

Makromolekuláris építészet funkciós polimerekkel*

IVÁN Béla**

*Polimer Kémiai Kutatócsoport, Anyag- és Környezetkémiai Intézet,
MTA Természettudományi Kutatóközpont, 1117 Budapest, Magyar tudósok krt. 2.*

AJÁNLÁS

Ajánlom a székfoglaló előadást és ezt a közleményt tiszta szívemből feleségemnek, Varga Irénnek.

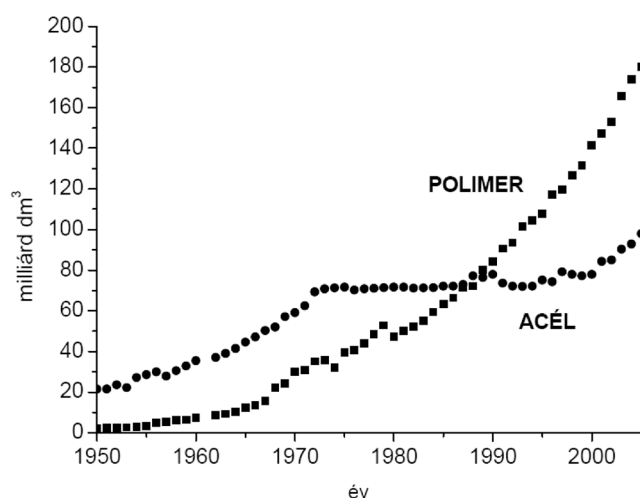
A 20. században az emberiség történetében megjelent egy új, napjainkban már igen nagy mennyiségben gyártott és széles körben használt anyagfajta, a szintetikus polimerek és néhány természetes makromolekuláris anyag (pl. cellulóz) feldolgozásával nyert műanyagok. Az emberiség történetének egyik felosztása annak alapján történik, hogy mely anyagok játszottak meghatározó szerepet az adott korban. Tekintettel a polimerekből nyert műanyagok korunkban betöltött döntő szerepére mind mindennapjainkban, mind pedig a gazdaságban, egyre szélesebb körben nevezik napjainkat *polimer korszaknak*.¹⁻³ Így tehát az 1. ábrán látható beosztás szerint a 20. század közepétől, azaz a polimerek tömegszerű termelésének nagyarányú növekedése megindulásától polimer korszakról beszélhetünk. Alátámasztja ezt a 2. ábra, melyen az látható, hogy míg az 1970-es évek elejétől a vaskorszak alapanyagának számító nyersacél világtermelése gyakorlatilag stagnál, a polimerek (műanyagok) termelése exponenciálisan növekszik, és napjainkra már meghaladja a 300 millió tonna/év mennyiséget.

- i. e. 4000-ig	KŐKORSZAK
i. e. 4000 - 3000	RÉZKORSZAK
i. e. 3000 - 800	BRONZKORSZAK
i. e. 800 - 20. század közepe	VASKORSZAK
20. század közepe -	POLIMER KORSZAK

1. Ábra. Az emberiség korszakai a meghatározó alkalmazott anyagok alapján.

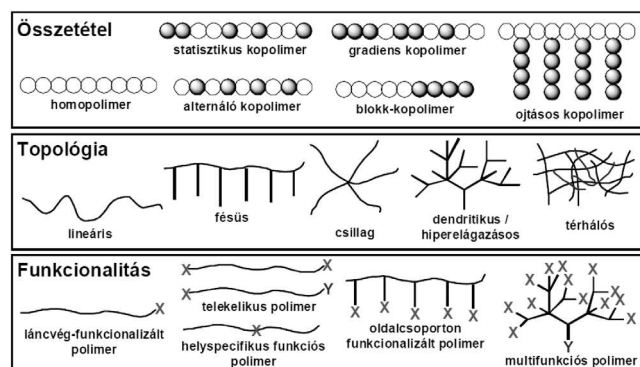
Gyakorlatilag a mindennapi élet és a gazdaság minden területén találkozunk polimerekből készült termékekkel. A naponta használt eszközeink, használati tárgyaink (pl. cipők, ruhák, csomagolóeszközök, sporteszközök stb.) mellett a gyógyászat és egészségügy, az elektronikai és informatikai ipar, az energetika, közlekedési eszközök, környezetvédelem, építőipar stb. egyre növekvő mértékben használnak polimerekből készült anyagokat. A polimerek sikerüket amellet, hogy olcsón előállíthatók, könnyűek, vagyis a fémekénél kevesebb energia szükséges a mozgatásukhoz, a tulajdonságuk széles skálán történő megválasztása lehetőségének köszönhetik, ugyanis a makromolekulák kémiai szerkezetétől függően a fizikai tulajdonságok választéka az egészen lágy anyagoktól (pl. kontaktlencsék) a rugalmas (gumiszerű) anyagokon át a szuperkemény műanyagokig (pl. golyóálló mellények) terjed. Mindez annak köszönhető, hogy a polimereket

felépítő kismolekulájú szerkezeti egységek (monomer egységek) igen sokféle variációja áll rendelkezésre, azaz nemcsak homopolimerek, de többféle monomer egységből felépülő kopolimerek sokasága nyerhető megfelelően választott monomerek kopolimerizációjával.



2. Ábra. A polimerek és a nyersacél termelésének alakulása a 20. század közepétől.

Ezt mutatja a 3. ábra felső harmada, amely összetétel szerint mutatja a különböző lehetőségeket. Nemcsak az összetétellel befolyásolható azonban a polimerek tulajdonsága, hanem – hasonlóan a biomakromolekulákhoz (pl. DNS, RNS, fehérjék) – fontos szerepet játszik a makromolekula térbeli felépítése (topológiája) is.⁴ A lineáris polimerek mellett többféle elágazásos makromolekuláris szerkezet (pl. fésűs, csillag, dendritikus/hiperelágazásos és térhálós polimerek) is fontos gyakorlati szerepre tett szert az elmúlt évtizedekben.



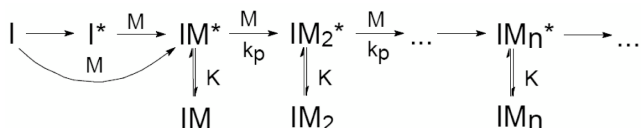
3. Ábra. Főbb makromolekuláris szerkezetek.

* A közlemény Iván Béla, az MTA levelező tagja 2013. október 15-én tartott akadémiai székfoglaló előadásának szerkesztett változata.

** e-mail: ivan.bela@ttk.mta.hu

A polimer kémia kezdetétől mindig nagy volt az érdeklődés a funkciós csoportokkal rendelkező szintetikus makromolekulák iránt. A szintetikus polimer kémiai kutatások egyik legnagyobb kihívása ugyanis olyan makromolekulák előállítása, amelyek jól meghatározott átlagos molekulatömeggel, szűk molekulatömeg-eloszlással, továbbá megfelelő számú funkciós csoporttal, különösen láncvégi reaktív csoportokkal rendelkeznek. Az ilyen, azaz jól definiált szerkezetű funkciós polimerek ugyanis lehetőséget kínálnak arra, hogy mintegy építőelemként alkalmazva ezeket, megfelelően megválasztott reakcióik révén eddig nem ismert, teljesen új szerkezetű és tulajdonságú makromolekulás anyagokat állíthassunk elő. Az ilyen folyamatok kivitelezése során figyelembe kell azonban venni, hogy szemben a kismolekulájú anyagokkal, a makromolekulákhoz kapcsolódó reaktív csoportok koncentrációja akár oldatban, akár ömledékben rendkívül kicsi. Emiatt csak kvantitatív vagy közel kvantitatív, nagy reaktivitású láncvégi funkcionálisítással rendelkező lineáris polimerek alkalmasak „makromolekulás építész” céljára. Elágazásos polimerek esetében pedig jól meghatározott számú funkciós csoport nyújt lehetőséget arra, hogy makromolekulás reagensként alkalmazva ezeket, előre tervezett szerkezetű új anyagok építőelemeiként jöhessenek szóba.

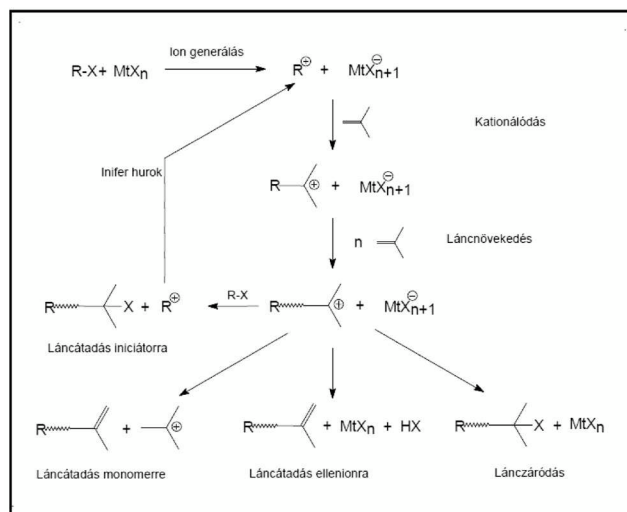
A jól definiált szerkezetű polimerek szintézisére elsősorban a kváziélő polimerizációs folyamatok^{5,6} nyújtanak lehetőséget. Az irreverzibilis láncletörési lépésekkel, azaz lánczáródással és/vagy láncátadással zajló láncpolimerizáció valamint a lépcsős polimerizáció gyakorlatilag egyáltalán nem nyújt lehetőséget a fentebb említett kritériumoknak megfelelő makromolekulák szintézisére. Ideális élő polimerizációban csak iniciálás és láncnövekedés történik, míg a kváziélő polimerizációs folyamatokban a láncletörés reverzibilis, vagyis az ilyen típusú polimerizáció során dinamikus kémiai egyensúly áll fenn monomerrel reagálni képes növekvő (élő) és növekedésre nem képes (nem élő) polimer láncok között.⁶ Ennek általános sémáját mutatja a 4. ábra. Meg kell említeni, hogy ha az ezen az ábrán feltüntetett polimerizációs folyamat egyensúly lezajlása nélkül, azaz csak iniciálást követő láncnövekedéssel zajlik, akkor ideális élő polimerizációról beszélünk. Az itt látható reakciósema alapján nem nehéz elképzelni, hogy jól megválasztott reakciókkal mind az élő, mind pedig a monomerrel reagálni nem képes, de más folyamatokban reaktív láncvéggel rendelkező polimerek láncvégi funkcionálisálására lehetőségek kínálkoznak. A kváziélő polimerizációs mechanizmussal zajló polimerizációs folyamatok tehát jó lehetőséget kínálnak a legkülönbözőbb topológiájú makromolekulák előállítására és funkcionálisására.



4. Ábra. A kváziélő polimerizáció általános sémája (I: iniciátor, M: monomer, IM_n^* : monomerrel reagálni képes élő polimer, IM_n : monomerrel reagálni nem képes polimer, k_p : láncnövekedés sebességi állandója, K: egyensúlyi állandó).

Jól tükröződnek az irreverzibilis láncletörési folyamatok bekövetkeztével zajló láncpolimerizációs folyamatok

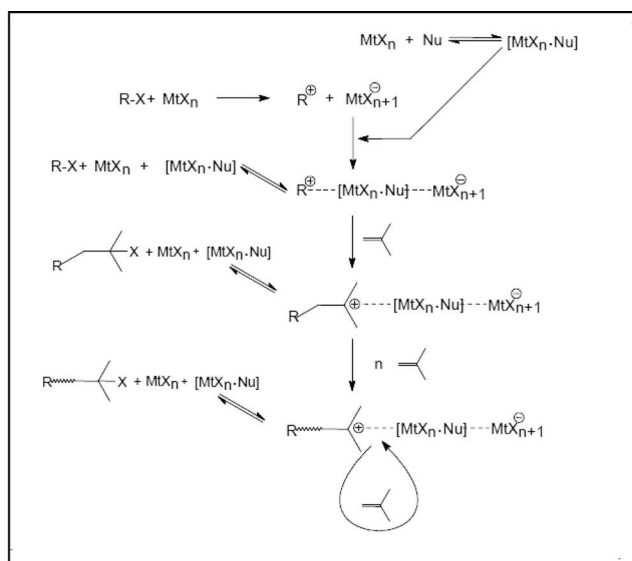
korlátai jól definiált funkcionálisítással rendelkező polimerek előállítására az 5. ábrán, amely az izobutilén karbokationos polimerizációjának a mechanizmusát mutatja. Az iniciálást és láncnövekedést követően a terminális karbokationok ionkollapszus révén lánczáródási, míg β -proton eliminációval láncátadási folyamatban vesznek részt.⁵ Előfordul továbbá Wagner-Meerwein átrendeződéssel láncvégi és azt követő láncmenti karbokationos izomerizáció is. A láncátadás mind exo-, mind pedig endo-olefin láncvéget eredményezhet. Nem egy esetben iniciátorra történő láncátadással is számolni kell.^{5,8} Mindezek következtében különféle szerkezetű láncvégekkel rendelkező polimerek elegyét kapjuk. A legtöbb karbokationos polimerizációban a β -proton eliminációval zajló láncátadás a meghatározó láncletörési lépés, így ennek a kiküszöbölésével lehet kváziélő karbokationos polimerizációhoz jutni. Ezt azzal sikerült elérni, hogy a polimerizációs közegbe valamilyen nukleofil anyagot adva a polimerizáció szokásos hőmérsékletein nem tapasztalható láncátadás. Ekkor, azaz nukleofil vegyületek (pl. észterek, éterek, DMSO, DMF, piridinek stb.) jelenlétében a polimerizáció kinetikája követi a kváziélő polimerizáció általános mechanizmusa alapján várható időbeli lefutást, azaz elsőrendű monomer fogyást, továbbá a számátlag polimerizáció fok konverzióval egyenes arányban történő növekedése és szűk molekulatömeg-eloszlású (MWD) polimerek képződése figyelhető meg.^{5,9-11} Az eddig rendelkezésre álló eredmények alapján arra lehet következtetni, hogy a polimerizáció Lewis-sav katalizátora komplexet képez a nukleofil vegyületekkel, és ezek hatnak kölcsön az erősen elektrofil karbokationnal, ami egyúttal meggátolja a β -proton eliminációt.¹¹ Ugyanakkor élő (növekvő) és halogénnel terminált polimer láncok vannak egyensúlyban egymással. Ezt a folyamatot mutatja a 6. ábra.



5. Ábra. A karbokationos polimerizáció elemi lépései (R-X: halogénvegyület, MtX_n : Lewis-sav, pl. $AlCl_3$, BCl_3 , $TiCl_4$, $SnCl_4$ stb.).

Mint azt a napjainkban folyó kutatások néhány kiragadott példája is mutatja, igen intenzív kutatások folynak jelenleg is láncvégi funkciós csoporttal rendelkező poliizobutilén (PIB) előállítására terén.¹²⁻¹⁶ A funkciós poliizobutilén iránti széleskörű érdeklődés nem véletlen, tekintettel a polimer lánc teljesen telített szerkezetére és ebből eredő, a polimerek körében is kiemelkedő egyes tulajdonságaira. A kizárólag csak karbokationos polimerizációval előállítható PIB homopolimer ugyanis kiváló gázzáró képességgel

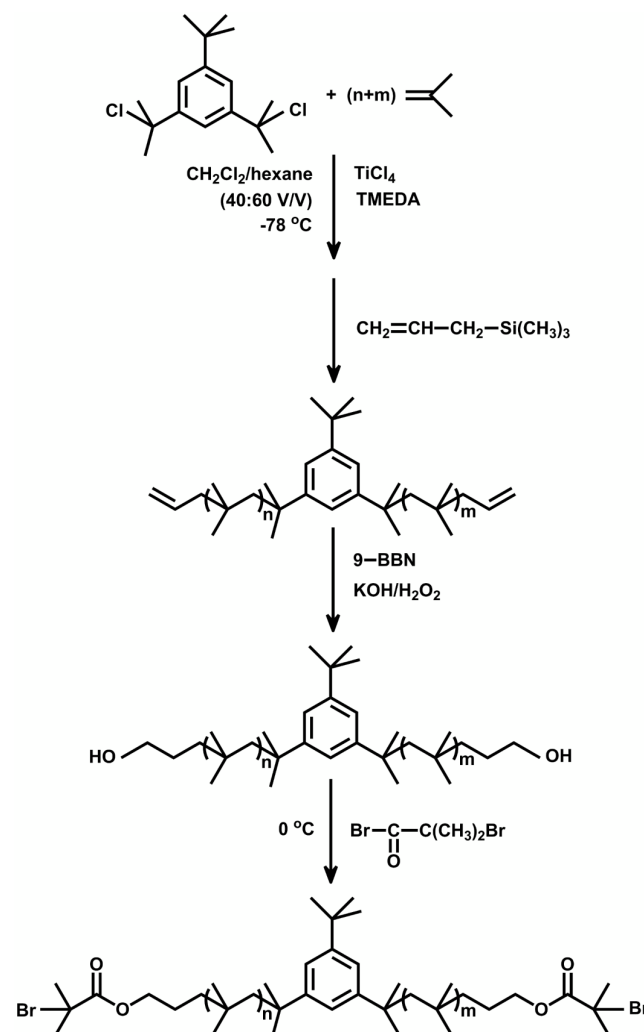
rendelkezik, így a tömlő nélküli gumik belső borításának gyakorlatilag egyeduralgó anyaga. Ezen kívül saválló, lúgálló, kémiai, hő- és oxidatív stabilitása kiváló, továbbá egy már régóta a gyógyszeriparban is használt biokompatibilis anyag, többek között komponense a gyógyszerkibocsátó szívkoszorú ért stentek bevonatának.¹⁷ A 6. ábráról az tűnik ki, hogy láncvégi funkcionálisra az izobutilén kváziélő polimerizációjával két lehetőség is adódik. Az egyik a polimerizáció megállítása (kvencselése) után képződő láncvégi tercier szénatomhoz kapcsolódó halogén (ez szinte kizárólag minding klór) szerkezet kvantitatív átalakítása, pl. kettős kötésű láncvég létrehozása HCl eliminációval.^{5,18} A másik lehetőség a polimer kipreparálása nélkül, azaz *in situ*, a reaktív karbokationnal történő reakcióval funkciós csoport létrehozása. Az első ilyen sikeres láncvégi funkcionális reakció a kváziélő polimerizáció történetében a ma már széles körben alkalmazott, alliltrimetil-szilánnal lezajló kvantitatív allilálás volt,¹⁹ amely lehetőséget kínál hidrobórással hidroxil csoport,¹⁹ majd annak észterezésével egyéb csoportok, például kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció iniciálására képes 2-bromoizobutirát csoport^{20,21} kialakítására. Ezt a folyamatot mutatja bifunkciós iniciátor alkalmazásával a 7. ábra. Az így létrejövő, mindkét végén funkciós csoporttal rendelkező, azaz telekelikus PIB-ek alkalmas építőelemei lehetnek számos új, eddig még elő nem állított makromolekuláris struktúrának.



6. Ábra. A kváziélő karbokationos polimerizáció folyamata (R-X: halogénvegyület, Nu: nukleofil vegyület, MtX_n: Lewis-sav, pl. AlCl₃, BCl₃, TiCl₄, SnCl₄ stb.).

A polimerek, így a PIB láncvégi kettős kötésének reakciói közül azok jöhetnek csak szóba, amelyek kvantitatív átalakulást eredményeznek, és csak egyféle szerkezetű láncvég képződik. Az ennél kisebb láncvégi funkcionális, különösen a telekelikus polimerek esetében, nem teszi ugyanis lehetővé további alkalmazásukat. Ismert például, hogy az ózon kvantitatív módon reagál a kettős kötésekkel, azonban többféle termék képződhet a képződő ozonid bomlása során. Sikertelen olyan reakciókörülményeket kidolgoznunk, amely kvantitatív módon ozonidot, majd ezt követő termikus bontással karboxil csoportot eredményez. Ez a folyamat látható az egyes anyagok ¹H-NMR spektrumának a bemutatásával a 8. ábrán. Jól kivehető ezen az ábrán, hogy mind a kettős kötések, mind pedig az ennek ozonolízisével

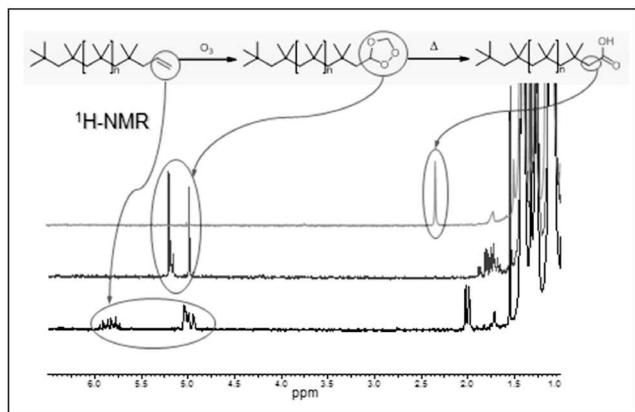
kapott PIB-ozonidok teljes mértékben átalakulnak az egyes reakciólépések során. Meg szeretném jegyezni, hogy ennek, a BASF céggel együttműködésben végzett kutatásnak az eredményei világszerte szabadalmazásra kerültek.²² Azt is érdemes megjegyezni, hogy ez egy igen tiszta folyamat, melynek során egyrészt elhanyagolható mennyiségű és könnyen eltávolítható melléktermék képződik, továbbá ez az ozonolízis reakció kielégíti a Nobel-díjas K. B. Sharpless és munkatársai által bevezetett „click”-kémia²³ fogalmának a követelményeit is. Kvantitatív láncvégi funkcionális történik abban az esetben is, ha 1,1-difenil-etenil kvencseljük az élő PIB láncokat. Ekkor 1,1-difenil-etenil végcsoport alakul ki,²⁴ amelynek lítiálása élő anionos polimerizációra alkalmas makroiniciátort,²⁵⁻²⁷ ozonolízise pedig az allil-végű PIB-hez hasonlóan karboxil végcsoportot eredményez.²²



7. Ábra. Makromolekuláris építészetre alkalmas telekelikus poliizobutilén szintézise izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációjával és azt követő láncvégi funkcionális allil végcsoport *in situ* allilálás alliltrimetil-szilánnal, hidroxil-telekelikus PIB ennek hidrobórással 9-BBN-nel, 2-bromoizobutirát-végű PIB makroiniciátor észterezéssel.

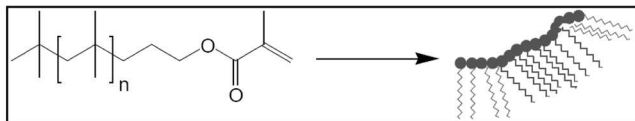
Kétségtelen, hogy a legnagyobb érdeklődést kiváltó, láncvégi funkcionális PIB a hidroxil végcsoportot tartalmazó polimer. Hidroxil-telekelikus PIB-et diizocianátokkal reagáltatva speciális poliuretánok^{28,29} nyerhetők, amelyek iránt – elsősorban biokompati-

bilitásuknak köszönhetően – igen megnőtt az érdeklődés az utóbbi időben (lásd pl. ref. 30-32). A hidroxil végű PIB-et metakrilil-kloriddal észterezve polimerizációs reakciókban részt venni képes metakrilát-telekelikus PIB makromonomer nyerhető.²⁰ Ez utóbbi, mint azt majd a későbbiekben látni



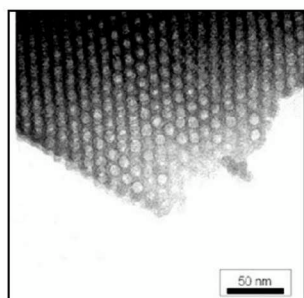
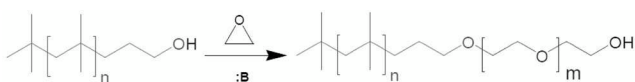
8. Ábra. Az allil-végű poliizobutilén ozonolízisével képződő PIB-ozonid, majd ennek termolízisével kapott karboxil-végű PIB ¹H-NMR spektrumi.

fogjuk, egy egészen új és különleges anyagtypus, az amfifil kotérhálók egyik fontos összetevője lesz. Abban az esetben, ha monofunkciós metakrilát végű PIB-et állítunk elő, majd ezt homopolimerizáljuk, olyan polimakromonomereket kapunk, amelyek polimetakrilát főláncának minden második szénatomjához egy PIB lánc kapcsolódik,³³ amely egy különleges, úgynevezett fésűs polimernek számít (9. ábra).



9. Ábra. Poli(poliizobutilén-metakrilát) előállítása metakrilát-végű poliizobutilén homopolimerizációjával.

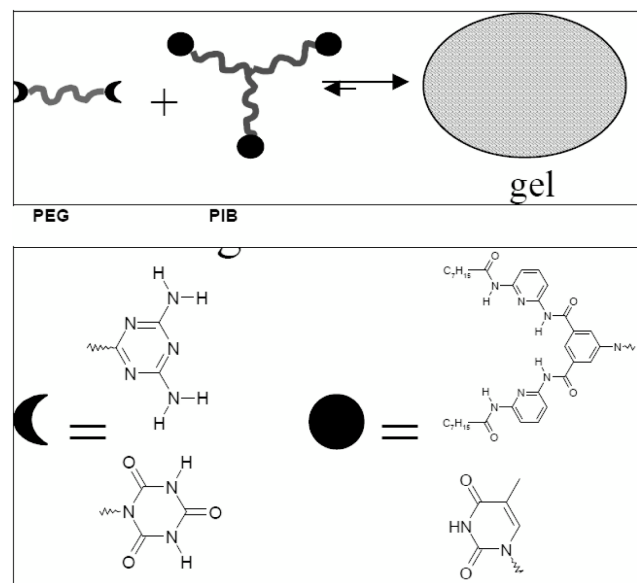
A hidroxil-végű polimer, így a PIB-OH is alkalmas makromolekuláris iniciátorként funkcionálni, és valamely másik monomer polimerizációjával blokk-kopolimerek nyerhetők. Etilén-oxidot polimerizálva poli(izobutilén-*b*-etilén-oxid) (PIB-*b*-PEO) amfifil karakterű blokk-kopolimer képződik.³⁴ Ez a blokk-kopolimer képes igen kisméretű, szűk méreteloszlású és nagyfokú önrendeződésre képes



10. Ábra. A PIB-*b*-PEO blokk-kopolimer előállítása (felső), és az ebből képződött micellákat nanotemplátként alkalmazva létrejött nanopórusos szilícium-dioxid TEM felvétele (alsó).

micellákat létrehozni poláros (vizes, alkoholos) közegben. Ez az önszerveződő rendszer nanotemplátként alkalmazható rendezett szerkezetű, nanopórusos SiO₂ és TiO₂ előállítására.³⁴ A 10. ábra mutatja az így kapott, nanopórusos szilícium-dioxid transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételét, ami jól mutatja a kiindulási PIB-*b*-PEO blokk-kopolimerekből felépülő micellák szabályos elrendeződését is.

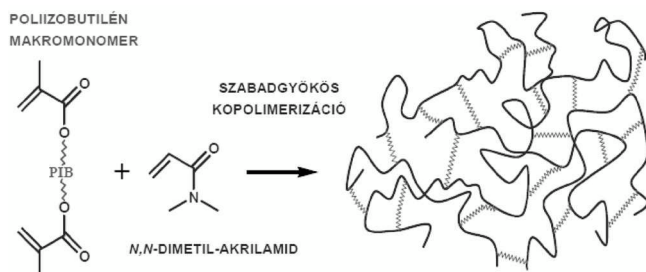
Abban az esetben, ha trifunkciós iniciátorral végezzük az izobutilén kvázielő karbokationos polimerizációját, akkor háromágú telekelikus csillag polimer képződik. Háromágú hidroxil-telekelikus PIB-et diizocianát jelenlétében poli(etilén-glikollal) (PEG) reagáltatva olyan polimer kotérháló jön létre, amelyet két közismerten biokompatibilis polimer, a PIB és a PEG alkot.²⁹ Ha a hidroxil csoportokat a PIB-ben és a PEG-ben olyan csoportokká alakítjuk, amelyek egymással erős hidrogénhidat képesek létrehozni, akkor egy különleges, termikusan reverzibilis, szupramolekuláris amfifil kotérháló (gél) képződik.³⁵ A polimer láncok végére kapcsolt hidrogénhidat kialakítani képes csoportokat és a gélképződést mutatja a 11. ábra. Mágneses vas-oxid részecskéket keverve ebbe a gélbe, egy az alakját mágneses térben könnyen változtatni képes, úgynevezett magneto-reszponzív szupramolekuláris gél jön létre.³⁵



11. Ábra. A telekelikus háromágú PIB és lineáris PEG összekapcsolódásával létrejövő szupramolekuláris gél (felső), és a hidrogénhidak kialakítására képes végcsoportok szerkezete (alsó).

A telekelikus makromonomerek lehetőséget kínálnak egy korábban csak elenyészően csekély példát felmutató, napjainkban azonban már világszerte intenzíven kutatott anyagfajta, az úgynevezett amfifil kotérhálók (APCN) előállítására. A kotérhálók általánosan olyan térhálós makromolekuláris anyagok, amelyekben két különböző polimer lánc kapcsolódik egymáshoz kémiai kötással. Az amfifil kotérhálókban az egyik polimer hidrophil, a másik pedig hidrophób tulajdonságú. Ebből eredően az ilyen anyagok szintézise a komponensek magától értetődő fázisszétválása miatt megfelelő körülményeket és szintézisutakat kíván meg. A 12. ábra mutatja a poli(N,N-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén (PDAAm-*l*-PIB; ahol "l" a "linked by"

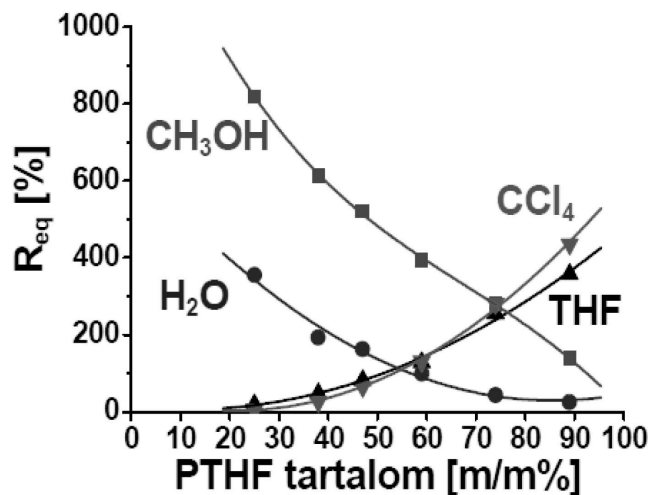
rövidítése) kotérháló előállításának példáján keresztül az amfifil kotérháló egyik leggyakrabban használt előállítási lehetőségét, amikor egy bifunkciós makromonomert, a példában metakrilát-telelekikus PIB-et gyökösen kopolimerizálunk egy kis molekulatömegű monomerrrel, N,N-dimetil-akrilammal.^{36,37} Ezt, a makromonomerek kopolimerizációjával történő kotérháló szintézist makromonomer módszernek nevezzük. Ahhoz, hogy ez sikeresen vezessen el a 12. ábrán látható térháló szerkezetéhez, amelyben az erősen hidrofób PIB makromolekuláris térhálósítószerként kapcsolja össze a hidrophil PDMAAm láncokat, néhány alapvető feltétel egyidejű teljesülésére van szükség. Először is a makromonomer és a választott kismolekulájú komonomer kopolimerizációs reaktivitása olyan kell legyen, hogy effektív kopolimerizáció jöjjön közöttük létre. Ez a megfelelő láncvégi szerkezet és komonomer pár megválasztásával érhető el. Másodsor, a kopolimerizáció során a kismolekulájú monomerből kellően hosszú láncok kell, hogy képződjenek ahhoz, hogy legalább két keresztkötés jöjjön létre polimer lánconként. Máskülönben ugyanis nem képződik térhálós polimer. Ezt a reakciókörülmények, valamint a monomer/iniciátor arány helyes megválasztásával lehet elérni. Harmadsor pedig a legkritikusabb feltételt, vagyis a nem elegyedő komponenseknek a szintézis során történő fázisszétválását elkerülő körülményeket kell biztosítani. Ez elérhető közös oldószerekkel és megfelelő polimerizációs hőmérséklettel,³⁶⁻⁵² illetve az egyik komponens, többnyire a hidrophil monomer, megfelelő filicitású, vagyis hidrofób védőcsoporttal való ellátásával, majd a védőcsoportnak a kialakult kotérhálóban történő eltávolításával.³⁷⁻⁴³



12. Ábra. A poli(N,N-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén (PDMAAm-*l*-PIB) amfifil kotérháló szintézise metakrilát-telelekikus PIB és DMAAm gyökös kopolimerizációjával ("l" a "linked by" rövidítése).

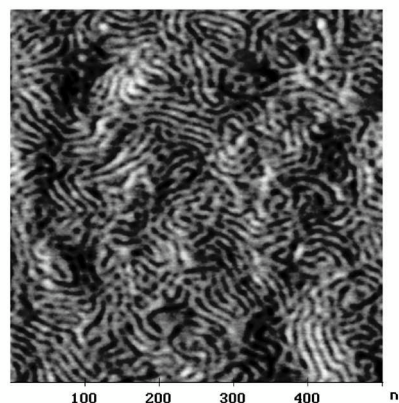
Az amfifil kotérháló amfifil jellegét jól mutatja, hogy mind poláros (pl. víz, alkoholok), mind pedig apoláros oldószerekben képesek duzzadni.³⁶⁻⁵² Azaz vizes közegben hidrogélként, apoláros közegben organogélként (hidrofób gélként) viselkednek, vagyis tulajdonságaikat képesek a körülményeknek megfelelően változtatni. Emiatt "kaméleon" kotérhálóknak is nevezik az ilyen anyagokat. Erre mutat egy példát a 13. ábra, amely poli(N-vinil-imidazol)-*l*-poli(tetrahydrofuran) (PVIIm-*l*-PTHF) kotérháló egyensúlyi duzzadási értékeit mutatja az összetétel függvényében.⁴³ Mint az jól kivehető erről az ábráról, ezek a kotérháló duzzadnak mind poláros, mind apoláros oldószerekben, ami igazolja amfifil jellegüket. A duzzadás mértéke igen jól szabályozható a kotérháló összetételével. A láncmenti imidazol gyűrűt, azaz poli(N-vinil-imidazol)t tartalmazó amfifil kotérháló különleges helyet foglalnak el a kotérháló között.⁴⁴⁻⁴⁷ Közismert ugyanis, hogy az életfontosságú biológiai makromolekulákban (DNS, RNS, fehérjék),

egyes vitaminokban és számos gyógyszerben az imidazol gyűrűnek létfontosságú szerepe van, elsősorban amiatt, hogy jó komplexképző sajátságokkal rendelkeznek, továbbá könnyen protonálható. Ebből adódóan a PVIIm tartalmú kotérháló esetében is ez várható.



13. Ábra. A poli(N-vinil-imidazol)-*l*-poli(tetrahydrofuran) (PVIIm-*l*-PTHF) kotérháló amfifil karaktere: az egyensúlyi duzzadási fok az összetétel függvényében poláros (víz, metanol) és apoláros (THF, CCl₄) oldószerekben.

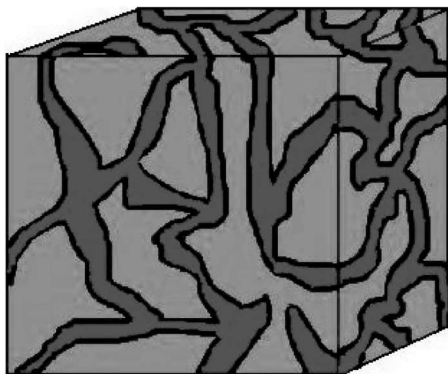
Meg kell azonban itt jegyezni, hogy az eddigi, különböző módszerekkel, pl. kisszögű röntgenszórás (SAXS), kisszögű neutronszerzés (SANS), transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM), atomerő mikroszkópia (AFM) és szilárd fázisú spin-diffúziós NMR, végzett szerkezetvizsgálatok alapján az amfifil polimer kotérhálókról kiderült, hogy a kémiaiilag egymáshoz kötött láncok ~2-30 nm méretű doménekből felépülő, kölcsönösen folytonos fázisokat, nanofázisokat alkotnak a kotérhálóban.⁴⁸⁻⁵² Egy tipikus AFM felvételt mutat a kotérháló nanofázisú szerkezetére a 14. ábra. Ezen a világos részek a hidrophil, a sötét részek pedig a hidrofób polimer láncokból álló, ~7 nm átlagos méretű fázisokat mutatják.



14. Ábra. Amfifil kotérháló fázis módusú atomerő mikroszkópos képe (500x500 nm).

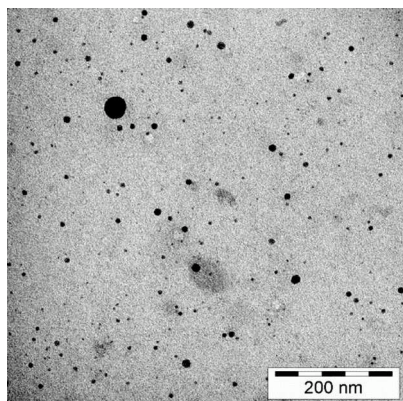
A funkciós polimerekből felépített amfifil kotérháló nanofázisú szerkezete egyedi lehetőséget kínál teljesen újszerű szervetlen-szerves nanohibrid anyagok létrehozására, amelyekben a szerves összetevőt a polimer kotérháló jelenti. Az egyik fázist, általában a kotérháló hidrophil fázisát,

duzzasztva olyan oldattal, amelyben további reakcióra képes anyag, például fémion, található, majd ezt megfelelő reakcióval tovább alakítva, a reakció csak a kotérháló duzzasztott nanofázisában játszódik le. Más szóval, mint azt a 15. ábra illusztrálja, az egyik nanofázist körülveszi a másik összetevő nanofázisa, és így az amfifil polimer kotérhálókat speciális nanoreaktoroknak tekinthetjük, amelyben a nem duzzasztott fázis reaktorfálnak tekinthető.



15. Ábra. Az amfifil kotérhálók kölcsönösen folytonos (kopolytonos) nanofázis szerkezetének sematikus képe.

A fentebb taglalt nanoreaktor koncepciót alkalmazva többféle nanofém-kotérháló hibrid anyagot hoztunk létre. Például ezüst-nitrát oldattal duzzasztva amfifil kotérhálókat, majd azt követően redukálva az ezüst ionokat a kotérháló belsejében, a hidrophil nanofázis méretének megfelelő nagyságú ezüst nanorészecskék képződnek a kotérháló ezen nanofázisában. Egy ilyen nanohibrid anyag transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) képét mutatja a 16. ábra. Jól kivehető ezen az ábrán, hogy a sötét színnel megjelenő ezüst nanorészecskék mérete a 7 nanométeres tartományba esik, ami jól megfelel a nanoreaktorként alkalmazott amfifil kotérháló nanofázisú szerkezetében a hidrophil fázis méretének.



16. Ábra. Az amfifil kotérhálókat mint nanoreaktorokat alkalmazva kapott, ezüst nanorészecskéket tartalmazó kotérháló transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) képe.

Legutóbbi kutatásaink alapján az ilyen nanohibridek, azaz ezüst nanorészecskéket tartalmazó kotérhálók kiemelkedően jó katalitikus hatással rendelkeznek (szemben a makroszkópikus méretű tömbezüsttel), valamint igen hatékony antimikrobiális hatást fejtenek ki. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy ezek az új, korábban nem létező anyagok, azaz az élő polimerizációval nyert funkciók

polimerekből felépülő amfifil kotérhálók és nanohibridek igen ígéretes anyagoknak tűnnek további, nemcsak szerkezet-tulajdonság összefüggések feltárására irányuló kutatásokra, hanem széleskörű és nagy hozzáadott értékű speciális alkalmazásokra is.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton is szívből jövő hálámat és köszönetemet szeretném kifejezni munkám legfőbb támogatójának, feleségemnek, Varga Irénnek, aki mindvégig odaadóan és türelemmel biztatott és segített, és biztosította a háttérrel nemcsak a mindennapi életünkhöz, de a sokszor intenzív és sok időt igénybe vevő munkámhoz is. Köszönöm szüleimnek tanulmányaim és munkám támogatását, segítségét. Köszönetemet szeretném kifejezni iskoláim, a Somogyjádi Általános Iskola, a Táncsics Mihály Gimnázium (Kaposvár) és az Eötvös Loránd Tudományegyetem oktatóinak. Külön köszönöm első, általános iskolai kémia tanárom, Czöbel Gábor és gimnáziumi kémia tanárom és osztályfőnököm, Szántó László inspiráló kémia óráit, kémia gyakorlatait és kémia szakkörvezetőm, Kontra József izgalmas kísérletekkel teli szakköri foglalkozásait, valamint mindhármuk segítő támogatását. Egyetemi oktatóim közül Orsós Piroskának, Poór Istvánnak, mindenekelőtt pedig Császár Pálnak, Török Ferencnek és Kajtár Mártonnak tartozom köszönettel és hálával kiemelt figyelmükért és támogatásukért. Köszönöm munkahelyem (MTA KKKI, MTA KK, MTA TTK) vezetőinek és munkatársainak, hogy kutatásaimat támogatták, segítették, ahhoz partnerként hozzájárultak. Közülük kiemelten köszönettel tartozom a következőknek: Tüdős Ferenc, Kelen Tibor, Földesné Bereznich Tamara, Nagy Tibor Tamás, Iring Rezsőné, Pukánszky Béla, Schay Géza, Holló János, Márta Ferenc, Pálkás Gábor, Szépvölgyi János, Keserű György Miklós, Hajós György, Turcsányi Béla, Egyed Orsolya, Földes Enikő, Gerber Endréné, Haszanova Rita, Kende Imre, László Zsuzsa, Móri Erzsébet, Pula Árpádné, Beck Mihály, Blaszó Marianne, Bóta Attila, Bozi János, Német Judith, Németh Péter, Szauer Judit, Wacha András. Együttműködő hazai és külföldi partnereimnek, közülük is a következőknek ezúton is köszönöm az eredményes közös munkát: Botvay András, Inzelt György, Illés Erzsébet, Kéki Sándor, Kupai József, László Krisztina, Medzihradszky-Schweiger Hedvig, Nagy Lajos, Pernecker Tibor, Süvegh Károly, Szekeres Márta, Tombácz Etelka, Tóth Y. Ildikó, Vankó György, Vértes Attila, Zihné Perényi Katalin, Zsuga Miklós, Joseph P. Kennedy, Jörgen Kops, Axel H. E. Müller, Rolf Mülhaupt, Kristoffer Almdal, Markus Antonietti, Walter Batsberg, Wolfgang Binder, Nico Bruns, Yoshiki Chujo, Jesper Feldthusen, Daniela Held, Theoni Georgiou, Ib Johanssen, Katharina Landfester, Paul W. Mackey, Kell Mortensen, Michael Neidhöfer, Costas Patrickios, Jonas Scherble, Helmut Schlaad, Hans Spiess, Raimund Stadler, Ralf Thomann, Yi Thomann, Joerg C. Tiller, Manfred Wilhelm, Alexei Yakimanski. Hálás köszönettel tartozom a kutatócsoportunk munkájában résztvevő minden eddigi és jelenlegi munkatársamnak, hallgatóknak és diákoknak, akikkel együtt dolgozhattam az elmúlt több mint másfél évtizedben: Alexy Andrea, Bajcsi Áron, Bányai Kristóf, Bartha Csilla, Becsei Bálint, Csanádi Gábor, Domján Attila, Ella Bettina, Englert Franciska, Erdey-Grúz Tibor, Erdődi Gábor, Érsek Gábor, Fábián Beáta, Fekete Richárd, Fekete Tamás, Fodor Csaba,

Fónagy Tamás, Francois Barbier, Galát Márk, Groh Werner Péter, Haraszti Márton, Hellner Ákos, Holló-Szabó György, Ignáth Tamás, Illés Gergely, Janecska Ákos, Kali Gergely, Kasza György, Koronka Dániel, Kovács Ágnes, Kovács Orsolya, Kovács Zsolt, Kovács Barbara, Labanc Máté, Laky Ádám, Lorántfy László, Máthé Árpád, Mezey Péter, Mijid Narmandakh, Molnár Tamás, Nádor Attila, Nagy Zsuzsanna, Németh Brigitta, Osváth Zsófia, Pálfi Viktória, Pásztói Balázs, Pásztor Szabolcs, Podlaviczki Blanka, Podlaviczki Tamás, Pollreisz Ferenc, Shashank Gupta, Stumphauser Timea, Szabó Ákos, Szabó Sándor Géza, Szabó Timea, Szabó Zsófia, Szakács Tibor, Szanka Amália, Szanka István, Szarka Györgyi, Szépvölgyi Szabolcs, Szesztay Andrásné, Takács Anikó, Tolnai Miklós, Tóth Edina, Tóth Kálmán, Tóth Rózsa Vanda, Tóth Tamás, Tyroler Endréné, Vámos Zoltán, Verebélyi Klára, Zsebi Zoltán. Köszönöm a kutatásaink anyagi támogatását a következő intézményeknek és ipari partnereknek: MTA KK Nanomedicina Témapályázat, Nemzeti Kutatási és Technológiai Hivatal (NKTH), Nemzeti Fejlesztési Ügynökség (NFÜ), Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA), Humboldt Foundation (Németország), Európai Unió Regionális Program (EU-HUSK), Danish Polymer Center (Lyngby, Dánia), Borsodchem Zrt., CF Pharma Kft., ipox Kft., Nemzeti Kutatási és Fejlesztési Alapítvány (NKFA), Polinvent Kft., Tiszai Vegyikombinát (TVK) Rt., BASF (Ludwigshafen, Németország), Clariant GmbH (Frankfurt, Németország), Dupont (Wilmington, USA), General Electric (Schenectady, USA), Kuraray (Kurashiki, Japán), Shell (Amsterdam, Hollandia).

Irodalomjegyzék

- "Stone Age, Iron Age, Polymer Age", in "Opportunities in Chemistry", National Academy Press: Washington, D. C., **1985**, pp. 47-60.
- Carraher, Jr., C. E.; *Polymer Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, **2003**, p.1.
- Thompson, R. C.; Swan, S. H.; Moore, C. J.; vom Saal, F. S. *Philos. Trans. Royal Soc. Lond. B. Biol. Sci.* **2009**, *364*, 1973-1976.
- Matyjaszewski, K. *Science* **2011**, *333*, 1104-1105.
- Kennedy, J. P.; Iván, B. *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*, Hanser Publishers: München, New York, **1992**.
- Iván, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2621-2628.
- Iván, B.: "Polimerizációs reakciók", in "Kémia", szerk.: Náray-Szabó G., Akadémiai Kiadó, Budapest, **2006**, pp. 503-513.
- Iván, B.; Kennedy, J. P. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2880-2885.
- Iván, B. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *67*, 311-324.
- Iván, B. *Macromol. Symp.* **1994**, *88*, 201-215.
- Iván, B. *Macromol. Symp.* **1998**, *132*, 65-74.
- Ummadisetty, S.; Storey, R. F. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2049-2059.
- Lichtenthaler, M. R.; Higelin, A.; Kraft, A.; Hughes, S.; Steffani, A.; Plattner, D. A.; Slattey, J. M.; Krossing, I. *Organometallics* **2013**, *32*, 6725-6735.
- Guo, A. R.; Yang, X. J.; Yan, P. F.; Wu, Y. X. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4200-4212.
- Zhang, L. B.; Wu, Y. X.; Zhou, P.; & Xu, R. W. *Polym. Adv. Technol.* **2012**, *23*, 522-528.
- Kumar, R.; Dimitrov, P.; Bartelson, K. J.; Emert, J.; Faust, R. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8598-8603.
- Zhu, J. Z.; Xiong, X. W.; Du, R.; Jing, Y. J.; Ying, Y.; Fan, X. M.; Zhu, T. Q.; Zhang, R. Y. *Biomaterials* **2012**, *33*, 8204-8212.
- Kennedy, J. P.; Chang, V. S. C.; Smith, R. A.; Iván, B. *Polym. Bull.* **1979**, *1*, 575-580.
- Iván, B.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*, 89-104.
- Iván, B.; Pálfi, V.; Szabó, Á.; Mezey, P.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, F35-37.
- Szabó, Á.; Iván, B. *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia* **2009**, *54*, 123-134.
- Lange, A.; Mach, H.; Rath, H. P.; Karl, U.; Iván, B.; Groh, P. W.; Nagy, Zs. T.; Pálfi, V. *DE Patent* 103 22 164 A1(02.12.2004); *WO Patent* 2004101631-A2 (**2004**); *EP Patent* 1626997-A2 (**2006**); *US Patent* 2006276588-A1 (**2006**); *JP Patent* 2007502898-W (**2007**).
- Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2004-2021.
- Feldthausen, J.; Iván, B.; Müller, A. H. E.; Kops, J. *Macromol. Reports* **1995**, *A32*, 639-647.
- Feldthausen, J.; Iván, B.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6989-6993.
- Feldthausen, J.; Iván, B.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **1998**, *31*, 578-585.
- Müller, A. H. E.; Iván, B.; Feldthausen, J. *DE Patent* 19648029A1 (**1997**); *DE Patent* 19648028A1 (**1997**); *WO Patent* 034,938 (**1997**).
- Iván, B.; Kennedy, J. P. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1980**, *43*, 909-913.
- Erdödi, G.; Iván, B. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 959-962.
- Huang, H. J.; Wang, K.; Wang, J. J.; Wan, G. S.; Jiang, L. *Adv. Mater. Res.* **2013**, *631*, 314-317.
- Wei, X.; Bagdi, K.; Ren, L.; Shah, P.; Seethamraju, K.; Faust, R. *Polymer* **2013**, *54*, 1647-1655.
- Nugay, N.; Nugay, T.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4076-4087.
- Iván, B.; Groh, P. W.; Fónagy, T.; Tóth, K. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2001**, *84*, 841-842.
- M. Groenewolt, M.; Brezesinski, T.; Schlaad, H.; Antonietti, M.; Groh, P. W.; Iván, B. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1158-1162.
- Binder, W. H.; Petraru, L.; Roth, T.; Groh, P. W.; Pálfi, V.; Kéki, S.; Iván, B. *Adv. Functional Mater.* **2007**, *17*, 1317-1326.
- Iván, B.; Kennedy, J. P.; Mackey, P. W. *ACS Symp. Ser.* **1991**, *469*, 194-202.
- Iván, B.; Kennedy, J. P.; Mackey, P. W. *Amphiphilic Networks, US Patent*, 5,073,381 (**1991**).
- Iván, B.; Kennedy, J. P.; Mackey, P. W. *ACS Symp. Ser.* **1991**, *469*, 203-212.
- Iván, B.; Haraszti, M.; Erdödi, G.; Scherble, J.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Macromol. Symp.* **2005**, *227*, 265-273.
- Haraszti, M.; Tóth, E.; Iván, B. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4952-4958.
- Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S.; Loizou, E.; Thomann, Y.; Tiller, J. C. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2192-2200.
- Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S.; Loizou, E.; Thomann, Y.; Tiller, J. C. *Langmuir* **2007**, *23*, 10746-10755.
- Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4289-4301.
- Fodor, Cs.; Kali, G.; Iván, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4496-4502.
- Fodor, Cs.; Iván, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 4729-4734.
- Domján, A.; Fodor, Cs.; Kovács, Sz.; Marek, T.; Iván, B.; Süvegh, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7557-7565.
- Fodor, Cs.; Domján, A.; Iván, B. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3714-3724.

48. Scherble, J.; Thomann, R.; Iván, B.; Mülhaupt, R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2001**, *39*, 1429-1436.
49. Iván, B.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Johannsen, I.; Kops, J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1579-1585.
50. Domján, A.; Erdödi, G.; Wilhelm, M.; Neidhöfer, M.; Landfester, K.; Iván, B.; Spiess, H. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9107-9114.
51. Georgiou, T. K.; Groh, P. W.; Iván, B.; Patrickios, C. S. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2335-2343.
52. Bruns, N.; Scherble, J.; Hartmann, L.; Thomann, R.; Iván, B.; Mülhaupt, R.; Tiller, J. C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2431-2438.

Macromolecular architecture with functional polymers

Our time is called *polymer age* due to the appearance of a new class of materials made from synthetic macromolecules (plastics and rubbers) in the 20th century. These materials, with still exponential increase of production, have become essential for everyday life and economy worldwide. In addition to commodity polymers, there has been continuous interest in macromolecules with well-defined structure, especially with exact functionalities at their chain ends and at certain pendant points. This is still one of the major directions of current polymer chemistry. The major driving force in such polymers is related to the possibility to utilize the functional polymers as building blocks of new materials. However, in addition to the synthetic challenges, the low relative concentrations of functional groups in such macromolecules for applying them in a variety of reactions makes an extra demand for polymer chemists. Therefore, functional groups and reaction conditions providing sufficient reactivity can only be considered. In this presentation, the synthesis and several interesting applications of functional polymers for obtaining previously not existing macromolecular architectures are summarized.

Endfunctional polymers can be prepared best with quasiliving polymerizations which proceed with equilibrium between propagating (living) and nonpropagating (nonliving) polymer chains. Such polymerization processes offer two possibilities for functionalization: (1) by reacting the living or (2) by transforming the nonliving (but still reactive) endgroups. Quasiliving carbocationic polymerization of isobutylene can be achieved by using nucleophiles as additives. Direct (*in situ*) functionalization

was achieved for the first time by quenching the polymerization process with allyltrimethylsilane. Later, vinyl endgroup was also prepared by the addition of the nonhomopolymerizable 1,1-diphenylethylene to the living chain end. Hydroboration/oxidation of the allyl termini of the resulting functional polyisobutylene (PIB) led to hydroxyl functionalized PIBs, which were applied to synthesize macroinitiators, polymacromonomers, amphiphilic block copolymers showing extraordinarily regular self-assembly and polymers capable to result in supramolecular gels.

Undoubtly, one of the most interesting applications of telechelic macromonomers is related to the synthesis and applications of amphiphilic conetworks. These unique macromolecular assemblies are built of covalently cross-linked, otherwise incompatible polymer chains. In the course of our research, the fundamental requirements of the syntheses, the basic properties and structural features were revealed. It was found that these specialty materials are able to swell in and interact with both hydrophilic (water) and hydrophobic solvents and materials, respectively. They possess unprecedented bicontinuous (cocontinuous) nanophasic phase separation between the components due to the covalent bonds between the incompatible polymer chains, which prevent macroscopic phase separation. As a consequence, amphiphilic conetworks, as nanoreactors were utilized by us for the first time for the preparation of organic-inorganic nanohybrid materials consisting of metal nanoparticles embedded in the corresponding nanodomains of the conetworks. These kinds of novel macromolecular assemblies may open new routes for the preparation of a variety of high-added value nanostructured polymeric materials and their nanohybrids, not existed before, with numerous specialty application possibilities.