

Vilniaus universitetas
Chemijos fakultetas
Polimerų chemijos katedra



Pagrindinių studijų programa Chemija – 2 kursas
Medeina Steponavičiūtė

**Temperatūrai ir pH jautrių hidrofiliųjų multiblokinių kopolimerų
sintezė ir tyrimas**

Baigiamasis darbas magistro laipsniui įgyti

Darbo vadovai: prof. Ričardas Makuška
dr. Tatjana Krivorotova

Vilnius
2016

Turinys

Santrumpos	4
Įvadas.....	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA	6
1.1 Gyvybingoji radikalinė polimerizacija: RAFT metodas.....	6
1.1.1 „Vieno puodo” RAFT polimerizacijos metodas	8
1.2 2-Dimetilaminoetilmetakrilato, 2-hidroksietilmetakrilato ir polietilenoksido metiletermetakrilato polimerizacija	12
1.2.1 HEMA ir DMAEMA (ko)polimerizacija	12
1.2.2 DMAEMA ir PEO _n MEMA (ko)polimerizacija.....	15
2. DARBO METODIKOS	17
2.1 Naudotos medžiagos ir reagentai	17
2.1.1 Medžiagos, naudotos RAFT polimerizacijoje.....	17
2.1.2 Medžiagos, naudotos GPA sintezėje	17
2.1.3 Tirpikliai	18
2.1.4 Medžiagos, naudotos monomerams ir reagentams gryninti	20
2.2 Sintezių metodikos.....	21
2.2.1 4-(((n-Butiltio)karbontioil)tio)-4-cianpentano rūgšties (GPA) sintezė	21
2.2.2 Etan-1,2-diil-bis(4-(((n-butiltio)karbontioil)tio)-4-cianpentanoato) (GPA-2) sintezė	21
2.2.3 S,S'-bis(α,α-dimetil-α'-acto rūgšties)-tritiokarbonato (GPA-3) sintezė.....	22
2.2.4 HEMA, DMAEMA ir PEO _n MEMA polimerizacija RAFT metodu	22
2.2.5 Multiblokinių kopolimerų pHEMA-pDMAEMA ir pPEO _n MEMA-pDMAEMA sintezė „vieno puodo” RAFT metodu	23
2.3 Polimerų tyrimų metodikos	23
2.3.1 Polimerų teorinės skaitinės molekulinės masės skaičiavimas.....	23
2.3.2 DLS matavimai.....	23
2.3.3 MSC tyrimai	24
2.3.4 FTIR spektroskopija	24
2.3.5 ¹ H BMR spektroskopija.....	24
3. Rezultatai ir jų aptarimas.....	26
3.1 RAFT grandinės perdavos agentų sintezė	26
3.2 Polimerų sintezė.....	29
3.2.1 Hidroksietilmetakrilato, 2-dimetilaminoetilmetakrilato ir polietilenoksido metiletermetakrilato RAFT polimerizacija	29
3.2.1.1 Multiblokinių kopolimerų pHEMA-b-pDMAEMA ir pPEO _n MEMA-b-pDMAEMA sintezė „vieno puodo” RAFT metodu	33

3.2.1.2 Triblokinių ir pentablokinių kopolimerų pHEMA-b-pDMAEMA sintezė „vieno puodo“ RAFT metodu	34
3.2.1.3 Triblokinių ir pentablokinių kopolimerų pDMAEMA-b-pPEO _n MEMA sintezė „vieno puodo“ RAFT polimerizacijos metodu	39
3.3 Blokinių kopolimerų tirpalų savybių tyrimas	40
IŠVADOS	45
SUMMARY	46
LITERATŪRA	47
PRIEDAI	54
PADĖKA	64

Santrumpos

AIBN	– 2,2'-azobis(izobutironitrilas)
ACVR	– 4,4'-azobis-4-cianovalerijono rūgštis
ATRP	– atomo pernašos radikalinė polimerizacija (<i>Atom-Transfer Radical-Polymerization</i>)
Đ	– dispersiškumo rodiklis, M_w/M_n
DMAEMA	– 2-dimetilaminoetilmetakrilatas
DCC	– <i>N,N'</i> -dicikloheksilkarbodiimididas
DMSO	– dimetilsulfoksidai
DO	– 1,4-dioksanai
DCM	– dichlormetanas
DLS	– dinaminė šviesos sklaida (angl. <i>Dynamic Light Scattering</i>)
DMF	– <i>N, N</i> -dimetilformamidai
DSK	– diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (angl. <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
EtOAc	– etilacetatas
FT-IR	– Furje infraraudonoji spektroskopija (angl. <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GPA	– grandinės perdavos agentas
GRP	– gyvybingoji radikalinė polimerizacija
¹ H BMR	– protonų magnetinio rezonanso spektroskopija
Hex	– heksanas
HEMA	– 2-hidroksietilmetakrilatas
makroGPA	– makrograndinės perdavos agentas
MeOH	– metanolis
MMP	– molekulių masių pasiskirstymas
M_n	– vidutinė skaitinė polimero molekulinė masė
MSC	– molekulių sietų chromatografija (angl. <i>Molecular Sieve Chromatography</i>)
M_w	– vidutinė masinė polimero molekulinė masė
MADIX	– makromolekulių konstravimas, vykstant vidiniam ksantatų pasikeitimui (angl. <i>Macromolecular Design via Interchange of Xanthates</i>)
NMP	–radikalinė polimerizacija, dalyvaujant stabiliems nitroksido radikalams (angl. <i>Nitroxide Mediated Radical Polymerization</i>)
NMP	– 1-metil-2-pirolidonai
PEO _n MEMA	– polietilenoksido monometileterio metakrilatas, n – etilenoksido polimerizacijos laipsnis
PL	– polimerizacijos laipsnis
RAFT	– grįžtamoji jungimosi – fragmentacijos grandinės perdavos polimerizacija (angl. <i>Reversible Addition – Fragmentation Chain Transfer Polymerization</i>)
THF	– tetrahidrofuranas
ŽKMST	– žemutinė krizinė micelių susidarymo temperatūra
q	– monomero koversija
δ	– cheminis poslinkis

Įvadas

Multiblokiniai polimerai – kopolimerai, sudaryti iš trijų ar daugiau skirtingų homopolimerų blokų, išdėstyti atsitiktine ar tam tikra tvarka. Iš jų didelio susidomėjimo susilaukia polimerai, kurie yra jautrūs įvairioms aplinkos sąlygoms. Veikiami pH, temperatūros, joninės jėgos, šviesos, mechaninės jėgos, elektrinio ar magnetinio lauko, polimerai demonstruoja grįžtamus arba negrįžtamus cheminius, konformacinius arba fizinius pokyčius. Šios unikalios multiblokinių kopolimerų savybės leidžia juos plačiai pritaikyti įvairiose srityse, tokiose kaip mikroelektronika, adhezivai, apsauginės ir antibakterinės dangos, diagnostinės medžiagos, genų ir vaistų pernašos sistemos, vandenvala ir t.t. Ypač svarbus tokių polimerų pritaikymas įvairiose biomedicinos srityse, kur daugiausiai dėmesio susilaukia pH ir termojautrūs polimerai [1-3].

Sudėtingos architektūros polimerų sintezei plačiausiai naudojami gyvybingosios radikalinės polimerizacijos (*GRP*) metodai. Pagrindiniai *GRP* metodai yra grįžtamoji jungimosi – fragmentacijos grandinės perdavos polimerizacija (*RAFT*), makromolekulių dizainas, dalyvaujant ksantatams (*MADIX*), atomo pernašos radikaline polimerizacija (*ATRP*) bei polimerizacija, dalyvaujant nitroksido radikalams (*NMP*) [4].

Iš jų vienas populiariausių – 1998 m. australų mokslininkų iš *CSIRO (Common-Wealth Scientific and Industrial Research Organization)* atrastas *RAFT* polimerizacijos metodas. Tokį didelį susidomėjimą šiuo metodu lemia tai, kad jis yra laikomas vienu iš universaliausių metodų, nereikalaujančiu sudėtingų reakcijos sąlygų, nekeliančiu specialių reikalavimų monomerams ir tirpikliams, leidžiančiu susintetinti ne tik blokinius, bet ir kitus įvairios struktūros multiblokinius, žvaigždinius, skiepytuosius, ir šepečio formos norimos sudėties bei mažo dispersiškumo polimerus [5, 6].

Darbo tikslas: Susintetinti įvairios sudėties hidrofilinius multiblokinius polimerus vykdant „vieno puodo“ *RAFT* polimerizaciją ir ištirti šių polimerų savybes.

Darbo uždaviniai:

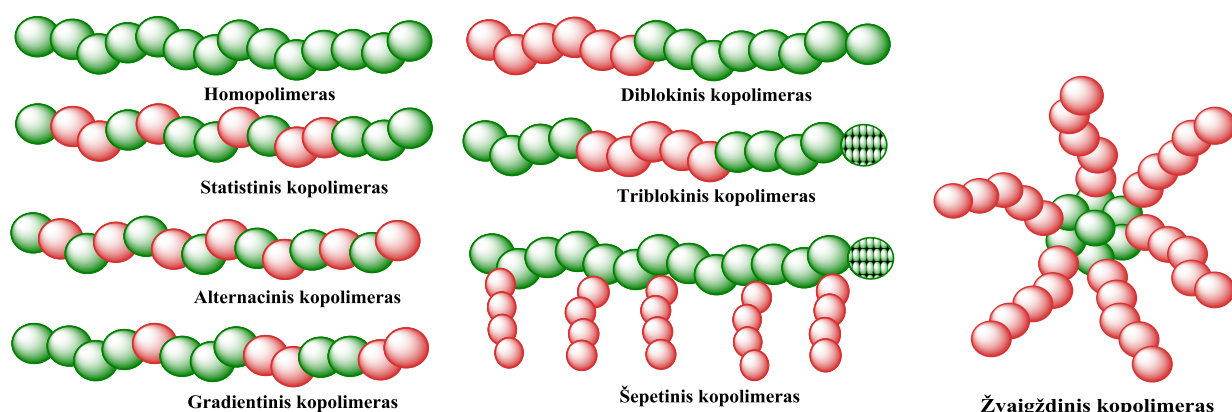
1. Ištirti hidroksietilmetakrilato (HEMA), 2-(dimetilamino)etilmetakrilato (DMAEMA) ir polietilenoksido monometileterio metakrilato (PEO_nMEMA , kur $n = 9, 22$) *RAFT* polimerizaciją, rasti optimalias polimerizacijos sąlygas;
2. Susintetinti multiblokinius DMAEMA/HEMA ir DMAEMA/ PEO_nMEMA kopolimerus vykdant „vieno puodo“ *RAFT* polimerizaciją;
3. Ištirti susintetintus polimerus ^1H BMR, FT-IR ir MSC metodais.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Gyvybingoji radikalinė polimerizacija: RAFT metodas

Gyvybingoji (angl. *living*) arba kitaip kontroliuojama (angl. *controlled*) radikalinė polimerizacija (GRP) yra vienas plačiausiai naudojamų polimerų sintezės būdų. [7]. Tokį platų pasaulio mokslininkų susidomėjimą lemia galimybė susintetinti polimerus, apibūdinamus norima molekuline mase, grandinės sudėtimi bei architektūra, o taip pat siauru molekulinų masių pasiskirstymu (MMP). Ir visa tai - naudojant nesudėtingas reakcijos sąlygas ir platų monomerų spektrą. Visų GRP metodų esmė - polimerizacija vyksta be augančios grandinės nutrūkimo ar perdavos reakcijų. Idealiu atveju - visos grandinės inicijuojamos vienu metu, auga tuo pačiu greičiu, reakcijos pabaigoje lieka gyvybingos, o pridėjus papildomai monomero vėl gali augti toliau [5, 7-10].

Plačiausiai naudojamas gyvybingosios radikalinės polimerizacijos būdas – grįžtamoji jungimosi – fragmentacijos grandinės perdavos RAFT polimerizacija. Tai vienas iš naujausių GRP metodų, atrastas australų mokslininkų 1998 metais. Metodo esmė – polimerinių grandinių augimas kontroliuojamas tiokarboniltiojunginiais $-S-(C=S)-X-$, dar kitaip vadinamais RAFT grandinės perdavos agentais (GPA) [3, 7]. Radikalas, prisijungdamas prie tiokarboniltiogrupės, sudaro tarpinį radikalą, kuriam skylant (fragmentuojantis) susidaro kitas radikalas. Tokia perdavos reakcija tarp augančių radikalų ir snaudžiančių grandinių reguliuoja molekulinę masę ir saugo nuo nutrūkimo reakcijų. Susidomėjimas pačiu metodu ir jo pritaikymu įvairios kontroliuojamos architektūros polimerų gavimui kasmet tik auga. Mokslinėje lieteratūroje gausu straipsnių, susijusių su RAFT polimerizacija ir tokiu būdu gautų polimerų panaudojimu įvairiose srityse [1].

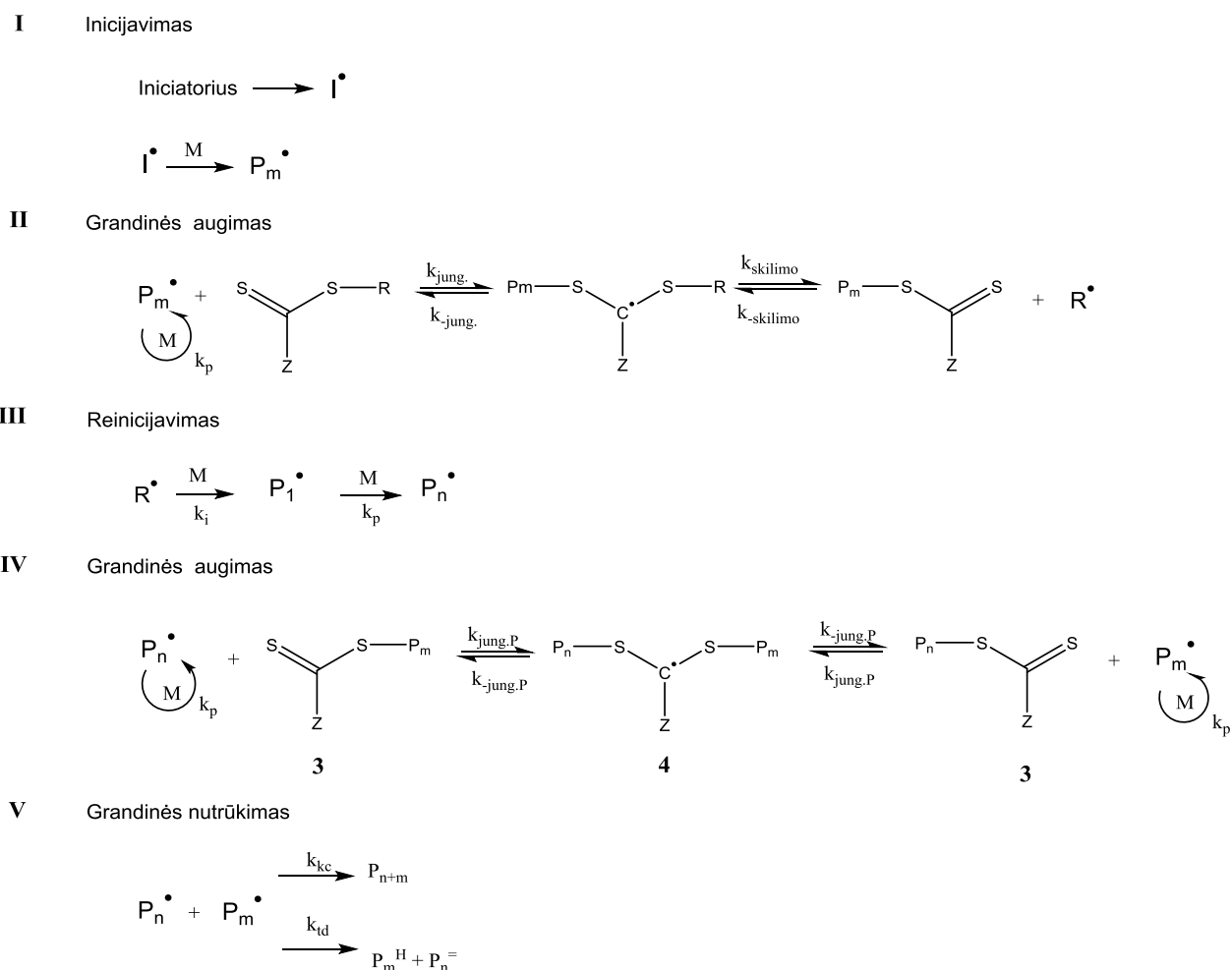


1 pav. RAFT polimerizacijos būdu sintetinamų (ko)polimerų pavyzdžiai

Šį metodo populiarumą lemia didelė monomerų pasirinkimo galimybė bei galimybė iš jų gauti įvairios architektūros polimerus ir kopolimerus (blokinius, žvaigždinius, šepetinius) (1 pav.), kontroliuoti jų molekulinę masę, dispersiškumą, cheminę sudėtį, grandinės segmentų išsidėstymą [3, 11]. Inicijavimui gali būti naudojami ne tik radikaliniai iniciatoriai, bet ir kiti radikalų gavimo būdai, kaip pavyzdžiui UV, γ spinduliuotė. RAFT polimerizacijai taip pat tinka įvairūs tirpikliai ir reakcijos terpės (be tirpiklio, įvairūs organiniai tirpikliai ir vandeninės terpės, jų mišiniai, emulsijos, suspensijos) [4, 7].

RAFT metodas turi ir keletą trūkumų. Vienas jų – mažas komercinių GPA pasirinkimas. GPA sintezė paprastai yra gana sudėtingas ir daug laiko reikalaujantis procesas. Be to, grandinėje likę GPA fragmentai suteikia galutiniam produktui spalvą, kvapą ar net toksiškumą, todėl dažnai reikalingas jų šalinimas iš polimerinės grandinės [5, 7, 12]. Kaip ir naudojant daugelį kitų GRP metodų, RAFT polimerizacijai kenkia deguonis, kuris turi būti pašalintas iš reakcijos mišinio [7, 8, 10].

Bendra RAFT polimerizacijos schema pateikta 2 pav. RAFT procesas nuo įprastinės radikalinės polimerizacijos skiriasi tik tuo, kad į reakcijos mišinį yra dedamas GPA. Skylant iniciatoriui (I) susidarę laisvieji radikalai (I^{\bullet}) jungiasi su monomerais ir sudaro makroradikalus (P_m^{\bullet}). Šie greitai prisijungia prie reaktingo GPA (II) ir sudaro tarpinius radikalus. Vėliau šis junginys skyla – fragmentuojasi į makroGPA ($GPA-P_m$) ir naują radikalą (R^{\bullet}) (galima tarpinio radikalo fragmentacija ir į pradinius junginius – GPA ir makroradikalą (P_m^{\bullet})). Susidaręs naujas radikalas reaguoja su monomeru (reinicijuoja polimerizaciją), pradėdamas kitos grandinės (P_n^{\bullet}) augimą. Ši auganti grandinė gali vėl reaguoti su polimeriniu GPA ($GPA-P_m$), sudarydama tarpinį radikalą. Pastarasis junginys gali fragmentuotis į polimerinį makroGPA ($GPA-P_m$) ir makroradikalą (P_n^{\bullet}) arba į polimerinį makroGPA ($GPA-P_n$) ir makroradikalą (P_m^{\bullet}). Vykstant polimerizacijai tarp aktyvių augančių radikalų ir neaktyvių makroGPA greitai nusistovi pusiausvyra, kuri suteikia galimybes visoms inicijuojančioms grandinėms augti vienodai [13].



2 pav. RAFT polimerizacijos schema

1.1.1 „Vieno puodo” RAFT polimerizacijos metodas

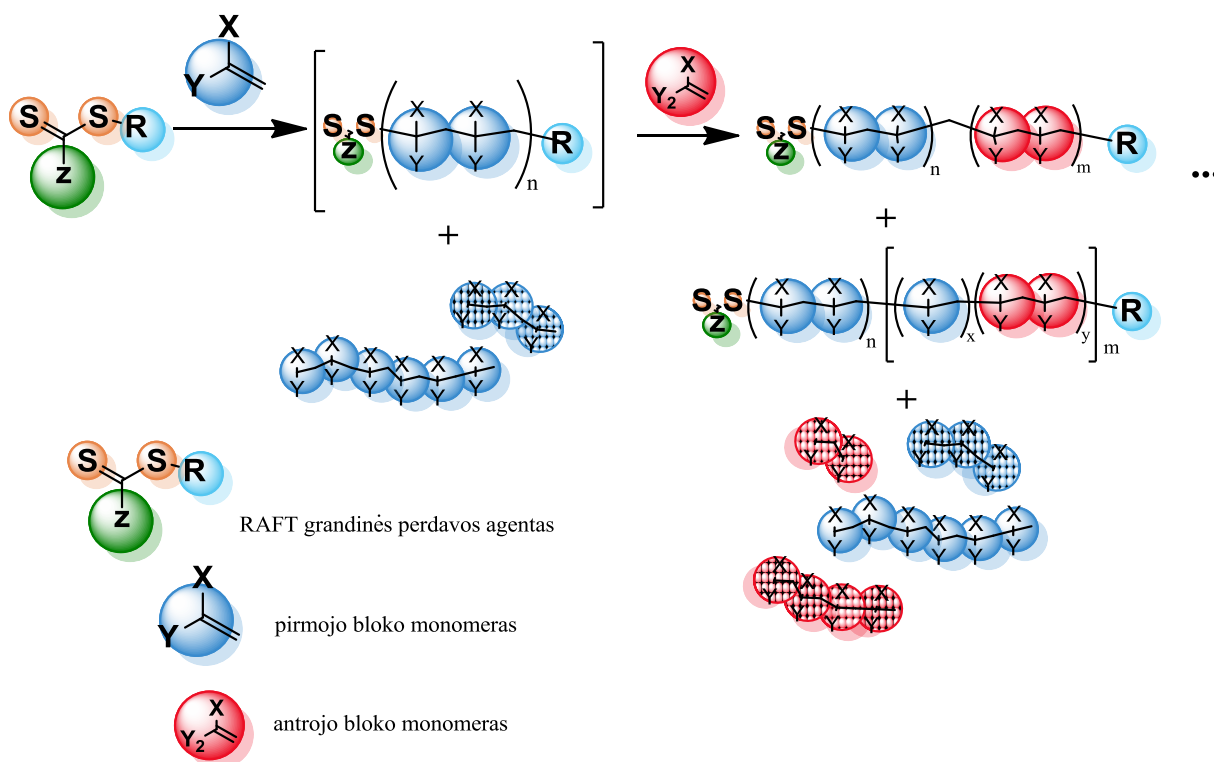
Paskutiniu metu nemažai dėmesio dėl savo universalumo ir plataus pritaikymo susilaukia įvairūs blokiniai polimerai. Ir nors diblokiniai ir triblokiniai polimerai gali būti lengvai gaunami gyvybingosios anijoninės ar kontroliuojamos radikalinės polimerizacijos būdais, multiblokinių polimerų sintezė iki šiol vis dar kelia nemažai sunkumų. Neseniai sudėtingos struktūros multiblokinių polimerų sintezei pritaikytas naujas RAFT polimerizacija būdas – „vieno puodo” (*angl.* „one pot”) RAFT polimerizacija. Jos esmė – polimero blokai gaunami reakcijos terpę nuosekliai papildant reikiamais monomerais, pasiekiant pilną jų konversiją ir neišskiriant tarpinių produktų, taip išvengiama tarpinio blokų išskyrimo ir gryninimo procedūrų [12, 14-16]. Bendra polimerizacijos „vieno puodo“ principu schema pateikta 3 pav.

Visi aukščiau paminėti RAFT polimerizacijos privalumai gali būti pritaikyti ir šiam metodui. Be to, naudojant šį metodą, polimerizaciją galima vykdyti ne tik greičiau ir pigiau, nes nereikia tarpinio gryninimo, bet ir išvengti jo metu galinčių vykti pašalinių reakcijų ir grandinės

gyvybingumo praradimo. Pati „*vieno puodo*“ arba kitaip, „nepertraukiamos“ RAFT polimerizacijos koncepcija yra pasiskolinta iš organinės chemijos ir plačiai pritaikyta polimerų chemijoje ne tik RAFT, bet ir ATRP, o taip pat žiedo atidarymo polimerizacijoje (angl. *Ring Opening Polymerization, ROP*), kitose įvairių struktūrinių ir funkcinių polimerų sintezėse [15, 16, 21, 23]. Šis metodas ypač tinka įvairių nedidelio polimerizacijos laipsnio (*PL*) polimerų, imituojančių sudėtingas gamtines struktūras, tokias kaip baltymai ar nukleino rūgštys, sintezei [17-19].

Vykdamt tokio tipo polimerizaciją svarbiausia pasiekti kaip įmanoma didesnę monomero konversiją (>95%). Tik taip galima užtikrinti blokų homogeniškumą ir išvengti bloke susidarancios gradientinės zonos, kurioje būtų pirmojo ir antrojo monomerų grandžių [15]. Kai kurie autoriai savo darbuose pastebėjo, kad grandinės gyvybingumas sintetinant multiblokinius polimerus priklauso nuo blokų polimerizacijos laipsnio blokuose. Didinant *PL* grandinės gyvybingumas mažėja, prarandama reakcijos kontrolė [18, 20].

Mokslinėje literatūroje yra keletas straipsnių, kuriuose toks sintezės būdas panaudojamas mažo *PL*, daug blokų turinčių multiblokinių kopolimerų sintezei. Pavyzdžiui, G. Gody ir bendradarbiai iš *N,N*-dimetilakrilamido, 4-akriloilmorfolino, *N,N*-dietilakrilamido and *N*-izopropilakrilamido tokiu metodu susintetino hekso-, deka- ir ikosa- multiblokinius polimerus, kurių blokų *PL* 3-10. Kiek vėliau ta pati mokslininkų grupė susintetino oktablokinius ir pentablokinius polimerus, kurių blokų *PL* atitinkamai, 40 ir 100 [18, 22].



3. pav. „*Vieno puodo*“ RAFT polimerizacijos schema ir galimos pašalinės reakcijos

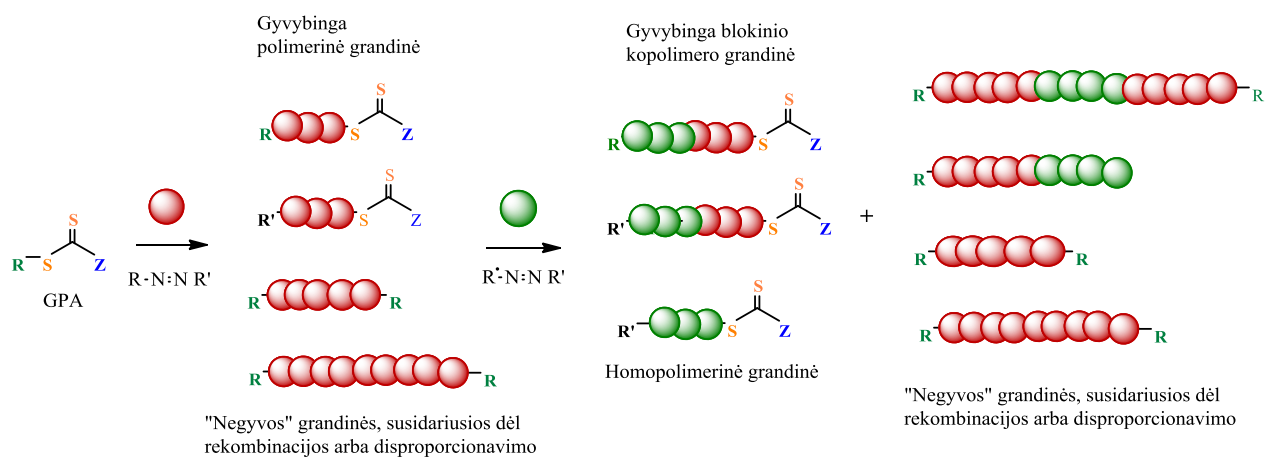
1.2 Multiblokinių polimerų sintezė

Viena sudėtingų struktūrų, gaunamų gyvybingosios/kontroliuojamos radikalinės polimerizacijos metodu, yra blokiniai polimerai. Tai kopolimerai, sudaryti iš dviejų ar daugiau skirtingų homopolimerų bloką, išdėstytų atsitiktine ar tam tikra tvarka. Toks didelis susidomėjimas multiblokinais kopolimerais kyla dėl unikalių jų savybių, kurios priklauso nuo įvairių kopolimero aplinkos parametrų (temperatūros, pH, tirpiklio, joninės jėgos ir kt.). Jų veikiami polimerai gali keisti savo struktūrą, o tuo pačiu, sorbcines ir paviršių modifikuojančias savybes. Ypač didelio dėmesio pastaruoju metu sulaukia multiblokiniai kopolimerai su kombinuotomis savybėmis (pvz., termo- ir pH jautrumas) [12, 25-31].

Mokslinėje literatūroje yra pateikta daugybė pavyzdžių, kur gyvybingoji radikalinė polimerizacija yra naudojama blokinių polimerų sintezei. Dauguma tokių darbų nagrinėja di- ar triblokinių polimerų sintezę, nors eksperimentiniai ir teoriniai tyrinėjimai parodė, kad multiblokiniai kopolimerai dažnai pasižymi pranašesnėmis savybėmis nei panašios sudėties diblokiniai ar triblokiniai analogai. Deja jie yra sintetinami ir tiriami daug rečiau. Taip yra todėl, kad gauti homogeniškus multiblokinius kopolimerus yra daug sudėtingiau nei mažesnę blokų skaičių turinčius polimerus, be to, tokių polimerų sintezės dažnai yra daug brangesnės [6, 10].

Multiblokiniai polimerai gaunami naudojantis dviem metodais. Pirmasis, tradicinis sintezės metodas paremtas skirtingų polimerinių (oligomerinių) blokų su galinėmis funkcinėmis grupėmis (funkciniai prepolimerai) sujungimu į vieną polimerinę grandinę. Tokiu būdu gauti polimerai pasižymi dideliu dispersiškumu, o blokų išdėstymas grandinėje dažnai yra nereguliarus ir sunkiai kontroliuojamas [12, 27, 32].

Antrasis metodas – multiblokinių polimerų sintezė įvairiais kontroliuojamos radikalinės polimerizacijos metodais. Jų metu blokinė polimero struktūra gaunama paeiliui polimerizuojant vis kitą monomerą prieš tai susintetinto polimero (makroiniciatoriaus) tirpale. Antrasis būdas ne tik užtikrina pakankamai gerą polimero molekulinę masių pasiskirstymą (MMP) ir sudėties homogeniškumą, bet ir suteikia galimybę kontroliuoti blokų skaičių bei jų išsidėstymą grandinėje. Vienas iš plačiausiai naudojamų GRP metodų blokiniams polimerams sintetinti yra RAFT [3, 19, 30]. Blokinių polimerų sintezės RAFT metodu schema ir galimos pašalinės reakcijos pateiktos 4 pav.

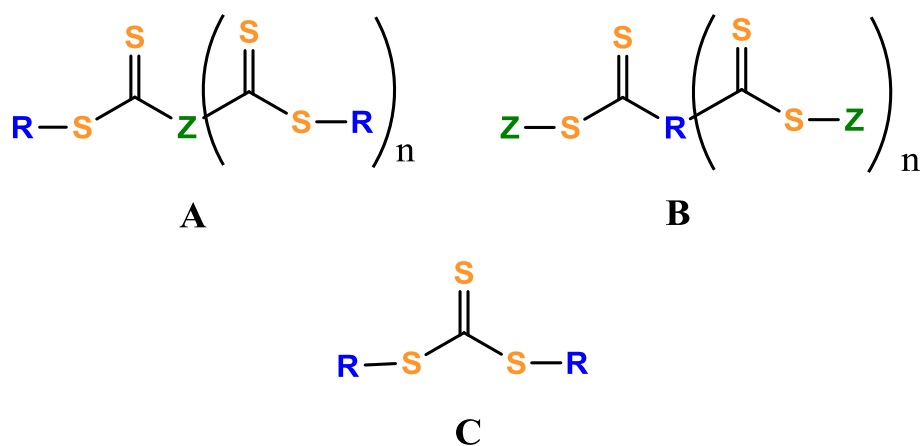


4 pav. Blokinių polimerų sintezės RAFT metodu schema ir galimos pašalinės reakcijos

Dažniausiai naudojamas RAFT metodas blokiniams polimerams gauti yra dviejų ir daugiau monomerų nuosekli polimerizacija, išskiriant tarpinį produktą ir jį gryninant. Vykstant di- ar triblokinių kopolimerų sintezei, pirmasis blokas susintetintas RAFT metodu, elgiasi kaip makroGPA antrajam blokui sintetinti. Tokių sintezių metu gauti gerus rezultatus pavyksta tik tada, kai naudojamas pradinis GPA agentas gerai kontroliuoja visų kopolimerą sudarančių monomerų polimerizaciją [31].

Kitas RAFT polimerizacijos metodas – jau anksčiau minėta „vieno puodo“ RAFT polimerizacija. Šiuo atveju nenaudojamas tarpinis gryninimas, sproduktas neišskiriamas, o antrasis blokas prijungiamas į pradinę reakcijos mišinį įvedant kitą monomerą [16]. Trečiasis blokinių kopolimerų sintezės RAFT metodu būdas remiasi makroGPA sinteze. MakroGPA gaunami modifikuojant (pvz., esterifikuojant) polimerinės grandinės, pavyzdžiui, polietilenglikolio [33] ar polidimetilsiloksano [34], galines funkcines grupes įvairiomis GPA molekulėmis.

Blokinių polimerų sintezė gali būti palengvinta naudojant įvairius difunkcinius GPA (5 pav.). Juos naudojant, galima susintetinti tri- ar multiblokinius, ar kitus sudėtingesnės struktūros polimerus naudojant mažesnę stadijų skaičių [3, 12, 35]. Difunkciniai GPA gali būti gauti arba tiesiogiai, arba per tarpinę grupę sujungus du įprastus (monofunkcinius) GPA. Jei polimerizacijai naudojami multiGPA sujungti per reinicijuojančią -R grupę (B), gaunamas stabilus polimeras su grandinės galuose esančia tiokarboniltio- funkcinė grupė. Jei jungianti grupė yra -Z (A), tiokarboniltiogrupės segmentas lieka gauto polimero grandinėje, o tai gali turėti įtakos tokio polimero stabilumui [35]. Dar viena kategorija – tai difunkciniai GPA turintys dvi nueinančias grupes ir stabilią tritio- funkcinę grupę (C). Tokie GPA dažniausiai naudojami triblokinių kopolimerų, turinčių galines tritio- funkcinę grupes, sintezei [36-38].



5 pav. Blokinių polimerų sintezei naudojami daigafunkciniai GPA

1.2 2-Dimetilaminoetilmetakrilato, 2-hidroksietilmetakrilato ir polietilenoksido metiletermetakrilato polimerizacija

1.2.1 HEMA ir DMAEMA (ko)polimerizacija

Polihidroksietilmetakrilatas (pHEMA) ir polidimetilaminoetilmetakrilatas (pDMAEMA) yra vieni iš plačiausiai pritaikomų ir dažniausiai tyrinėjamų hidrofilinių funkcinių polimerų. pHEMA – hidrofilinis, biosuderinamas polimeras, naudojamas oftalmologijoje, kontroliuojamoje vaistų pernašoje, medicinoje, hidrogeliuose [39, 42-45]. Kiekvienoje grandyje esanti hidroksigrupė suteikia jam hidrofilškumo – esant kontaktui su vandeniu dėl susidarančių vandenilinių ryšių jis yra linkęs brinkti. Ši jo savybė dažnai reguliuojama, vykdant kopolimerizaciją su kitais monomerais [40, 14].

pDMAEMA yra bioaktyvus, pH ir temperatūrai jautrus polimeras [39-42, 46-51]. Jo tretinė amino grupė yra lengvai protonizuojama rūgštinėje terpėje. Tai suteikia galimybę kontroliuoti polimero struktūrą vandeninėse terpėse, keičiant terpės pH [40, 52, 53]. Įvairūs DMAEMA ir jo darinių kopolimerai turi daugybę pritaikymo sričių, įskaitant įvairias membranas, modifikuojančias dangas, polimerinius nešiklius, dažus, flokuliantus, vaistų ir genų pernašos sistemas ir t.t. Tokių polimerų tirpumą įtakoja prie azoto atomo esančių alkilgrupių ilgis. Nors monomeras DMAEMA yra tirpus vandenyje nepriklausomai nuo terpės pH, pDMAEMA galima ištirpinti tik esant rūgštinei terpei [14, 41-45, 50, 51].

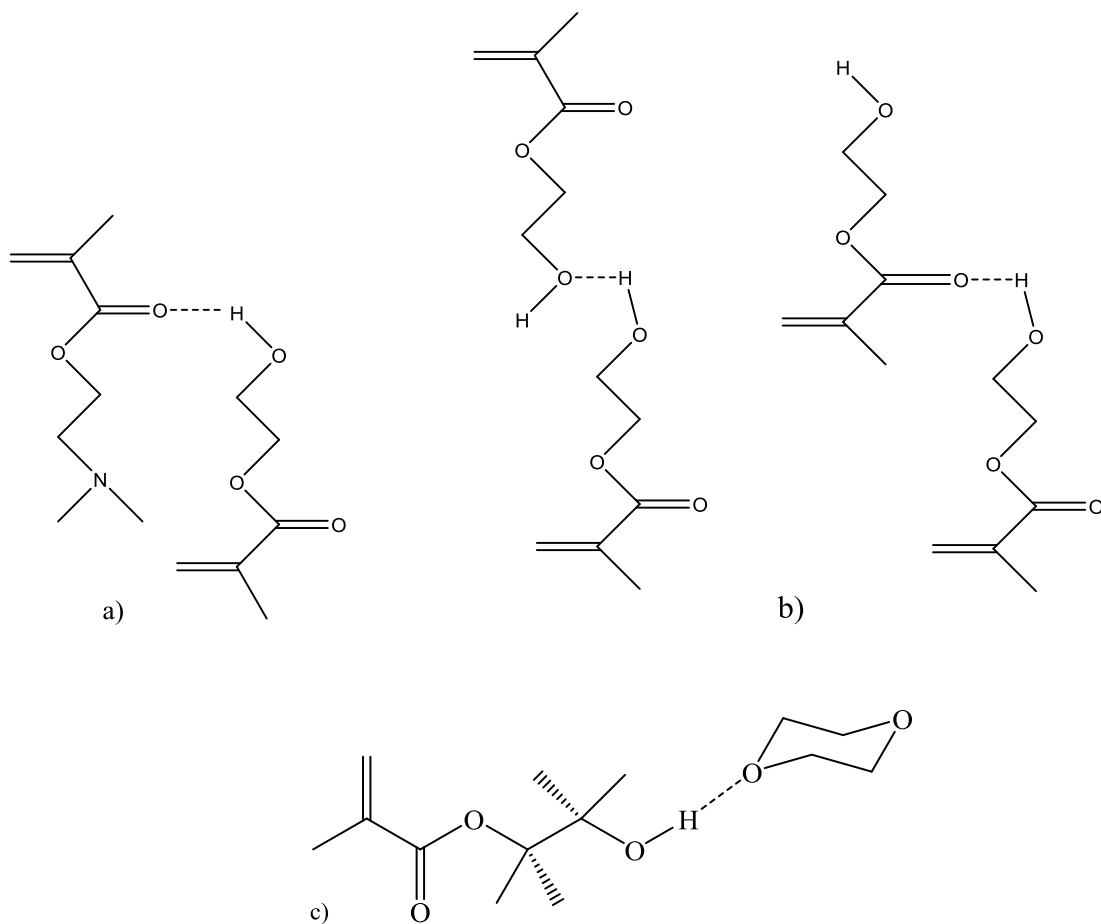
Tiek DMAEMA, tiek ir HEMA polimerizacijai didelės įtakos turi reakcijos metu naudojamas tirpiklis. Jis ne tik veikia monomerų reakingumą, o kartu ir reakcijos greitį, tačiau turi įtakos tarpinio makroradikalo stabilumui. Šiuo atveju svarbiausias yra tirpiklio poliškumas. HEMA aktyvumas mažėja, didėjant tirpiklio poliškumui. Susidarant vandeniliniam ryšiui (6 pav.) tarp monomero -OH grupės ir deguonies atomo, pasikeičia dvigubojimo ryšio elektronų tankis. Mažėjant

elektronų tankiui, didėja dvigubojo ryšio reakingumas ir atvirksčiai [50, 54-60]. Lyginant su monomero reakingumu nekompleksuotoje HEMA molekulėje, kompleksuotojo monomero reakingumas padidėja. Dėl šių priežasčių HEMA polimerizacija DO vyksta daug greičiau nei DMF. O, pavyzdžiui, toluene, kuris yra inertiškas HEMA atžvilgiu ir jo nekompleksuoja, polimerizacijos greitis mažėja dėl didelių atstumų tarp monomero molekulių, nes sumažėja tarpmolekulinių vandenininių ryšių kiekis tarp HEMA molekulių. Reakcijos terpėje esant HEMA ir DMAEMA mišiniui, HEMA sudaro vandenilinius ryšius ir su kitomis HEMA molekulėmis, ir su DMAEMA, ir su tirpikliu [42, 61-66].

DMAEMA polimerizacijos greitį galima padidinti, naudojant vandens ir organinio tirpiklio (acetonas, DO, THF, DMF, metanolis, etanolis) mišinius. Atliekant polimerizaciją tokiuose mišiniuose, tarp krūvį turinčių galinių monomerinių grandžių makromolekulėse atsiranda elektrostatinė stūma, taip pat esant reakcijos sistemoje vandens, jo veikiami makroradikalai kompaktizuojasi. Kaip ir HEMA atveju, susidarę vandeniliniai ryšiai mažina dvigubojo ryšio elektronų tankį, todėl padidėja monomero aktyvumas, o kartu ir reakcijos greitis.

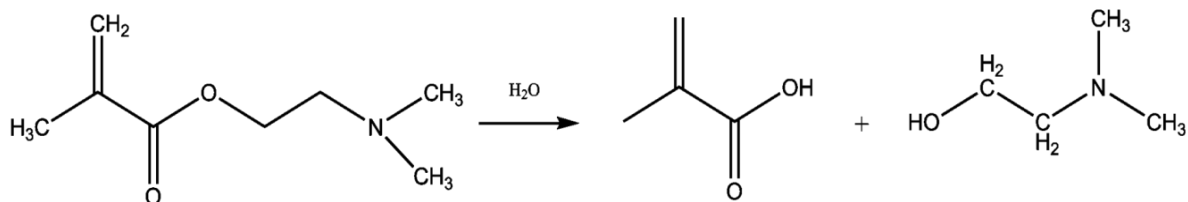
Tirpiklių įtaką HEMA ir DMAEMA kopolimerizacijai puikiai patvirtina straipsniuose pateikti šių monomerų santykiniai aktyvumai. Iš jų matyti, kad HEMA ir kiti panašūs monomerai su hidroksigrupe yra daug reakingesni už DMAEMA. Pavyzdžiui, vykdant polimerizaciją masėje, $r_{\text{HEMA}}=1,63$, $r_{\text{DMAEMA}}=0,45$. [42]. Polimerizaciją vykdant vandenyje, monomerų santykiniai aktyvumai šiek tiek artimesni ($r_{\text{HEMA}}=1,32$, $r_{\text{DMAEMA}}=0,78$) [49, 61]. Abiem atvejais gautose polimerinėse grandinėse vyraus HEMA grandys. Nustatyti šių monomerų santykiniai aktyvumai kopolimerizacijoje, ją vykdant ATRP metodu: izopropanolyje $r_{\text{HEMA}}=1,27$, $r_{\text{DMAEMA}}=0,80$, acetonitrile $r_{\text{HEMA}}=1,01$, $r_{\text{DMAEMA}}=0,641$, tetrahidrofurane $r_{\text{HEMA}}=1,46$, $r_{\text{DMAEMA}}=0,926$ [61].

Išimtimi galima laikyti šių monomerų kopolimerizaciją DMF ($r_{\text{HEMA}}=0,75$, $r_{\text{DMAEMA}}=0,36$). Šiame tirpiklyje abiejų monomerų santykiniai aktyvumai yra mažesni už vieneta, susidarancios polimerinės grandinės sudėtis artima pradinei monomerų mišinio sudėčiai [45]. Buvo pastebėta, kad šiek tiek didesniu aktyvumu DMAEMA pasižymi vykdant polimerizaciją DMSO, čia $r_{\text{HEMA}}=1,08$, $r_{\text{DMAEMA}}=1,12$ [61].



6 pav. Vandenilinių ryšių sudarymo galimybės polimerizacijos metu: a) HEMA-DMAEMA, b) HEMA-HEMA, c) HEMA-DO

Dar vienas svarbus rodiklis, vykdant DMAEMA polimerizaciją – terpės pH. Terpės pH vertei esant tarp 2-7, monomeras yra stabilus, tačiau terpės pH padidinus iki 10 ir daugiau, monomero esterinis ryšys gana greitai hidrolizuoja, susidarant metakrilo rūgščiai ir dimetilaminoetanolui (7 pav.). Monomero stabilumui įtakos ir tirpiklis, ir reakcijos mišinyje esančios priemaišos [54, 63, 64].



7 pav. DMAEMA esterinio ryšio hidrolizė

Pastebėta, kad vykdant polimerų su tretinio amino grupėmis sintezę, gali vykti mažamolekulio RAFT GPA ir/arba makroGPA destrukcija. Manoma, kad egzistuoja du būdai, dėl kurių amino grupė gali skatinti tritiokarbonato grupės skilimą. Ji arba elgiasi kaip nukleofilas tiesiogiai atakuodama C=S ryšį, ir arba veiksda kaip bazė patraukia vandenilio protoną ir taip skatina tritiokarbonato grupės skilimą [51].

1.2.2 DMAEMA ir PEO_nMEMA (ko)polimerizacija

Polietilenoksido monometiletermetakrilatai (PEO_nMEMA) yra monomerai, iš kurių gaunami pigūs, vandenyje tirpūs, biosuderinami, vieni iš plačiausiai naudojamų medicinos ir biotechnologijos srityje polimerų. Tokie polimerai plačiai pritaikomi medicininiai biosensorių, vaistų pernašos sistemos hidrogelių, mikrogelių, šepetinių, bioaktyvių paviršinių medžiagų gamyboje. Įvairios struktūros (linijiniai, šakoti, dendritiniai, žvaigždiniai, blokiniai) oligoetenoksido metakrilatai yra nesunkiai susintetinami naudojant gyvybingosios radikalinės polimerizacijos ATRP ir RAFT [55-57, 66-68].

pPEO_nMEMA makromolekulė sudaryta iš hidrofilinės, neutralios, netoksiškos, nemutageninės šoninės grandinės ir hidrofobinės pagrindinės grandinės. Jei temperatūra pakankamai žema, dominuoja polimero grandinės segmentų sąveika su vandens molekulėmis, ir polimeras yra tirpus vandenyje. Kiti veiksniai, lemiantys polimero tirpumą yra jo molekulinė masė, grandinės struktūra, hidrofobinių ir hidrofilinių segmentų išsidėstymas, įvairūs terpėje esantys priedai (paviršinio aktyvumo medžiagos, druskos). Ilgėjant polietilenoksido grandinės ilgiui, didėja ir polimero žemutinė krizinė tirpumo temperatūra. Vykdant PEO_nMEMA kopolimerizaciją su kitais monomerais, žemutinę krizinę tirpumo temperatūrą galima keisti [55, 68-70].

Duomenų apie DMAEMA ir PEO_nMEMA santykinis aktyvumus kopolimerizacijoje, ją vykdant įvairiuose tirpikliuose, literatūroje nedaug, tačiau akivaizdu, kad šie parametrai stipriai priklauso nuo terpės poliškumo. Didesnis polimerizacijos greitis pasiekimas vykdant ją labiau poliniuose tirpikliuose. Pavyzdžiui, kopolimerizacija daug greičiau vyksta DO negu THF [71]. Vanduo, naudojamas kaip tirpiklis, sudaro vandenilinius ryšius su monomerais, tokiu būdu neleidamas susidaryti monomerų dimerams ar oligomerams.

Nustatyti monomerų PEO_nMEMA ir DMAEMA santykiniai aktyvumai RAFT kopolimerizacijoje ją vykdant toluene: $r_{\text{PEOMEMA}}=0,66$, $r_{\text{DMAEMA}}=0,93$ [66]. Kopolimerizaciją vykdant DMF, didesniu aktyvumu pasižymėjo antrasis monomeras ($r_{\text{PEOMEMA}}=0,71$, $r_{\text{DMAEMA}}=0,65$) [73]. Vykdant šių monomerų kopolimerizaciją ATRP metodu pastebėta, kad jų aktyvumas yra artimas vienetui, o polimerinės grandinės sudėtis priklauso nuo pradinio monomerų mišinio sudėties [74]. Daug daugiau duomenų apie PEO_nMEMA santykinį aktyvumą įprastoje radikalinėje

kopolimerizacijoje su kitais monomerais. Pavyzdžiui, vykdant radikalinę PEO_nMEMA kopolimerizaciją su metakrilo rūgštimi (MAR) DMSO, $r_{\text{PEO5MEMA}}=1,02$, $r_{\text{MAR}}=0,71$ [75], masėje su vinilpiridinu (VP) $r_{\text{PEO5MEMA}}=0,16$, $r_{\text{VP}}=0,99$), o $r_{\text{PEO22MEMA}}=0,13$, $r_{\text{VP}}=1,25$, t.y. didesnės molekulinės masės PEO_nMEMA aktyvumas yra mažesnis [76]. Taip pat pastebėta, kad PEO_nMEMA polimerizacija vyksta daug greičiau jei reakcija pradedama vykdyti nuo makroGPA [76]. Šis efektas gali būti siejamas su jau anksčiau aprašyta makroGPA dydžio įtaka polimerizacijos greičiui [76, 77].

Dar viena svarbi PEO_nMEMA polimerizacijos ypatybė – jos polinkis sudaryti mices vandenyje ir kai kuriuose organiniuose tirpikliuose polimerizacijos metu. Šiuo atveju hidrofobinė molekulės dalis sudaro branduolį, o hidrofilinės grandinės jį apsupa. Tokios struktūrizacijos dėka hidrofobinės PEO makromonomerų dalys yra lokaliai koncentruojamos ir orientuojamos. Tai ypač paspartina šių monomerų polimerizaciją ir sumažina augančios grandinės nutrūkimo reakcijų galimybę [78-82]. Yra nustatyta, kad polimerizacija vandenyje vyksta 50 kartų greičiau nei polimerizacija benzene, kuris yra nepolinis tirpiklis [83].

2. DARBO METODIKOS

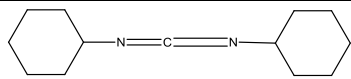
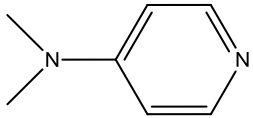
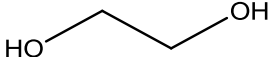
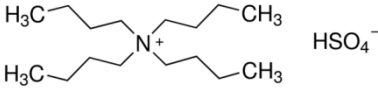
2.1 Naudotos medžiagos ir reagentai

2.1.1 Medžiagos, naudotos RAFT polimerizacijoje

Medžiagos pavadinimas	Savybės	Formulė
2-Hidroksietilmetakrilatas (HEMA), <i>Aldrich</i> , distiliuotas vakuume	M 130,14 d_4^{25} 1,073 g/ml n_D^{20} 1,453	 $C_6H_{10}O_3$
2-Dimetilaminoetil- metakrilatas (DMAEMA), <i>Aldrich</i> , distiliuotas vakuume	M 157,21 d_4^{25} 0,933 g/ml n_D^{20} 1,439	 $C_7H_{15}O_2N$
Polietilenoksido metiletermetakrilatas (PEO _n MEMA, n=9, 22), <i>Aldrich</i> , grynintas su Al ₂ O ₃	M 500; 950 d_4^{25} 1,08 g/ml; 1,1 g/ml n_D^{20} 1,496	 $C_{49}H_{96}O_{24}$
4,4'-Azodi-(4-cianpentano rūgštis), <i>Fluka</i>	M 280,1 T_{sk} 110–120°C	 $C_{12}H_{16}N_4O_4$
2,2'-Azodiizobutironitrilas, (AIBN), <i>Reachim</i> , perkristalintas iš MeOH	M 164,2 d_4^{25} 0,951 g/ml T_{lyd} 103°C	 $C_8H_{12}N_4$

2.1.2 Medžiagos, naudotos GPA sintezėje

Medžiagos pavadinimas	Savybės	Formulė
1	2	3
Anglies disulfidas, <i>Riedel-de-Haën</i>	M 76,1 d_4^{25} 1,26 g/ml n_D^{20} 1,627 T_{vir} 46,24°C;	CS_2
1-Butantiolis, <i>Aldrich</i>	M 90,19 d_4^{20} 0,842 g/ml n_D^{20} 1,443 T_{vir} 98,2°C;	 $C_4H_{10}S$

Dicikloheksilkarbodiimidaz (DCC), <i>Fluka</i>	M 206,18	 C ₁₃ H ₂₂ N ₂
Natrio hidridas, <i>Sigma-Aldrich</i>	M 24,0	NaH
4-(Dimetilamino)piridinas	M 122,08 T _{lyd.} 108 – 110°C	 C ₇ H ₁₀ N ₂
Etilenglikolis, <i>LAB-SCAN</i>	M 62,04 d ₄ ²⁵ 1,113 g/ml n _D ²⁰ 1,431 T _{vir} 184°C;	 C ₂ H ₆ O ₂
Jodas, <i>Reachim</i>	M 253,81 T _{lyd} 113°C, T _{vir} 184°C;	I ₂
Tetrabutilamonio vandenilio sulfatas	M 339,53 d ₄ ²⁵ 1,113 g/ml n _D ²⁰ 1,431 T _{vir} 184°C	 C ₁₆ H ₃₇ NO ₄ S
Vandeninis 0,5 M natrio tiosulfato tirpalas	M 158,11	Na ₂ S ₂ O ₃
Druskos rūgštis	M 36,5	HCl
50 % vandeninis natrio hidroksido tirpalas	M 40,0	NaOH

2.1.3 Tirpikliai

Medžiagos pavadinimas	Savybės	Formulė
Deuteruotas chloroformas, <i>Aldrich</i>	M 120 d ₄ ²⁰ 1,50 g/ml n _D ²⁰ 1,444	CDCl ₃
Deuteruotas metanolis, <i>Aldrich</i>	M 120 d ₄ ²⁰ 0,89 g/ml n _D ²⁰ 1,326	CD ₃ OD
Deuteruotas dimetilsulfoksidas, <i>Merck</i>	M 78 d ₄ ²⁰ 1,19 g/ml n _D ²⁰ 1,476	DMSO-d ₆
Deuterio oksidas, <i>Aldrich</i>	M 20 d ₄ ²⁰ 1,107 g/ml n _D ²⁰ 1,328	D ₂ O
Acetonas, <i>Eurochemicals</i>	M 58,08 d ₄ ²⁰ 0,79 g/ml n _D ²⁰ 1,359 T _{vir.} 56,5°C	C ₃ H ₆ O

Dietilo eteris	M 74,1 d_4^{25} 0,708 g/ml; n_D^{20} 1,353 $T_{vir.}$ 35°C	$C_4H_{10}O$
<i>N,N</i> -Dimetilformamidas (DMF), <i>Eurochemicals</i>	M 73,1 d_4^{25} 0,948 g/ml; n_D^{20} 1,430 $T_{vir.}$ 153°C;	C_3H_7NO
Dimetilsulfoksidas (DMSO), <i>Eurochemicals</i>	M 78,1 d_4^{25} 1,100 g/ml; n_D^{20} 1,479 $T_{vir.}$ 189°C	C_2H_6SO
Etanolis (EtOH)	M 46,06 d_4^{20} 0,789 g/ml n_D^{20} 1,361 $T_{vir.}$ 78,37°C	C_2H_5OH
Butanolis (BuOH)	M 74,12 d_4^{20} 0,81g/ml n_D^{20} 1,399 $T_{vir.}$ 117,7°C	$C_4H_{10}O$
Acetonitrilas	M 41,05 d_4^{20} 0,786 g/ml n_D^{20} 1,344 $T_{vir.}$ 81,3°C	C_2H_3N
1-metil-2-pirolidonas (NMP)	M 99,13 d_4^{20} 0,789 g/ ml n_D^{20} 1,028 $T_{vir.}$ 202°C	C_5H_9NO
Cikloheksanas	M 84,16 d_4^{20} 0,778 g/ml n_D^{20} 1,426 $T_{vir.}$ 80,74	C_6H_{12}
Chloroformas, <i>Eurochemicals</i>	M 119,38 d_4^{20} 1,492 g/ml n_D^{20} 1,446 $T_{vir.}$ 61 - 62°C	$CHCl_3$
Dichlormetanas (DCM), <i>Aldrich</i> , džiovintas su CaH_2 ir distiliuotas	M 84,93 d_4^{20} 1,330 g/ml n_D^{20} 1,424 $T_{vir.}$ 40°C	CH_2Cl_2
1,4-Dioksanas (DO), <i>Reachim</i> , 24 h. virintas su metaliniu Na ir distiliuotas	M 88,11 d_4^{20} 1,039 g/ml n_D^{20} 1,422 $T_{vir.}$ 100 - 102°C	$C_4H_8O_2$

Etilacetatas, <i>Reachim</i> , distiliuotas	M 88,11 d_4^{20} 0,897 g/ml n_D^{20} 1,373 $T_{vir.}$ 74 - 75°C	$C_4H_8O_2$
Heksanas, <i>Reachim</i> , distiliuotas	M 86,18 d_4^{20} 0,655 g/ml n_D^{20} 1,375 $T_{vir.}$ 68°C	C_6H_{14}
Metanolis, <i>Eurochemicals</i> ,	M 32,04 d_4^{20} 0,793 g/ml n_D^{20} 1,329 $T_{vir.}$ 65°C	CH_4O
Tetrahidrofuranas, <i>Eurochemicals</i>	M 72,11 d_4^{20} 0,889 g/ml n_D^{20} 1,404 $T_{vir.}$ 68°C	C_4H_8O
Toluenas, <i>Eurochemicals</i>	M 92,14 d_4^{20} 0,866 g/ml n_D^{20} 1,497 $T_{vir.}$ 111°C	C_7H_8

2.1.4 Medžiagos, naudotos monomerams ir reagentams gryninti

Medžiagos pavadinimas	Savybės	Formulė
Aluminio oksidas, bazinis	M 102 d_4^{20} 3,95 – 4,1 g/ml	Al_2O_3
Aluminio oksidas, neutralus	M 102 d_4^{20} 3,95 – 4,1 g/cm ^{ml3}	Al_2O_3
Kalcio hidridas, <i>Merck</i>	M 42 d_4^{20} 1,70 g/ml	CaH_2
Magnio sulfatas	M 120 d_4^{20} 2,66 g/ml	$MgSO_4$

2.2 Sintezių metodikos

2.2.1 4-(((*n*-Butiltio)karbontioil)tio)-4-cianpentano rūgšties (GPA-1) sintezė

Apvaliadugnėje kolboje į dietilo eterį iš lėto subertas natrio hidridas (60% dispersija mineralinėje alyvoje) (2,8 g, 0,116 mol). Reakcijos mišinį šaldant ledo vonioje iki 0 °C, lėtai sulašintas butantiolis (3,59 ml, 0,033 mol). Praėjus 30 minučių į reakcijos mišinį lėtai sulašintas anglies disulfidas (4,02 ml, 0,052 mol), tirpalas tampa ryškiai geltonos spalvos, po to kolbos turinys maišomas dar vieną valandą. Reakcijos eigoje susidariusios nuosėdos nufiltruotos. Kambario temperatūroje į gautą geltonos spalvos filtratą argono atmosferoje lėtai suberiamas jodas (6,26 g, 0,043 mol). Reakcija vykdoma 1 valandą kambario temperatūroje. Iškritusios nuosėdos filtruojamos. Organinis sluoksnis plaunamas natrio tiosulfatu 0,5 M tirpalu (100 ml x 3), po to dejonizuotu vandeniu (100 ml x 3). Nuo vandens organinis sluoksnis džiovintas magnio sulfatu, filtruotas, o dietilo eteris nugarintas rotaciniu garintuvu. Gautas raudonas, aliejaus pavidalo junginys ištirpintas etilacetate ir į mišinį įdėta 4,4'-azodi-(4-cianpentano rūgšties) (0,0276 mol, 7,24 g). Reakcija vykdyta 12 val. lėtai verdančiame tirpale, argono atmosferoje. Po to reakcijos mišinys plautas dejonizuotu vandeniu (100 ml x 5) ir džiovintas magnio sulfatu. Tirpiklis pašalintas, o gautas GPA praleistas per silikagelio kolonėlę, naudojant eliuentą (heksanas/etilacetatas, v/v, 7/3). Gauta kieta geltonos spalvos medžiaga (4,89 g, išeiga 89 %).

¹H BMR (δ nuo TMS, CDCl₃) ppm: 0,94 (3 H, t, CH₃CH₂-), 1,26 (2 H, sext, CH₃CH₂CH₂-), 1,68 (2 H, pent, -CH₂CH₂S-), 3,34 (2 H, t, -CH₂CH₂S-), 1,88 (3 H, s, -S-C-CH₃-), 2,41 (2 H, t, -CCH₂CH₂-), 2,54 (2 H, t, -CH₂CH₂COOH).

2.2.2 Etan-1,2-diil-bis(4-(((*n*-butiltio)karbontioil)tio)-4-cianpentanoato) (GPA-2) sintezė

Apvaliadugnėje kolboje etilenglikolis (0,22 g, 3,48 mol) ir GPA (gautas pagal 2.1 metodiką) (2,25 g, 7,7 mmol) ištirpinti metileno chloride (~30 ml). Mišinys atšaldytas iki 0 °C ir į jį iš lėto sulašintas *N,N*-dicikloheksilkarbodiimido (DCC) (1,60 g, 7,75 mmol) ir 4-(dimetilamino)piridino (DMAP) (0,095 g, 0,775 mmol) mišinys metileno chloride. Po keleto minučių iškrenta baltos nuosėdos. Reakcija vykdoma 12 val. kambario temperatūroje. Gautos nuosėdos nufiltruotos, filtratas surinktas ir plautas natrio karbonato tirpalu (pH 9) (100 ml x 3), HCl tirpalu (pH 2) (100 ml x 3) ir dejonizuotu vandeniu (100 ml x 3), nuo vandens džiovintas magnio sulfatu. Po džiovinimo tirpiklis pašalintas rotaciniu garintuvu. Gautas GPA-2 grynintas leidžiant per silikagelio kolonėlę (heksanas/etilacetatas, v/v, 7/3). Gautas oranžinis klampus skystis (1,96 g, išeiga 65 %).

^1H BMR (δ nuo TMS, CDCl_3) ppm: 0,94 (3 H, t, CH_3CH_2-), 1,26 (2 H, sext, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1,68 (2 H, pent, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3,34 (2 H, t, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 1,88 (3 H, s, $-\text{S}-\text{C}-\text{CH}_3-$), 2,41 (2 H, t, $-\text{CCH}_2\text{CH}_2-$), 2,54 (2 H, t, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) 4,32 (2 H, s, $-\text{CH}_2\text{COOCH}_2-$).

2.2.3 *S,S'*-bis(α,α -dimetil- α' -acto rūgšties)-tritiokarbonato (GPA-3) sintezė

Apvaliadugnėje kolbutėje 30 ml 1,4-dioksano ištirpinti anglies disulfidas (6,85 g, 0,09 mol), chloroformas (26,90 g, 0,225 mol), acetonas (13,08 g, 0,225 mol) ir tetrabutilamonio vandenilio sulfatas (0,6025 g, 1,775 mmol). Maišant argono atmosferoje ledo vonioje reakcijos mišinys atšaldytas iki 0 °C temperatūros. Tada pamažu supiltas 50 % natrio hidroksido vandeninis tirpalas (50,40 g, 0,63 mol) stebint, kad temperatūra nepakiltų aukščiau 25 °C. Reakcijos mišinys paliktas per naktį maišytis. Po to į reakcijos mišinį įpilta 100 ml vandens ir 60 ml koncentruotos HCl, toks mišinys paliktas maišytis argono atmosferoje dar 30 min. Nuosėdos nufiltruotos, praplautos vandeniu, išdžiovintos. Gautas kietas gelsvos spalvos produktas perkristalintas iš tolueno ir acetono mišinio (v/v 4/1).

^1H BMR (δ nuo TMS, CDCl_3) ppm: 1.69 (s, 12H), 12.91 (s, 2H).

2.2.4 HEMA, DMAEMA ir PEO_nMEMA polimerizacija RAFT metodu

Reakcijos vykdytos 25 ml talpos apvaliadugnėse kolbutėse. Pirmiausia į jas supilta HEMA, DMAEMA arba PEO_nEMA ir monofunkcinis arba difunkcinis GPA, po to supiltas iniciatorius ir pasirinktas tirpiklis. Naudotos medžiagos, jų santykiai ir reakcijos sąlygos nurodytos prieduose lentelėse P7 - P9. Reakcijos mišinys 30 min prapūstas argono dujomis, veikiant mišinį ultragarsu. Sandariai uždarytos kolbutės įstatytos į pasirinktos temperatūros termostatą. Reakcijos vykdytos atitinkamai 12, 24, 36 arba 48 valandas.

HEMA: ^1H BMR ($\text{DMSO-}d_6$): 0,9 (3 H, t, CH_3CH_2-), 1,76 – 1,99 (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COO}-)$), 2,44 (1 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COO}-)$), 3,75 (2 H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 4,17 (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$)

DMAEMA: ^1H BMR (CDCl_3): 0,9 (3 H, t, CH_3CH_2-), 1,76 – 1,99 (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COO}-)$), 2,68 (1 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COO}-)$), 3,75 (2 H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 1,5 (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$)

PEO_nMEMA : ^1H BMR (CDCl_3): 1,26 (3 H, s, $-\text{CH}_3$), 2,15 (2 H, s, $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$), 3,65 (3 H, s, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 3,71 (4 H, s, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 4,31 (2 H, t, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$)

2.2.5 Multiblokinių kopolimerų pHEMA-pDMAEMA ir pPEO_nMEMA-pDMAEMA sintezė „vieno puodo“ RAFT metodu

Reakcijos vykdytos 25 ml talpos apvaliadugnėse kolbutėse. Į jas supilti pasirinktas monomeras HEMA, DMAEMA arba PEO_nMEMA, iniciatorius, GPA ir tirpiklis. Naudotos medžiagos, jų santykiai ir reakcijos sąlygos nurodytos prieduose P1 - P6. Reakcijos mišinys 30 min. prapūstas Ar dujomis, veikiant mišinį ultragarsu. Sandariai uždarytos kolbutės įstatytos į pasirinktos temperatūros termostatą. Reakcija vykdyta kol pasiekama gili konversija (nustatoma naudojant ¹H BMR spektroskopiją). Tada į reakcijos mišinį supiltas antro monomero, tirpiklio ir iniciatoriaus mišinys, prapūstas Ar dujomis. Polimerizacija toliau vykdyta kol pasiekta gili kito monomero konversija. Tokie polimerizacijos ciklai kartojami, kol susintetinams norimas blokų skaičius. Susintetinti kopolimerai išsodinti į heksano arba heksano-dietilo eterio mišinį arba gryninti dializės būdu. Gautos geltonos spalvos medžiagos džiovintos vakuuminėje krosnyje 35°C temperatūroje arba liofilizuotos. Polimerizacijų kinetika tirta ¹H BMR spektroskopijos ir MSC metodais.

2.3 Polimerų tyrimų metodikos

2.3.1 Polimerų teorinės skaitinės molekulinės masės skaičiavimas

Ppolimerų teorinė skaitinė molekulinė masė $M_{n,teor}$ apskaičiuojama pagal formulę:

$$M_{n,teor} = \frac{[Monomeras]}{[GPA]} \times M_{monomeras} \times q + M_{GPA} \quad (1)$$

čia:

[Monomeras] - monomero koncentracija;

$M_{monomeras}$ - monomero molekulinė masė;

[GPA] - grandinės perdavos agento koncentracija;

M_{GPA} - GPA molekulinė masė;

q – monomero konversija.

2.3.2 DLS matavimai

Dinaminės šviesos sklaidos (DLS) metodu ištirtos statistinių, diblokinių, triblokinių ir pentablokinių polimerų hidrodinaminės savybės. Tyrimas atliktas naudojant *ZetaSizer Nano ZS* aparatą, šviesos šaltinis 4 mW, He-Ne lazeris, bangos ilgis 633 nm. Matavimai atlikti keičiant temperatūrą kas 1 °C. Išsklaidytos šviesos registravimo kampas – 173°. Matavimai pakartoti 2

kartus ir atlikti naudojant įvairios koncentracijos 1, 5, 10 mg/ml vandeninius polimerų tirpalus. Gauti duomenys apdoroti *Malvern Zetasizer* kompiuterine programa 7.03.

2.3.3 MSC tyrimai

Molekulinių sietų chromatografijos (MSC, angl. *Molecular Sieve Chromatography*) tyrimai atlikti naudojant *Viscotek TDMax* aparatą 30 °C temperatūroje. Naudoti šviesos sklaidos (matuota 3 mW diodo lazeriu, dviem kampais 90° ir 7°), lūžio rodiklio, klampos ir UV detektoriai, kolonėlė *ViscotekA6000M*.

Visų matavimų metu eliuento tėkmės greitis buvo 0,5 ml min⁻¹. Mėginiams paruošti naudotos dvi skirtingos fazės: MeOH ir 0,1 M vandeninio NaNO₃ mišinys (1/3, v/v) (pHEMA-*b*-pDMAEMA kopolimerams ir jų reakcijos mišiniams); acetatinis buferis (pH 4) (pPEO_nMEMA-*b*-pDMAEMA kopolimerams ir jų reakcijos mišiniams).

Mėginiai MSC tyrimams ruošti naudotas iš reakcijos mišinio arba naudojant grynas medžiagas. Visi mėginiai prieš tyrimą filtruoti 0,20 μm dydžio *Millipore* filtrais. MSC duomenys sukaupti ir apdoroti *OmniSEC 4.6.2* kompiuterine programa. Iš gautų duomenų įvertinti tirtų polimerų rodikliai M_n, M_w, Đ ir R_h.

2.3.4 FT-IR spektroskopija

FT-IR spektrai užrašyti naudojant Perkin - Elmer spektrometrą „*Frontier*“ dažnių intervale nuo 4000 – 650 cm⁻¹, spektrometro skiriamoji geba 4 cm⁻¹. Polimerų spektrai gauti naudojant 18 skenavimų. Mėginiai buvo užrašyti iš reakcijos tirpalų. Gauti spektrai apdoroti kompiuterine programa *Spectrum*.

2.3.5 ¹H BMR spektroskopija

Įvairių mėginių spektrams užrašyti naudotas *Brucker 400 Ascend*TM 400 MHz BMR spektrometras. Mėginiams paruošti naudoti deuteruoti tirpikliai: DMSO-d₆, CDCl₃, CD₃OD ir D₂O, DCl, spektrai užrašyti esant 23°C temperatūrai. Nesureagavusių monomerų kiekiui įvertinti vandeniniuose ir etilenglikolio tirpaluose naudotas vidinis standartas – anizolas.

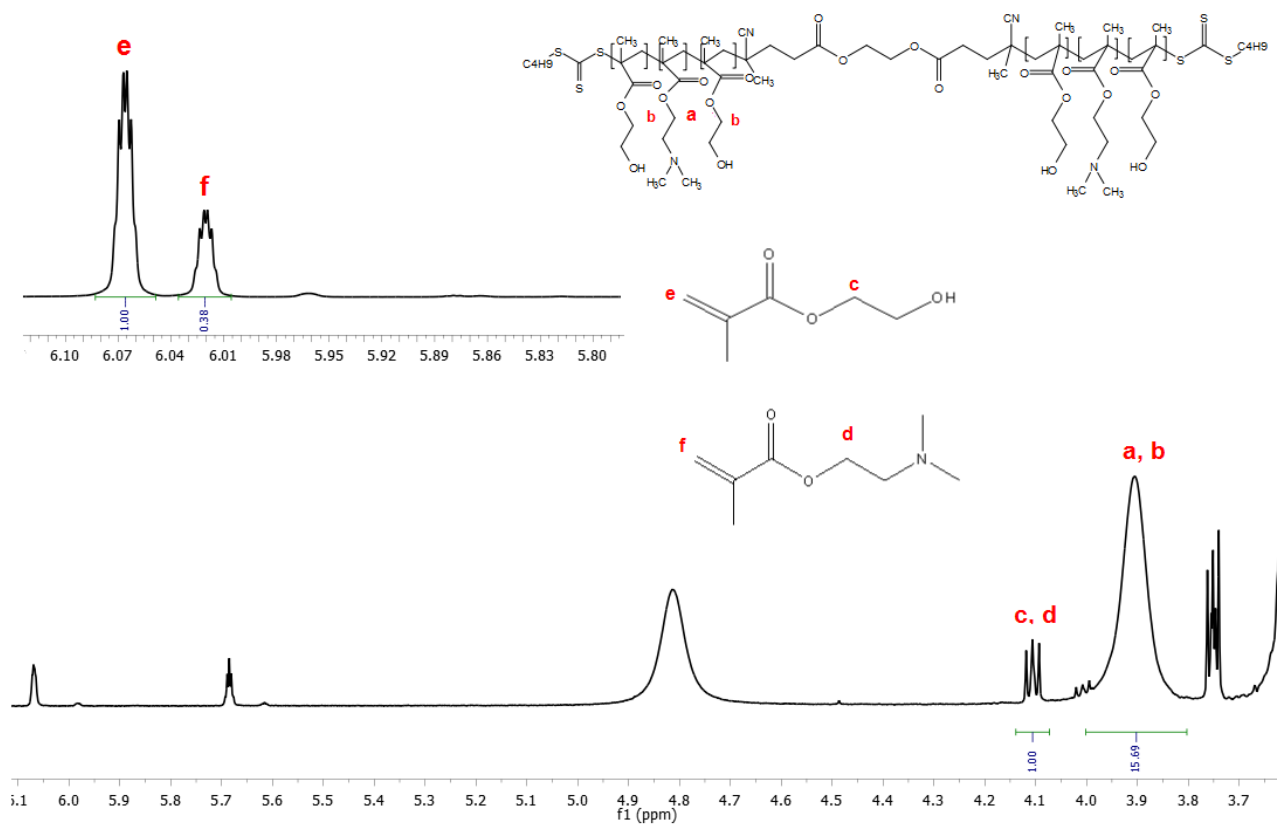
Iš polimerų gautų ¹H BMR spektrų buvo apskaičiuotos monomerų HEMA, DMAEMA ir PEO_nMEMA konversijos (q), o taip pat bendra blokinių kopolimerų pDMAEMA-*b*-pHEMA ir pDMAEMA-*b*-pPEO_nMEMA konversija. Bendra monomerų konversija (q, mol %) apskaičiuota naudojant formulę (2), likęs bendras nesureagavusių monomerų kiekis (p, mol %) – formulę (3), o likęs HEMA arba DMAEMA kiekis (p_{HEMA} arba p_{DMAEMA}, mol %) – atitinkamai formules (4) arba (5).

$$q = \frac{I_{3,9}}{I_{3,9} + I_{4,1}} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$\text{Mon.}_{\text{mol \%}} (\text{BMR})p = 100\% - \frac{I_{3,9}}{I_{3,9}+I_{4,1}} \cdot 100\% \quad (3)$$

$$p_{\text{HEMA}} = \frac{100\% \cdot I_{6,07}}{I_{6,07}+I_{6,02}} \cdot p \quad (4)$$

$$p_{\text{DMAEMA}} = 100\% - \frac{100\% \cdot I_{6,07}}{I_{6,07}+I_{6,02}} \cdot \text{Mon.}_{\text{mol \%}} p \quad (5)$$



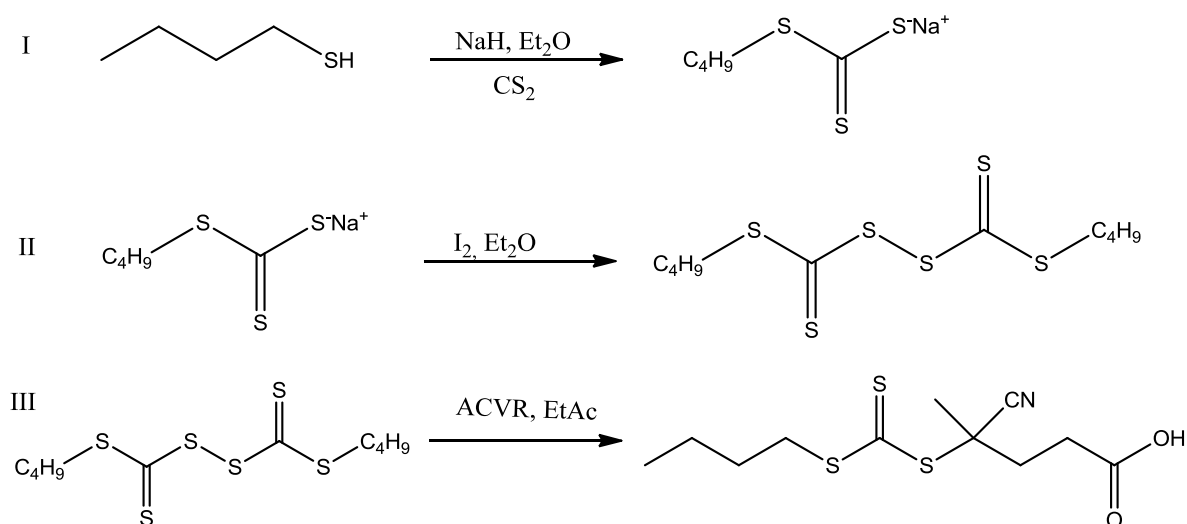
8 pav. pHEMA-*b*-pDMAEMA ¹H BMR spektras, DMSO-d₆

3. Rezultatai ir jų aptarimas

3.1 RAFT grandinės perdavos agentų sintezė

4-(((*n*-Butiltio)karbontioil)tio)-4-cianpentano rūgštis (GPA-1) plačiai naudojama RAFT polimerizacijoje, kadangi jos R-grupė lengvai atskyla nuo GPA ir reinituoja naują grandinę.

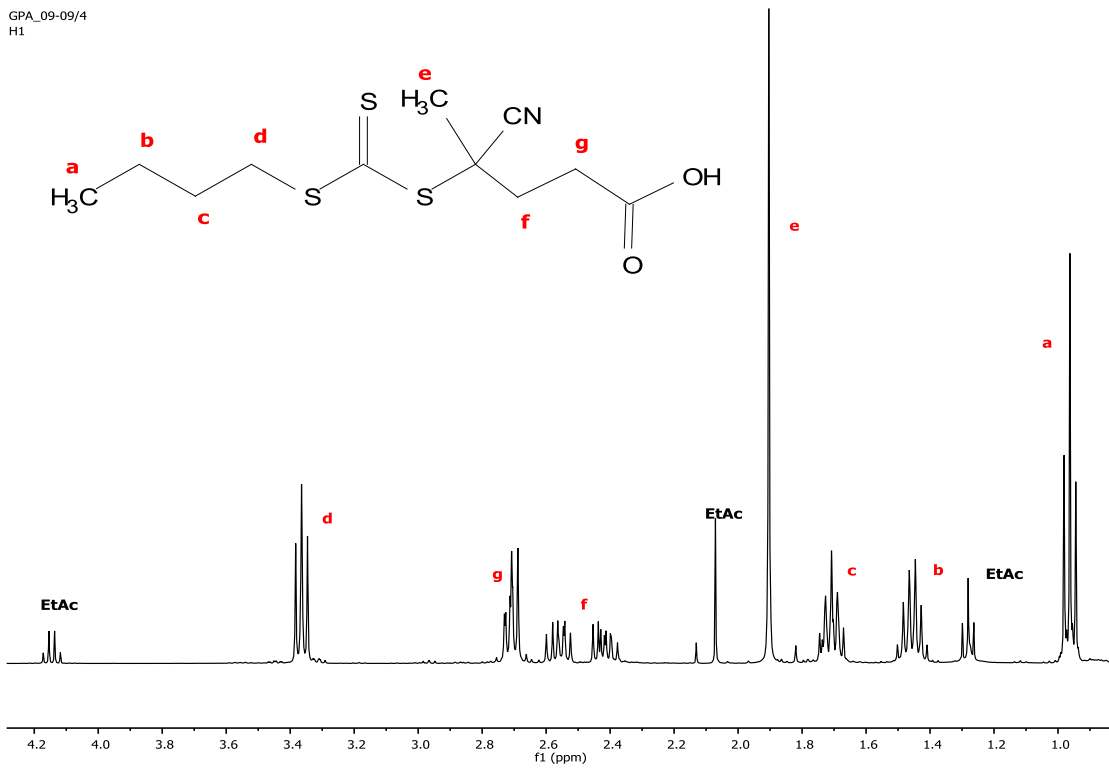
Principinė monofunkcinio GPA schema pateikta 9 paveiksle. Natrio hidridas ir 1-butantiolis sumaišomi dietilo eteryje ir susidaręs natrio butantioliatas veikiamas CS₂ pertekliumi, tokiu būdu gaunant natrio butiltritio karbonatą. Reakcijos mišinio spalva iš pilkos tampa ryškiai geltona (I). Toliau butiltritio karbonatas veikiamas jodu (II), o susidaręs nestabilus bis(butiltritio)disulfidas – 4,4'-azodi-(4-cianpentano rūgštimi, taip gaunant monofunkcinį GPA 4-(((*n*-butiltio)karbontioil)tio)-4-cianpentano rūgštį (III) (GPA-1). GPA-1 struktūra įrodyta užrašius jo ¹H BMR spektrą (10 pav.).



9 pav. 4-(((*n*-Butiltio)karbontioil)tio)-4-cianpentano rūgšties (GPA-1) sintezės schema

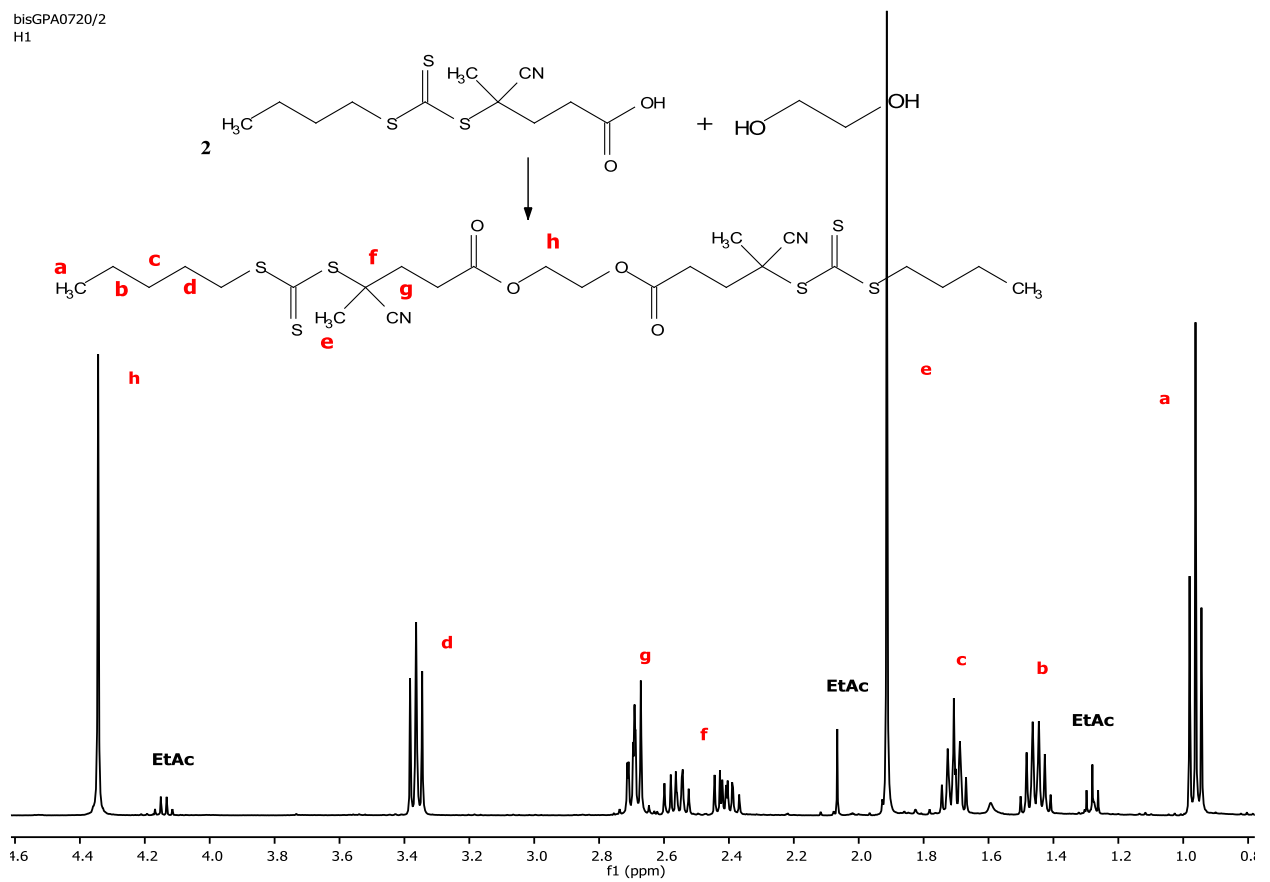
Difunkcinis GPA etan-1,2-diil-bis(4-(((*n*-butiltio)karbontioil)tio)-4-cianpentanoatas) susintetintas karbodiimidiniu metodu esterifikuojant paruoštą 4-(((*n*-butiltio)karbontioil)tio)-4-cianpentano rūgštį etilenglikoliu metileno chlorido tirpale 0°C temperatūroje. Sintezės schema pateikta 11 pav. Difunkcinio GPA-2 struktūra įrodyta užrašius jo ¹H BMR spektrą (11 pav.). Spektre atsiranda etilenglikolio protonų singletas ties 4,38 ppm. Susintetintas difunkcinis GPA-2 panaudotas multiblokinių polimerų sintezei.

GPA_09-09/4
H1



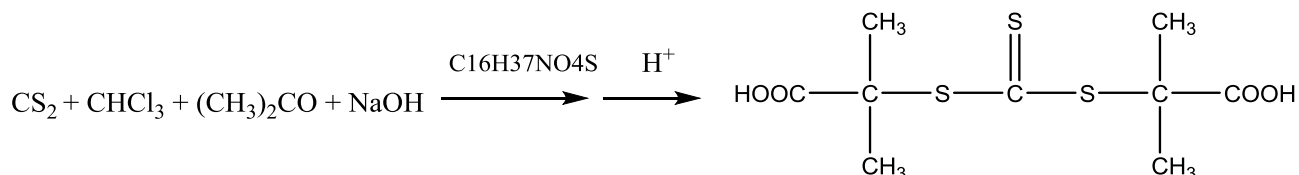
10 pav. GPA-1 ¹H BMR spektras CDCl₃

bisGPA0720/2
H1

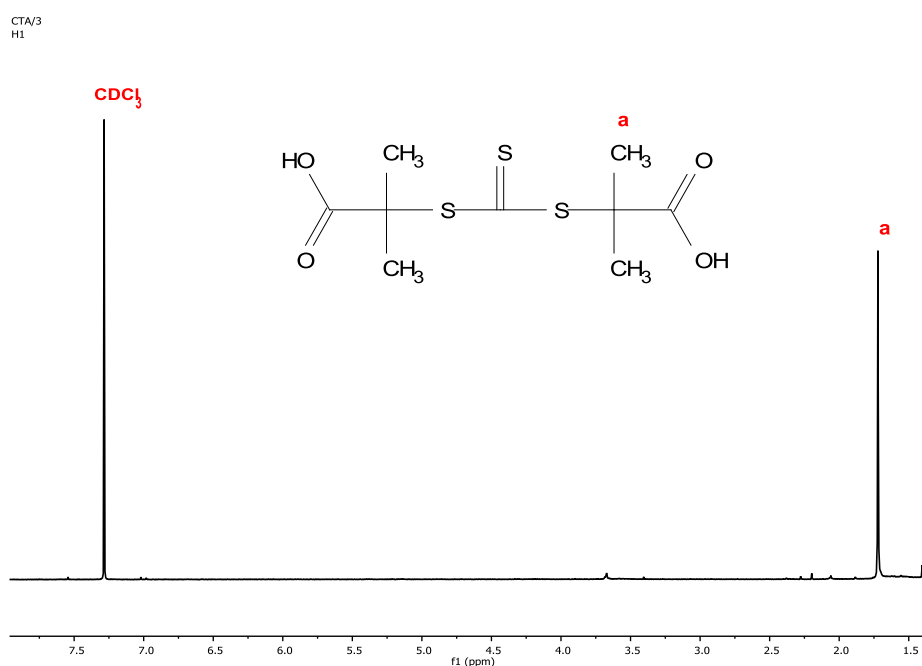


11 pav. GPA-2 ¹H BMR spektras CDCl₃

Principinė S,S'-bis(α,α -dimetil- α' -acto rūgštis) tritiokarbonato (GPA-3) sintezės schema pateikta 12 paveiksle. Vandenyje tirpus difunkcinis GPA-3 susintetintas per tarpinį nestabilių karbenio jono aduktą, veikiant jį acetonu, o paskui CS₂ 0 °C temperatūroje. Gauta GPA-3 natrio druska išskirta parūgštinus reakcijos terpę. GPA-3 struktūra patvirtinta užrašius ¹H BMR spektrą (13 pav.): spektre atsiranda metilo grupės singletas ties 1,80 ppm ir silpname magnetiniame lauke esanti plati rūgštinių protonų smailė ties 12.0 ppm.



12 pav. S,S'-bis(α,α -dimetil- α' -acto rūgštis) tritiokarbonato (GPA-3) sintezės schema



13 pav. GPA-3 ¹H BMR spektras CDCl₃

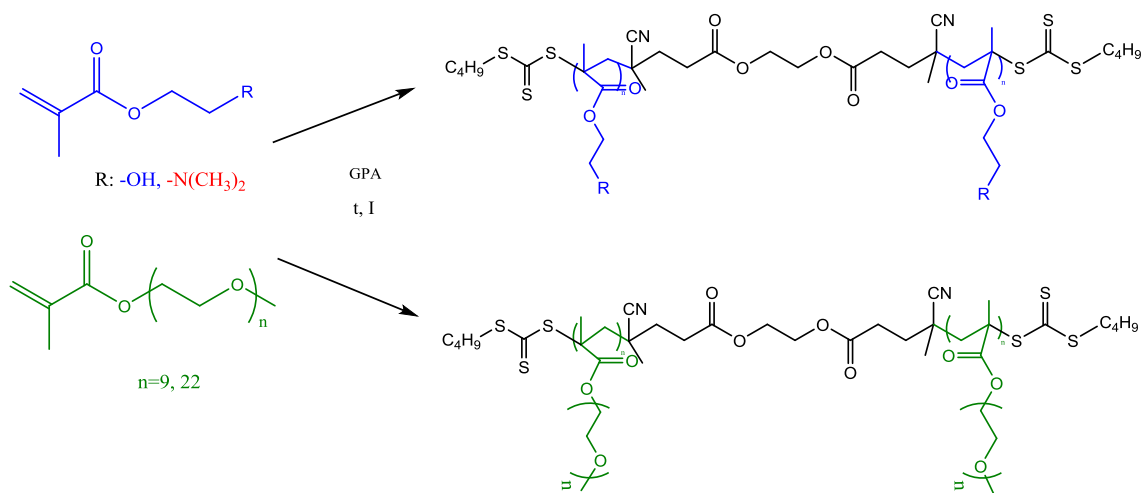
Naudojant difunkcinį GPA-3 gaunamas polimeras su tritiokarbonato grupe viduryje makromolekulės, kitaip nei 3.1.2 skyriuje aprašyto GPA-2 atveju, kai tritiokarbonato grupės lieka makromolekulių galiuose.

Susintetintų GPA išeiga yra gana gera (GPA-1 89%, GPA-2 65%, GPA-3 61%). Ištyrus jų sudėtį nustatyta, kad visos medžiagos yra pakankamai grynose ir gali būti naudojamos polimerizacijoje. GPA grynumas yra labai svarbus, nes tai turi įtakos sintetinamų polimerų dispersiškumui. Nepašalinti pašaliniai sieros junginiai, kaip ir GPA, turi dideles grandinės perdavos konstantas, tačiau negali grįžtamai atsikilti ir vėl prisijungti prie makromolekulės grandinės, todėl nutrūkusių grandinių dalis padidėja.

3.2 Polimerų sintezė

3.2.1 Hidroksietilmetakrilato, 2-dimetilaminoetilmetakrilato ir polietilenoksido metiletermetakrilato RAFT polimerizacija

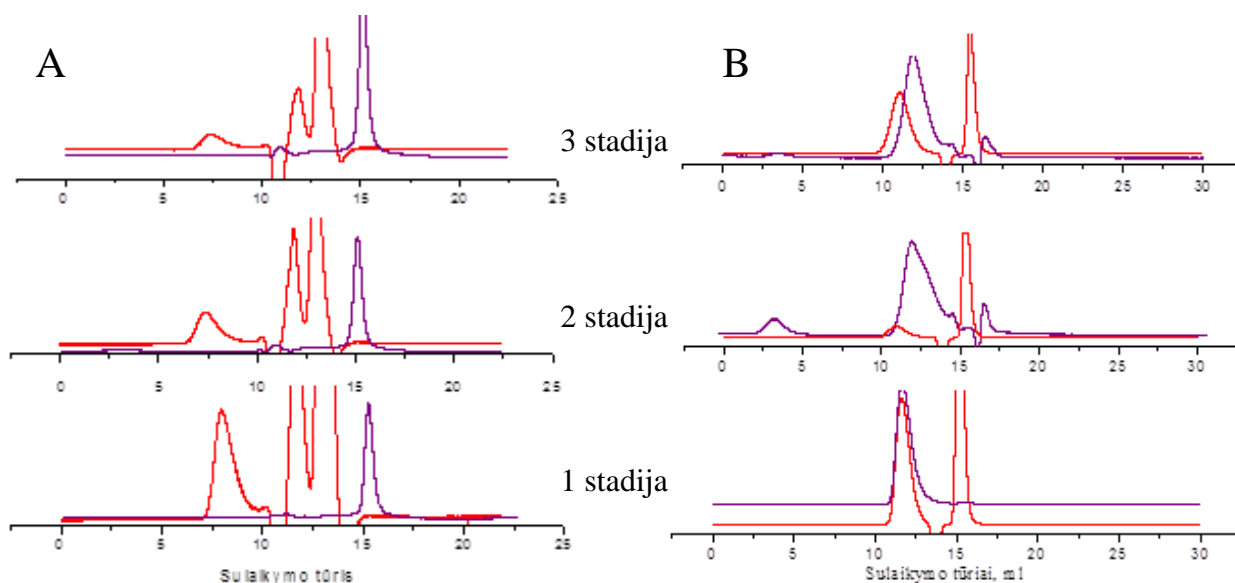
Buvo atlikta hidroksietilmetakrilato (HEMA), 2-dimetilaminoetilmetakrilato (DMAEMA) ir polietilenoksido metiletermetakrilato (PEO_nMEMA, n = 9, 22) polimerizacija RAFT metodu esant įvairioms reakcijos sąlygoms. Daug dėmesio buvo skirta tirpiklio pasirinkimui ir jo įtakai monomerų konversijai bei polimerizacijos kontrolei pasiekus galias konversijas. Tai ypač svarbu multiblokinius polimerus sintetinant „vieno puodo“ principu, kadangi antrasis ir toliau sekantys blokai turi būti „švarūs“, t.y. be prieš tai buvusių blokų monomerinių grandžių. Principinė metakrilatų polimerizacijos naudojant difunkcinį GPA schema pateikta 14 paveiksle. Kai kurių monomerų sintezei naudotas monofunkcinis GPA, šios reakcijos schema pateikta Prieduose (P1 pav.). Polimerizacijos buvo vykdomos DO, DMSO, NMP, *i*PrOH, toluene, EG/H₂O mišinyje, monomero, GPA ir iniciatoriaus moliniam santykiui esant [M]/[GPA]/[I] = 50/1/0,2. Reagentų kiekio skaičiavimai pateikti Priedų P7 – P9 lentelėse. Sintezės rezultatai pateikti 1 – 3 lentelėse.



14 pav. HEMA, DMAEMA ir PEO_nMEMA polimerizacijos RAFT metodu naudojant difunkcinį GPA-2 schema

Reakcijų rezultatai buvo vertinami ne tik pagal gautų polimerų dispersiškumo rodiklį \bar{D} , bet ir atsižvelgiant į monomero konversijas per pasirinktą reakcijos trukmę. HEMA polimerizacija vykdyta 24 val., PEO_nMEMA – 24 ir 48 val., o DMAEMA – 12 val. Iš 1 ir 2 lentelėse pateiktų duomenų matyti, kad geriausi rezultatai pasiekti HEMA ir DMAEMA polimerizaciją vykdant NMP, kur konversijos η vertės viršija 95%, o susidariusių polimerų dispersiškumas yra vienas iš mažiausių ($\bar{D} = 1,15-1,17$). Deja, molekulinę sietų chromatografijos (MSC) duomenys parodė, kad dauguma NMP susintetintų polimerų makromolekulių nėra „gyvybingos“. Nors neišskirtų iš reakcijos mišinio polimerų dispersiškumas buvo mažas, bet UV jutiklio (-C(S)S- sugertis ties $\lambda =$

310 nm [83, 84]) atsakas eliucijos kreivėje parodė, kad polimero makromolekulių galuose beveik nėra tritiokarbonato grupių. Tritiokarbonato grupės yra ten, kur MSC (UV jutiklio atsakas) rodo mažamolekulių junginius, tokius kaip tirpikliai ir monomerai (15 pav. A). Galima daryti prielaidą, kad GPA-2 sąveikauja su NMP. Sintetinant multiblokinius polimerus naudojant „vieno puodo“ strategiją nustatyta, kad kiekviename sekančiame bloke polimero dispersiškumas augo (\bar{D} 1,44, 1,81 ir 3,03 atitinkamai I, II ir III bloke), nors monomerų konversija išlikdavo gera ($q = 98,2, 87,8$ ir $96,6$ % atitinkamai I, II ir III bloke). Gali būti, kad polimerizaciją vykdant NMP susidaro HEMA ir DMAEMA homopolimerų mišinys.



15 pav. Reakcijos mišinių sintetinant pDMAEMA-*b*-pPEO₉MEMA NMP (A) ir DO (B) MSC eliucijos kreivės, gautos naudojant UV (—) ir lūžio rodiklio (—) jutiklius. $[M]/[GPA]/[AIBN] = 50/1/0,2$ $[M]_0 = 20\%$, $t = 65^\circ\text{C}$.

1 lentelė
DMAEMA RAFT polimerizacijos rezultatai. $[M]_0 = 20\%$, 65°C temperatūra.

Nr.	τ , val	Tirpiklis	$[M]/[GPA]/[I]$	$M_{\text{teorinė}} \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	q , mol%	\bar{D}
1	12	NMP	50/1/0,2	7,6	13,3	96,5	1,15
2		NMP		7,3	12,6	92,6	1,15
3		DMSO		6,3	12,7	79,5	1,17
4		DMSO		5,8	12,2	74,1	1,16
5		DO		4,8	11,4	60,6	1,19
6		DO		6,5	10,2	83,3	1,12
7		iPrOH		4,6	9,16	58,6	1,19
¹ 8	24	DO	80/1/0,2	11,3	14,2	94,8	1,33
¹ 9		DO	60/1/0,2	8,6	11,73	96,8	1,31
¹ 10		DO	50/1/0,2	7,2	9,42	97,1	1,19
11	36	DO	50/1/0,2	7,1	-	95,4	-

¹ Polimerizacija vykdyta 70°C temperatūroje

Vykiant HEMA RAFT polimerizaciją DO ir DMSO tirpaluose buvo pasirinkti du skirtingi $[GPA]/[I]$ santykiai – 2,5 ir 5,0 (2 lentelė). Esant didesniai $[GPA]/[I]$ santykiui, reakcijos pusiausvyra pastumiama į „snaudžiančių grandinių“ pusę, ir polimerizacijos greitis mažėja, o gaunamų polimerų \bar{D} vertės didėja.

Kitas tirpiklis, kurį naudojant pavyko pasiekti gerą polimerizacijos kontrolę, buvo DMSO. Tačiau nei HEMA (konversija 90,6–92,5 %), nei DMAEMA (konversija 79,5–74,1 %) atveju nepavyko pasiekti „vieno puodo“ RAFT polimerizacijos sąlygas tenkinančios monomero konversijos.

Vykiant metakrilatų polimerizaciją DO, dominantys rezultatai (q ir \bar{D}) taip pat nebuvo geri. Vėliau, pakeitus reakcijos trukmę ir temperatūrą, pavyko pasiekti didelę monomerų konversiją, neprarandant reakcijos kontrolės. Reakcijos sąlygos buvo keičiamos taip: a) reakcijos trukmė padidinta iki 36 val. HEMA ir 24 val. DMAEMA polimerizacijoje, reakcijos temperatūrai esant 65 °C; b) reakcijos temperatūra padidinta iki 70 °C, reakcijos trukmei esant 24 val. (4 ir 5 lentelės).

2 lentelė
HEMA RAFT polimerizacijos rezultatai. $[M]_0 = 20\%$, temperatūra 65 °C.

Nr.	τ , val	Tirpiklis	$[M]/[GPA]/[I]$	$M_{teorinė}$	M_n	q , mol%	\bar{D}
1	24	NMP	50/1/0,2	6,4	8,71	98,7	1,17
2		DO		5,8	8,4	89,7	1,36
3		DO		5,5	7,6	85,5	1,33
*4		DMSO		6,0	8,4	92,5	1,15
*5		DMSO		5,8	8,0	90,6	1,12
6		MeOH		5,8	6,9	89,9	1,19
7		DMSO	100/1/0,4	10,1	15,0	77,7	1,29
8		DMSO		10,5	-	81,0	-
9		DO		12,3	13,0	94,8	1,16
10		DO		12,2	13,2	94,0	1,25
¹ 11		DO	50/1/0,2	6,4	7,8	99,1	1,16
¹ 13		MeOH		5,7	6,9	89,9	1,19
¹ 14		MeOH		80/1/0,2	10,1	14,2	97,3
15		36	DO	50/1/0,2	6,2	8,3	96,9

¹ Polimerizacija vykdyta 70 °C temperatūroje

*Naudotas monofunkcinis GPA

PEO_nMEMA polimerizacija papildomai dar buvo vykdoma toluene ir EG/H₂O mišinyje. Teigiama, kad H₂O arba EG/H₂O mišinys turėtų būti ypač tinkami tirpikliai polietilenoksido

pakaitus turinčių monomerų polimerizacijai [3]. PEO_nMEMA konversija buvo įvertinta užrašant reakcijos mišinių ¹H BMR spektrus ir iš jų apskaičiuojant liekamąją monomero koncentraciją.

PEO_nMEMA RAFT polimerizacija vykdyta toluene, [M]/[GPA] moliniams santykiams esant 100/1 ir 50/1. Maksimali PEO_nMEMA konversija pasiekta po 48 val. ir yra tik 77,5 %, tuo tarpu EG/H₂O mišinyje jau po 24 val. konversija buvo apie 100 %. Yra žinoma, kad PEO_nMEMA polimerizacijos greitis didėja didėjant tirpiklio poliškumui. Nepoliniuose tirpikliuose tokių monomerų polimerizacija vyksta lėtai, dėl galimos monomerų agregacijos iki dimerų ar trimerų blogėja reakcijos kontrolė ir didėja dispersiškumas. Būtent tokie rezultatai gaunami polimerizaciją vykdant toluene (3 lentelė, Nr. 10-13, 17). Didelį PEO_nMEMA polimerizacijos greitį vandens turinčiuose tirpaluose galima aiškinti ir micelizacija. PEO_nMEMA micelizacijos vandenyje metu vinilgrupės ir GPA koncentruojasi micelės viduje, o tai gali paspartinti reakciją. Deja, PEO₂₂MEMA polimerizacijos metu taip ir nebuvo pasiekta pakankamai aukšta monomero konversija, būtina „vieno puodo“ polimerizacijai (3 lentelė, Nr.14 – 17).

3 lentelė
PEO_nMEMA RAFT polimerizacijos rezultatai. [M]₀ = 20%, temperatūra 80 °C.

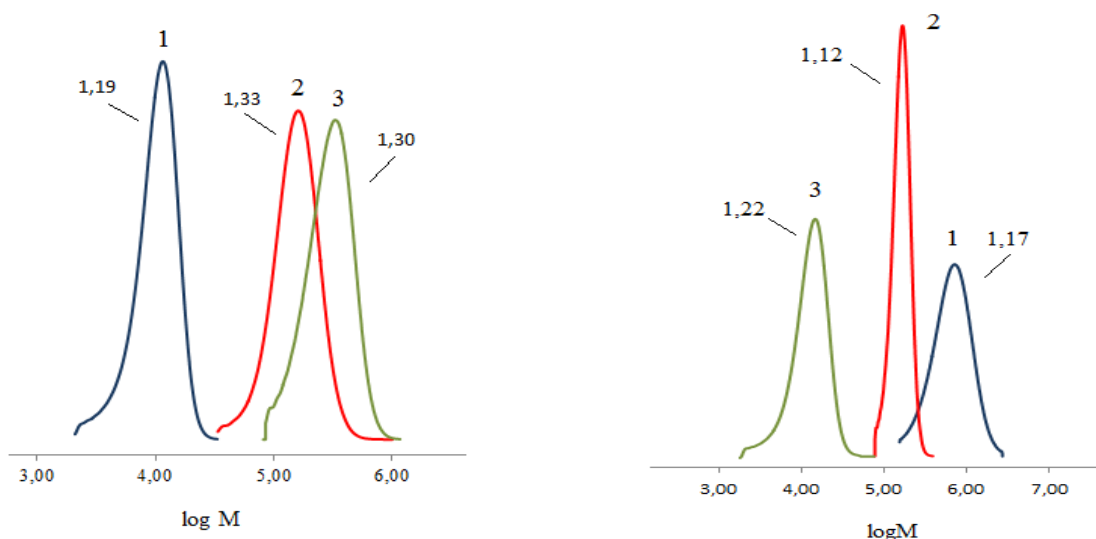
Nr.	Monomeras	τ, val	Tirpiklis	[M]/[GPA]/[I]	M _{teorinė}	M _n	q, mol%	Đ
¹ 1	pPEO ₉ MEMA	48	DO	50/1/0,125	23,1	20,4	92,8	1,18
¹ 2		48	DO	50/1/0,125	23,2	19,1	92,9	1,20
¹ 3		24	DMSO	50/1/0,2	23,3	24,3	93,6	1,22
¹ 4		24	DMSO	50/1/0,2	23,5	28,7	94,3	1,23
¹ 5		24	DO	50/1/0,2	24,1	31,9	96,3	1,30
6		24	EG/H ₂ O	50/1/0,2	25,0	24,3	100	1,15
7		24	EG/H ₂ O	50/1/0,2	25,0	27,6	100	1,16
8		24	EG/H ₂ O	100/1/0,2	48,3	31,9	96,7	1,62
9		24	EG/H ₂ O	100/1/0,2	47,9	33,2	95,9	1,55
10		48	Toluenas	50/1/0,2	16,3	10,3	65,1	1,37
11		48	Toluenas	50/1/0,2	17,1	18,9	68,6	1,42
12		48	Toluenas	100/1/0,2	38,6	27,5	77,2	1,73
13		48	Toluenas	100/1/0,2	38,7	28,6	77,5	1,62
14	pPEO ₂₂ MEMA	24	EG/H ₂ O	50/1/0,2	43,5	46,7	87,1	1,26
15		24	EG/H ₂ O	50/1/0,2	43,8	87,3	87,6	1,25
17		24	Toluenas	50/1/0,2	16,2	10,8	32,4	1,55

¹ Polimerizacija vykdyta 65 °C temperatūroje

Geriausi rodikliai gauti vykdant PEO_nMEMA polimerizaciją DO ir DMSO. Atsižvelgiant į tai, kad parinktos optimalios reakcijos sąlygos bus taikomos visų monomerų, iš kurių bus sudaryti

kopolimerų blokai, polimerizacijai, tinkamiausias tirpiklis PEO_nMEMA ir DMAEMA polimerizacijai yra DO.

16 paveiksle pateiktos pHEMA, pDMAEMA ir pPEO_nMEMA, susintetintų DO ir DMSO tirpaluose, MMP kreivės. Kaip matyti, polimerizacijos pabaigoje gautos polimerų MMP kreivės yra gana siauros ir monomodalinės. Tai rodo, kad reakcija vyko kontroliuojamai, o susidaręs polimeras yra gyvybingas ir gali tęsti polimerizaciją, prie polimerinės grandinės jungiant kitus blokus.



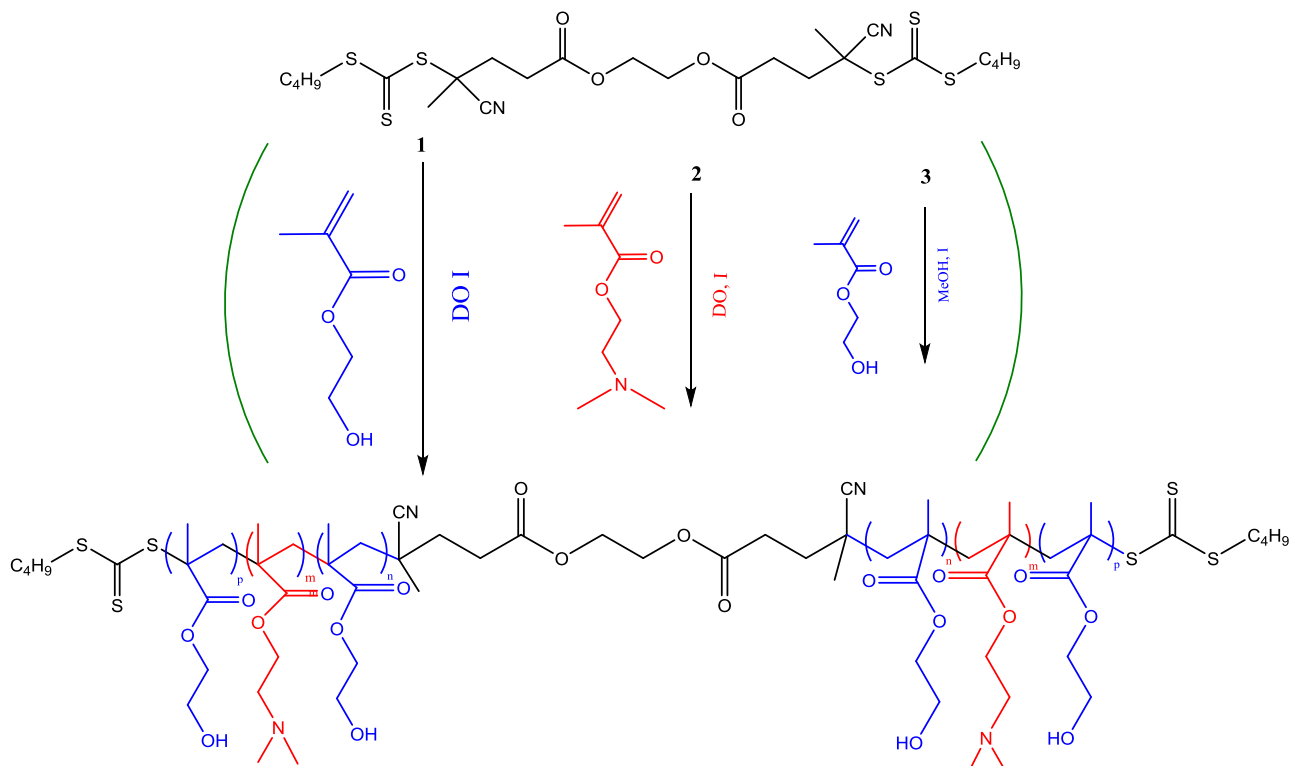
16 pav. pHEMA (2, raudona), pDMAEMA (1, mėlyna) ir pPEO_nMEMA (3, žalia) MMP kreivės, užrašytos po 24 val. (HEMA, PEO_nMEMA) ir 12 val. (DMAEMA) polimerizacijos DO (kairėje) ir DMSO (dešinėje) tirpaluose. $[M]/[GPA]/[I] = 50/1/0,2$, 65 °C. Skaičiai šalia kreivių nurodo polimerų dispersiškumo rodiklį.

Apibendrinant visų trijų monomerų polimerizacijos reakcijas galima konstatuoti, kad naudotas difunkcinis GPA-2, užtikrina gerą polimerizacijos kontrolę visuose tirpikliuose, jei $[M]/[GPA]/[I] = 50/1/0,2$. Deja, kai kurie tirpikliai netiko dėl to, kad nepavyko gauti tokios monomerų konversijos, kuri tenkintų „vieno puodo“ RAFT polimerizacijos sąlygas ($q > 95\%$). Optimizavus reakcijos sąlygas, geri rezultatai gauti DO tirpaluose (4, 5 lentelės).

3.2.1.1 Multiblokinių kopolimerų pHEMA-b-pDMAEMA ir pPEO_nMEMA-b-pDMAEMA sintezė „vieno puodo“ RAFT metodu

Pentablokinių ir triblokinių kopolimerų sintezė buvo vykdoma naudojant „vieno puodo“ RAFT polimerizaciją. Šiuo atveju nereikia gryninti tarpinių produktų, o visi blokai prijungiami vienas paskui kitą tame pačiame reaktoriuje. Šis sintezės metodas iš dalies gali padėti sumažinti pašalines reakcijas ir taip išsaugoti polimerinės grandinės gyvybingumą sintetinant multiblokinius kopolimerus. Vykdamas RAFT „vieno puodo“ kontroliuojamą radikalinę polimerizaciją su difunkciniu GPA-2, susintetinti skirtingos sudėties ir įvairaus polimerizacijos laipsnio (PL)

triblokiniai ir pentablokiniai kopolimerai su mažu dispersiškumo indeksu. Gauti rezultatai rodo, kad tinkamai parinkus sąlygas, t.y sintetinant DO arba DO ir MeOH mišinyje, ir tinkamoje temperatūroje bei naudojant difunkcinį GPA-2, galima vykdyti kontroliuoją hidrofilinių metakrilatų polimerizaciją iki gilių konversijų neprarandant grandinės gyvybingumo.



17 pav. Pentablokinių kopolimerų pHEMA-*b*-pDMAEMA sintezės RAFT „vieno puodo“ metodu principinė schema

3.2.1.2 Triblokinių ir pentablokinių kopolimerų pHEMA-*b*-pDMAEMA sintezė „vieno puodo“ RAFT metodu

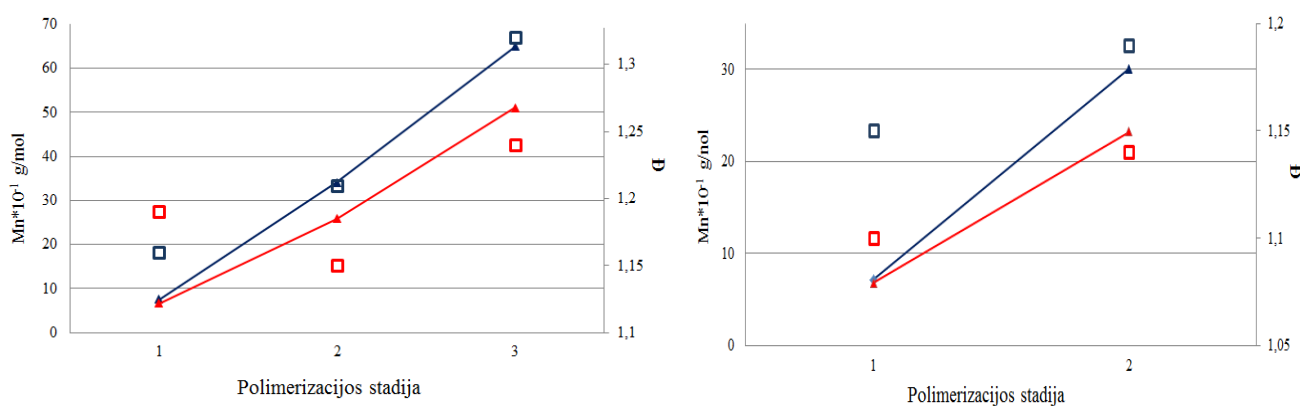
Buvo susintetinti triblokiniai ir pentablokiniai kopolimerai, kurių blokus sudaro HEMA ir DMAEMA grandys. Kopolimerų sintezė atlikta pagal 2.2.5. skyrelyje pateiktą metodiką. Reakcijoms reikalingų reagentų kiekių skaičiavimai ir gauti rezultatai pateikti Prieduose (P1, P2 ir P6) ir 4 bei 5 lentelėse.

Remiantis prieš tai ištirtomis atitinkamų monomerų homopolimerizacijos reakcijomis, pHEMA-*b*-pDMAEMA pentablokiniai polimerai buvo susintetinti dioksane, esant $[M]/[GPA]/[I] = 50/1/0,2$. Atsižvelgiant į tai, kad 65⁰C temperatūroje po 24 val. nepavyko pasiekti tinkamos HEMA konversijos, reikalingos „vieno puodo“ metodui, polimerizacijos trukmė prailginta iki 36 val., DMAEMA polimerizacijos atveju – iki 24 val. Iš 5 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad esant

tokioms reakcijos sąlygoms pasiekiamos gilios konversijos ($q > 95\%$), o didžiausias pentablokinių kopolimerų, kurių centre yra pDMAEMA blokas, dispersiškumo rodiklis \bar{D} siekia tik 1,46.

Iš literatūros šaltinių yra žinoma, kad polimerizacijos trukmė gali turėti įtakos reakcijos kontrolei ir gaunamoms \bar{D} vėrtėms [85]. Norint pasiekti didesnę monomero konversiją per trumpesnę laiką bei sutrumpinti blokinio polimero sintezės trukmę, buvo nuspręsta padidinti reakcijos temperatūrą. Buvo atlikta pentablokinių polimerų pPEOMEA-*b*-pDMAEMA sintezė DO 70, 75 arba 80 °C temperatūroje (Priedas, P3 lentelė, Nr.7-10; P4 lentelė, Nr. 9-12). Vertinant ¹H BMR spektroskopijos ir MSC rezultatus nustatyta, kad optimali temperatūra, kuriai esant ne tik pasiekama gili konversija per trumpesnę laiką, bet ir išsaugoma reakcijos kontrolė yra 70°C. Šioje temperatūroje vieno bloko sintezė sutrumpinta iki 24 val.

18 paveiksle pavaizduoti pentablokinių ir triblokinių kopolimerų pDMAEMA-*b*-pHEMA ir pHEMA-*b*-pDMAEMA molekulinės masės ir dispersiškumo rodiklio \bar{D} priklausomybė nuo reakcijos stadijų.



18 pav. Pentablokinių (kairėje) ir triblokinių (dešinėje) kopolimerų molekulinės masės ir \bar{D} priklausomybė nuo reakcijos stadijos. Mėlyna - kopolimeras pHEMA-*b*-pDMAEMA, raudona – kopolimeras pDMAEMA-*b*-pHEMA

Norint gauti didesnės molekulinės masės (didesnio PL) multiblokinius polimerus, buvo pasirinkti trys skirtingi $[M]/[GPA]$ santykiai, kuriuos naudojant galima susintetinti tokio PL blokus: HEMA₁₀₀/DMAEMA₈₀; HEMA₈₀/DMAEMA₈₀ ir HEMA₈₀/DMAEMA₆₀. Visais atvejais $[GPA]/[I]$ santykis buvo vienodas ir lygus 0,2. Vykdamas polimerizaciją dioksane ir sintezę pradėdamas nuo pHEMA bloko buvo pastebėta (4 lentelė, Nr. 3, 4, 5), kad, gilėjant konversijai, polimeras išsėda, o reakcijos terpė tampa labai klampi. Kambario temperatūroje toks polimeras virsta kietu geliu. Polimerizacijos mišinių ¹H BMR spektrai parodė, kad buvo pasiektos gilios monomerų konversijos (> 90%), tačiau iš MSC duomenų matyti, kad polimerizacija vyksta nekontroliuojamai, t.y. vykdo ne RAFT, o įprasta radikaline polimerizacija.

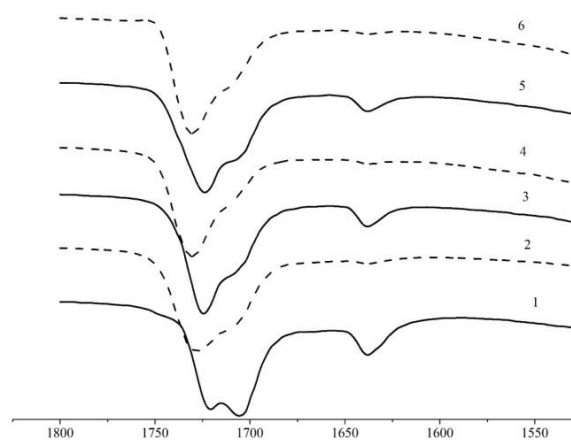
Multiblokinių polimerų pHEMA-*b*-pDMAEMA sintezės RAFT metodu rezultatai.
 $[M]_0 = 20 \%$, temperatūra $65 \text{ }^\circ\text{C}^1$ arba $70 \text{ }^\circ\text{C}^2$.

Nr.	Multiblokinis kopolimeras	τ , val	Tirpiklis	$[M]/[GPA]/[I]$	q, mol%	Đ	
¹ 1	pH ₅₀	36	DO	50/1/0,2 50/-/0,2 50/-/0,2	96,1	1,36	
	pD ₅₀ -pH ₅₀ -pD ₅₀	72			97,9	1,13	
	pH ₅₀ -pD ₅₀ -pH ₅₀ -pD ₅₀ -pH ₅₀	108			96,5	1,44	
¹ 2	pH ₅₀	36			96,9	1,21	
	pD ₅₀ -pH ₅₀ -pD ₅₀	72			97,0	1,12	
	pH ₅₀ -pD ₅₀ -pH ₅₀ -pD ₅₀ -pH ₅₀	108			95,2	1,41	
² 3	pH ₁₀₀	24			100/1/0,2	96,1	-
	pD ₈₀ -pH ₁₀₀ -pD ₈₀	48			80/1/0,2	-	-
	pH ₁₀₀ -pD ₈₀ -pH ₁₀₀ -pD ₈₀ -pH ₁₀₀	72			100/1/0,2	90,3	2,6
² 4	pH ₈₀	24	80/1/0,2	96,4	-		
	pD ₈₀ -pH ₈₀ -pD ₈₀	48	80/-/0,2	-	-		
	pH ₈₀ -pD ₈₀ -pH ₈₀ -pD ₈₀ -pH ₈₀	72	80/-/0,2	89,7	1,79		
² 5	pH ₈₀	24	DO	80/1/0,2	97,3	1,34	
	pD ₆₀ -pH ₈₀ -pD ₆₀	48	60/1/0,2	-	2,20		
	pH ₈₀ -pD ₆₀ -pH ₈₀ -pD ₆₀ -pH ₈₀	72	80/1/0,2	92,4	1,62		
² 6	pH ₅₀	24	MeOH	50/1/0,2 80/1/0,2 80/-/0,2	89,9	1,19	
	pD ₈₀ -pH ₅₀ -pD ₈₀	48			93,4	1,15	
	pH ₈₀ -pD ₈₀ -pH ₅₀ -pD ₈₀ -pH ₈₀	72			97,8	1,59	
² 7	pH ₅₀	24	DO		96,4	1,20	
	pD ₈₀ -pH ₅₀ -pD ₈₀	48	MeOH		91,3	1,15	
	pH ₈₀ -pD ₈₀ -pH ₅₀ -pD ₈₀ -pH ₈₀	72	94,8		1,60		
² 8	pH ₅₀	24	DO		99,1	1,16	
	pD ₈₀ -pH ₅₀ -pD ₈₀	48	98,3		1,21		
	pH ₈₀ -pD ₈₀ -pH ₅₀ -pD ₈₀ -pH ₈₀	72	MeOH		92,4	1,32	

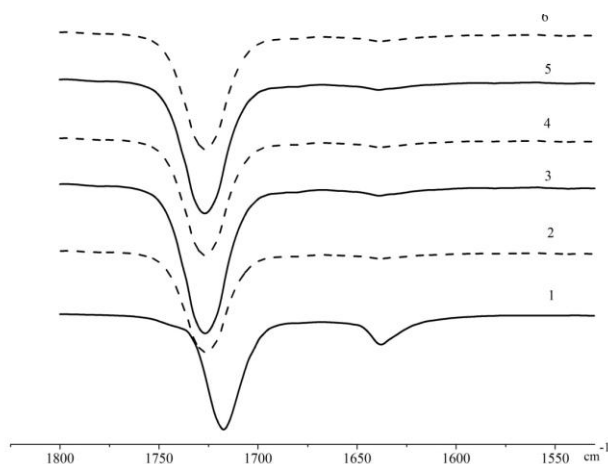
Norint padidinti didelės molekulinės masės polimero tirpumą reakcijos terpėje, tirpikliu pasirinktas daug poliškesnis MeOH. Tačiau jau vykdant pirmojo bloko polimerizaciją paaiškėjo, kad šiame tirpiklyje neįmanoma pasiekti reikiamos monomero konversijos (4 lentelė, Nr. 6). Tinkamų rodiklių kopolimerai susintetinti tik vykdant I ir II reakcijos stadijas DO, o III – MeOH (4 lentelė, Nr. 8).

Norint geriau suprasti hidrofilinių metakrilatų polimerizacijos ypatumus įvairiuose tirpikliuose ir paaiškinti kai kurių reakcijų rezultatus, pentablokinių kopolimerų pHEMA-*b*-pDMAEMA sintezės „vieno puodo“ metodu reakcijos mišiniai buvo ištirti naudojant FT-IR spektroskopiją. Polimerizacija buvo vykdoma metanolyje ir dioksane. Įpylus monomero ar baigus kažkurio bloko sintezę, buvo paimti reakcijos mišinio mėginiai, užrašyti jų FT-IR spektrai ir

palygintos gautų spektrų sritys ties 1750–1600 cm^{-1} . Spektre ties 1722–1730 cm^{-1} matoma karbonilgrupės virpesių juosta. Ši sugertiems juosta priskiriama toms karbonilgrupėms, kurios nedalyvauja sudarant vandenilinius ryšius su tirpikliu ar kitu monomeru. Kita šalia esanti sugerties juosta ties maždaug 1700 cm^{-1} priskiriama vandenilinius ryšius sudarančioms karbonilgrupėms. Bendra karbonilgrupės virpesių juosta spektre yra išplatėjusi ir bimodalinė. Iš pradžių į reakcijos mišinį įpylus HEMA, jis greitai ir lengvai sudaro vandenilinius ryšius su reakcijoje naudojamu tirpikliu, šiuo atveju MeOH (19 pav., 1 spektras). Spektre stebima bimodalinė sugerties juosta ir neintensyvios juostos ties maždaug 1636 cm^{-1} , kurios priskiriamos dvigubajam monomero ryšiui. Vykstant polimerizacijai monomero kiekis mažėja, taip pat mažėja ir dvigubųjų ryšių koncentracija. Baigiantis polimerizacijai paimtų mėginių spektruose aiškaus sugerties juostų atsiskyrimo ties 1720 cm^{-1} nebėra. Dozuojant antrą monomerą ir vykdant jo polimerizaciją, FT-IR spektruose stebimi tokie pat sugerties juostų struktūros pokyčiai, nurodantys vandenilinių ryšių susidarymą ir išnykimą, kaip ir pirmos polimerizacijos stadijos metu. Antrosios stadijos metu į reakcijos mišinį dozuojama DMAEMA, kurios tretinio amino grupė galėtų sudaryti vandenilinius ryšius tiek su MeOH, tiek su karbonilgrupe ir taip sumažinti HEMA-MeOH sąveikos galimybę. Deja, DMAEMA koncentracija reakcijos mišinyje yra nepakankama, kad galėtų įtakoti HEMA reakcijos MeOH greitį.



19 pav. Kopolimerų pHEMA-*b*-pDMAEMA, susintetintų MeOH, FT-IR spektrų fragmentai, užrašyti įpylus pirmo, antro arba trečio monomero (atitinkamai 1, 3 arba 5 kreivės) bei įvykus I, II arba III polimerizacijos stadijai (atitinkamai 2, 4 ir 6 kreivės). $[M]/[GPA]/[I] = (250/5/1, \text{I stadija}), (400/5/1, \text{II, III stadija}), [M]_0 = 20\%, t = 70^\circ\text{C}$.



20 pav. Kopolimerų pHEMA-*b*-pDMAEMA susintetintų DO, FT-IR spektrų fragmentai, užrašyti įpylus pirmo, antro arba trečio monomero (atitinkamai 1, 3 arba 5 kreivės) bei įvykus I, II arba III polimerizacijos stadijai (atitinkamai 2, 4 ir 6 kreivės). $[M]/[GPA]/[I] = (250/5/1, \text{I stadija}), (400/5/1, \text{II, III stadija}), [M]_0 = 20\%, t = 70^\circ\text{C}$.

Kitokie FT-IR spektrai gauti polimerizaciją vykdant DO. Šiuo atveju spektruose matoma karbonilgrupės sugertiems juosta ties 1720 cm^{-1} yra unimodalinė ir simetriška. Net ir reakcijos

pradžioje supylus monomerą sugerties juosta neišplatėja. Ties 1630 cm^{-1} esanti sugerties juosta priskiriama monomerų dvigubiesiems ryšiams, kurių koncentracija reakcijos eigoje mažėja. Stebint reakcijos eigą matyti, kad su kiekviena nauja blokų augimo stadija sugerties juostos ties 1630 cm^{-1} intensyvumas tampa vis mažesnis (mažėja bendra dvigubųjų ryšių koncentracija reakcijos mišinyje), kol trečios stadijos pradžioje ši juosta beveik išnyksta. Taigi, nors iš literatūros šaltinių yra žinoma, kad DO sudaro vandenilinius ryšius su HEMA hidroksigrupe [50, 64], FT-IR spektrai jų nerodo.

Gauti tyrimo rezultatai dera su literatūroje pateiktais duomenimis apie tirpiklio įtaką HEMA ir DMAEMA polimerizacijai. Naudojamas tirpiklis lemia monomerų reakingumą ir reakcijos greitį. HEMA aktyvumas polimerizacijoje mažėja, didėjant tirpiklio poliškumui. Ši tendencija puikiai iliustruojama vykdant HEMA polimerizaciją MeOH. Nors MeOH gerai tirpina didelės molekulinės masės pHEMA (ko negalima pasakyti apie DO), tačiau šiame tirpiklyje sunku pasiekti galias monomero konversijas, reikalingas multiblokinių polimerų sintezei „vieno puodo“ RAFT polimerizacijos metodu [42, 65, 66].

5 lentelė
Multiblokinių polimerų pDMAEMA-*b*-pHEMA sintezės RAFT metodu rezultatai.
[M]₀ = 20 %, temperatūra 70 °C

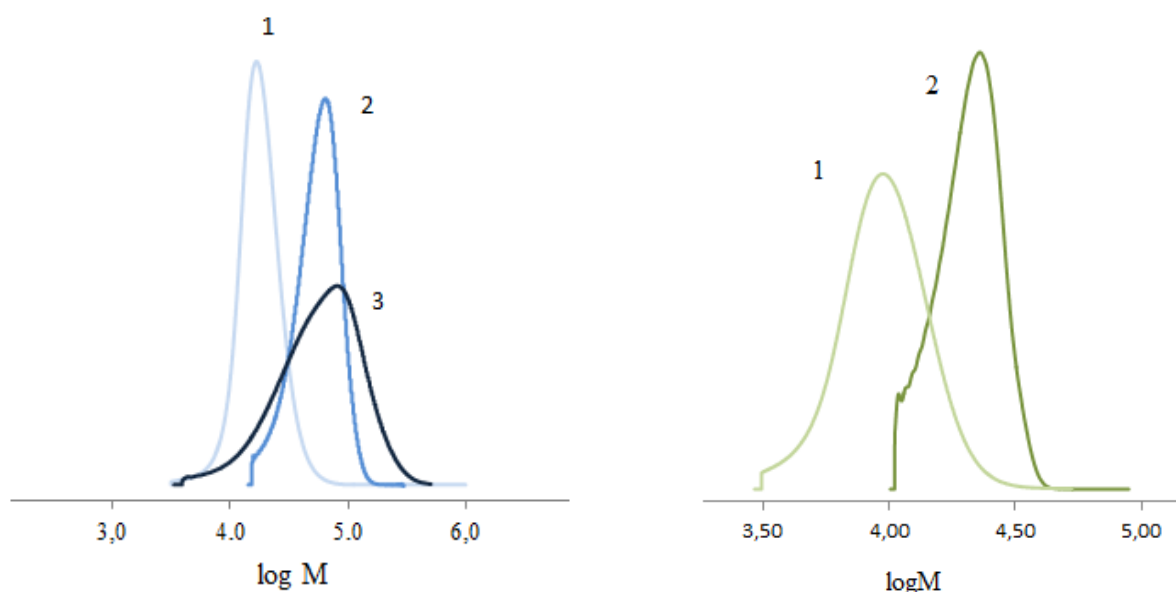
Nr.	Multiblokinis kopolimeras	τ, val	Tirpiklis	[M]/[GPA]/[I]	q, mol%	Đ
¹ 1	pD ₅₀	36	DO	50/1/0,2	95,4	-
	pH ₅₀ -p D ₅₀ -pH ₅₀	60		50/-/0,2	98,5	1,41
	pD ₅₀ -pH ₅₀ -pD ₅₀ -pH ₅₀ -pD ₅₀	96		50/-/0,2	96,9	1,46
2	pD ₈₀	24		80/1/0,2	94,8	1,33
	pH ₁₀₀ -p D ₈₀ -pH ₁₀₀	48		100/1/0,2	² 100	1,20
	pD ₈₀ -pH ₁₀₀ -pD ₈₀ -pH ₁₀₀ -pD ₈₀	72		80/-/0,2	90,1	1,38
3	pD ₈₀	24		80/1/0,2	95,2	1,28
	pH ₈₀ -pD ₈₀ -pH ₈₀	48		80/-/0,2	² 96,2	1,15
	pD ₈₀ -pH ₈₀ -pD ₈₀ -pH ₈₀ -pD ₈₀	72		80/-/0,2	95,5	1,32
4	pD ₆₀	24		60/1/0,2	96,8	1,31
	pH ₈₀ -pD ₆₀ -pH ₈₀	48		80/1/0,2	² 98,2	1,22
	pD ₆₀ -pH ₈₀ -pD ₆₀ -pH ₈₀ -pD ₆₀	72		60/1/0,2	97,6	1,25
5	pD ₅₀	24		50/1/0,2	97,1	1,19
	pH ₈₀ -pD ₅₀ -pH ₈₀	48		80/1/0,2	97,5	1,15
	pD ₈₀ -pH ₈₀ -pD ₅₀ -pH ₈₀ -pD ₈₀	72		80/-/0,2	93,0	1,24

¹ Polimerizacija vykdyta 65°C temperatūroje

² Konversija nustatyta MSC metodu

Kopolimerizaciją pradedant nuo DMAEMA, su polimero tirpumu susijusių problemų nebuvo. Visų PL blokiniams polimerams, susidariusiems kiekvienos stadijos metu, buvo būdingas siauras molekulinų masių pasiskirstymas, o monomerų konversija buvo didesnė nei >95 % (5 lentelė).

Tokiu pat principu buvo susintetinti ir triblokiniai šių monomerų polimerai. Tokio polimerų sintezė vykdyta per dvi stadijas, naudojant tą patį difunkcinį GPA-2. 21 paveiksle pateiktos pentablokinių ir triblokinių polimerų MMP kreivės. Iš kreivių matyti, kad po kiekvienos stadijos MMP išlieka siauras ir monomodalinis. Tai rodo, kad polimerinės grandinės išlieka gyvybingos visos polimerizacijos metu.



21 pav. Homopolimero (1), triblokinio kopolimero (2) ir pentablokinio kopolimero (3) pHEMA-*b*-pDMAEMA MMP kreivės, užrašytos po kiekvieno „vieno puodo“ polimerizacijos etapo sintetinant pentablokinį (kairėje) ir triblokinių (dešinėje) kopolimerus. $[M]/[GPA]/[I] = 50/1/0,2, 70^{\circ}\text{C}$.

3.2.1.3 Triblokinių ir pentablokinių kopolimerų pDMAEMA-*b*-pPEO_nMEMA sintezė „vieno puodo“ RAFT polimerizacijos metodu

Buvo siekiama susintetinti pentablokinius ir triblokinius pDMAEMA-*b*-pPEO_nMEMA ir pPEO_nMEMA-*b*-pDMAEMA polimerus. Vykdamas PEO₂₂MEMA (M_n 1000 g/mol) RAFT polimerizaciją taip ir nepavyko pasiekti tinkamos „vieno puodo“ metodui šio monomero konversijos ($q > 95\%$), todėl multiblokinių polimerų sintezei naudota tik PEO₉MEMA (M_n 500 g/mol). Blokinių polimerų sintezė atlikta pagal 2.2.5 metodiką. Multiblokinio polimero sintezę vykdamas DO, nebuvo pasiekti reikiami rodikliai nei polimerizaciją pradėjus nuo PEO_nMEMA, nei nuo DMAEMA, nors antruoju atveju gauti rezultatai yra šiek tiek geresni (Priedas P3, Nr. 5-10, P4, Nr. 5,6, 9-11). Siekiant gauti reikiamų rodiklių multiblokinius polimerus, jų sintezė vykdyta kaip

tirpiklius naudojant vandenį, BuOH, acetonitrilą, benzeną, diglimą, etildiglimą ir H₂O/DO mišinį (P3, P4 priedai) bei keičiant reakcijos temperatūrą (70, 75, 80 °C). Deja, nei vienu iš parinktų sąlygų nepavyko susintetinti polimerų su mažu dispersiškumo rodikliu. Susintetintų polimerų \bar{M}_w vertės kinta nuo 1,37 (DO) iki 4,36 (H₂O). Nors sintezę vykdant DO reakcijos kontrolė buvo pasiekta, tačiau pasiekti tinkamos „*vieno puodo*“ metodui konversijos taip ir nepavyko. Galima konstatuoti, kad susidarę polimeriniai blokai nėra gryni, jiems būdingos gradientinės sritys, kuriose yra įsiterpusio prieš tai bloką formavusio monomero grandžių.

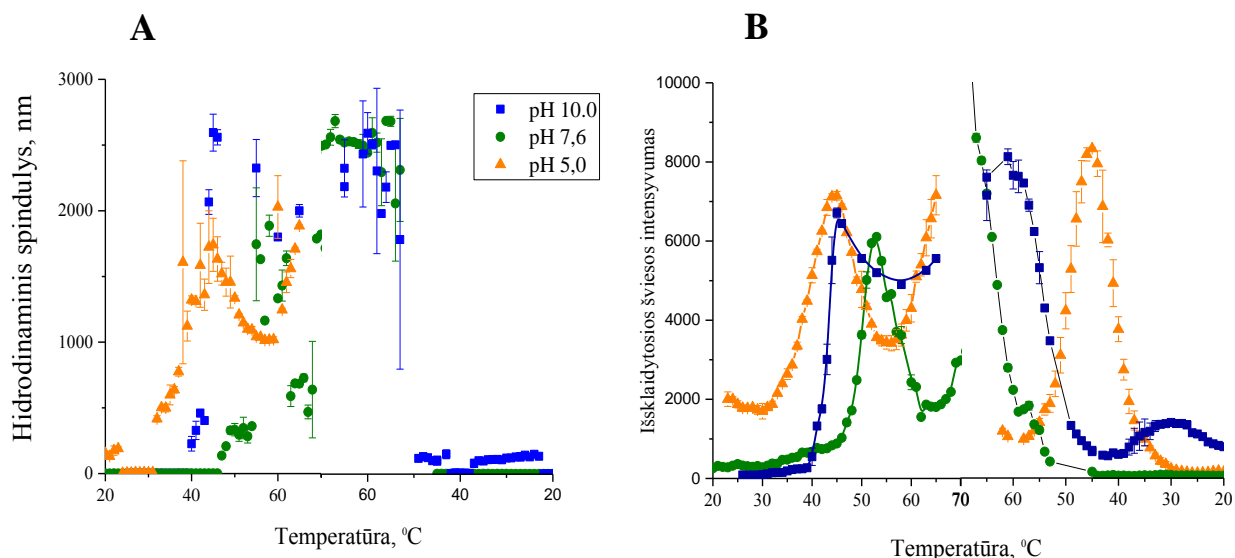
Geriausias rezultatas pasiektas reakciją vykdant diglime 70°C temperatūroje ir pradedant nuo DMAEMA. Šiuo atveju, galutinio polimero \bar{M}_w 1,52, o visų tarpinių stadijų metu pasiekama didesnė nei 97% konversija.

Triblokiniai polimerai su siauru MMP pasiekiant pakankamai didelę konversiją gauti naudojant dvi skirtingas reakcijos terpes (Priedas P5) – *i*PrOH/DO mišinį (30/70) arba I stadiją vykdant DO, o II – H₂O, pH= 5.

3.3 Blokinų kopolimerų tirpalų savybių tyrimas

Buvo atlikti susintetintų multiblokinių kopolimerų pHEMA-*b*-pDMAEMA tyrimai dinaminės šviesos sklaidos (DLS) ir protonų magnetinio rezonanso spektroskopijos (¹H BMR) metodais. Tiek pHEMA, tiek pDMAEMA yra temperatūrai jautrūs polimerai, be to, pDMAEMA tirpumas vandenyje stipriai priklauso nuo terpės pH.

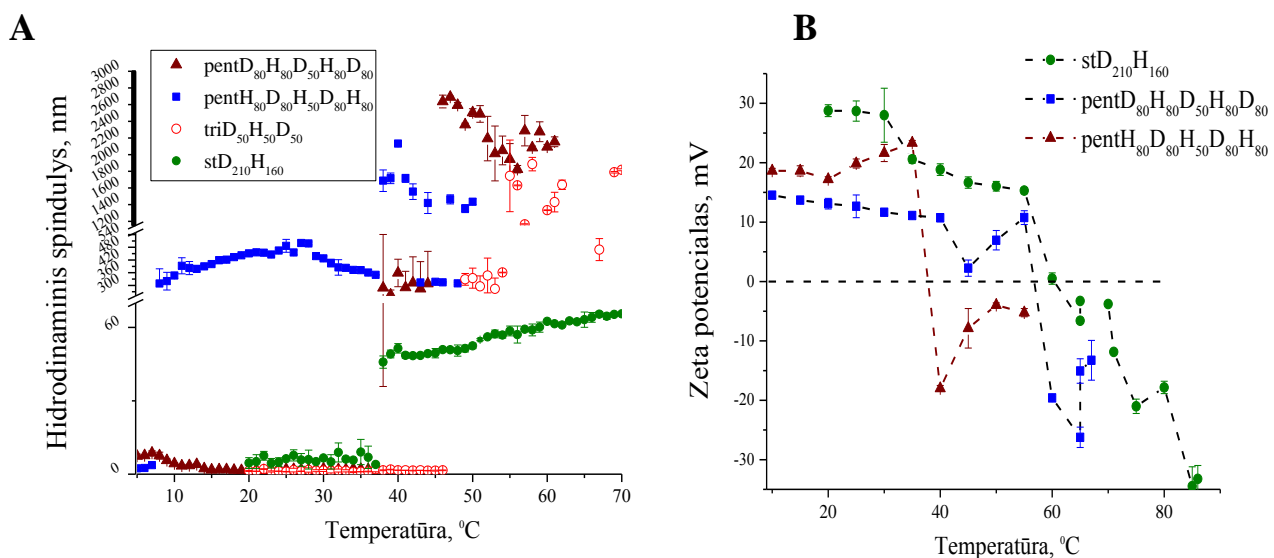
22 paveiksle pateikta triblokinio kopolimero pDMAEMA₅₀-*b*-pHEMA₅₀-*b*-pDMAEMA₅₀ dalelių hidrodinaminio spindulio priklausomybė nuo temperatūros (šildant ir šaldant), esant skirtingoms terpės pH. Kaip matyti iš pateikto spektro, silpnai rūgščiame tirpale (pH = 5) (40 °C temperatūroje polimeromakromolekulės agreguojasi, didėja agregatų hidrodinaminis spindulys ir tirpalas susidrumščia (pasireiškia žemutinė krizinė micelių susidarymo temperatūra (ŽKMST)). Panaši ŽKMST fiksuojama ir esant pH = 10, kai pDMAEMA yra pilnai deprotonizuotas ir yra jo tirpumas vandenyje yra smarkiai sumažėjęs. Kai terpės pH=7,6 ir pDMAEMA grandys yra protonizuotos tik iš dalies, kopolimero ŽKMST padidėja iki 50 °C. Kiek kitoks vaizdas matomas kopolimerų tirpalus vėsinant. Silpnai šarminėje terpėje (pH = 7,6 ir pH = 10) ir gana aukštoje temperatūroje (virš 55 ar net 60°C), kopolimerų makromolekulės sudaro agregatus, tačiau temperatūrą mažinant ir pasiekus 50 °C, kopolimeras pilnai ištirpsta.



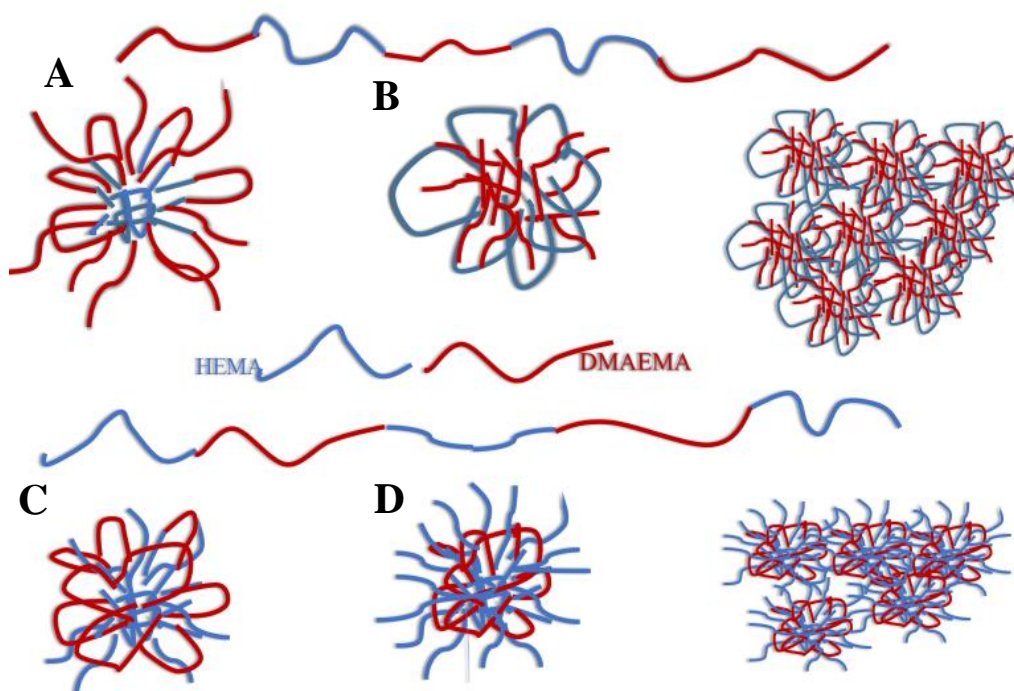
22 pav. Triblokiniio kopolimerio pDMAEMA₅₀-b-pHEMA₅₀-b-pDMAEMA₅₀ dalelių hidrodinaminį spindulį (A) ir išsklaidytos šviesos (B) priklausomybę nuo temperatūros, tirpalo pH esant 5,0 (-▲-), 7,6 (-●-) ir 10,0 (-■-). Kopolimerio tirpalo koncentracija 1,0 mg/ml

23 paveiksle pateiktos statistinio kopolimerio, triblokiniio ir pentablokiniio kopolimerų dalelių hidrodinaminio spindulio ir zeta potencialo priklausomybės nuo temperatūros. Iš paveikslo matyti, kad vykstant blokinių kopolimerų agregacijai susidarantių struktūrų yra didesnės (esant 40°C temperatūrai, pentablokiniio kopolimerų pHEMA₈₀-b-pDMAEMA₈₀-b-pHEMA₅₀-b-pDMAEMA₈₀-b-pHEMA₈₀ ir pDMAEMA₈₀-b-pHEMA₈₀-b-pDMAEMA₅₀-b-pHEMA₈₀-b-pDMAEMA₈₀ agregatų R_h yra apie 300 nm) už statistinių kopolimerų agregatų struktūras (esant 40°C temperatūrai, p(DMAEMA-HEMA) agregatų R_h yra apie 50 nm;). Be to, blokinių kopolimerų agregacija priklauso nuo makromolekulių molekulinės masės: kuo ilgesni kopolimerio blokai tuo žemesnė jo ŽKMST. Triblokiniio kopolimerio ŽKMST yra 48°C temperatūroje, o pentablokiniio kopolimerio agregacija prasideda jau esant 38°C temperatūrai. Abiejų multiblokinių kopolimerų R_h yra panašus, apie 360 nm.

Lyginant du pentablokiniuos kopolimerus, besiskiriančius galinių blokų sudėtimi, matyti, kad pHEMA₈₀-b-pDMAEMA₈₀-b-pHEMA₅₀-b-pDMAEMA₈₀-b-pHEMA₈₀ yra hidrofobiškesnis nei daugiau pDMAEMA blokų turintis kopolimeras. Taip yra todėl, kad pHEMA grandys pradeda agreguotis anksčiau ir esant žemesnei nei 10°C temperatūrai sudaro agregatus, kurių R_h apie 300 nm. Jei multiblokiniis kopolimeras turi daugiau pDMAEMA grandžių, pHEMA hidroksigrupės „išsisuka“ anksčiau ir taip pagerina kopolimerio tirpumą vandenyje. Tarp hidrodinaminio spindulio R_h ir zeta potencialo akivaizdžios koreliacijos nėra. Bendra tendencija tokia, kad didėjant temperatūrai ir vykstant kopolimerų agregacijai zeta potencialo vertės mažėja (21 B pav.).



23 pav. Statistinio kopolimero p(DMAEMA-HEMA) (-●-), triblokio kopolimero pDMAEMA₅₀-*b*-pHEMA₅₀-*b*-pDMAEMA₅₀ (-○-) ir pentablokinių kopolimerų pHEMA₈₀-*b*-pDMAEMA₈₀-*b*-pHEMA₅₀-*b*-pDMAEMA₈₀-*b*-pHEMA₈₀ (-■-) bei pDMAEMA₈₀-*b*-pHEMA₈₀-*b*-pDMAEMA₅₀-*b*-pHEMA₈₀-*b*-pDMAEMA₈₀ (-▲-)dalelių hidrodinaminių spindulių (A) ir zeta potencialo (B) priklausomybė nuo temperatūros. Kopolimero tirpalo koncentracija 1,0 mg/ml

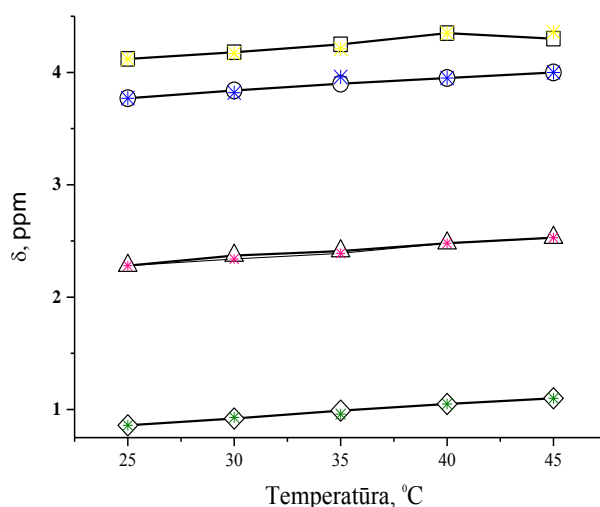


24 pav. Struktūros, kaip manoma, galinčios susidaryti iš pentablokinių kopolimerų pD₈₀-*b*-pH₈₀-*b*-pD₅₀-*b*-pH₈₀-*b*-pD₈₀ (A, B) ir pH₈₀-*b*-pD₈₀-*b*-pH₅₀-*b*-pD₈₀-*b*-pH₈₀ (C, D) vandeniniame tirpale, kintant terpės pH ir temperatūrai

Buvo pastebėta, kad blokinių kopolimerų agregacija vyksta per dvi stadijas. Tai gali būti susiję su vandeninėje terpėje besiformuojančių struktūrų kitimu. Susidarančios micelės struktūra

gali priklausyti ir nuo makromolekulės sudėties, ir nuo blokų išsidėstymo. 24 paveiksle pateiktos, kaip manoma, galinčios susidaryti micelinės struktūros. Multiblokinių kopolimerų micelėse labiau hidrofilinė pDMAEMA sudaro micelės išorinį apvalkalą, o labiau hidrofobinė pHEMA – šerdį. Didinant temperatūrą ir mažėjant kopolimero tirpumui, į micelės paviršių „išeina” labiau hidrofobinė pHEMA ir sudaro „gėlės” formos (B) arba šakotą (D) micelę, kurios, dar labiau padidinus temperatūrą, agreguojasi ir sudaro netirpius aglomeratus.

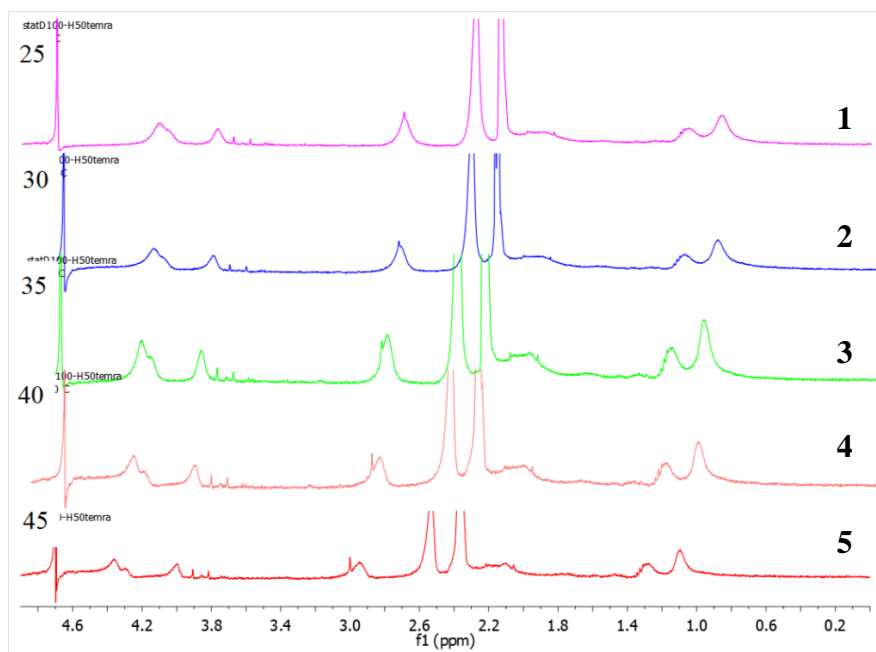
Statistinių kopolimerų tirpalai ištirti naudojant ^1H BMR spektroskopiją. 25 paveiksle pateikti statistinio kopolimero p(DMAEMA-HEMA) metileno grupės ir metilgrupės protonų cheminių poslinkių priklausomybė nuo temperatūros, šildant ir šaldant. Didinant temperatūrą nuo 25 iki 45 $^{\circ}\text{C}$, matomas nežymus visų protonų cheminių poslinkių kitimas į didesnių verčių sritį. Tokie signalų pokyčiai susiję su kopolimero tirpumo vandenyje pokyčiais. Didinant temperatūrą, nutrūksta vandeniliniai ryšiai tarp polimero ir vandens molekulių, ko pasekoje sumažėja polimero tirpumas ir vyksta agregacija. Šaldant tirpalą, cheminiai poslinkiai grįžta į tas pačias vertes (25. pav. šaldymo eiga pažymėta žvaigždute). Lygiai tokie patys pokyčiai vyksta triblokiniuose, ir prentablokiniuose kopolimeruose.



25 pav. Statistinio kopolimero pDMAEMA_{100-st}-pHEMA₅₀ DMAEMA (\square) ir HEMA (\circ) grandžių esterinės grupės oksimetileninių protonų, N-metileninių protonų (Δ) ir N-metilprotonų (\diamond) cheminių poslinkių priklausomybė nuo temperatūros šildant; žvaigždute * pažymėti cheminių poslinkių verčių kitimai šaldant. Kopolimero tirpalo koncentracija 1,0 mg/ml D₂O

26 paveiksle pateikti statistinio kopolimero p(DMAEMA-HEMA) ^1H BMR spektrai, užrašyti keičiant terpės temperatūrą nuo 25 iki 45 $^{\circ}\text{C}$. 25 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje signalų smailės yra aštrios ir aiškios. Tokioje temperatūroje kopolimeras yra gerai tirpus vandenyje, todėl gauto spektro kokybė yra gera. Didinant temperatūrą, signalų intensyvumas mažėja, spektro kokybė prastėja. Tai galima susieti su kopolimero hidrofobiškumo padidėjimu pakėlus temperatūrą. Pasiekus ŽKMST,

formuojasi polimerų agregatai ir sumažėja polimerinės grandinės judrumas, todėl stebimas sumažėjęs signalų intensyvumas. Temperatūrą padidinus iki 45⁰C, polimero makromolekulės pilnai agreguojasi, agregatai išsėda ir tirpalas išsisluoksniuoja.



26 pav. Statistinio kopolimero p(DMAEMA-HEMA) ¹H BMR spektrai D₂O, užrašyti esant 25 °C (1), 30 °C (2), 35 °C (3), 40 °C (4), 45 °C (5)

IŠVADOS

1. Ištirta HEMA, DMAEMA ir PEO_nMEMA RAFT polimerizacija įvairiuose tirpikliuose naudojant difunkcinį RAFT GPA. Nustatytas optimalus monomero, GPA ir iniciatoriaus santykis $[M]/[GPA]/[I] = 50/1/0,2$, optimalus tirpiklis ir temperatūra: dioksanas, 70⁰C. Susintetinti monodispersiniai polimerai pHEMA (M_n iki 7000, Đ 1,13–1,26), pDMAEMA (M_n iki 7600, Đ 1,12–1,19) ir pPEO₉MEMA (M_n iki 48000, Đ nuo 1,15-1,20) i. PEO₂₂MEMA polimerizacija iki „vieno puodo“ metodui tinkamos gilos konversijos nevyko.
2. Rastos optimalios sąlygos įvairių multiblokinių kopolimerų, turinčių HEMA ir DMAEMA grandis, sintezei „vieno puodo“ RAFT polimerizacijos metodu. Multiblokinių kopolimerų sintezei reikia naudoti difunkcinį GPA ir polimerizaciją kiekviename bloke 70⁰C temperatūroje, vykdyti 24 val. Susintetinti didelės molekulinės masės mažai dispersiški triblokiniai (Đ 1,10 – 1,39) ir pentablokiniai (Đ 1,24 – 1,46) kopolimerai.
3. Polimerizacijos reakcijos mišiniai metanolyje ir dioksane ištirti FTIR metodu. Nustatyta, kad reakcijos terpėje susidaro vandeniliniai ryšiai tarp tirpiklio MeOH ir monomero, kurie turi įtakos reakcijos kinetikai. Atliekant polimerizaciją DO, tirpiklio vandeniliniai ryšiai su monomeru silpnesni, todėl jų įtaka polimerizacijai yra nedidelė.
4. Atlikti įvairios sudėties multiblokinių kopolimerų pHEMA-*b*-pDMAEMA vandeninių tirpalų tyrimai DLS ir ¹H BMR metodais. Nustatyti, kad kopolimerų vandeniniuose tirpaluose vyksta struktūriniai pokyčiai, priklausantys nuo temperatūros, terpės pH ir blokinių kopolimerų molekulinės masės. Didinant tirpalo temperatūrą, mažėja visų kopolimerų tirpumas. Statistinio kopolimero agregacija vyksta 40⁰C temperatūroje. Blokinių kopolimerų agregacija vyksta per dvi stadijas: pHEMA-*b*-pDMAEMA – 10 ir 40⁰C, pDMAEMA-*b*-pHEMA – 39⁰C ir 45⁰C temperatūrose.

Synthesis and study of dual temperature and pH-sensitive hydrophilic multiblock copolymers

Medeina Steponavičiūtė

Master graduation thesis work has been carried out at the Department of Polymer Chemistry, Vilnius University

SUMMARY

Reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization is one of the most versatile and applicable methods for controlled/ living radical polymerization (CRP). RAFT polymerization offers many benefits in controlling the free radical polymerization process, including the control of size, structure, and shape of polymers and it is capable of producing polymers with dispersities of < 1.5 . With appropriate selection of the RAFT agent, monomers and reaction conditions, the process can be used to synthesize well-defined homo-, gradient, diblock, triblock, and star polymers and more complex architectures, like microgels, polymer brushes and multiblock polymers.

The preparation of multiblock copolymers has received significant focus in this research field, due to their various properties and potential application in a wide range of areas such as biomedicine, optoelectronics, therapeutic drug or gene delivery, rheology control agents. Particular attention receives stimuli-responsive polymers – they can be altered in different ways, including changes in hydrophilic- to-hydrophobic balance, conformation, solubility, degradation, and these in turn will cause detectable behavioral changes to self-assembled structures.

During this research, hydrophilic triblock and pentablock copolymers containing blocks of pHEMA and pDMAEMA were synthesized via the RAFT „one pot” polymerization. Block polymers were studied by ^1H NMR Spectroscopy, Size Exclusion Chromatography (SEC) and Dynamic Light Scattering (DLS).

The best control of polymerization and the highest conversions (q) were reached at the ratio $[\text{M}]/[\text{CTA}]/[\text{I}] = 50/1/0.2$ in DO solution or carrying out the 1st and 2rd steps of polymerization in DO and the 3nd step in MeOH. Triblock and pentablock copolymers with low dispersity index (1,16-1,46) were synthesized,

Aqueous solutions of multiblock copolymers pHEMA-*b*-pDMAEMA were studied by dynamic light scattering and ^1H NMR spectroscopy. It was determined that structuring of the copolymers were dependent on temperature and pH. An increase in temperature decreases solubility of the copolymers. Two stages of aggregation were determined for multiblock copolymers and one stage for statistic copolymers.

LITERATŪRA

1. G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, RAFT polymerization and some of its applications. *Chem. Asian J.*, **8**, 2013, 1634–1644.
2. G. Moad, RAFT polymerization – then and now. *ACS symposium series*, **1187**, 2015, 211–246.
3. Michael F. Cunninghama, Controlled/living radical polymerization in aqueous dispersed systems. *Prog. Polym. Sci.* **33**, 2008, 365–398.
4. E. Cabane, X. Zhang, K. Langowska, C.G. Palivan, W. Meier, Stimuli-responsive polymers and their applications in nanomedicine. *Biointerphases*, **7**, 2012, 1–27.
5. S. F. Bates, M. A. Hillmyer, T. P. Lodge, C. M. Bates, K. T. Delaney, G. H. Fredrickson, Multiblock polymers: panacea or pandora’s box?. *Science*, **336**, 2012, 434.
6. A. V. Ruzette, L. Leibler, Block copolymers in tomorrow’s plastics. *Nat. Mater*, **4**, 2005, 19 - 31.
7. A. B. Lowe, C. L. McCormick, Reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization and the synthesis of water-soluble (co)polymers under homogeneous conditions in organic and aqueous media. *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 2007, 283–351.
8. A. Gregory, M. H. Stenzel. Complex polymer architectures via RAFT polymerization: from fundamental process to extending the scope using click chemistry and nature’s building blocks, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 2012, 38– 105.
9. L. M. Gomis, R. C. Rodriguez, M. C. Ferna, N. Montreal, E. L. Madruga, M. F. Ndez-Garcia. Monomer reactivity ratios and glass-transition temperatures of copolymers based on dimethyl amino ethyl methacrylate and two structural hydroxy-functional Acrylate Isomers. *J. Polym Sci. A: Polym. Chem.*, **41**, 2003, 2659–2666.
10. S. Perrier, P. Takolpuckdee, Macromolecular design via reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT)/xanthates (MADIX) polymerization, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **43**, 2005, 5347–5393.
11. Y. K. Chong, P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, A more versatile route to block copolymers and other polymers of complex architecture by living radical polymerization: The RAFT process. *Macromolecules*, **32**, 1999, 2071-2074.
12. D. J. Keddie, A guide to the synthesis of block copolymers using reversible-addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 2014, 496-505.
13. W. B. Farnham, M. T. Sheehan. RAFT synthesis of block copolymers and their self-assembly properties. Directed self-assembly of block co-polymers for nano-manufacturing. Woodhead Publishing, 2015, 27–45, ISBN 9780081002612.
14. K. B. Guice, Y. L. Loo. Azeotropic atom transfer radical polymerization of hydroxyethyl methacrylate and (dimethylamino)ethyl methacrylate statistical copolymers and block copolymers with polystyrene. *Macromolecules*, **39**, 2006, 2474-2480.

15. G Gody, T. Maschmeyer, P. B. Zetterlund, S. Perrier. Exploitation of the degenerative transfer mechanism in RAFT polymerization for synthesis of polymer of high livingness at full monomer conversion. *Macromolecules*, **47**, 2014, 639–649.
16. Y. Wu, Q. Wang. One-pot synthesis of well-defined multiblock polymer: combination of ATRP and RAFT polymerization involving cyclic trithiocarbonate, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **48**, 2010, 2425–2429.
17. Z. Wei, X. Hao, P. A. Kambouris, Z. Gan Timothy, C. Hughes, One-pot synthesis of hyperbranched polymers using small molecule and macro RAFT inimers. *Polymer*, **53**, 2012, 1429-1436.
18. G.Gody, T. Maschmeyer, P. B. Zetterlund, S. Perrier, Pushing the limit of the RAFT process: multiblock copolymers by one-pot rapid multiple chain extensions at full monomer conversion. *Macromolecules*, **47**, 2014, 3451–3460.
19. C. Fu, J. Xu, M. Kokotovic, C. Boyer. One-pot synthesis of block copolymers by orthogonal ring-opening polymerization and PET-RAFT polymerization at ambient temperature, *ACS Macro Lett.*, **5**, 2016, 444–449.
20. P. B. Zetterlund, G. Gody, S. Perrier. Sequence-controlled multiblock copolymers via RAFT polymerization: modeling and simulationsa. *Macromol. Theory Simul.*, **23**, 2014, 331–339.
21. A. Anastasaki, V.Nikolaou, G. S. Pappas, Q. Zhang, C.Wan, P. Wilson, T. P. Davis, M. R. Whittaker, D. M. Haddleton. Photoinduced sequence-control via one pot living radical polymerization of acrylates, *Chem. Sci.*, **5**, 2014, 3536.
22. G. Gody, T. Maschmeyer, P. B. Zetterlund, S.Perrier. Rapid and quantitative one-pot synthesis of sequence-controlled polymers by radical polymerization, *Nat. Commun.*, **4**, 2013, 2505.
23. Q. Zhang, A. Anastasaki, G.-Z. Li, A. J. Haddleton, P. Wilson, D.M. Haddleton. Multiblock sequence-controlled glycopolymers via Cu(0)-LRP following efficient thiol–halogen, thiol–epoxy and CuAAC reactions. *Polym. Chem.*, **5**, 2014, 3876.
24. N. Hu, C.-K. Mai, G. H. Fredrickson, G. C. Bazan, One-Pot synthesis of semicrystalline/amorphous multiblock copolymers via divinyl-terminated telechelic polyolefins. *Chem. Commun.*, **52**, 2016, 2237-2240.
25. A. N. Hadjiantoniou, T. Krasia-Christoforou, E. Loizou, L. Porcar, C. S. Patrickios, Alternating amphiphilic multiblock copolymers: controlled synthesis via RAFT polymerization and aqueous solution characterization. *Macromolecules*, **43**, 2010, 2713–2720.
26. Y.-Z. You, Q.-H. Zhou, D. S. Manickam, L.W. G.-Z. Mao, D. Oupicky. Dually responsive multiblock copolymers via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization: synthesis of temperature- and redox-responsive copolymers of poly(*N*-isopropylacrylamide) and poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate). *Macromolecules*, **40**, 2007, 8617-8624.

27. W. Chen, W. Luo, S. Wang, Synthesis and properties of poly(*L*-lactide)-Poly(Ethylene glycol) multiblock copolymers by coupling triblock copolymers, *Polym. Adv. Technol.*, **14**, 2003, 245–253.
28. J. Bei, J. Vandenberg, T. Junkers. Alpha and omega: importance of the nonliving chain end in RAFT multiblock copolymerization, *Macromolecules*, **47**, 2014, 5051–5059.
29. R. Bussels, C. B.-Gottgens, J. Meuldijk, C. Koning. Multiblock copolymers synthesized in aqueous dispersions using multifunctional RAFT agents. *Polymer*, **46**, 2005, 8546–8554.
30. M. D. Determan, J. P. Cox, S. Seifert, P. Thiyagarajan, S.K. Mallapragada, Synthesis and characterization of temperature and pH-responsive pentablock copolymers. *Polymer*, **46**, 2005, 6933–6946.
31. Q. Xu, J. Chen, W. Huang, T. Qu, X. Li, Y. Li, X. Yang, Y. Tu. One pot, one feeding step, two-stage polymerization synthesis and characterization of (PTT-*b*-PTMO-*b*-PTT)_n multiblock copolymers. *Macromolecules*, **46**, 2013, 7274–7281.
32. L. Nery, H. Lefebvre, A. Fradet, Polyamide–polyester multiblock copolymers by chain-coupling reactions of carboxy-terminated polymers with phenylene and pyridylene bisoxazolines. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **43**, 2005, 1331–1341.
33. Q. Zhang, J. Ye, Y. Lu, T. Nie, D. Xie, Q. Song, H. Chen, G. Zhang, Y. Tang, C. Wu, Z. Xie. Synthesis, folding, and association of long multiblock (PEO₂₃-*b*-PNIPAM₁₂₄)₇₅₀ chains in aqueous solutions. *Macromolecules*, **41**, 2008, 2228–2234.
34. R. Karunakaran, J.P. Kennedy, Novel amphiphilic conetworks by synthesis and crosslinking of allyl-telechelic block copolymers. *J Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **46**, 2008, 4254–4257.
35. D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang. RAFT agent design and synthesis, *Macromolecules*, **45**, 2012, 5321–5342.
36. R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, J. Krstina, G. Moad, A. Postma, S. H. Thang. Living polymers by the use of trithiocarbonates as reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) agents: ABA triblock copolymers by radical polymerization in two steps. *Macromolecules*, **33**, 2000, 243–245.
37. R. T. A. Mayadunne, J. Jeffery, G. Moad, E. Rizzardo. Living free radical polymerization with reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT polymerization): approaches to star polymers. *Macromolecules*, **36**, 2003, 1505–1513.
38. R. Ran, T. Wan, T. Gao, J. Gao, Z. Chen. Controlled free radical photopolymerization of styrene initiated by trithiocarbonate. *Polym. Int.*, **57**, 2008, 28–34.
39. J. F. Madrida, M. Barsbayb, L. Abada, O. Güvenb. Grafting of *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate from PE/PP nonwoven fabric via radiation-induced RAFT polymerization and quaternization of the grafts. *Rad. Phys. Chem.*, **124**, 2016, 145–154.

40. C. Pietsch, U. Mansfeld, C. Guerrero-Sanchez, S. Hoepfner, A. Vollrath, M. Wagner, R. Hoogenboom, S. Saubern, S. H. Thang, C. R. Becer, J. Chiefari, U. S. Schubert. Thermo-induced self-assembly of responsive poly(DMAEMA-*b*-DEGMA) block copolymers into multi- and unilamellar vesicles. *Macromolecules*, **45**, 2012, 9292–9302.
41. S. G. Royl, K. Bauri, S. Pal, A. Goswami, G. Madras, P. De1. Synthesis, characterization and thermal degradation of dual temperature- and pH-sensitive RAFT-made copolymers of *N,N*-(dimethylamino)ethyl methacrylate and methyl methacrylate. *Polym. Int.*, **62**, 2013, 463–473.
42. L. Martín-Gomis, R. Cuervo-Rodriguez, M. C. Fernández-Monreal, E. L. Madruga, M. Fernández-García, Monomer reactivity ratios and glass-transition temperatures of copolymers based on dimethyl amino ethyl methacrylate and two structural hydroxy-functional acrylate isomers. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **41**, 2003, 2659–2666.
43. K. C. Gallow, Y. K. Jhon, J. Genzer, Y.-L. Loo. Influence of gradient strength and composition profile on the onset of the cloud point transition in hydroxyethyl methacrylate/dimethylaminoethyl methacrylate gradient copolymers. *Polymer*, **53**, 2012, 1131-1137.
44. X. Jiang, M. C. Lok, W. E. Hennink. Degradable-brushed pHEMA–pDMAEMA synthesized via ATRP and click chemistry for gene delivery. *Bioconjugate Chem.*, **18**, 2007, 2077–2084.
45. B. Sean, N. Dyer, G.-E. Anthony. Synthesis and hydration properties of pH-sensitive p(HEMA)-based hydrogels containing 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate. *Biomacromolecules*, **4**, 2003, 497-503.
46. S.M. Charreyre, M. T. Veron, L. Delair, T. D'Agosto. Synthetic and characterization aspects of dimethylaminoethyl methacrylate reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **43**, 2005, 3551–3565.
47. K. B. Guice, Y.-L. Loo, Reversible phase transformations in concentrated aqueous block copolymer solutions of poly(methyl acrylate)-*b*-poly(hydroxyethyl methacrylate-*co*-dimethylaminoethyl methacrylate). *Macromolecules*, **40**, 2007, 9053–9058.
48. O. Samsonova, C. Pfeiffer, M. Hellmund, M. Kissel. Low molecular weight pDMAEMA-*block*-pHEMA block-copolymers synthesized via RAFT-polymerization: potential non-viral gene delivery agents. *Polymers*, **3**, 2011, 693-718.
49. T. Zırh, N. Orakdogan, Evaluation of pH/temperature double responsivity of copolymerized methacrylate-based networks: solvent diffusion analysis with adjustable swelling kinetics. *Eur. Polym. J.*, **75**, 2016, 371–387.
50. S. Beuermann, D. Nelke. The influence of hydrogen bonding on the propagation rate coefficient in free-radical polymerizations of hydroxypropyl methacrylate. *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 2003, 460–470.

51. Z. Li, A. K. Serelis, W. F. Reed, A. M. Alb, Online monitoring of the copolymerization of 2-(dimethylamino)ethyl acrylate with styrene by RAFT. Deviations from reaction control. *Polymer*, **51**, 2010, 4726-4734.
52. J. Pietrasik, B. S. Sumerlin, R. Y. Lee, K. Matyjaszewski. Solution behavior of temperature-responsive molecular brushes prepared by ATRP. *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 2007, 30–36.
53. O. A. Kazantsevab, D. M. Kamorina, D. V. Orekhova. Study of amphiphilic properties of amine- and oligo(ethylene glycol)-containing (meth)acrylic monomers. *Des. Monomer. Polym.*, **18**, 2015, 378-384.
54. A. R. Cordeiro, N. Rocha, J. P. Mendes, K. Matyjaszewski. T. Guliashvili, A. C. Serrad and J. F. J. Coelho. Synthesis of well-defined poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) under mild conditions and its co-polymers with cholesterol and PEG using Fe(0)/Cu(II) based SARA ATRP. *Polym. Chem.*, **4**, 2013, 3088-3097.
55. B. Trzebicka, D. Szweda, S. Rangelov, A. Kowalczyk, B. Mendrek, A. Utrata-Wesołek, A. Dworak. (Co)polymers of oligo(ethylene glycol) methacrylates—temperature-induced aggregation in aqueous solution. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **51**, 2013. 614–623.
56. C. Pietsch, M. W. M. Fijten, H. M. L. Lambermont-Thijs, R. Hoogenboom, U. S. Schubert. Unexpected reactivity for the RAFT copolymerization of oligo(ethylene glycol) methacrylates. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **47**, 2009, 2811–2820.
57. S. Sun and P. Wu. On the thermally reversible dynamic hydration behavior of oligo(ethylene glycol) methacrylate-based polymers in water. *Macromolecules*, **46**, 2013, 236–246.
58. C. Liu, P. Ni, X. Fang, X. Zhou. Synthesis of amphiphilic diblock copolymers poly[2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl methacrylate]-*b*-poly(stearyl methacrylate) and their self-assembly in mixed solvent. *Coll. Polym. Sci.*, **287**, 2009, 45-55.
59. H. Hussain, K. Yi Mya, C. He. Self-assembly of brush-like poly[poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate] synthesized via aqueous atom transfer radical polymerization. *Langmuir*, **24**, 2008, 13279–13286.
60. D. A. Morrison, T. P. Davis. Studies on the propagation reaction in the free radical polymerization of ethyl α -hydroxymethacrylate. *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2000, 2128–213.
61. R. L. Teoh, K. B. Guice, Y.L. Loo. Atom transfer radical copolymerization of hydroxyethyl methacrylate and dimethylaminoethyl methacrylate in polar solvents. *Macromolecules*, **39**, 2006, 8609-8615.
62. B. Azeau, S. P. Armes. Unexpected transesterification of tertiary amine methacrylates during methanolic ATRP at ambient temperature: a cautionary tale X. *Macromolecules*, **35**, 2002, 10241-10243.

63. P. van de Wetering, N. J. Zuidam, M. J. van Steenbergen, O. A. van der Houwen, W. J. Underberg, W. E. Hennink. A mechanistic study of the hydrolytic stability of poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate). *Macromolecules*, **31**, 1998, 8063–8068.
64. S. Beuermann. Solvent influence on propagation kinetics in radical polymerizations studied by pulsed laser initiated polymerizations. *Macromol. Rapid. Commun.*, **30**, 2009, 1066–1088.
65. D. C. J. Emmerling, S. G. J. Kaiser, A. Brandau, S. Habicht, A. K. T. Klimpel, M. C. Barner-Kowollik. A detailed investigation of the experimental conditions for the reversible addition fragmentation chain transfer-mediated copolymerization of acrylonitrile and butadiene. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **50**, 2012, 174–180.
66. D. Fournier, R. Hoogenboom, H M. L. Thijs, R. M. Paulus, U. S. Schubert. Tunable pH- and temperature-sensitive copolymer libraries by reversible addition–fragmentation chain transfer copolymerizations of methacrylates. *Macromolecules*. **40**, 2007, 915–920.
67. D. V. Orekhova, D. M. Kamorina, M. Rummyantseva, O. A. Kazantseva, A. P. Sivokhina, A. V. Gushchinb, M. V. Savinova. Assembly of oligo(ethylene glycol)- and amine-containing methacrylic esters in water and water–hexane mixtures. *Colloids. Surf. A*, **481**, 2015, 20–30.
68. T. M. Hinton, C. Guerrero-Sanchez, J. E. Grahamb, T. Leb, B. W. Muirb, S. Shia, M. L.V. Tizarda, P. A. Gunatillakeb, K. M. McLeanb, S. H. Thang. The effect of RAFT-derived cationic block copolymer structure on gene silencing efficiency. *Biomateria*, **33**, 2012, 7631–7642.
69. D. M. Haddleton, S. Perrier, S. A. F. Bon, Copper(I)-mediated living radical polymerization in the presence of oxyethylene groups: online ^1H NMR spectroscopy to investigate solvent effects. *Macromolecules*, **33**, 2000, 8246–8251.
70. D. Rinaldi, T. Hamaide, C. Graillat, F. D'Agosto, R. Spitz, S. Georges, M. Mosquet, P. Maitrasse. RAFT copolymerization of methacrylic acid and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate in the presence of a hydrophobic chain transfer agent in organic solution and in water. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **47**, 2009, 3045–3055.
71. X. S. Wang, S. P. Armes. Facile atom transfer radical polymerization of methoxy-capped oligo(ethylene glycol) methacrylate in aqueous media at ambient temperature. *Macromolecules*, **33**, 2000, 6640–6647.
72. H. Abdollahi, V. Najafi, F. Ziaee, K. Kabiri, F. Narimani. Radical copolymerization of acrylic acid and OEGMA₄₇₅: Monomer reactivity ratios and structural parameters of the copolymer. *Macromolecular Research*, **22**, 2014, 1330–1336.
73. P. Driva, P. Bexis, M. Pitsikalis. Radical copolymerization of 2-vinyl pyridine and oligo(ethyleneglycol) methyl ether methacrylates: Monomer reactivity ratios and thermal properties, *Eur. Polym. J.*, **47**, 2011, 762–771.

74. J. Belleney, G. Helary, V. Migonney. Terpolymerization of methyl methacrylate, poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate or poly(ethylene glycol) ethyl ether methacrylate with methacrylic acid and sodium styrene sulfonate: determination of the reactivity ratios. *Eur. Polym. J.*, **38**, 2002, 439–444.
75. L. Zhang, T. L. U. Nguyen, J. Bernard, P. D. Thomas, C. Barner-Kowollik, M. H. Stenzel. Shell-cross-linked micelles containing cationic polymers synthesized via the RAFT process: toward a more biocompatible gene delivery system. *Biomacromolecules*, **8**, 2007, 2890-2901.
76. M. Hales, C. Barner-Kowollik, P. D. Thomas. Shell-cross-linked vesicles synthesized from block copolymers of poly(*D,L*-lactide) and poly(*N*-isopropyl acrylamide) as thermoresponsive nanocontainers. *Langmuir*, **20**, 2004, 10809-10817.
77. L. Yan, W. Tao. One-step synthesis of pegylated cationic nanogels of poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) in aqueous solution via self-stabilizing micelles using an amphiphilic macroRAFT agent. *Polymer*, **51**, 2010, 2161-2167.
78. E. Nomura, K. Ito. Radical polymerization kinetics of poly(ethylene oxide) macromonomers, *Macromolecules*, **30**, 1997, 2811-2817.
79. K. Ito, K. Tanaka, H. Tanaka, G. Imai, S. Kawaguchi, S. Itsuno. Poly(ethylene oxide) macromonomers. 7. Micellar polymerization in water. *Macromolecules*, **24**, 1991, 2348-2354.
80. M. Maniruzzaman, S. Kawaguchi, K. Ito. Micellar copolymerization of styrene with poly(ethylene oxide) macromonomer in water: approach to unimolecular nanoparticles via pseudo-living radical polymerization. *Macromolecules*, **33**, 2000, 1583-1592.
81. K. Ito, Y. Tomi, S. Kawaguchi. Poly(ethylene oxide) macromonomers. 10. Characterization and solution properties of the regular comb polymers with polystyrene main chains and poly(ethylene oxide) side chains. *Macromolecules*, **25**, 1992, 1534-1538.
82. J. Zhou, L. Wang, Q. Yang, Q. Liu, H. Yu, Z. Zhao. Novel thermoresponsive and pH-responsive aggregates from self-assembly of triblock copolymer pSMA-*b*-pNIPAAm-*b*-pSMA. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 2007, 5573-5580.
83. D. Boschmann, P. Vana. Z-RAFT star polymerizations of acrylates: star coupling via intermolecular chain transfer to polymer. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2683-2693.
84. X. Ping Qiu, F.M. Winnik. Facile and efficient one-pot transformation of RAFT polymer end groups via a mild aminolysis/michael addition sequence. *Macromol. Rapid Commun.* 2006, **27**, 1648–1653.
85. G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang. A living radical polymerization by the RAFT process. A Third Update. *Aust. J. Chem.* **65**, 2012, 985–1076.

PRIEDAI

P1 lentelė

Multiblokinių kopolimerų pHEMA-*b*-pDMAEMA-*b*-pHEMA-*b*-pDMAEMA-*b*- pHEMA sintezėje
RAFT metodu naudotų medžiagų kiekiai ir rezultatai

Nr.	Tirpiklis	[M]/[GPA]/ [I]	τ , val	$m_{\text{mon.}}$, g	m_{GPA} , g	m_{AIBN} , g	V, cm ³	q_b , mol%	Đ
¹ ₁	BuOH	100/1/0,2	24	0,5003	0,0235	0,0012	1,9803	22,4	-
		100/-/0,2	48	1,2086		0,0025	4,8305	56,7	-
		100/-/0,2	72	1,0009		0,0026	4,0005	65,2	-
¹ ₂	BuOH	100/1/0,5	24	0,5010	0,0237	0,0032	1,98	58,3	-
		100/-/0,5	48	1,2081		0,0064	4,8309	60,2	-
		100/-/0,5	72	1,0002		0,0025	4,0011	90,9	-
¹ ₃	iPrOH	100/1/0,2	24	0,5006	0,0234	0,0013	1,9755	88,2	1,15
		100/-/0,2	48	1,2082		0,0025	4,8303	77,8	1,33
		100/-/0,2	72	1,0009		0,0026	3,9959	89,0	-
¹ ₄	DO	50/1/0,2	36	0,5095	0,0476	0,0030	1,9558	96,1	1,36
		50/-/0,2	72	1,2116		0,0055	4,8479	97,9	1,13
		50/-/0,2	108	1,0033		0,0052	4,0013	96,5	1,44
¹ ₅	DO	50/1/0,2	24	0,5071	0,0476	0,0030	1,9549	96,9	1,21
		50/-/0,2	48	1,2100		0,0055	4,8303	97,0	1,12
		50/-/0,2	108	1,0029		0,0051	4,0047	95,2	1,41
² ₆	MeOH	100/1/0,2	24	0,5027	0,0233	0,0013	2,0087	71,0	1,20
		80/1/0,2	48	0,9701		0,0026	4,0071	92,3	1,37
		80/-/0,2	72	1,0013		0,0025	4,012	93,9	2,20
² ₇	MeOH	80/5/0,2	24	0,5019	0,0293	0,0016	2,0077	79,1	1,20
		80/-/0,2	48	1,2093		0,0031	4,9000	94,2	1,36
		80/-/0,2	72	1,0016		0,0032	4,0079	95,2	1,90
² ₈	MeOH	100/1/0,2	24	0,5028	0,0234	0,0013	2,0493	68,5	1,20
	DO	80/1/0,2	48	0,9701		0,0025	4,0102	94,5	1,42
	MeOH	80/-/0,2	72	1,0071		0,0025	4,0963	84,3	2,04
² ₉	MeOH	80/5/0,2	24	0,5013	0,0292	0,0016	2,0438	85,0	1,18
	DO	80/-/0,2	48	1,2089		0,0032	4,9526	93,1	1,43
	MeOH	80/-/0,2	72	1,0015		0,0032	4,0012	88,9	1,91
² ₁₀	MeOH +DO	80/5/0,2	24	0,5087	0,0293	0,0016	1,0012/ 1,0235	76,9	1,19
		80/-/0,2	48	1,2086		0,0031	2,4058/ 2,4079	92,9	1,40
		80/-/0,2	72	1,0012		0,0032	2,0012/ 2,0063	95,0	1,92

Nr.	Tirpiklis	[M]/[GPA]/ [I]	τ , val	$m_{\text{mon.}}$, g	m_{GPA} , g	m_{AIBN} , g	V, cm ³	q, mol%	Đ
² 11	MeOH	50/1/0,2	24	1,5038	0,1402	0,0077	6,0012	89,9	1,19
		80/1/0,2	48	5,7998		0,0152	23,2223	93,4	1,15
		80/-/0,2	72	4,8014		0,0152	19,2027	97,8	1,59
² 12	DO	50/1/0,2	24	1,5055	0,1403	0,0076	6,0005	96,4	1,20
	MeOH	80/1/0,2	48	5,7992		0,0152	23,1929	91,3	1,15
		80/-/0,2	72	4,8012		0,0152	19,2045	94,8	1,60
² 13	DO	50/1/0,2	24	1,5027	0,1401	0,0075	6,0020	99,1	1,16
		80/1/0,2	48	5,7988		0,0151	23,1942	98,3	1,21
	MeOH*	80/-/0,2	72	4,8039		0,0152	43,2003	92,4	1,32

Pradinė monomero koncentracija polimerizacijos mišinyje $[M]_0 = 20\%$

¹Polimerizacija atlikta 65 °C temperatūroje, ²polimerizacija atlikta 70 °C temperatūroje.

* HEMA koncentracija polimerizacijos mišinyje $[M]_0 = 10\%$

Polimerų chromatogramos buvo rašomos iš reakcijos mišinio

P2 lentelė

Pentablokinių kopolimerų pDMAEMA-*b*-pHEMA-*b*-pDMAEMA-*b*-pHEMA-*b*-pDMAEMA sintezėje RAFT metodu naudotų medžiagų kiekiai ir sintezės rezultatai

Nr.	Tirpiklis	τ , val	[M]/[GPA]/ [I]	$m_{\text{mon.}}$, g	m_{GPA} , g	m_{AIBN} , g	V, cm ³	q, mol%	Đ
¹ 1		24	50/1/0,2	0,5022	0,0389	0,0025	1,9606	95,3	-
		48	50/-/0,2	0,8305		0,0047	3,3176	98,5	1,41
		72	50/-/0,2	1,0077		0,0046	4,0061	96,9	1,46
² 2		24	80/1/0,2	0,5040	0,0241	0,0013	2,0009	94,8	1,33
		48	100/1/0,2	1,0388		0,0026	4,0017	*100	1,20
		72	80/-/0,2	1,091		0,0026	4,0204	90,1	1,38
² 3	DO	24	80/1/0,2	0,5012	0,0244	0,0013	2,0014	95,2	1,28
		48	80/-/0,2	0,8279		0,0026	3,3074	*96,2	1,15
		72	80/-/0,2	1,0097		0,0027	4,0106	95,5	1,32
² 4		24	60/1/0,2	0,5019	0,0324	0,0017	2,0010	96,8	1,31
		48	80/1/0,2	1,1046		0,0034	4,0361	*98,2	1,22
		72	60/1/0,2	1,0106		0,0035	4,0176	97,6	1,25
² 5		24	50/1/0,2	2,0004	0,1547	0,0088	8,0164	97,1	1,19
		48	80/1/0,2	5,2991		0,0169	21,2318	97,5	1,15
		72	80/-/0,2	6,4012		0,0167	25,6083	93,0	1,24

Pradinė monomero koncentracija polimerizacijos mišinyje $[M]_0 = 20\%$

¹Polimerizacija atlikta 65 °C temperatūroje, ²polimerizacija atlikta 70 °C temperatūroje.

Polimerų chromatogramos buvo rašomos iš reakcijos mišinio

*konversija nustatyta iš SEC chromatogramų

P3 lentelė

Pentablokinių kopolimerų pDMAEMA-*b*- pPEO₉MEMA-*b*-pDMAEMA-*b*- pPEO₉MEMA-*b*-
pDMAEMA sintezėje RAFT metodu naudotų medžiagų kiekiai ir sintezės rezultatai

Nr.	Tirpiklis	τ , val	[M]/[GPA] /[I]	$m_{\text{mon.}}$, g	m_{GPA} , g	m_{AIBN} , g	V, cm ³	q , mol%	Đ
1.5.6 ₁	H ₂ O	16	50/1/0,2	0,5009	0,0180	0,0024	2,006	90,9	2,21
		36	50/-/0,2	3,1603		0,0046	12,6045	98,9	1,80
		72	50/-/0,2	1,0054		0,0044	3,8966	96,5	2,11
1.5.6 ₂	H ₂ O	16	100/1/1	0,5077	0,0089	0,0055	1,9915	72,1	2,24
		36	100/--/1	3,1584		0,0105	12,6091	91,0	2,17
		72	100/--/1	1,0030		0,0105	3,8801	95,8	4,36
1 ₃	Ben- zenas	24	100/1/0,5	1,0008	0,0390	0,0022	3,9603	72,2	-
		46	100/--/0,5	6,3503		0,0044	25,2362	88,1	1,23
		88	100/--/0,5	2,008		0,0043	8,0001	80,3	1,98
1 ₄	BuOH	24	100/1/0,5	0,5012	0,0196	0,0028	1,9939	88,5	-
		48	100/--/0,5	3,1601		0,0052	1,2672	90,3	1,79
		96	100/--/0,5	1,0017		0,0054	4,0011	90,1	1,77
1 ₅		36	50/1/0,2	0,5004	0,0386	0,0021	1,9962	97,3	1,11
		60	50/-/0,2	3,1562		0,0045	12,6187	93,7	1,47
		96	50/-/0,2	1,0029		0,0041	4,0012	90,9	1,39
1 ₆		36	50/1/0,2	0,5012	0,0387	0,0021	1,9993	97,2	1,12
		60	50/-/0,2	3,1559		0,0044	12,6136	94,8	1,44
		96	50/-/0,2	1,0025		0,0041	3,9962	92,5	1,37
4 ₇	DO	24	50/1/0,2	0,5001	0,0387	0,0021	2,0000	95,4	1,22
		48	50/-/0,2	1,0007		0,0042	28,3939	78,8	1,67
		72	50/-/0,2	3,1553		0,0042	4,0021	89,1	2,86
4 ₈		24	50/1/0,2	0,5028	0,0389	0,0021	2,0002	94,9	1,38
		48	50/-/0,2	1,0004		0,0043	12,6187	84,3	1,66
		72	50/-/0,2	3,1559		0,0043	4,0013	86,6	2,98
2 ₉		36	50/1/0,2	0,5002	0,0389	0,0023	2,0004	100	1,11
		60	50/-/0,2	3,1740		0,0043	13,0003	93,1	1,47
		96	50/-/0,2	1,0064		0,0044	3,9992	96,8	1,39

Nr.	Tirpiklis	τ , val	$[M]/[GPA]$ /[I]	$m_{mon.}$, g	m_{GPA} , g	m_{AIBN} , g	V, cm ³	q , mol%	Đ
³ 10	DO	36	50/1/0,2	0,5023	0,0039	0,0023	2,0029	100	1,12
		60	50/-/0,2	3,1736		0,0043	13,0001	93,7	1,44
		96	50/-/0,2	1,0020		0,0043	4,0013	89,3	1,38
¹ 11	Dig- limas	36	50/1/0,2	0,5014	0,0388	0,0023	1,9618	*100	1,13
		60	50/-/0,2	3,1559		0,0042	12,6162	*97	1,40
		96	50/-/0,2	1,0013		0,0042	3,9985	*98	1,54
¹ 12	Etil- diglimas	36	50/1/0,2	0,5008	0,0387	0,0023	1,9599	*100	1,10
		60	50/-/0,2	3,1569		0,0042	12,6166	*100	1,52
		96	50/-/0,2	1,0028		0,0042	3,9972	*100	1,61

Pradinė monomero koncentracija polimerizacijos mišinyje $[M]_0 = 20\%$

¹Polimerizacija atlikta 65 °C temperatūroje, ² polimerizacija atlikta 70 °C temperatūroje,

³polimerizacija atlikta 75 °C temperatūroje, ⁴polimerizacija atlikta 80 °C temperatūroje, ⁵ naudotas vandenyje tirpus GPA, ⁶reguluota terpės pH, * konversija nustatyta iš MSC chromatogramų, polimerų chromatogramos buvo rašomos iš reakcijos mišinio

Pentablokinių kopolimerų pPEO₉MEMA-*b*-pDMAEMA-*b*-pPEO₉MEMA-*b*-pDMAEMA-*b*-pPEO₉MEMA sintezėje RAFT metodu naudotų medžiagų kiekiai ir sintezės rezultatai

Nr.	Tirpiklis	τ , val	[M]/[GPA]/ [I]	$m_{\text{mon.}}$, g	m_{GPA} , g	m_{AIBN} , g	V, cm ³	q, mol%	Đ
¹ ₁	BuOH	24	100/1/0,5	0,5014	0,0064	0,0010	1,9943	88,5	-
		48	100/--/0,5	0,3217		0,0017	1,2672	90,3	-
		72	100/--/0,5	1,0016		0,0018	4,0001	90,1	2,33
¹ ₂		24	100/1/0,5	0,5012	0,0063	*0,0009+ 0,0004g	1,9943	95,6	-
		48	100/--/0,5	0,3171		0,0017+0 ,0008g	1,2678	85,8	1,36
		72	100/--/0,5	1,0002		0,0017+0 ,0008g	3,9991	94,7	3,14
¹ ₃		24	100/1/0,5	0,5017	0,0065	*0,0009+ 0,0003g	1,994	77,2	-
		48	100/--/0,5	0,3179		0,0017+0 ,0005g	1,2675	64,5	1,52
		72	100/--/0,5	1,001		0,0016+0 ,0005g	4	58,5	2,58
¹ ₄	24	100/1/0,5	0,5009	0,0061	*0,0009+ 0,0002g	1,9931	93,2	-	
	60	100/--/0,5	0,3172		0,0017+0 ,0004g	1,2675	70,1	1,5	
	84	100/--/0,5	1,0005		0,0016+0 ,0004g	4,0001	82,8	3,13	
¹ ₅	DO	24	50/1/0,2	0,5005	0,0123	0,0010	1,9943	96,5	1,22
		60	50/--/0,2	0,317		0,0015	1,2912	92,3	1,85
		84	50/--/0,2	1,0019		0,0015	3,9997	95,9	2,86
¹ ₆		36	50/1/0,2	0,5015	0,0125	0,0010	1,9962	94,1	1,38
		60	50/--/0,2	0,3172		0,0015	1,2764	92,1	1,66
		96	50/--/0,2	1,0015		0,0015	4,001	94,1	3,66
¹ ₇	Aceto- nitrilas	48	50/1/0,2	0,5	0,0126	0,001	2,0038	86,8	1,19
		72	50/--/0,2	0,317		0,0014	1,2682	48,5	1,34
		120	50/--/0,2	1,0042		0,0016	4,0005	82,1	2,63
¹ ₈		48	50/1/0,2	0,5005	0,0126	0,001	2,0025	71,8	1,2
		72	50/--/0,2	0,3200		0,0015	1,2691	67,7	1,29
		120	50/--/0,2	1,0056		0,0016	4,0039	80,2	3,12

Nr.	Tirpiklis	τ , val	[M]/[GPA]/ [I]	$m_{\text{mon.}}$, g	m_{GPA} , g	m_{AIBN} , g	V, cm ³	q , mol%	Đ
⁴ 9	DO	24	50/1/0,2	0,5002	0,0124	0,0008	1,9875	89,6	1,21
		48	50/--/0,2	0,317		0,0016	2,854	80,3	1,52
		72	50/--/0,2	1,0005		0,0016	3,9996	85,3	2,42
⁴ 10		24	50/1/0,2	0,5034	0,0124	0,0008	1,9880	89,4	1,23
		48	50/--/0,2	0,3174		0,0016	1,2673	78,1	1,48
		72	50/--/0,2	1,0016		0,0016	4,0006	88,0	2,62
³ 11		24	50/1/0,2	0,5050	0,0126	0,0010	2,0087	90,9	1,16
		48	50/--/0,2	0,333		0,0016	1,3002	74,8	1,22
		72	50/--/0,2	1,0081		0,0015	3,9996	77,2	1,99
² 12	24	50/1/0,2	0,5021	0,0126	0,0010	2,0045	93,9	1,22	
	48	50/--/0,2	0,3166		0,0016	1,3	66,8	1,27	
	72	50/--/0,2	1,0017		0,0016	3,9968	74,1	2,19	
² 13	Diglim- as	24	50/1/0,2	0,5033	0,0124	0,0010	1,9908	*100	1,17
		48	50/--/0,2	0,317		0,0015	1,2674	*100	1,45
		72	50/--/0,2	1,0014		0,0015	3,9969	*98	1,66
² 14	Etil- diglimas	24	50/1/0,2	0,5000	0,0126	0,0010	1,9905	*100	1,14
		48	50/--/0,2	0,318		0,0016	1,27	*98	1,43
		72	50/--/0,2	1,0018		0,0014	3,9965	*100	1,99
² 15	DO/H ₂ O	12	50/1/0,2	0,5013	0,0123	0,0006	2,0003	*90,7	1,28
		24	50/--/0,2	1,0003		0,0014	3,9972	*89,2	1,31
		48	50/--/0,2	1,0014		0,0014	4,0059	*90,9	2,37
² 16	DO/H ₂ O	12	50/1/0,2	0,5002	0,0122	0,0007	2,0022	*90,2	1,23
		24	50/--/0,2	1,0026		0,0015	3,9996	*90,6	1,33
		48	50/--/0,2	1,0016		0,0014	4,0032	*89,9	2,25

Pradinė monomero koncentracija polimerizacijos mišinyje $[M]_0 = 20\%$

¹Polimerizacija atlikta 65 °C temperatūroje, ²polimerizacija atlikta 70 °C temperatūroje,

³polimerizacija atlikta 75 °C temperatūroje, ⁴polimerizacija atlikta 80 °C temperatūroje, ⁵naudotas

vandenyje tirpus GPA, ⁶reguluota terpės pH

Polimerų chromatogramos buvo rašomos iš reakcijos mišinio

*konversija nustatyta iš SEC chromatogramų

P5 lentelė

Triblokinių kopolimerų pDMAEMA-*b*-pPEO₉MEMA-*b*-pDMAEMA sintezėje RAFT metodu
naudotų medžiagų kiekiai ir reakcijos rezultatai

Nr.	Tirpiklis	τ , val	[M]/[GPA] /[I]	$m_{\text{mon.}}$, g	m_{GPA} , g	m_{AIBN} , g	V, cm ³	q, mol%	Đ
³ 1	H ₂ O/EG	9	50/1/0,2 50/--/0,2	0,5055	0,0127	0,0010	1,4020 /0,6097	97,6	1,13
		18		0,3174		0,0016	0,8884 /0,3883	76,9	1,41
³ 2	H ₂ O/EG	9		0,5010	0,0127	0,0010	1,3994 /0,6051	98,4	1,11
		18		0,3195		0,0016	0,8902 /0,3999	77,7	1,61
³ 3	EG	24		0,5055	0,0124	0,0010	2,0001	92	1,19
		48		0,3190		0,0017	1,2894	83	2,61
³ 4	DMF	48		0,5035	0,0123	0,001	1,9998	77,9	1,42
		96		0,32		0,0015	1,3004	-	1,69
² 5	DO/iPrOH (70/30)	24		0,5007	0,0126	0,0010	1,3901 /0,6078	•99	1,19
		60		0,319		0,0016	0,9004 /0,3760	•88	1,31
² 6	DO + imidazol- as 2M	24		0,5016	0,0126	0,0010	1,9908	90,1	1,34
	DO	60		0,3177		0,0016	1,2701	81,8	1,39
² 7	DO	24		0,5098	0,0124	0,0010	2,0000	•94	1,17
	*H ₂ O	48		0,3172		0,0023	1,2679	•100	1,18
² 8	DO	24		0,5009	0,0124	0,0010	1,9907	•97	1,19
	*H ₂ O+ urėja 2M	48		0,317		0,0023	1,2681	•100	2,79

Pradinė monomero koncentracija polimerizacijos mišinyje $[M]_0 = 20\%$

¹Polimerizacija atlikta 65 °C temperatūroje, ²polimerizacija atlikta 70 °C temperatūroje,

³polimerizacija atlikta 80 °C temperatūroje, * terpės pH~5

Polimerų chromatogramos buvo rašomos iš reakcijos mišinio

•Konversija nustatyta iš SEC chromatogramų

P6 lentelė

Kopolimerų pHEMA-*b*-pDMAEMA, pDMAEMA-*b*-pHEMA sintezėje RAFT metodu naudotų medžiagų kiekiai ir reakcijų rezultatai

Nr.	Kopolimeras	Tirpiklis	τ , val	$[M]/[GPA]$ /[I]	$m_{mon.}$, g	m_{GPA} , g	m_{AIBN} , g	V, cm ³	q, mol%	Đ
¹ 1	pH ₅₀	DO	36	50/1/0,2	1,0038	0,0225	0,0027	7,8102	94,6	1,31
	pD ₁₀₀ -pH ₅₀		60	100/1/0,2	1,2096		0,0051	19,3163	85,8	1,20
² 2	pD ₅₀	DO	24	50/1/0,2	3,0065	0,2323	0,0126	12,0220	97,5	1,10
	pH ₈₀ -pD ₅₀ -pH ₈₀		48	80/1/0,2	7,9532		0,0251	31,7931	97,4	1,14
² 3	pH ₅₀	MeOH	24	50/1/0,2	2,5032	0,2338	0,0128	10,0116	90,7	1,16
	pD ₈₀ -pH ₅₀ -pD ₈₀		48	80/1/0,2	9,6694		0,0252	38,6455	91,5	1,10
² 4	pH ₅₀	DO	24	50/1/0,2	2,0002	0,1873	0,0106	8,0200	98,9	1,15
	pD ₈₀ -pH ₅₀ -pD ₈₀		48	80/1/0,2	7,7374		0,0202	30,9208	95,5	1,19

Pradinė monomero koncentracija polimerizacijos mišinyje $[M]_0 = 20\%$

¹ Polimerizacija atlikta 65 °C temperatūroje, ² polimerizacija atlikta 70 °C temperatūroje.

*nustatyta gravimetriškai

Polimerų chromatogramos buvo rašomos iš reakcijos mišinio

P7 lentelė

DMAEMA RAFT polimerizacijai naudotų medžiagų kiekiai ir rezultatai

Nr.	Tirpiklis	τ , val	$[M]/[GPA]$ /[I]	$m_{mon.}$, g	m_{GPA} , g	m_{AIBN} , g	V, cm ³	q, mol%	Đ
1	DO	24	100/1/1	0,5015	0,0198	0,0060	1,9976	87,1	-
2	iPrOH			0,5012	0,0197	0,0061	1,9986	95	-
3	NMP	12	50/1/0,2	0,5035	0,0389	0,0026	1,9858	96,5	1,15
4	NMP			0,5051	0,0390	0,0026	1,9959	92,6	1,15
5	DMSO			0,5021	0,0386	0,0025	1,9699	79,5	1,17
6	DMSO			0,5069	0,0389	0,0028	1,9852	74,1	1,16
7	DO			0,5090	0,0390	0,0029	1,9986	60,6	1,19
8	DO			0,5041	0,0389	0,0026	1,9958	83,3	1,12
9	iPrOH			0,5033	0,0392	0,0026	1,9647	58,6	1,19

Pradinė DMAEMA koncentracija polimerizacijos mišinyje $[M]_0 = 20\%$

Polimerizacija atlikta 65 °C temperatūroje.

*Naudotas monofunkcinis GPA

Polimerų chromatogramos buvo rašomos iš reakcijos mišinio

P8 lentelė
HEMA RAFT polimerizacijai naudotų medžiagų kiekiai ir rezultatai

Nr.	Tirpiklis	τ , val	[M]/[GPA] /[I]	$m_{\text{mon.}}$, g	m_{GPA} , g	m_{AIBN} , g	V, cm ³	q, mol%	Đ
1	NMP	24	50/1/0,2	0,5072	0,0467	0,0029	1,9608	98,6	1,17
2	DO			0,5091	0,0476	0,0028	1,9785	89,7	1,36
3	DO			0,5044	0,0469	0,003	1,9615	85,5	1,33
*4	DMSO			0,5110	0,0227	0,0033	1,9997	92,5	1,15
*5	DMSO			0,5117	0,023	0,0033	2,015	90,6	1,12
6	DMSO		100/1/0,4	0,5009	0,0233	0,0027	1,9761	81,1	-
7	DMSO			0,5011	0,0232	0,0027	1,9784	77,7	1,29
8	DO			0,5	0,0234	0,0027	1,9802	94,8	1,16
9	DO			0,5	0,0233	0,0028	1,9834	94,0	1,25

Pradinė HEMA koncentracija polimerizacijos mišinyje $[M]_0 = 20\%$

Polimerizacija atlikta 65 °C temperatūroje.

*Naudotas monofunkcinis GPA

Polimerų chromatogramos buvo rašomos iš reakcijos mišinio

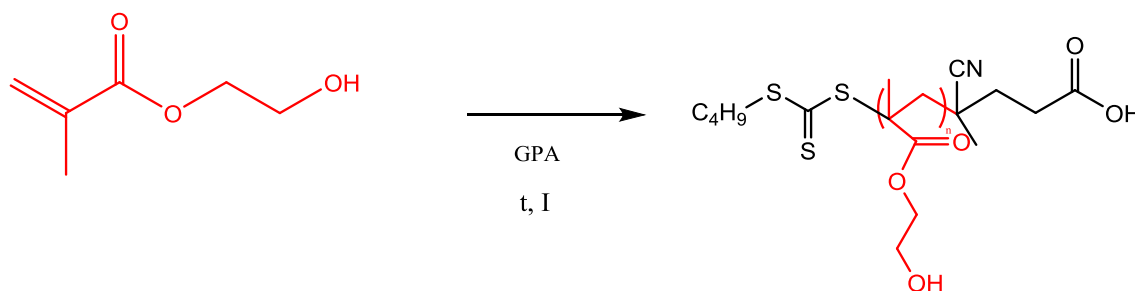
P9 lentelė
PEO_nMEMA (n=9, 22) RAFT polimerizacijai naudotų medžiagų kiekiai ir rezultatai

Nr.	Tirpiklis	τ, val	[M]/[GPA]/ [I]	m _{mon.} , g	m _{GPA} , g	m _{AIBN} , g	V, cm ³	q, mol%	Đ
¹ 1	DO	48	50/1/0,125	0,5002	0,0124	0,0010	2,0002	92,7	1,18
¹ 2	DO	48	50/1/0,125	0,5003	0,0129	0,0007	2,0010	92,9	1,20
¹ 3	DMSO	36	50/1/0,2	0,5018	0,0125	0,0010	1,9980	93,6	1,22
¹ 4	DMSO	36	50/1/0,2	0,5020	0,0125	0,0010	1,9962	94,3	1,23
¹ 5	DO	24	50/1/0,2	0,5002	0,0124	0,0010	1,9896	96,3	1,30
² 6	EG/H ₂ O	24	50/1/0,2	0,5009	0,0126	0,0010	1,3990 /0,6001	100	1,15
² 7	EG/H ₂ O	24	50/1/0,2	0,5011	0,0125	0,001	1,4001 /0,5982	100	1,16
^{2,3} 8	EG/H ₂ O	24	100/1/0,2	0,5027	0,0063	0,0008	1,4009 /0,6019	96,7	1,62
^{2,3} 9	EG/H ₂ O	24	100/1/0,2	0,503	0,0063	0,0007	1,4057 /0,5987	95,9	1,55
^{2,3} 10	Toluenas	48	50/1/0,2	0,5065	0,0125	0,001	2,0015	65,1	1,37
^{2,3} 11	Toluenas	48	50/1/0,2	0,5070	0,0125	0,001	2,0027	68,7	1,42
^{2,3} 12	Toluenas	48	100/1/0,2	0,5018	0,0064	0,0007	1,996	77,2	1,73
^{2,3} 13	Toluenas	48	100/1/0,2	0,5022	0,0063	0,0007	2,0000	77,5	1,62
^{2,3} 14	EG/H ₂ O	24	50/1/0,2	0,5001	0,0057	0,0007	1,4006 /0,5996	87,1	1,26
^{2,3} 15	EG/H ₂ O	24	50/1/0,2	0,5012	0,0057	0,0007	1,3999 /0,6013	87,6	1,25
^{2,3} 16	Toluenas	24	50/1/0,2	0,5029	0,0057	0,0007	2,0018	32,4	1,55

Pradinė monomero koncentracija polimerizacijos mišinyje [M]₀ = 20%

¹ Polimerizacija atlikta 65 °C temperatūroje, ² polimerizacija atlikta 80 °C temperatūroje, ³ naudotas vidinis reakcijos mišinio standartas - anizolas

Polimerų chromatogramos buvo rašomos iš reakcijos mišinio



P1 pav. HEMA RAFT polimerizacijos naudojant monofunkcinį GPA principinė schema

PADĖKA

Nuoširdžiai dėkoju savo magistro darbo vadovams prof. Ričardui Makuškai, dr. Tatjanai Krivarotovai ir dakt. Povilui Radzevičiui už suteiktą progą, pasitikėjimą, pagalbą ir kantrybę.

Esu nepaprastai dėkinga doktorantui Vaidui Klimkevičiui už parodytą kantrybę, visą skirtą laiką, patarimus ir padėjimus.