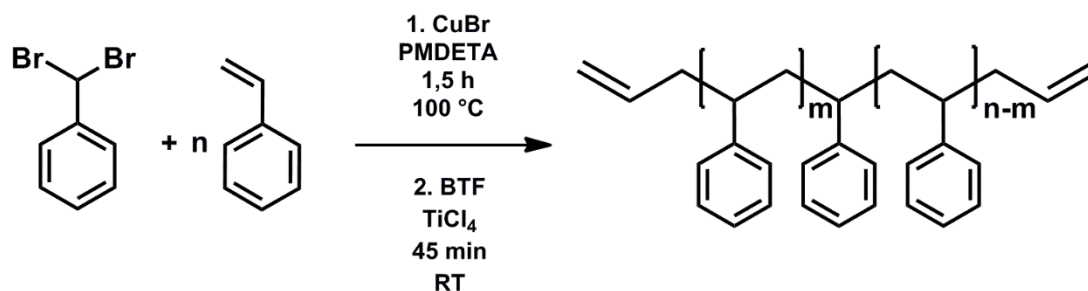
5. táblázat: Hidroxil-telekelikus PS előállításához alkalmazott bemérések

|                                  | All-PS-All | DMPA   | SH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH |
|----------------------------------|------------|--------|--------------------------------------|
| <i>M</i> /(g·mol <sup>-1</sup> ) | 1500       | 256,30 | 78,13                                |
| <i>ρ</i> /(g·cm <sup>-3</sup> )  | -          | -      | 1,114                                |
| <i>m</i> /g                      | 0,3        | 0,2050 | 0,6250                               |
| <i>V</i> /cm <sup>3</sup>        | -          | -      | 0,56                                 |
| <i>n</i> /mol                    | 0,0002     | 0,0008 | 0,0080                               |
| mol arány                        | 1          | 4      | 40                                   |

Kis egynyakú reaktorcsőbe bemértem a polimert és a DMPA-t (2x felesleg a láncvégekre számolva), majd gumiszeptummal lezártam. Befecskendeztem a THF-t, halványsárga színű tiszta oldatot kaptam. Az edény tartalmának oxigénmentesítését 15 percig tartó N<sub>2</sub> átbuborékolásával végeztem el. Ezt követően bemértem a 2-merkaptó-etanolt (20x felesleg a láncvégekre számolva). A reakcióedényt szobahőmérsékleten 256 nm hullámhosszú, 1,4-1,6 mW/cm<sup>2</sup> fényerősségű UV-fénnyel (Vilber Lourmat UV-lámpa) sugároztam be 5 óráig.

A reakció során a reakcióelegy enyhén felmelegedett, ezért a reakcióidő leteltét követően hagytam az oldatot szobahőmérsékletre hűlni, majd nyolcszoros térfogat mennyiségű hűtött keveredő metanolba csepegtettem. A kivált fehér csapadékot leszűrtem, metanollal mostam, végül vákuumban tömegállandóságig szárítottam. A kapott termék fehér por, tömege 0,2912 g (97% kitermelés, kiindulási polimer mennyiségére vonatkoztatva).

#### 4.2.4. Allil-telekelikus PS „one-pot” típusú előállítás



14. ábra: Allil-telekelikus PS „one-pot” típusú előállításának reakcióegyenlete

6. táblázat: Allil-telekelikus PS „one-pot” típusú előállításához alkalmazott bemérések. 1700 g/mol teoretikus molekulatömegű polimerre számolva

|                               | <b>sztirol</b> | <b>DBT</b>  | <b>CuBr</b>   | <b>PMDETA</b> | <b>ATMS</b> | <b>TiCl<sub>4</sub></b> |
|-------------------------------|----------------|-------------|---------------|---------------|-------------|-------------------------|
| <b>M/(g·mol<sup>-1</sup>)</b> | 104,15         | 249,93      | 143,45        | 173,30        | 114,27      | 189,69                  |
| <b>ρ/(g·cm<sup>-3</sup>)</b>  | 0,909          | 1,510       | -             | 0,830         | 0,719       | 1,730                   |
| <b>m/g</b>                    | 9,090          | 1,558       | <b>0,7173</b> | 1,733         | 0,8799      | 0,7398                  |
| <b>V/cm<sup>3</sup></b>       | <b>10,0</b>    | <b>1,03</b> | -             | <b>2,09</b>   | <b>1,22</b> | <b>0,43</b>             |
| <b>n/mol</b>                  | 0,0873         | 0,0062      | 0,0050        | 0,0100        | 0,0077      | 0,0039                  |
| <b>mol arány</b>              | 14             | 1           | 0,8           | 1,6           | 4,8         | 2,4                     |

Megfelelő méretű oldalszáras reaktoredénybe bemértem a CuBr-t, mágneses keverőbabát tettem bele, gumiszeptummal és gázbevezetéssel szereltem fel. A lombik terét vákuummal evakuáltam, majd N<sub>2</sub>-nel töltöttem fel. Ezután befecskendeztem a sztirolt és elindítottam a mágneses kevertetést. Hozzáadtam a PMDETA-t, mely a halványzöld CuBr-t komplexbe vitte, mélyzöld tiszta oldatot kaptam. Végül bemértem a DBT-t, melynek hatására sűrű, sötétzöld csapadék vált ki. A lombik tartalmát izopropanol-szárazjég eleggyel kifagyasztottam, a légtérét vákuummal evakuáltam, majd N<sub>2</sub>-atmoszférában visszamelegítettem szobahőmérsékletre; az oxigénmentesítést háromszor megismétltem. Ezt követően a reakcióelegyet 100 °C-os olajfürdőre helyezve 1,5 óráig intenzíven kevertettem.

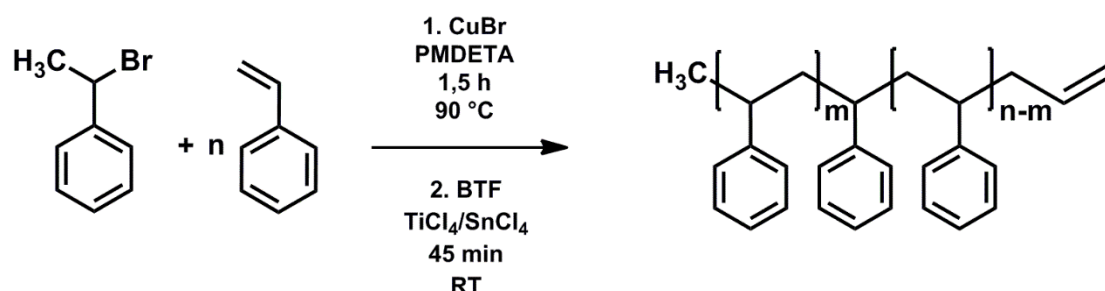
Ha ez letelt, az oldatot hagytam lehűlni, kevés BTF-fel hígítottam és fecskendő segítségével mintát vettem (a köztitermék analízise céljából). Ezt redős szűrőpapíron leszűrtem, neutrális Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/szilikagél oszlopon átengedtem, majd nyolcszoros térfogat mennyiségű hűtött keveredő metanolba csepegtettem. A kivált fehér csapadékot leszűrtem, metanollal mostam, végül vákuumban tömegállandóságig szárítottam.

A megmaradt reakcióelegyhez hozzáadtam a számított mennyiségű ATMS-t (4,8x felesleg a DBT-re számolva), majd 5 perc kevertetést követően hűtés mellett a TiCl<sub>4</sub>-et (1,5x felesleg a PMDETA-ra számolva; a sötétzöld oldat ekkor hirtelen sötétbarnára változott). A lombik tartalmát szobahőmérsékleten kevertettem 45 percig. A folyamatot hűtés mellett kevés metanollal állítottam meg. Ezt követően az oldatot redős szűrőpapíron leszűrtem, neutrális

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/szilikagél oszlopon átengedtem, majd nyolcszoros térfogat mennyiségű hűtött keveredő metanolba csepegtettem. A kivált fehér csapadékot leszűrtem, metanollal mostam, végül vákuumban tömegállandóságig szárítottam.

Mindkét kapott termék fehér por, tömegük rendre 2,0529 g (30% kitermelés, kiindulási monomer mennyiségére vonatkoztatva) illetve 1,8929 g (80% kitermelés, köztitermék mennyiségére vonatkoztatva).

#### 4.2.5. Allil-monofunkcionalizált PS „one-pot” típusú előállítása



15. ábra: Allil-monofunkcionalizált PS „one-pot” típusú előállításának reakcióegyenlete

7. táblázat: Allil-monofunkcionalizált PS „one-pot” típusú előállításához alkalmazott bemérések. 2000 g/mol teoretikus molekulatömegű polimerre számolva

|                               | <b>sztírol</b> | <b>PhEtBr</b> | <b>CuBr</b>   | <b>PMDETA</b> | <b>ATMS</b> | <b>TiCl<sub>4</sub></b> | <b>SnCl<sub>4</sub></b> |
|-------------------------------|----------------|---------------|---------------|---------------|-------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>M/(g·mol<sup>-1</sup>)</b> | 104,15         | 185,06        | 143,45        | 173,30        | 114,27      | 189,69                  | 260,52                  |
| <b>ρ/(g·cm<sup>-3</sup>)</b>  | 0,909          | 1,356         | -             | 0,830         | 0,719       | 1,730                   | 2,226                   |
| <b>m/g</b>                    | 9,090          | 0,9253        | <b>0,7173</b> | 0,8665        | 0,3771      | 0,3983                  | 0,5471                  |
| <b>V/cm<sup>3</sup></b>       | <b>10,0</b>    | <b>0,68</b>   | -             | <b>1,04</b>   | <b>0,52</b> | <b>0,23</b>             | <b>0,25</b>             |
| <b>n/mol</b>                  | 0,0873         | 0,0050        | 0,0050        | 0,0050        | 0,0033      | 0,0021                  | 0,0021                  |
| <b>mol arány</b>              | 17,4           | 1             | 1             | 1             | 2,4         | 1,5                     | 1,5                     |

Megfelelő méretű oldalszáras reaktoredénybe bemértem a CuBr-t, mágneses keverőbabát tettem bele, gumiszeptummal és gázbevezetéssel szereltem fel. A lombik terét vákuummal evakuáltam, majd N<sub>2</sub>-t töltöttem fel. Ezután befecskendeztem a sztírolt és elindítottam a mágneses kevertetést. Hozzáadtam a PMDETA-t, mely a halványzöld CuBr-t komplexbe vitte, mélyzöld tiszta oldatot kaptam. Végül bemértem a PhEtBr-t, melynek hatására az oldat színe sötétedett. A lombik tartalmát izopropanol-szárazjég eleggyel kifagyasztottam, a légterét vákuummal evakuáltam, majd N<sub>2</sub>-atmoszférában visszamelegítettem szobahőmérsékletre; az oxigénmentesítést háromszor megismétltem. Ezt követően a reakcióelegyet 90 °C-os olajfürdőre helyezve 1,5 óráig intenzíven kevertettem.

Ha ez letelt, az oldatot hagytam lehűlni, kevés BTF-fel hígítottam és fecskendő segítségével kettő párhuzamos mintát vettem. A reaktoredény tartalmát (köztitermék analízise céljából) redős szűrőpapíron leszűrtem, neutrális Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/szilikagél oszlopon átengedtem, majd



Kis egynyakú reaktorcsőbe bemértem a CuBr-t, mágneses keverőbabát tettem bele, majd gumiszeptummal lezártam. Befecskendeztem a sztirolt és elindítottam a kevertetést. Oxigénmentesítés céljából az oldaton N<sub>2</sub>-t buborékolttam keresztül 15 percig. Ezt követően bemértem a PMDETA-t, végül a DBT-t. A reakcióelegyet 100 °C-ra felfűtött alumínium blokkba helyezve 1,5 óráig intenzíven kevertettem.

Ezután hagytam az edény tartalmát szobahőmérsékletre hűlni, hígítottam BTF-fel és hozzáadtam az ATMS-t, majd hűtés mellett a TiCl<sub>4</sub>-et (a sötétzöld oldat ekkor hirtelen sötétbarnára változott). A mintatartó tartalmát szobahőmérsékleten kevertettem 45 percig. A folyamatot hűtés mellett kevés PMDETA-val állítottam meg (2x felesleg a TiCl<sub>4</sub>-re számolva). Ezt követően mintát vettem fecskendővel (köztitermék analízise céljából). Ezt redős szűrőpapíron leszűrtem, neutrális Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/szilikagél oszlopon átengedtem, majd nyolcszoros térfogat mennyiségű hűtött keveredő metanolba csepegtettem. A kivált fehér csapadékot leszűrtem, metanollal mostam, végül vákuumban tömegállandóságig szárítottam.

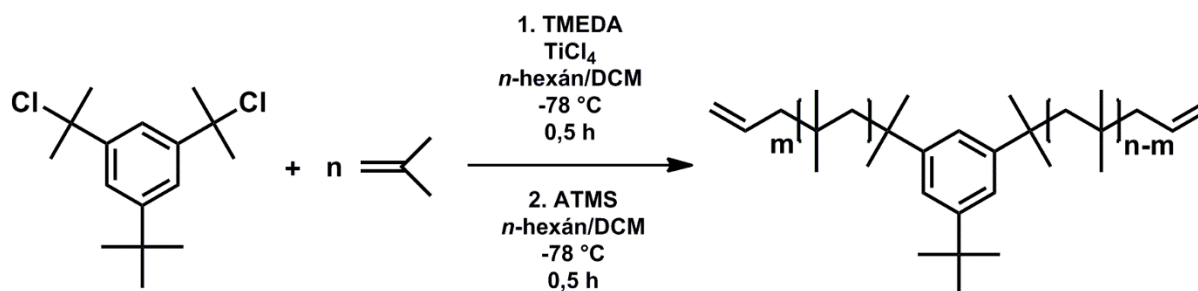
Az edény tartalmát ekkor ismételten hígítottam BTF-fel és leszűrtem egy új reaktoredénybe. Septummal lezártam és N<sub>2</sub>-t buborékolttam át a homokszínű oldaton 15 percig. Ezután befecskendeztem a számított mennyiségű DMPA-t (1,6x felesleg az ATMS-re számolva) és 2-merkaptó-etanolt (10x felesleg az ATMS-re számolva) tartalmazó BTF-oldatot, melynek hatására mély narancssárga szín jelent meg. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 256 nm-es 1,4-1,6 mW/cm<sup>2</sup> fényerősségű UV-fénnyel (Vilber Lourmat UV-lámpa) sugároztam be 12 óráig.

A reakció lejátszódása után a reakcióelegyet redős szűrőpapíron leszűrtem és nyolcszoros térfogat mennyiségű hűtött keveredő metanolba csepegtettem. A kivált fehér csapadékot leszűrtem, metanollal mostam, végül vákuumban tömegállandóságig szárítottam.

A kapott termékek fehér porok, tömegük rendre 0,6525 g (68% kitermelés, közttitermék mennyiségére vonatkoztatva), valamint 0,4068 g (84% kitermelés, közttitermék mennyiségére vonatkoztatva).

### 4.3. Telekelikus PIB előállítása és végcsoport módosítása

#### 4.3.1. Allil-telekelikus PIB előállítása



17. ábra: Allil-telekelikus PIB előállításának reakcióegyenlete

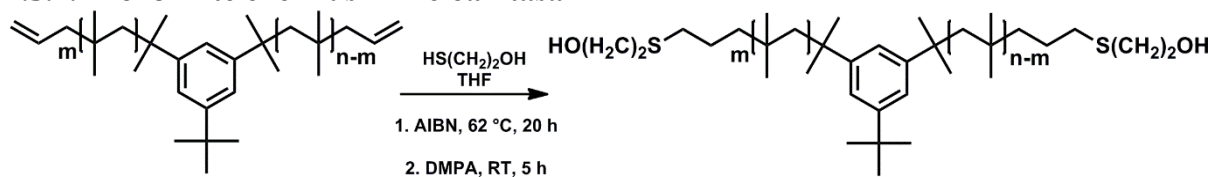
9. táblázat: Allil-telekelikus PIB előállításához alkalmazott bemérések. 4000 g/mol teoretikus molekulatömegű polimerre számolva

|                                  | tBuDiCumCl    | izobutilén  | TiCl <sub>4</sub> | TMEDA       | ATMS        |
|----------------------------------|---------------|-------------|-------------------|-------------|-------------|
| <i>M</i> /(g·mol <sup>-1</sup> ) | 287,27        | 56,11       | 189,69            | 116,20      | 114,27      |
| <i>ρ</i> /(g·cm <sup>-3</sup> )  | -             | 0,72        | 1,730             | 0,775       | 0,719       |
| <i>m</i> /g                      | <b>0,1507</b> | 2,003       | 1,5934            | 0,1220      | 0,3599      |
| <i>V</i> /cm <sup>3</sup>        | -             | <b>2,78</b> | <b>0,92</b>       | <b>0,16</b> | <b>0,50</b> |
| <i>n</i> /mol                    | 0,0005        | 0,0357      | 0,0084            | 0,0010      | 0,0031      |
| <b>mol arány</b>                 | 1             | 68          | 16                | 2           | 6           |

Kétnyakú 100 cm<sup>3</sup>-es gömblombikba mágneses keverőbabát tettem, lezártam gumiszeptummal, az oldalágon N<sub>2</sub>-t vezettem be, izopropanol-szárazjég eleggyel behűtöttem. Bemértem 30 cm<sup>3</sup> *n*-hexánt és 16,24 cm<sup>3</sup> DCM-t, elindítottam a kevertetést és hozzáadtam az iniciátor 3,76 cm<sup>3</sup> DCM-es oldatát. Ezután befecskendeztem a TMEDA-t, majd az izobutilént (melyet előzőleg gázpalackból izopropanol-szárazjég eleggyel behűtött szívlombikba kondenzáltattam). Utolsó lépésként a reakcióelegyhez adtam a TiCl<sub>4</sub>-et, melynek hatására a színtelen oldat homokszínűre váltott át. A lombik tartalmát -78 °C-on kevertettem 30 percig, majd hozzáadtam az ATMS-t, és további 30 percig kevertettem ugyanolyan hőmérsékleten. A folyamatot metanollal állítottam meg.

A reakcióelegyet 400 cm<sup>3</sup> metanolba csepegtettem (opálos oldat), kevertetés után kitisztult, áttetsző fehér szirup vált ki az edény falán. A tiszta oldatot dekantáltam, a terméket kevés THF-ben feloldottam és centrifugacsőbe töltött metanolban újra kicsaptam. Centrifugálást követően az oldószert dekantáltam a cső alján összegyűlt polimerről, melyet vákuumban tömegállandóságig szárítottam. A kapott termék átlátszó ragacsos, viszkózus szirup, tömege 1,3028 g (65% kitermelés, kiindulási monomer mennyiségére vonatkoztatva).

#### 4.3.2. Hidroxil-telekelikus PIB előállítása



18. ábra: Hidroxil-telekelikus PIB előállításának reakcióegyenlete

10. táblázat: Hidroxil-telekelikus PIB előállításához alkalmazott bemérések

|                               | <b>All-PIB-All</b>   | <b>AIBN</b>          | <b>DMPA</b>          | <b>SH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH</b> |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------------|
| <b>M/(g·mol<sup>-1</sup>)</b> | 4000                 | 164,21               | 256,30               | 78,13                                   |
| <b>ρ/(g·cm<sup>-3</sup>)</b>  | -                    | -                    | -                    | 1,114                                   |
| <b>m/g</b>                    | <b>0,1</b>           | <b>0,0090</b>        | <b>0,0141</b>        | 0,0586                                  |
| <b>V/cm<sup>3</sup></b>       | -                    | -                    | -                    | <b>0,05</b>                             |
| <b>n/mol</b>                  | 2,5·10 <sup>-5</sup> | 5,5·10 <sup>-5</sup> | 5,5·10 <sup>-5</sup> | 7,5·10 <sup>-4</sup>                    |
| <b>mol arány</b>              | 1                    | 2,2                  | 2,2                  | 30                                      |

Kis egynyakú reaktorcsövekbe mágneses keverőbabát tettem és gumiszeptummal lezártam őket. Befecskendeztem a polimer THF-es törzsoldatát és elindítottam a kevertetést (halványsárga színű tiszta oldat keletkezett). Ezután hozzáadtam az iniciátorok (AIBN illetve DMPA) THF-es törzsoldatát, végül beadagoltam a 2-merkaptó-etanolt. Az edények tartalmának oxigénmentesítését 15 percig tartó N<sub>2</sub> átbuborékolatásával végeztem el. A termikus iniciátort tartalmazó reakcióedényt 62 °C-ra felfűtött alumínium blokkba helyeztem és egy éjszakán át kevertettem. A fotoiniciátort tartalmazó reakcióedényt 265 nm-es 1,4-1,6 mW/cm<sup>2</sup> fényerősségű UV-fénnyel (Vilber Lourmat UV-lámpa) sugároztam be 5 óráig.

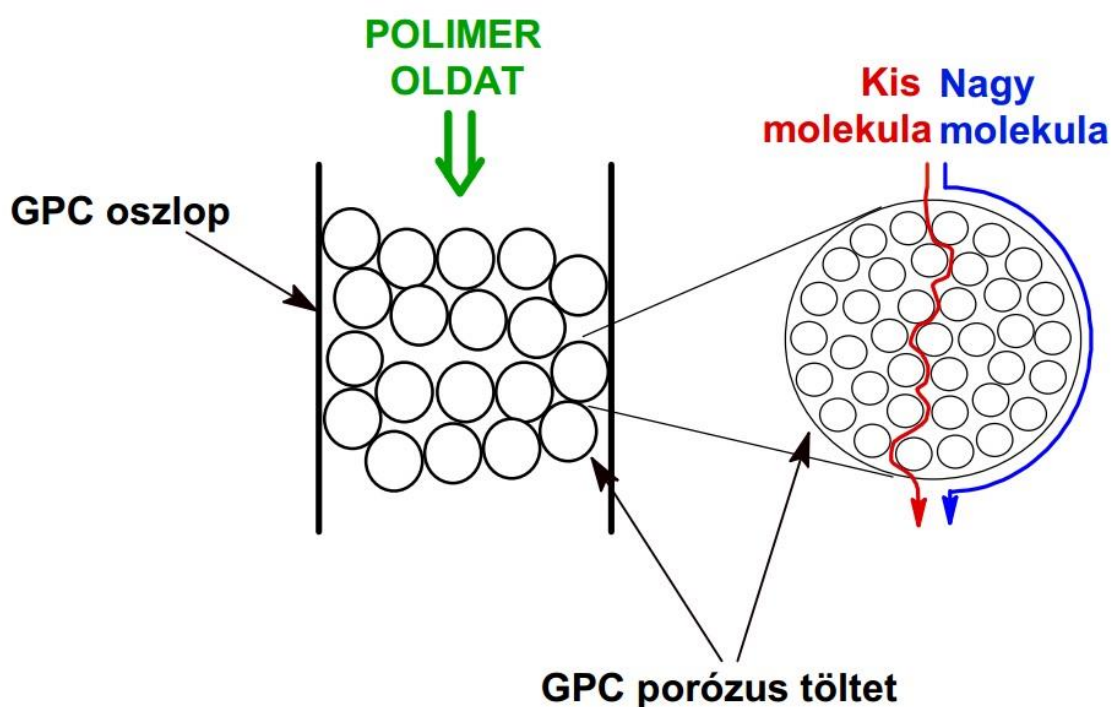
A reakció lejártszódása után hagytam az oldatokat szobahőmérsékletre hűlni, majd nyolcszoros térfogat mennyiségű hűtött keveredő metanolba csepegtettem. Az enyhén sárgás, opálos oldatot hűtőszekrényben pihentettem (áttetsző fehér szirup vált ki az edény falán). A tiszta oldatot dekantáltam, a terméket kevés THF-fel mintatartóba mostam, az oldatot rotációs vákuumbepárló készüléken bepároltam, a polimert végül vákuumban tömegállandóságig szárítottam. A kapott termékek szintelen ragacsos, viszkózus szirupok, tömegük rendre 0,0812 g (81% kitermelés, kiindulási polimer mennyiségére vonatkoztatva) illetve 0,0931 g (93% kitermelés, kiindulási polimer mennyiségére vonatkoztatva).

## 4.4. Polimerek analízise

### 4.4.1. Gélpermeációs kromatográfia (GPC)

A gélpermeációs kromatográfia (GPC) egy modern elválasztástechnikai módszer, mely a vizsgálandó mintában lévő molekulákat méretük szerint szeparálja. Ez a technika tehát kiválóan alkalmas makromolekulák illetve polimerek elválasztására és azok molekulatömegének, valamint molekulatömeg-eloszlásának könnyű és gyors meghatározására.

A mérés elve, hogy a vizsgálandó minta egy olyan oszlopon halad át, mely a mintával szemben affinitással nem rendelkező porózus töltetet (legtöbbször megfelelő polisztirolból képzett térhálós gél) tartalmaz. Az eluálódó molekulák hidrodinamikai térfogatuk szerint szétválnak, mivel a kisebbek behatolnak a pórusokba, ezáltal több időt töltenek az oszlopon, míg a nagyobbak gyorsabban áthaladnak (19. ábra). Vagyis a jellemző méretű molekulák a megfelelő elúciós térfogathoz jelennek meg; mivel ez a kettő fordítottan arányos, így a legnagyobb molekula a legkisebb elúciós térfogathoz eluálódik és fordítva.



19. ábra: Gélpermeációs kromatográfia elve

Az oszlopon túljutva a molekulák egy olyan detektorba jutnak, mely a koncentrációjukkal arányos jelet ad. Ez leggyakrabban valamilyen típusú differenciál refraktométer, UV abszorpciós detektor vagy differenciál viszkoziméter. A detektor működéséből fakadóan eluensként kis törésmutatójú és viszkozitású oldószert szükséges alkalmazni, ami legtöbbször THF. A kapott jeleket az elúciós térfogat függvényében ábrázolva kapjuk a kromatogramot, mely alapján kiszámítható a polimerek számátlag és tömegátlag molekulatömege illetve polidiszperzitása. Mivel ez a módszer nem abszolút mérésen alapul,

ezért kalibrációt igényel. A kiértékelés ezért univerzális kalibrációs görbe alapján történt, melyet 22 különböző szűk molekulatömeg-eloszlású PS standard alapján készítettünk.

A polimerizációs folyamatok során nem egyforma hosszúságú láncok keletkeznek, hanem különböző méretűek statisztikus eloszlásban. Ezért polimerek esetén általában nem egy meghatározott molekulatömegről, hanem a képződött láncok molekulatömeg-eloszlásáról beszélhetünk. A különböző fizikai-kémiai tulajdonságok mérése alapján megkülönböztetünk számátlag ( $M_n$ ) illetve tömegátlag ( $M_w$ ) molekulatömeget ( $n_i$  az  $i$  számú monomerből felépülő polimer molekulák száma,  $M_i$  pedig ezek molekulatömege):

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (7)$$

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (8)$$

A molekulatömeg-eloszlás jellemzésére használhatjuk a polidiszperzitást, mely az eloszlás szélességét adja meg, vagyis hogy mennyire sokféle tömegű makromolekula keletkezett. Szűk molekulatömeg-eloszlás esetén (mint amelyet az élő polimerizációk alkalmazásával kaphatunk) értéke 1 és 1,5 között változik. A polidiszperzitás megadható a tömegátlag és a számátlag molekulatömeg hányadosaként:

$$D = \frac{M_w}{M_n} \quad (9)$$

A munkám során előállított anyagok analizálására Waters 717plus Autosampler injektorral, Waters 515 HPLC pumpával, Jetstream 2+ termosztáttal és Varian MIXED C típusú oszloprendszerrel felszerelt készüléket használtunk. A detektálást Agilent 1260 Infinity kettős detektorrendszerrel (differenciál reafraktométer és differenciál viszkoziméter) végeztük. A mérések 35 °C-on, THF eluenssel, 1 ml/perc áramlási sebességgel történtek. Az adatok kiértékelését PSS WinGPC UniChrom szoftverrel végeztük.

#### 4.4.2. Proton mágneses magrezonancia ( $^1\text{H}$ -NMR) spektroszkópia

A mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR) a kémiai szerkezetkutatás egyik alapvető módszere. Mivel általánosan alkalmazott analitikai eljárás, elvének és működésének részletes ismertetésére dolgozatomban nem térek ki.

Munkám során az egyes reakciók lejátszódása egyszerűen követhető volt  $^1\text{H}$ -NMR spektroszkópiával, mivel az egyes funkciós csoportokhoz és az azok melletti protonhoz tartozó jelek egyértelműen beazonosíthatók. Az NMR mérésekhez Varian VXR 200 MHz illetve Bruker Avance 250 MHz típusú készülékeket használtunk, az analízist  $\text{CDCl}_3$  oldószerben, szobahőmérsékleten végeztük.

#### 4.4.3. Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektroszkópia

Az infravörös spektroszkópia a szerkezetazonosításban és szerkezetfelderítésben nyújt segítséget. A molekulákban található kötések és atomcsoportok rezgési átmenetei infravörös fénnnyel gerjeszthetők, az átmenetek energiakülönbségeiből pedig a molekula szerkezetére vonatkozó értékes információk nyerhetők ki. A gerjesztés során a rezgési átmenetek mellett a forgási energia is megváltozhat, ezért az infravörös spektrumban abszorpciós sávok jelennek meg. Az egyes funkciós csoportokra (illetve a bennük levő kötésmódokra) jellemző frekvenciaértékeket karakterisztikus csoport- vagy kötési frekvenciáknak nevezik. A modern infravörös mérési berendezések már többnyire Fourier-transzformációs elven működnek, mely szélesebb spektrális tartományú adatgyűjtést tesz lehetővé a hagyományos spektrométerekkel szemben. Az FTIR-technika széles körben ismert a modern szerkezetkutatásban, ezért ennek részletesebb ismertetésére dolgozatomban nem térek ki. Szilárd minták IR analízisére a két legelterjedtebb módszer a KBr-pasztillázás illetve a gyengített totálreflexió (Attenuated Total Reflection, ATR). Utóbbi legnagyobb előnye, hogy a roncsolásmentes spektrumfelvétel mellett a minta könnyen vissza is nyerhető. Az ATR-feltét egy nagy törésmutatójú kristályt tartalmaz (pl. gyémánt) illetve egy ZnSe segédkristályt is. A vizsgálandó mintát a kristályra ráhelyezve a besugárzó infravörös fény a kristályban többszörös teljes belső reflexiót szenved, ami fokozza az abszorpció mértékét.

Az IR mérésekhez Bruker IFS 28 FTIR típusú készüléket használtam PIKE MIRacle ATR-feltéttel. A spektrumokat N<sub>2</sub>-atmoszférában, szobahőmérsékleten, 4 cm<sup>-1</sup> felbontással, 128-as beütésszámmal, 4000-550 cm<sup>-1</sup> hullámszám-tartományban vettem fel, a kiértékeléseket Bruker Opus és OriginLab OriginPro szoftverekkel végeztem.

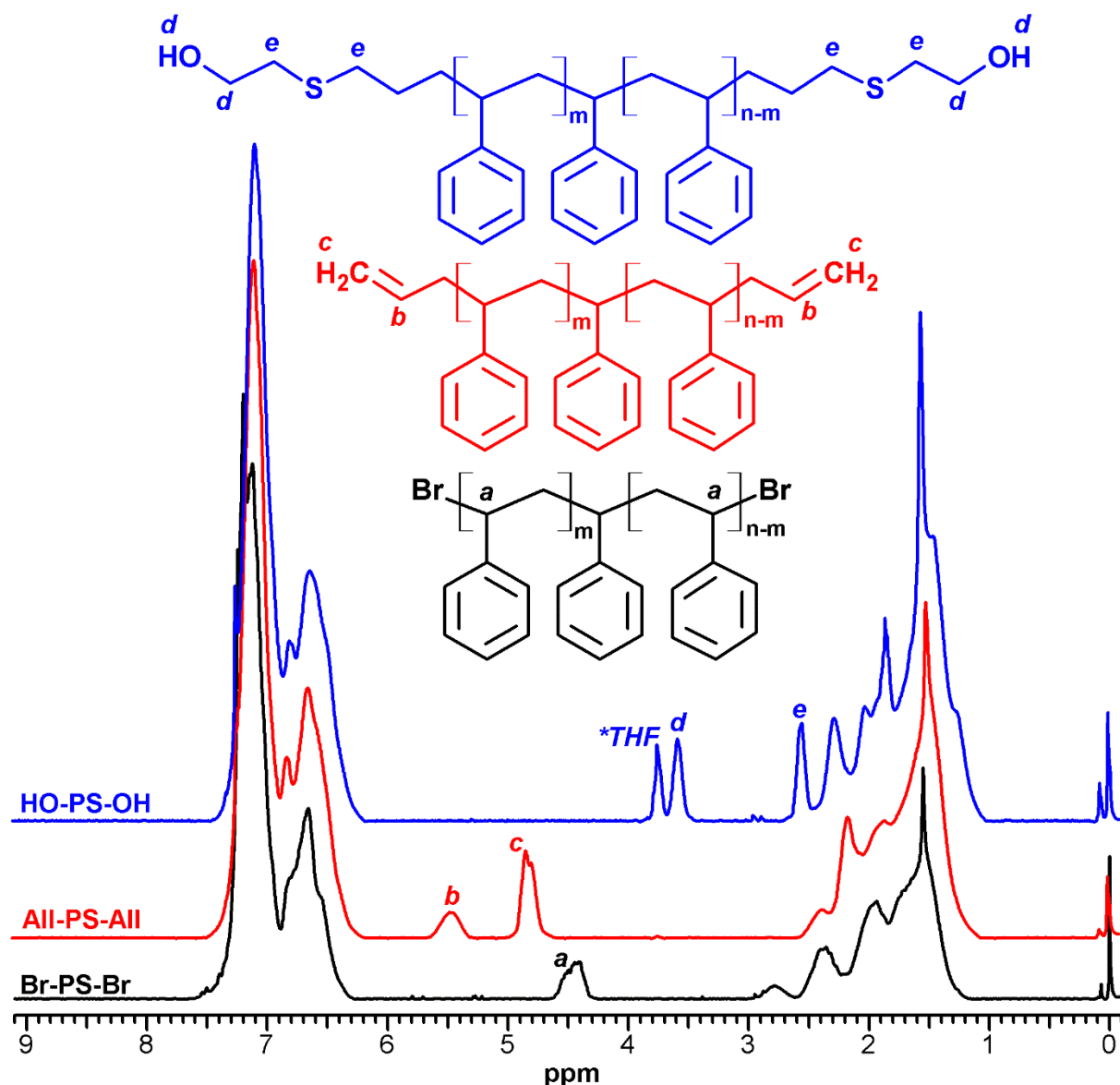
## 5. Eredmények és értékelésük

Mint azt az irodalmi áttekintés során már részletesebben kifejtettem, a funkciós polimerek előnyös tulajdonságaik révén számos alkalmazási területen jelen vannak. Éppen ezért is fontos, hogy kváziélő polimerizációs technikákkal és utólagos végcsoport módosításokkal könnyen és hatékonyan előállíthatók legyenek. A PS és a PIB széleskörűen alkalmazott polimerek, ezek funkciós származékainak előállítása is intenzíven vizsgált kutatási terület. A polimerizációs folyamatok és a click-reakciók kombinálásával további variációs lehetőségek nyílnak mind a felhasználhatóság, mind a kialakítandó molekulák alakja, struktúrája és további funkcionálizálása terén.

Munkám során funkciós PS-t és PIB-et állítottam elő két különböző típusú kváziélő polimerizációval: ATRP-vel illetve QLCCP-vel. Az így kapott funkciós makromolekulák láncvégeinek továbbalakítására irányult kutatásom további része. Ennek keretében karbokationos allilálást és azt követő tiol-én click-reakciót kíséreltem meg. Az egyes lépések közti tisztítási folyamatok elhagyásával az átalakítás egyszerűsítése érdekében „one-pot” típusú szintézisek kidolgozására tettem kísérletet. Az izolált termékeket  $^1\text{H}$ -NMR spektroszkópiával és gélpermeációs kromatográfiával analizáltam. A továbbiakban a két polimer előállításának és funkcionálizálásának eredményeit külön fejezetekben tárgyalom.

### 5.1. Funkciós PS előállítása

Munkám első lépéseként bróm láncvégekkel rendelkező PS-t állítottam elő ATRP-vel. A 20. ábrán látható  $^1\text{H}$ -NMR spektrum alapján megállapítható, hogy a reakció lejátszódott és a kívánt szerkezetű polimer képződött. Jelen vannak a polimer láncrea utaló kémiai eltolódások: az aromás protonok 6,2-7,5 ppm, az alifás gerinc pedig 1,2-3,0 ppm tartományban. Megjelenik a láncvégi brómatom melletti metincsoport protonjának kémiai eltolódása is 4,5 ppm-nél.

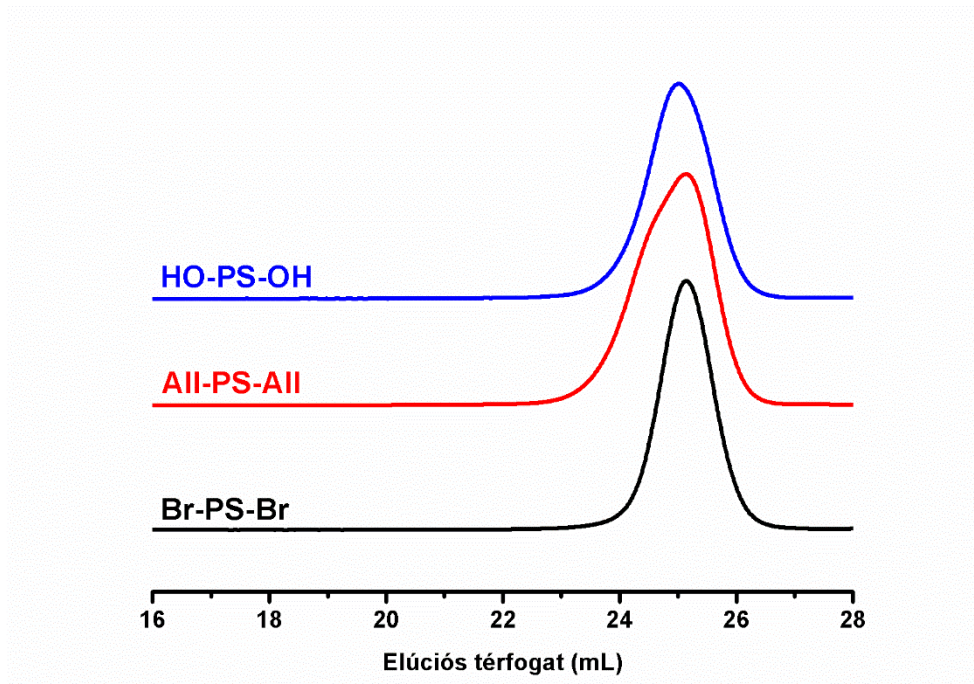


20. ábra: Lépésenként előállított bifunkciós PS-ek  $^1\text{H}$ -NMR spektrumai

A GPC kromatogram (21. ábra) alapján kijelenthető, hogy szűk molekulatömeg-eloszlású polimer képződött (a lépésenként előállított és izolált PS termékekről készült GPC analízis alapján számolt molekulatömeg- és polidiszperzitás-értékeket a 11. táblázatban foglaltam össze). A reagensek bemérési arányát 2000 g/mol teoretikus molekulatömegű polimerre számítottam ki. Ugyanakkor a reakciót nem végeztem 100%-os konverzióig, mivel élő polimerizációnál a molekulatömeg és a beépült monomerek mennyisége egyenesen arányosan nő a reakcióidő függvényében. Továbbá nagyobb monomerkonverzió elérése esetén az ATRP-t jellemző alacsony gyökkoncentráció ellenére is felléphetnek nemkívánatos láncletörő lépések, melyek a funkcionalitás csökkenését eredményezhetnék.

A kitisztított, kiszáritott és analizált bróm láncvégű polimert a következő lépésben feloldottam BTF-ben és Lewis-sav jelenlétében ATMS reagenssel reagáltattam. Az így kapott

termék  $^1\text{H}$ -NMR analízise során egyértelműen az várható, hogy a bróm melletti  $-\text{CH}-$  proton jele eltűnik. A 20. ábra alapján kijelenthető, hogy az allil láncvég kialakítása teljes mértékben sikerült. Ugyanis a bróm melletti proton jele a spektrumban nem jelentkezik, mindemellett megjelenik a láncvégi allilcsoportozathoz tartozó két új jel 4,6-4,9 és 5,3-5,6 ppm tartományokban. Fontos megjegyezni azt is, hogy ilyen körülmények között a lánc végén kialakuló karbokation elektrofil szubsztitúciós reakcióban (Friedel-Crafts alkilezés) képes megtámadni egy másik láncon található aromás csoportokat, melynek következtében elágazások alakulhatnak ki. Az így létrejövő CH-csoport protonja 3,0-3,3 ppm-nél jelenne meg, ami a 19. ábrán egyértelműen nem jelentkezik, köszönhetően a bemérések során alkalmazott négyszeres (tehát láncvégenként kétszeres) ATMS feleslegnek illetve az egyes reagensek megfelelő beadagolási sorrendjének. A GPC analízis szintén szűk molekulatömeg-eloszlású polimer képződését igazolja, a kromatogramok alakja nem szélesedett ki jelentősen, illetve eltolódás is csak csekély mértékben történt. Ez azért is fontos, mert a 21. ábra alapján is egyértelműen megállapítható, hogy elágazások nem alakultak ki a polimer láncok között az allilálás során, mindemellett valószínűsíthető, hogy a korábban sikeresen kialakított funkcionalitás sem csökkent. A GPC vizsgálat eredményeit a 11. táblázat tartalmazza.



21. ábra: Lépésenként előállított bifunkciós PS-ek GPC kromatogramjai

**11. táblázat:** Lépésenként előállított bifunkciós PS-ek átlagos molekulatömege és polidiszperzitása

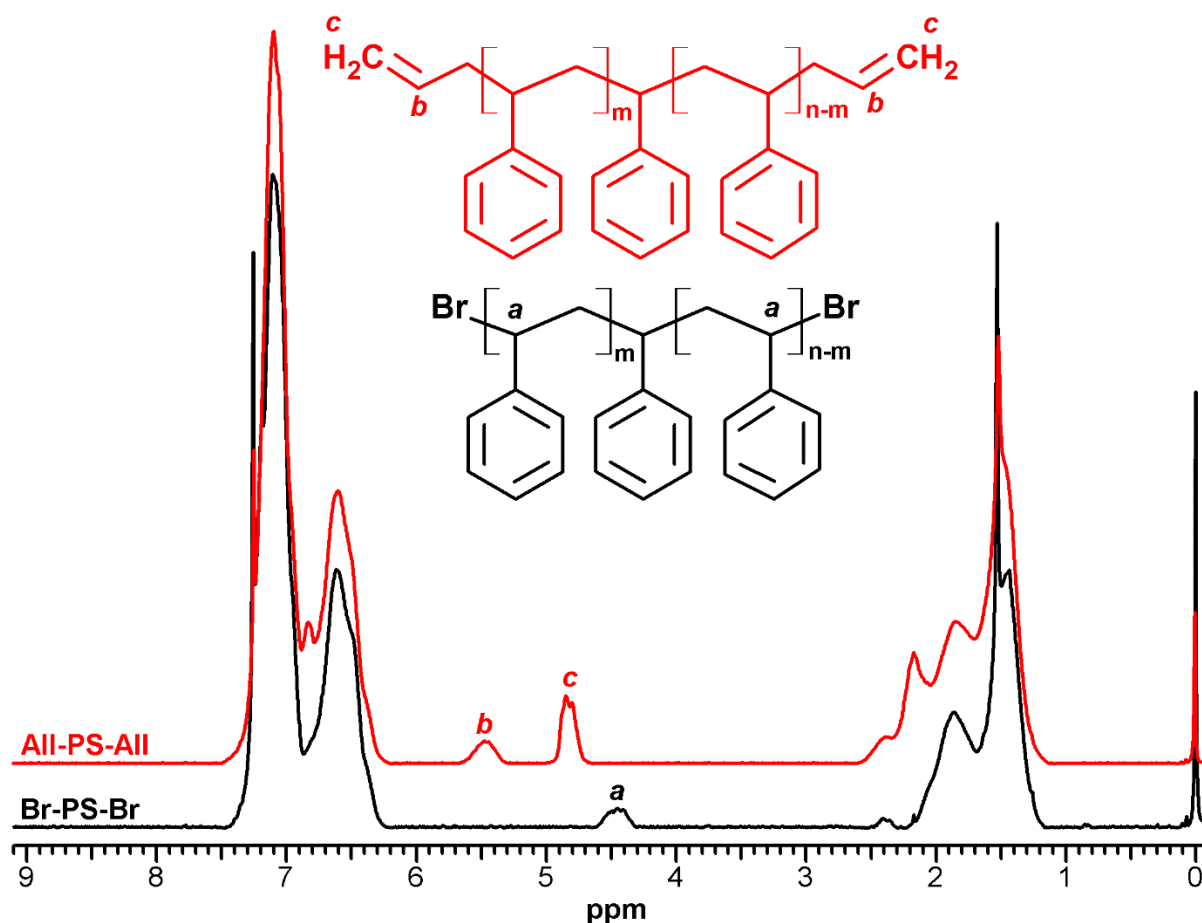
| Termék     | $M_n/(g \cdot mol^{-1})$ | $M_w/(g \cdot mol^{-1})$ | Polidiszperzitás |
|------------|--------------------------|--------------------------|------------------|
| Br-PS-Br   | 2840                     | 2880                     | 1,01             |
| All-PS-All | 2740                     | 3430                     | 1,25             |
| HO-PS-OH   | 2750                     | 3340                     | 1,21             |

Utolsó lépésként 2-merkaptó-etanollal alakítottam át a láncok végén található kettős kötések. Az UV-fényben végzett fotoiniciátor jelenlétében végzett tiol-én kapcsolás során tioéter kötések alakultak ki. Erről a kénatom melletti protonok egyértelmű információt adnak az NMR spektroszkópai analízis során. A 20. ábrán látható a hidroxil-telekelikus PS  $^1H$ -NMR spektruma. A reakció lejátszódását egyértelműen igazolja az allilcsoportozhoz tartozó jelek eltűnése. A kialakuló tioéter kötés melletti protonoktól származnak a 2,2-2,3 ppm közötti és 2,4-2,6 között megjelenő jelek, illetve 3,5 ppm-nél jelenik meg a hidroxilcsoportozhoz és az amelletti metilcsoport kémiai eltolódása (meg kell jegyezni, hogy a spektrumban megfigyelhető a tisztítás során alkalmazott THF oldószer jele 3,75 ppm-nél, amely alapján a minta szárítása nem volt elégséges). Ezek alapján kijelenthető, hogy a tiol-én click-reakció lejátszódott és a kívánt hidroxil-telekelikus PS képződött. A termékről készített kromatográfiás analízis alapján (21. ábra) az átlagos molekulatömeg csekély mértékben változott, mindamellett a polidiszperzitás nem módosult jelentősen (11. táblázat). Ez várható eredmény, hiszen lényegében minden láncvégen egy gyökös addíciós folyamat játszódott le, melynek során a telítetlen kötések egy-egy funkciós csoport épült be.

A fenti eredmények tükrében kijelenthető, hogy a polimerizációt követő két funkcionálizálási lépéssel allil- és hidroxil-telekelikus polisztirolt állítottam elő, mely alapján a kidolgozott eljárás alkalmas lehet további tiolokkal homotelekelikus funkciós polisztirol előállítására, melyre példa a korábbi szakirodalomban nem lelhető fel.

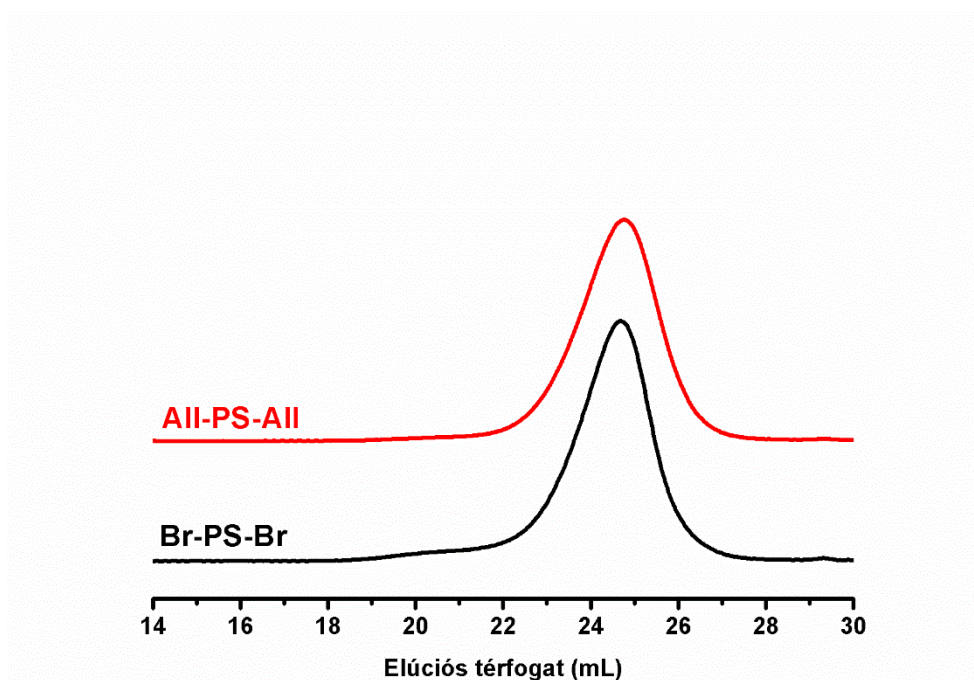
A kvázielő polimerizáció és az utána következő karbokationos allilálást egymás után, a köztitermék tisztítása nélkül is megkíséreltem véghezvinni. Ehhez azonban megfelelő feleslegben kellett alkalmazni a második lépésben hozzáadott reagenseket. Az ATMS-t az iniciátorra számoltam oly módon, hogy négyszeres mennyiségben adtam a rendszerhez (ez kétszeres felesleg a láncvégekre). A  $TiCl_4$  mennyiségét a PMDETA-hoz viszonyítottam, mivel előbbi komplexet képez aminokkal (éppen ezért a Lewis-savat szintén feleslegben használtam). A 22. ábrán a bróm-telekelikus PS és a belőle közvetlenül, tisztítási lépés közbeiktatása nélkül nyert allil-módosulat  $^1H$ -NMR spektrumait egymás alatt ábrázoltam, így könnyebben összehasonlítható a két termék. A brómatom melletti protonokhoz tartozó kémiai eltolódás jól

látszik 4,5 ppm-nél a polimerizációs termék spektrumán. A láncvégeken elvégzett módosítás után ez a csúcs nem jelentkezik, ugyanakkor megjelennek az allilcsoport jelenlétére utaló kémiai eltolódások a 4,8 és 5,5 ppm körüli tartományokban. Ez alapján tehát a gyökös polimerizáció és annak reakcióközegében végrehajtott karbokationos allilálás sikeres volt. Vagyis kijelenthető, hogy megfelelő reakciókörülmények és reagensarányok megválasztásával az ATRP közege nem zavarja a karbokationos allilálás lejátsszódását.



22. ábra: „One-pot” típusú reakcióban előállított bifunkciós PS-ek  $^1\text{H}$ -NMR spektrumai

A GPC analízis alapján számolt és ábrázolt molekulatömeg-eloszlások (23. ábra) is alátámasztják, hogy a polimerizáció során képződött szűk molekulatömeg-eloszlású funkciós polimer továbbalakítása során nem történt összekapcsolódás a láncok között. Az allil-végtermék polidiszperzitása és átlagos molekulatömege (12. táblázat) a bróm-funkcionalizált PS-től nem különbözik jelentősen.



23. ábra: „One-pot” típusú reakcióban előállított bifunkciós PS-ek GPC kromatogramjai

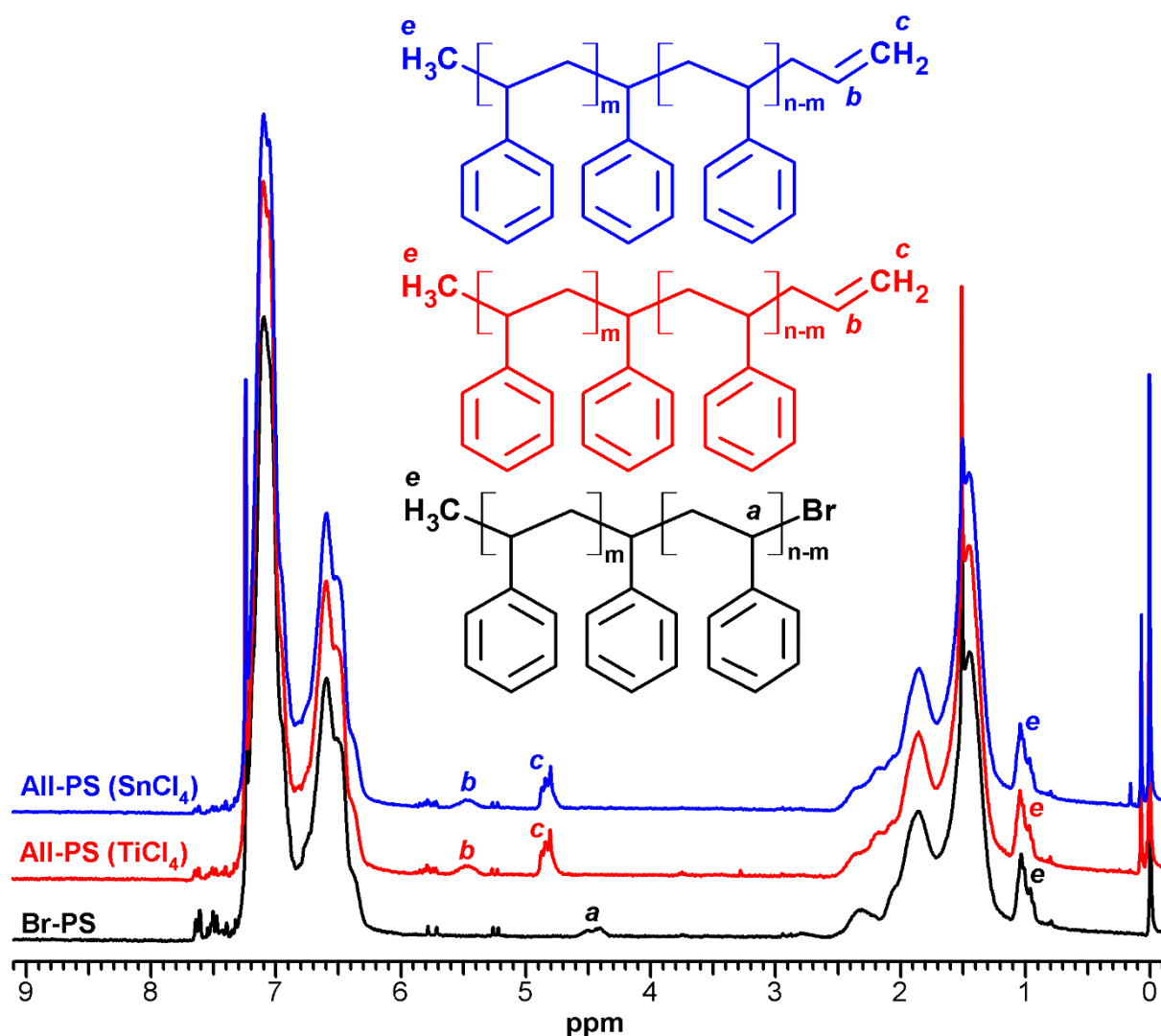
12. táblázat: „One-pot” típusú reakcióban előállított bifunkciós PS-ek átlagos molekulatömege és polidiszperzitása

| Termék               | $M_n/(g \cdot mol^{-1})$ | $M_w/(g \cdot mol^{-1})$ | Polidiszperzitás |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|------------------|
| Br-PS-Br „one-pot”   | 2170                     | 3020                     | 1,39             |
| All-PS-All „one-pot” | 2000                     | 2610                     | 1,30             |

Ezen eredmények tükrében egyértelműen kijelenthető, hogy a kationos körülmények közt végbemenő allilálást a reaktánsok megfelelő arányának megválasztása esetén nem zavarja az ATRP polimerizációs közeg, azaz allil-telekelikus polisztirol közvetlenül, úgynevezett „one-pot” eljárással is előállítható.

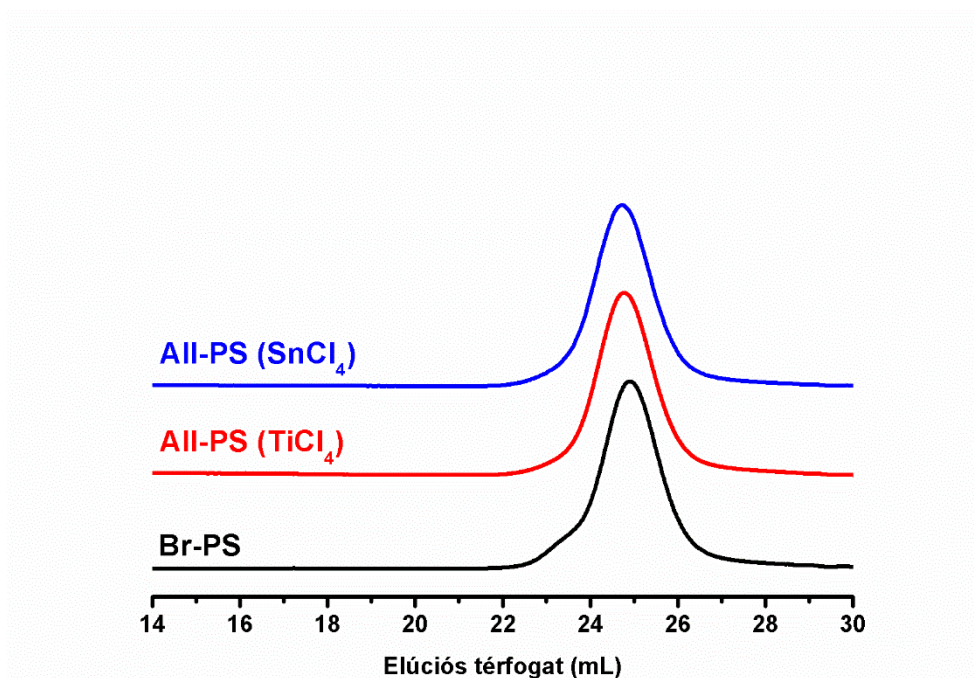
A bifunkciós iniciátorral végzett sikeres eredmények alapján megkísértem az ATRP és direkt allilálás kombinációjából felépülő „one-pot” típusú szintézis megvalósítását monofunkciós iniciátorral is. Ebben az esetben DBT iniciátor helyett azonban PhEtBr iniciátort használtam (15. ábra). Ekkor tehát a láncnövekedés csak egy irányban történik, ezáltal a polimer lánc is csak az egyik végén tartalmazza a brómatomot, vagyis monofunkciós lesz. Az ATRP többi reagenseként ugyanazon vegyületeket alkalmaztam, mint korábban, ugyanakkor az anyagmennyiség arányokon minimálisan változtattam. A karbokationos allilálást mintavételt követően direkt módon végeztem el BTF oldószerben, ugyanakkor  $TiCl_4$  mellett  $SnCl_4$ -gyel is kiviteleztem a reakciót. Az ATMS-t a halogén láncvégre számolva 2,4-szeres, a Lewis-savat pedig a PMDETA-ra számolva 1,5-szeres feleslegben használtam. A 24. ábrán láthatók a „one-pot” típusú reakcióban előállított monofunkciós PS-ok  $^1H$ -NMR spektrumai. A korábbiakhoz

hasonlóan megjelennek a polimer gerincére jellemző eltolódások, illetve jelen van a brómatom melletti protonokhoz tartozó csúcs 4,5 ppm tartományánál. Ez a jel teljesen eltűnik a végcsoport módosítást követően, ugyanakkor az allilcsoporthoz tartozó eltolódások 4,8 és 5,5 ppm tartományban megjelennek. Fontos különbség a bifunkciós polimerrel szemben, hogy a makromolekula másik láncvégén található metilcsoport 1,0 ppm-nél egyértelműen azonosítható jelet ad.



24. ábra: „One-pot” típusú reakcióban előállított monofunkciós PS-ek  $^1\text{H}$ -NMR spektrumai

A GPC analízis eredménye igazolja (25. ábra), hogy a monofunkciós iniciátorral végzett kísérletben is szűk molekulatömeg-eloszlású polimerek képződtek. A karbokationos végcsoport módosítás nem okozott a polimer láncok között összekapcsolódást. A bróm- és allil-funkcionalizált termékek átlagos molekulatömeg és polidiszperzitása (13. táblázat) közel esik egymáshoz.



25. ábra: „One-pot” típusú reakcióban előállított monofunkciós PS-ek GPC kromatogramjai

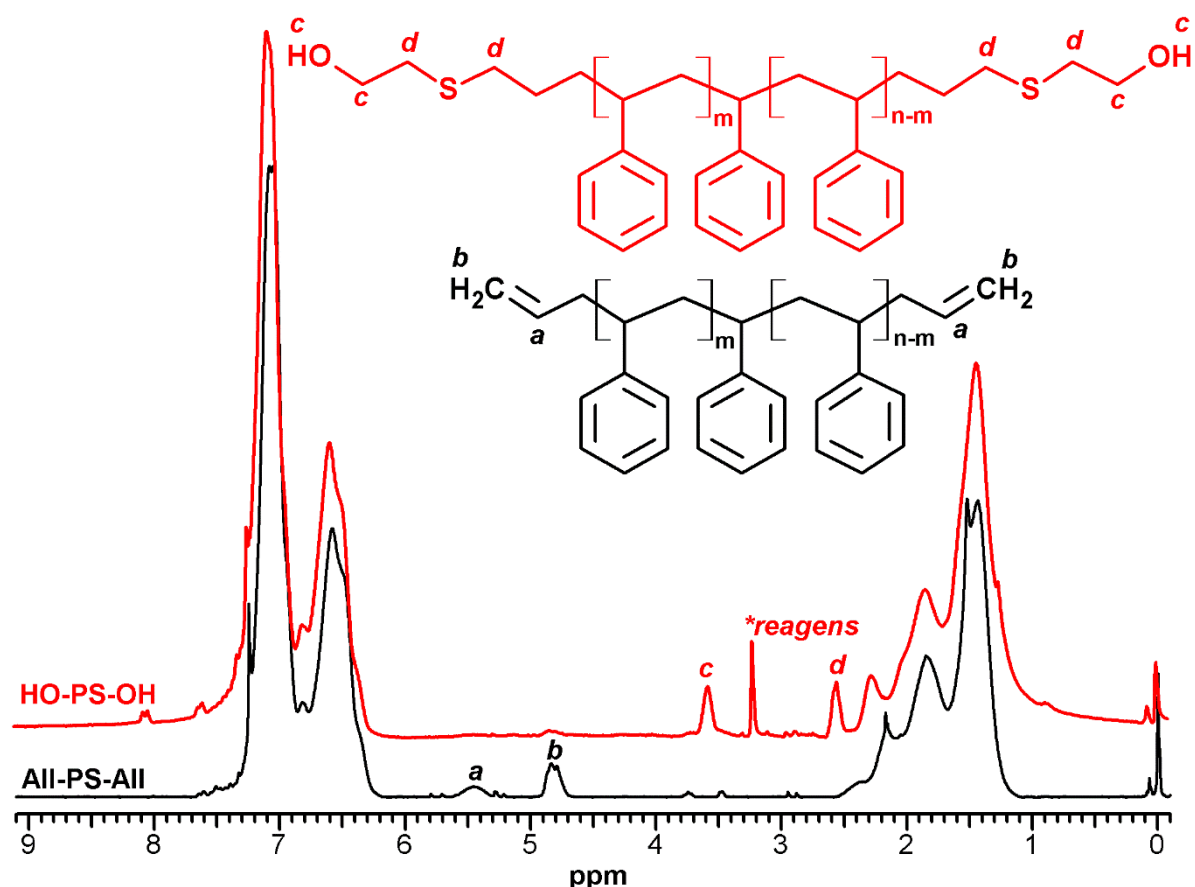
13. táblázat: „One-pot” típusú reakcióban előállított monofunkciós PS-ek átlagos molekulatömege és polidiszperzitása

| Termék                                   | $M_n/(g \cdot mol^{-1})$ | $M_w/(g \cdot mol^{-1})$ | Polidiszperzitás |
|------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------|
| Br-PS „one-pot”                          | 2010                     | 2320                     | 1,16             |
| All-PS (TiCl <sub>4</sub> )<br>„one-pot” | 2080                     | 2370                     | 1,14             |
| All-PS (SnCl <sub>4</sub> )<br>„one-pot” | 2110                     | 2440                     | 1,16             |

A monofunkciós iniciátorral végzett kísérletek alátámasztják, hogy ATRP és karbokationos allilálás „one-pot” típusú reakciójával nemcsak telekelikus, hanem monofunkciós PS-ek is egy lépésben előállíthatók. Ugyanakkor a karbokationos allilálás kvantitatíven lejártszódik nemcsak TiCl<sub>4</sub>, hanem SnCl<sub>4</sub> Lewis-sav megfelelő arányú jelenlétében is.

A fenti eredmények alapján indultam el afelé, hogy az eddig elvégzett három reakciót (ATRP, karbokationos allilálás, tiol-én click-reakció) egymás után, egy „one-pot” típusú szintézisben kíséreljem elvégezni. Az első lépés után nem vettem mintát, hiszen a közvetlen allilálás eredményességét a fentebb bemutatott eredmények igazolják. Így csak az allilálás és a click-reakció során kapott termékeket dolgoztam fel és analizáltam. Az alkalmazott reagensek mennyiségét a mintavételeket is figyelembe véve számoltam. Az első két szintézist a korábbihoz hasonlóan végeztem, utóbbit ezúttal nem metanollal, hanem PMDETA-val

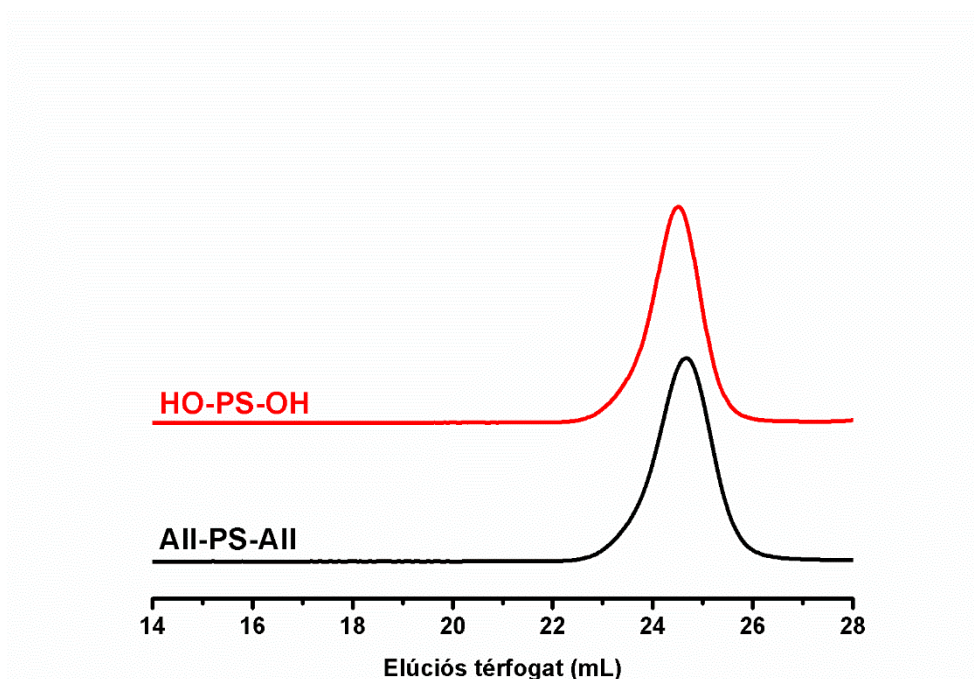
állítottam meg (melynek mennyiségét a  $\text{TiCl}_4$ -re számoltam). Ekkor szükségesen beiktattam egy egyszerű szűrési lépést, mely indokolt volt a hatékonyabb UV-besugárzás érdekében, mivel a reakcióedény fala és tartalma is sűrű sötétbarna színű lett a reagensek beadagolása során. A tiol-én reakcióban szereplő DMPA fotoiniciátort és a 2-merkapto-etanolt az ATMS reakcióelegyben elméletileg megmaradt mennyiségére számolva alkalmaztam, mindkettőt feleslegben. A kinyert termékek  $^1\text{H}$ -NMR spektroszkópiai vizsgálatának eredményeit a 26. ábra mutatja be. Az allil-telekelikus PS láncvégek kémiai eltolódásai láthatók a 4,8 és 5,5 ppm tartományban. A tiol-én reakció után kapott termék spektrumán ezek a csúcsok már nincsenek jelen; ugyanakkor a kialakult tioéter kötés melletti protonok 2,2-2,3 és 2,4-2,6 ppm közötti jelei, illetve 3,6 ppm-nél a hidroxilcsoport és a mellette levő metilcsoport kémiai eltolódása már egyértelműen láthatók. Itt meg kell jegyezni, hogy a 3,2 ppm-nél megjelenő csúcs az el nem reagált tiol-reagenshez tartozik. Ebből következően a „one-pot” szintézis termékének tisztítási eljárása a jövőben optimalizálendő.



26. ábra: „One-pot” típusú reakcióban előállított bifunkciós PS-ek  $^1\text{H}$ -NMR spektrumai

A GPC analízis (27. ábra) alapján elmondható, hogy a polimerizáció szűk molekulatömeg-eloszlású terméket eredményezett, az allil- és a hidroxil-funkciós vegyületek hasonló elúciós térfogatnál jelentek meg, tehát láncok közötti összekapcsolódás vagy a

makromolekulák bármilyen mértékű degradációja nem történt meg. Ezek alapján kijelenthető, hogy hidroxil-telekelik PS állítható elő az általam kidolgozott eljárással ATRP – „in situ” allilálás – tiol-én click-reakció kombinálásával, a köztermékek izolálása nélkül.



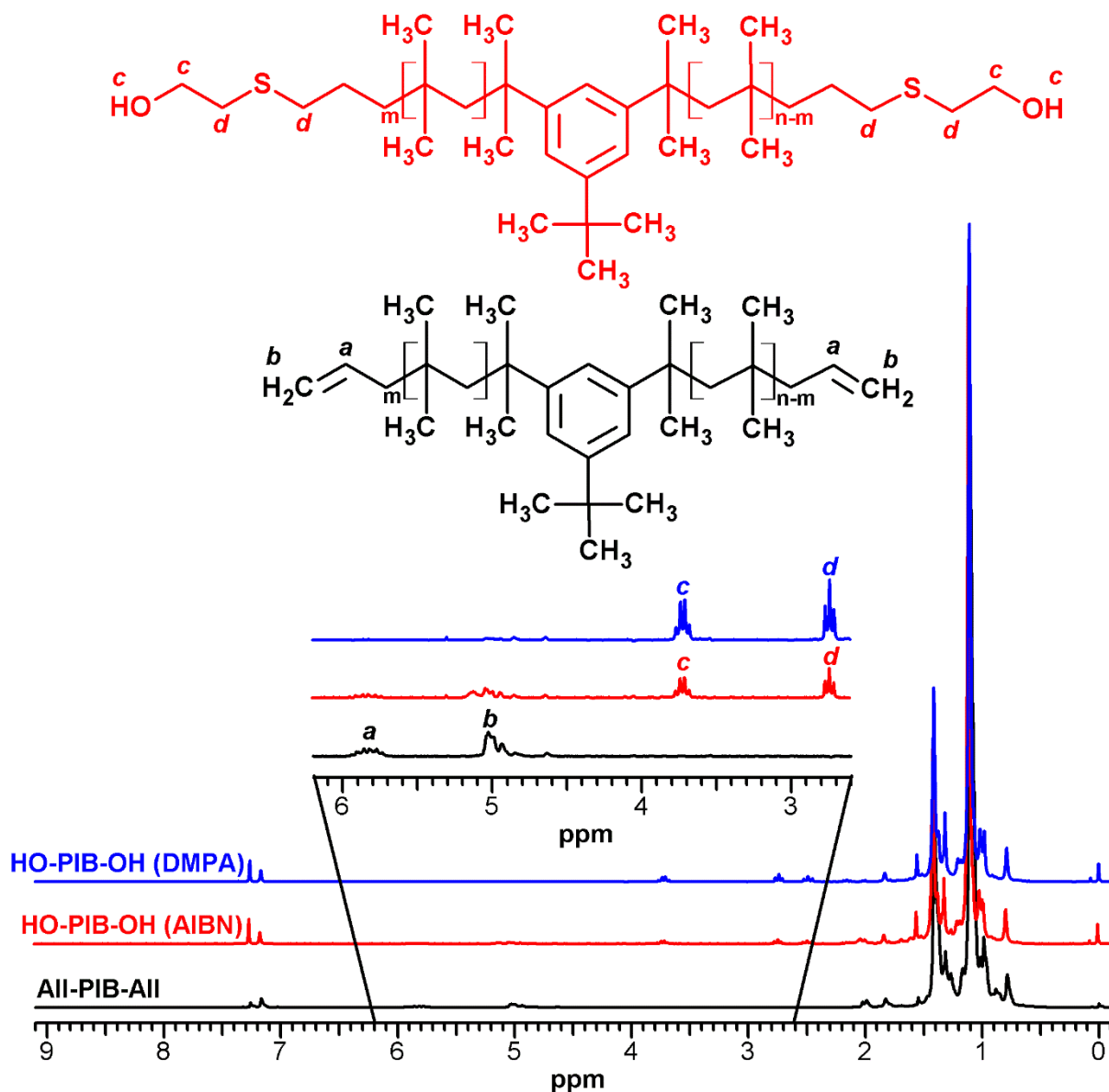
27. ábra: „One-pot” típusú reakcióban előállított bifunkciós PS-ek GPC kromatogramjai

14. táblázat: „One-pot” típusú reakcióban előállított bifunkciós PS-ek átlagos molekulatömege és polidiszperzitása

| Termék               | $M_n/(g \cdot mol^{-1})$ | $M_w/(g \cdot mol^{-1})$ | Polidiszperzitás |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|------------------|
| All-PS-All „one-pot” | 3720                     | 4170                     | 1,12             |
| HO-PS-OH „one-pot”   | 4400                     | 4880                     | 1,11             |

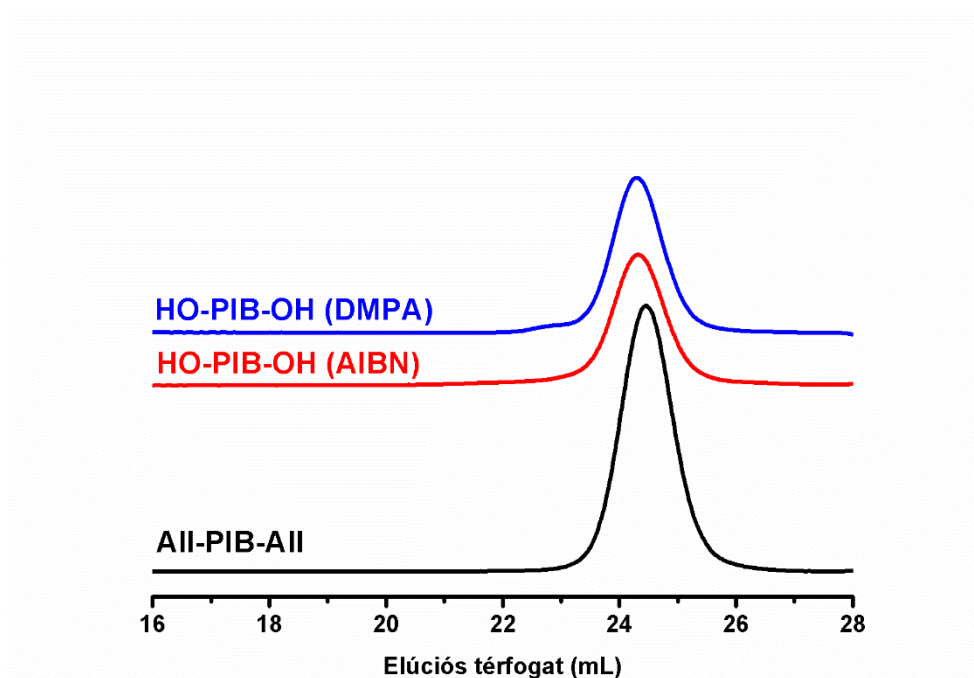
## 5.2. Funkciós PIB előállítása

Kvázilélő karbokationos polimerizációval, 5-terc-butil-1,3-dikumil-klorid bifunkciós iniciátor segítségével előállítottam allil-telekelik PIB-et. Az izolált termék  $^1H$ -NMR spektruma a 28. ábrán látható. A 0,8-1,8 ppm közötti tartományban a főlánchoz tartozó  $CH_2$ - és  $CH_3$ -csoportok jelei találhatók. Az allil láncvéghez tartozó protonok 5,0 és 5,8 ppm eltolódásnál jelennek meg. 7,15 ppm-nél a kiindulási iniciátor aromás csúcsa látható.



28. ábra: Lépésenként előállított bifunkciós PIB-ek  $^1\text{H}$ -NMR spektrumai

A telítetlen kötések tiol-én reakcióját termikus és UV-iniciátorral egyaránt elvégeztem. A kapott hidroxil-funkciós termékek  $^1\text{H}$ -NMR spektrumait szintén a 28. ábrán tüntettem fel. Jól látszik a különbség a két eltérő típusú iniciátor alkalmazásánál: AIBN esetén jelentős mennyiségű kiindulási kettős kötés maradt a polimer láncok végén. A fotoiniciátorral végzett kísérlet spektrumán azonban egyértelműen megállapítható, hogy a kettős kötések jelei eltűntek, közel kvantitatíven lejátszódott az átalakulás. Az allil-telekelikus és annak két hidroxil-származékának GPC kromatogramjait az összehasonlíthatóság kedvéért együtt a 29. ábrán tüntettem fel. A GPC analízis alapján számolt átlagos molekulatömeg- illetve polidiszperzitás-értékek a 15. táblázatban szerepelnek.



29. ábra: Lépésenként előállított bifunkciós PIB-ek GPC kromatogramjai

A kváziélő karbokationos polimerizáció során szűk molekulatömeg-eloszlású termék keletkezett. Az ezt követő tiol-én módosítással nyert polimerek kromatogramja sem a termikus sem az UV-iniciátorral végzett átalakítás során nem szélesedett ki és nem tolódott el. Ezek alapján tehát a láncvégek módosítása során nem változott meg jelentősen a kapott vegyületek átlagos molekulatömege. Kijelenthető tehát, hogy az általam végzett tiol-én click-reakció alkalmas hidroxil-telekelikus PIB előállítására fotoiniciátor segítségével.

15. táblázat: Lépésenként előállított bifunkciós PIB-ek átlagos molekulatömege és polidiszperzitása

| Termék           | $M_n/(g \cdot mol^{-1})$ | $M_w/(g \cdot mol^{-1})$ | Polidiszperzitás |
|------------------|--------------------------|--------------------------|------------------|
| All-PIB-All      | 3740                     | 3970                     | 1,06             |
| HO-PIB-OH (AIBN) | 3680                     | 4120                     | 1,12             |
| HO-PIB-OH (DMPA) | 3420                     | 3830                     | 1,12             |

## 6. Összefoglalás

A XX. század egyik legkiemelkedőbb eredménye egyértelműen a makromolekulák felfedezése és elterjedése. A polimer kémia kiemelkedően fontos képviselői a funkciós polimerek, melyek a főlánctól eltérő kémiai tulajdonságú csoporttal/csoportokkal rendelkeznek. A funkciós csoportok a molekulán belül változatos szerkezeti helyeken jelenhetnek meg, beépítésük sokszor többlépéses reakciókkal valósítható meg. Az ilyen módszereknél előnyös lehet azonban, ha nem szükséges minden lépés előtt izolálni a terméket, hanem az egyes átalakítások közvetlenül egymás után, egyfajta „one-pot” típusú reakciósorozatban kivitelezhetők. Egy ilyen eljárás kifejlesztése nemcsak munka és idő megspórolásához vezethet, hanem például jelentős mennyiségű oldószer és költség takarítható meg.

Munkám során bróm-telekelikus polisztirolt állítottam elő kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval. A tömbpolimerizációt dibrom-toluol bifunkciós iniciátorral végeztem. Az  $^1\text{H}$ -NMR spektroszkópiai és GPC vizsgálatok eredményei alapján szűk molekulatömeg-eloszlású, kis átlag molekulatömegű terméket kaptam. Az izolált bróm-telekelikus polisztirolt ezután Lewis-sav jelenlétében módosítottam allil-trimetil-szilánnal. Az átalakulás sikeresen végbement, a kettős kötések megjelentek a láncvégeken, melyet az analízis is egyértelműen alátámasztott. Ugyanakkor a láncok között nem játszódtott le a karbokation elektrofil szubsztitúciója, tehát elágazások nem alakultak ki, mely a funkcionalitás csökkenéséhez és az átlagos molekulatömeg növekedéséhez vezetett volna. Utolsó lépésként elvégeztem a láncvégi kettős kötések módosítását 2-merkaptó-etanollal történő gyökös mechanizmusú tiol-én click-reakcióval. Ehhez DMPA fotoiniciátort használtam, melynek során hidroxilcsoportokat alakítottam ki a láncvégeken. Megjegyezendő, hogy homotelekelikus hidroxil-funkciós polisztirolt tiol-én click reakcióval tudomásunk szerint én állítottam elő elsőként.

A karbokationos allilálást direkt módon az ATRP polimerizációs rendszerben, tisztítási lépések közbeiktatása nélkül is kiviteleztem. Ebben az esetben a polimerizáció lejátszódása után mintavétellel ellenőriztem annak sikerességét, majd ugyanabban a reakcióközegben hajtottam végre az allilálást. Ezt a kísérletet nemcsak bifunkciós, hanem monofunkciós iniciátorral is elvégeztem, két különböző Lewis-sav alkalmazásával párhuzamosan. Az  $^1\text{H}$ -NMR spektrumok alapján az allilálás sikeres volt. Ez alapján kijelenthető, hogy ATRP-s reakcióközegben a termék izolálása és tisztítása nélkül kivitelezhető a láncvégek allilálása, azaz

a karbokationos mechanizmusú reakciót – a reagensek megfelelő arányának megválasztása esetén – nem befolyásolja a réz-só illetve a PMDETA komplexképző jelenléte.

A korábbi biztató eredmények alapján kísérletet tettem egy „one-pot” típusú szintézis kidolgozására is, melyben a fentebb ismertetett három lépést (ATRP – allilálás – tiol-én click-reakció) egymás után végeztem el. Az egyes reakciók után mintát vettem, melyeket feldolgozásukat követően  $^1\text{H}$ -NMR spektroszkópiai és GPC kromatográfiás módszerekkel analizáltam. A vizsgálatok szerint a láncvégek átalakítása sikeres volt, a végső termékben megjelentek a kívánt hidroxilcsoportok. Ezen eredmény alapján elmondható, hogy olyan új, egyszerűen kivitelezhető eljárást dolgoztam ki, melyben a reaktánsok és a reakciókörülmények helyes megválasztásával, a köztitermékek izolálása nélkül hidroxil-telekelikus polisztirol állítható elő. Az eljárás az egyszerű kivitelezésen túl – a helyenként feleslegben alkalmazott reagensek ellenére – gazdaságosnak tekinthető a tisztítások során felhasznált oldószerek figyelembevételével.

Korábban az irodalomban hidroxil-telekelikus poliizobutilént csak az allilcsoportok hidroborálásával és azt követő oxidációval állítottak elő, valamint csak a 3-merkaptopropionsavval és AIBN termikus iniciátorral végzett tiol-én click-reakcióját tanulmányozták. Munkám másik részeként allil-telekelikus poliizobutilént állítottam elő kvázielő karbokationos polimerizációval, melynek módosítási lehetőségét vizsgáltam 2-merkaptó-etanol tiol-én click-reakciójával termikus és fotoiniciátor alkalmazása esetén. A kapott analízis eredmények összevetésével megállapítottam, hogy az UV-fény iniciálta gyökös folyamat sikerebben ment végbe, mint termikus iniciálás esetén.

Eredményeim alapján tehát kijelenthető, hogy sikeresen állítottam elő jól definiált funkciós polimereket kvázielő polimerizációval és azt követő végcsoport módosítással. Az egyes lépések összevonásával „one-pot” típusú reakciót valósítottam meg, ezáltal jelentős időt és költséget megtakarítva.

## 7. Summary

Functional polymers have reactive groups on the main chain, which are chemically different from the backbone of the polymer. A large variety of functional polymers can be synthesized by quasiliving polymerization methods and postmodification processes. When each synthetic steps are carried out in the same reaction pot without the purification of the by-products, we call it a „one-pot” type process. It is favorable to develop a „one-pot” type reaction to save solvents and time.

In my work I synthesized bromo-telechelic polystyrene by atom transfer radical polymerization with a bifunctional initiator, dibromo toluene.  $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy and GPC examinations showed that I produced the desire macromolecular structure with narrow molecular weight distribution and low polydispersity. In the next step I modified the bromo chain-ends by carbocationic allylation using allyltrimethylsilane and Lewis-acid. This reaction was also successful: the transformation of the functional groups was quantitative and there was no side-reaction which would have result cross-linking of the polymer chains and therefore significant increasing of the average molecular weight. In the final step I used thiol-ene addition on the terminations of the macromolecules using DMPA photoinitiator. This functionalization step resulted hydroxyl-telechelic polystyrene: by this method this work reports firstly the procedure of such type of homotelechelic hydroxyl-functionalized polystyrene.

Carbocationic allylation was performed directly in the polymerization media, too. After the ATRP there was just a sampling and the allylation with allyltrimethylsilane in the presence of a Lewis-acid was carried out in a „one-pot” type reaction. In this examination I used not only a bifunctional, but a monofunctional initiator, too. NMR spectroscopy showed the quantitative result of the reactions. Thus, it can be reported that carbocationic allylation – with right reagent rates and reaction conditions – is a successful and undisturbed modification process in the ATRP media.

From the three reaction steps (ATRP – carbocationic allylation – thiol-ene addition) I tried to work out a „one-pot” type reaction. Between the modification steps there was sampling for NMR spectroscopy and GPC analysis. The results showed that chain-end transformations were quantitative: this „one-pot” type synthesis is a sufficient way to produce hydroxyl-telechelic polystyrene without purification of the by-products saving solvents and time.

Other part of my work was the synthesis of allyl-telechelic polyisobutylene by quasiliving carbocationic polymerization and subsequent allylation. Chain-end modification was carried out by thiol-ene click-reaction with mercaptoethanol: this reaction was examined

by two different initiators, a conventional thermal initiator and also a photoinitiator. The latter was more efficient, in that case the process was quantitative.

Summarising of my work I successfully synthesized well-defined functional polymers by quasiliving polymerization methods and subsequent chain-end modification reactions. Each functionalization steps were quantitative. Also a „one-pot” type process was carried out: it is an efficient way to synthesize hydroxyl-telechelic polystyrene saving time and solvents. All of the polymer products have narrow molecular weight distribution, low polydispersity and high functionality.

## 8. Irodalomjegyzék

- [1] A. D. Jenkins, P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, U. W. Suter *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68(12), 2287-2311
- [2] H. Staudinger *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1920**, 53(6), 1073-1085
- [3] H. Staudinger, J. Fritsch *Helv. Chim. Acta* **1922**, 5(5), 785-806
- [4] *Plastics – the Facts* **2013**
- [5] K. Matyjaszewski *Science* **2011**, 333, 1104-1105
- [6] K. Horie, M. Barón, R. B. Fox, J. He, M. Hess, J. Kahovec, T. Kitiyama, P. Kubisa, E. Maréchal, W. Mormann, R. F. T. Stepto, D. Tabak, J. Vohlídal, E. S. Wilks, W. J. Work *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76(4), 889-906
- [7] K. Inoue *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 453-571
- [8] C. A. Uraneck, H. L. Hsieh, O. G. Buck *J. Polym. Sci.* **1960**, 46(148), 535-539
- [9] B. Heurtefeu, C. Bouilhac, É. Cloutet, D. Taton, A. Deffieux, H. Cramail *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 89-126
- [10] N. Kann *Molecules* **2010**, 15, 6306-6331
- [11] M. Ulbricht *Polymer* **2006**, 47, 2217-2262
- [12] J. Jagur-Grodzinski *React. Funct. Polym.* **1999**, 39, 99-138
- [13] J. H. Jeong, S. W. Kim, T. G. Park *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 1239-1274
- [14] C. Wang, Z-X. Guo, S. Fu, W. Wu, D. Zhu *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 1079-1141
- [15] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 38-68
- [16] M. A. Tasdelen, M. U. Kahveci, Y. Yagci *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 455-567
- [17] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, J. Mays *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 1068-1132
- [18] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78(11), 2656-2657
- [19] M. Szwarc *Nature* **1956**, 178, 1168-1169
- [20] J. P. Kennedy, B. Iván: *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecules Engineering: Theory and Practice*, Hanser Publishers, **1992**
- [21] J. P. Kennedy, T. Kelen, F. Tüdös *J. Macromol. Sci. Chem.* **1982**, 18(9), 1189-1207
- [22] R. Faust, A. Fehérvári, J. P. Kennedy *J. Macromol. Sci. Chem.* **1982**, 18(9), 1209-1228
- [23] B. Iván *Macromol. Symp.* **1994**, 88, 201-215
- [24] B. Iván *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 2621-2628
- [25] K. Matyjaszewski, J. Spanswick *Materials Today* **2005**, 8, 26-33
- [26] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 93-146
- [27] J-S. Wang, K. Matyjaszewski *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614-5615

- [28] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721-1723
- [29] K. Matyjaszewski *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015-4039
- [30] F. Seeliger, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **2009**, *42*, 6050-6055
- [31] J. Morick, M. Buback, K. Matyjaszewski *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 2423-2428
- [32] W. Tang, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **2007**, *40*, 1858-1863
- [33] W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker, N. V. Tsarevsky, M. L. Coote, K. Matyjaszewski *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10702-10713
- [34] F. di Lena, K. Matyjaszewski *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 959-1021
- [35] W. Tang, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953-4959
- [36] W. A. Braunecker, N. V. Tsarevsky, A. Gennaro, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **2009**, *42*, 6348-6360
- [37] P. Król, P. Chmielarz *Prog. Org. Coat.* **2014**, *77*, 913-948
- [38] J. Ran, L. Wu, Z. Zhang, T. Xu *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 124-144
- [39] F. J. Xu, K. G. Neoh, E. T. Kang *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 719-761
- [40] D. J. Siegwart, J. K. Oh, K. Matyjaszewski *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 18-37
- [41] K. Matyjaszewski, N. V. Tsarevsky *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 276-288
- [42] P. S. Sane, D. V. Palaskar, P. P. Wadgaonkar *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 1621-1629
- [43] A. Postma, T. P. Davis, G. Moad, M. S. O'Shea *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 137-147
- [44] F. de Loos, I. C. Reynhout, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte *Chem. Commun.* **2005**, 60-62
- [45] L. Cheng-Mei, B. Rui, Q. Jin-Jun, H. Fen, X. Yan, Z. Chen, Z. Yun *Polym. Bull.* **2006**, *57*, 139-149
- [46] L. Zhang, Q. Xu, N. Li, J. Lu, F. Yan, X. Xia, L. Wang, Q. Zhou *e-Polymers* **2008**, *161*, 1-10
- [47] Y. Y. Durmaz, G. Yilmaz, Y. Yagci *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, *45*, 423-428
- [48] Y. Qin, C. Cui, F. Jäkle *Macromolecules* **2007**, *40*, 1413-1420
- [49] Z. P. Tolstyka, J. T. Kopping, H. D. Maynard *Macromolecules* **2008**, *41*, 599-606
- [50] Y. Y. Durmaz, I. Cianga, Y. Yagci *e-Polymers* **2006**, *50*, 1-9
- [51] M. Degirmenci, O. Izgin, A. Acikses, N. Genli *React. Funct. Polym.* **2010**, *70*, 28-34
- [52] Q-F. Xu, J-M. Lu, Z. Yang, X-W. Xia, L-H. Wang *Polym. J.* **2007**, *39*(3), 213-219
- [53] G. Toquer, S. Monge, K. Antonova, C. Blanc, M. Nobili, J-J. Robin *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 94-102

- [54] J. T. Kopping, Z. P. Tolstyka, H. D. Maynard *Macromolecules* **2007**, *40*, 8593-8599
- [55] Z. Cheng, X. Zhu, N. Zhou, J. Zhu, Z. Zhang *Rad. Phys. Chem.* **2005**, *72*, 695-701
- [56] K. Kim, A. Hasneen, H-j. Paik, T. Chang *Polymer* **2013**, *54*, 6133-6139
- [57] K. Verebelyi, Á. Szabó, B. Iván *Polymer* **2012**, *53*, 4940-4946
- [58] S. Tarkuc, E. Sahin, L. Toppare, D. Colak, I. Cianga, Y. Yagci *Polymer* **2006**, *47*, 2001-2009
- [59] E. M. Carnicom, E. S. Tillman *React. Funct. Polym.* **2014**, *80*, 9-14
- [60] P. S. Sane, B. V. Tawade, D. V. Palaskar, S. K. Menon, P. P. Wadgaonkar *React. Funct. Polym.* **2012**, *72*, 713-721
- [61] X. Xia, J. Lu, H. Li, S. Yao, L. Wang *Opt. Mater.* **2005**, *27*, 1350-1357
- [62] X. Yang, S. Wang, Y. Yan, Y. Wu, K. Zhang, Y. Chen *Polymer* **2014**, *55*, 1128-1135
- [63] X. Yuan, J. Lu, Q. Xu, L. Wang *Polymer* **2005**, *46*, 9186-9191
- [64] P. Marcasuzaa, S. Reynaud, B. Grassl, H. Preud'homme, J. Desbrières, M. Trchová, O. F. X. Donard *Polymer* **2011**, *52*, 33-39
- [65] M. Al-Harhi, L. S. Cheng, J. B. P. Soares, L. C. Simon *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem* **2007**, *45*, 2212-2224
- [66] E. Sahin, P. Camurlu, L. Toppare, V. M. Mercore, I. Cianga, Y. Yagci *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *579*, 189-197
- [67] S. Tarkuc, E. Sahin, L. Toppare, D. Colak, I. Cianga, Y. Yagci *Polymer* **2006**, *47*, 2001-2009
- [68] A. J. Inglis, S. Sinnwell, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2411-2414
- [69] H. Gao, D. J. Siegwart, N. Jahed, T. Sarbu, K. Matyjaszewski *Des. Mon. Polym.* **2005**, *8*(6), 533-546
- [70] X. Guo, J. Lu, H. Li, S. Yao, L. Wang *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 2067-2071
- [71] J-M. Lu, Q-F. Xu, X. Yuan, X-W. Xia, J-X. Zhai, L-H. Wang *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 75-80
- [72] C. C. Goodman, A. C. Roof, E. S. Tillman, B. Ludwig, D. Chon, M. I. Weigley *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2657-2665
- [73] D. Colak, I. Cianga, A. E. Muftuoglu, Y. Yagci *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2006**, *44*, 727-743
- [74] M. Degirmenci, N. Genli *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1617-1623
- [75] Y. Wang, L. Lu, H. Wang, D. Lu, K. Tao, R. Bai *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1922-1927

- [76] T. Higashimura, O. Kishiro *Polym. J.* **1977**, 9(1), 87-93
- [77] T. Ohtori, Y. Hirokawa, T. Higashimura *Polym. J.* **1979**, 11(6), 471-476
- [78] M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura *Macromolecules* **1984**, 17(3), 265-268
- [79] T. Higashimura, M. Mitsunashi, M. Sawamoto *Macromolecules* **1979**, 12(2), 178-182
- [80] E. J. Goethals, F. Du Prez *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 220-246
- [81] S. Aoshima, S. Kanaoka *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5245-5287
- [82] L. Wilczek, J. P. Kennedy *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1987**, 25, 3255-3265
- [83] B. Iván, J. P. Kennedy *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1990**, 28, 89-104
- [84] G. Kali, T. K. Georgiou, B. Iván, C. S. Patrickios *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2009**, 47, 4289-4301
- [85] T. K. Georgiou, C. S. Patrickios, P. Werner Groh, B. Iván *Macromolecules* **2007**, 40, 2335-2343
- [86] Pálfi Viktória: *Karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilén szintézise és reakciói*, Doktori Értekezés, **2010**
- [87] S. Ummadisetty, J. P. Kennedy *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, 46, 4236-4242
- [88] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004-2021
- [89] N. Akeroyd, B. Klumperman *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 1207-1231
- [90] A. Gregory, M. H. Stenzel *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37, 38-105
- [91] G. K. Such, A. P. R. Johnston, K. Liang, F. Caruso *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37, 985-1003
- [92] W. H. Binder, R. Sachsenhofer *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 15-54
- [93] W. H. Binder, R. Sachsenhofer *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, 952-981
- [94] L. Billiet, D. Fournier, F. Du Prez *Polymer* **2009**, 50, 3877-3886
- [95] W. Xi, T. F. Scott, C. J. Kloxin, C. N. Bowman *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 2572-2590
- [96] T. Posner *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, 38, 646-657
- [97] A. Gress, A. Völkel, H. Schlaad *Macromolecules* **2007**, 40, 7928-7933
- [98] C. E. Hoyle, C. N. Bowman *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1540-1573
- [99] A. B. Lowe *Polym. Chem.* **2010**, 1, 17-36
- [100] C. E. Hoyle, T. Y. Lee, T. Roper *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, 42, 5301-5338
- [101] C. E. Hoyle, A. B. Lowe, C. N. Bowman *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1355-1387
- [102] R. N. Keller, H. D. Wycoff *Inorg. Synth.*, **1946**, 2, 1-4